

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ  
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOÍSA MANO – IMA  
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE  
POLÍMEROS

FERNANDA DAVI MARQUES

**SISTEMAS SELANTES ATIVADOS PELA PRODUÇÃO DE POLIURETANO VIA  
AQUECIMENTO POR INDUÇÃO MAGNÉTICA**

Rio de Janeiro

2018

FERNANDA DAVI MARQUES

**SISTEMAS SELANTES ATIVADOS PELA PRODUÇÃO DE POLIURETANO VIA  
AQUECIMENTO POR INDUÇÃO MAGNÉTICA**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências, em ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientador: Fernando Gomes de Souza Junior

Coorientador: Márcio Nele Souza

Rio de Janeiro

2018

## CIP - Catalogação na Publicação

M357s Marques, Fernanda Davi  
SISTEMAS SELANTES ATIVADOS PELA PRODUÇÃO DE  
POLIURETANO VIA AQUECIMENTO POR INDUÇÃO MAGNÉTICA /  
Fernanda Davi Marques. -- Rio de Janeiro, 2018.  
198 f.

Orientador: Fernando Gomes Souza Junior.  
Coorientador: Marcio Nele Souza.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio  
de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora  
Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Polímeros, 2018.

1. Poliuretano. 2. Nanocompósito magnético. 3.  
Indução magnética. 4. Nanopartículas. 5. Magnetita.  
I. Souza Junior, Fernando Gomes, orient. II. Souza,  
Marcio Nele, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

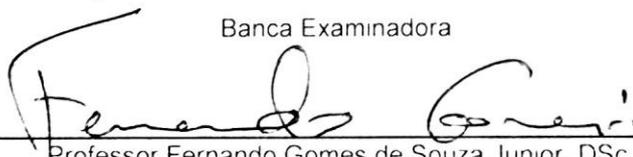
Fernanda Davi Marques

**SISTEMAS SELANTES ATIVADOS PELA PRODUÇÃO DE POLIURETANO  
VIA AQUECIMENTO POR INDUÇÃO MAGNÉTICA**

Tese submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências DSc e Ciência e Tecnologia de Polímeros  
Orientador Fernando Gomes de Souza Junior e Coorientador Márcio Nele de Souza

Aprovada em: 02 de agosto de 2018

Banca Examinadora



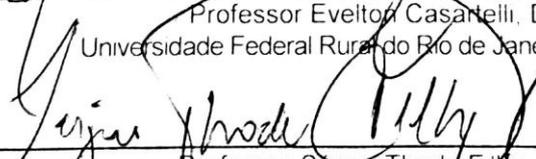
Professor Fernando Gomes de Souza Junior, DSc  
Instituto de Macromoléculas professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ



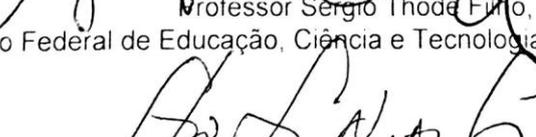
Professor Márcio Nele de Souza DSc  
Escola de Química – EQ / UFRJ



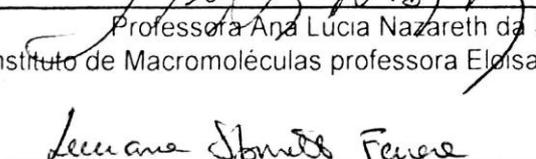
Professor Evelton Casartelli, DSc  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ



Professor Sérgio Thode Filho, DSc  
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ



Professora Ana Lucia Nazareth da Silva, DSc  
Instituto de Macromoléculas professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ



Professor Luciana Dos Santos Spinelli, DSc  
Instituto de Macromoléculas professora Eloisa Mano – IMA / UFRJ

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Fernando Gomes expresso minha gratidão, não apenas pela orientação acadêmica, mas também pela grande amizade. Obrigada por compartilhar seu conhecimento e tornar real esse trabalho. Seus conselhos serão para toda vida, jamais os esquecerei.

Ao prof. Marcio Nele, agradeço muito pela orientação inestimável. Muito obrigada por sua solicitude e por disponibilizar os equipamentos, materiais e dependências dos seus laboratórios (Ladeq 1 e 2). Agradeço a paciência, compreensão e por tornar as reuniões profissionais em momentos muito construtivos e agradáveis.

Além dos meus orientadores, gostaria de agradecer a todos os professores do Instituto de macromoléculas (IMA), os quais me proporcionaram a oportunidade de adquirir uma ampla gama de conhecimento por meio das aulas ou palestras.

Minha gratidão vai para a prof. Bete Lucas pelos conselhos valiosos em inúmeras questões acadêmicas e profissionais. As professoras Cláudia Elias Mansur, Luciana Spinelli, por compartilharem seus conhecimentos na área de polímeros aplicados à indústria de petróleo, por meio de disciplinas ministradas, o que viabilizou o progresso desse trabalho de pesquisa.

Ao prof. Emerson e Alexandre, membros da coordenação de pós-graduação. Muito obrigada pela atenção e assistência em todos os momentos que eu solicitei.

À Vivian Saez, agradeço imensamente pela realização de análises de espalhamento de luz dinâmico. Além disso, por disponibilizar seu valioso tempo em compartilhar seu conhecimento e ajuda no tratamento dos dados.

A todos os funcionários do IMA e a todos os membros dos laboratórios J112, J123, J124, J126 e J128. A todos os integrantes do Ladeq (COPPE bloco K) pela excelente recepção e ajuda na fase de desenvolvimento de experimentos.

Agradeço imensamente ao Bráulio Archanjo, Carlos Senna, Joyce Araújo e aos funcionários e colaboradores do núcleo de microscopia do DIMAT/INMETRO, pela grande oportunidade de realização de análises em microscopia eletrônica de transmissão.

Ao professor José Coaquira, do Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM, Núcleo de Física Aplicada/ Instituto de Física da

Universidade de Brasília (UNB) pela grande contribuição com esse trabalho, realizando as análises de magnetometria.

Agradeço aos amigos do LaBioS que fizeram parte do início dessa jornada, compartilhando seus conhecimentos, Emiliane Daher, Edson Fernandes, Letícia Pedretti, Luiz Icart, Renata Cerruti e Raphael Maria. Aos novatos, quero agradecer a Diana Daniel, Fernanda Veloso, Gabriel Mustafá, Priscila Braga, Rosana Juazeiro e Thuanny Moraes, pelo carinho e por tornar o ambiente de trabalho muito mais alegre.

Aos meus amigos do IMA, que me deram suporte e carinho no dia a dia de trabalho, Camilo Martins, Elaine Lopes, Érica Lemos, Maria Clara, Jeniffer Figueira, Katherine Fernandes, Natália Hemerich, Ranielle Borges e Willian Hermogenes.

Aos meus alunos de iniciação científica, Bianca Moura, Gabriel D´Jong, Karolinne e Valquíria Lopes por ajudarem nos experimentos e pela grande dedicação. Aos alunos de estágio novatos Fabio, Guilherme e Rafael. As minhas queridas alunas Laureane Ferreira e Ana Monique pela dedicação e excelente desempenho.

A Roseli Davi Marques, minha mãe querida, obrigada pelo carinho e cuidado e pela crença na minha capacidade. Agradeço as minhas irmãs Fabiana e Flávia e minha tia Neide. Aos meus sobrinhos, as crianças que tenho muito amor: Victor, Mariana, Lucas, Maria Eduarda, Matheus e Gabriela.

Ao meu marido Fabiano Campelo Machado, amor da minha vida, obrigada pela paz e força em todos os momentos. Eu dedico esse trabalho a você, por acreditar na minha capacidade e por ter dado o suporte necessário em todas as etapas.

Ao meu amado Miguel Marques Machado, meu primogênito, por ser forte e carinhoso. Obrigada por entender e ensinar a linguagem mais pura do universo, o amor e o companheirismo.

A minha amada filha Izabel Marques Machado, você é uma menina maravilhosa, brilhante, sinto muito orgulho de você. Obrigada pela grande ajuda em todos os momentos. Espero o quanto antes retribuir todo apoio que me deu.

Ao meu pequeno e amado José Marques Machado. Você chegou de surpresa, num momento difícil, mas você me transformou em uma pessoa mais forte e corajosa.

Agradeço a Deus, por cuidar sempre de mim e da minha família, por me capacitar e por me ajudar a adquirir conhecimento e progresso emocional.

“Não se opor ao erro é aprová-lo,  
não defender a verdade é negá-la.”

Thomás D’Aquino

## RESUMO

Esse trabalho apresenta a produção de poliuretano em única etapa de polimerização via aquecimento por indução magnética. A polimerização foi feita em dispersão não aquosa, contendo monômeros polares e nanopartículas de magnetita, sob campo magnético. A corrente elétrica passa por espiras de material condutor, formando um campo magnético, cuja intensidade é função da frequência, caminhos e número de espiras. O fluxo de corrente em sentidos alternados tende a promover relaxações típicas de partículas superparamagnéticas, relacionadas a variação dos sentidos do vetor momento magnético para a direção do campo. Com isso, o campo magnético gerado viabiliza o aquecimento do meio, devido às relaxações típicas de partículas superparamagnéticas, promovendo a hipertermia magnética. As nanopartículas de magnetita produzidas por coprecipitação apresentaram diâmetro médio igual a  $8 \pm 3$  nm. A classificação do comportamento magnético feito por magnetometria e aquecimento por indução magnética, no qual o aumento de temperatura foi no intervalo de 2 à 16°C em meio oleoso. Os nanocompósitos magnéticos obtidos foram estudados por várias técnicas de caracterização, tais como Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Teste de controle de vazão de fluido. Os espectros de FTIR dos materiais produzidos em indução magnética apresentaram sinais que correspondem às vibrações do poliuretano. Por essa análise e pelo teste do grau de reticulação foi possível concluir que o uso de indução magnética (~8min/9300 W) produziu partículas de poliuretano, com grau de reticulação média igual a 89%, tal como os materiais produzidos por polimerização convencional (~3h/80°C). O teste de perda de vazão também foi desenvolvido via polimerização por aquecimento em indução magnética. Entre os sistemas testados, o material composto por 5% (p/p) de nanopartículas apresentou a maior redução de taxa de fluxo do fluido. Esse resultado mostrou que o sistema polímero/polimerização proposto pode ser muito útil em processo de vedação de meios porosos.

Palavras chaves: Poliuretano; nanocompósito magnético; polimerização por indução magnética; controle de perda de fluidos de perfuração; magnetite.

## ABSTRACT

This work exhibit the one step production of polyurethane by magnetic induction heating. The polymerization was performed in a non aqueous dispersion containing polar monomers and magnetic nanoparticles under magnetic field. The electric current passes through turns of conducting material, forming a magnetic field, whose intensity is a function of frequency, paths and number of turns. The current flow in alternating directions tends to promote typical relaxations of superparamagnetic particles, related to the magnetic moment directions variation vector for the direction of the field. With this, the generated magnetic field enables the heating of the medium, due to the typical relaxations of superparamagnetic particles, promoting the magnetic hyperthermia. The magnetite nanoparticles produced by coprecipitation had an average diameter of  $8 \pm 3$  nm. The magnetic behavior was magnetometry and magnetic induction heating, in which the temperature increase was in the range of 2 to 16 ° C in oily medium. The magnetic nanocomposites obtained were studied using several techniques, such as Fourier transform infrared spectroscopy (*FTIR*), *Scanning electron microscopy* (SEM), X-ray powder diffraction (*XRD*) and loss circulation control test. The FTIR spectrum of the material produced by magnetic induction showed signals which correspond to polyurethane vibrations. By these analyses and crosslink degree tests were able to infer that the use of magnetic induction (~8min/9300 W) produced polyurethane particles with average crosslink degree equal to 89%, similar to the one of the materials obtained by the conventional polymerization (~3h/80°C). A lost circulation fluid control test also was performed under magnetic induction heating. Among tested systems, the one containing 5wt% of the nanoparticles showed the highest reduction of the fluid flow rate. These results showed that proposed polymer/polymerization system is useful to the sealing applications.

**Keywords:** Polyurethane; magnetic nanocomposites; magnetic induction polymerization; lost circulation fluid control; magnetite.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Modelo de processo do processo de colmatação de fraturas, apresentando uma sonda de perfuração (a); formação de fraturas (b); pílulas sólidas MCPC (c) e vedação da fratura pelo material selante aplicado (d). ....	24
Figura 2: Sistema operacional de aplicação de onde as partículas (CAPC) deslocadas com a lama de perfuração.....	26
Figura 3: Microscopia de uma dispersão comercial para aplicações farmacêuticas. Magnificação em 140 vezes.....	32
Figura 4: Esquema ilustrativo da ação de emulsificantes: (a) de moléculas de baixa massa molar e (b) de massa molar elevada (polímeros).....	34
Figura 5: Reação básica do poliuretano.....	38
Figura 6: Metodologias para síntese de cadeias de poliuretano termorrígidos/flexível .....	42
Figura 7: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das dispersões de copolímero PUA.....	46
Figura 8: TGA curvas derivada da perda de massa em função da variação de temperatura (°C) APAS, PUCO, PUCO-co-APAS-1, PUCO-co-APAS-3and PUCO-co-APAS-5.....	47
Figura 9: Esquema de preparo das partículas multifuncionais de PEG-DOX - NMP .....	52
Figura 10: (a) Soluções aquosa de sulfato ferroso, cloreto férrico e hidróxido de potássio (b) Meio reacional por coprecipitação, mudança de cor com adição de solução alcalina.....	56
Figura 11: Frascos padrões para turbscan com dispersões magnéticas: (a) E1 Temperatura da análise em 50°C; (b) E1 Temperatura da análise em 32°C, 30 minutos; (c) E1 Temperatura da análise em 32°C, 1h; (d) E1 Temperatura da análise em 32°C, 3h.....	79
Figura 12: Arranjo experimental desenvolvido para a determinação da força magnética (SOUZA et al., 2010e) .....	82
Figura 13: Aparato de extração por solvente utilizado para teste de grau de reticulação composto por: (A) Condensador para soxhlet; (B) Extrator soxhlet; (C) balão de fundo redondo.....	83

Figura 14: Equipamento de indução magnética. (a) Gerador de corrente elétrica; (b) termômetro digital com termopar; (c) caixa de circuitos para passagem de corrente; (d) - Bobina com 4 espiras e (e) Cooler .....	85
Figura 15: Curva de histerese de materiais ferromagnéticos a partir de dados experimentais. (a) Curva com indicação da magnetização saturada ( $\delta_s$ ) e (b) Ampliação da região de campo $H=0$ com indicação de Campo Coercitivo ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $\delta_r$ ) .....	88
Figura 16: Espectro de FTIR da magnetita .....	97
Figura 17: Difratoograma da magnetita pura.....	98
Figura 18: Estudo comparativo de FM de magnetita pura (a), modificada com 0,5 (b), 1,5 (c) e 15% (p/v) de citrato de sódio .....	102
Figura 19: Espectros de FTIR da magnetita pura (a) e magnetita modificada com 0,5 (b), 1,5 (b) e 15 (c) %(p/v) de citrato de sódio .....	103
Figura 20: Difratoogramas magnetita pura (a) e magnetita modificada com 0,5 (b), 1,5 (b) e 15 (c) %(p/v) de citrato de sódio.....	104
Figura 22: Estudo de magnetização em temperatura de 5K magnetização (emu/g) versus campo magnético (Oersted) das magnetitas pura e modificadas com CitNa em diferentes condições em (a) Gráfico de histerese completo (b) Zoom na região de saturação de magnetização ( $M_s$ ).....	108
Figura 23: Estudo de magnetização em temperatura de 300K magnetização (emu/g) versus campo magnético (Oersted) das magnetitas pura e modificadas com CitNa em diferentes condições em (a) Gráfico de histerese completo (b) Zoom na região de saturação de magnetização ( $M_s$ ).....	109
Figura 24: Imagens de MET da magnetita em dispersão (Condição 2) em diferentes magnificações (a) 150.000, (b) 265000, (c) 350000 (d) 400000 (e) 400000 vezes com marcações indicando os planos cristalinos .....	113
Figura 25: Difração de elétrons da magnetita em dispersão (amostra dispersão Condição 2) .....	114
Figura 26: Difratoograma dos dados de difração de elétrons obtidos em MET	115
Figura 27: Imagens de MET da magnetita em dispersão (Condição 1.1) em diferentes magnificações (a) 67000, (b) 220000, (c) 400000 (d) 400000 e diâmetro de partículas (e) 740000 vezes e identificação dos planos cristalinos. ....	116

Figura 28: Difração de elétrons da análise em MET da dispersão de maior resposta magnética (Condição 1.1).....	117
Figura 29: Gráfico dos dados da difração de elétrons.....	118
Figura 30: Curvas de TSI das corridas em turbscan no tempo total de análise de 4 horas em intervalos de 30 minutos.....	120
Figura 31: Espectros de FTIR do PU reação convencional (a) 60°C; (b) 70°C e (c) 80°C.....	
Figura 32: Espectros de FTIR dos materiais sintetizados (a) magnetita; (b) PU e (c) PUMagC.....	126
Figura 33: Termogravimetria (tga) e termogravimetria derivativa (dtg) do PU(a) e PUMagC (b) .....	127
Figura 34: Difratoograma de raios X da magnetita modificada (a), do PU (b) e do PUMagC (c).....	129
Figura 35: Microscopia eletrônica de varredura em magnificações de PU 500x (a), 2,5K x (b) e PumagC 500 x (c) e 5k x(d).....	130
Figura 36: Espectros de FTIR da (a) magnetita; (b) PU e (c) PUmag3%C, (d) PUmag1%I (dispersão E6), (e) PU mag 3%I (dispersão E6) e (f) PU mag 5%I (dispersão E6).....	132
Figura 37: Microscopia Eletrônica de transmissão do PUMagl produzido no sistema de polimerização do plano fatorial PE10 em magnificações de (a) 15000x; (b) 220000x e (c) 570000x.....	135
Figura 38: Difração de elétrons do ponto referente a magnetita recoberta por PU .....	136
Figura 39: Esquema do teste de controle de vazão de fluido por formação de MCPC.....	137

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros de filtração em discos de cerâmica de 10 mm em pressões de 100 e 300 psi. Adaptado da Tabela de Alsabagh et al., 2014.....	30
Tabela 2: Avaliação das condições empregadas para estabilização da dispersão de magnetita .....	57
Tabela 3: Tensoativos utilizados para o preparo da emulsão água/óleo.....	61
Tabela 4: Formulação de emulsões para teste de estabilidade .....	61
Tabela 5: Formulação das dispersões para a polimerização .....	62
Tabela 6: Fatores de entrada do plano fatorial para estudo da estabilidade de dispersão magnética .....	62
Tabela 7: Matriz codificada do plano fatorial de estabilidade da dispersão magnética.....	64
Tabela 8: Composição dos experimentos para o PF estabilidade das dispersões magnéticas.....	64
Tabela 9: Formulação da reação de produção de PU aquecimento convencional .....	67
Tabela 10: Formulação para os experimentos de polimerização em indução magnética.....	68
Tabela 11: Fatores em níveis para plano fatorial de polimerização .....	70
Tabela 12: Matriz codificada e condições dos experimentos do planejamento fatorial .....	71
<i>Tabela 13: Dados para os cálculos de porosidade do leito preenchido no cilindro.....</i>	<i>95</i>
Tabela 14: Dados de FM das amostras analisadas .....	101
Tabela 15: Parâmetros microestruturais dos planos cristalinos de amostras de magnetita.....	105
Tabela 16: Aumento de temperatura (°C) por conversão da energia vibracional das partículas de magnetita em energia térmica por indução magnética.....	105
Tabela 17: Resultados da análise de magnetometria da magnetita pura e magnetita modificadas com CitNa em diferentes condições .....	107
Tabela 18: Dados do conjunto de análises das dispersões de magnetita modificada com citrato de sódio (CitNa).....	111
Tabela 19: Tamanhos das gotas de emulsão parafina/glicerina .....	119

Tabela 20: Matriz de plano fatorial correlação de fatores e níveis e respostas obtidas no ensaio de turbidimetria .....	121
Tabela 21: Sumário dos dados no tratamento estatístico .....	121
Tabela 22: Dispersões, com diferentes teores de magnetita, submetidas ao aquecimento por indução magnética.....	122
Tabela 23: Dados do cálculo relativo de intensidade das bandas NCO determinados em FTIR.....	124
Tabela 24: Dados da análise termogravimétrica do PU e PumagC .....	128
Tabela 25: Formulações para o plano fatorial do processo de polimerização em indução magnética .....	133
Tabela 26: Fatores do plano experimental da polimerização em indução magnética, combinadas aos dados das respostas grau de reticulação (GR) e Índice de intensidade de absorvância ( $I_{NCO}$ ).....	133
Tabela 27: Teste de vazão de fluidos por aplicação de MCPC (PU por indução magnética).....	139

## LISTA DE SÍMBOLOS

pH – potencial de hidrogênio

M – mol.L<sup>-1</sup>

%p/p – percentual em peso de soluto por peso de solução

% p/v – percentual em massa de soluto por volume de solução

% v/v – percentual em volume de soluto por volume de solução

h – hora

s – segundos

min – minutos

Rpm – rotações por minuto

Å - angstrom

nm – nanômetro

mm – milímetro

cm – centímetro

g – grama

mg – miligrama

mL – mililitro

°C – temperatura (Celsius)

mN – milinewton

N – Newton

G – Gauss

$\lambda$  – comprimento de onda

V – volt

kV – quilovolt

kHz – quilohertz

$\beta$  – Largura a meia altura

$\theta$  – ângulo theta

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEI - Agentes emulsificantes internos

CACP - Chemically activated cross-linked pills

Na<sup>+</sup>Cit<sup>-</sup> – Citrato de sódio

d (Å) – distância interplanar em Angstrom

D (nm) – diâmetro da partícula em nanômetro

ELD - Espalhamento de luz dinâmico

Im - Indução magnética

Tga - Termogravimetria

MET – Microscopia eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Dm – Diâmetros médios

IPD – índice de dispersão

CMC – Carboximetilcelulose

MCPC – Materiais para controle de perda de circulação

PCL- policaprolactama

PEG - Polietileno glicol

PU - Poliuretano

PUD - Poliuretano em dispersão

PEO-PPO – Copolímero em bloco Poli (Óxido de Etileno)-Poli (Óxido de Propileno)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
2.1	PERDA DE CIRCULAÇÃO – POLÍMEROS SINTÉTICOS APLICADOS NO PROCESSO DE CONTROLE .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
2.2	SISTEMAS MULTIFÁSICOS OU DISPERSÕES (MONÔMEROS-POLÍMERO) / PARTÍCULAS / ATIVOS.....	31
2.3	POLIURETANO POR SISTEMA HETEROGÊNEO (DISPERSÕES) ..	38
2.4	INDUÇÃO MAGNÉTICA E DISPERSÃO MAGNÉTICA – PRINCIPAIS APLICAÇÕES .....	48
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>54</b>
4.1	SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS - MAGNETITA (ÓXIDO DE FERRO).....	54
<b>4.1.1</b>	<b>Materiais e Equipamentos</b> .....	<b>54</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Metodologia</b> .....	<b>55</b>
4.1.2.1	Síntese por método de co-precipitação .....	55
4.1.2.2	Partículas magnéticas estabilizadas em citrato de sódio.....	56
4.2	PRODUÇÃO DE MEIO HETEROGÊNEO PARA POLIMERIZAÇÃO ..	59
<b>4.2.1</b>	<b>Materiais e Equipamentos</b> .....	<b>59</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Metodologia</b> .....	<b>60</b>
4.2.2.1	Emulsões não aquosas parafina/monômeros .....	60
4.2.2.2	Dispersões magnéticas (parafina/monômero/Npm) .....	61
<b>4.2.3</b>	<b>Estabilidade das dispersões magnéticas</b> .....	<b>62</b>
4.3	SÍNTESE DOS POLÍMEROS E COMPÓSITOS.....	64
<b>4.3.1</b>	<b>Materiais e Equipamentos</b> .....	<b>65</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Metodologia</b> .....	<b>66</b>
4.3.2.1	Poliuretano (PU) e Poliuretano-magnetita (Puma) por aquecimento convencional .....	66
4.3.2.2	Poliuretano-magnetita (PUMag) por indução magnética .....	67
4.3.2.3	Planejamento Fatorial - Otimização de polimerização por indução magnética.....	69

4.4	CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS .....	71
4.4.1	<b>Equipamentos e vidrarias .....</b>	<b>71</b>
4.4.2	<b>Metodologia das técnicas de caracterização .....</b>	<b>73</b>
4.4.2.1	Análise térmica .....	73
4.4.2.2	Difração de Raios-X.....	74
4.4.2.3	Espectrômetro no infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR)	76
4.4.2.4	Espalhamento de Luz - Turbidimetria .....	78
4.4.2.5	Espalhamento de Luz – Nanosizer .....	80
4.4.2.6	Força magnética .....	80
4.4.2.7	Grau de reticulação.....	82
4.4.2.8	Indução Magnética.....	84
4.4.2.9	Magnetometria .....	87
4.4.2.10	Microscopia óptica.....	89
4.4.2.11	Microscopia eletrônica de Transmissão (MET) .....	90
4.4.2.12	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	93
4.4.2.13	Teste de MCPC por selagem em leito poroso .....	93
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>96</b>
5.1	NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA .....	96
5.1.1	<b>Estudo de estabilidade das nanopartículas .....</b>	<b>99</b>
5.2	Meio heterogêneo para polimerização.....	118
5.2.1	<b>Emulsões parafina/glicerina – Estudo do tensoativo.....</b>	<b>118</b>
5.2.2	<b>Dispersões magnéticas.....</b>	<b>119</b>
5.3	Sistemas de polimerização .....	122
5.3.1	<b>Poliuretano e Poliuretano-magnetita convencional .....</b>	<b>123</b>
5.3.2	<b>Compósito Poliuretano-magnetita indução magnética.....</b>	<b>130</b>
5.3.3	<b>Planejamento Fatorial - Otimização da polimerização por indução magnética.....</b>	<b>132</b>
5.4	Controle de vazão - MCPC na vedação de leito poroso .....	136
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>139</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES .....</b>	<b>140</b>
	REFERÊNCIAS.....	146

APÊNDICE A: Produção científica de sistema por indução magnética.....	154
APÊNDICE B: Microscopia de dispersões magnéticas.....	155
APÊNDICE C: Cristalografia de óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	156
APÊNDICE D: Resultados da análise por Magnetometria.....	158
APÊNDICE E: Magnetometria das partículas de óxido de ferro em temperatura de 300K.....	162
APÊNDICE F: Termogramas das dispersões magnéticas.....	163
APÊNDICE G: Dados obtidos das análises por Espalhamento de Luz Dinâmico.....	164
APÊNDICE H: Resultados dos tratamentos de dados da análise morfológica por MET.....	165
APÊNDICE I: Resultados dos tratamentos de dados das análises de difração por MET.....	166
APÊNDICE J: Microscopia das emulsões e dispersões.....	167
APÊNDICE K: Informações de bandas de espectrogramas oriundos das análises por FTIR.....	168
APÊNDICE L: Plano Fatorial de polimerização do poliuretano via Indução magnética.....	170
ANEXO A: Grupos funcionais de monômeros isocianatos para produção de poliuretano.....	172
ANEXO B: Reações para produção de poliuretano em dispersão.....	173
ANEXO C: Geração de campo eletromagnético.....	176

## 1. INTRODUÇÃO

A perfuração e conformação de um poço de produção é uma das etapas mais críticas para a perda de circulação. Esse processo consiste na permeação dos fluidos pelas rochas porosas das formações, devido o aumento das fraturas provocado pela inserção de sondas ou a dificuldade no controle da pressão hidrostática dos fluidos injetados e da formação. A perda econômica é considerável tendo em vista a baixa produtividade e inativação do poço (COMMITTEE, 2011; FINK, 2015; FANG e DUAN, 2014).

A vida econômica de um reservatório pode ser prolongada quando há um controle efetivo no processo de perda de circulação de fluidos. Os principais métodos de remediação baseiam-se no uso de aditivos em fluidos injetados ou sistema que promova a formação de material selante nas regiões estratificadas ou redes de fraturas. A eficiência aumenta com o controle na etapa de conformação do reservatório (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011).

Muitos estudos vêm sendo desenvolvidos para a produção de materiais selantes. Geralmente, são utilizadas partículas ou dispersões de materiais de diferentes características (inorgânicos ou orgânicos), que ao serem injetados nos poços de produção, acumulam-se nos poros e nas fraturas, promovendo a obstrução ou o tamponamento das regiões mais críticas (CALÇADA et al., 2015).

Partículas sólidas de natureza inorgânica são muito comuns e funcionam como barreiras, impedindo a perda do fluido injetado e impermeabilizando as regiões fraturadas dos poços de produção. Um exemplo de partículas dessa natureza são as argilas bentoníticas, que apresentam boa resistência térmica e morfologias adequadas à natureza geológica do reservatório (CAENN; DARLEY; GRAY, 2011; LI et. al., 2016).

Os hidrogéis são materiais poliméricos muito utilizados para essa aplicação. As estruturas tridimensionais de poliacrilamidas, por exemplo, apresentam resistência mecânica e térmica adequadas para essa aplicação. A aplicação desse material consiste em sistemas de polimerização e reticulação. Entretanto, existe grande dificuldade de remoção desse material o que prejudica a recuperação de óleo da formação (GENDENSUREN; OH, 2018).

O estudo realizado por Mao e colaboradores (2015), no qual foram desenvolvidos copolímeros poliestireno-co-poliacrilamida e núcleo de sílica, com apreciáveis propriedades reológicas e estabilidade térmica para formação de estruturas selantes (MAO et. al., 2015).

Um dos maiores problemas associados ao processo de impermeabilização é a obstrução irregular das rochas porosas, bloqueando também os principais canais de produção de óleo, tendo como consequência a baixa recuperação do fluido da formação. Assim, a remoção do material de controle de perda de circulação (MCPC), após o risco de perda de fluidos, é de extrema importância (CAENN, DARLEY e GRAY, 2011; AHMED MOHAMED ALSABAGH et. al., 2013; COMMITTEE, 2011).

Os sistemas poliméricos com a adição de cargas ou com segmentos de cadeias poliméricas diferentes podem contribuir com o ajuste das propriedades térmicas ou químicas, aumentando a resistência do material e modificando o perfil morfológico e estrutural dos sistemas de selagem, de forma a favorecer a desobstrução das regiões na etapa de produção.

O poliuretano (PU) é um polímero amplamente produzido comercialmente, para diversas aplicações. Estas incluem partículas porosas aplicadas em sorção de petróleo (LOPES, SOUZA Jr. e OLIVEIRA, 2010), bem como diversos espumados e artefatos (MOHAMED et. al., 2014). Além disso, esses polímeros apresentam propriedades mecânicas e térmicas relativamente ideais para essa aplicação, sendo uma alternativa para a produção de sistemas para controle de perda de circulação.

A produção do poliuretano pode ser feita em meio heterogêneo. As principais vantagens dessa técnica de polimerização estão associadas ao controle da etapa de iniciação, da temperatura e na distribuição do tamanho das partículas. Além disso, podem ser amplamente aplicados na produção de compósitos ou materiais multifásicos, como exemplo, a adição de partículas inorgânicas para agregar propriedades magnéticas. (LADJ et. al. 2013; NEUSER, MANFREDI e MICHAUD, 2014).

A adição de propriedades magnéticas para o controle de perda de circulação pode ser considerada uma alternativa inovadora. Isso porque, materiais com comportamento magnético inerente, ao serem submetidos a um

campo magnético alternado externo, podem promover modificações físicas a certo meio.

O aquecimento de um meio na presença de partículas magnéticas é um exemplo prático desse tipo de efeito ou modificações. Nesse caso, o aumento da temperatura é a resultante de movimentos e relaxações desses materiais magnéticos após serem submetidos ao processo de magnetização (FERREIRA et. al., 2016).

Fluidos magnéticos vêm sendo muito estudados em sistemas de hipertermia por meio da aplicação de um campo magnético. As partículas utilizadas para esses fluidos são preferencialmente em dimensões nanométricas, uma vez que materiais magnéticos nanoestruturados apresentam comportamento superparamagnéticos intrínseco (LAURENT et. al. 2011).

O superparamagnetismo é um fenômeno característico de nanopartículas de óxido de ferro, tal como a magnetita. Essas partículas apresentam comportamento intrínseco (novos domínios magnéticos, estruturas spins e fenômenos de acoplamento). Em indução magnética - aplicação de campo magnético alternado em magnitude e frequência elevadas - esses fenômenos são responsáveis pelo processo de aquecimento e modificação física em um meio específico (LAURENT et. al. 2011a; FERREIRA et al. 2016).

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver dispersões de nanopartículas de óxido de ferro (magnetita) e monômeros capazes de serem aquecidas por indução magnética, induzindo o processo de polimerização para produção de micropartículas de poliuretano (PU).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 PERDA DE CIRCULAÇÃO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO – POLÍMEROS SINTÉTICOS APLICADOS NO PROCESSO DE CONTROLE**

A perda de circulação consiste na migração dos fluidos para interior das rochas, causando elevação no custo da etapa de perfuração de poços de produção de óleo (HERRMANN 1997; AUSTIN 1983). Esse pode ser considerado um dos maiores desafios na indústria de perfuração. Por isso,

muitos estudos buscam o aprimoramento de métodos de controle (AUSTIN, 1983).

A conformação das rochas está essencialmente relacionada ao nível ou gravidade de perda de fluido injetado. Essa perda é bastante comum em poços naturalmente estratificados, porosos ou fraturados. Nesse caso, o fluido ou lama de perfuração tende a migrar gradualmente para o interior das rochas. Nessas condições, a perda de circulação apresenta um nível mais brando, caracterizado como infiltração (até 10 bbl/h), comparando com as perdas por meio das fraturas induzidas e rochas cavernosas (AUSTIN, 1983; BARET; DACCORD; YEARWOOD, 1990).

Fraturas induzidas são formadas pelo excesso de fluido injetado ou pela pressão aplicada pela coluna de perfuração. Nesse caso, o processo de perda de circulação apresenta gravidade parcial, num volume de 10 a 100 bbl/h (BARET; DACCORD; YEARWOOD, 1990).

A perda de circulação em formações rochosas cavernosas é iminente. Nesse perfil de formação, tal como em poços de faturamento induzido, a migração do fluido para o interior das rochas ocorre de forma súbita. A migração dos fluidos para as regiões cavernosas tende a causar uma perda gravíssima, que atinge um volume de 500 bbl/h, ou total, na qual a possibilidade de recuperação do fluido perdido é quase nula (AUSTIN, 1983).

A característica das formações define o tipo de tratamento a ser empregado. As fraturas naturais, por exemplo, geralmente requerem maior controle na injeção e na viscosidade do fluido, uma vez que o processo de perda é mais lento. Já nos demais tipos de formações (fraturas induzidas ou cavernosas) o principal método consiste em modificar a conformação das regiões críticas, por meio da utilização de materiais para controle de perda de circulação (MCPCs) (BARET; DACCORD; YEARWOOD, 1990).

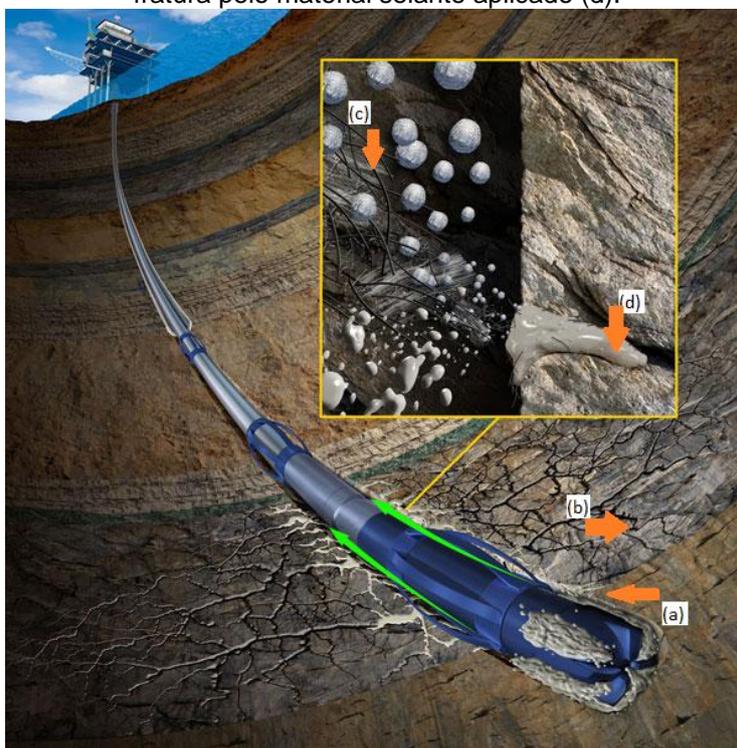
O primeiro material aplicado como MCPCs não foi registrado oficialmente na literatura. Na década de 50, GLENN e seus colaboradores estudaram materiais fibrosos para essa aplicação (LV, 2013). Entretanto, atualmente pode ser encontrada uma ampla gama de materiais sólidos com características apreciáveis para o tamponamento ou selagem das fraturas.

O processo de selagem ou colmatação está ilustrado na Figura 1. A sonda de perfuração (Figura 1-a) promove o aumento de pressão por

cisalhamento nas formações rochosas. Isso causa a formação de fraturas (Figura 1-b), as quais tendem a aumentar de volume a medida que o de perfuração avança. Por isso, a utilização de pílulas de MCPC (Figura 1-c) ilustra o processo de preenchimento de regiões de potencial perda de circulação por meio da deposição ou colmatação de sólidos nas fraturas.

O uso de MCPCs visa minimizar ou encerrar a perda de fluidos. Porém, a aplicação bem sucedida depende da adequação do tipo de material à conformação do poço. Por isso, as diversas condições de perda de circulação exigem o desenvolvimento de materiais específicos.

Figura 1: Modelo de processo do processo de colmatação de fraturas, apresentando uma sonda de perfuração (a); formação de fraturas (b); pílulas sólidas MCPC (c) e vedação da fratura pelo material selante aplicado (d).



Fonte: (<http://www.drillingcontractor.org/new-composite-mat-pills-target-lost-circulation-during-drilling-cementing-8677>)

Há muitos anos, os estudos do desempenho dos MCPCs definiram alguns pré-requisitos essenciais na escolha de materiais para essa aplicação. São esses: (i) possibilidade de aplicação em diferentes tipos de formações ou fraturas; (ii) viabilidade de aplicação em condições de temperatura e pressão altas ou baixas; (iii) resistência mecânica, térmica e química; (iv) resistência à pressão negativa ou positiva, exercida na etapa de perfuração e (v) tempo de

aplicação controlável que viabilize a formação de material selante in situ, por meio de dispersões (SCHILLING, 1995).

Os materiais mais requisitados são em formatos de fibras, flocos ou partículas, bem como a combinação de mais de um material. Alguns exemplos práticos de materiais aplicados como MCPCs são partículas de bentonita em dispersão aquosa (SUGAMA et. al., 1987); os filossilicatos ou argilominerais (mica, vermiculita e perlita) (Caenn, Darley, and Gray 2011); ou blendas de fibras de celulose e partículas sólidas (ALSABA et. al., 2014).

Outros exemplos de materiais que são comercializados para esse fim são: sementes de algodão; Blendas de sólidos (grânulos/fibras/flocos); pó de grafite e polímeros sintéticos (principalmente a poliacrilamida).

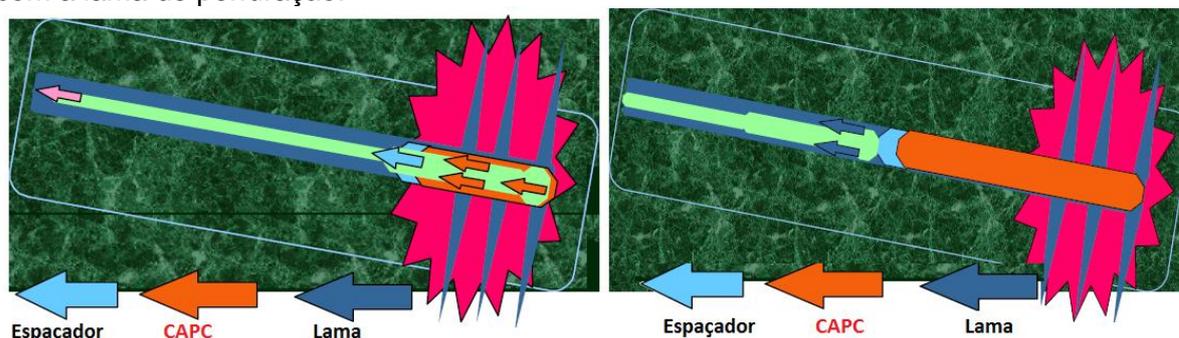
A formação de material selante ocorre por meio do uso de materiais ligantes ou reativos, capazes de formar ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Os ligantes apresentam diferentes formas ou tamanhos (fibras, flocos ou grânulos) ou a mistura de vários materiais, formam blendas que absorvem a umidade e incham, promovendo a selagem de regiões porosas.

Sistemas reativos, geralmente são compostos por polímeros e agentes reticulantes ou blendas, que em condições de aquecimento formam estruturas tridimensionais e impermeáveis. A presença de água tende a inchar e gerando sistemas são aplicados em sistemas de blendas polímeros/partículas ou fibras sólidas, que ao ser aplicada

Bruton e seus colaboradores descreveram sistemas ligantes, pelo mecanismo de ativação da reticulação por substâncias em estado sólido (fibras de celulose, sais inorgânicos) que promovem a formação de ligações cruzadas. Nesse trabalho, os materiais avaliados enquadram-se na classe de ligantes não reativos (*Chemically activated cross-linked pills – CACP*). Nesse estudo foi descrito diferentes gerações de sistemas polímeros + ligantes (BRUTON; IVAN; HEINZ, 2001). A Figura 2 mostra o método de aplicação operacional de sistema em regiões com perda de circulação.

A primeira geração de *CACP* é constituída por uma mistura de polímeros, agentes reticulantes e materiais fibrosos, normalmente utilizados no controle de perda de circulação. A ativação do material selante ocorre pelo tempo e pela ação da temperatura, formando uma massa borrachosa, ductível, com propriedades de gel esponjoso.

Figura 2: Sistema operacional de aplicação de onde as partículas (CAPC) deslocadas com a lama de perfuração.



Fonte: Adaptado do trabalho de BRUTON e seus colaboradores (2001)

A aplicação desses materiais é comum para poços cavernosos, tendo em vista o potencial de expansão desse tipo de sistema polimérico, além das suas propriedades mecânicas (borrachoso, dúctil). Contudo, a baixa degradabilidade química ou biológica é um limitante para o uso em poços com potencial para posterior produção de óleo (BRUTON; IVAN; HEINZ, 2001).

Apesar de o *CACP* vedar e interromper a perda de circulação, a degradação do material é importante para posterior produção. Isso porque a aplicação desse material pode interromper não somente as regiões de perda circulação, como também, de forma indesejada, os canais de produção de óleo.

Tendo em vista essa limitação, estudos conseguintes utilizaram polímeros biodegradáveis para compor a segunda geração de *CACP*. Em condições análogas ao sistema de primeira geração, sob a ação do tempo e da temperatura, o material apresentou rigidez e ductibilidade. Contudo, a limitação desse sistema, assim como o *CACP*, está relacionada a degradabilidade térmica.

Uma terceira geração de *CACP* foi testada, onde as fibras celulósicas, utilizadas nas primeiras gerações, foram substituídas por carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Foi observado que esse tipo de mistura tende a causar menos problemas de acúmulo de resíduos nos dutos da planta piloto (BRUTON; IVAN; HEINZ, 2001).

De acordo com Bruton e seus colaboradores (2001), todos os sistemas estudados podem ser utilizados em controle de perda de circulação. A maior

dificuldade esta associada ao controle no tempo de formação da massa selante. Por isso, para as formulações foi proposto o uso de agente retardador ou acelerador de reticulação, de acordo com o meio testado (BRUTON; IVAN; HEINZ, 2001).

Para minimizar essas limitações apresentadas pelos estudos desenvolvidos em plantas pilotos (BUGBEE, 1953; BRUTON; IVAN; HEINZ, 2001), muitos materiais ainda são investigados. As pesquisas buscam sistemas multifásicos para formação de hidrogéis ou sistemas reticulados com propriedades mecânicas úteis no controle de perda e posterior recuperação do poço de produção.

Os polímeros de estruturas tridimensionais, promovida pela formação de redes, apresentam-se como uma opção para as perdas de circulação críticas. A elevada massa molar e o processo de reticulação podem modificar a conformação do sítio fraturado (ALSABA et. al., 2014). Por isso, o principal enfoque das pesquisas é investigar sistemas que promovem a formação desse tipo de material.

Uma grande quantidade de polímeros reticulados pode ser encontrada no mercado e em desenvolvimento de pesquisas acadêmicas (SCHILLING, 1995; FJÆR et al., 2008). Os mais citados na literatura são os hidrogéis (KARMAKAR; CHAKRABORTY, 2006) e sistemas capazes de reticular (SWEATMAN; KESSLER; HILLIER, 1997; LI et. al., 2009).

Os hidrogéis reticulados, assim como outros tipos de sistemas poliméricos, vêm sendo desenvolvido desde a década de 60 por diversos grupos de pesquisa (BUGBEE, 1953; BURCIK, 1969). Atualmente, as pesquisas têm como enfoque produzir sistemas poliméricos com propriedades que promovam alta resistência em condições severas (cisalhamento, temperatura e pressão) (ALSABAGH et. al., 2013; LEWIS et. al., 2017; MUHSAN et. al., 2017).

A poliácridamida é o principal polímero para produção de sistemas gelificantes. O uso desse polímero é muito comum e amplamente produzido em escala industrial para esse fim. Isso porque, as redes tridimensionais promovem maior resistência e relativa estabilidade a condições severas em alta pressão e temperatura (MULLER; FENYO; SELEGNY, 2003).

No ano de 2002, Haraguchi e seus colaboradores estudaram a adição de carga organofílica (argila) com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas de hidrogéis Poli (N-isopropilamida) (PNIPA). Os sistemas preparados foram compostos por 6,8 % (p/p) de hectorita em dispersão água/poliacrilamida 10/1 (p/p) (HARAGUCHI; KAZUTOSHI; FAN, 2002).

Nesse estudo, os autores concluíram que o aumento do teor carga organofílica (hectorita) contribuiu com o aumento da tensão de alongamento, a energia de fratura e a dureza, confirmando que a argila auxilia no aumento de grau de reticulação desse tipo de hidrogel. Além de modificar as propriedades mecânicas, o aumento de teor de ligações cruzadas afetou consideravelmente a transparência, grau de inchamento e a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) (HARAGUCHI, KAZUTOSHI e FAN, 2002).

Em estudos mais recentes envolvendo a poliacrilamida foram investigados a produção de copolímeros constituídos por sais (acrilato de potássio e sódio) e monômeros acrílicos para a potencial formação de rede hidrogel (ALSABAGH et. al., 2013). Alsabagh e seus colaboradores (2013) estudaram os colóides produzidos quanto as suas propriedades reológicas, os quais apresentaram comportamento tixotrópico (sol para gel) e força gel (AHMED, MOHAMED e ALSABAGH et. al., 2013).

Os materiais estudados foram avaliados quanto a sua capacidade na redução de permeabilidade de uma região com porosidade conhecida. Alsabagh e seus colaboradores (2013) e (2014) utilizaram a metodologia padronizada pela Associação Internacional de Petróleo (API) em teste de conexão de permeabilidade em condições estáticas (*Permeability Plugging Test - PPT*).

O teste de conexão de permeabilidade (PPT) é feito pela passagem do fluido por um filtro de cerâmica de porosidade controlada. O volume escoado é quantificado, e por meio de cálculos numéricos é possível determinar a taxa de filtração.

Em relação aos resultados dos ensaios de PPT com os materiais produzidos no trabalho de Alsabagh et. al. (2013), as taxas de filtração estáticas foram 1.1 e 3,9 mL/min<sup>0,5</sup> para o copolímero de acrilato de potássio e de sódio, respectivamente. Assim, o melhor desempenho foi observado no material oriundo da polimerização de poliacrilato de potássio e poliacrilamida.

Outra observação feita no trabalho em questão foi em relação ao percentual de monômeros acrílicos. O aumento do teor de monômeros acrílicos contribuiu com a diminuição da permeabilidade, isso porque favorece a formação de géis com maior massa molar e maior grau de reticulação. Então, o sistema de melhor desempenho foi o copolímero de 60 % de monômeros acrílicos (Poli [PA-co-AM]<sub>(0,4:0,6)</sub>) (ALSABAGH et al., 2013).

O mesmo grupo de pesquisa realizou estudo para avaliar o desempenho de polímeros naturais como MCPC. Alsabagh e seus colaboradores (2014) estudaram carboximetilcelulose (CMC), amido e goma quanto ao efeito nas propriedades reológicas dos fluidos (ALSABAGH et al., 2014).

Nesse estudo, foram avaliados três tipos de fluidos com base água, cada qual contendo um tipo de polímero natural. As partículas de goma e CMC promoveram maior efeito tixotrópico, de viscosidade e efeito gel, sendo os CMC em menores quantidades de partículas.

No teste PPT dos sistemas com polímeros naturais, o melhor resultado de filtração estática foi 4,1 mL/min<sup>0,5</sup>, em 100 psi, do sistema com CMC. O mecanismo de selagem pode ser descrito pela formação de massa de filtrado (filter cake). As cadeias poliméricas são dispersas no fluido, formando micelas estáveis, ao serem aplicadas nas regiões porosas, forma-se o bolo de filtrado reduzindo a permeabilidade das rochas (ALSABAGH et. al., 2014).

Comparando os resultados dos trabalhos de Alsabagh e seus colaboradores (2013) e (2014), foi observado que a capacidade de redução de permeabilidade, promovida pelos copolímeros sintéticos apresentaram melhor desempenho do que os polímeros celulósicos (Alsabagh et al. 2013; A. M. Alsabagh et al. 2014). A Tabela 1 resume os resultados comparativos das análises do copolímero de poliacrilamida (Poli [PA-co-AM]<sub>(0,4: 0,6)</sub>) (ALSABAGH et. al. 2013) e o coloide contendo CMC (ALSABAGH et. al., 2014), de melhor desempenho entre os sistemas análogos.

O copolímero Poli [PA-co-AM]<sub>(0,4:0,6)</sub> apresentou os melhores parâmetros de filtração, constatando-se que os materiais oriundos de sais de potássio e monômeros de acrilamida são mais indicados para controle de perda de filtrado. Essa conclusão baseou-se no valor de taxa de filtração que foi em pressão de 300psi, numa taxa de 1,4 (mL/min<sup>0,5</sup>) para o sistema com

0,6 % de polímeros Poli [PA-co-AM]<sub>(0,4:0,6)</sub> e de 4,4(mL/min<sup>0,5</sup>) nas mesmas condições e composição de polímero natural CMC (ALSABAGH et al, 2013; ALSABAGH et al., 2014).

Tabela 1: Parâmetros de filtração em discos de cerâmica de 10 mm em pressões de 100 e 300 psi.

Pressão	%Conc part. Polím	Taxa de filtração estática (mL/min <sup>0,5</sup> )	
		100psi	300psi
Poli [PA-co-AM] <sub>(0,4:0,6)</sub>	0,1	1,6	1,7
	0,3	1,5	1,6
	0,6	1,1	1,4
Carboximetilcelulose (CMC)	0,1	1,9	2,6
	0,3	3,4	3,8
	0,6	4,1	4,4

Fonte: Adaptada de ALSABAGH et al, 2013; ALSABAGH et al., 2014

De acordo com os resultados supracitados, polímeros, copolímeros ou compósitos que promovem a formação de hidrogéis ou cadeias reticuladas são os mais indicados para a aplicação em controle de perda de circulação (Yao et al. 2014; Darley and Gray 1988; Barry et al. 2015). As características dessas macromoléculas promovem a formação de estruturas mais resistentes, o que pode contribuir com a selagem das regiões porosas.

No entanto, faz-se necessário o desenvolvimento de novos sistemas, associando propriedades, tais como: (i) estabilidade mecânica, química e térmica; (ii) controle na formação da camada MCPC e (iii) controle na remoção do MCPC na etapa de produção.

A severidade do processo de perda de circulação varia muito de acordo com o local, condições ou estresses nas formações na etapa de perfuração. Em águas profundas, as condições são pouco conhecidas (temperatura, pressão, salinidade). Muitos poços atingem concentração de sais em torno de 100.000ppm e temperatura em torno de 100°C (Fang e Duan 2014). Nessas condições, o MCPC apresenta instabilidade em sua conformação, reduzindo o tempo de selagem nas formações.

Apesar da grande variedade de MCPCs, encontrados na literatura, faz-se necessário a produção de materiais com propriedades térmica e mecânica

adequada as condições do poço. Essas propriedades devem aumentar o tempo de vedação das regiões porosas e de preferência permitir a vedação e desobstrução controlada de forma que não afete a etapa de produção (SANDIFORD, 1977).

## 2.2 SISTEMAS MULTIFÁSICOS OU DISPERSÕES (MONÔMEROS-POLÍMERO) / PARTÍCULAS / ATIVOS

Geralmente, os sistemas MCPCs são compostos de mais de um agente, ou de múltiplas fases. Esse tipo de sistema é requerido principalmente pelas diferentes etapas associadas ao processo de controle de perda de circulação (aplicação, ativação e remoção) (ALSABAGH et al., 2013; BUGBEE, 1953; KARMAKAR; CHAKRABORTY, 2006).

De acordo com os estudos desenvolvidos com diferentes MCPCs, o material selante deve apresentar massa molar e grau de reticulação elevados. O conjunto de propriedades do sistema deve ser de acordo com o meio de aplicação. Além disso, a retirada do material na etapa de produção é essencial à produtividade do poço. Para atender as diferentes questões, a estratégia mais coerente é a utilização de sistemas multifásicos ou dispersões (BUGBEE, 1953; COOK; GROWCOCK; GUO, 2011).

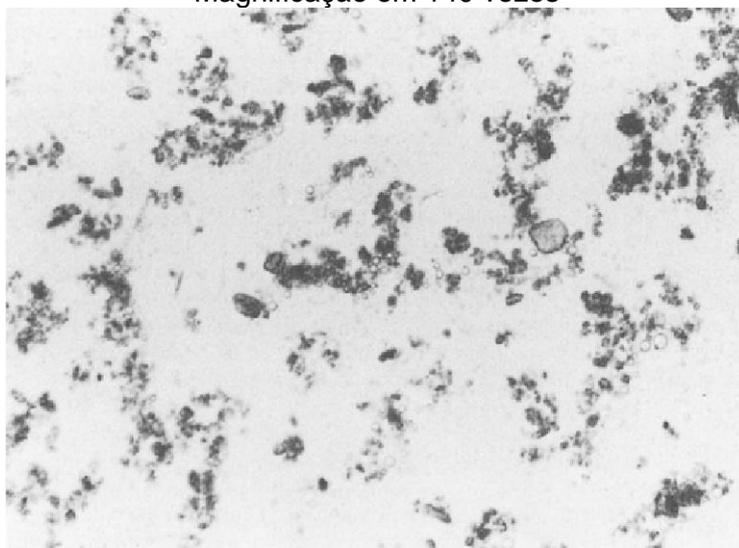
As dispersões podem ser definidas como sistemas multifásicos, heterogêneos que promovem a combinação de duas ou mais fases imiscíveis de modo a ser mantida inerte até a aplicação. Em sistemas de controle de perda de circulação, o principal desafio é combinar as fases necessárias desde o armazenamento até a aplicação (FLORENCE; ATTWOOD, 1998; GOOCH, 2011; KORAYEM et al., 2017).

Em teoria, o sistema MCPC em dispersão pode ser composto pelos seguintes agentes: (i) substâncias que geram a matriz principal (monômero, pré-polímero ou polímero); (ii) aditivos ou cargas (partículas ou fibras); (iii) ativador ou reticulante e (iv) estabilizante. A mistura desses agentes em um único sistema heterogêneo é possível caso se utilize as técnicas de preparo de dispersões, sendo a estabilidade um fator primordial (FLORENCE; ATTWOOD, 1998).

De acordo com o trabalho de KORAYEM e seus colaboradores (2017), obter dispersões estáveis, principalmente as compostas por partículas nanométricas, é um problema a ser resolvido e está em desenvolvimento. Isso porque as forças exercidas pelas nanopartículas (diferença de densidade e força da gravidade) promovem a rápida sedimentação desses componentes da dispersão (KORAYEM et. al., 2017).

Um exemplo de dispersão de baixa estabilidade pode ser observado na microscopia óptica, mostrada na Figura 3. Essa análise foi feita de uma dispersão comercial, de aplicações farmacêuticas, na qual foi observada a formação de aglomerados pelo processo de floculação das partículas (FLORENCE; ATTWOOD, 1998).

Figura 3: Microscopia de uma dispersão comercial para aplicações farmacêuticas. Magnificação em 140 vezes



Fonte: (FLORENCE; ATTWOOD, 1998)

O processo de estabilização é uma etapa fundamental no preparo de uma dispersão ou sistemas coloidais. Esse processo pode ser denominado estérico ou eletrostática, sendo ambas promovidas por método de modificação da superfície das nanopartículas. (KORAYEM et. al., 2017).

Na estabilização estérica, o mecanismo pode ser explicado pela ligação de macromoléculas na superfície das partículas ou gotas dispersas. Esse tipo de estabilização é mais comum e simplesmente promovido pelo uso de estabilizantes ou tensoativos comerciais. As partículas não sofrem

aglomeração devido ao impedimento estérico entre as macromoléculas ligadas a sua superfície.

A estabilização eletroestática consiste na modificação da superfície da partícula dispersa de modo a fornecer carga positiva ou negativa. A carga na superfície pode ser promovida pela: (i) adsorção de íons ou de espécies carregadas; (ii) substituição ou ligação de íons; (iii) acúmulo de elétrons na superfície; (iv) dissociação de espécies carregadas na superfície, entre outros processos (KORAYEM et. al., 2017).

Exemplo prático de estabilização eletroestática pode ser descrito pela síntese de partículas esféricas de ouro. Em sistema aquoso, composto por íons citrato, as partículas adquirem formato esférico e não sofrem aglomeração em função da carga promovida pela ligação com o íon citrato (FRENS, 1973).

Um exemplo prático de estabilização estérica foi descrito no trabalho de Chen e seus colaboradores (2016). Foi proposta uma metodologia de preparo de nanofluidos de partículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), base de óleo de silicone, estáveis em elevadas temperaturas. As partículas, após serem sintetizadas, passam por processo de modificação de superfície pela adição de polidimetilsiloxano (PDMS) (CHEN et. al., 2016).

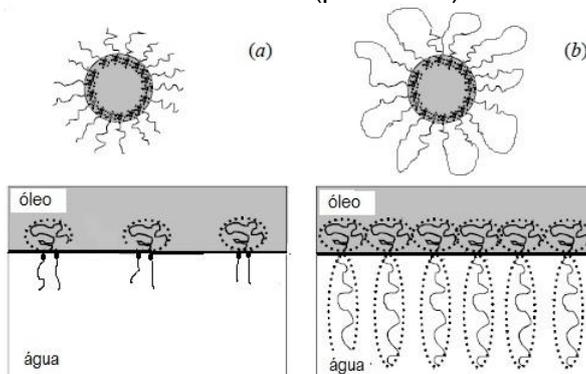
Registros na literatura indicam que, uma das primeiras metodologias empregadas para o preparo de dispersões estáveis, foi com base na metodologia de estabilização estérica. O sistema em questão, composto por pré-polímero epóxi, utilizou copolímero em bloco Poli (Óxido de Etileno) - Poli (Óxido de Propileno) (PEO-PPO) como agente emulsificante. Essa estratégia é aplicada com o objetivo de dispersa, a fase orgânica (composta por resina epoxídica líquida insolúvel em água) na fase aquosa (WILSON; NICHOLSON; PROSSER, 1991).

A fase polimérica (resina epóxi), pela ação do agente emulsificante (PEO-PPO), forma gotas que interagem com a cadeia de PPO, devido a afinidade química. O bloco de PEO, por ser solúvel em água, auxilia a dispersão das gotas de resina pela fase contínua, formando uma emulsão relativamente estável (WILSON; NICHOLSON; PROSSER, 1991).

Os agentes emulsificantes poliméricos, comparando com os estabilizantes comuns, tendem a fornecer maior estabilidade entre as fases. A Figura 4 ilustra os tipos de estabilizantes estéricos, na qual pode ser observado

que os tensoativos poliméricos apresentam maior superfície de contato com a fase externa, promovendo maior estabilidade.

Figura 4: Esquema ilustrativo da ação de emulsificantes: (a) de moléculas de baixa massa molar e (b) de massa molar elevada (polímeros)



Fonte: Adaptado de WILSON e seus colaboradores (1991)

Um exemplo prático de uso de polímero como estabilizante foi apresentado na patente de Weiss e colaboradores (1988). Nesse trabalho o Poli (álcool vinílico) - co - poli (metacrilato de vinila) atua na emulsificação da resina epóxi líquida para dispersão na fase aquosa. Contudo, apesar de muitos trabalhos abordarem o uso do polímero como emulsificante em dispersões, esse tipo de sistema é empregado principalmente para a polimerização (ODIAN, 2004).

Dispersões de duas ou múltiplas fases são utilizadas para a produção de polímero como produto final ou em sistemas onde o polímero disperso é aplicado para formar massa polimérica reticulada. Comercialmente, as dispersões para a produção de polímero mais consolidadas são encontradas na formulação de tintas ou misturas cimentícias (DISTLER, 2001).

Além dessa aplicação, os sistemas multifásicos apresentam inúmeras vantagens para os produtos da indústria farmacêutica, entre elas: (i) produzir microcápsulas de morfologias especiais, (ii) compatibilizar matrizes poliméricas e fármacos; (iii) associar propriedades de biocompatibilidade; (iv) controlar a dosagem de fármacos (liberação controlada). Um grande número de pesquisas em desenvolvimento foca em dispersões, sendo os agentes de interesse o polímero biocompatíveis e o fármaco (FENG et. al., 2008; HAKEIM et al., 2014).

A indústria farmacêutica tem como um dos seus principais produtos comerciais as dispersões multifásicas. Exemplos de polímeros biocompatíveis e biodegradáveis mais abordados são: o poli (ácido lático) (PLA), Poli (álcool vinílico) (PVA), poli ( $\epsilon$ -caprolactama) (PCL), poli (etileno glicol) (PEG), poli (ácido glicólico) (PGA) e o copolímero Poli (ácido lático-co-glicólico) (PLGA) (ODIAN, 2004).

No âmbito da pesquisa científica, o destaque para esses polímeros em dispersões são para liberação controlada, ou na produção de microesferas núcleo/casca. Nessa morfologia, a superfície ou casca de um ou mais dos biopolímeros supracitados, atuam como agentes ou excipientes, que promovem a fixação e posterior liberação do núcleo composto pelo fármaco (FENG et. al., 2008).

Nos últimos 15 anos, houve considerável progresso em sistemas multifásicos visando promover a compatibilidade de diferentes tipos de substâncias. Galeska e seus colaboradores (2005) desenvolveram microesferas de PVA (reticulado a frio), e PLGA para encapsulamento de fármaco (dexametasona) (GALESKA et al., 2005). Em 2008, Duran e seus colaboradores prepararam microesferas por meio de emulsão óleo em água, na qual o copolímero poli (3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacrilato) (PHBHV) é misturado com o antibiótico rifampicina e disperso em fase aquosa (DURÁN et. al., 2008).

No trabalho desenvolvido por Kemala e seus colaboradores (2012) uma dispersão de fase interna composta por uma solução com blendas dos polímeros PLA e PCL em diclorometano e a fase externa aquosa com o fármaco dissolvido. A proposta é formar cápsulas com o interior com alta concentração de polímero e a superfície carregada com o fármaco (KEMALA; BUDIANTO; SOEGİYONO, 2012).

Kemala e seus colaboradores utilizaram PVA para promover maior estabilidade entre as duas fases. As hidroxilas disponíveis nas cadeias de PVA interagem com a solução aquosa (fase externa) enquanto que os grupos vinílicos interagem com o diclorometano. Nos resultados de estabilidade, o sistema com 2,5 % de PVA apresentou melhor desempenho, tendo em vista que as microesferas apresentaram a menor polidispersão (tamanho = 70  $\mu\text{m}$ ) (KEMALA; BUDIANTO; SOEGİYONO, 2012).

Na produção de tintas ou misturas cimentícias, tal como já foi citado, sistemas multifásicos são muito úteis. Um dos polímeros mais citados na literatura para essa aplicação são resinas oriundas de policondensação, tais como: as resinas alquídicas, resinas poliuretana e resinas epóxis.

As dispersões de resinas epóxi ganham destaque no mercado de tintas, misturas cimentícias e revestimentos em geral. Esses sistemas consistem em dispersar a resina epóxi líquida, em água ou solventes orgânicos, sendo a estabilização promovida por meio de moléculas de tensoativo na superfície das gotas de pré-polímero, para a dispersão na fase aquosa. (FINK, 2013).

Atualmente, inúmeras pesquisas buscam a produção de sistemas heterogêneos diferenciados. A maioria dos estudos tem como enfoque aprimorar a composição e viabilizar maior estabilidade ao longo do tempo e aplicações em condições extremas (temperatura ou pressão) (KORAYEM et. al., 2017). Contudo, dispersões ou sistemas multifásicos já são utilizados comercialmente por décadas. (DUKHIN; GOETZ, 2010).

As dispersões de tintas (ou emulsões de acordo com o tamanho das partículas e o estado físico das fases) podem ser consideradas um sistema análogo aos MCPC. Isso porque, a maioria das tintas é composta por duas ou mais fases imiscíveis, tais como: monômeros ou pré-polímeros precursores, ativadores de polimerização ou reticulantes, emulsificantes e corantes (DISTLER, 2001)

Nas décadas de 60 a 80, as formulações eram predominantemente a base de solventes orgânicos, com alto nível de toxicidade. Com isso, desde o final da década de 80, as pesquisas concentram-se em produzir formulações de tinta base água (WATERS, 1997).

As tintas disponíveis no mercado, além de inúmeros reagentes, são compostas por monômeros ou pré-polímeros para a produção de massa polimérica, por meio de policondensação. Os polímeros mais utilizados para essa aplicação são: resinas alquídicas, poliuretanas ou epóxi (DISTLER, 2001).

A resina epóxi é o principal exemplo de tinta, por sistema heterogêneo, de apreciável estabilidade. A policondensação ocorre com o monômero organoclorado epícloridina ( $C_3H_5ClO$ ) e um difenól (tais de bisfenol A), na presença de hidróxido de sódio (NaOH). O produto dessa reação é o pré-

polímero, composto por grupos terminais epóxidos, que são reativos a muitas substâncias (ODIAN, 2004).

Apesar de muitas pesquisas para formulações de resinas epóxi menos tóxicas (substituição de solventes), as tintas comercializadas, até o final da década de 80, eram predominantemente a base de solventes orgânicos, o que impulsionou as pesquisas a substituir solventes tóxicos por dispersões base água (FINK, 2013).

As patentes desenvolvidas nas décadas de 80 e 90 não focaram apenas na substituição dos solventes tóxicos. Muitos estudos tiveram como objetivo produzir dispersões com agentes de cura latentes. O agente de cura é considerado latente, pois é mantido inerte na dispersão e em condições específicas, tende a promover a cura do material polimérico (KELEY, 1980; WEISS, 1988).

O controle de processo de cura é um mecanismo muito útil no sistema de controle de perda de circulação, uma vez que um dos focos de aplicação é promover a formação de cadeias poliméricas reticuladas *in situ*. Por isso, agentes de cura latentes pode ser uma alternativa para a formulação de dispersões MCPCs.

Keley e colaboradores (1980) desenvolveram dispersão composta por agentes de cura para ativação *in situ*. Nessa patente, os autores produziram uma dispersão para aplicação em mistura de cimento. Esse sistema é composto por: (i) resina epóxi e sal de amina (monômero); (ii) solução de acetato de amina (emulsificante/agente de cura) e (ii) mistura cimento/água (KELEY, 1980).

Nessa patente, a resina em estado líquido é misturada na solução de acetato de amina e dispersa em mistura cimento/água. O acetato de amina atua como emulsificante e agente de cura, uma vez que promove a dispersão da resina na fase aquosa e na alcalinidade específica, tende a ativar o processo de cura da resina epóxi (KELEY, 1980).

A patente desenvolvida por Weiss e colaboradores (1988) produziu formulação contendo polímeros e ativos, para adição em misturas cimentícias. A composição da dispersão é estruturada de modo a ocorrer o processo de cura da resina epóxi com o poliamina, oriunda de sais poliamônio orgânicos (DETA, TETA) (WEISS, 1988).

Nessa patente, os autores desenvolveram sistema formado por: (i) pré-polímero resina epóxi líquida (fase dispersa) (ii) água (fase dispersante); (iii) Poli (álcool vinílico) aquoso/polioxazolina/copolímero poli (vinil metacrilato) (emulsificantes); (iv) poliamina (agente de cura). A dispersão é adicionada na mistura cimentícia, onde será formada a massa polimérica constituída de resina alquídica reticulada, promovendo maior resistência mecânica ao produto final (WEISS, 1988).

Liu e colaboradores (1999) desenvolveram a patente de um sistema heterogêneo, composto por híbridos epóxi-acrílico, dispersos em água (fase contínua). A proposta em questão tem como enfoque a produção de polímero, com maior resistência a degradação, para aplicação como revestimento e misturas cimentícias.

O poliuretano (PU) é outro exemplo de materiais que podem ser produzidos em dispersões, para uso como produto final ou para obtenção de partículas (LOPES; SOUZA JR; OLIVEIRA, 2010a). Para esse material será feito uma abordagem mais detalhada no subitem seguinte. Isso porque o objetivo desse trabalho é produzir dispersões para a produção do poliuretano em leito poroso, com a proposta de avaliar o desempenho desses materiais como MCPCs.

### 2.3 POLIURETANO POR SISTEMA HETEROGÊNEO (DISPERSÕES)

O Poliuretano (PU) é produzido a partir da reação entre monômeros de grupamentos funcionais diisocianatos (-NCO) e polióis (-OH). A Figura 5 mostra a equação básica de reação, na qual estão ilustradas as estruturas dos monômeros e o tipo de unidade repetitiva obtida a partir da reação de formação de ligação carbamato (uretânica). (CAREY, 2007; COOPER; GUAN, 2016).

Figura 5: Reação básica do poliuretano



Fonte: elaborado pela autora por meio de programa Chemdraw 8.0®

Alguns autores descrevem a síntese, ou formação de ligação de carbamato, uma reação de condensação (COOPER; GUAN, 2016; THOMAS et al., 2017). Entretanto, há controvérsias, pois existem trabalhos que afirmam se tratar de uma reação de diisocianação seguida de adição (CAREY, 2007; COOPER; GUAN, 2016). Nesse trabalho, os monômeros empregados para a polimerização (glicerol e 2,4 diisocianato de tolueno), por isso foi considerado a ocorrência de uma reação de policondensação.

O diisocianato reage com vários compostos hidrogenados. A Figura An. A (Anexo A) mostra as principais reações que podem ocorrer com os monômeros comumente empregados para síntese de polímeros, os quais são constituídos dos seguintes grupamentos:  $R'NH_2$ , OH,  $H_2O$  e  $R'OH$ . Por isso, de acordo com o meio de polimerização e os grupamentos envolvidos, o produto pode apresentar características de termorrígidos, termoplásticos ou elastômeros (THOMAS et al., 2017).

No caso dos termorrígidos ou termorrígidos/elastômeros – o enfoque da revisão bibliográfica foi dado a essa classe de poliuretano – as reações de polimerização baseiam-se no uso de monômeros multifuncionais, com probabilidade de formação de ligações cruzadas, com cadeias rígidas associadas a cadeias flexíveis (HUANG; YANG; FU, 2011; THOMAS et al., 2017).

Nesse caso, as estratégias sintéticas mais comuns é selecionar monômeros polióis, como exemplo o glicerol e o trimetilol propano, ou adicionar o excesso de grupos diisocianato no sítio de polimerização. Dessa forma, as ligações cruzadas por meio da reação com o grupamento carbamato na cadeia polimérica, formando estruturas de rede tridimensional (COOPER; GUAN, 2016).

A síntese de PU pode ser feita por duas formas metodologias. A primeira é mais simples uma vez que os monômeros, um agente extensor de cadeia ou agente reticulante são misturados em uma única etapa. A segunda, realizada em duas etapas, com a obtenção de um prepolímero na etapa inicial e na etapa final o processo de extensão de cadeia ou reticulação. (COOPER; GUAN, 2016). A Figura 6 mostra as duas metodologias.

O produto final das metodologias estudadas por COOPER e seus colaboradores (2016) apresenta segmentos de cadeias rígidos e flexíveis. O

seguimento de cadeia flexível é provem do uso de um monômero de massa molar elevada (considerando que R' tenha cadeia longa). Os seguimentos rígidos são oriundos dos monômeros de massa molar pequena (R e R'') (COOPER; GUAN, 2016).

A reação em duas etapas exige maior tempo de polimerização. Porém, os seguimentos das cadeias tendem a ser mais uniformes. Isso porque na etapa inicial, há os monômeros diisocianato e o polioliol, tendendo a formar polímero com esses monômeros alternados. Na etapa seguinte, o extensor de cadeia tende a unir duas cadeias com seguimentos similares. Essa estratégia é aplicada com o objetivo de obter separação de microfases e melhorar as propriedades mecânicas do produto final.

O PU é encontrado no mercado em várias morfologias (partículas, espumas ou fibras) e propriedades mecânicas (espumas macias, flexíveis, termoplásticos, elastômeros ou termorrígidos). Essa característica depende da rota sintética selecionada, dos monômeros ou metodologia de polimerização (COOPER; GUAN, 2016).

Espumas de PU podem ser produzidas por metodologias simples, por meio de polimerização em massa e temperatura ambiente. Contudo, a produção de materiais de propriedades mecânica e térmica diferenciadas requerem rotas sintéticas mais complicadas (THOMAS et al., 2017).

Um exemplo prático na literatura, partículas termorrígidas de poliuretano foram produzidas no trabalho de Souza e seus colaboradores (2010) utilizando glicerol e diisocianato de tolueno em sistema heterogêneo de polimerização (suspensão) (LOPES; SOUZA JR; OLIVEIRA, 2010b).

Atualmente, o PU pode ser encontrado em aplicações diversas. Exemplos amplamente comercializados são encontrados nos seguintes setores:

- ✓ Materiais e artefatos - Espumas de estofados, plásticos para calçados, dutos, tecidos (MOHAMED et al., 2014a);
- ✓ Construção e decoração - Mistura cimentícias, espuma de vedação, impermeabilizante, Revestimentos, Tintas. (MAO et al., 2015; PHILIPP; ESCHIG, 2012);

- ✓ Biomédica - Engenharia de tecidos, membranas celulares, liberação de fármacos (OU et al., 2011; WANG et al., 2012);
- ✓ Recuperação ambiental - sorção de óleo contaminante e liberação de fertilizantes (LOPES; SOUZA JR; OLIVEIRA, 2010b).

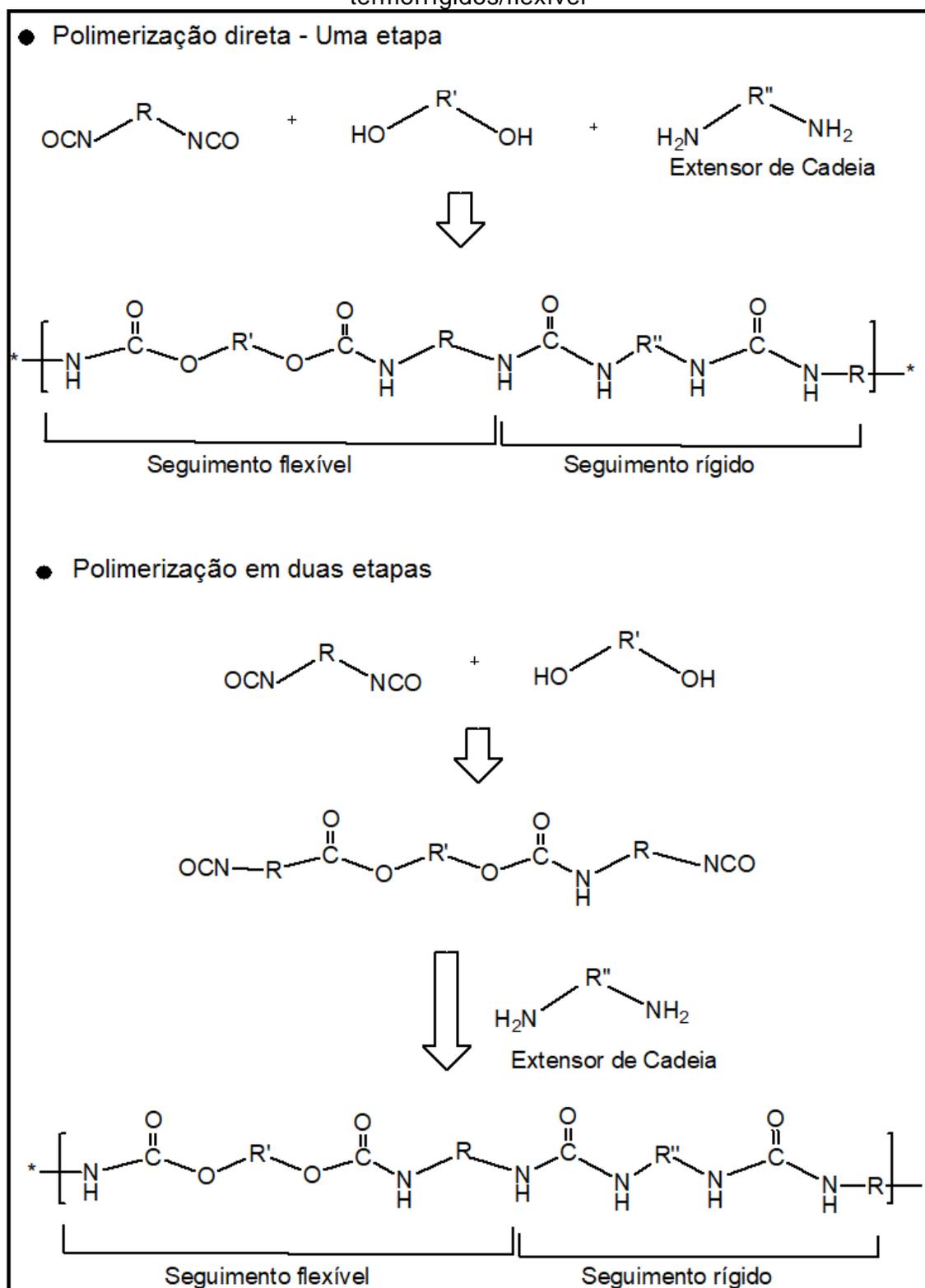
Segundo informações da literatura, a produção de PU teve início desde o período pós-guerra, com a descoberta da reação entre diisocianatos e alcoóis (DISTLER, 2001). A primeira reação de poliuretano foi realizada em um grupo de indústria de tintas na Alemanha (IG Farben), liderado por Otto Bayer (BAYER, 1937; COOPER; GUAN, 2016).

Outros grupos de pesquisas buscaram criar novos materiais com propriedades especiais. A maioria das pesquisas dessa época (Década de 30 a 50) foi impulsionada pelo sucesso do Nylon 6,6. Por isso, as reações iniciais com diisocianatos foram com poliamida, tendo como produto poliureia. Exemplos desses grupos estão Arnold e colaboradores (1957) no Japão e Dupont (empresa química) nos Estados Unidos, com depósito de patentes (ASHIDA, 2007; HUANG; YANG; FU, 2011).

Desde 1960, o poliuretano em dispersão (PUD) tem sido aplicado no mercado de tintas. O uso de PU em sistemas heterogêneos proporcionaram muitos avanços quanto à produção de poliuretano de alto desempenho (COOPER; GUAN, 2016). Isso porque em meio heterogêneo, com as devidas metodologias, é possível a interação ou compatibilização entre duas ou mais fases imiscíveis, favorecendo a produção de estruturas poliméricas diferenciadas (KIM, 1996; MOHAMED et al., 2014b; THOMAS et al., 2017).

Os avanços na tecnologia de sistemas multifásicos oferecem muitas vantagens, tais como: (i) produto final com propriedades mecânicas superiores (resistência ao impacto, resistência à abrasão); (ii) baixo nível de resíduos de diisocianato; (iii) grande versatilidade e aplicabilidade e (iv) substituição ou diminuição do percentual de substâncias tóxicas (por solventes aquoso ou não aquoso).

Figura 6: Metodologias para síntese de cadeias de poliuretano termorrígidos/flexível



Fonte: Adaptada do trabalho de COOPER e seus colaboradores (GUAN, 2016)

Desde 1960, o poliuretano em dispersão (PUD) tem sido aplicado no mercado de tintas. O uso de PU em sistemas heterogêneos proporcionaram muitos avanços quanto à produção de poliuretano de alto desempenho (COOPER; GUAN, 2016). Isso porque em meio heterogêneo, com as devidas metodologias, é possível a interação ou compatibilização entre duas ou mais fases imiscíveis, favorecendo a produção de estruturas poliméricas diferenciadas (KIM, 1996; MOHAMED et al., 2014; THOMAS et al., 2017).

Os avanços na tecnologia de sistemas multifásicos oferecem muitas vantagens, tais como: (i) produto final com propriedades mecânicas superiores (resistência ao impacto, resistência à abrasão); (ii) baixo nível de resíduos de diisocianato; (iii) grande versatilidade e aplicabilidade e (iv) substituição ou diminuição do percentual de substâncias tóxicas (por solventes aquoso ou não aquoso).

Inicialmente, os PUDs comerciais eram majoritariamente constituídos por solventes orgânicos tóxicos. Mas a substituição dessas formulações por dispersões aquosas (ou não aquosas ecologicamente amigáveis) cresceu de forma concomitante as normas de segurança e saúde. Mais recentemente, o uso de dispersões, principalmente de fase contínua aquosa, abrange a maioria dos campos, principalmente para aplicações biomédicas e ambientais (KIM, 1996).

PUD representam uma classe de colóides formadas entre o PU (polímero, pré-polímero ou monômeros) e diferentes espécies químicas de interesse, estabilizadas por meio de interações físicas ou químicas, intimamente relacionadas com as forças de interação entre as fases descontínua e contínua (DIETERICH, 1981).

A estabilização da fase dispersa (descontínua) em uma fase dispersante (contínua - aquosa ou oleosa) ocorre por meio do uso de tensoativos. Esses agentes atuam promovendo a modificações na superfície do agente disperso. As modificações mais comuns, tal como supracitado, podem ser estérica (por meio de moléculas preferencialmente massa mola elevada) ou eletroestática (íons ou carga de elétrons).

No geral, o PU apresenta características hidrofóbicas (ODIAN, 2004). Assim, de acordo com o meio dispersante, algumas etapas de modificação de

superfície ou a simples atuação de um tensoativo no meio são requeridas, promovendo a estabilidade do sistema (DIETERICH, 1981).

Muitas metodologias de preparo de PUDs são encontradas na literatura. A dispersão do pré-polímero em acetona é um exemplo dessas metodologias, bastante consolidada. Entretanto, a baixa estabilidade é o fator limitante para algumas aplicações (LEE; WU; JENG, 2006).

As principais estratégias de estabilização baseiam-se no uso de tensoativos (Agente emulsificante externo - AEE) ou em etapa adicional para a modificação da estrutura polimérica (Agente emulsificante interno – AEI). Tal como supracitado, moléculas podem ser adicionadas e promover a estabilização estérica, ou a superfície pode ser carregada (íons ou ionômeros), tornando a interação interfacial eletrostática (YU et al., 2017).

Na última década, os sistemas PUDs foram muito investigados pela metodologia de modificação química de poliuretanos por meio da inserção AEI. Essa metodologia busca adicionar características hidrofílicas na cadeia do pré-polímero (fase dispersa) por meio da reação com substâncias iônicas ou segmento de cadeias hidrofílicas, como exemplo o poli (óxido de etileno) (WILSON; NICHOLSON; PROSSER, 1991b).

Em Dieterich e colaboradores (1981) estão descritas várias metodologias de preparos de PUDs (aquosas ou não aquosas). Dentre as inúmeras metodologias, a produção de pré-polímero hidrofílico, estão descritas as metodologias com grupamentos iônicos ou moléculas hidrofílicas. Na adição de agente iônico, ocorre a reação do pré-polímero - oriundo da policondensação inicial do diisocianato e o poliálcool - com um sal de amônia quaternária (Dieterich, 1981).

Um exemplo prático de adição de AEI para a obtenção de pré-polímero hidrofílico foi descrito por Coutinho e colaboradores (1996). Nesse trabalho a adição poli (óxido propileno) tornando viável a produção de PUD aquosa de estabilidade apreciável, dispensando aplicação de etapa de agitação mecânica (COUTINHO; DELPECH, 1996; SZYCHER, 1999).

Sistemas de PU em dispersão tem sua principal aplicação o mercado de tintas. Muitos avanços nesse ramo foram alcançados, não apenas em relação à substituição de compostos orgânicos voláteis (COV) por água, mas também em

produzir materiais para revestimento com propriedades diferenciadas, e melhor desempenho (DISTLER, 2001; WILSON et al., 1991a).

Aznar e seus colaboradores (2006) desenvolveram uma formulação para tintas, cujos componentes poliméricos são híbridos poliuretano-acrílico. Assim, para que seja possível a obtenção desse tipo de macromolécula, duas dispersões (monômeros acrílicos e PU) foram compatibilizadas.

Nesse trabalho, a dispersão do pré-polímero PU foi feita em água, por meio de agitação mecânica em 300rpm, seguida de adição de extensor de cadeia (hidrazina mono-hidratada). Essa dispersão foi misturada com a dispersão de monômeros acrílicos (metil metacrilato, n-butil acrilato, ácido metacrilato) e iniciador, resultando em um sistema estável com 30% de sólidos híbridos de poliuretano-acrílico dispersos. (AZNAR; PARDINI; AMALVY, 2006).

No preparo das dispersões para tinta, para compatibilizar as múltiplas fases (dispersão polimérica, pigmentos agentes reticulantes), na ausência de procedimento AEI, foram utilizados AEE, agitação mecânica e contas de vidro a fim de obter grau de dispersão de 0 à 10, de acordo com as normas de ASTM 1210 (AZNAR; PARDINI; AMALVY, 2006; EASTON, 2003).

Os avanços com sistemas PUDs proporcionaram a produção de polímeros para a área biomédica. Silva e seus colaboradores (2009) utilizaram PUDs para produção de microcápsulas para liberação controlada de acetato dexametasona (ACT). O sistema PUD - composto por PCL, PEG (segmentos flexíveis) e IPDI e hidrazina (segmentos rígidos) – aplicados na produção de poliuretano puro e nanocompósito com argila mono-hidratada.

Uma das principais vantagens das PUDs está na produção de copolímeros em bloco por policondensação - sequência de cadeias de polímeros homogêneos diferentes - anteriormente mais utilizados em sistemas de polimerização em adição. Essas estruturas de macromoléculas são viáveis devido à possibilidade de compatibilizar a fase de PUD com diferentes meios de polimerização, tais como acrilatos, poliamidas ou polióxidos (DERRY et al., 2016).

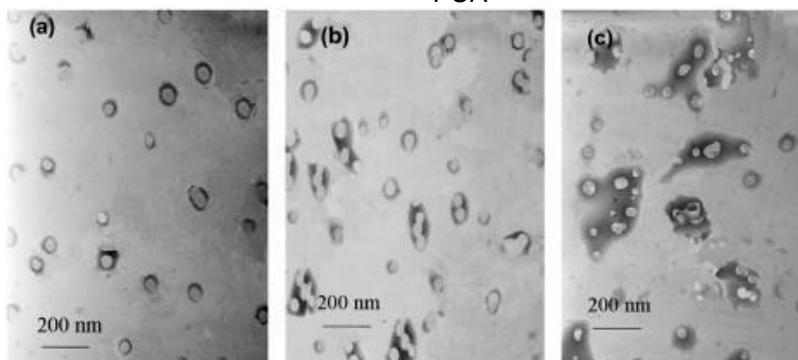
ZHANG e colaboradores (2012) desenvolveram tintas com propriedades mais refinadas em forma de dispersões de partículas de copolímero em bloco. Os autores apresentam metodologia para preparo de

microcápsulas por encapsulamento. A morfologia esperada é do tipo núcleo e casca, compostas por copolímeros híbridos poliuretano-co-poliacrilato (PUA).

Nesse trabalho, as microcápsulas foram preparadas dispersando-se solução de monômeros acrílicos em meio aquoso com auxílio de um tensoativo. Em seguida, foi adicionada ao sistema uma solução aquosa contendo pré-polímero poliuretano, o que encapsulou as partículas de poliácrlato, apresentando morfologia com núcleo acrilato e casca de poliuretano. A dispersão das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura a qual as imagens são mostradas na Figura 7. Nas microanálises foi possível confirmar a morfologia proposta pelos autores, onde o centro das partículas apresenta contraste com relação à casca (ZHANG; MISRA, 2007)

MOHAMED e seus colaboradores (2014) desenvolveram metodologia para a produção de copolímero em bloco poliuretano-poliâmida aromática (PUCO-co-APAS). O foco do trabalho foi produzir material fibroso, de alto desempenho nas propriedades em geral, principalmente relacionadas à resistência térmica e mecânicas (MOHAMED et al., 2014).

Figura 7: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) das dispersões de copolímero PUA



Fonte: Adaptada do trabalho de Zhang e Misra (2007)

A metodologia utilizada para o preparo dos pré-polímeros PUCO<sub>NCO</sub> e APAS individualmente estão descritos Figura A. B-1 e A. B-2: (Anexo B). O PUCO<sub>NCO</sub> foi dissolvido em acetona, neutralizados em trietilamina (TEA) e dispersos em água para a produção do PUD (Figura A. B-3).

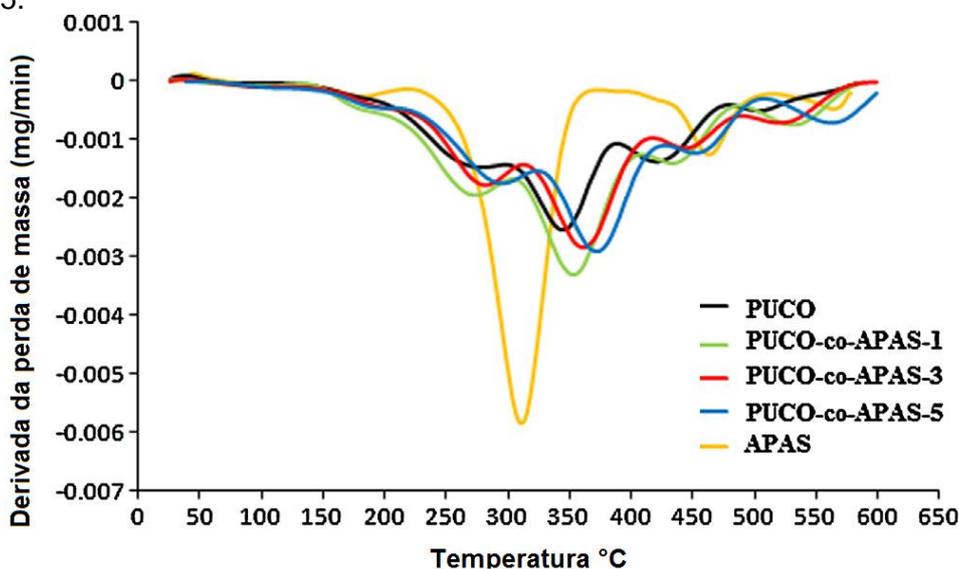
A copolimerização foi feita por etapas de reação, neutralização, extensão de cadeia e dispersão, misturando as dispersões PUCO<sub>NCO</sub> e APAS conforme descrito na metodologia ilustrada no Anexo B, Figura A. B-4.

Os autores realizaram estudos de espectrofotometria na região do infravermelho. Esse estudo auxilia na identificação, aumento ou redução de intensidade de bandas de absorção referentes a grupos típicos dos materiais em estudo. Um exemplo: foi observado o desaparecimento da banda referente ao grupo diisocianato ( $-NCO$ ), em torno de  $2270\text{ cm}^{-1}$ , indicando o consumo com a reação de polimerização (MOHAMED et al., 2014b).

Em análise por termogravimetria, foi possível observar que o aumento de percentual de cadeias APAS aumentou a resistência térmica do copolímero PUCO-co-APAS. Os termogramas (curvas derivadas do processo de perda de massa em função da temperatura (dtg)) estão apresentadas na Figura 8, Isso pode ser considerado um forte indício de formação do copolímero (MOHAMED et al., 2014b).

Apesar de não serem encontrados na literatura relatos da aplicação desses materiais como MCPC, esses materiais podem oferecer muitas vantagens, tais como: i) polimerização controlada em sistema heterogêneo e ii) produção de copolímeros e compósitos.

Figura 8: TGA curvas derivada da perda de massa em função da variação de temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) APAS, PUCO, PUCO-co-APAS-1, PUCO-co-APAS-3 and PUCO-co-APAS-5.



Fonte: Adaptada do trabalho de MOHAMED e seus colaboradores (2014)

O preparo dos nanocompósitos, com propriedades adicionais, auxilia o bom desempenho do material em uma dada aplicação. Por isso, a proposta

desse trabalho é desenvolver sistemas de múltiplas propriedades tais como: i) magnéticas: controle da polimerização por indução e direcionamento da dispersão e iii) Degradabilidade: copolimerização com polissacarídeos degradáveis.

## 2.4 INDUÇÃO MAGNÉTICA E DISPERSÃO MAGNÉTICA – PRINCIPAIS APLICAÇÕES

O magnetismo é um fenômeno muito investigado há séculos. Nos últimos dez anos, as pesquisas científicas buscam associar as propriedades do magnetismo em aplicações cada vez mais nobres. Os exemplos mais comuns são diagnósticos precisos por ressonância, transportes sustentáveis ou tratamento contra o câncer por terapia de hipertemia por meio da indução magnética. (GÓMEZ-POLO et al., 2012; HAJALILLOU et al., 2016).

Mais de mil trabalhos de pesquisas acadêmicas, relacionados à indução magnética e fluidos magnéticos são registrados anualmente nas plataformas de artigos acadêmicos. Num levantamento bibliográfico, utilizando as plataformas *Science Direct* (<https://www.sciencedirect.com/>) e *Springer link* (<https://link.springer.com>), as pesquisas tiveram um aumento considerável a partir de 2010, ultrapassando o número de 2500 artigos publicados em 2017. O gráfico de dispersão desses dados está apresentado na Figura Ap. A (Apêndice A).

A indução magnética (B) pode ser definida como um grupo de linhas que passa por uma fenda central imaginária, de um material magnético, como resultante da ação do campo magnético e a força magnética. O campo magnético (H) é gerado por um magneto ou uma corrente elétrica em elevada frequência (HAJALILLOU et al., 2016a).

Quando uma corrente percorre um número (n) de sequência de espiras, descrito por um loop dessa corrente de raio (r) equivalente ao r do elétron em órbita do núcleo atômico, um campo magnético alternado pode ser gerado (HAJALILLOU et al., 2016a). Uma ilustração desse fenômeno pode está apresentada na Figura A. C-1 do Anexo C.

A formação de um campo magnético (ou campo senoidal) é possível ser realizada em laboratório, na qual a intensidade do campo (H) é diretamente proporcional ao número de espiras e a corrente elétrica aplicada, de acordo com a equação:

$$H = \mu_0 \cdot n \cdot i$$

*Equação 1*

Onde, n é a densidade linear das espiras, i é a corrente e  $\mu_0$  a constante de proporcionalidade.

As grandezas supracitadas são determinadas por base em princípios teóricos. Esses princípios viabilizam o entendimento em relação às interações dos momentos magnéticos, e os efeitos gerados pelo campo magnético. Os parâmetros do magnetismo, relevantes para esse trabalho, as equações de determinação e suas unidades estão mostradas na Tabela A C-1 e no Quadro A C-1 (Anexo C).

A aplicação do campo magnético alternado promove uma série de efeitos que são intrínsecos a cada tipo de material. Os momentos magnéticos de nanopartículas com propriedades magnéticas, submetidas à um campo externo, passam por rotações até atingir a condição mínima de energia. Trata-se de relaxações de Néel e Brown, ilustradas na Figura A C-2 (Anexo C), nas quais essas partículas magnéticas, geralmente dispersas em um fluido, transferem energia para a vizinhança (LAURENT et. al., 2011).

Um dos efeitos mais requisitados no mecanismo de transferência da energia magnética, por meio das relaxações das nanopartículas, é a geração de energia em forma de calor. Esse processo que possibilita a hipertermia magnética, que é uma das técnicas mais investigadas atualmente para o tratamento contra o câncer (SHAH et. al., 2012).

Um fluido magnético consiste em um sistema coloidal - dispersão de nanopartículas Ferri ou ferromagnéticas – produzido artificialmente, com apreciável estabilidade. Esse tipo de dispersão apresenta propriedades magnéticas, por isso é muito requisitado em sistemas de fluxo de energia promovido por força magnética ou pela aplicação de um campo magnético (HAJALILLOU et. al., 2016).

Nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) compõem a maioria dos fluidos magnéticos já desenvolvidos. Um dos primeiros registros foi no ano de 1965, em desenvolvimento de tecnologias espaciais. Desde então, muitos avanços foram obtidos na produção e aprimoramento desses sistemas, sendo considerada uma ferramenta importante para aplicações em diversas áreas tecnológicas, biomedicina e ciência, associadas a propriedades magnéticas (HENRICH; RAHN; ODENBACH, 2014).

Uma das principais aplicações da indução magnética é a hipertermia. Segundo Laurent e seus colaboradores, em 1960, dispersões de óxido de ferro ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), de tamanhos entre 20 e 100nm, foram utilizados para promover aquecimento em amostras de tecido, por aplicação de campo magnético, em frequência de 1,2MHz (LAURENT et. al., 2011).

A partir do excelente desempenho em modificações físicas pela hipertermia, muitos estudos foram desenvolvidos descrevendo uma variedade de materiais magnéticos. Desses materiais, além da ferrita (Fe) (estrutura espinélio) (LAURENT et. al., 2011), magnésio (Mg), manganês (Mn), Cobalto (Co), Fe/Mg (KHOT et. al., 2013), Co/Fe (ÇELIK; CAN; FIRAT, 2014), entre outras estruturas metálicas.

Apesar da grande variedade de materiais metálicos com propriedades magnéticas, a magnetita e os óxidos de ferro atraem considerável atenção para essa aplicação, pois apresentam maior estabilidade química e elevada resistência térmica.

As nanopartículas de magnetita são amplamente utilizadas para o processo de hipertermia, principalmente em aplicações biomédicas. Isso porque essas NMPs apresentam desempenho eficiente no aquecimento e modificações físicas, são atóxicas e biocompatíveis. Por isso, atualmente, a maioria dos estudos de fluidos magnéticos com magnetita, são desenvolvidos para hipertermia para o tratamento contra o câncer e de liberação controlada de fármaco (LI et. al. 2010; SHAH et al., 2012).

O mecanismo de hipertermia, tal como já foi explicado, ocorre por meio de alguma modificação física. No caso de tratamento contra o câncer, o aumento da temperatura promove mudanças na fisiologia das células doentes, aumentando a sensibilidade ou conduzindo a morte das mesmas. Em relação à liberação controlada, o sistema composto pelo fármaco e nanopartícula

magnética é levado ao ponto de ação, onde por ação do campo magnético, as partículas promovem o aquecimento controlado e liberação do fármaco (PEREIRA, 2012).

No trabalho de Shah e colaboradores (2012), nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ( $MnFe_2O_4$ ), previamente modificadas com ácido oleico, foram recobertas por copolímero poli-isopropilacrilamida-co-acrilamida por polimerização em emulsão. Esse sistema foi empregado para liberação controlada do fármaco doxorrubicina (anticâncer) por meio do processo de hipertermia. Nesse sistema, a geração de aquecimento magnético foi por aplicação de campo magnético alternado de em frequência de 70 kHz.

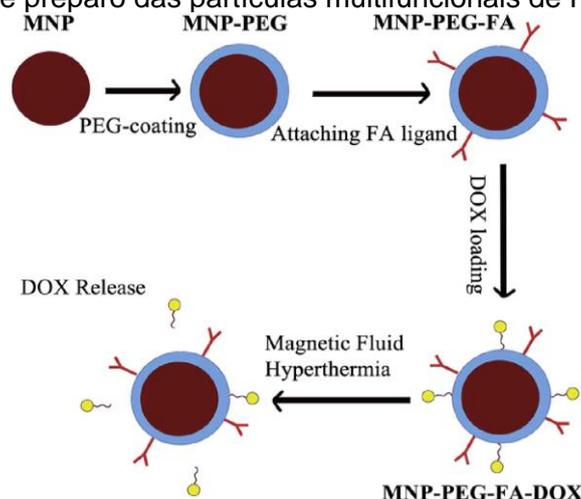
A Figura 4 apresenta o esquema de preparo das partículas inteligentes, a qual foi feita por adição e dispersão de nanopartículas (NMPs) em soluções de PEG utilizando agitação mecânica vigorosa (sonicador). A dispersão manteve-se estável por tempo suficiente para formação da camada polimérica em torno da partícula mostrando eficiência na produção de partículas recobertas com pelo copolímero.

Henrich e seus colaboradores (2014) estudaram metodologia para tratamento terapêutico contra o câncer por meio de fornecimento de energia por aplicação de um campo magnético. As nanopartículas foram inseridas no tumor e submetidas a campo magnético alternado. Esse processo levou a dissipação de energia magnética e a transformação em energia térmica, aumentando a temperatura do tumor levando ao sucesso do tratamento.

Para melhor entender o processo, os autores simularam um sistema com banho de aquecimento em temperatura similar ao tecido humano. Foi observado aumento de temperatura considerável, aplicando-se 13mg/mL de nanopartículas (HENRICH; RAHN; ODENBACH, 2014).

A indução magnética é uma alternativa de fornecimento de energia na forma de calor. Em meios compostos por materiais magnetizáveis (fluidos magnéticos) o aumento da temperatura promove modificações físicas, a qual por magnetismo viabiliza-se localizar e controlar o fenômeno requerido. Sendo assim, é possível afirmar que essa energia pode ser aplicada para sistemas catalíticos (ELAISSARI, 2011; HENRICH; RAHN; ODENBACH, 2014).

Figura 9: Esquema de preparo das partículas multifuncionais de PEG-DOX -NMP



Fonte: Adaptada do trabalho de Henrich e seus colaboradores (2014)

Tendo em vista o potencial processo de catálise por aplicação de energia térmica, estima-se que em dispersões compostas por monômeros e partículas magnetizáveis - tais como óxidos de ferro – aciona-se o processo de polimerização. Em condições específicas, tais como: proporção monômeros/partículas; corrente elétrica (A) e tempo (s) de aplicação, o efeito da indução magnética sobre as partículas pode ser aplicado de forma controlada, promovendo as relaxações que levam ao processo de aquecimento do meio, e conseqüentemente ativando a polimerização.

Apesar de a indução magnética apresentar efeitos extraordinários nas modificações físicas em meios biológicos (LI et. al. 2010; SHAH et. al., 2012), não há registros dessa aplicação em degradação térmica de cadeias poliméricas ou catálise térmica para polimerização. Portanto, o fornecimento de energia é possível em meios compostos por nanopartículas superparamagnéticas, o que pode favorecer a formação de produtos poliméricos.

### 3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de dispersões não aquosas, composta por nanopartículas de óxido de ferro e monômeros a fim de ativar o processo de polimerização pela geração de energia na forma de calor via indução magnética. Para isso, os monômeros funcionalizados (poliol e diisocianato) e as nanopartículas de ferro foram dispersos em fase contínua oleosa (parafina) e estabilizadas por um tensoativo específico. O sistema heterogêneo, submetido ao processo de indução magnética, aquece por meio do processo vibracional das partículas magnéticas, promovendo a formação de partículas de poliuretano.

Objetivos específicos a serem desenvolvidos foram:

- ✓ Sintetizar as partículas de magnetita pela reação de oxidação-redução de sais de íons ferro II e Ferro III, seguida de co-precipitação em solução alcalina;
- ✓ Desenvolver e definir procedimento de modificação de superfície das partículas a fim de promover a estabilização e minimizar o processo de aglomeração das mesmas;
- ✓ Definir a formulação de um sistema heterogêneo de fase externa apolar (parafina) e interna polar (glicerol);
- ✓ Produzir dispersões magnéticas compostas por parafina (fase dispersante), os monômeros para a produção de poliuretano e as nanopartículas de magnetita (fase dispersa).
- ✓ Selecionar por meio de plano fatorial a dispersão magnética de maior estabilidade para a produção de polímero via indução magnética;
- ✓ Testar o potencial de aumento de temperatura por indução magnética para aplicação no processo de polimerização dos monômeros funcionalizados e reticulação
- ✓ Estudar o sistema de polimerização via indução magnética e definir por meio de plano fatorial as melhores condições para preparo das partículas de poliuretano bem como o processo de reticulação;

✓ Testar a vedação e diminuição de permeabilidade de meio poroso pela formação de polímero via indução magnética para avaliar potencial do sistema no controle de vazão de fluidos.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS - MAGNETITA (ÓXIDO DE FERRO)

#### 4.1.1 Materiais e Equipamentos

Para síntese e estabilização das nanopartículas magnéticas foram utilizados os seguintes reagentes:

- $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Sulfato de ferro II hepta-hidratado P.A.) - VETEC
- $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Cloreto férrico hexa-hidratado P.A.) - VETEC
- KOH (Hidróxido de potássio 2M )- VETEC;
- Citrato de sódio di-hidratado – VETEC;
- Água deionizada.

As vidrarias e equipamentos utilizados para a síntese e caracterização das nanopartículas de magnetita foram:

- Béqueres de 100 e 250mL;
- Balões volumétricos de 50 mL;
- Proveta de 50mL;
- Lamínula de vidro para microscópio 24x40x0,13mm;
- Filtro para seringa de ésteres de celulose (abertura de poros 0,45  $\mu\text{m}$ ) marca modelo;
- Sistema de Filtração completo (copo e funil com placa porosa);
- Balança Analítica Marte AY 220;
- Destilador de água em inox CIENTEC CT-422;
- Deionizador de água JAPI;
- Bomba de vácuo Primatec 131 132;
- Papel de Tornassol Machery-Nagel;

- Agitador mecânico IKA, haste de agitação de metal do tipo âncora, IKA, modelo RW 20.N.;
- Imã de neodímio
- Liofilizador Liotop, modelo L101;
- Turrax T10 IKA modelo S10N com hastes 10G e 8G;

#### 4.1.2METODOLOGIA

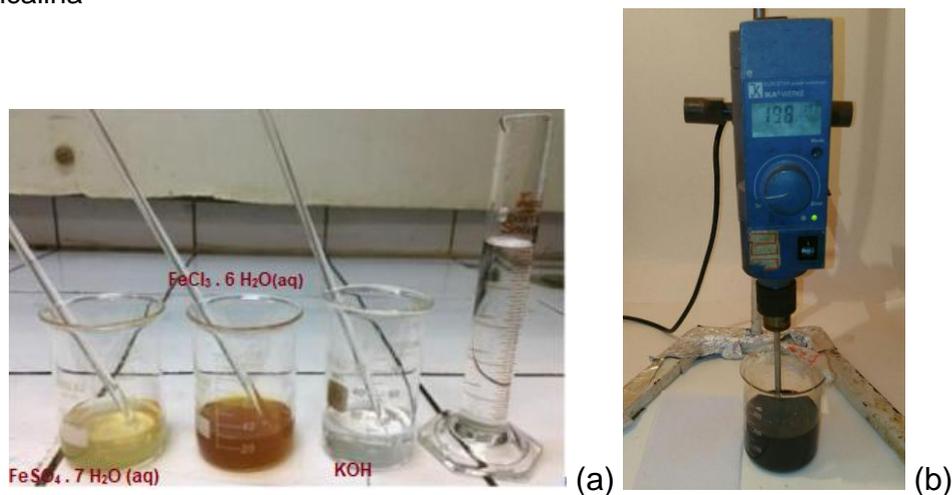
##### 4.1.2.1 Síntese por método de co-precipitação

As partículas de óxido de ferro (magnetita) foram sintetizadas pelo processo de oxi-redução de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , a partir de sais de cloreto de ferro III e sulfato de ferro II, seguida de co-precipitação em solução alcalina, tal como descrito anteriormente por nosso grupo de Pesquisa (PEREIRA, 2016). Para isso, foi preparada solução de 100 mL de 0,25mol/L de cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e uma solução equimolar de sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). As soluções foram misturadas em um Becker de 600mL e deixadas em agitação mecânica em 200 RPM por 5 minutos.

Após o período de agitação, 100 mL de uma solução de hidróxido de potássio 2 Molar foram transferidas para o sistema, mantendo a agitação por mais 5 minutos. As partículas formadas foram precipitadas, com o auxílio de um imã de neodímio, e foram lavadas até obter pH neutro. A Figura 10 mostra as soluções de íons ferroso e férrico, a solução alcalina Figura 10(a) e dispersão pós coprecipitação Figura 10(b).

O sobrenadante foi removido e o material foi submetido à desidratação á vácuo, em sistema de liofilização ou evaporação por aquecimento em temperatura aproximada de 100°C na estufa.

Figura 10: (a) Soluções aquosa de sulfato ferroso, cloreto férrico e hidróxido de potássio (b) Meio reacional por coprecipitação, mudança de cor com adição de solução alcalina



Fonte: Imagens produzidas pelas alunas de estágio Laureane Ferreira e Ana Monique (2018)

#### 4.1.2.2 Partículas magnéticas estabilizadas em citrato de sódio

O aquecimento por indução magnética é eficiente nas dispersões com consideráveis concentrações de partículas magnetizáveis de dimensões nanométricas. Um dos métodos mais empregados para diminuir o processo de aglomeração de partículas magnéticas, consequentemente produzir partículas em escala nanométrica, consiste em utilizar sais orgânicos que promovam a modificação da superfície das partículas de óxido de ferro. A escolha da metodologia baseou-se em alguns estudos da literatura.

Kirillov e seus colaboradores (2014) estudaram o efeito de íons citrato na estabilização das partículas a fim de obter partículas nanométricas. Nesse trabalho foram preparados sistemas com aumento de concentração molar de 0 a 1,2, 500rpm em temperatura ambiente. De acordo com os dados das análises nesse trabalho, as partículas produzidas por co-precipitação na presença de íons citrato apresentaram dimensões na faixa de 4nm (Kirillov et al. 2014).

Com o objetivo de reduzir o efeito de aglomeração das partículas de óxido de ferro, foi feito o processo de modificação das partículas utilizando citrato de sódio di-hidratado em solução aquosa. Para isso, foram preparadas soluções de citrato de sódio di-hidratado e de partículas de magnetita (sintetizada de acordo com o experimento descrito no Item 4.1.2).

Para o estudo do efeito desse sal orgânico na agregação das partículas, foram preparadas soluções de diferentes concentrações de citrato de sódio (0,5, 1,5 e 15% (p/v)). A concentração de partícula do meio de estabilização foi de 1% (p/v) num volume final de 200mL. As soluções foram deixadas em agitação mecânica em 470 RPM por 3h. Após esse tempo, as partículas foram precipitadas, congeladas e liofilizadas.

Para o estudo das condições de modificação de magnetita foram desenvolvidos experimentos em quatro condições, conforme descrito na Tabela 2. Esses experimentos combinaram condições extremas e o mínimo de citrato e as condições mais brandas com o máximo de citrato.

A magnetita utilizada foi previamente sintetizada pelo método de co-precipitação, neutralizada. A modificação foi feita de acordo com o procedimento descrito no início desse item. Nesse procedimento, a solução final foi de 200mL contendo 1% de magnetita. As misturas foram submetidas a agitação mecânica em velocidade (RPM), tempo (h) e concentração de citrato de sódio (%p/v), mostrados na Tabela 2.

Após o período de agitação, as partículas dispersas foram lavadas com água deionizada, pré-concentradas para volume de 50 mL com o auxílio de um ímã de neodímio. Parte da dispersão resultante foi filtrada com auxílio de um filtro de acetato de celulose com abertura dos poros de 0,45  $\mu\text{m}$  e uma seringa de 20,00 mL. A outra parte da dispersão foi desidratada em liofilizador por 24h e selecionadas em tamis com malhas de abertura de 60, 80, 100 e 200 meshes. Sendo as partículas selecionadas para as análises de tamanhos  $\leq 74$  micrômetros (retidas na peneira de 200 meshes).

Tabela 2: Avaliação das condições empregadas para estabilização da dispersão de magnetita

Níveis	Fatores		
	Velocidade de agitação (Rpm)	Tempo (h)	Citrato de sódio%(p/v)
Condição 1	200	1	0,5
Condição 1.1	200	1	1,5
Condição 2	600	5	0,5
Condição 2.1	600	5	1,5

Fonte: Elaborado pela autora

Após o período de agitação, as partículas dispersas foram lavadas com água deionizada, pré-concentradas para volume de 50 mL com o auxílio de um ímã de neodímio. Parte da dispersão resultante foi filtrada com auxílio de um filtro de acetato de celulose com abertura dos poros de 0,45  $\mu\text{m}$  e uma seringa de 20,00 mL. A outra parte da dispersão foi desidratada em liofilizador por 24h e selecionadas em tamis com malhas de abertura de 60, 80, 100 e 200 meshs. Sendo as partículas selecionadas para as análises de tamanhos  $\leq 74$  micron (retidas na peneira de 200 meshs).

As respostas, para a avaliação estatística dos fatores envolvidos no sistema em estudo, foram: (i) o tamanho médio das partículas, (ii) distribuição de tamanho de partículas e (iii) o efeito no aquecimento por indução magnética nas dispersões aquosas de magnetita.

As partículas de magnetita sólidas, preparadas nos experimentos preliminares, com ou sem modificação com citrato de sódio, foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier; Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS); Difração de raios X; análise termogravimétrica (TGA); força magnética (FM); magnetização (M); microscopia óptica (MO).

Os sistemas de modificação das nanopartículas foram avaliados pelo plano experimental descrito no Subitem 4.1.4. As dispersões das nanopartículas de magnetita, oriundas dos 11 experimentos, pós-filtração menores e/ou iguais a 0,45 $\mu\text{m}$ , foram submetidas às análises em espalhamento de luz dinâmico (Mastersizer); Indução magnética; termogravimetria (TGA) e força magnética (FM). Os sistemas de maior e menor resposta magnética foram analisados em Magnetização, microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Com o objetivo de realizar avaliações das propriedades físicas e químicas padrões, as partículas secas foram analisadas em DRX, MEV, Força magnética, Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

## 4.2 PRODUÇÃO DE MEIO HETEROGÊNEO PARA POLIMERIZAÇÃO

### 4.2.1 Materiais e Equipamentos

Para a preparação dos sistemas de polimerização foram utilizados os seguintes reagentes:

- Isoparafina líquida comercial (Império das essências);
- Glicerol Padrão analítico (P.A.) – VETEC;
- 2,4 Diisocianato de Tolueno (mistura de isômeros) – Reduc;
- Monoleato de sorbitan (Span<sup>®</sup> 80) – VETEC;
- Monoleato de sorbitan (Span<sup>®</sup> 85) – VETEC;
- Óleo de mamona MF Rural;

As vidrarias e equipamentos utilizados para a síntese e caracterização das nanopartículas de magnetita foram:

- Béqueres de vidro (forma alta F.A.) de 250, 600 e 800mL;
- Proveta de 50mL;
- Tubos de ensaio de vidro de 25mL;
- Pipetas tipo pauster descartáveis;
- Balança Analítica Marte AY 220;
- Sonicador Unique modelo DES500;
- Turrax T10 IKA modelo S10N com hastes 10G e 8G;
- Turrax Novatécnica Haste dilaceradora de Ø 19 mm;
- Agitador mecânico IKA, haste de agitação de metal do tipo âncora, IKA, modelo RW 20.N.;
- Placa de aquecimento com agitador magnético IKA modelo placa de aquecimento IKA modelo C-MAG HS7;
- Indutor magnético Ambrell EASYHEAT machine model LI;
- Microscópio óptico (MO), Olympus, BX50 acoplado a um analisador de imagens Ladeq;
- Estufa de DeLeo Equipamentos de Laboratório;
- Turbidímetro Turbiscan<sup>®</sup> LAB instrument. (Ladeq – COPPE)

## 4.2.2 Metodologia

### 4.2.2.1 Emulsões não aquosas parafina/monômeros

Emulsões são constituídas de duas fases insolúveis entre si, onde uma das fases é dispersa e estabilizada por uma molécula de tensoativo. Esses sistemas são muito usados na produção de polímeros.

Uma emulsão para polimerização é constituída por um monômero disperso (gotas estabilizadas por um tensoativo) e o monômero iniciador parcialmente solúvel na fase dispersante. A reação de polimerização ocorre nas gotas de monômeros formando as partículas do produto final, que de acordo com o sistema, tendem a precipitar.

A principal vantagem de meios heterogêneos em polimerização está relacionada com o maior controle da temperatura e da viscosidade (O dian, 2004). A distribuição e a troca de calor mais eficiente entre as fases permite que esse sistema seja empregado para produção de polímeros via indução magnética.

As emulsões para polimerização são estabelecidas por fases dispersantes aquosas, um monômero insolúvel à água, sendo requeridos tensoativos não iônicos específicos para emulsões do tipo óleo/água (Chern, 2006). Assim, a escolha das fases da emulsão depende dos tipos de monômeros que serão utilizados para um sistema de polimerização.

Os experimentos descritos nesse tópico foram realizados com o objetivo de definir a formulação da emulsão para a produção de poliuretano. Os reagentes mais usados na produção desse polímero são polióis e diisocianatos. Buscando produzir partículas de poliuretano de grau de reticulação acima de 80%, os reagentes selecionados foram o glicerol e o 2,4 diisocianato de tolueno (TDI) (Lopes, Souza Jr, e Oliveira, 2010).

Para produzir uma emulsão com esses materiais foi definido o uso de uma fase continua apolar (a parafina líquida), tornando viável a formação de gotas de glicerol. Para emulsionar essas fases (parafina e glicerol) são requeridas moléculas de tensoativos com valor HLB (balanço hidrofílico e lipofílico) de 0 a 7, as quais apresentam maior solubilidade à fase apolar (Williams 2007).

Nesse contexto, os tensoativos selecionados foram o trioleato de sorbitano (span ® 85); o mono-oleato de sorbitano (span ® 80) e C - 75% de span 80 e 25% de óleo de mamona. A Tabela 3 apresenta os valores de cada tensoativo e seus valores de HLB segundo os dados da literatura e cálculos para a determinação do HLB da mistura (WILLIAMS 2007).

Tabela 3: Tensoativos utilizados para o preparo da emulsão água/óleo

Tensoativo	HLB (A*)	D (g.dm <sup>-3</sup> )
Span 85 - A	1,8	0,989
Span 80 - B	4,3	0,956
Span 80 (75/25) - D	7,0	0,969

Fonte: Produzida pela autora

Tabela 4: Formulação de emulsões para teste de estabilidade

Componentes	Emulsões	
	%(w/w)	m (g)
Parafina	70,52	42,31
glicerina	7,40	4,44
Tensoativo	0,75	0,45
TDI	21,33	12,80
mTotal (g)	100,00	60,00

Fonte: Produzida pela autora

Para preparar as emulsões, o glicerol e a magnetita foram pesados em um tubo de ensaio de 20 mL. O tensoativo foi pesado em frasco Schott de 350 mL, no qual foi adicionado o volume de parafina líquida. A mistura foi colocada em agitação mecânica (turrax IKA 15G). A agitação de 6000rpm em temperatura ambiente ( $36 \pm 3^\circ\text{C}$ ) foi iniciada para o gotejamento do glicerol para a formação da fase dispersa. O sistema foi deixado nessas condições em agitação de 10 a 15 minutos. As formulações de cada emulsão para a análise de estabilidade estão apresentadas na Tabela 4.

Foram preparadas quatro emulsões com diferentes valores de HLB. As emulsões foram rotuladas como E (A), E (B), E (C) e E (D), de acordo com os tensoativos relacionados na Tabela 3.

#### 4.2.2.2 Dispersões magnéticas (parafina/monômero/Npm)

As dispersões magnéticas são compostas por todos os reagentes utilizados para o preparo das emulsões (descrito no Item 4.2.2.1), apenas com a diferença da adição das nanopartículas de óxido de ferro na formulação.

Para o preparo dessas dispersões, em um tubo de ensaio foram pesados o glicerol e as nanopartículas previamente modificadas com citrato de sódio. Essa mistura foi submetida à agitação em turrax IKA com haste 8G, por 5 minutos até obter dispersão das nanopartículas de magnetita. As quantidades utilizadas para o preparo da dispersão de magnetita estão apresentadas na Tabela 5.

A parafina líquida e o tensoativo previamente selecionado (Span 80) foram colocados em um frasco Schott de 350mL, o qual foi colocado em agitação mecânica (turrax IKA com haste 15G) para gotear a mistura de glicerina/magnetita. A agitação foi mantida entre 10 e 15 minutos.

Tabela 5: Formulação das dispersões para a polimerização

Reagente	v(mL)	d(g/mL)	W(g)	%
Parafina	200	0,9	180	70
Glicerina	15	1,26	19	7
Span 80	2	0,986	2	2
TDI	45	1,21	54	21
Magnetita	--	--	2	1

Fonte: Produzida pela autora

#### **4.2.3 Estabilidade das dispersões magnéticas (parafina/monômero/magnetita)**

Para que seja possível realizar polimerização, em aplicação de campo magnético alternado, faz-se necessário produzir meio heterogêneo com estabilidade mínima para o tempo de obtenção de produto. Com o objetivo de avaliar a estabilidade das dispersões parafina/glicerol/magnetita foi feito um planejamento experimental completo do tipo  $2^3+0$ , combinando-se três fatores em dois níveis com ponto central em triplicata (PINTO e SCHWAAB, 2011). Os fatores de entrada foram:  $X_1$  - percentuais de citrato de sódio/nanopartícula,  $X_2$  - HLB do tensoativo e  $X_3$  - carga polimerizável. A Tabela 6 apresenta as condições que serão avaliadas no planejamento experimental.

Este plano fatorial foi desenvolvido por 11 experimentos, os quais estão descritos pela matriz apresentada na Tabela 7. Cada experimento corresponde à combinação dos fatores de entrada e seus níveis. Para a modificação das partículas, a concentração de citrato de sódio foi definida entre 0 e 0,6%, por

meio do experimento descrito no Item 4.1.2.2. Com relação a variável HLB, o valor abaixo de 4,3 foi definido a partir dos testes do Item 4.2.2.1. Com relação à carga polimerizável, foi definida a concentração abaixo de 7% por fins práticos, devido a viscosidade máxima para a realização de testes em turbidimetria.

Tabela 6: Fatores de entrada do plano fatorial para estudo da estabilidade de dispersão magnética

Níveis	Fatores		
	Nanopartículas (%) ( $X_1$ )	Tensoativo (HLB) ( $X_2$ )	Carga Polimeriz. ( $X_3$ )
-1	0,06	1,8	3
0	0,12	2,8	5
1	0,18	4,3	7

Fonte: Produzida pela autora

As dispersões foram preparadas de acordo com o descrito no Item 4.2.2.2. Para os experimentos com magnetita/citrato, o processo de modificação foi feito de acordo com o procedimento descrito no Item 4.1.2.2.1. Nesse procedimento, após a síntese da magnetita por co-precipitação, as partículas foram lavadas até pH 7,0. A dispersão resultante é pré-concentrada num volume de aproximadamente 100 mL e vertida a uma solução de citrato de sódio nas concentrações de 0,3 e 0,6%. A mistura foi mantida em agitação mecânica de 200 rpm, no período de 1 hora.

Os tensoativos utilizados foram o Span®80, Span®85 (HLB=1,8) e uma mistura desses materiais. Os dados dos tensoativos estão na Tabela 7 e as composições para o plano fatorial estão mostradas na Tabela 8, respectivamente.

Para a análise estatística do plano fatorial foi usado como dados de resposta as análises de turbidimetria. Nessa análise, o percentual do retroespalhamento (BS) e o índice de desestabilização (TSI) podem ser representados como uma função inversa da estabilidade da dispersão.

Tabela 7: Matriz codificada do plano fatorial de estabilidade da dispersão magnética

Exp.	Nanopartículas (%) ( $X_1$ )	HLB ( $X_2$ )	Carga Polimeriz. %( $X_3$ )
E1	0,18(+)	4,3 (+)	7 (+)
E2	0,18 (+)	4,3 (+)	3 (-)
E3	0,18 (+)	1,8 (-)	7 (+)
E4	0,18 (+)	1,8 (-)	3 (-)
E5	0,6 (-)	4,3 (+)	7 (+)
E6	0,06 (-)	4,3 (+)	3 (-)
E7	0,06 (-)	1,8 (-)	7 (+)
E8	0,06 (-)	1,8 (-)	3 (-)
E9	0,12 (0)	2,8 (0)	5 (0)
E10	0,12 (0)	2,8 (0)	5 (0)
E11	0,12 (0)	2,8 (0)	5 (0)

Fonte: Produzida pela autora

Tabela 8: Composição dos experimentos para o PF estabilidade das dispersões magnéticas

Composição Final Componentes (g)	Condições		
	-1	0	1
Glicerina	0,74	1,23	1,72
TDI	1,58	2,63	3,68
Parafina	66,09	64,72	63,36
Span	1,81	1,78	1,74
Maghemita	0,06	0,12	0,15

### 4.3 SÍNTESE DOS POLÍMEROS E COMPÓSITOS

Nesse trabalho foram sintetizados compósitos poliuretano-magnetita (PU-Mag) pelo aquecimento por indução magnética. Esse método de polimerização é pouco descrito na literatura e inédito para a produção de poliuretano. Por isso, esse estudo pode ser considerado de grande relevância no aspecto tecnológico.

Foram sintetizados materiais análogos como poliuretano puro (PU), poliuretano-magnetita (PU-Mag) por aquecimento em placa (convencional). Esses materiais foram produzidos para fins comparativos, principalmente das características físicas e químicas, em relação aos materiais obtidos por indução magnética.

As reações, por aquecimento convencional ou por aquecimento em indução magnética, foram feitas em meio heterogêneo descritos nos Itens

4.2.2.1 e 4.2.2.2. O primeiro item descreve o preparo das emulsões (sem magnetita) e no segundo item as dispersões (com magnetita). Todas as reações em aquecimento por indução magnética foram feitas com as dispersões contendo magnetita.

### 4.3.1 Materiais e Equipamentos

Os reagentes utilizados para a polimerização em aquecimento convencional e por indução magnética foram:

- Isoparafina líquida comercial (Império das essências);
- Glicerol Padrão analítico (P.A.) – VETEC;
- 2,4 Diisocianato de Tolueno (mistura de isômeros) – Reduc;
- Monooleato de sorbitan (Span<sup>®</sup> 80) – VETEC;
- Álcool etílico 76% - VETEC
- 2-Etil hexanoato de estanho II (Octoato de Estanho) - VETEC
- Magnetita previamente sintetizada (Item 4.1.2.2);

As vidrarias e equipamentos utilizados para a síntese e caracterização dos materiais poliméricos produzidos foram:

- Béqueres de vidro (forma alta F.A.) de 100, 250, 600 e 800mL;
- Proveta de 10 e 50mL;
- Tubos de ensaio de vidro de 25mL;
- Pipetas tipo pauster descartáveis;
- Graal e Pistilo;
- Balança Analítica Marte AY 220;
- Sonicador Unique modelo DES500;
- Turrax T10 IKA modelo S10N com hastes 10G e 8G;
- Turrax Novatécnica Haste dilaceradora de Ø 19 mm;
- Agitador mecânico IKA, haste de agitação de metal âncora, IKA, modelo RW 20.N.;
- Placa de aquecimento IKA modelo placa de aquecimento IKA modelo C-MAG HS7.

### 4.3.2 Metodologia

#### 4.3.2.1 Poliuretano (PU) e Poliuretano-magnetita (Puma) por aquecimento convencional

As partículas de poliuretano são amplamente produzidas por técnicas de polimerização heterogêneas (Mohamed et al., 2014). A polimerização, tal como supracitado, ocorre nas gotas dispersas em uma fase dispersante.

Para esse trabalho, foram preparadas emulsões de fase dispersa polar (glicerol), a contínua apolar (parafina) e o tensoativo previamente selecionado foi o span80. Para a formação de emulsão de relativa estabilidade, foi empregado método de agitação mecânica em alta rotação. As emulsões foram preparadas de acordo com o sistema mais estável, observado no estudo descrito no Item 4.2.3, com e sem nanopartículas de magnetita e catalisador organometálico.

A Tabela 9 mostra as formulações da emulsão (sem magnetita) e a dispersão (com magnetita) que foram utilizadas para a polimerização convencional. Essas quantidades partiram da formulação do experimento E6 descrito no Item 4.2.3, o qual apresentou a menor instabilidade segundo os resultados obtidos em espalhamento de luz (Turbscan).

O sistema heterogêneo (emulsão ou dispersão) foi preparado em um volume de 500 mL, submetido a aquecimento de 80°C, em agitação mecânica de 400 rpm. Ao atingir essa temperatura o monômero 2,4 diisocianato de tolueno (TDI) foi gotejado paulatinamente. Ao fim da adição desse reagente foi adicionado o catalisador organometálico (2- Etil Hexanoato de Estanho II). A reação foi mantida nessas condições até completas 3 horas.

Ao final da reação, foram adicionados 100 mL de álcool etílico 76% a fim de paralisar o processo de polimerização. Com a precipitação das partículas, as mesmas foram separadas e secas em estufa em temperatura de 50°C. O produto final foi macerado com o auxílio de um graal e pistilo para homogeneizar o tamanho das partículas.

A polimerização entre o glicerol e o diisocianato pode ocorrer em diferentes condições. Por isso, a reação de produção do PU foi testada em

quatro temperaturas diferentes: 50, 60, 70 e 80 °C. Essas reações foram feitas com a finalidade de comparar as propriedades químicas e físicas desses materiais.

Tabela 9: Formulação da reação de produção de PU aquecimento convencional

Formulação	PU		PU-MagC	
	% (m/m)	m(g)	% (m/m)	m(g)
Parafina	94	470	94	470
glicerina	1	5	1	5
Span	3	13	3	13
TDI	2	11	2	11
Catal	0	1	0	1
Magnetita	0	0	0	0
M Total	100	500	100	500
	3	17	3	17

Fonte: Produzida pela autora

#### 4.3.2.2 Poliuretano-magnetita (PUMag) por indução magnética

A polimerização por indução foi feita em indutor magnético, De acordo com o que já foi mencionado, o campo magnético produz efeitos em nanopartículas que pode afetar as condições de um meio. Assim, nos experimentos para testes de polimerização, foram utilizadas dispersões com massa polimerizável em proporção mássica de 3% (p.p), com um mínimo de 1% (p/p) de partículas de magnetita.

Para esse estudo, a formulação da dispersão selecionada foi a que apresentou melhor estabilidade, de acordo com o plano fatorial descrito no item 4.2.2.3. Sendo assim, as polimerizações iniciais se basearam na composição do experimento 6 (magnetita pura, sem modificação com citrato, tensoativo span 80 e teor mássico de 3% para a fase polimerizável.

Nos experimentos preliminares, para definir as condições do sistema de polimerização em indução magnética, foi empregado o máximo de corrente do equipamento (751 Ampere) num tempo de 500 segundos. Nesses ensaios a polimerização foi descontrolada e imediata à aplicação da corrente. Assim, na tentativa de avaliar melhor o processo de polimerização, foi retirado o catalisador da formulação.

A Tabela 10 mostra as formulações utilizadas para os ensaios de produção de poliuretano por indução magnética.

Com o objetivo de avaliar o aquecimento em indução magnética e as características do polímero produzido, os percentuais de magnetita em relação à massa polimerizável foram variados em 1, 3 e 5%(p/p).

O processo de polimerização por indução magnética foi feito utilizando massa total de 60g da dispersão magnética. Essa massa é cerca de 40% menor, comparando com a formulação dos sistemas estudados em aquecimento convencional. Essa diminuição da massa da dispersão foi necessária devido à configuração do equipamento que foi selecionada para esses ensaios.

Tabela 10: Formulação para os experimentos de polimerização em indução magnética

Compósitos Formulação	PU-Mag 3% ind*		PU-Mag 9% ind*		PU-Mag 15% ind*	
	% (m/m)	m(g)	%(m/m)	m(g)	%(m/m)	m(g)
Parafina	94,38	66,07	94,33	66,03	94,27	65,99
Span	2,59	1,81	2,58	1,81	2,58	1,81
Glicerina	0,78	0,55	0,78	0,55	0,78	0,55
TDI	2,22	1,55	2,22	1,55	2,22	1,55
Magnetita	0,09	0,06	0,27	0,19	0,45	0,31
Fase polimerizável	3,09	2,16	3,27	2,29	3,45	2,41
Frase não polimerizável	96,97	67,88	96,91	67,84	96,85	67,80

\*PU-Mag x% - Massa polimerizável com x% magnetita

Fonte: Produzida pela autora

O equipamento de indução magnética promove a geração de corrente elétrica em alta frequência - escala de radio frequência (RF) em ordem de grandeza de quilohertz (kHz) – que e ao passar por circuitos condutores direcionados a espiras, produz o campo magnético alternado (Laurent et al. 2011).

O diâmetro da bobina ou espira, por onde passa o “loop” de corrente, influência inversamente no efeito do campo magnético sobre o meio submetido à indução. A bobina selecionada, de diâmetro 6,5cm aproximadamente, foi utilizada para todos os meios de polimerização estudados.

As dispersões foram preparadas pesando-se a glicerina e as partículas de magnetita em um tubo de ensaio de 10 mL. Em um becker de 100 mL foi pesado o Span 80 e adicionado o volume da parafina. A mistura glicerina/magnetita foi homogeneizada e transferida para a parafina sob agitação de 6000rpm em um micro turrax com haste 15 G. A dispersão foi mantida em agitação entre 10 e 15 minutos.

A dispersão no Becker de 100 mL foi colocada na parte interna da bobina do Indutor magnético. O equipamento foi ajustado e acionado para a geração do campo magnético em corrente de 751 A num tempo de 500 s.

Imediatamente após o intervalo de aplicação do campo magnético, a temperatura foi aferida. Em seguida 25 mL de álcool etílico foram adicionados ao meio de polimerização. As partículas foram separadas por precipitação, lavadas 2 vezes com 30 mL de n-heptano. As partículas foram deixadas em estufa a 50°C até secagem completa do solvente.

De acordo com as informações anteriores, as polimerizações por indução magnética foram feitas em tempo de 500 segundos (8,3 minutos), no máximo de corrente elétrica permitida para o equipamento. Porém, fez-se necessário o estudo em corrente e tempo menores, tendo em vista os benefícios associados à economia de energia e tempo. Para esses estudos foi realizado um planejamento experimental fatorial, que permite avaliar estes fatores, em um número reduzido de experimentos, em apreciável margem estatística.

#### 4.3.2.3 Planejamento Fatorial – Avaliação de condições de polimerização por indução magnética

As condições de polimerização em indução podem ser ajustadas, não só no aspecto de composição das dispersões, mas também nos parâmetros aplicados para a geração de campo magnético. De acordo com os princípios teóricos do efeito de indução em fluidos magnéticos (LAURENT et al., 2011), pode-se sugerir que a energia gerada - pelo efeito do campo produzido em diferentes parâmetros, combinada com o tempo de aplicação - influencia efetivamente nas propriedades físicas e químicas do material produzido.

Na produção do poliuretano, a energia fornecida – geralmente na forma de calor - para o meio de polimerização tem efeito catalítico no processo conversão de monômeros, bem como no o aumento do grau de cura das cadeias de poliuretano (O'dian 2004). Dentro desse contexto, a energia gerada, pelas modificações promovidas pelo campo magnético, pode ser melhorada de forma a produzir poliuretano de massa molar e grau de reticulação elevados.

Assim, com o objetivo de aperfeiçoar a produção do poliuretano, foi realizado um estudo estatístico com base em planos experimentais que permitem avaliar os fatores envolvidos no processo de produção de energia ao meio de polimerização. Para isso, foi utilizado um planejamento experimental completo do tipo  $2^3$  com ponto médio em triplicata, somando 11 experimentos. Os fatores estudados foram: (i)  $x_1$  - Corrente elétrica (Ampere); (ii)  $x_2$  - tempo (s) de aplicação do campo magnético e (iii)  $x_3$  - teor de magnetita em relação à fase polimerizável. A Tabela 11 apresenta os fatores em níveis para estudo do sistema.

As proporções mássicas dos reagentes foram as mesmas utilizadas para o teste preliminar de polimerização, descrito no item 4.3.2.2. Essas proporções podem ser observadas na Tabela 10. A fase polimerizável compõe entre 3,09 a 3,45% da massa total da dispersão, incluindo nesse percentual a magnetita.

Tabela 11: Fatores em níveis para plano fatorial de polimerização

Níveis	Fatores		
	Corrente elétrica (A) ( $x_1$ )	Tempo (s) ( $x_2$ )	Teor de magnetita/massa total (%p/p) ( $x_3$ )
-1	351	100	0,09
0	551	300	0,27
1	751	500	0,45

Fonte: Condições elaboradas pela autora por meio de programa computacional *Statistica®* versão 10 *statsoft*

A matriz com os códigos e os parâmetros está apresentada na Tabela 12. As dispersões foram preparadas como descrito no procedimento do item 4.3.2.2. Os polímeros produzidos em cada experimento foram lavados com aproximadamente 30 mL de álcool e foram lavados 2 vezes com 30 mL de n-heptano. Após essa etapa, as partículas de polímeros foram secas em estufa a 50°C até completa evaporação do solvente. Essas partículas secas foram submetidas a análises em FTIR e grau de reticulação.

Os resultados dessas análises podem ser utilizados como dados de entrada para o planejamento fatorial. A partir desse estudo, pode ser estabelecido um modelo empírico, bem como a representação gráfica por uma

superfície de resposta, que é muito útil para o entendimento das tendências do sistema estudado.

Tabela 12: Matriz codificada e condições dos experimentos do planejamento fatorial

Exp.	Corrente (A)( $x_1$ )	Tempo (s)( $x_2$ )	Magnetita (g) ( $x_3$ )	Corrente (A)( $x_1$ )	Tempo (s)( $x_2$ )	Magnetita (g) ( $x_3$ )
1	1	1	1	751	500	0.31
2	1	1	-1	751	500	0.06
3	1	-1	1	751	100	0.31
4	1	-1	-1	751	100	0.06
5	-1	1	1	351	500	0.31
6	-1	1	-1	351	500	0.06
7	-1	-1	1	351	100	0.31
8	-1	-1	-1	351	100	0.06
9	0	0	0	551	300	0.19
10	0	0	0	551	300	0.19
11	0	0	0	551	300	0.19

Fonte: Condições elaboradas pela autora por meio de programa computacional *Statistica*® versão 10 *statsoft*

Para esse fim, os dados de FTIR foram interpretados, sendo possível determinar a banda de intensidade relacionada às vibrações características do grupo NCO típicas de Diisocianato. O cálculo da área dessa banda pôde ser inferido ao grau de conversão do monômero diisocianato, sugerindo assim, maior grau de conversão dos monômeros.

O grau de reticulação foi outro tipo de resultado empregado para análise estatística. Quanto maior o grau de reticulação, maior o numero de cadeias reticuladas, maior o grau de cura no sistema estudado.

Os resultados foram usados para construir uma tabela anova (análise de variância) e a superfície de respostas com o auxílio de programa computacional (*Statistica*® marca *statsoft*).

#### 4.4 MÉTODOS DE ANÁLISE E CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS MATERIAIS

##### 4.4.1 Equipamentos e vidrarias

Os equipamentos utilizados para analisar os materiais produzidos a fim de promover as caracterizações químicas e físicas foram:

- Analisador térmico, modelo STA 6000, da Perkin – Elmer;
- Analisador térmico TA Instruments, TGA Q500 V20. 10 Build 36;
- Balança Analítica Marte AY 220;
- Difração de Raios X – Ultima IV;
- Eletroimã para sistema de medida de força magnética;
- Espectrômetro no infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR) - Varian, modelo 3100 FTIR Excalibur Series;
- Espalhamento de Luz Turbidímetro - Turbiscan® LAB instrument Ladeq/COPPE;
- Espalhamento de Luz Zetasizer® Nana ZS – Malvern LMCP/IMA;
- Gaussímetro Gaussmeter TEMPT-HALL-02;
- Indutor magnético - Ambrell EASYHEAT machine model LI;
- Manta de aquecimento Ika para balões volumétricos de 500mL;
- Microscópio óptico BEL PHOTONICS Telecâmera DV1300;
- Microscópio óptico (MO), Olympus, BX50 Ladeq/COPPE;
- Microscópio Eletrônico de varredura (SEM) - Tabletop marca Hitachi modelo TM3000 – CETEM;
- Microscópio Eletrônico de transmissão - Tecnai 12 D1071 Twin;
- Termômetro digital com termopar - Salgas 6801II;
- Voltímetro ICEL Manaus PS4100.

As vidrarias e acessórios utilizados para as análises do grau de reticulação e do teste de controle de vazão de fluido oleoso foram:

- Béquer de vidro de 100 e 250 mL;
- Coluna de vidro borossilicato volume 785cm<sup>3</sup> (Dm= 2,5cm e H=40cm);
- Extrator soxhlet;
- Condensador de refluxo para Extrator soxhlet;
- Balão de fundo redondo de uma boca 250mL;
- Panelinha de alumina para análise térmica, da Perkin – Elmer.
- Grid de cobre e filme de carbono 300 mesh (EMS) para microscópio eletrônico de transmissão.

## 4.4.2 Metodologia das técnicas de caracterização

### 4.4.2.1 Análise térmica

As amostras de polímero, amostras secas de compósitos PUMag e magnetita foram analisadas em analisador térmico TGA Q500 V20. 10 Build 36. A faixa utilizada foi de 25 até 700°C com taxa de aquecimento 10°C/min e isoterma em 700°C por 1 minuto. A atmosfera foi inertizada por fluxo de nitrogênio de 40 mL/min e o tempo de resfriamento foi de 15 minutos. As amostras foram colocadas em uma panelinha de platina (específica para tga) em massas de aproximadamente 20mg.

Quanto às amostras de dispersão de magnetita, o analisador térmico utilizado foi o STA 6000, da Perkin – Elmer. Para essa análise, um volume de 30 µL de dispersão contendo as partículas foi colocado na panelinha de platina. Em seguida, a amostra foi submetida a uma programação de aquecimento de 30 a 250 °C, numa taxa de aquecimento de 5°C/min. O fluxo de nitrogênio para atmosfera inerte foi de aproximadamente 19 mL/min.

O tratamento dos dados foi feito com o auxílio de um programa específico para a construção de gráficos experimentais, o *origin Pro®* versão 8.0. A partir dos gráficos de temperatura e percentual de perda de massa foi possível determinar os eventos de degradação térmica dos materiais. A temperatura inicial, de cada evento de degradação, pôde ser determinada no ponto de interseção entre a linha base da região sem perda de massa extrapolada e a tangente da curva passando pela temperatura máxima de degradação. Essa temperatura pôde ser identificada a partir da curva derivada  $(dm/dT) \times T$ , na qual o pico define a temperatura máxima de degradação.

O teor de cinzas é o percentual residual determinado após o aquecimento até a temperatura máxima determinada. Essa medida pode ser relacionada à massa de partículas inorgânicas presentes no material analisado.

As amostras caracterizadas apenas por termogravimetria (tga) foram:

- Magnetita seca em estufa;
- Magnetita liofilizada;
- Magnetitas modificadas por 0,5, 1,5 e 15% de citrato de sódio;

- Magnetitas sólidas obtidas no plano fatorial;
- Dispersões de magnetita obtidas no plano fatorial;

Para as análises em tga/DSC combinados, as amostras analisadas foram:

- Poliuretano puro convencional (PU);
- Poliuretano- 3% magnetita convencional (PU-MagC)
- Poliuretano – 3% magnetita por indução magnética (PU-Mag3I)
- Amostras de Poliuretano - Magnetita produzidas no plano fatorial para análise de condições da polimerização via indução magnética (PU-Mag E1 à PU-Mag E11);

#### 4.4.2.2 Difração de Raios-X

As análises de DRX foram feitas para investigar as características físicas das amostras e identificar presença de planos cristalinos. As características que podem ser identificadas são a cristalinidade de materiais orgânicos e/ou inorgânicos, o tamanho dos cristalitos e o tipo de cristais presentes em uma amostra.

Nesse trabalho, os principais objetivos de realizar esse estudo foram: (i) identificar os planos cristalinos típicos dos materiais produzidos (magnetita, PU e PU – Mag); (ii) avaliar o efeito da adição de citrato de sódio no tamanho dos cristalitos e no perfil cristalográfico das partículas e (iii) estudar as características físicas do PU puro, PU-magC e PU-MagI para fins comparativos entre os sistemas de polimerização.

Para essa análise foi utilizado o equipamento difratômetro de raios X – DRX Modelo Ultima IV Marca Rigaku. A fonte de radiação é de voltagem de 40KV por corrente de 20 mA. O alvo do equipamento é placa de cobre, produzindo radiação  $\text{CuK}\alpha$  com comprimento de onda de 0,154 nm. A varredura foi feita em ângulo  $2\theta$ , variando entre 10 e 80° em tempo fixo (FT), sob passo de 0,05°/min.

Os dados obtidos foram tratados em uma planilha eletrônica (normalização de pontos). Em seguida os pontos foram analisados em programa específico, o Fityk® (obtido gratuitamente em: <http://www.unipress.waw.pl/fityk>), no qual foi feito a deconvolução para análise

das áreas correspondentes a fase amorfa e a fase cristalina. Nesse programa também foi possível ajustar eventual fluorescência em amostras com magnetita. Após esses ajustes, os pontos foram aplicados em programa para construção de gráficos, o Origin® Pro versão 8.0.

O tamanho de cristalito ( $L_c$ ) foi calculado usando a equação de Scherrer (Equação 2):

$$L_c = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad \text{Equação 2}$$

Onde,  $L_c$  é o tamanho do cristalito,  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura a meia altura e  $\theta$  o ângulo.

Para determinação do espaçamento interplanar entre as células unitárias, foi utilizada a equação descrita por Bragg,

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $n$  é a ordem de difração (para células ortorrômbicas é 1),  $d_{hkl}$  é o espaço interplanar e  $\theta$  é o ângulo de difração para a célula em análise.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) foi estimado segundo a Equação 4:

$$\%C = (\sum A_{\text{cristalina}} * 100) / \sum A_{\text{cristalina}} + \sum A_{\text{amorfa}} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,  $\sum A_{\text{cristalina}}$  é o somatório da área dos picos dos cristais da (área cristalina da maghemita) e  $\sum A_{\text{amorfa}}$  é o somatório da área referente aos halos amorfos.

A identificação estrutural dos materiais foi possível por meio da construção dos difratogramas padrão, por meio da modelagem de estruturas cristalinas, utilizando o programa Vesta®. Esse recurso conta com um banco de dados, construídos por estudos experimentais, divulgados no site “Crystallography open database” no endereço eletrônico

<http://www.crystallography.net/cod/index.php>. Esse site armazena um acervo de domínio público de estruturas, aberto a consultas na internet. Uma das estruturas cristalinas padrão possível de ser encontrada nesse site foi da magnetita.

As amostras caracterizadas em difração de raios X foram:

- Magnetita seca em estufa;
- Magnetita liofilizada;
- Magnetitas modificadas por 0,5, 1,5 e 15% de citrato de sódio;
- Magnetitas sólidas obtidas no plano fatorial;
- Poliuretano puro convencional (PU);
- Poliuretano- 3% magnetita convencional (PU-MagC)
- Poliuretano – 3% magnetita por indução magnética (PU-Mag3I)
- Amostras de Poliuretano - Magnetita produzidas no plano fatorial para análise de condições da polimerização via indução magnética (PU-Mag E1 à PU-Mag E11);

#### 4.4.2.3 Espectrômetro no infravermelho pela transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR são empregadas para o estudo das características químicas de materiais. Os grupamentos químicos identificados - grupos funcionais ou conjunto de átomos presentes na amostra - interagem com uma radiação incidente ( $I_0$ ). Após essa interação, parte dessa energia é absorvida ou transmitida, promovendo a mudança de nível de energia rotacional ou vibracional. Por isso é possível quantizar essa energia em intensidade, numa frequência específica, sendo possível identificar o tipo de grupamento químico. A radiação incidente ( $I$ ), após interação com a amostra é detectada, e interpretada em forma de bandas de radiação em faixas de frequência discretas (Silverstein 2007).

Assim, nesse trabalho, a aplicação dessa técnica foi por causa de alguns objetivos: (i) identificar bandas de intensidade de radiação, em frequência ( $\text{cm}^{-1}$ ) específica relacionadas a movimentações (vibracionais ou rotacionais) típicas dos grupamentos químicos presentes nos materiais produzidos; (ii) avaliar e quantificar o aparecimento e/ou o desaparecimento de

bandas, indicando modificações ou formação de estruturas químicas e (iii) comparar as intensidades das bandas para definir as melhores condições de preparo de cada material estudado.

A análise foi realizada no espectrômetro Frontier FTIR/FIR, número de série 98737, com acessório ATR. O equipamento possui programação computacional para transformada de Fourier. As condições da análise foram: faixa de comprimento de onda de 599 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 60 varreduras, resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e em atmosfera inerte e temperatura ambiente.

As amostras de magnetita, PU e PU-Mag foram secas e selecionadas por peneiras de aço inoxidável, de 60, 80, 100 e 200 mesh de abertura de poros, a fim de obter partículas de tamanho homogêneo. As partículas selecionadas foram as que ficaram retidas na peneira de 100 meshes, de tamanhos médios de 147  $\mu\text{m}$ . Os resultados serão representados em gráficos elaborados a partir do programa Origin® versão 8.0.

Essa análise foi utilizada como dados de saída para o planejamento fatorial que avaliou as condições de polimerização em indução magnética. Para que seja possível associar a resposta do FTIR ao desempenho da polimerização, uma banda de absorção foi selecionada. Entre as bandas típicas do Poliuretano, a redução da intensidade da banda referente ao grupamento diisocianato (NCO), em trono de 2277 e 2292  $\text{cm}^{-1}$  (Tabela Ap K), pode ser associado à conversão de monômeros TDI em poliuretano.

Assim, para estimar o potencial de conversão de monômeros no meio reacional, foi determinado o índice de intensidade do diisocianato ( $I_{\text{NCO}}$ ). Para isso, foi utilizada uma ferramenta matemática onde o índice de intensidade é representado por um número relativo à intensidade da banda de absorção, referente à presença do grupamento diisocianato NCO (2277-2292  $\text{cm}^{-1}$ ). O cálculo foi feito com base na equação

$$I_{\text{NCO}} = (A_{\text{NCO}}/A_{\text{ref}}) / (A_1/A_{\text{ref}})$$

*Equação 5*

Onde,  $A_1$  é a área de uma banda fixa, previamente selecionada,  $A_{\text{ref}}$  é a área de uma banda de referência e  $A_{\text{NCO}}$  é a área da banda referente aos grupos reativos de diisocianato. Essa análise foi utilizada para comparar os

espectros dos materiais obtidos em polimerização convencional em temperaturas de 60, 70 e 80°C.

As amostras estudadas para identificação das bandas em comprimento de onda específicas para os grupamentos químicos foram:

- Magnetita seca em estufa;
- Magnetita liofilizada;
- Magnetitas modificadas por 0,5, 1,5 e 15% de citrato de sódio;
- Poliuretano puro convencional (PU);
- Poliuretano- 3% magnetita convencional (PU-MagC)
- Poliuretano – 3% magnetita por indução magnética (PU-Mag3I)
- Amostras de compósito Poliuretano/Magnetita (PUMag) produzidas no plano fatorial para análise de condições da polimerização via indução magnética (PU-Mag E1 à PU-Mag E11).

#### 4.4.2.4 Espalhamento de Luz - Turbidimetria

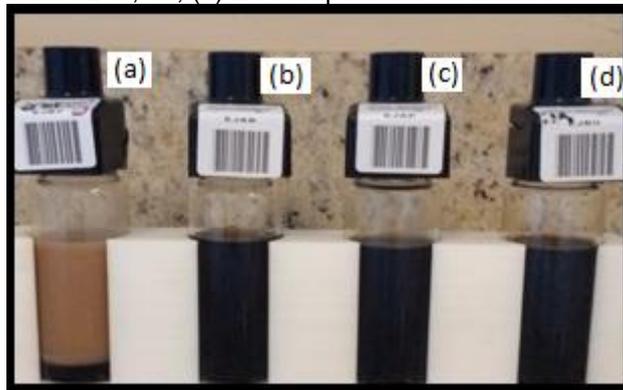
Os ensaios para análise de estabilidade das dispersões magnéticas foram feitos por método de turbidimetria. Esse método baseia-se no espalhamento de luz em baixo ângulo a partir da interação da luz com as partículas em dispersão (Olsen, 1990).

No geral, dispersões ao longo do tempo, perdem suas características iniciais em função de alguns fenômenos, tais como: coalescência ou floculação, sedimentação e flotação (creaming). Em análise por turbidimetria, após o progresso desses fenômenos, a interação do feixe de luz incidente com a amostra gera uma resposta específica para cada perfil originado desses fenômenos.

As dispersões usadas para a polimerização convencional e por indução magnética foram avaliadas por essa análise. A turbidez das dispersões foram medidas em função do tempo. Para a realização da análise de turbidimetria, as dispersões foram colocadas em cubetas específicas para o equipamento Turbiscan® LAB instrument, como pode ser visto na Figura 11. As cubetas mostradas na Figura 11 (a), a dispersão foi testada a uma temperatura de 50°C, na Figura 11 (b), (c) e (d), estão mostradas as cubetas com as

dispersões analisadas em temperatura de 32°C em tempos de 30, 60 e 240 minutos.

Figura 11: Frascos padrões para turbscan com dispersões magnéticas: (a) E1 Temperatura da análise em 50°C; (b) E1 Temperatura da análise em 32°C, 30 minutos; (c) E1 Temperatura da análise em 32°C, 1h; (d) E1 Temperatura da análise em 32°C, 3h



Fonte: Imagem produzida pela autora

O feixe de luz é direcionado na célula, em uma posição conhecida. A emulsão inicial, preparada pouco antes do início do experimento, apresenta certa homogeneidade devido a boa distribuição das gotas ou partículas no volume dentro da cubeta. As partículas da dispersão de tamanhos maiores decantam mais rápido do que os menores. Esse processo provoca o aumento na intensidade do feixe transmitido (que atravessa a célula) proporcionalmente a luz projetada após a interação com as partículas da dispersão.

As análises no equipamento foram feitas em temperatura  $30,4 \pm 1,6^\circ\text{C}$ , em 16 scans, no tempo mínimo de 270 minutos. Os dados obtidos em cada análise são variação de percentual de transmitância ( $\Delta T \%$ ) e percentual de retroespalhamento ( $\Delta BS \%$ ).

Com a proposta de definir as melhores formulações para o processo de polimerização, as dispersões magnéticas foram analisadas pelo método de turbidimetria. Os dados obtidos nessa análise foram utilizados no planejamento fatorial empregado para determinar a dispersão de maior estabilidade, correlacionando-os aos fatores envolvidos no preparo das dispersões. As amostras analisadas foram às dispersões magnéticas que foram descritas no item 4.2.2.3.

#### 4.4.2.5 Espalhamento de Luz – Nanosizer

A análise de espalhamento de luz dinâmico foi feita no equipamento zetasizer nano series da Malvern Instruments, modelo ranger nano ZS. O procedimento analítico foi feito diluindo-se 20µm da dispersão, contendo as partículas de magnetita, em 1 mL de água deionizada. A diluição foi feita na cubeta de quartzu, específica para análises de espalhamento de luz. A cubeta foi inserida no equipamento em temperatura ambiente (~25°C), nessas condições foram feitas leituras em triplicata para cada dispersão.

As dispersões de magnetita, preparadas no plano fatorial para o estudo do melhor sistema de estabilização de óxido de ferro, foram analisadas por técnica de espalhamento de luz dinâmico. Foram realizadas análises dos 11 experimentos, pelas quais foi possível determinar a distribuição do tamanho das partículas.

#### 4.4.2.6 Força magnética

O teste de força magnética é uma das técnicas analíticas que auxiliam na avaliação do potencial magnético dos materiais. Essa técnica consiste na aplicação de corrente elétrica em um eletroímã, para a formação de campo magnético. O aumento do campo magnético (Gauss) é proporcional ao aumento da corrente elétrica (A) que promove diferença no comportamento das partículas magnetizáveis (LOPES; SOUZA JR; OLIVEIRA, 2010a; SOUZA JR et al., 2010).

O objetivo dessa análise foi medir a variação de massa de uma amostra submetida a um campo magnético em diferentes intensidades. Para isso, foi utilizado o aparato experimental constituído por uma balança analítica, o eletroímã conectado à um voltímetro e um amperímetro. A amostra é colocada no porta amostra de teflon e o conjunto é colocado na balança, posicionado de forma a garantir o contato com o campo magnético. A Figura 12 mostra o aparato de análise de força magnética.

O eletroímã é estruturado em um suporte para ajuste de seu posicionamento. Essa configuração é utilizada para que a amostra fique próxima e centralizada em relação às linhas do campo magnético, formadas pela corrente variável. A amostra é colocada a uma distância aproximada de

5,5 ± 0,2 mm do eletroímã. Em relação ao posicionamento centralizado, o ajuste deve ser feito de forma a promover menos interferência possível na leitura de variação de massa.

No experimento de determinação da força magnética, faz-se necessário realizar a calibração do sistema. Para isso, um gaussímetro foi conectado ao porta amostra vazio. A corrente foi aumentada no voltímetro em faixa de 0,05 a 0,9 A em intervalos de 0,05 A. Os valores de campo magnético (em Gauss) foram registrados em variação crescente e decrescente de corrente elétrica.

Feita a calibração, pode ser realizado o teste com as amostras. Para isso, o porta amostra é colocado vazio na balança, na qual a massa é zerada. O porta amostra é colocado novamente, carregado com o analito, para registro da massa inicial ( $m_0$ ). O valor de massa é novamente gerado, para início da variação na mesma faixa de corrente elétrica (A). Em cada corrente aplicada ao eletroímã, em campo magnético de diferentes intensidades, o valor de massa é registrado ( $m_f$ ).

Para calcular o potencial magnético das amostras, foi feita uma correlação da força magnética com a força peso. Por meio desse método, os valores de magnitude da força magnética foram obtidos a partir da equação expressa pela 2ª Lei de Newton (Equação 4):

$$F_m = \Delta m \times g$$

*Equação 6*

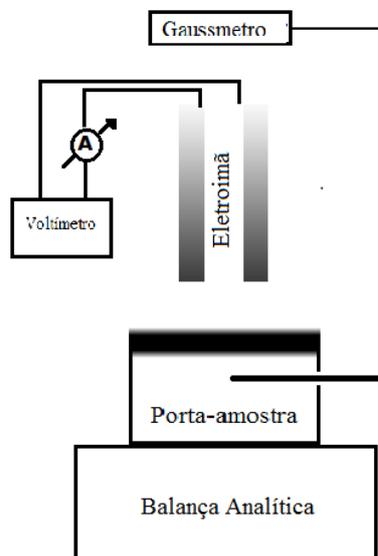
Onde  $F_m$  é a força magnética;  $\Delta m$  é a variação de massa ( $m_f - m_0$ ) em gramas, na presença do campo magnético,  $g$  se refere à aceleração da gravidade (9,8 m.s<sup>-2</sup>).

As amostras estudadas quanto ao potencial magnético foram:

- Magnetita seca em estufa;
- Magnetita liofilizada;
- Magnetitas modificadas por 0,5, 1,5 e 15% de citrato de sódio;
- Poliuretano puro convencional (PU);
- Poliuretano - 3% magnetita convencional (PU-MagC)

- Poliuretano - 3% magnetita por indução magnética (PU-Mag1I, PU-Mag3I, PU-Mag5I).

Figura 12: Arranjo experimental desenvolvido para a determinação da força magnética (SOUZA et. al., 2010e)



#### 4.4.2.7 Grau de reticulação

O grau de reticulação, em teoria, é um ponto em que houve a formação de ligações cruzadas entre as cadeias de polímero e/ou nas ramificações (ODIAN, 2004). Nessa condição, as cadeias poliméricas estão dispostas em forma de redes tridimensionais. Por isso, esses materiais apresentam resistência à degradação em solventes ou em temperaturas elevadas.

Nesse trabalho, o teste de grau de reticulação consistiu na determinação da massa final de um material, após processo de extração em solvente. Os materiais analisados foram submetidos ao fluxo de solvente a quente, e posterior medida de massa.

A massa inicial do material consiste na fração reticulada, não reticulado e resíduos. Assim, a massa final pode ser relacionada ao percentual reticulado do material. Isso porque, após o processo de extração e evaporação, o material não extraído corresponde a estruturas fortemente ligadas, formando redes de macromoléculas.

O aparato para o de grau de reticulação é composto pelas vidrarias comumente utilizadas para extração por refluxo de solvente (balão de fundo redondo de 250 mL, extrator de Soxhlet e condensador). A Figura 13 ilustra o sistema utilizado para esse teste.

No experimento, foi preparada uma mistura equimolar de tolueno, n-heptano e ciclohexano (solventes em padrão analítico). Essa escolha baseou-se em obter mistura similar ao querosene, que é o solvente mais indicado a testar o grau de reticulação de amostras termorrígidas reticuladas.

As amostras de poliuretano foram pesadas, reservadas em envelopes de papel de filtro e colocadas no extrator de soxhlet. A mistura de solvente foi colocada no balão de fundo redondo e foi submetida a aquecimento para refluxo constante, passando pelos papeis contendo amostra. Nessas condições, o refluxo foi mantido por 72h.

Figura 13: Aparato de extração por solvente utilizado para teste de grau de reticulação composto por: (A) Condensador para soxhlet; (B) Extrator soxhlet; (C) balão de fundo redondo.



Fonte: Imagem produzida e elaborada pela autora

Os cálculos de grau de reticulação foram feitos pela diferença de massa. Considerando que a amostra antes do processo de extração é composta pelas frações do material reticulado/não reticulado. Após o processo de extração, a amostra tende a perder a fração não reticulada. Por isso, a massa final é composta pela fração reticulada expressa em percentual.

As amostras analisadas por esse sistema foram:

- Poliuretano puro convencional (PU);
- Poliuretano - 3% magnetita convencional (PU-MagC)
- Poliuretano - 3% magnetita por indução magnética (PU-Mag3I)
- Amostras de Poliuretano - Magnetita produzidas no plano fatorial para análise de condições da polimerização via indução magnética (PU-Mag E1 à PU-Mag E11).

#### 4.4.2.8 Indução Magnética

O equipamento de indução magnética tem como função produzir um campo magnético alternado, com o objetivo de promover modificações físicas em fluidos magnéticos. Como já foi descrito anteriormente, partículas magnéticas, ao serem submetidas em um campo magnético, sofrem movimentações que podem ser convertidas em energia térmica para as vizinhanças.

O campo magnético alternado é gerado pela passagem da corrente elétrica em dois sentidos (ida e volta) em elevada frequência. A Figura 6 mostra os componentes do equipamento de indução magnética. Esse equipamento é constituído por um gerador de corrente elétrica (Figura 6 (a)), que passa por um conjunto de circuitos (TAP) (Figura 6 (b)), conectados a uma bobina de espiras (Figura 6 (c)). Para medir a modificação da temperatura no interior do sistema, foi utilizado um termômetro digital com termopar (Figura 6 (d)). O sistema de resfriamento é feito por um cooler (Figura 6 (e)), conectado ao circuito por onde passa a corrente elétrica em alta frequência.

O equipamento utilizado foi de marca Easyheat L1 modelo 8310. Como pode ser visto no visor digital do gerador de corrente elétrica (Figura 14 (a)), alguns parâmetros de funcionamento podem ser selecionados, tais como: o tempo (s) e a corrente elétrica (A). A intensidade do campo magnético dependerá dessas condições pré-estabelecidas.

A frequência depende do número de espiras e do raio da bobina. Quanto maior o raio, menor será a frequência. Essa medida será maior em bobinas com maior número de espiras. Outro parâmetro que afeta a frequência é o caminho percorrido pela corrente elétrica no circuito interior do gerador.

Apesar da possibilidade de ajustar a frequência, para esse trabalho não foi relevante modificar esse parâmetro. Por isso, foi selecionado a bobina composta por 4 espirais de diâmetro 6,50 cm. A frequência gerada nesse arranjo do equipamento foi entre 220 a 232 kHz.

Nesse trabalho, o equipamento de indução magnética foi utilizado principalmente para promover a polimerização em meios heterogêneos (dispersões de monômeros e nanopartículas de óxido de ferro). Além disso, foram feitos testes de potencial de aquecimento de dispersões de magnetita a fim de definir o padrão de aquecimento em relação à forma de preparo e concentração.

Figura 14: Equipamento de indução magnética. (a) Gerador de corrente elétrica; (b) termômetro digital com termopar; (c) caixa de circuitos para passagem de corrente; (d) - Bobina com 4 espiras e (e) Cooler



Fonte: Imagem produzida e elaborada pela autora

O procedimento de polimerização está descrito no item 4.3.2.2. Entretanto, para definir as melhores condições desse sistema, foram feitas análises preliminares para avaliar o efeito do campo magnético na mudança de temperatura em diferentes composições de dispersões.

Os ensaios de aquecimento foram feitos ajustando as correntes (100 a 751 Amperes (A)) e o tempo (100 a 500 segundos (s)). Os parâmetros medidos foram: (i) temperatura inicial ( $T_0$ ) (antes do ciclo de indução); (b) temperatura

final ( $T_f$ ) (após ciclo de indução); (c) potência (W) e (d) frequência (kHz). Para os ensaios de definição de faixa de concentração da magnetita, foi fixado o tempo em 100 segundos. Já a corrente foi variada em 100, 200, 400, 500, 700 e 751 Ampere.

Para avaliar o aquecimento via indução magnética, foram preparadas as dispersões parafina/glicerina com magnetita. O teor mássico da nanopartícula foi de 1, 3 e 5 % (p.p) em relação à massa de glicerina. Para isso, a glicerina e a magnetita foram pesadas e homogeneizadas em micro turrax com haste 8G. Essa mistura foi gotejada em parafina e submetida à agitação em micro turrax com haste 15G, no intervalo de 5-10 minutos.

As dispersões em um becker, envolto por uma manta de lã de vidro isolante, foram colocadas no centro da bobina, onde foi realizada a medição de temperatura inicial ( $T_0$ ). O cooler foi acionado e em seguida a corrente elétrica alternada foi ligada. Após o tempo pré-determinado, o sistema é desligado para a medição da temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

As amostras de nanopartículas de óxido de ferro analisadas foram as dispersões de magnetita dos ensaios descritos no item 4.1.2.2 e as dispersões de magnetita dos ensaios do plano fatorial. As análises foram feitas com e sem a filtração em peneira de acetato. Nesses testes as condições do sistema de indução magnética foram em 751 A num tempo de 500 s. Esses parâmetros foram selecionados devido à baixa concentração de magnetita nas amostras filtradas.

As amostras de dispersões parafina/monômeros também foram analisadas quanto ao aquecimento em indução magnética. Esses ensaios foram feitos para definir as condições de aquecimento variando a corrente em tempo fixo (100 s). Nesse estudo foi avaliada a faixa de concentração de magnetita, em sistema heterogêneo parafina/glicerina, no qual foi determinado experimentalmente aquecimento mínimo de  $40^{\circ}\text{C}$ . As concentrações de magnetita foram de 1, 3 e 5% em relação à massa de glicerina. Nessas dispersões não foram colocados o TDI para não ocorrer polimerização.

As polimerizações foram feitas em indução magnética para as reações preliminares. As dispersões parafina/monômeros utilizadas continham as proporções mássicas de magnetita em relação à glicerina variando de 1, 3 e 5%(p/p).

Outros sistemas submetidos ao processo de polimerização por indução magnética foram as dispersões do plano fatorial. Esse plano fatorial foi aplicado a fim de definir as condições de produção de poliuretano com as seguintes propriedades: (i) grau de reticulação elevado (massa final pelo menos 80% da massa inicial) e (ii) menor concentração de TDI no final do processo.

A indução magnética foi aplicada para a produção de polímero em coluna porosa à pressão ambiental para os testes de redução de vazão de fluidos.

#### 4.4.2.9 Magnetometria

A magnetometria é uma técnica que avalia o potencial magnético de um material. Uma amostra com propriedades magnéticas é colocada em um campo magnético ( $H$ ) uniforme, inicialmente nulo ( $H=0$ ), aumentando gradativamente a intensidade. O comportamento magnético sofre alteração nessas condições, sendo possível identificar propriedades características para cada tipo de material (WATARAI et. al., 2018).

Quando uma amostra é colocada em campo nulo ( $H=0$ ), ocorre a desmagnetização onde o valor de magnetização é nulo ( $\delta=0$ ). Ao passo que o campo  $H$  é aumentado, ocorre o alinhamento e o incremento do vetor momento magnético ( $\mu$ ). Consequentemente ocorre o aumento da magnetização, até atingir valor constante que é denominada de magnetização saturada ( $\delta_s$ ) (LICHTENŠTEJN et. al., 2008).

A magnetização saturada é um parâmetro físico no qual a maioria (ou todos) os momentos magnéticos do material estão alinhados em direção ao campo magnético ( $H$ ). Nessa saturação magnética, a medida que  $H$  é reduzido até o valor nulo, o material tende a apresentar um valor de magnetização residual ou remanente ( $\delta_r$ ). Esse comportamento é característico de materiais Ferri ou ferromagnéticos (SKOMSKI, 2008).

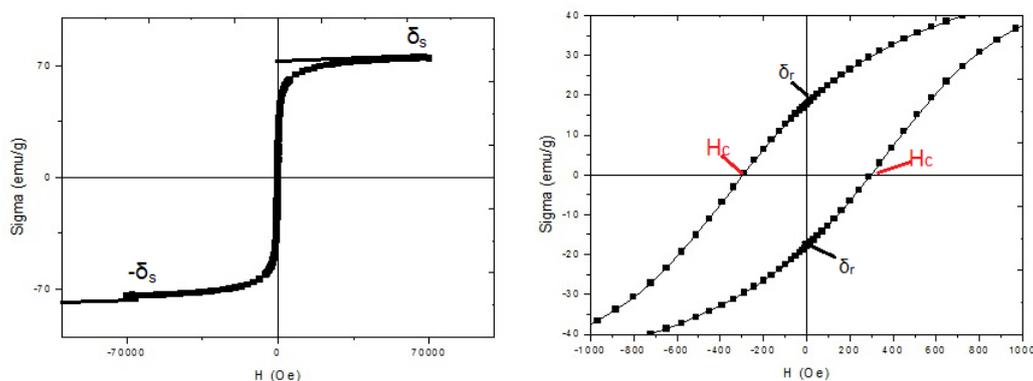
O campo coercitivo ( $H_c$ ) é mais um parâmetro de elevada importância para avaliação do comportamento magnético. Ao promover a inversão da direção do campo magnético, a magnetização do material atinge o zero e o campo nesse ponto é o campo coercitivo. O campo na direção oposta continua

sendo gradativamente aumentado, até atingir a magnetização saturada mínima ( $\delta_s$  ou  $M_s$ ).

A magnetização saturada ( $\delta_s$ ), magnetização remanente ( $\delta_r$  ou  $M_r$ ) e o campo coercitivo ( $H_c$ ) são os parâmetros críticos e de maior relevância para o estudo de materiais magnéticos. Na análise em magnetometria, são feitas varredura de ampla faixa de campo magnético em unidade de medida Oersteds (Oe), nas quais o momento magnético ( $\mu$ ) em emu/g é medido. A Figura 15 mostra um exemplo de curva de histerese e a identificação dos parâmetros críticos (SKOMSKI, 2008).

No experimento, as medidas foram feitas em magnetômetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), marca Quantum Design Inc e modelo MPMS3. O campo magnético aplicado variou de 0 a 70 kOe em duas temperaturas de 5 e 300 K.

Figura 15: Curva de histerese de materiais ferromagnéticos a partir de dados experimentais. (a) Curva com indicação da magnetização saturada ( $\delta_s$ ) e (b) Ampliação da região de campo  $H=0$  com indicação de Campo Coercitivo ( $H_c$ ) e magnetização remanente ( $\delta_r$ )



Fonte: Graficos elaborados pela autora

O preparo da amostra é relativamente simples. A magnetita foi acondicionada em um porta amostra específico, após liofilização e pesagem em balança de precisão. O porta amostra não deve apresentar sinal magnético.

As amostras analisadas foram a magnetita pura e os sistemas de menor e maior teor de citrato de sódio (CitNa), preparados nas condições mais severas de processo de modificação (600rpm de agitação por 5 h). Além disso, foi analisado o material produzido em agitação mecânica mínima para avaliar o efeito dessa variável nas propriedades magnéticas.

#### 4.4.2.10 Microscopia óptica

A análise em microscopia óptica teve como principal objetivo realizar análise da superfície e da morfologia microestrutural (forma e distribuição de tamanho de partículas). Em emulsões e dispersões esse estudo apresenta grande relevância para avaliar o formato e a distribuição de tamanho das gotas e das partículas, bem como na realização de análise de estabilidade.

O instrumento utilizado foi da marca Axiovert 40 MAT, com câmeras de ampliações 5, 10, 20, 50 ou 100x. As imagens foram captadas por câmera digital AxioCam MRc de 1,4 megapixels, ambas da marca Carl Zeiss. As imagens obtidas foram processadas e analisadas por software Axiovision, versão 4.8.1, também da marca Carl Zeiss.

As emulsões contendo parafina/glicerina/tensoativo foram analisadas em campo claro e luz transmitida, com ampliações de 25 e 50 vezes. Por essa metodologia foi possível visualizar as fases da emulsão, apesar dessas amostras não apresentarem grande contraste entre as fases. O objetivo da análise dessas amostras foi identificar as fases presentes nas amostras, determinar o tamanho das gotas formadas num intervalo de tempo pré-definido (10, 30 e 60 min e 1 semana). Esse estudo foi empregado para definir a emulsão menos instável, viabilizando o processo de polimerização.

Para a análise da partícula de magnetita (seca ou dispersões) foram selecionadas as ampliações de 25 e de 50x. A metodologia escolhida foi em luz transmitida e em campo claro (filtro claro), uma vez que nas análises preliminares foi possível verificar o contraste entre as fases. O estudo dessas amostras em microscopia teve como objetivo determinar o tamanho dos aglomerados para definir o procedimento que apresenta a menor aglomeração.

As análises foram feitas colocando-se, uma gota de emulsão ou dispersão, ou uma pequena quantidade das partículas secas, sobre uma lâmina de vidro a qual foi posicionada em um suporte sobre as câmeras de aumento. A câmera foi posicionada na ampliação de 25 vezes ou 50 vezes, o ajuste de focalização foi feito manualmente. Obtendo-se boa visualização da imagem em tempo real, a imagem foi captada com auxílio do software Axiovision.

As imagens foram tratadas no programa citados. Foram feitas marcações do diâmetro das gotas, partículas ou aglomerados identificados nas imagens. Esses dados foram utilizados para realizar o cálculo da distribuição do tamanho das partículas. Para análise dos dados, será utilizado software Image J® de boa qualidade de tratamento de imagens, e o software origin® foi utilizado para a construção dos dados e construção da gaussiana que descreve a distribuição do tamanho das partículas.

As amostras de magnetita analisadas em microscópio óptico foram:

- Magnetita seca em estufa;
- Magnetita liofilizada;
- Magnetita dispersa em glicerina;
- Magnetita estabilizada em citrato de sódio.

Para os estudos de estabilidade de dispersões, as amostras analisadas foram:

- Emulsões parafina/glicerina/tensoativo (Item 4.2.2.1);
- Dispersões parafina/glicerina/magnetita (Item 4.2.2.2).

Para o estudo da morfologia e do tamanho das partículas de polímeros, produzidos por indução magnética, foram analisadas as amostras produzidas no item 4.3.2.3. Amostras de poliuretano produzidas pelo sistema convencional também foram estudadas com o objetivo de realizar comparações com os materiais produzidos por indução magnética.

#### 4.4.2.11 Microscopia eletrônica de Transmissão (MET)

A análise em MET é amplamente utilizada para obtenção de imagens em elevada resolução, podendo atingir a 4 Angstrom (Å) (Éreos ET al. 2015), dependendo do equipamento. Essa técnica de caracterização, por meio de microimagens, é uma das mais importantes para estudos de materiais em escala nanométrica. Exemplos de materiais são as partículas de óxido de ferro para sistemas de indução magnética.

Partículas de magnetita apresentam propriedades magnéticas aprimoradas quando utilizadas em estruturas nanométricas. De acordo com o relatado no Subitem 2.4, partículas magnéticas nanométricas, submetidas a um

campo magnético alternado, tendem a absorver energia e converter em calor com maior eficiência, comparando com aglomerados dessas partículas. Por isso, foi de grande relevância utilizar a análise em TEM para avaliar as dimensões das partículas produzidas neste trabalho.

Assim, o uso dessa técnica teve como principal objetivo produzir imagens de alta resolução, a fim de avaliar a morfologia e o tamanho médio das partículas de magnetita produzidas pelo método de co-precipitação. Por meio dessa análise foi possível avaliar o efeito do processo de modificação da superfície na diminuição da aglomeração. Esse estudo também viabilizou associar a morfologia, tamanho médio às propriedades magnéticas das partículas.

As imagens foram obtidas por microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução, modelo Tecnai Spirit 12 D1071 Twin, no Núcleo de Laboratórios de Microscopia (NULAM), localizado no setor de metrologia da divisão de materiais, grupo pertencente ao Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO).

A fonte ou canhão de elétrons é um dos principais componentes de um equipamento de MET (Ercius et. al. 2015). No equipamento utilizado, a fonte de elétrons foi por meio da técnica de emissão termo-iônica em alta tensão. O filamento é de hexaboreto de Lantânio ( $\text{LaB}_6$ ), que opera em tensão de 80 a 120 kV. Para as análises dos materiais produzidos neste estudo a tensão utilizada foi de 120 kV.

Outro componente fundamental para o microscópio eletrônico é o conjunto de lentes. No equipamento são encontradas lentes objetivas, SAD e condensadora. No início de cada análise, a câmera condensadora foi inserida. A lente intermediária (SAD) e a lente objetiva foram inseridas em casos de baixo contraste na análise.

O preparo das amostras foi feito pela metodologia normalmente empregada para dispersões de nanopartículas. A dispersão foi previamente filtrada em peneira de acetato de porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ . Apesar da filtração, foi feita uma diluição utilizando uma alíquota de 3  $\mu\text{L}$  da dispersão inicial (0,05%p/p de nanopartículas de magnetita) em 3 mL de água deionizada. Com o auxílio de uma pipeta automática foi retirada 10  $\mu\text{L}$  da solução diluída, adicionando na superfície do grid. Esse acessório para MET (grid) foi da marca

electron microscopy science (EMS) HC300 Cu 25/pk, recoberto com um filme de carbono.

A dispersão diluída foi colocada na superfície de cobre do grid, o qual foi mantido por 30 minutos em temperatura ambiente para a evaporação da água. Com a coluna sob vácuo, e a tensão ajustada em 120 kV, o “holder” com o grid encaixado foi inserido em um orifício em posição perpendicular à coluna. Foi necessário obter estabilização do vácuo e temperatura. A amostra é submetida a baixas temperaturas por conta do sistema de refrigeração por nitrogênio líquido. Nessas condições foi possível realizar os alinhamentos das lentes para a visualização das imagens.

As magnificações possíveis para esse equipamento são de no mínimo de 18,6 e máximo de 660.000 vezes. As análises das dispersões em questão foram feitas a partir da magnificação de 2600 vezes, sendo possível visualizar em boa resolução até 220.000 vezes.

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado é equipado por detector de elétrons difratados. Por isso, além da aquisição de imagens com resolução para captação de nanopartículas, foi possível obter imagens de difração de elétrons.

Em difração de elétrons, o comprimento de onda, remanescente dos arranjos cristalinos da amostra apresentam padrões de difração. A ocorrência da difração pode ser correlacionada à distância interplanar dos cristais da amostra, que é discreta para cada tipo de material (FULTZ e HOWE, 2012). Por isso, através dessa análise foi possível identificar o tipo de arranjo de cristais e por consequência, a composição do material.

No experimento de difração de elétrons, o comprimento de onda, que parte dos arranjos cristalinos foi detectado e convertido em sinal elétrico. As imagens geradas foram em forma de anéis de difração, as quais foram processadas no programa imageJ. Nesse programa os dados das imagens foram convertidos em padrões numéricos, que podem ser apresentados em gráficos de difração.

Por meio dos difratogramas, foi possível identificar a posição de picos de difração em ângulo  $2\theta$ . Outro dado extraído das imagens de difração de elétrons foi a distância interplanar e os índices de Miller. Por meio de banco de dados cristalográficos (<http://www.crystallography.net/cod/index.php>), foi

possível identificar o tipo de cristal presentes na amostra e por fim, confirmar a composição do material analisado.

As amostras analisadas por MET foram dispersões aquosas de magnetita, estabilizadas em citrato de sódio. A princípio foram analisadas dispersões de nanopartículas de magnetita à 4%(p/p), em concentrações de citrato 0,3% (Exp I) e 0,6% Exp II) (p/p).

Outras amostras analisadas foram preparadas de acordo com o plano fatorial descrito no item 4.1.2.2. Nesse estudo, foi possível selecionar as partículas de maior e menor resposta magnética, sendo essas as dispersões E2, E7 e E9.

Com relação a mostras de compósito, o material selecionado para análise foi o PU3 % I mag.

#### 4.4.2.12 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica muito empregada para análise topográfica e morfológica de materiais poliméricos. As partículas de magnetita, PUC, PU/mag 3 % C e PUmag 3 % I foram analisadas a fim de determinar as características da superfície das partículas, bem como a interação entre as fases. Para realização das análises, as partículas foram acondicionadas em uma fita adesiva sobre o suporte, seguida de procedimento para recobrimento por ouro. As amostras serão estudadas em um Microscópio JEOL JSL 5300 (Jeol Instruments), operando em 5 keV.

#### 4.4.2.13 Teste de MCPC por selagem em leito poroso

O teste de tamponamento é de grande importância para esse estudo, uma vez que mostra a viabilidade da aplicação sugerida por meio de experimentos em escala de bancada. O objetivo é simular um sistema poroso, onde pode ser distribuída a dispersão contendo monômeros e nanopartículas, que ao serem submetidas à indução magnética, ocorra polimerização e conseqüentemente a redução da vazão do fluido.

Em suma, o desempenho dos materiais na redução da vazão de fluidos foi feito utilizando um sistema simulador com porosidade conhecida,

associado ao sistema de indução magnética. Esse sistema foi elaborado com base no aparato comumente utilizado para esse tipo de teste (CENPES), e em parceria com o professor Márcio Nele do programa de Engenharia da COPPE.

Para adaptar esse sistema à indução magnética, uma coluna de vidro de borossilicato, com diâmetro interno de 5,0 cm, e comprimento de 40 cm foi alocada no interior da bobina do equipamento. Esse tubo de vidro é composto por uma torneira, no extremo inferior, para controlar a vazão do fluido. Com o objetivo de formar um leito poroso, na parte interna do tubo, foram colocadas esferas de vidro reciclado de diâmetro médio de  $1,84 \pm 0,02$  cm (0,92 cm).

Para calcular o valor teórico de porosidade do leito formado pelas esferas, foram utilizadas equações da geometria, tais como: (i) volume do cilindro na altura ocupada pelas esferas e (ii) volume das esferas. A partir desses dados, foi possível calcular o volume livre do leito, por fim a porosidade. A equação que determina a porosidade é:

$$(V_p/V_p+V_s)*100$$

*Equação 2*

Onde,  $V_p$  é o volume dos poros e  $V_s$  é o volume das esferas. A partir dos dados da Tabela 13, foi possível determinar a porosidade do leito preenchido com 20 esferas de vidro, ocupando um volume de 16.

Para os testes de tamponamento do leito poroso, as dispersões foram preparadas de acordo com o volume da região porosa, ultrapassando esse volume para que ocorra a pressão do fluido.

A dispersão, contendo magnetita e a glicerina em parafina, foi adicionada no interior da coluna. Em seguida, adicionou-se uma mistura de parafina e TDI. A percolação das misturas ocorre por similaridade química, na qual os monômeros tendem a chocar-se entre si.

Os monômeros, na presença de nanopartículas, submetidos ao campo magnético, reagem formando a massa polimérica para preenchimento dos poros formados pelas esferas. O tamponamento, apesar de nem sempre ocorrer completamente, tende a diminuir a vazão volumétrica do fluido no interior da coluna.

Tabela 13: Dados para os cálculos de porosidade do leito preenchido no cilindro

Parâmetros	Dados
$V_{\text{cilindro seção transversal}}$	196
$V_{\text{esferas (20) (cm}^3\text{)}}$	164
$V_{\text{poros (cm}^3\text{)}}$	33
$V_t \text{ (cm}^3\text{)}$	196
Porosidade (%)	54,89

*Fonte: Elaborado pela autora*

Para avaliar a eficiência do tamponamento para cada sistema estudado foi utilizado os princípios da vazão volumétrica. A relação selecionada para cálculo da vazão volumétrica foi considerando o volume e o tempo de escoamento da dispersão adicionada na coluna. A equação de calculo de vazão foi:

$$Q = V \cdot t^{-1}$$

*Equação 3*

Onde,  $Q_v$  é a taxa do fluxo volumétrico ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ),  $V$  é o volume do fluido drenado ( $\text{cm}^3$ ) e  $t$  é o tempo de escoamento do fluido na coluna (s) (BARRY et al., 2015).

Para os testes iniciais, as concentrações utilizadas foram de acordo com a formulação do sistema E3, 68/30/2(%m/m) de parafina/ monômeros/ tensoativo. As dispersões foram preparadas de acordo com o descrito no item 4.2.3.

Foram feitos testes com o sistema de maior estabilidade, definidos no plano fatorial descrito no item 4.2.3, sendo a formulação selecionada o experimento E3. Porém, foi necessário usar sistemas com maior concentração de monômeros, tendo em vista que o sitio poroso pode desfavorecer a polimerização.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

A metodologia de síntese de magnetita por co-precipitação baseia-se na mistura de soluções de íons de ferro ( $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ ) em meio alcalino. O produto da reação são óxidos de ferro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A equação estequiométrica básica para a produção de magnetita é:



*Equação 4*

Teoricamente, essa metodologia é utilizada para produção de nanopartículas em grande escala, por ser rápida e de baixo custo (NAN; TURCU; LIEBSCHER, 2013). Isso foi confirmado na prática, principalmente pelo rendimento médio de  $75 \pm 1\%$  de partículas de óxido de ferro após desidratação. Esse rendimento foi apreciável para a demanda de produção de dispersões a serem investigadas em sistemas de polimerização por indução magnética.

Após as soluções serem misturadas, observou-se uma coloração marrom. Com a adição da solução de hidróxido de potássio, a coloração ficou mais intensa. Isso porque a precipitação das partículas de magnetita ocorre em pH alcalino (pH=11).

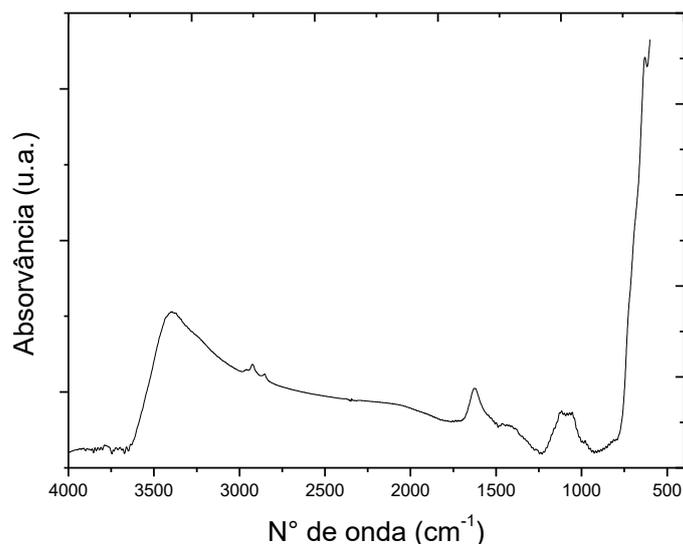
A propriedade magnética das partículas pode ser confirmada na etapa de neutralização. Para obter pH 7, as partículas foram precipitadas com o auxílio de um ímã. Foi observado que a precipitação é rápida pela ação do ímã devido à força magnética das partículas.

As partículas de magnetita produzidas pelo método descrito foram analisadas por FTIR. Essa técnica foi empregada a fim de identificar bandas de absorção características dos grupamentos moleculares presentes nesse tipo de material.

A Figura 16 mostra o espectro da magnetita. Observou-se uma banda, de intensidade elevada, na região de frequência entre  $570$  e  $630 \text{ cm}^{-1}$ . Essa banda pode ser atribuída às vibrações da ligação Fe-O do óxido de ferro. A

ampla banda, observada em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e em  $1640\text{ cm}^{-1}$  são típicas do alongamento dos grupamentos hidroxilas (OH) presentes na superfície das partículas, ou devido à água residual, comuns em magnetita oriunda de sínteses em baixas temperaturas.

Figura 16: Espectro de FTIR da magnetita



Fonte: Elaborado pela autora

Outra técnica utilizada para a caracterização das partículas de óxido de ferro foi a DRX. Nessa técnica foi possível identificar os picos associados à difração de raios x que partem de arranjos regulares de um grande número de células unitárias.

A estrutura, forma e tamanho da célula unitária pode ser estimada a partir dos 3 vetores (a, b e c) que correspondem ao comprimento axial das laterais dessa unidade de célula cristalina (NETO, 2003; STOCK, 2001). Muitos estudos foram desenvolvidos para obter os comprimentos axiais e os ângulos entre os vetores de uma célula unitária dos arranjos cristalinos (HAAVIK et al., 2000; KIRILLOV et al., 2014).

O banco de dados de cristalografia (Crystallography open database - COD) dispõe de inúmeros arquivos contendo os dados de materiais cristalinos. Nesse estudo, o arquivo utilizado para a modelagem cristalina da magnetita foi o trabalho de Haavik e colaboradores (2000), número de referência (COD ID: 9002316).

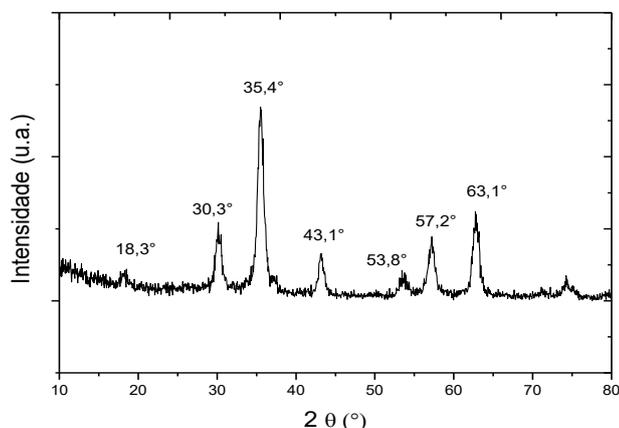
Esses dados foram colocados no programa computacional Vesta®, no qual foi possível criar um modelo de célula unitária, ilustrada na Figura Ap. C-1 (Apêndice C), com a distribuição dos átomos do óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) do tipo magnetita.

De acordo com o arquivo fornecido no COD (HAAVIK et al., 2000), os comprimentos axiais ( $a=b=c=8,36 \text{ \AA}$ ) e ângulos axiais ( $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ) apresentam valores que correspondem a células unitárias de magnetita do tipo espinélio, com geometria cúbica.

Além de obter dados referentes à estrutura geométrica da célula unitária, o programa Vesta® também realiza cálculos para determinação dos índices de Miller. Assim, foi possível obter o difratograma padrão para o arranjo cristalino encontrado em partículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). A Figura Ap. C-2 (Apêndice C) mostra o difratograma com os picos de difração para os principais índices de Miller identificados na célula unitária da magnetita (HAAVIK et al., 2000).

As partículas, produzidas de acordo com a metodologia descrita em 4.2, foram analisadas em DRX. A análise foi feita com as partículas em pó, previamente selecionadas em peneira de 80 meshes. Os dados obtidos na análise foram utilizados para construção do difratograma mostrado na Figura 17. Foi possível identificar os picos de difração no ângulo  $2\theta$  em  $18,3^\circ$ ;  $30,3^\circ$ ;  $35,4^\circ$ ;  $43,1^\circ$ ;  $53,8^\circ$ ;  $57,2^\circ$ ;  $63,1^\circ$ . Esses picos podem ser atribuídos aos índices de Miller de (111), (220), (311), (400), (422), (511) e (440), respectivamente.

Figura 17: Difratograma da magnetita pura



Fonte: Elaborado pela autora por meio de programa Origin 8.0

Os ângulos da difração em  $2\theta$ , determinados na amostra, foram idênticos aos apresentados no difratograma padrão (HAAVIK et al., 2000). Assim, por esse estudo foi possível confirmar que os planos cristalinos presentes na amostra produzida correspondem aos cristais de magnetita. Assim, foi confirmado que a metodologia foi adequada para a produção desses materiais.

O tamanho do cristalito ( $t_c$ ) é um parâmetro importante para informar sobre as dimensões nano estruturais da menor unidade cristalina. Para determinar esse parâmetro foi utilizada a equação de Scherrer (Equação 2), sendo o cristalito, cuja difração ocorre em ângulo de  $35,5^\circ$  em  $2\theta$ , de índice de Miller (311), apresentou tamanho médio de  $8,91 \pm 1,28$  nm.

No mesmo pico de difração ( $35,5^\circ$ ), foi calculada a distância entre planos sucessivos iguais em um cristal. Por meio da lei de Bragg (Equação 1), constatou-se que o valor dessa distância foi de  $1,33 \text{ \AA}$ . Esse dado é menor do que o apresentado por Haavik (2000), que apresentou distancia  $d_{311} = 2,54 \text{ \AA}$  (Tabela Ap. C-1 – Apêndice C).

Apesar da diferença de distância interplanar em relação ao valor apresentado na literatura, constatou-se a metodologia por co-precipitação é adequada para a produção de magnetita de dimensões nanométricas, tendo em vista o tamanho do cristalito de  $8,91 \pm 1,28$  nm.

### **5.1.1 Estudo de estabilidade das nanopartículas**

As reações para a síntese da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram repetidas e definidas de acordo com a metodologia descrita no Subitem 4.1. Essa metodologia - oxi-redução e co-precipitação em solução alcalina - é amplamente empregada para obtenção dessas partículas (ISKANDAR et. al., 2014; NAN; TURCU; LIEBSCHER, 2013). Porém, algumas modificações foram estudadas a fim de obter materiais de escala nanométrica.

O processo de agregação das partículas tem um efeito negativo no potencial da aplicação, nesse caso em sistemas magnéticos. O método de preparo das partículas deve ser adaptado, a fim de minimizar essa agregação.

O processo de desidratação é uma etapa do preparo da magnetita. A força de atração magnética entre as partículas é iminente, e a remoção da

água promove a agregação dessas partículas. Para traçar uma rota de preparo com menor efeito de agregação, foram avaliados dois métodos de desidratação: por aquecimento (estufa a 100°C) e a frio (liofilizador a -57°C).

O estudo comparativo desses processos foi acompanhado por imagens de microscopia óptica das dispersões parafina/glicerina/magnetita. Foi observado que o material desidratado a frio apresentou aglomerados de partículas de diâmetro médio  $1,92 \pm 0,89 \mu\text{m}$ . Já as partículas secas em estufa, formaram aglomerados com diâmetro  $7,36 \pm 3,6 \mu\text{m}$ . As análises por microscopia óptica estão mostradas no Apêndice B (Figura Ap. B).

Com base nessas observações, o processo de desidratação selecionado para produção de magnetita para esse trabalho foi em liofilizador, tendo em vista os aglomerados menores.

A modificação de superfície das partículas, por meio da adição de agentes estabilizantes, é uma estratégia eficiente na diminuição do efeito de agregação. Por isso, foi realizado o estudo do efeito do citrato de sódio no tamanho das partículas.

Para avaliar o efeito do citrato no tamanho dos agregados, o material modificado com 1,5% de citrato foi misturado à glicerina e dispersado em parafina, com o tensoativo span 80 e agitação em turrax a 6000 rpm. Essa dispersão foi analisada em microscopia óptica.

Na Figura Ap. B (c) está apresentada a imagem obtida por microscopia óptica da dispersão em questão. Na imagem podem ser observados agregados de magnetita de tamanhos médios de  $0,94 \pm 0,35 \mu\text{m}$ . Esse valor pode ser considerado estatisticamente igual ao tamanho dos agregados de magnetita observado na dispersão preparada com magnetita apenas liofilizada. O limite inferior do tamanho dessa amostra (Figura Ap. B (b)) está dentro da faixa de tamanhos prováveis para a magnetita estabilizadas (Figura Ap. B (c)).

As partículas de magnetita pura e modificadas com 0,5; 1,5 e 15% (p/v) citrato de sódio, após processo de estabilização e liofilização, foram submetidas ao sistema de análise de força magnética (FM). Foram feitas leituras da variação de massa por inversa ao aumento de corrente (faixa 0 à 0,9 A), onde a intensidade do campo magnético na corrente máxima é de 800 Gauss. Por meio dessa análise foi possível avaliar o efeito do sal orgânico na força magnética desses materiais.

Os valores de força magnética (FM), para cada material analisado, estão apresentados na Tabela 14. Como era de se esperar, ocorreu a diminuição da força magnética com o aumento da concentração de citrato de sódio. Isso é um forte indicativo que a modificação das partículas foi bem sucedida, uma vez que o aumento da fração orgânica tem como consequência a diminuição da força magnética resultante. Entretanto, todos os materiais apresentaram FM maior que os valores apresentados nos trabalhos do grupo (entre 400 e 600 mN/g) (GOMES DE SOUZA et. al., 2010; GOMES et. al., 2012; PEREIRA, 2016).

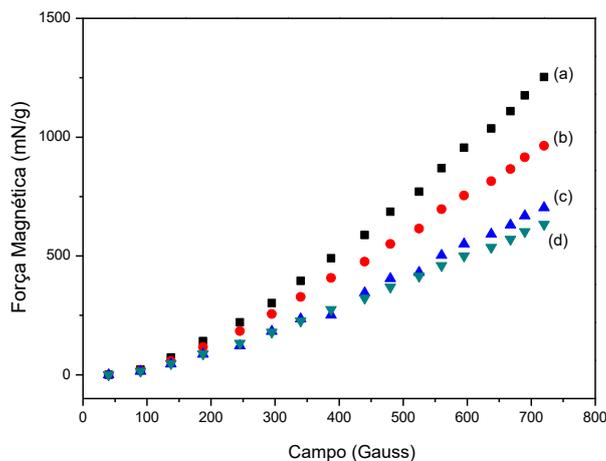
Tabela 14: Dados de FM das amostras analisadas

<b>Amostras</b>	<b>FM em 722 Gauss</b>
Magnetita pura	1249 mN/g
Magnetita 0,5% citrato de sódio	959 mN/g
Magnetita 1,5% citrato de sódio	702 mN/g
Magnetita 15% citrato de sódio	635 mN/g

Fonte: Elaborado pela autora

A Figura 18 mostra o gráfico onde estão dispostas as curvas das análises dos materiais magnéticos. As curvas de FM traçaram uma tendência linear e crescente para todos os materiais analisados. Observou-se que as duas curvas referentes aos materiais de concentração de citrato 1,5 e 15% (p/v) apresentaram menor distanciamento entre as curvas. Isso indica que o aumento da concentração de citrato, nessa faixa de concentração (1,5 e 15% (p/v)), apresentou decréscimo de 49% do sistema de menor para o de maior concentração de citrato. Porém, tal decréscimo não afetou consideravelmente o aquecimento do sistema.

Figura 18: Estudo comparativo de FM de magnetita pura (a), modificada com 0,5 (b), 1,5 (c) e 15% (p/v) de citrato de sódio



Fonte: Elaborado pela autora

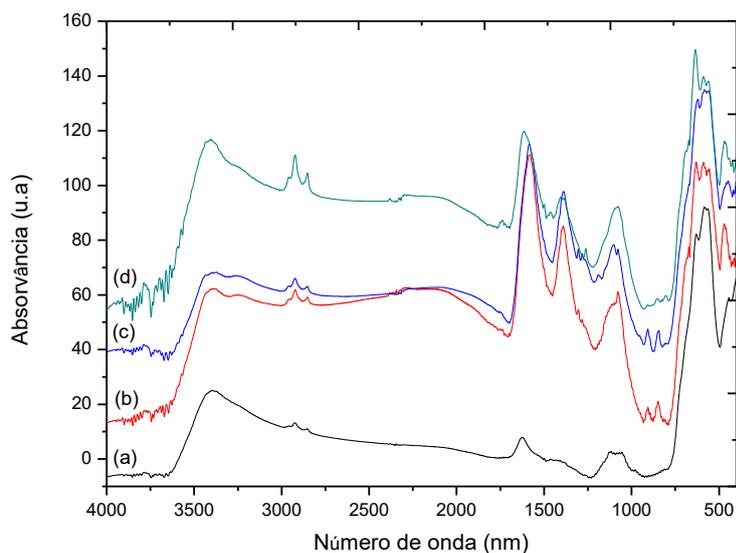
O FTIR foi utilizado para realizar a caracterização química das partículas de magnetita pura e modificadas. A Figura 19 mostra os espectros das amostras de magnetita analisadas.

Na Figura 19 (a), o espectro apresenta bandas características de magnetita, em função da presença da banda na região de frequência entre 570 a 630  $\text{cm}^{-1}$ . Essa faixa corresponde a absorção de energia pelos processos vibratórios da ligação de óxido de ferro (PU et al., 2017).

Nos espectros referentes às partículas modificadas (Figura 19 (b), (c) e (d)), também foram observadas a presença da banda referente às vibrações de óxido de ferro. Além dessa banda, foi observado o aparecimento de algumas bandas. São essas: (i) nas faixas de frequência de 1580-1600  $\text{cm}^{-1}$  e 1390-1400  $\text{cm}^{-1}$  - vibrações moleculares ocorridas no grupamento COO- e (ii) 1074  $\text{cm}^{-1}$  - às vibrações ocorridas na ligação C-C.

Foi observado o aparecimento da banda entre 2947 e 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Essa banda pode ser atribuída à presença de grupamentos CH ou CH<sub>2</sub>, uma vez que os movimentos vibracionais geram energia absorvidas nessa faixa de frequência.

Figura 19: Espectros de FTIR da magnetita pura (a) e magnetita modificada com 0,5 (b), 1,5 (b) e 15 (c) %(p/v) de citrato de sódio



Fonte: Elaborado pela autora

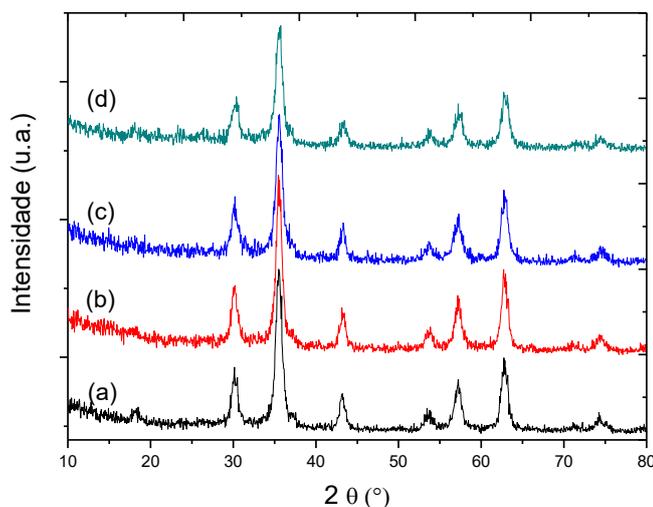
O aparecimento dessas bandas pode confirmar a presença da molécula de citrato na superfície das partículas de magnetita. A interação entre o citrato e a superfície da magnetita pode ser explicada pelo comportamento estabilizante de íons carboxilatos, que apresentam forte efeito de ressonância. A carga negativa desse íon pode formar um complexo com o ferro, proveniente do óxido (Fe-O) das partículas magnéticas.

De acordo com os espectros, foi constatado que todos os procedimentos de estabilização de citrato na magnetita foram bem sucedidos. Além disso, o estudo em FM apresentou dados que comprovam a resposta magnética dessas partículas modificadas com citrato de sódio.

A FM diminuiu com o aumento da concentração de citrato de sódio usada no procedimento. Porém, todos os materiais apresentaram magnitude suficiente para a aplicação em indução magnética. Entretanto, a faixa entre 0,5 e 1,5% (p/v) concentração de citrato de sódio (CitNa) mais indicada para a estabilização, tendo em vista a maior FM e a economia de reagentes.

As partículas modificadas com citrato foram submetidas em análise de DRX. Os difratogramas das magnetitas modificadas com citrato e sem modificação estão mostrados na Figura 20.

Figura 20: Difratogramas magnetita pura (a) e magnetita modificada com 0,5 (b), 1,5 (b) e 15 (c) %(p/v) de citrato de sódio



Fonte: Elaborado pela autora

Nos difratogramas da Figura 20 foi observado que os picos de difrações das partículas com citrato estão posicionados nos mesmos ângulos em  $2\theta$  que os picos observados na magnetita pura. Entretanto, o discreto pico de difração em  $18^\circ$  em  $2\theta$ , observado na magnetita pura (Figura 20 (a)), apresentou intensidade muito menor nos difratogramas referentes as partículas com citrato de sódio (Figura 20 (b – d)). Ainda assim, pôde ser concluído que não ocorreram alterações consideráveis na estrutura cristalina dos materiais com a adição do citrato de sódio. Isso é um ponto positivo, tendo em vista que com a estrutura cristalina preservada, as propriedades magnéticas também sejam pouco afetadas, ou até mesmo aprimoradas.

A Tabela 15 mostra os parâmetros distância interplanar ( $d_{311}$ ) e o tamanho do cristalito ( $t_c$ ) expresso em valores mínimos e máximos. Observou-se que a distância interplanar não sofreu alteração com a adição do citrato de sódio. Em relação ao cristalito, a partícula modificada com 15% de CitNa apresentou o menor tamanho, comparando com os demais materiais analisados. Isso indica que maior concentração pode ter contribuído com a redução do tamanho dos cristalitos.

Tabela 15: Parâmetros microestruturais dos planos cristalinos de amostras de magnetita

Amostras	$d_{311}$ (Å)	$t_c$ (nm) $L_i$	$L_s$
Magnetita Pura	1,33	7,73	8,40
Magnetita 0,5% CitNa	1,33	7,66	8,86
Magnetita 1,5% CitNa	1,33	7,85	8,03
Magnetita 15% CitNa	1,34	7,04	7,15

Fonte: Elaborada pela autora

O teste de aquecimento em meio aquoso, pela agitação das partículas de óxido de ferro, promovido pela indução magnética foi de grande importância na definição das condições de modificação da magnetita. Os dados da análise estão apresentados na Tabela 16. Foram analisados dispersões com magnetita modificadas, sem processo de filtração (NF) e submetidas a filtração em peneira de acetato com porosidade 0,45 $\mu$ m.

Tabela 16: Aumento de temperatura ( $^{\circ}$ C) por conversão da energia vibracional das partículas de magnetita em energia térmica por indução magnética

Dispersão 1% de magnetita	$T_0$	$T_f$	$\Delta T(^{\circ}$ C)
Mag/CitNa 0,5% (p/v) (NF*)	29	31	2
Mag/CitNa 1,5% (p/v) (NF*)	27	34	7
Mag/CitNa 15% (p/v) (NF*)	29	31	2
Magnetita	28	30	2
Mag/CitNa 0,5% (p/v) ( $\geq 0,45 \mu$ m)	31	35	4
Mag/CitNa 1,5% (p/v) ( $\geq 0,45 \mu$ m)	30	33	3
Mag/CitNa 15% (p/v) ( $\geq 0,45 \mu$ m)	29	32	3
Magnetita ( $\geq 0,45 \mu$ m)	28	30	2
Branco (Água)	29	30	1

\* NF - Não filtrado

Fonte: Elaborada pela autora

No geral, as dispersões submetidas ao sistema de indução magnética apresentaram variação de temperatura pequena. Esse resultado pode ser atribuído à concentração pequena de magnetita, principalmente nos sistemas filtrados. Por isso, só foi possível comparar as dispersões com concentrações de nanopartículas semelhantes. Assim, a variação de temperatura maior pode indicar que há maior número de partículas magnéticas no meio analisado, indicando maior eficiência na modificação.

Entre os dados obtidos para os sistemas não filtrados, a maior temperatura foi no sistema com nanopartículas modificadas por 1,5% (p/v) de CitNa. Já nos sistemas filtrados, a maior temperatura foi observada com as nanopartículas submetidas a solução com 0,5% (p/v). Por meio desse teste e em concordância com os resultados de FM, constatou-se que, em concentrações mais baixas de CitNa (0,5 e 1,5% (p/v)), o processo de modificação da magnetita são mais eficientes.

A magnetometria foi utilizada para a caracterização das propriedades magnéticas das partículas produzidas em diferentes condições de preparo. O objetivo principal dessa análise foi avaliar o efeito da modificação da superfície das partículas na resposta magnética do produto final. Para isso, a partir dos resultados os vetores relevantes foram: magnetização remanente ( $M_r$ ), saturação de magnetização ( $M_s$ ) e o campo coercitivo ( $H_c$ ).

Nos experimentos, as partículas foram submetidas à variação de campo acima de  $67 \text{ KOe}$ , em diferentes temperaturas (5 e 300K), uma vez que a temperatura afeta a susceptibilidade magnética de materiais ferri ou ferromagnéticos. Nessas condições a magnetização das partículas foram medidas amostras na presença e após a retirada do campo magnético.

As intensidades de magnetização  $\delta(\text{emu/g})$ , em função do campo magnético aplicado foram apresentadas em curvas de histerese. As curvas de cada amostra estão apresentadas individualmente nas Figuras Ap.D 1 e Ap.D 2 (Apêndice D), para as análises em 5K e 300K, respectivamente.

De acordo com os perfis de histerese, todos os materiais apresentaram comportamento não linear, com a variação da magnetização em função da varredura do campo magnético. Esse perfil foi observado em ambas as temperaturas estudadas (5 e 300K). Essa resposta não linear descreve o comportamento de materiais que apresentam susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), típico de materiais ferri ou ferromagnéticos como no caso das partículas de magnetita.

Comparando as curvas de histerese de todas as amostras (Figuras Ap.D 1 e Ap.D 2), as inclinações apresentaram-se mais íngremes nas análises em 300K. Isso pode ser observado nas ampliações da região da curva, onde  $H_c=0$ . Esse tipo de resultado corresponde a amostras de tamanhos nanométricos, com domínio único na presença do campo magnético. A

confirmação desse comportamento pode ser observado pelo valor de  $M_r$  muito baixo nas amostras nessas condições (Tabela 17).

Nos dois casos, observando as Figuras 21 (b) (5K) e 22 (b) (300 K), a amostra modificada de acordo com a condição 2 (Tabela 2), apresentou maior inclinação comparando com os demais, inclusive maior que a magnetita pura. Isso pode levar a sugestão que nessa amostra, o efeito do domínio único foi mais acentuado.

A Tabela 17 mostra os valores de  $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$  das amostras de magnetita analisadas em ambas as temperaturas. Foi observado que os valores de  $H_c$  em 5K, foram maiores, comparando com os valores em 300K. Isso ocorre devido ao desaparecimento do superparamagnetismo em temperaturas muito baixas.

Tabela 17: Resultados da análise de magnetometria da magnetita pura e magnetita modificadas com CitNa em diferentes condições

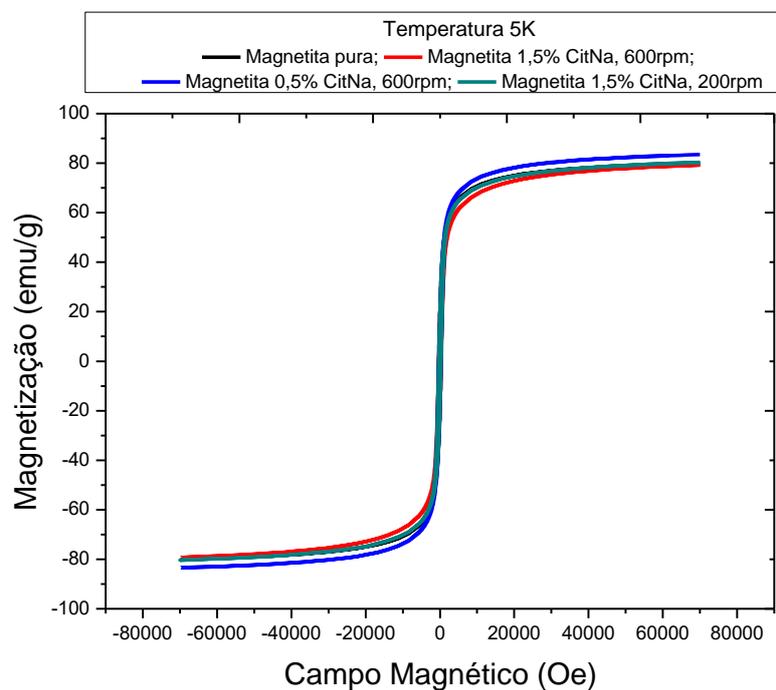
	T(k)	T(°C)	$M_s$ emu/g	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)*
Magnetita Pura	5	-268	82,08	19,64	325,42
	300	26,85	72,76	2,73	0,13
Cond 1.1	5	-268	84,66	20,88	319,2
	300	26,85	72,91	3,18	4,59
Cond 2	5	-268	84,67	19,03	306,35
	300	26,85	75,85	2,7	8,54
Cond 2.1	5	-268	78,74	19,48	334,66
	300	26,85	72,68	4,18	12,77

\*O valor de campo coercitivo ( $H_c$ ) foi corrigido com o valor de  $-25$  Oe, referente ao campo residual oriundo do fluxo magnético presente nas bobinas supercondutoras

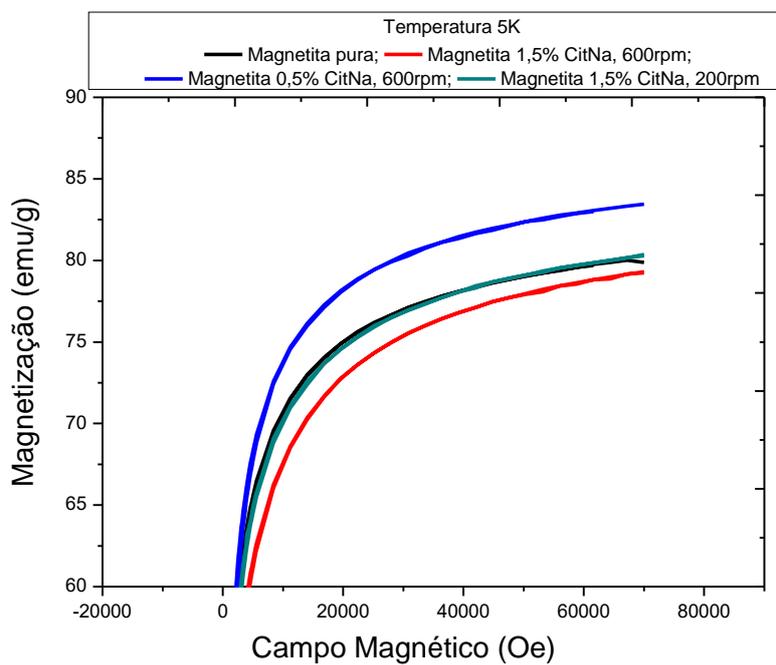
Fonte: Elaborada pela autora

Ainda em relação ao valor de  $H_c$ , observou-se em todas as amostras que os valores são muito menores em temperatura mais altas Tabela 17. Isso ocorre porque com o aumento da energia térmica, modificou as flutuações térmicas dos momentos magnéticos imobilizados, minimizando o efeito anisotrópico das partículas. Essa característica pode ser associada a materiais superparamagnéticos.

Figura 21: Estudo de magnetização em temperatura de 5K magnetização (emu/g) versus campo magnético (Oersted) das magnetitas pura e modificadas com CitNa em diferentes condições em (a) Gráfico de histerese completo (b) Zoom na região de saturação de magnetização ( $M_s$ )



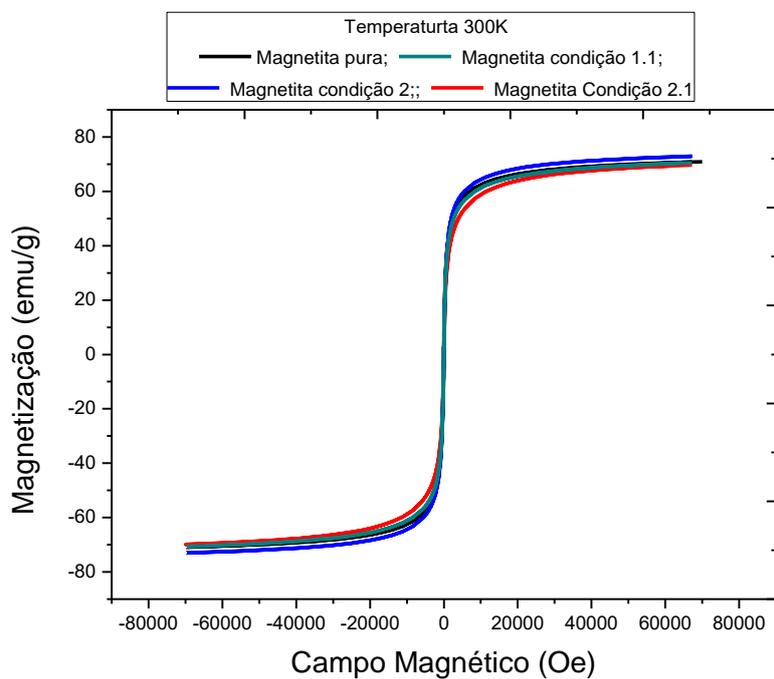
(a)



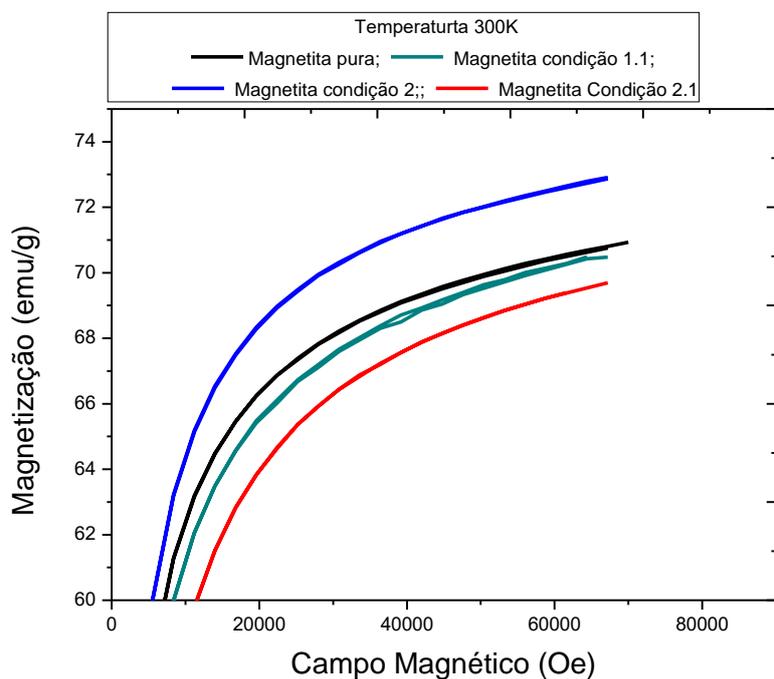
(b)

Fonte: Gráfico elaborado pela autora, programa origin 8.0

Figura 22: Estudo de magnetização em temperatura de 300K magnetização (emu/g) versus campo magnético (Oersted) das magnetitas pura e modificadas com CitNa em diferentes condições em (a) Gráfico de histerese completo (b) Zoom na região de saturação de magnetização ( $M_s$ )



(a)



(b)

Fonte: Gráfico elaborado pela autora, programa origin 8.0

Com objetivo de definir as condições ótimas de obtenção de partículas de magnetita em escala nanométrica, foram realizados os experimentos descritos na Tabela 2. As técnicas de caracterização utilizada para cada experimento foram: (i) Termogravimetria (Tga – determinação de teor de magnetita (%p/v); (ii) espalhamento de luz dinâmico (ELD) – Diâmetro das partículas (iii) Força magnética (mN/mg) e (iv) Indução magnética (Im) – taxa de aquecimento em meio aquoso ( $\Delta T(^{\circ}C)/min$ ).

No ensaio de Espalhamento de luz dinâmico (EDL) foram determinados os diâmetros médios ( $D_m$ ) das partículas e o índice de polidispersão de tamanho de partículas (IPD). Os dados da análise estão apresentados na Tabela A 9.1 (Anexo 9) e um resumo com os principais resultados estão apresentados na Tabela 18.

Nos resultados de ELD, o diâmetro médio das partículas ( $D_m$ ) em dispersão foram comparados. Foi observado que as partículas submetidas a modificação com menor teor de citrato apresentaram  $D_m$  maiores, comparando com os sistemas com 1,5% (p/p) de CitNa, de acordo com os dados da Tabela 18. Isso é coerente, tendo em vista que em maior concentração de sal, a modificação da superfície da partícula é mais eficiente, diminuindo o efeito de aglomeração e conseqüentemente, formando aglomerados menores.

Os dados da análise em ELD estão apresentados com maiores detalhes na Tabela A 9.1 (Anexo 9), na qual a polidispersão dos diâmetros das partículas presentes nas dispersões, indicam que os sistemas de condição 1.1 e condição 2 apresentaram valores estatisticamente iguais, com intervalos de confiança, com 95% de probabilidade.

No estudo de degradação térmica, as dispersões, oriundas de cada experimento, foram filtradas em peneira de acetato, sendo utilizados 30  $\mu L$  da dispersão na rampa de aquecimento de 30 à 250 $^{\circ}C$ . Os termogramas estão apresentados no Anexo 8 Figura A 8.1 (a-b). Foi observado que em ambas as dispersões ocorreram dois eventos de degradação. O primeiro pode ser atribuído à fase aquosa do sistema (em torno de 80 $^{\circ}C$ ). Já o segundo (90 $^{\circ}C$ ) está relacionado à degradação de moléculas de água ligadas a superfície das partículas de magnetita (RUIZMORENO et al., 2013).

Por essa técnica analítica, foi possível quantificar a magnetita em dispersão aquosa, após etapa de filtração, por meio da determinação do teor

de cinzas. Os percentuais residuais de cada experimento estão fixados às imagens correspondentes mostradas na Figura A 8.1 (a-b). As cinzas residuais geralmente são compostas pela fase inorgânica. Nesse caso, espera-se que essas cinzas contenham apenas a magnetita presente na dispersão.

Para identificar o sistema de maior eficiência na obtenção de nanopartículas de magnetita, foi determinado o teor de cinzas em 200°C. Essa temperatura foi selecionada como parâmetro, pois não foi observado modificação no percentual de massa nessa faixa de aquecimento. As massas de magnetita residual foram determinadas a partir do teor de cinzas, e estão apresentadas na Tabela A 8.1 (Anexo 8).

A Tabela 18 mostra um conjunto de resultados, dentre eles a massa de magnetita residual determinada em análise tga. Foi constatado que o sistema de modificação que gerou maior quantidade de magnetita foi o descrito na condição 1 e 1.1 (C1 e C1.1), nos quais a agitação mecânica e o tempo são menores.

A força magnética (FM) da dispersão foi determinada por meio da análise de um volume de 30 µL (mesmo volume utilizado na análise de tga). Os resultados dessa análise estão descritos na Tabela 18, em conjunto com os resultados de diâmetro médio das partículas, massa residual de magnetita e a resposta magnética por meio de ensaios em indução magnética.

Tabela 18: Dados do conjunto de análises das dispersões de magnetita modificada com citrato de sódio (CitNa)

Parâmetros	Amostras			
	C 1	C 1.1	C 2	C 2.1
Agt (Rpm)	200	200	600	600
Tempo (h)	1	1	5	5
%CitNa (p/v)	0,5	1,5	0,5	1,5
Dm (nm)	113±13	92±5	171±28	93±3
Taxa (°C.min <sup>-1</sup> /mg)	5,01	7,43	3,31	6,01
Fm (mN)	8,22	10,58	0,97	1,35
Rend (mg)	0,505	0,486	0,181	0,153
Fm (mN/mg)	1,92	21,77	5,36	8,82

Fonte: Elaborada pela autora

Foi observado que as nanopartículas de menor diâmetro médios, determinados nos sistemas C1.1 e C2.1, de sistemas com maior teor de CitNa, apresentaram melhores respostas magnéticas. Isso indica que aglomerados menores apresentaram maior efeito magnético detectado. A maior resposta magnética pode ser atribuída ao maior teor de nanopartículas que indica maior rendimento de magnetita no meio, que conseqüentemente promove maior efeito de aquecimento com a aplicação de um campo magnético alternado.

De acordo com os resultados obtidos nas análises apresentadas na Tabela 18, as dispersões obtidas nas condições C1.1 e C2 apresentaram maior e menor resposta magnética, respectivamente. Por isso, essas dispersões foram selecionadas para realização de análise em microscopia eletrônica de transmissão (MET).

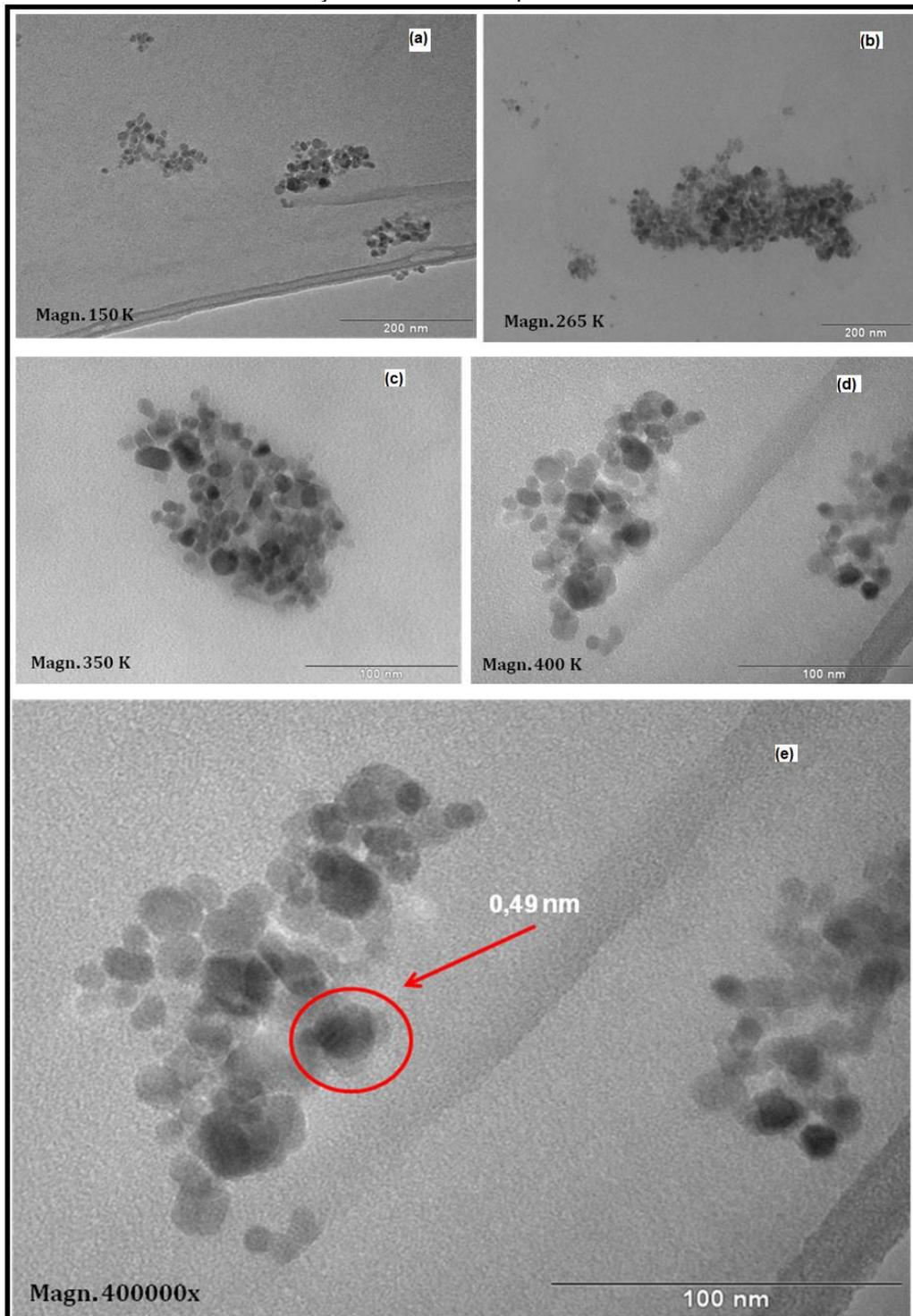
Na análise em MET das partículas da condição 2 foi possível identificar os aglomerados de nanopartículas de magnetita. A Figura 23 mostra as micrografias em campo claro. Observou-se pelas imagens que as partículas apresentam morfologia esférica em sua grande maioria, sendo raramente observadas partículas ovais ou retangulares. Isso indica que as partículas, submetidas ao processo de modificação, foram moldadas de forma esférica pelo efeito da formação do complexo com o CitNa.

O diâmetro médio das partículas, observado na imagem por MET, foi determinado com auxílio do programa Image J®. Os dados gerados por essa análise estão apresentados na Tabela Ap. I 1. A amostra Condição 2 apresentou diâmetro médio de intervalo de confiança [6,50, 9,34] nm, com nível de confiança de 95% de probabilidade. Esse dado não corresponde com o diâmetro médio das partículas determinado pela análise em ELD, que foi de  $171,2 \pm 27,6$  nm (Tabela Ap. I 1 – Apêndice I). O tamanho das partículas, consideravelmente maiores pode ser explicado pela formação de aglomerados de nanopartículas de magnetita. Essa sugestão de aglomeração foi reforçada ao observar as imagens da Figura 23, onde os aglomerados apresentam diâmetro médio de 139,25 [88; 222] nm, que corresponde ao valor do diâmetro observado em ELD.

Na imagem da Figura 23 (e) foi possível visualizar linhas características de planos cristalinos, nos quais apresentaram distância interplanar média ( $d_i$ )

de 0,49 nm (4,9 Å). Essa distância interplanar pode ser correlacionada ao plano cristalino de índice de Miller (111) da magnetita (Tabela Ap. I 2).

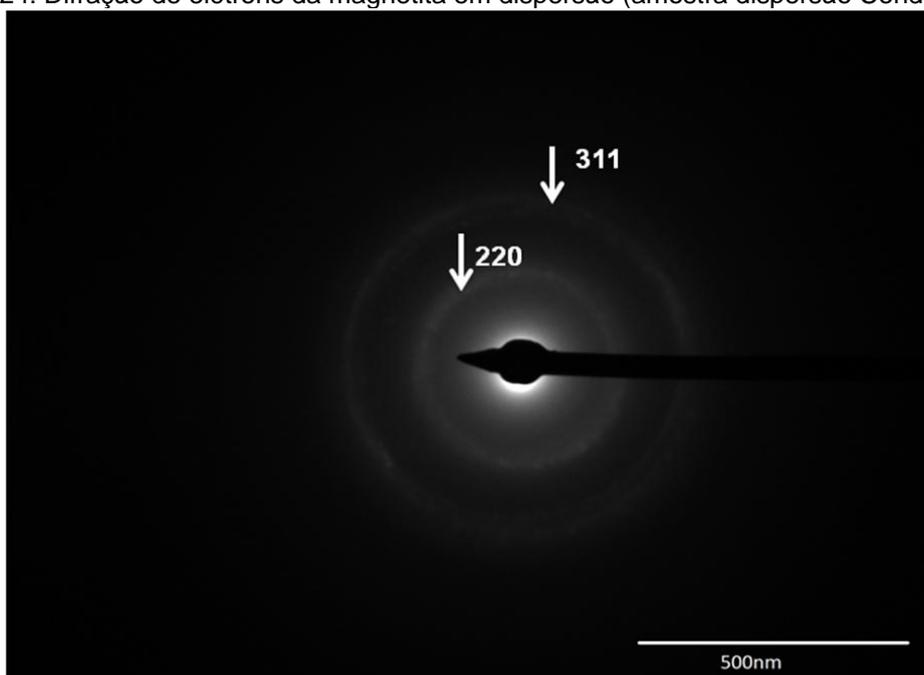
Figura 23: Imagens de MET da magnetita em dispersão (Condição 2) em diferentes magnificações (a) 150.000, (b) 265000, (c) 350000 (d) 400000 (e) 400000 vezes com marcações indicando os planos cristalinos



Fonte: Imagens geradas em microscópio eletrônico de transmissão alta resolução, modelo Tecnai Spirit 12 D1071. Imagens adaptadas pela autora com auxílio do programa paint®

A análise de difração de elétrons foi realizada e a micrografia mostrada na Figura 24 mostra os anéis que correspondem à difração dos planos cristalinos. Medindo os raios dos anéis observados na imagem, foi possível identificar as distâncias interplanares. Nesse difratograma em anéis da Figura 24, foram identificados os planos cristalinos cujo índice de Miller é de (220) e (311), com a distância interplanar típica de magnetita, 2,98 e 2,50 nm, respectivamente.

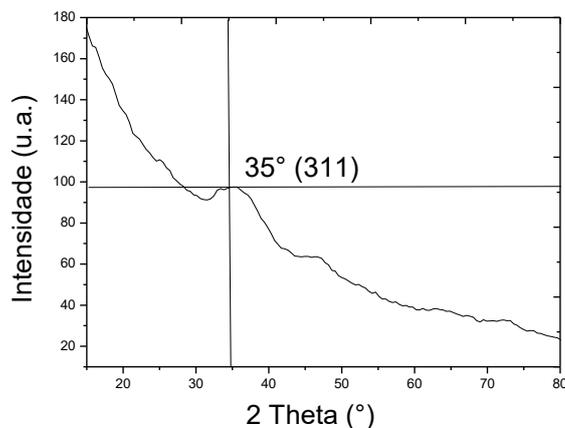
Figura 24: Difração de elétrons da magnetita em dispersão (amostra dispersão Condição 2)



Fonte: Imagens geradas em microscópio eletrônico de transmissão alta resolução, modelo Tecnai Spirit 12 D1071. Imagens adaptadas pela autora com auxílio do programa Image J®

A conversão dos pontos da imagem em dados numéricos pode ser feita por meio do programa ImageJ. A Figura 25 mostra o difratograma de intensidade em função dos ângulos de difração em  $2\theta$ , oriundos da conversão da posição dos pontos da imagem (Figura 24) de nanômetros para  $2\theta$ , num comprimento de onda 0,154 nm. Foi possível identificar o pico de difração em  $35^\circ 2\theta$ , que corresponde ao plano cristalino de índice de Miller (311).

Figura 25: Difratoograma dos dados de difração de elétrons obtidos em MET



Fonte: Elaborado pela autora por meio do programa Image J®

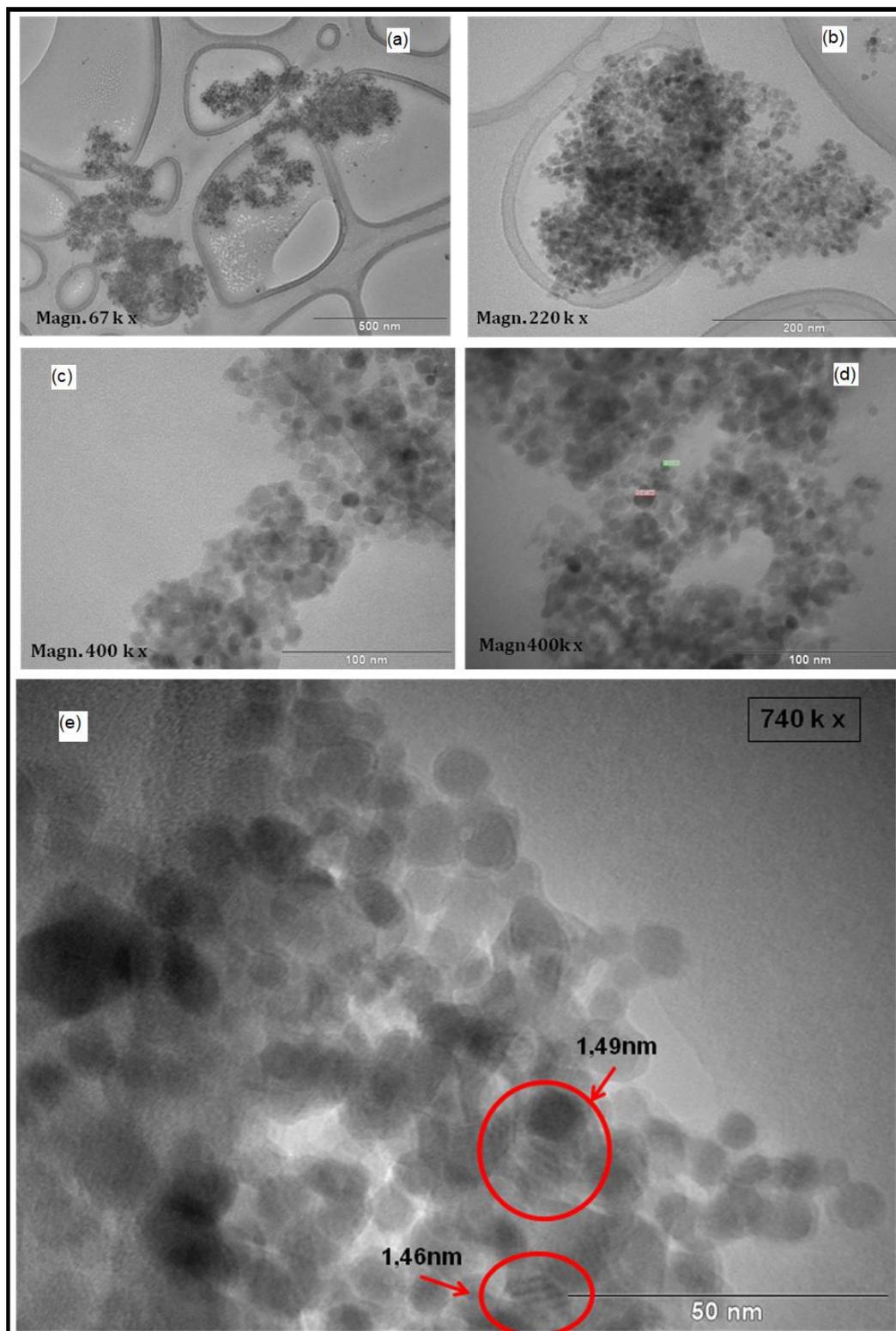
A dispersão da condição 1.1, a qual apresentou maior resposta magnética, foi analisada em MET. A Figura 26 (a-e) mostra as imagens obtidas, as quais estão apresentadas em diferentes magnificações. Observou-se que as nanopartículas apresentam morfologia predominantemente esférica e de estruturas nanométricas.

Nas Figura 26 (a e b) podem ser visualizados a formação dos aglomerados de nanopartículas. Comparando com os aglomerados do sistema Condição 2 (Figura 23), constatou-se que os observados no sistema da condição 1.1 são maiores ( $330 \pm 153$  nm). Outra observação foi feita em relação aos diâmetros das partículas e dos aglomerados de partículas obtidas na Condição 1.1, os quais são discrepantes aos diâmetros determinados por análise em ELD (Tabela Ap I 2). Essa tendência à formar aglomerados maiores pode ser justificada pelo maior número de nanopartículas nessa dispersão. Por conta disso, pode ser afirmado que esse sistema apresentou maior eficiência na estabilização por CitNa, justificando a maior resposta magnética desse sistema, de acordo com o estudo em  $Im$  ( $\Delta T(^{\circ}C)/min$ ) apresentado na Tabela 18.

As imagens da Figura 26 (c-d) permitem visualizar que, embora ocorra a aglomeração, as partículas são individuais e em dimensões nanométricas. A Figura 26 (d) foi utilizada para o cálculo dos diâmetros das partículas. A Tabela

A 10.1 mostra o conjunto de dados coletados para esse estudo (dimensões das partículas) tendo como resultado diâmetro médio de 7,42 [6,03; 8,82] nm.

Figura 26: Imagens de MET da magnetita em dispersão (Condição 1.1) em diferentes magnificações (a) 67000, (b) 220000, (c) 400000 (d) 400000 e diâmetro de partículas (e) 740000 vezes e identificação dos planos cristalinos.



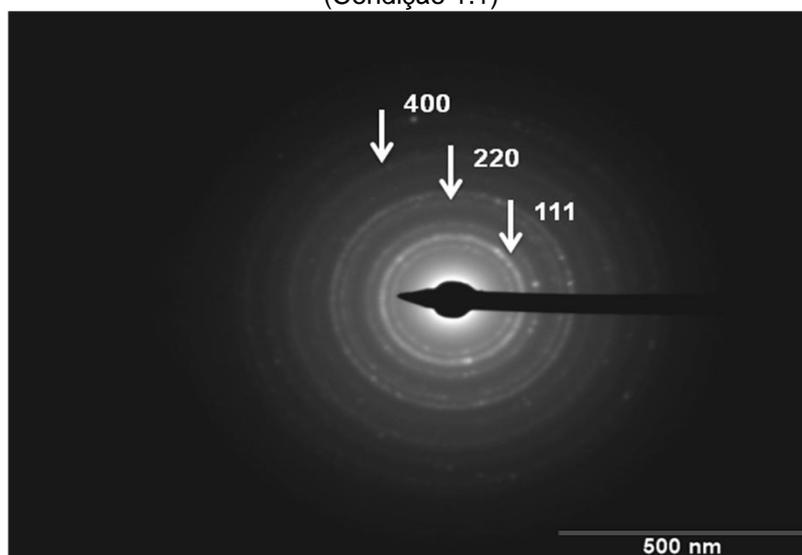
Fonte: Imagens geradas em microscópio eletrônico de transmissão alta resolução, modelo Tecnai Spirit 12 D1071. Imagens adaptadas pela autora com auxílio do programa paint®

Na análise em MET foram observadas organização de cristais nas linhas paralelas indicadas em vermelho na micrografia da Figura 26 (e). As linhas apresentaram distâncias padrões entre si, confirmando tratar-se de estruturas cristalinas. Os planos de cristais identificados na imagem distam entre si por 2,9 e 4,9 Å, sendo relacionados aos planos de índice de Miller (111) e (220), respectivamente.

As nanopartículas de magnetita dispersas no sistema DE7 também foram caracterizadas por difração de elétrons. Essa análise baseou-se em cálculos relativos, utilizando o padrão de difração de elétrons do ouro. (JANY et al., 2017). A razão raio (pixels) /distância interplanar (nm) dos anéis de difração do ouro foi utilizada como fator de referência (Tabela Ap. I 2).

Os raios determinados na imagem de difração da amostra condição 1.1 foram convertidos em distância interplanar de acordo com os dados apresentados na Tabela Ap. I 1. Foi possível correlacionar às distâncias interplanares referentes aos raios, com os índices de Miller de acordo com a indicação na imagem da Figura 27.

Figura 27: Difração de elétrons da análise em MET da dispersão de maior resposta magnética (Condição 1.1)



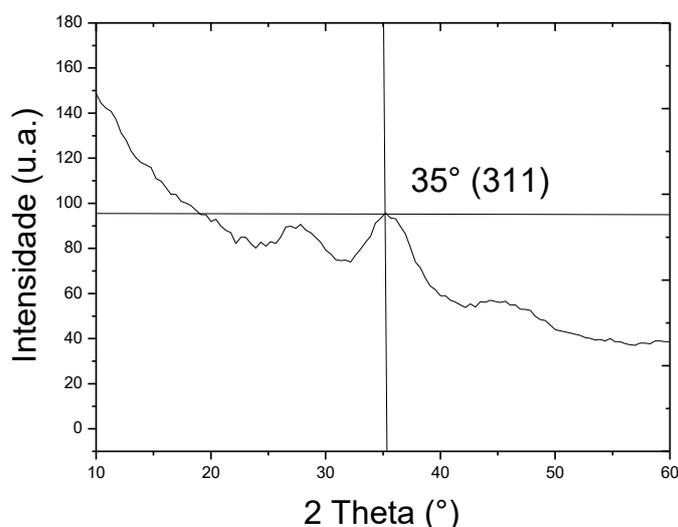
Fonte: Imagens geradas em micriscópio eletrônico de transmissão alta resolução, modelo Tecnai Spirit 12 D1071. Imagens adaptadas pela autora com auxílio do programa Image J®

A imagem obtida na difração de elétrons foi convertida em difratograma  $2\theta$  (°) x intensidade (u.a.), com auxílio do programa image J. Assim como foi

feito com os dados de difração de elétrons da amostra com menor resposta magnética (Condição 2).

A Figura 28 apresenta esse difratograma, no qual pode ser identificado o pico referente a difração de planos cristalinos de índice de Miller (311), confirmando que a estrutura física da magnetita foi preservada após o processo de estabilização em CitNa.

Figura 28: Gráfico dos dados da difração de elétrons



Fonte: Elaborado pela autora por meio do programa Image J®

## 5.2 Meio heterogêneo para polimerização

### 5.2.1 Emulsões parafina/glicerina – Estudo do tensoativo

Os sistemas heterogêneos têm como objetivo compatibilizar a fase composta pelos monômeros (e nanopartículas de magnetita no caso das dispersões) e um meio contínuo oleoso. Para que seja alcançada estabilidade razoável, faz-se necessário a seleção do tensoativo de acordo com as características do sistema.

O tensoativo ideal para emulsões (ou dispersões) do tipo água em óleo (w/o) devem apresentar o valor de HLB (balanço hidrofílico e lipofílico) menor que 7,0. Assim, foram feitas análises em microscopia óptica para avaliar a estabilidade da emulsão glicerol/parafina com diferentes valores de HLB.

As imagens de microscopia óptica são mostradas no Apêndice J, Figura Ap. J 1. Foi observado que o tensoativo span 80 apresentou maior estabilidade, comparando com os demais testados em 30, 90 minutos e após 1 semana (Tabela 19). Isso porque essa emulsão, após uma semana de repouso em temperatura ambiente, apresentou gotas diâmetro médio estatisticamente igual aos diâmetros medidos após 90 minutos.

Assim, o tensoativo selecionado para preparo das emulsões ou dispersões foi o span 80, em uma proporção mínima de 0,75% (p/p) da massa total da emulsão.

Tabela 19: Tamanhos das gotas de emulsão parafina/glicerina

Tensoativo	HLB (A*)	d(μm) 30min	d (μm) 1h30min	d (μm) 1semana
Span 85	1,8	1,83 ± 0,32	1,72 ± 0,63	--
Span 80	4,3	4,60 ± 0,97	2,15 ± 0,99	2,51 ± 0,86
Span 80/85 <small>(75/25)</small>	7,0	2,86 ± 2,85	0,75 ± 0,28	--

Fonte: Elaborada pela autora

### 5.2.2 Dispersões magnéticas (parafina/monômero/Magnetita)

A rota sintética de nanopartícula de magnetita de maior resposta magnética (E7), determinado nos estudos do plano fatorial do Item 5.1.1, foi utilizado para produzir as magnetitas para serem adicionadas no meio heterogêneo parafina/glicerina/span 80.

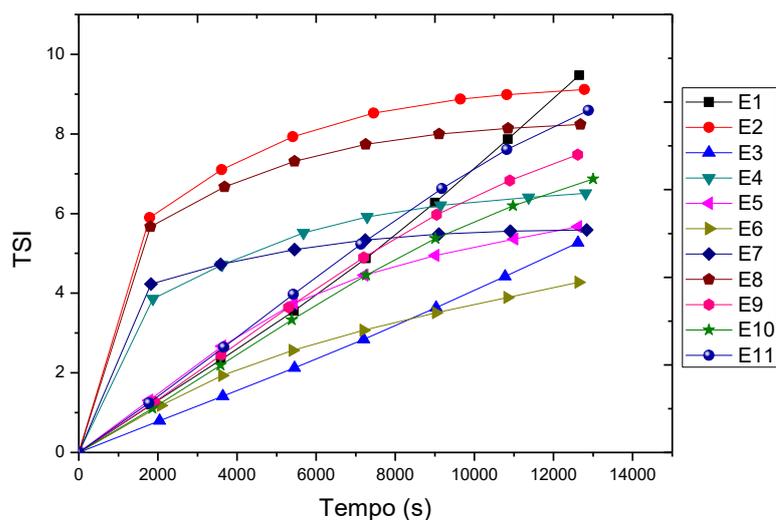
A dispersão resultante foi analisada por MO. As imagens obtidas estão na Figura Ap. J.2 (Apêndice J). Observou-se que a maioria dos aglomerados de nanopartículas de magnetita migrou para as gotas de glicerina, em função da afinidade química por esse reagente. O diâmetro médio dos aglomerados é de 7,95 (4,88; 11,02) μm com 95% de nível de confiança.

Para definir a melhor condição de preparo de dispersão, com menor desestabilização, foi feito um plano experimental  $2^3+0$ , combinando 3 fatores em 2 níveis com triplicata no ponto central. O processo de separação das fases foi acompanhado pela variação no espalhamento de luz, sendo as respostas o retroespalhamento ao longo do tempo de análise e o índice de estabilidade Turbscan (TSI).

O TSI é gerado no programa computacional com base nos dados de retroespalhamento (BS) e o tempo (min). Esse índice resume todas as variações que ocorrem na amostra, no tempo de análise, onde por um único número a desestabilidade é representada. Assim, quanto maior for o TSI, mais forte a desestabilidade da amostra.

Os valores de TSI global, determinados a cada 30 minutos em corridas de 4 horas na análise das dispersões foram representados em gráfico, conforme pode ser observado na Figura 29. O perfil de desestabilização para as amostras do ponto central foram semelhantes, o que pode indicar um bom ajuste do plano experimental.

Figura 29: Curvas de TSI das corridas em turbscan no tempo total de análise de 4 horas em intervalos de 30 minutos



Fonte: Elaborado pela autora por meio do programa Origin ® versão 8.0

Na Tabela 20 mostra a matriz dos fatores em níveis mínimos (-), máximos (+) e os pontos centrais (0), combinados aos fatores de saída, usando TSI. Observou-se que em 4 horas de análise, a dispersão que apresentou menor desestabilização foi o experimento E6, devido ao menor valor de TSI. Esse resultado é coerente, pois o percentual de magnetita é o menor, provocando menos turbulência ao sistema.

Tabela 20: Matriz de plano fatorial correlação de fatores e níveis e respostas obtidas no ensaio de turbidimetria

Exp	Nanopart(%) (X <sub>1</sub> )	Tensoat (HLB) (X <sub>2</sub> )	Carga polimeriz. (%) (X <sub>3</sub> )	Nanopart(%) (p/p) (X <sub>1</sub> )	Tensoat. (HLB) (X <sub>2</sub> )	Carga polimeriz. (%) (X <sub>3</sub> )	TSI
E1	+	+	+	0,18	4,3	7	9,47
E2	+	+	-	0,06	4,3	3	9,12
E3	+	-	+	0,18	1,8	7	5,22
E4	+	-	-	0,06	1,8	3	6,51
E5	-	+	+	0,18	4,3	7	5,67
E6	-	+	-	0,06	4,3	3	4,28
E7	-	-	+	0,18	1,8	7	5,61
E8	-	-	-	0,06	1,8	3	8,36
E9	0	0	0	0,12	2,8	5	7,48
E10	0	0	0	0,12	2,8	5	6,87
E11	0	0	0	0,12	2,8	5	8,59

Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 21 mostra uma estimativa de efeito para cada variável no estudo de desestabilização das dispersões. O efeito da interação entre o percentual de magnetita (x<sub>1</sub>) e o tensoativo (x<sub>2</sub>) foi o único a apresentar p≤0,05, sendo considerado relevante para o sistema estudado. Entretanto, em relação ao ajuste do modelo experimental, tendo em vista o fator de correlação (R<sup>2</sup>=0,8675), a variável de saída pode não ser adequada para realizar a análise estatística proposta.

Tabela 21: Sumário dos dados no tratamento estatístico

Medidas	Efeito	Erro padrão	t(3)	P	Limite Inferior 95%	Limite Superior 95%
Mean/Interc.	7,02	0,30	23,45	0,00	6,19	7,85
(x <sub>1</sub> )Nanopart (%)	1,60	0,70	2,28	0,08	-0,35	3,55
(x <sub>2</sub> ) Tensoat(HLB)	0,71	0,70	1,02	0,37	-1,24	2,66
(x <sub>3</sub> )C. polimeriz(%)	-0,57	0,70	-0,82	0,46	-2,52	1,37
x <sub>1</sub> / x <sub>2</sub>	2,72	0,70	3,87	0,02	0,77	4,67
x <sub>1</sub> / x <sub>3</sub>	0,11	0,70	0,15	0,89	-1,84	2,05
x <sub>2</sub> / x <sub>3</sub>	1,45	0,70	2,06	0,11	-0,50	3,39

Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com os dados de TSI, apresentados na Tabela 20, não foi observado nenhuma resposta relevante e que descreva uma tendência estatisticamente coerente. Entre as respostas obtidas, o sistema E6 (0,06 %p/p de magnetita) foi o mais estável. Além desse, buscando avaliar o efeito da quantidade de nanopartículas no meio sobre o aquecimento por indução magnética, foram feitos testes com o sistema E3, que é composto por 0,18 %p/p de magnetita. O sistema E3 é o segundo mais estável entre os testados.

Os resultados do aquecimento das dispersões após serem submetidas em indução magnética estão mostrados na Tabela 22. Pode ser observado que as dispersões apresentaram variação de temperatura suficiente para o processo de polimerização. Além disso, a taxa de aquecimento de E6 foi de 2.64 °C/min, tendo uma pequena diferença em relação ao potencial de aquecimento do sistema com maior percentual de magnetita (0,18 %p/p), que foi de 2.76 °C/min. Assim, pode ser afirmado que a quantidade de magnetita nas amostras testadas não promoveu grande diferença no processo de aquecimento por indução magnética.

Tabela 22: Dispersões, com diferentes teores de magnetita, submetidas ao aquecimento por indução magnética.

Dispersão	% mag	TSI	T0	Tf	$\Delta T$	$\Delta T^{\circ}C/min$
E6	0,06	4,28	29 ± 2	51 ± 2	26	2,64
E9	0,12	7,48	31 ± 2	48 ± 1	17	2,04
E3	0,18	5,22	30 ± 2	53 ± 1	23	2,76

Fonte: Elaborada pela autora

Assim, as polimerizações preliminares, convencionais e por indução magnética foram feitas com a formulação E6 uma vez que esse sistema apresentou boa resposta magnética para o aquecimento do meio e menor índice de desestabilidade (TSI).

### 5.3 Sistemas de polimerização

Na primeira etapa, as polimerizações foram feitas por aquecimento convencional. Isso porque foram definidas as condições – principalmente o aquecimento da dispersão monômeros/magnetita nas temperaturas 60, 70 e

80°C num tempo de 3h – a fim de obter PU e PUMag com maior grau de conversão dos monômeros e grau de reticulação mínimo de 90 %.

Em relação às polimerizações em indução magnética, as reações foram feitas para definir a faixa de corrente (A) e tempo (s) para produção de PUMag, com as propriedades similares aos materiais obtidos em polimerização convencional. Definidas as faixas de trabalho, um terceiro plano fatorial foi feito para avaliar e aperfeiçoar a produção das partículas de PUMag.

### **5.3.1 Poliuuretano (PU) e Poliuuretano-magnetita (PUMAg) por aquecimento convencional**

As reações de polimerização do PU e PUMag por aquecimento convencional, foram feitas em meio heterogêneo, de fase contínua parafina e gotas de glicerina, tal como descrito no 4.3.2.1. Para definir as condições de temperatura, foram feitas polimerizações para a produção de PU 60, 70 e 80 °C, num período de 3 h. As partículas resultantes foram submetidas à análise em FTIR e grau de reticulação.

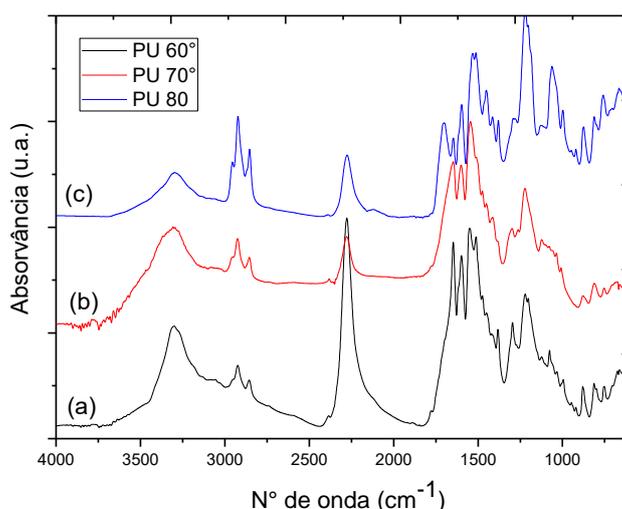
Em todos os espectros da Figura 30 foram observadas as bandas características do PU. Um exemplo dessas bandas foi no número de onda de  $3290\text{ cm}^{-1}$  que pode ser relacionada ao estiramento das ligações de O-H ou N-H. Esses grupos indicam a presença de hidroxilas livres ou em terminais de cadeia, e N-H das ligações uretânicas (SILVERSTEIN, 2007).

Em torno de  $2925$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , ocorrem vibrações características das ligações dos grupamentos C-H(CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>) (SILVERSTEIN, 2007). Foi observado que a intensidade dessa banda foi maior no material produzido em 80°C, indicando a formação de sequencias de cadeias compostas por esses grupos.

Outra banda observada foi em torno de  $2270$ - $2277\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas a presença de NCO livres (PHILIPP; ESCHIG, 2012; SHANG et al., 2014), provavelmente não reagidos ou de terminais de cadeias. Porém, a banda em torno de  $1696\text{ cm}^{-1}$  pode ser relacionada a presença de grupos C=O uretânicos (WILLIAMSON; BLACK; KIELTY, 2006), indicando a formação desse tipo de ligação e confirmando a formação de cadeias de poliuretano (ODIAN, 2004).

A Figura 30 (a) refere-se ao PU produzido a 60°C de temperatura. Foi observado que a banda de absorção em torno de 2271 cm<sup>-1</sup> - referentes aos movimentos vibracionais do grupamento NCO - apresentou intensidade muito maior, comparando com os espectros da Figura 30 (b) e (c). Esses dois espectros são referentes aos materiais produzidos na polimerização em temperatura de 70 e 80°C.

Figura 30: Espectros de FTIR do PU reação convencional (a) 60°C; (b) 70 °C e (c) 80 °C



Fonte: Elaborado pela autora por meio do programa Origin © versão 8.0

Comparando os espectros da Figura 30 (b) e (c), foi observada uma leve diferença na intensidade da banda em questão (referentes aos grupamentos NCO livres). Para quantificar a intensidade da banda e confirmar o sistema de maior consumo desses grupamentos, foi utilizado o cálculo de Índice relativo de intensidade de NCO, utilizando a Equação 11:

$$I_{NCO} = \frac{(A_{NCO} \div A_{ref})}{(A_1 \div A_{ref})}$$

Equação 5

As áreas  $A_{r1}$  e  $A_{r2}$  selecionadas foram das bandas de absorção em 1214 e 1299 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Essas bandas são oriundas das vibrações da ligação C-O. Os dados da análise estão apresentados na Tabela 23, na qual a menor intensidade corresponde ao menor índice de NCO.

O sistema de polimerização feito em 80°C de temperatura apresentou menor  $I_{NCO}$  (Tabela 23), de acordo com o esperado. Isso indica que esse sistema de polimerização tem maior potencial de consumo dos grupamentos NCO livres, promovendo maior conversão dos monômeros. Entretanto, o sistema de polimerização em 70°C, apresentou  $I_{NCO}$  relativamente baixo, devido ao decréscimo considerável desses grupamentos. Assim foi observado que o calor gerado foi suficiente para a ativação dos monômeros, necessária para a polimerização.

Tabela 23: Dados do cálculo relativo de intensidade das bandas NCO determinados em FTIR

	Espectro 60°C	Espectro 70°C	Espectro 80°C
$Ar_1$	634	1189	3752
$Ar_2$	503	176	661
$A_{NCO}$	6990	1225	2108
$R_1$	1,3	6,8	5,7
$R_2$	13,9	7,0	3,2
$I_{NCO}$	11,03	1,03	0,56
$G_r$	97,84	97,80	98,53

Fonte: Elaborada pela autora

Outra análise realizada com os materiais produzidos em diferentes temperaturas foi o grau de reticulação (GR). Os detalhes dessa análise estão descritos no Item 4.4. Os graus de reticulação dos polímeros PU, produzidos em diferentes temperaturas, estão apresentados na Tabela 23. Foi observado que todos os materiais apresentaram  $G_r$  acima de 95%, indicando o bom desempenho no processo de reticulação, ainda no PU de menor grau de co conversão de NCO, indicado pelo valor de  $I_{NCO}$ .

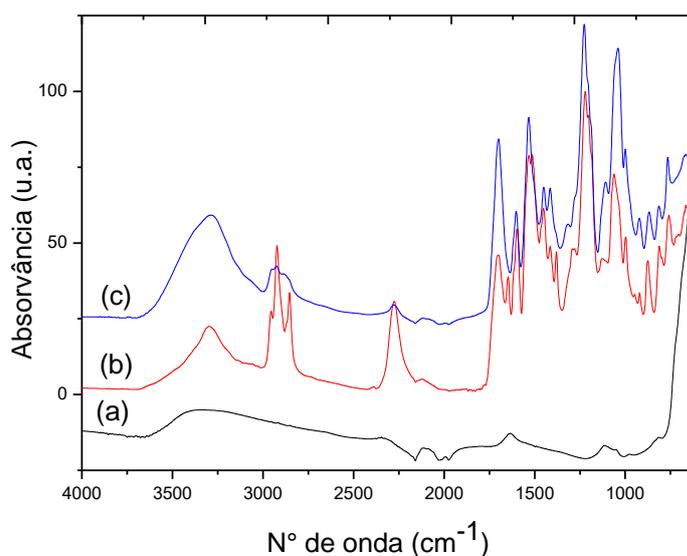
Os resultados dessas análises foram conclusivos para a escolha de faixa de temperatura, para a obtenção de PU reticulados, entre 70 e 80°C. Assim, as polimerizações para a produção do compósito (PUMagC) foram feitas. Para esse estudo, os compósitos foram produzidos com 3% (p/p) de magnetita em relação à massa total dos monômeros. Os materiais produzidos foram analisados por FTIR e por grau de reticulação a fim de avaliar o efeito da adição das nanopartículas no sistema de polimerização.

Na Figura 31 estão mostrados os espectros da magnetita, do PU e do PUMag. Com relação ao espectrograma da magnetita (Figura 31 (a)), foi

observado banda de absorção de energia, na região do infra vermelho em torno do número de onda em  $3300\text{ cm}^{-1}$ , referentes as vibrações das ligações O-H (SILVERSTEIN, 2007).

Na Figura 31 (b) e (c) podem ser observados os espectrogramas obtidos nas análises do PU e PUMag, respectivamente. Foram observadas bandas referentes ao material analisado, tal como descrito na discussão referente a análise dos espectrogramas apresentados na Figura 30. Isso confirma a formação de ligações uretânicas mesmo na presença de magnetita no sitio de polimerização heterogênea. Além disso, o grau de reticulação do PUMag foi de 99,26%, indicando que o processo de reticulação pode ter sido maior em função da presença de magnetita.

Figura 31: Espectros de FTIR dos materiais sintetizados (a) magnetita; (b) PU e (c) PUMag C



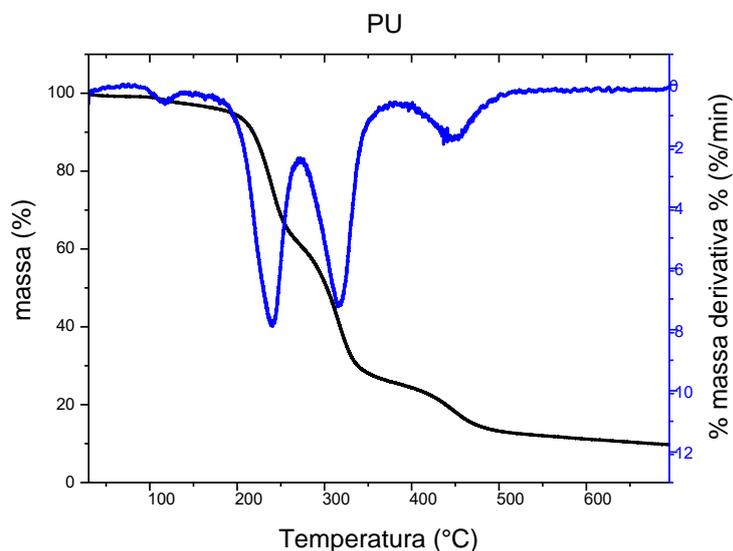
Fonte: Elaborado pela autora por meio do programa Origin © versão 8.0

As análises térmicas do PU e do PUMag-C foram feitas em uma faixa de temperatura de 30 a 700 °C. Foi possível avaliar o perfil de degradação dos materiais produzidos pelo sistema sugerido. Os termogramas do PU e do PUMag C estão apresentados na Figura 32.

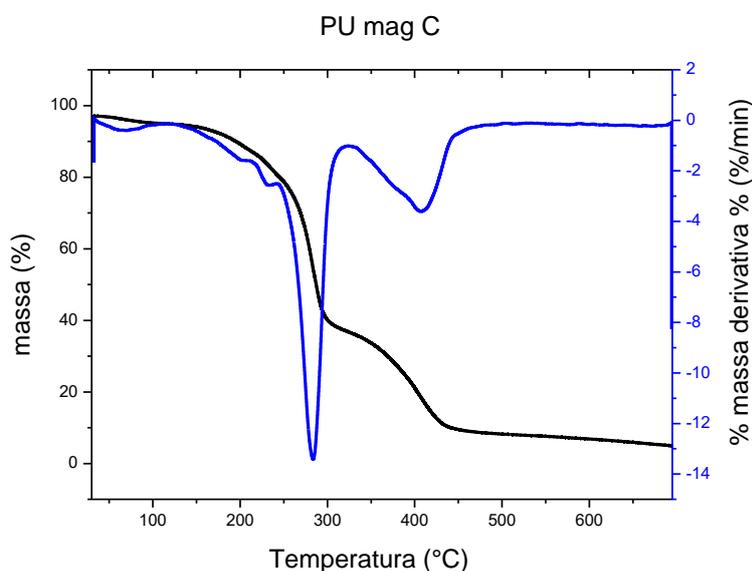
O termograma obtido na análise do PU apresentou perfil de degradação complexo, ocorrido em quatro diferentes eventos (Figura 32 (a)). A Tabela 24 indica as temperaturas de cada evento. De acordo com Mohamed e seus colaboradores (2014), o primeiro percentual de perda de massa ocorre

pela quebra das ligações uretânicas, seguida da perda de moléculas menores de polioliol, até atingir um percentual de cinzas de 10% (MOHAMED et al., 2014).

Figura 32: Termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivativa (DTG) do PU (a) e PUMagC (b)



(a)



(b)

Fonte: Elaborado pela autora por meio do programa Origin ® versão 8.0

Com relação à degradação do compósito com magnetita (PUMag C, Figura 32 (b)), o primeiro evento ocorre em temperatura muito maior do que a observada no PU puro. Além disso, o menor número de eventos ocorridos no compósito indica que as cadeias estão estruturadas de forma a ter maior

resistência térmica, devido à presença de material inorgânico. As temperaturas desse evento estão listadas na Tabela 24.

Tabela 24: Dados da análise termogravimétrica do PU e Pumag-C

	PU		Pumag-C	
	Faixa de temp (°C)	Teor de perda (%)	Faixa de temp (°C)	Teor de perda (%)
1° Evento	93 - 116	3,14	235 - 283	52,2
2° Evento	179 - 240	35,92	323 - 410	40,95
3° Evento	271 - 317	35,07	--	--
4° Evento	383 - 448	15,84	--	--

Fonte: Elaborado pela autora

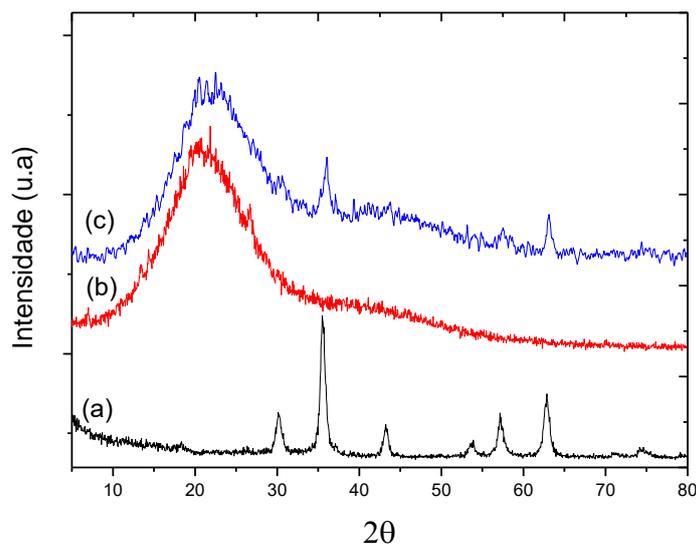
Na Figura 33 estão apresentados os difratogramas da magnetita, do PU e do compósito PUMag C. Esses difratogramas foram colocados em um único gráfico a fim de realizar comparações e avaliar os ângulos, em função de  $2\theta$  (°), onde estão posicionados os picos correspondentes as estruturas cristalinas.

No difratograma da magnetita (Figura 33 (a)), os picos correspondentes aos cristais desse material puderam ser identificados. A posição dos picos e seus ângulos em  $2\theta$  (°) estão detalhados na discussão de resultados do Item 5.1.1, e mostrados na Tabela Ap C (anexo 6).

O poliuretano, de acordo com a literatura (GOMES DE SOUZA JR. et al., 2010), apresentam estruturas predominantemente amorfas. Por isso, no difratograma na análise desse material da Figura 33 (b), foi observado um halo amorfo.

No difratograma do PUMagC (Figura 33 (c)), foi observado o halo amorfo comum em amostras poliméricas não cristalinas, tal como observado no difratograma do PU. Além disso, os picos correspondentes aos planos cristalinos da magnetita, nos índices de Miller (311) em  $35,4^\circ$  e (440) em  $62,7^\circ$  (conforme a Tabela Ap C), foram identificados nesse difratograma. Isso indica que a magnetita foi incorporada a massa polimérica de PU sem perder suas propriedades físicas iniciais. Assim, a propriedade magnética foi conservada.

Figura 33: Difratoograma de raios X da magnetita modificada (a), do PU (b) e do PUMag C (c)



Fonte: Elaborado pela autora por meio do programa Origin © versão 8.0

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise morfológica dos materiais produzidos em meio heterogêneo, de fase contínua oleosa. Foi constatado que o PU e PUMag C apresentaram morfologias semelhantes, sendo predominantemente em forma de grãos esféricos.

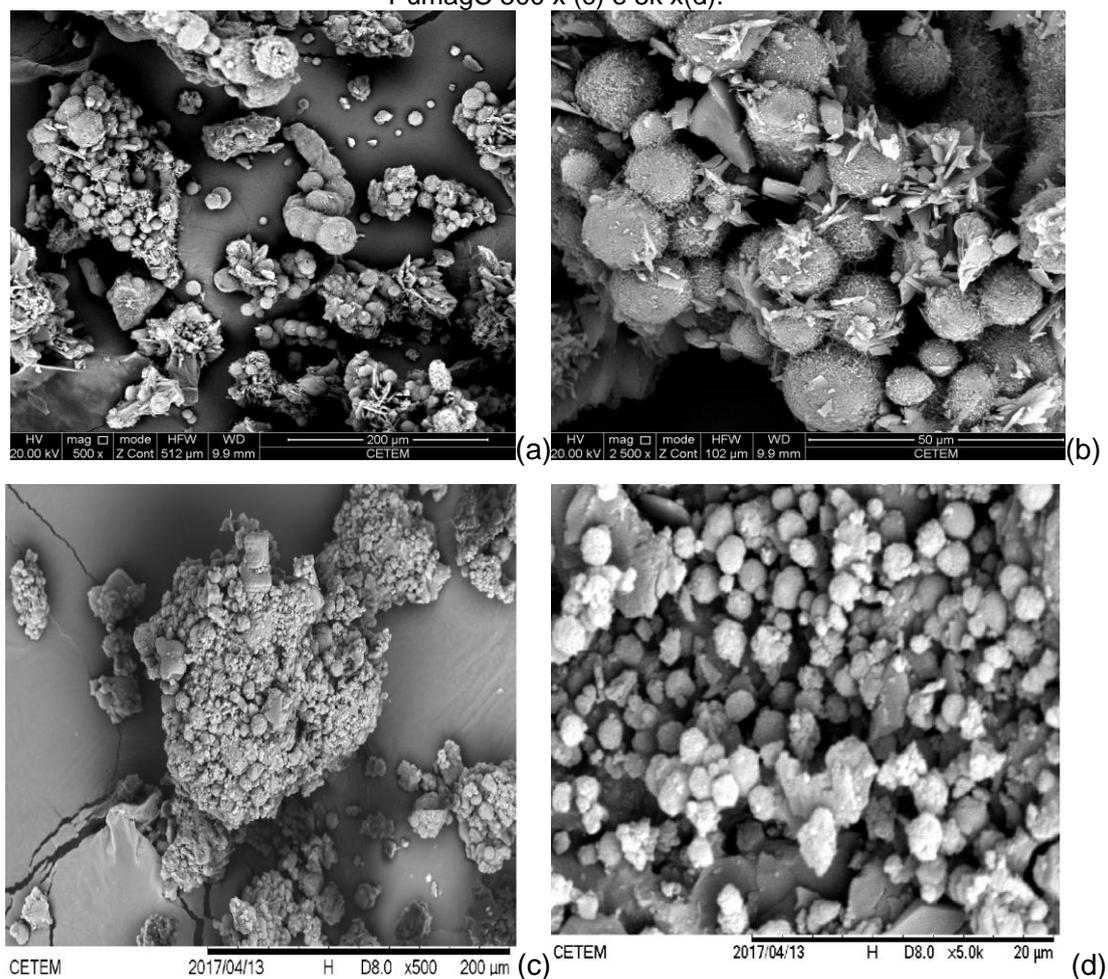
As Figura 34 (a) e (b) mostram as imagens de MEV do PU e a Figura 34 (c) e (d) do PUMag C, em diferentes magnificações. O tamanho médio das partículas de PU foi de 5,33 (4,16; 6,49)  $\mu\text{m}$ . Esse tamanho foi maior, comparando com o PUMag, com as partículas de tamanho 1,67(1,54; 1,97)  $\mu\text{m}$  com 95 % de confiança.

A formação de aglomerados de partículas esféricas foi observada em ambos os materiais. Isso pode ser provocado em sistemas de polimerização heterogêneo, devido ao processo de coalescência das gotas. Quanto maior o tempo de polimerização, maior tende a ser o tamanho de aglomerados.

Entretanto, para aplicação do compósito PUMag como materiais de controle de perda de circulação (MCPC), a formação de aglomerados pode auxiliar no processo de selagem das regiões com aberturas de poros maiores.

A produção de poliuretano e poliuretano magnetita (PUMag C) foi possível em sistema de aquecimento convencional. A dispersão parafina/glicerina foi submetida à agitação mecânica e aquecimento, mantendo razoável estabilidade para o processo de polimerização.

Figura 34: Microscopia eletrônica de varredura em magnificações de PU 500x (a), 2,5K x (b) e PumagC 500 x (c) e 5k x(d).



Fonte: Aquisição de imagens em Microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado pela autora

Essa dispersão foi testada em sistema de indução magnética, a fim de confirmar a viabilidade de polimerização por meio da conversão de energia magnética em energia na forma de calor. A seção seguinte apresentará os resultados obtidos nos sistemas de polimerização em indução magnética.

### 5.3.2 Poliuretano/magnetita por indução magnética (PU mag I)

As dispersões monômeros/nanopartículas de magnetita foram submetidas à aplicação de um campo magnético alternado em elevada frequência. De acordo com o que já foi descrito, as nanopartículas ao vibrarem em função da direção do campo, transferem calor para as vizinhanças, promovendo o processo de polimerização.

Apesar da adição das nanopartículas de magnetita, para a interação com o campo magnético, a polimerização ocorre nas gotas de monômero, promovendo a formação de um nanocompósito de poliuretano-magnetita (PUM agj). Assim, os materiais analisados nessa seção, além de serem partículas para MCPCs podem apresentar propriedades magnéticas.

A análise em FTIR<sup>1</sup> foi empregada para realizar comparação com os materiais produzidos por polimerização convencional. Por isso, foram colocados espectros dos materiais produzidos nos dois sistemas (aquecimento convencional e por indução magnética) na Figura 35.

Além do polímero e dos compósitos, o espectro da magnetita foi colocado na Figura 35 (a). As vibrações das ligações Fe-O foram identificadas na banda de absorção na faixa de 630 a 460 cm<sup>-1</sup> (TATARU; POPA; DESBRIERES, 2011). Entretanto, essa banda não foi visualizada nos espectros dos compósitos (Figura 35(c) (d) e (e)). Isso porque a maior proporção de massa polimérica aumenta a probabilidade das bandas da fração de polímero, sendo essas sobrepostas às bandas de magnetita.

Comparando os espectros do PU (Figura 35(a)) e dos compósitos (PUMag 3 % C, PUMag 3% I, PUMag 9 % I e PUMag 15 % I) Figura 35(c) (d) (e) e (f), respectivamente, foi possível identificar as bandas de poliuretano mostradas na Tabela A (Anexo A) (SILVERSTEIN, 2007).

Em relação ao estudo comparativo dos espectros dos compósitos, foi possível constatar que os materiais produzidos por indução magnética apresentaram os mesmos grupamentos observados no material produzido por aquecimento convencional. Isso indica que o sistema por aquecimento via indução magnética é eficiente na produção de Poliuretano com propriedades similares ao seu análogo, produzido por aquecimento convencional, tendo em vista as características químicas identificadas pelas análises em FTIR.

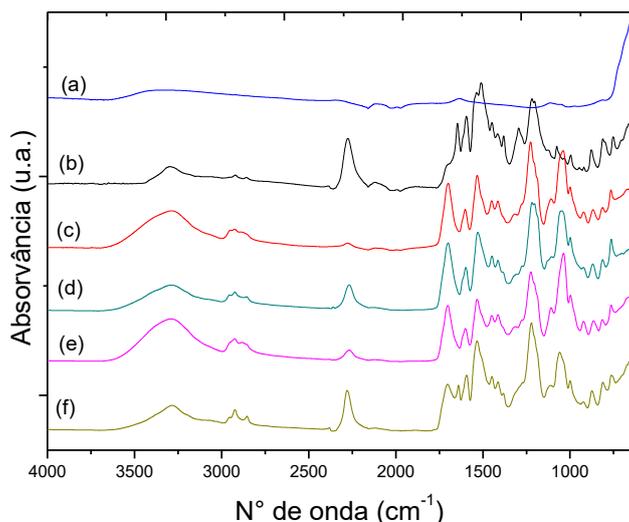
As polimerizações preliminares por indução magnética foram feitas em único ciclo no período de aplicação de campo de 500 s, em corrente elétrica de 751 A. Nessas condições a temperatura final atingida foi de aproximadamente

---

<sup>1</sup> As bandas características observadas no espectro do PU foram descritas na discussão dos resultados da seção 5.3.1

120 °C. Essa temperatura é muito maior do que a observada nos testes preliminares com as dispersões, de acordo com os dados da Tabela 22. Isso ocorre porque a reação do TDI com os outros monômeros dispersos é exotérmica e libera calor para o sistema.

Figura 35: Espectros de FTIR da (a) magnetita; (b) PU e (c) PUmag3%C, (d) PUmag1%I (dispersão E6), (e) PU mag 3%I (dispersão E6) e (f) PU mag 5%I (dispersão E6)



Fonte: Elaborado pela autora por meio do programa Origin ® versão 8.0

Nessas reações, foi observado que uma fração do produto gerado apresentou aspecto fundido, indicando que pode ter ocorrido o processo de despolimerização devido o excesso de temperatura produzido no meio.

Com o objetivo de estudar o superaquecimento do meio de polimerização, foi realizado um plano fatorial para determinar as condições mais indicadas para a obtenção de PUMagI. Os parâmetros definidos para a avaliação do sistema estudado em relação ao material produzido foi a determinação da intensidade NCO ( $I_{NCO}$ ) e o grau de reticulação.

### 5.3.3 Planejamento Fatorial - Otimização da polimerização por indução magnética

A composição das dispersões, para a otimização do processo de polimerização em indução, foi definida em 3% de massa polimerizável. A

proporção de magnetita foi aumentada, causando alteração no TSI da dispersão, como pode ser visto na Tabela 25. Porém, a dispersão apresentou estabilidade necessária para o processo de polimerização em indução magnética, no qual o maior tempo aplicado foi de 8 minutos.

Tabela 25: Formulações para o plano fatorial do processo de polimerização em indução magnética

Níveis	Massa (g) (-1)	Massa (g) (0)	Massa (g)(+1)
Glicerina	0,74	0,74	0,74
TDI	1,58	1,58	1,58
Parafina	66,09	66,09	66,09
Span	1,81	1,81	1,81
maghemita	0,06	0,19	0,31
TSI	4,70	5,32	5,58

Fonte: Elaborada pela autora. Condições definidas em estudos preliminares

As condições definidas para o planejamento de experimentos estão detalhadas na Tabela 26, combinadas com os fatores dependentes, ou as respostas dos experimentos realizados para o plano experimental. Os fatores de saída (dependentes) foram o grau de reticulação (GR) e a intensidade NCO ( $I_{NCO}$ ) determinados nos espectros oriundos das análises das amostras em FTIR. Os dados da análise de grau de reticulação estão apresentados detalhadamente na Tabela Ap L e os espectros de cada material produzido nesse plano experimental estão na Figura Ap. L, ambos no Apêndice L.

Os materiais de menor grau de reticulação (GR) foram obtidos no sistema PE1. Esse sistema apresentou o um dos maiores índices de NCO, de acordo com a análise dos espectros da Figura Ap. L em conjunto com os cálculos de  $I_{NCO}$ . Esses resultados podem indicar que esse sistema gerou o material de menor grau de reticulação e com maior resíduo de NCO. Em relação ao  $I_{NCO}$  mais alto, pode ser associado a menor grau de polimerização, tendo em vista os NCO livres que podem ser oriundos de terminais de cadeias ou monômeros não reagidos.

Apesar do experimento PE1 ter sido submetido às condições mais severas entre todos os experimentos - maior corrente elétrica (A), maior tempo (s) e maior percentual de magnetita (%) – o material produzido não apresentou o grau de reticulação e o consumo de NCO esperado. Isso pode ter sido causado pelo aumento de temperatura repentino causado não só pela

transferência de calor pelas movimentações das nanopartículas, mas pela liberação de calor durante a polimerização. O superaquecimento do meio pode ter prejudicado a polimerização.

Tabela 26: Fatores do plano experimental da polimerização em indução magnética, combinadas aos dados das respostas grau de reticulação (GR) e Índice de intensidade de absorvância ( $I_{NCO}$ )

Exp	Corrente (A) ( $x_1$ )	Tempo (s) ( $x_2$ )	Mag (g) ( $x_3$ )	GR médio	GR IC (95%)	$I_{NCO}$
PE1	751 (+)	500 (+)	0.31 (+)	79,75	(74,70; 84,80)	7,43
PE2	751 (+)	500 (+)	0.06 (-)	89,79	(88,00; 91,59)	8,02
PE3	751 (+)	100 (-)	0.31 (+)	83,39	(75,47; 91,30)	0,96
PE4	751 (+)	100 (-)	0.06 (-)	88,96	(87,96; 89,95)	3,67
PE5	351 (-)	500 (+)	0.31 (+)	85,84	(78,08; 93,60)	0,68
PE6	351 (-)	500 (+)	0.06 (-)	82,17	(70,58; 93,77)	4,92
PE7	351 (-)	100 (-)	0.31 (+)	84,38	(79,40; 89,36)	2,03
PE8	351 (-)	100 (-)	0.06 (-)	88,36	(84,43; 92,29)	3,16
PE9	551 (0)	300 (0)	0.19 (0)	90,36	(79,01; 99,72)	4,64
PE10	551 (0)	300 (0)	0.19 (0)	96,91	(91,68; 02,14)	4,85
PE11	551 (0)	300 (0)	0.19 (0)	98,55	(94,87; 102,22)	6,12

Fonte: Condições geradas com o auxílio do programa Statistica. Tabela elaborada pela autora

O maior grau de reticulação foi observado no sistema PE11. Entretanto, esse material também apresentou o  $I_{NCO}$  relativamente alto, comparando com os experimentos PE4, PE5 e PE7. Nesses três sistemas, os GRs são estatisticamente iguais aos observados nos análogos de PE11, o PE9 e PE10. Porém, o material com os melhores resultados combinados de GR e  $I_{NCO}$  foi o PE5.

No estudo estatístico com base no plano experimental, os dados de saída da variável referente ao GR indicam que o modelo apresenta um bom ajuste aos dados experimentais tendo em vista que os resultados dos experimentos do ponto central apresentam valores estatisticamente iguais, considerando o intervalo de confiança de 5 %.

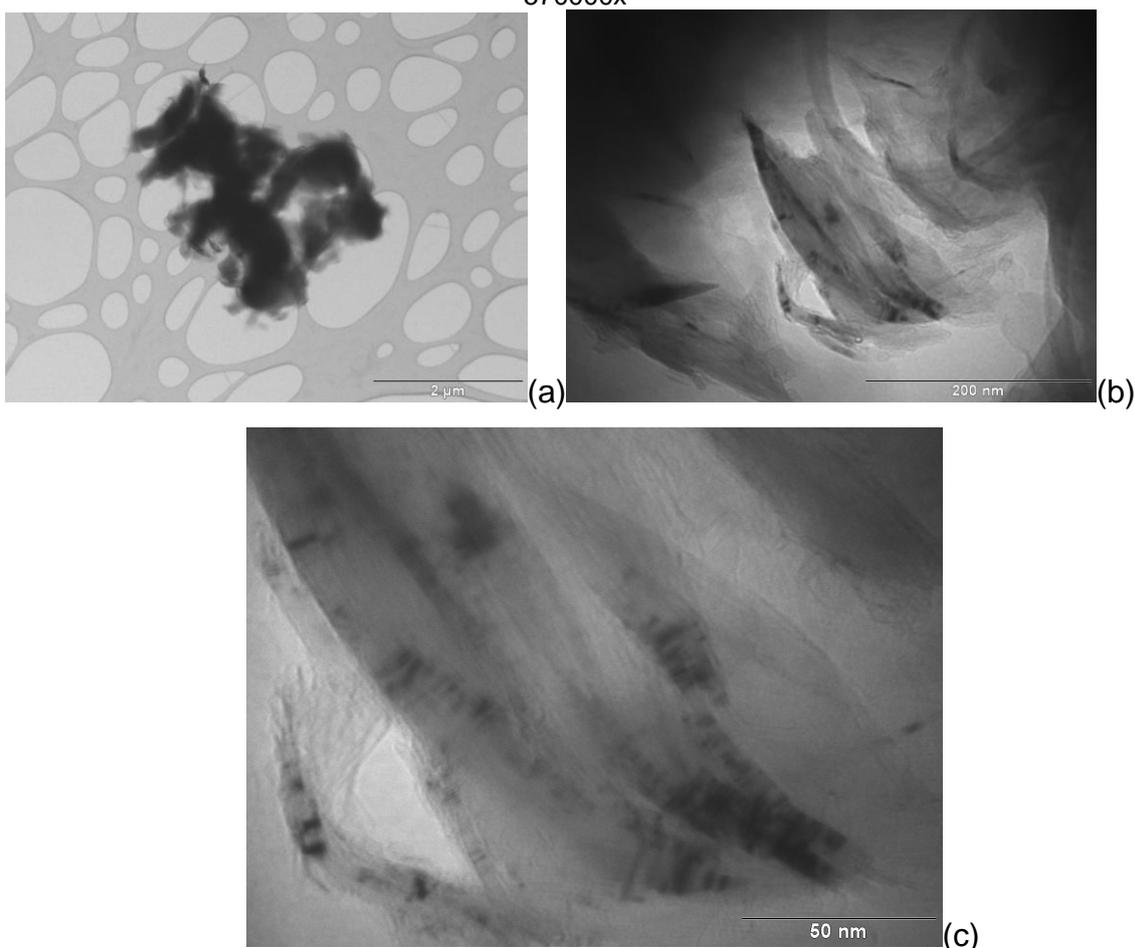
As partículas de PUmag-I produzidas nas condições do experimento PE10 foram selecionadas para a análise em microscopia eletrônica de transmissão. Isso porque, de acordo com os resultados observados na Tabela 26, os materiais apresentaram o conjunto de resultados ( $G_R$  e  $I_{NCO}$ ) mais adequados ao perfil de material requerido para a aplicação como MCPC.

As imagens obtidas nessa análise estão apresentadas na Figura 36. Nas magnificações de 220.000 e 570.000 vezes, foi possível observar

possíveis aglomerados de nanopartículas de magnetita, de tamanhos médios de 6,18 (2,44; 9,91) nm, com limite de 95% de probabilidade. As nanopartículas observadas na imagem da Figura 36 (c) foram analisadas por difração de elétrons na tentativa de obter informações de padrões e identificar o tipo de cristal.

A Figura 37 mostra o resultado da análise de difração de elétrons, na qual foi possível identificar anéis que correspondem aos planos cristalinos. Por análise de referência com o padrão do ouro, foi possível medir o diâmetro dos anéis. O anel indicado apresentou diâmetro de 184 nm. A partir desse valor, foi possível calcular o valor da distância interplanar ( $d_i$ ) que foi de 2,51 Å, referente ao plano cristalino (311).

Figura 36: Microscopia Eletrônica de transmissão do PUMagl produzido no sistema de polimerização do plano fatorial PE10 em magnificações de (a) 15000x; (b) 220000x e (c) 570000x

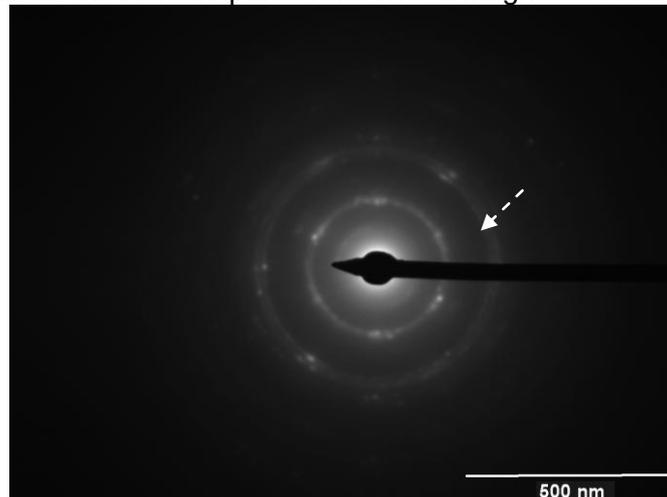


Fonte: Imagens geradas em microscópio eletrônico de transmissão alta resolução, modelo Tecnai Spirit 12 D1071. Imagens adaptadas pela autora com auxílio do programa paint®

A identificação precisa da magnetita incorporada na massa polimérica foi possível por meio da difração de elétrons. Assim, nas análises preliminares foi comprovado que a adição de nanopartículas magnéticas foi eficiente, sendo mantidas as características de materiais superparamagnéticos.

Em linhas gerais, os testes preliminares indicam que os compósitos PUMag apresentam apreciável aplicabilidade em sistema MCPC, tendo em vista a incorporação bem sucedida das nanopartículas supermagnéticas, tendo como principal efeito o aumento na resistência térmica do PU. Essa propriedade fornece maior aplicabilidade desse material como MCPC, isso porque em condições severas de temperatura essa é uma propriedade relevante.

Figura 37: Difração de elétrons do ponto referente a magnetita recoberta por PU



Fonte: Imagens geradas em micriscópio eletrônico de transmissão alta resolução, modelo Tecnai Spirit 12 D1071. Imagens adaptadas pela autora com auxílio do programa paint®

#### 5.3.4 Vazão de fluido - MCPC em leito poroso

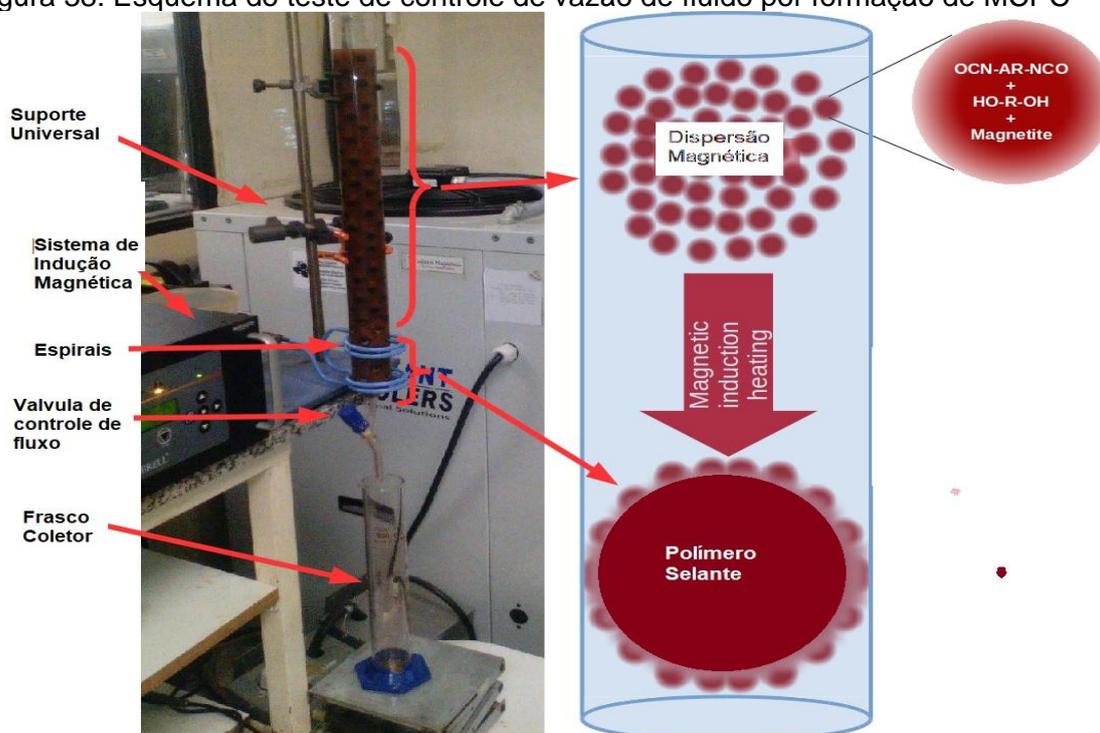
Para testar a eficiência do PU por indução magnética no processo de formação de MCPC em leito poroso, o sistema de polimerização selecionado foi o PE10, do experimento do plano fatorial foi utilizado. A dispersão consiste em 3 % de massa polimerizável, ajustando-se as formulações para um volume de 440 mL, aproximadamente.

A descrição do experimento esta detalhada na seção 0. A amostra é colocada na coluna, composta por esferas de vidro, com porosidade

aproximadamente 17 %. A Figura 38 ilustra o aparato para o teste de controle de vazão de fluido.

A dispersão - contendo os monômeros e as nanopartículas magnéticas - foi vertida na coluna. Com a aplicação da corrente elétrica, para a formação do campo magnético, ocorreu o aquecimento levando ao processo de polimerização. Esse processo apresentou maior intensidade nas proximidades da bobina, onde o campo magnético é maior. A medida que os monômeros polimerizam, a viscosidade do meio aumenta, tendo como consequência a diminuição de vazão da fase da dispersão não polimerizada.

Figura 38: Esquema do teste de controle de vazão de fluido por formação de MCPC



A Tabela 27 mostra os resultados dos ensaios realizados. Um teste em paralelo para produção de PU com aquecimento convencional foi realizado. Nesse experimento, a dispersão, aquecida previamente, foi vertida e mantida em repouso até ser detectada a mudança de aspecto, indicando a formação do PU. Com a formação de massa polimérica, a válvula foi aberta para que a vazão do fluido seja medida.

Para o estudo do MCPC em indução magnética, a dispersão PE10 foi submetida à em duas condições: (SI) 551 A em 300 s e (SII) 751 A em 500 s.

De acordo com os mecanismos supracitados de aquecimento por indução magnética, a movimentação intensa das nanopartículas promoveu o aquecimento in situ, sendo formada a massa polimérica.

Nesses testes, a taxa de vazão volumétrica ( $Q_v$ ) que corresponde ao volume do fluido pelo tempo, pode ser determinada, e são mostradas na Tabela 27. No teste em sistema convencional ocorreu a redução da vazão do fluido de 29 para 15 cm<sup>3</sup>/s. Este resultado é relativamente satisfatório, porém, o tempo de formação do MCPC foi relativamente longo (180 minutos).

Com relação à redução da vazão do fluido nos sistemas de indução magnética, o sistema I apresentou baixa eficiência, uma vez que a vazão do fluido inicial ( $Q_{v0}$ ) e vazão do fluido final ( $Q_{vf}$ ) apresentaram pouca diferença. Já o sistema II (SII), o qual a aplicação do campo magnético foi feito em 500 s (8,33 min), a vazão final diminuiu para menos da metade da vazão inicial.

De acordo com os resultados, a diminuição da vazão foi observada em todos os sistemas estudados. A indução magnética apresentou vantagem sobre o sistema convencional. Isso porque, nos dois casos por indução, a diminuição do fluido foi similar (SI) ou superior (SII), em um intervalo de tempo consideravelmente curto.

Devido à baixa proporção de partículas formadas e o alto volume não polimerizado, a dispersão composta por 3 % de massa polimerizável não é indicada para a vedação completa do leito poroso. Isso porque nesse tipo de meio, a polimerização é dificultada principalmente em baixa concentração.

Em função disso, foram realizados testes com percentual de massa polimerizável 10x maior em relação à formulação de PE10. As condições da indução magnética aplicada em SII (751 A em 500 s) foram definidas como a mais indicada, em função da maior retenção observada no ensaio anterior. As condições da análise associados aos dados obtidos estão apresentadas também na Tabela 27.

A taxa de vazão volumétrica ( $Q_v$ ) em todos os sistemas estudados diminuiu consideravelmente com a aplicação do campo magnético alternado em 751 A e 500 s. Além disso, o aumento da concentração de nanopartículas magnéticas contribuiu com maior fornecimento de energia térmica ao sistema. Por isso, a polimerização foi mais intensa, formando material de GR maior e menor  $I_{NCO}$ , no material formado no sistema com 6,2 g (5 % (p/p) de magnetita.

A vazão inicial dos sistemas, antes da polimerização, foi de 34,8 cm<sup>3</sup>/s, para os sistemas com 1 e 5 % e de 30,1 cm<sup>3</sup>/s para o sistema com 3 % de magnetita. Após a aplicação de indução magnética por 8,33 min, a vazão decresceu para 4,8; 2,4 e 0,8 cm<sup>3</sup>/s para os sistemas com 1, 3 e 5 % (p/p) de magnetita, respectivamente. Esse resultado é muito motivador, tendo em vista a considerável redução da vazão do fluido. Isso demonstra que o material polimérico, formado por indução magnética tem grande potencial no controle de perda de circulação.

Tabela 27: Teste de vazão de fluidos por aplicação de MCPC (PU por indução magnética)

	SI	SII	PUMag 1 % I (g)	PUMag 3 % I (g)	PUMag 5 % I (g)
M. polimerizável	13,2	13,2	125	124	125
T <sub>0</sub> (°C)	30	43	31,5	31,5	31,5
T <sub>F</sub> (°C)	48	52	80,0	116,0	102,0
ΔT (°C)	18	8	48,5	84,5	70,5
Tempo de teste (min)	5	8,33	8,3	8,3	8,3
Grau de reticulação (%)	89	89	64,0	78,0	82,0
I <sub>NCO</sub>	85	85	4,0	3,1	2,8
V <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> )	446	446	452	452	452
V <sub>f</sub> (cm <sup>3</sup> )	426	125	100	100	100
T <sub>0</sub> vazão (s)	12	16	10,0	12,0	13,0
T <sub>f</sub> vazão (s)	12	12	21,6	41,8	120,5
Qv <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /s)	37	28	45	38	35
Qv <sub>f</sub> (cm <sup>3</sup> /s)	36	10	4,6	2,4	0,8

Fonte: Elaborada pela autora

## 6. CONCLUSÕES

A produção de partículas de magnetita de dimensões nanométricas foi possível por meio da modificação/estabilização pelo método de modificação por formação de complexo com sal orgânico (Citrato de sódio). As nanopartículas de magnetita apresentaram tamanhos médios de  $7,2 \pm 2,7$  nm, com força magnética de 702 mN/g. Essas propriedades são apreciáveis para a produção

de energia em forma de calor por meio das vibrações típicas de superparamagnetismo ativado pela aplicação do campo magnético. Para a produção das dispersões magnéticas, a obtenção de magnetita em escala nanométrica foi fundamental de modo a garantir a propriedade superparamagnética dessas partículas.

O desenvolvimento de dispersões, constituídas de monômeros e nanopartículas de magnetita, apresentou grande potencial para a produção de material polimérico por aplicação de indução magnética. O aquecimento promovido por um campo magnético alternado atua como uma fonte de energia, que pode ser convertida em energia em forma de calor, auxiliando no processo de polimerização. Tendo em vista o potencial de aquecimento, a aplicação da indução magnética pode ser considerada em casos de polimerização *in situ* para controle de perda de circulação.

O sistema de polimerização via indução magnética para a formação de MCPC em testes de bancada apresentou vantagens em relação ao sistema por aquecimento convencional, principalmente pelo tempo mais curto requerido para a promoção da polimerização, a qual foi 98% menor do que o tempo de polimerização em aquecimento convencional.

De acordo com os resultados, quanto maior a proporção de magnetita, maior o aumento da temperatura, tendo em vista que no sistema com 5% (p/p) de magnetita apresentou variação de temperatura de 70°C. O limite de percentual de magnetita pode ter sido atingido, pois o excesso de temperatura pode ser um problema em relação às propriedades do MCPC produzido. Entretanto, o sistema PUmag 5% foi o material de controle de perda de circulação (MCPC) que apresentou maior grau de reticulação (Gr) e menor Índice de intensidade de diisocianato de tolueno ( $I_{NCO}$ ), o que justifica a vedação do leito poroso mais eficiente entre os sistemas estudados.

## **7. SUGESTÕES**

Em relação ao estudo de produção de partículas de magnetita em escala nanométrica, fazem-se necessários novos estudos para definir a melhor condição de modificação e estabilização de superfície das partículas. Um plano

experimental completo poderia ser desenvolvido a fim de avaliar os fatores relevantes, tal como o tempo de agitação e quantidade de sal orgânico.

Para a definição de formulação de dispersões meio contínuo oleoso para a produção de PU, o estudo de estabilidade pode ser reavaliado, e acompanhado por um redesenho experimental. Esse estudo pode fornecer ferramentas estatísticas que forneçam informações de como obter sistemas de mínimo de instabilidade possível.

Os sistemas de polimerização por indução magnética podem ser reestudados para a produção de outros polímeros e compósitos por dispersão, como exemplo o poli (ácido láctico) (PLA).

O sistema de produção de material para o controle de perda de circulação (MCPC) via indução magnética pode ser testados para outros materiais , tal como em sistemas de reticulação de SBR e carbonato de cálcio ou poli(vinil álcool) (PVA).

## REFERÊNCIAS

ALSABA, M.; NYGAARD, R.; HARELAND, G. e CONTRERAS, O. Review of Lost Circulation Materials and Treatments with an Updated Classification. **AADE – American Association of Drilling Engineers**, Houston, AADE-14-FTCE-25, 2014.

Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/346379331/AADE-14-FTCE-25-LCM>>. Acesso em: 10 Ago. 2015.

ALSABAGH, A. M; Khalil, A. A. E.; Abdoua, M. I.; Ahmed, H. E. ; Aboulrous, A. A. Investigation of some copolymers based on acrylic salts as circulation loss control agents. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S.l.], v. 22, n. 4, p. 481–491, dez. 2013. Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062113000834>>.

Acesso em: 22 Jan. 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1210-05(2014)**: Standard Test Method for Fineness of Dispersion of Pigment-Vehicle Systems by Hegman-Type. [S.l.], 2014.

Disponível em: <[https://www.techstreet.com/standards/astm-d1210-05-2014?product\\_id=1888286#jumps](https://www.techstreet.com/standards/astm-d1210-05-2014?product_id=1888286#jumps)>. Acesso em: 2 jun. 2018.

ARNOLDUS, R. Water-based urethane diuspensions, In: WILSON, A. D.; NICHOLSON, J.; PROSSER, H. **Waterborne Coatings: Surface Coatings**. London: Springer Science & Business Media, 1991, Cap. 5, v. 3, p 179-198.

ASHIDA, K. Historical Developments of Polyurethane and Polyisocyanurate Foams **Polyurethane and Related Foams Chemistry and Technology**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2007. Cap 2, p. 11-58.

Disponível em: <<https://documents.pub/document/polyurethane-and-related-foams-chemistry-and-technology-kaneyoshi-ashida.html>>. Acesso em: 20 mar. 2017.

AUSTIN, E. H. Drilling Problems. **Drilling Engineering Handbook**. Dordrecht: Springer, 1983. Cap. 3. p. 58–121.

Disponível em: <<https://www.springer.com/gp/book/9789027718839>>. Acesso em: 20 mai. 2016.

AZNAR, A. C.; PARDINI, O. R.; AMALVY, J. I. Glossy topcoat exterior paint formulations using water-based polyurethane/acrylic hybrid binders. **Progress in Organic Coatings**, [S.l.], v. 55, n. 1, p. 43–49, 1 jan. 2006.

Disponível em: <<https://dokumen.tips/documents/glossy-topcoat-exterior-paint-formulations-using-water-based-polyurethaneacrylic.html>> . Acesso em: 27 out. 2015.

BARET, J.-F.; DACCORD, G.; YEARWOOD, J. Cement/Formation Interactions. In: NELSON, E. B. **Developments in Petroleum Science**. Etienne: Elsevier, 1990. Cap 6, v. 28, p. 6–17. DOI: 10.1016/S0376-7361(09)70304-8

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376736109703048>>.

Acesso em: 15 Jan. 2015.

BARRY, M. M.; JUNG, Y.; LEE, J-K; PHUOC, T. X.; CHYU, M. K. Fluid filtration and rheological properties of nanoparticle additive and intercalated clay hybrid bentonite drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 127, p. 338–346, mar. 2015.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410515000133>>.

Acesso em: 15 Abr. 2016.

BRUTON, J. R.; IVAN, C. D.; HEINZ, T. J. Lost Circulation Control: Evolving Techniques and Strategies to Reduce Downhole Mud Losses. In: SPE/IADC DRILLING CONFERENCE. **Society of Petroleum Engineers**. Texas, 2001.

Disponível em:

< <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-67735-MS> >. Acesso em: 14 jan. 2015.

BUGBEE, J. M. Lost Circulation-A Major Problem in Exploration and Development. In: DRILLING AND PRODUCTION PRACTICE. **American Petroleum Institute**, New York, 1953.

Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/API-53-014>>.

Acesso em: 26 maio. 2018.

BURCIK, E. J. The Mechanism of microgel formation in partially hydrolyzed polyacrylamide. **Journal of Petroleum Technology**. Society of Petroleum Engineers: Pensilvania, v. 21, n. 04, p. 373–374, abr. 1969. Disponível em:

<<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-2498-PA>>. Acesso em: 26 maio 2018.

CAENN, R.; DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R. Introduction to Drilling Fluids. In: **Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids Gulf**. Boston: Professional Publishing, 2011, 6ªEd., Cap. 1, p. 1–37. DOI:

10.1016/B978-0-12-383858-2.00001-9

Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-383858-2.00001-9>>. Acesso em: 24 jan. 2015.

CALÇADA, L. A.; NETO, O. A. D.; MAGALHÃES, S. C.; SCHEID, C. M.; BORGES FILHO, M.N.; WALDMANN, A. T. A. Evaluation of suspension flow and particulate materials for control of fluid losses in drilling operation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 131, p. 1-10, jul. 2015. DOI:

10.1016/j.petrol.2015.04.007.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410515001412>>

Acesso em: 22 jan. 2016.

CAREY, F. A. **Advanced organic chemistry, part b**. Virginia: [s.n.], p. 172-180, 1937.

ÇELİK, Ö.; CAN, M. M.; FIRAT, T. Size dependent heating ability of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanoparticles in AC magnetic field for magnetic nanofluid hyperthermia. **Journal of Nanoparticle Research**, [S.l.], v. 16, n. 3, p. 2321, 1 mar. 2014. DOI: 10.1007/s11051-014-2321-6.

Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11051-014-2321-6>>. Acesso: 25 set. 2014.

CHEN, Y.; QUAN, X.; WANG, Z.; LEE, C.; WANG, Z.; TAO, P.; SONG, C.; WU, J.; SHANG, W. e DENG, W. Stably dispersed high-temperature  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /silicone-oil nanofluids for direct solar thermal energy harvesting. **Journal of Materials Chemistry A**. China: [s.n.], v. 4, n. 44, p. 17503–17511, 8 nov. 2016. DOI: 10.1039/C6TA07773K.

Disponível em:

<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ta/c6ta07773k#!divAbstract>>. Acesso em: 29 out. 2016.

COOK, J.; GROWCOCK, F.; GUO, Q. Lost circulation materials. In: FENG, Y. **Lost Circulation and wellbore strengthening**. Texas: Springer, Cap. 5, p. 73-80, 2011.

Disponível em: <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-89435-5\\_5](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-89435-5_5)>. Acesso em: 25 jan. 2015.

COOPER, S. L.; GUAN, J. Advances in Polyurethane Biomaterials. **Woodhead Publishing Series in Biomaterials**, [S.l.: s.n.], n. 108, Cap. 1, p. 1- 17, 2016.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100614-6.12001-3>>.

Acesso em: 12 out. 2016.

COUTINHO, F. M. B.; DELPECH, M. C. Some properties of films cast from polyurethane aqueous dispersions of polyether-based anionomer extended with hydrazine. **Polymer Testing**, [S.l.: s.n.], v. 15, n. 2, p. 103–113, 1996. DOI: 10.1016/0142-9418(95)00016-X.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/014294189500016X?via%3Dihub>>. Acesso em: 13 mai. 2016.

DIETERICH, D. Aqueous emulsions, dispersions and solutions of polyurethanes; synthesis and properties. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier: [S.l.], v. 9, n. 3, p. 281–340, 13 nov. 1981. DOI: 10.1016/0033-0655(81)80002-7. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0033-0655\(81\)80002-7](https://doi.org/10.1016/0033-0655(81)80002-7)>. Acesso em: 22 mai. 2016.

DISTLER, D.; JAHNS, E.; NESTLE, N.; UMBACH, T. R. Polymer Dispersions Cement/Formation Interactions. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**. [S.l.], Elsevier, 2001, p. 7272-7275.

Disponível em: < <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02657-6>>.

Acesso em: 12 set. 2015.

DUKHIN, A. S.; GOETZ, P. J. Applications for Emulsions and Other Soft Particles. **Characterization of liquids, dispersions, emulsions, and porous materials using ultrasound**. Elsevier: [s.l.] 2010. Cap. 10. v. 24, p. 369–400. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63908-0.00010-7>>. Acesso em: 2 jun. 2016.

DURÁN, N.; ALVARENGA, M. A.; SILVA, E. C. D.; MELO, P. S.; MARCATO, P. D. Microencapsulation of antibiotic rifampicin in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). **Archives of Pharmacal Research**, [S.l.] v. 31, n. 11, p. 1509–1516, 1 nov. 2008. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12272-001-2137-7>>. Acesso em: 18 ago. 2016.

FENG, B.; HONG, R. Y.; WANG, L. S.; GUO, L.; LI, H. Z.; DING, J.; ZHENG, Y.; WEI, D. G. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/APTES/PEG diacid functionalized magnetic nanoparticles for MR imaging. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 328, n. 1–3, p. 52–59, 1 out. 2008. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2008.06.024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.06.024>>. Acesso em: 23 jun. 2016.

FINK, J. K. Epoxy Resins. **Reactive Polymers Fundamentals and Applicatio. Plastics Design Library**. Oxford: William Andrew Publishing, 2013. 2° Ed., Cap. 3, p. 95–153. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3149-7.00003-6>>. Acesso em: 02 jun. 2017.

FJAER, E.; HOLT, R. M.; HORSRUD, A. M.; RISNES, R. Stability during drilling. **Developments in Petroleum Science**. 2° Ed. [S.l.]: Elsevier, 2008. Cap. 9, v. 53, p. 309–339. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(07\)53009-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(07)53009-8)>. Acesso em: 20 mai 2015.

FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D. Emulsions, Suspensions and Other Dispersions. **Physicochemical Principles of Pharmacy**. Palgrave: [s.n.], 1998. p. 252–307. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-1-349-14416-7\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-349-14416-7_8)>. Acesso em: 10 jan. 2016.

FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. **Nature Physical Science**, [S.l.], v. 241, n. 105, p. 20–22, 1 jan. 1973. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/physci241020a0>>. Acesso em: 20 jul. 2016.

FULTZ, B.; HOWE, J. M. Diffraction from crystals. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. Cap. 6, p. 237–288. Disponível em: <<https://www.springer.com/fr/book/9783642297601>>. Acesso em: 18 ago. 2017.

GALESKA, I.; KIM, T-K.; PATIL, S. D.; BHARDWAJ, U.; CHATTOPADHYAY, D.; PAPADIMITRAKOPOULOS, F. Controlled release of dexamethasone from PLGA microspheres embedded within polyacid-containing PVA hydrogels. **The AAPS Journal**, [S.l.]: Springer, v. 7, n. 1, p. E231–E240, 1 mar. 2005.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1208/aapsj070122>>. Acesso em: 16 mai. 2016.

GENDENSUREN, B.; OH, E.-S. Dual-crosslinked network binder of alginate with polyacrylamide for silicon/graphite anodes of lithium ion battery. **Journal of Power Sources**, [S.l.]: Springer, v. 384, p. 379–386, 30 abr. 2018.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.03.009>>. Acesso em: 23 ago. 2016.

GÓMEZ-POLO, C.; LARUMBE, S.; PEREZ-LANDEZABAL, J. I.; PASTOR, J. M.; OLIVEIRA, J.; SOTO-ARMAÑANZAS, J. Magnetic induction heating of FeCr nanocrystalline alloys. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [S.l.], v. 324, n. 11, p. 1897–1901, 1 jun. 2012.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.01.019>>. Acesso em: 23 jul. 2016

GOOCH, J. W. **Encyclopedic Dictionary of Polymers**. Direção geral de Jan W.Gooch. Nova York: Springer, 2011. p. 236–236.

Disponível em: <<https://link.springer.com/content/pdf/bfm%3A978-1-4419-6247-8%2F1.pdf>>. Acesso em: 12 mai. 2016.

HAAVIK, C.; STOLEN, SVEIN; FJELLVAG, H.; HANFLAND, M.; HAUSERMANN, D. Equation of state of magnetite and its high-pressure modification: Thermodynamics of the Fe-O system at high pressure. **American Mineralogist**, [S.l.]: GeoScienceWorld v. 85, n. 3–4, p. 514–523, mar. 2000.

Disponível em: <<https://doi.org/10.2138/am-2000-0413>>. Acesso em: 22 mar. 2016.

HAJALILOU, A.; MAZLAN, S. A.; LAWAFI, H.; SHAMELI, K. Ferrofluids. **Field Responsive Fluids as Smart Materials**. Engineering Materials. Singapore: Springer, 2016b. p. 115–119.

Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-981-10-2495-5\\_9](https://doi.org/10.1007/978-981-10-2495-5_9)>. Acesso em: 13 set. 2015.

HAKEIM, O. A.; ARAFA, A. A.; ZAHRAN, M. K.; ABDU, L. A. W. UV-curable encapsulation of surface—Modified organic pigments for inkjet printing of textiles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.]: Elsevier, v. 447, p. 172–182, 5 abr. 2014. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2014.01.075.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.075>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

HARAGUCHI, T.; FARNWORTH, R.; OHBAYASHI, A.; TAKEHISA, T. Compositional Effects on Mechanical Properties of Nanocomposite Hydrogels Composed of Poly (N,N-dimethylacrylamide) and Clay. **Macromolecules**, [S.l.], v. 35, p. 10162–10171, ago. 2002. DOI: 10.1021/ma034366i.

Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ma034366i>>. Acesso em: 10 mai. 2016.

HENRICH, F.; RAHN, H.; ODENBACH, S. Investigation of heat distribution during magnetic heating treatment using a polyurethane–ferrofluid phantom-model. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Dresden: Elsevier[S.I.], v. 351, p. 1–7, fev. 2014.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.09.046>>. Acesso em: 3 de mai 2017.

HUANG, W. M.; YANG, B.; FU, Y. Q. Thermomechanical behavior of polyurethane shape memory polymers. **Polyurethane shape memory polymers**. London: CRC Press Taylor & Francis Group, 2011. Cap 2, p. 31-50.

ISKANDAR, F.; FITRIANI, P.; MERISSA, S. MUKTI, R. R.; KHAIRURIJAL; ABDULAH, M. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Zeolite nanocomposites synthesized by microwave assisted coprecipitation and its performance in reducing viscosity of heavy oil. In: **5<sup>th</sup> NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY SYMPOSIUM (NNS2013)**. AIP Conference Proceedings, v. 1586, n. 1, p. 132–135, 24 fev. 2014.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4866746>>. Acesso em 23 jn. 2016.

KARMAKAR, G. P.; CHAKRABORTY, C. Improved oil recovery using polymeric gelants: A review. **Indiana Journal of Chemical Technology**, [S.I.], v. 13, p. 162-167, mar. 2006.

Disponível em:

<<http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/7017/1/IJCT%2013%282%29%20162-167.pdf>>. Acesso em: 18 mar. 2017.

KELEY, J. J.; WILLINGBORO, N. J.; VARKER, A. E. **Epoxy resin-amine salt emulsion composition**. US3926886A, 27 Mar. 1974, 16 Dez. 1975.

Disponível em: <<http://www.google.com/patents/US3926886>>. Acesso em: 15 nov. 2014.

KEMALA, T.; BUDIANTO, E.; SOEGIYONO, B. Preparation and characterization of microspheres based on blend of poly(lactic acid) and poly(ε-caprolactone) with poly(vinyl alcohol) as emulsifier. **Arabian Journal of Chemistry**, Riad: Elsevier, v. 5, n. 1, p. 103–108, jan. 2012.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.003>>. Acesso em: 12 mai. 2016.

KHOT, V. M.; SALUNKHE, A. B.; THORAT, N. D.; NINGTHOUJAM, R. S.; PAWAR, S. H. Induction heating studies of dextran coated MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetic hyperthermia. **Dalton Transactions**, [S.I.], v. 42, n. 4, p. 1249–1258, 28 jan. 2013. Doi: 10.1039/C2DT31114C.

Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23138108>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

KIM, B. K. Aqueous polyurethane dispersions. **Colloid and Polymer Science**, [S.I.], v. 274, n. 7, p. 599–611, 1 jul. 1996.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00653056>>. Acesso em: 25 mai. 2017.

KIRILLOV, V. L.; BALAEV, D. A.; SEMENOV, S. V.; SHAIKHUTDINOVO, K. A.; MARTYANOV, O. N. Size control in the formation of magnetite nanoparticles in the presence of citrate ions. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v. 145, n. 1, p. 75–81, 15 maio 2014. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.01.036., Disponível em: <<http://sciact.catalysis.ru/en/public/article/1678>>. Acesso em: 25 mai. 2017.

KORAYEM, A. H.; TOURANI, N.; ZAKERTABRIZI, M.; SABZIPARVAR, A. M.; DUAN, W. H. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. **Construction and Building Materials**, [S.l.], v. 153, p. 346–357, 30 out. 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>>. Acesso em: 23 out. 2015.

LAURENT, S.; DUTZ, S.; HAFELI, U. O.; MAHMOUDI, M. Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 166, n. 1–2, p. 8–23, ago. 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.04.003>>. Acesso em: 13 jul. 2016.

LEE, H.-T.; WU, S.-Y.; JENG, R.-J. Effects of sulfonated polyol on the properties of the resultant aqueous polyurethane dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.], v. 276, n. 1–3, p. 176–185, mar. 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.10.034>>. Acesso em: 2 nov. 2016.

LEWIS, S.; TAMBE, R.; DRUMBRE, M.; AHUJA, G.; SHARMA, A. Evaluation of LCMs in Cement to Seal Wide Natural Fractures. In: SPE/ SOCIETY OF PETROLEUM AND ENGINEERS IATMI ASIA PACIFIC OIL & GAS CONFERENCE AND EXHIBITION, 2017, Jakarta Indonesia. **Anais...** Jakarta Indonesia: Society of Petroleum Engineers, 2017, p. 17-25. Disponível em: <[https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-187026-MS?sort=&start=0&q=J.R.+BRUTON%2C+C.D.+IVAN%2C+T.J.+HEINZ&from\\_year=&peer\\_reviewed=&published\\_between=&fromSearchResults=true&to\\_year=&rows=25#](https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-187026-MS?sort=&start=0&q=J.R.+BRUTON%2C+C.D.+IVAN%2C+T.J.+HEINZ&from_year=&peer_reviewed=&published_between=&fromSearchResults=true&to_year=&rows=25#)>. Acesso em: 27 maio. 2018

LI, M.-C.; WU, Q.; SONG, K.; HOOP, C. F. D.; LEE, S.; QING, Y.; WU, Y. Cellulose Nanocrystals and Polyanionic Cellulose as Additives in Bentonite Water-Based Drilling Fluids: Rheological Modeling and Filtration Mechanisms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 55, n. 1, p. 133–143, 13 jan. 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.5b03510>>. Acesso em: 18 mai. 2016.

LI, P.; KIM, N. H.; SIDDARAMAIAH; LEE, J. H. Swelling behavior of polyacrylamide/laponite clay nanocomposite hydrogels: pH-sensitive property. **Composites Part B: Engineering**, [S.l.], v. 40, n. 4, p. 275–283, 1 jun. 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.01.001>>. Acesso em: 22 jul. 2016.

LICHTENŠTEJN, G. I.; YAMAUCHI, J.; NAKATSUJI, S.; SMIRNOV, A. I.; TAMURA, R. Fundamentals of magnetism. **Nitroxides: Applications in chemistry, biomedicine, and materials science**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008. Cap. 1, p. 1–45. Doi:10.1002/9783527621743

Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527621743.ch1>>. Acesso em: 10 set. 2016.

LOPES, M. C.; SOUZA JR, F. G. DE; OLIVEIRA, G. E. Espumados magnetizáveis úteis em processos de recuperação ambiental. **Polímeros**, [S.l.], v. 20, n. 5, p. 359–365, jun. 2010. DOI: 10.1590/S0104-14282010005000054.

Disponível em: <<http://www.redalyc.org/html/470/47018759003/>>. Acesso em: 13 ago. 2016.

MAO, H.; QIU, Z.; SHEN, Z. HUANG, W.; ZHONG, H.; DAI, W. Novel hydrophobic associated polymer based nano-silica composite with core-shell structure for intelligent drilling fluid under ultra-high temperature and ultra-high pressure. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25, n. 1, p. 90–93, fev. 2015.

Disponível em:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002007115000143>>.

Acesso em: 30 ago. 2015.

MOHAMED, H. A.; BADRAN, A. M.; RABIE, A. M.; MORSI, S. M. M. Synthesis and characterization of aqueous (polyurethane/aromatic polyamide sulfone) copolymer dispersions from castor oil. **Progress in Organic Coatings**, [S.l.], v. 77, n. 5, p. 965–974, mai. 2014.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.026>>. Acesso em: 1 Dez. 2016.

MOSKOWITZ, B. M. Hitchhiker's Guide to Magnetism. In: ENVIRONMENTAL MAGNETISM WORKSHOP, Minnesota, 1991.

Disponível em: <[http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m\\_index.html](http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_index.html)>. Acesso em: 1 maio. 2018.

MUHSAN, A. S.; MOHAMED, N. M.; SIDDIQUI, U.; SHAHID, M. U. Nano Additives in Water Based Drilling Fluid for Enhanced-Performance Fluid-Loss-Control. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON INTEGRATED PETROLEUM ENGINEERING AND GEOSCIENCES (ICIPEG) 2016. Springer: Singapore. **Anais...** Singapore, 2017, p. 669–675.

Disponível em: <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-3650-7\\_57](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-3650-7_57)>. Acesso em: 10 mai. 2015.

MULLER, G.; FENYO, J. C.; SELEGNY, E. High molecular weight hydrolyzed polyacrylamides. III. Effect of temperature on chemical stability. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 25, n. 4, p. 627–633, mar. 2003.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/app.1980.070250409>>. Acesso em: 25 abr. 2015.

NAN, A.; TURCU, R.; LIEBSCHER, J. A routine synthesis of magnetite applied in ionic liquids. **AIP Conference Proceedings**, [S.l.], v. 1565, n. 1, p. 229–232, 13 nov. 2013.

Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4833733>>. Acesso em: 13 jul. 2015.

NETO, R. B. Raios X. In: CANEVAROLO JUNIOR, S. V. (Coord.ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. Sao Paulo: Artliber Editora, 2003. Cap p. 41-60.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. [S.l.] John Wiley & Sons, 2004.

OU, W.; QIU, H.; CHEN, Z.; XU, Z. Biodegradable block poly(ester-urethane)s based on poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) copolymers. **Biomaterials**, [S.l.], v. 32, n. 12, p. 3178–3188, abr. 2011. Doi: 10.1016/j.biomaterials.2011.01.031.

Disponível em: <<http://europepmc.org/abstract/med/21310479>>. Acesso em: 29 out. 2015.

PEREIRA, E. D. **Preparo de nanocompósitos de PLGA / PEG e Magnetita-Lisina para uso na Hipertermia magnética e na liberação controlada de oxaliplatina**. 2016. 120 f. Tese de Doutorado - Programa de Pos-Graduacao em Ciencia e Tecnologia de Polimeros, Instituto de Macromoleculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Disponível em:

<[https://minerva.ufrj.br/F/5GGM1KAFE9QN1AVN3ANLTAGAVXC2ESTN5TXFK31GET7UMJUDD-31838?func=service&doc\\_library=UFR01&doc\\_number=000845886&line\\_number=0002&func\\_code=WEB-BRIEF&service\\_type=MEDIA](https://minerva.ufrj.br/F/5GGM1KAFE9QN1AVN3ANLTAGAVXC2ESTN5TXFK31GET7UMJUDD-31838?func=service&doc_library=UFR01&doc_number=000845886&line_number=0002&func_code=WEB-BRIEF&service_type=MEDIA)>. Acesso em: 27 nov. 2014.

PHILIPP, C.; ESCHIG, S. Waterborne polyurethane wood coatings based on rapeseed fatty acid methyl esters. **Progress in Organic Coatings, Coatings Science International**, 2011, [S.l.], v. 74, n. 4, p. 705–711, ago. 2012.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.028>>. Acesso em: 2 nov. 2014.

PU, S.; MA, H.; ZINCHENKO, A.; CHU, W. Novel highly porous magnetic hydrogel beads composed of chitosan and sodium citrate: an effective adsorbent for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Environmental Science and Pollution Research**, [S.l.], v. 24, n. 19, p. 16520–16530, jul. 2017.

Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-017-9213-0>>. Acesso em: 15 ABR. 2016.

RAHMAN, M. M.; ELAISSARI, A. Temperature and magnetic dual responsive microparticles for DNA separation. **Separation and Purification Technology**, Elsevier: [S.l.], v. 81, n. 3, p. 286–294, 2011.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.030>>. Acesso em: 18 mar. 2016.

SCHILLING, K. E. The Hydraulic Effects of Lost Circulation and the Implications for Contaminant Migration During Drilling. **Groundwater Monitoring & Remediation**, Westerville: National Groundwater Association, v. 15, n. 2, p. 104-113, 1995.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1745-6592.1995.tb00521.x>>. Acesso em: 5 mar. 2017.

SHAH, S. A.; ASDI, M. H.; HASHMI, M. U.; UMAR, M. F.; AWAN, S-U. Thermo-responsive copolymer coated  $MnFe_2O_4$  magnetic nanoparticles for hyperthermia therapy and controlled drug delivery. **Materials Chemistry and Physics**, [S.l.], v. 137, n. 1, p. 365–371, nov. 2012.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.035>>. Acesso em: 6 abr. 2015.

SHANG, S.; CHIU, K-L; YUEN, C. W. M.; JIANG, S.; HU, E. The potential of yeast as eco-filler for waterborne polyurethane and its reinforcing mechanism. **European Polymer Journal**, Elsevier, [S.l.], v. 60, p. 6–13, nov. 2014.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.08.019>>. Acesso em: 13 mjan. 2017.

SILVERSTEIN, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SKOMSKI, R. Simple Models of Magnetism. **Oxford Scholarship**.

Disponível em:

<<http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780198570752.001.0001/acprof-9780198570752>>. Acesso em: 1 maio. 2018.

SOUZA JR., F. G.; MARINS, J. A.; RODRIGUES, C. H. M.; PINTO, J. C. A Magnetic Composite for Cleaning of Oil Spills on Water. **Macromolecular Materials and Engineering**, [S.l.]: v. 295, n. 10, p. 942–948, 12 out. 2010.

Disponível em:

<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mame.201000090/abstract>>. Acesso em: 12 jan. 2015.

SUGAMA, T.; KUKACKA, L. E.; GALEN, B. G.; MILESTONE, N. B. Characteristics of high temperature cementitious lost-circulation control materials for geotherman wells. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 22, n. 1, p. 63–75, jan. 1987.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01160552>>. Acesso em: 7 jun. 2017.

SWEATMAN, R. E.; KESSLER, C. W.; HILLIER, J. M. New Solutions to Remedy Lost Circulation, Crossflows, and Underground Blowouts. In: SOCIETY OF PETROLEUM ENGINEERS DRILLING CONFERENCE (SPE/IADC). **Anais...** Amsterdam, Jan. 1997. Doi: 10.2118/37671-MS.

Disponível em: <[https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-37671-MS?sort=&start=0&q=New+Solutions+to+Remedy+Lost+Circulation%2C+Cros+flows%2C+and+Underground+Blowouts&from\\_year=&peer\\_reviewed=&published\\_between=on&fromSearchResults=true&to\\_year=&rows=25#](https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-37671-MS?sort=&start=0&q=New+Solutions+to+Remedy+Lost+Circulation%2C+Cros+flows%2C+and+Underground+Blowouts&from_year=&peer_reviewed=&published_between=on&fromSearchResults=true&to_year=&rows=25#)>. Acesso em: 28 set. 2017.

HANDBOOK of Polyurethanes SZYCHER, M., 1. ed., [s.l.]: CRC Press, 1999.

TATARU, G.; POPA, M.; DESBRIERES, J. Magnetic microparticles based on natural polymers. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.l.], v. 404, n. 1-2, p. 83–93, fev. 2011.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2010.11.002>>. Acesso em: 12 ago. 2015.

THOMAS, S.; DATTA, J.; HAPONIUK, J.; REGHUNAD, A. Polyurethane Polymers: Blends and Interpenetrating Polymer Networks. [s.l.]: Elsevier, 2017.

WANG, H.; FENG, Y.; FANG, Z.; YUAN, W.; KHAN, M. Co-electrospun blends of PU and PEG as potential biocompatible scaffolds for small-diameter vascular tissue engineering. **Materials Science and Engineering: C**, [S.l.]v. 32, n. 8, p. 2306–2315, dez. 2012.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.001>>. Acesso em: 30 mai. 2016.

WATARAI, H.; FAN, R.; LIU, J. Y.; DJAUHARI, J. Falling Velocity Magnetometry of Ferromagnetic Microparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 25 abr. 2018.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.04.045>>. Acesso em: 16 nov. 2016.

WATERS, J. A. Latex Paint Formulations. **Polymeric Dispersions: Principles and Applications. NATO ASI Series**. Dordrecht: Springer, 1997. p. 421–433.

WEISS, J.-V. **Epoxy resin-polyammonium salt emulsion and process for its production**. US4738994, 19 abr. 1988.

Disponível em: <<http://www.google.de/patents/US4738994>>. Acesso em: 16 nov. 2014.

WILLIAMSON, M. R.; BLACK, R.; KIELTY, C. PCL–PU composite vascular scaffold production for vascular tissue engineering: Attachment, proliferation and bioactivity of human vascular endothelial cells. **Biomaterials**, [S.l.], v. 27, n. 19, p. 3608–3616, jul. 2006.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014296120600161X>>.

Acesso em: 20 nov. 2017.

YU, F.; CHEN, Y.; LIANG, X.; XU, J.; CHIAHSUN, L.; LIANG, Q.; TAO, P.; DENG, T. Dispersion stability of thermal nanofluids. **Progress in Natural Science: Materials International**, [S.l.:s.n.], v. 27, n. 5, p. 531–542, out. 2017.

Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1002007117306731>> Acesso em: 01 de mar. 2016.

ZHANG, J.; MISRA, R. D. K. Magnetic drug-targeting carrier encapsulated with thermosensitive smart polymer: Core-shell nanoparticle carrier and drug release response. **Acta Biomaterialia**, [S.l.] v. 3, n. 6, p. 838–850, nov. 2007. DOI: 10.1016/j.actbio.2007.05.011.

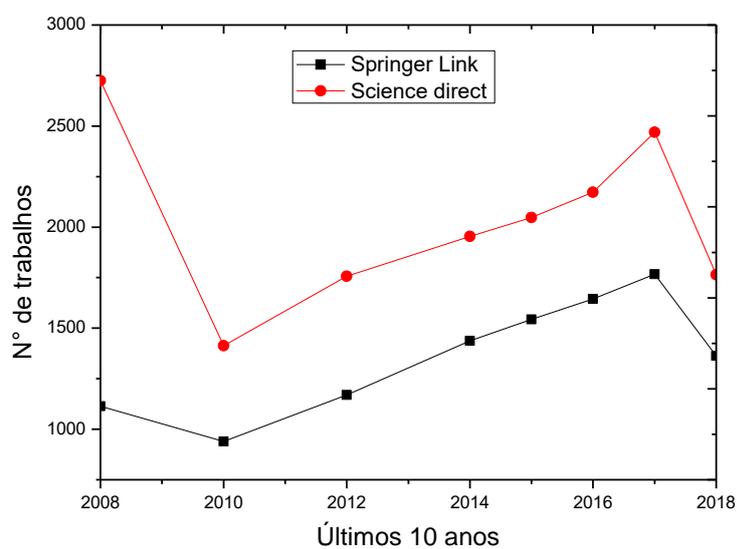
Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706107000888>>.

Acesso em: 22 jan. 2015.

## Apêndice A: Produção científica de sistema por indução magnética

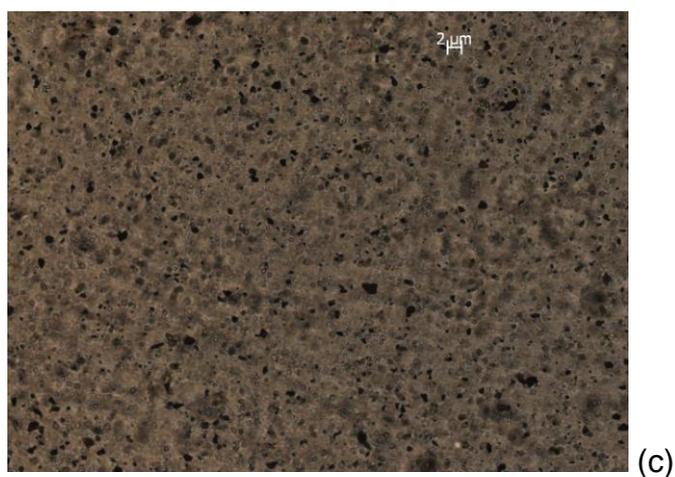
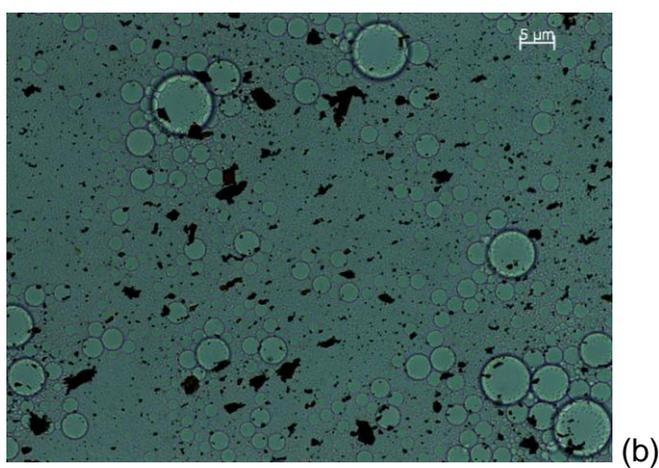
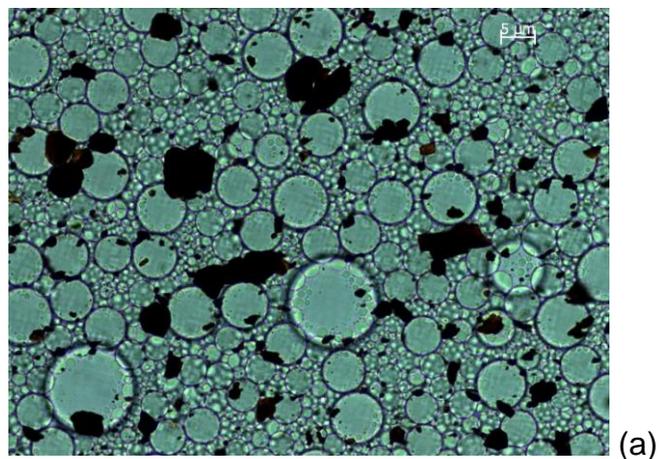
Figura Ap. A: Gráfico de dispersão do número de trabalhos nos últimos 10 anos relacionados à indução magnética e fluidos magnéticos, quantificados nas bases de dados Science direct e Springer link



Fonte: Elaborado pela autora

## Apêndice B: Microscopia de dispersões magnéticas

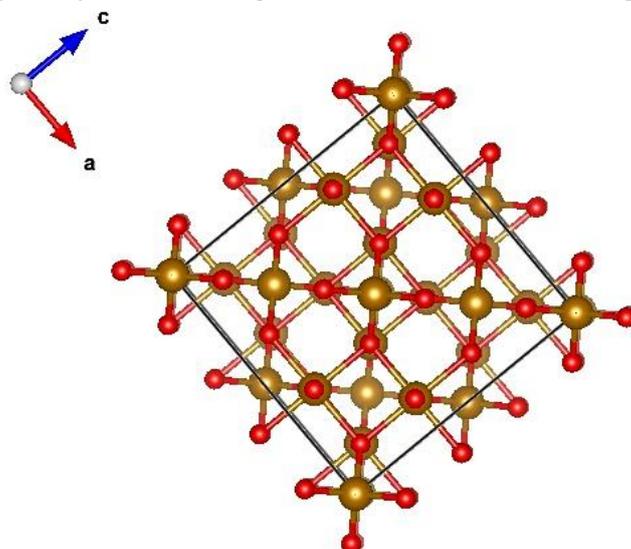
Figura Ap. B: Dispersões parafina/glicerina com magnetita submetida ao processo de desidratação (a) à quente (100°C na estufa) e (b) à frio e sob vácuo (-57°C no liofilizador) e (c) modificados com citrato de sódio



Fonte: Análise e imagens adquiridas pela autora.

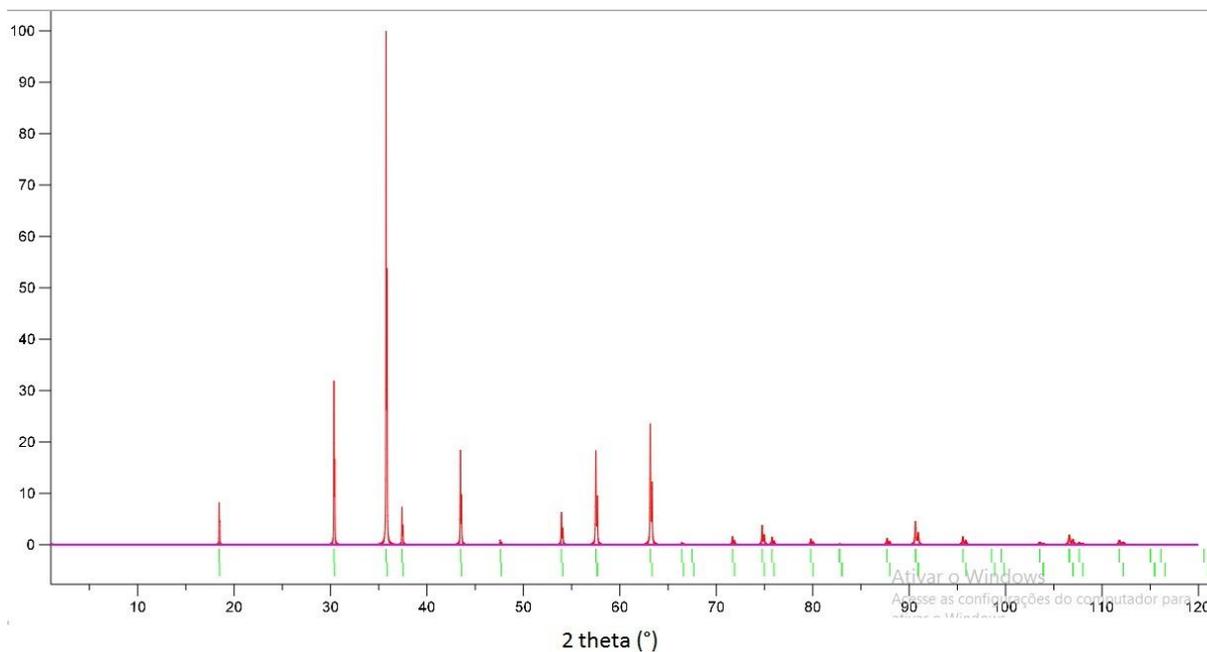
## Apêndice C: Cristalografia de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Figura Ap. C-1: ilustração da célula unitária da magnetita



Fonte: Produzido pela autora no site ("Crystallography Open Database" [http://www.crystallography.net/cod/result.php?CODSESSION=4iiq1tv4ulaeomf8k6qt9qgvolcrhpt&page=2&count=20&order\\_by=file&order=asc](http://www.crystallography.net/cod/result.php?CODSESSION=4iiq1tv4ulaeomf8k6qt9qgvolcrhpt&page=2&count=20&order_by=file&order=asc))

Figura Ap. C-2: Difratoograma padrão de magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



Fonte: Produzido pela autora no site ("Crystallography Open Database" [http://www.crystallography.net/cod/result.php?CODSESSION=4iiq1tv4ulaeomf8k6qt9qgvolcrhpt&page=2&count=20&order\\_by=file&order=asc](http://www.crystallography.net/cod/result.php?CODSESSION=4iiq1tv4ulaeomf8k6qt9qgvolcrhpt&page=2&count=20&order_by=file&order=asc))

Tabela Ap. C-1: Parâmetros da célula unitária Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (HAAVIK et al., 2000)

h	k	l	d <sub>i</sub> (Å)	2θ
1,0	1,0	1,0	4,85	18,3
2,0	2,0	0,0	2,97	30,1
3,0	1,0	1,0	2,53	35,4
4,0	0,0	0,0	2,10	43,1
4,0	2,0	2,0	1,71	53,6
3,0	3,0	3,0	1,62	57,1
4,0	4,0	0,0	1,48	62,7

Fonte: Produzido pela autora no site ("Crystallography Open Database" [http://www.crystallography.net/cod/result.php?CODSESSION=4iiq1tv4ulaueomf8k6qt9qgvolcrhpt&page=2&count=20&order\\_by=file&order=asc](http://www.crystallography.net/cod/result.php?CODSESSION=4iiq1tv4ulaueomf8k6qt9qgvolcrhpt&page=2&count=20&order_by=file&order=asc))

## Apêndice D: Resultados da análise por Magnetometria

Figura Ap. D-1: Magnetização em 5K(a -b) Magnetita pura

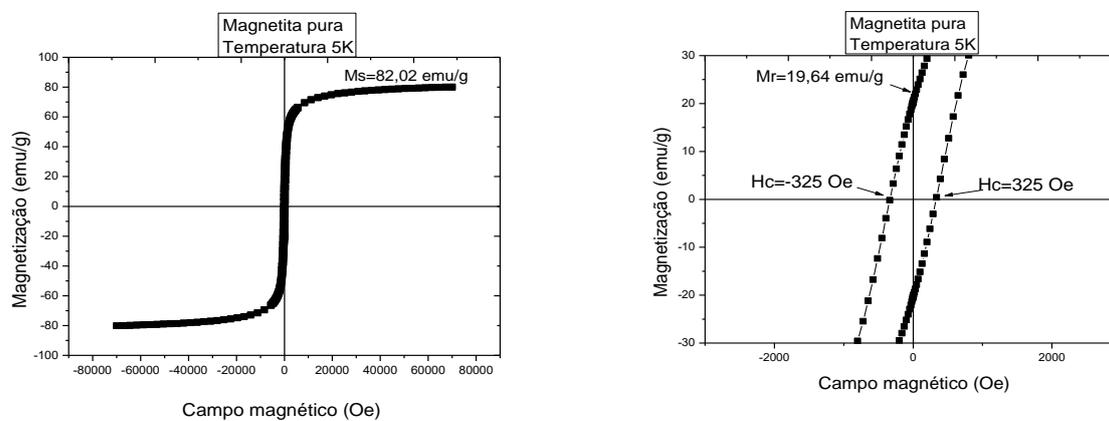


Figura Ap. D-2: Magnetização em 5K(a -b) Magnetita Condição 1.1

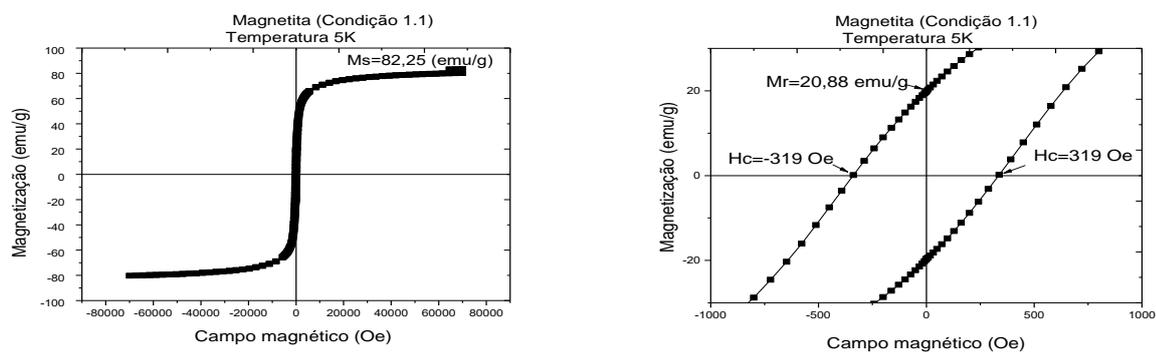


Figura Ap. D-3: Magnetização em 5K Magnetita Condição 2

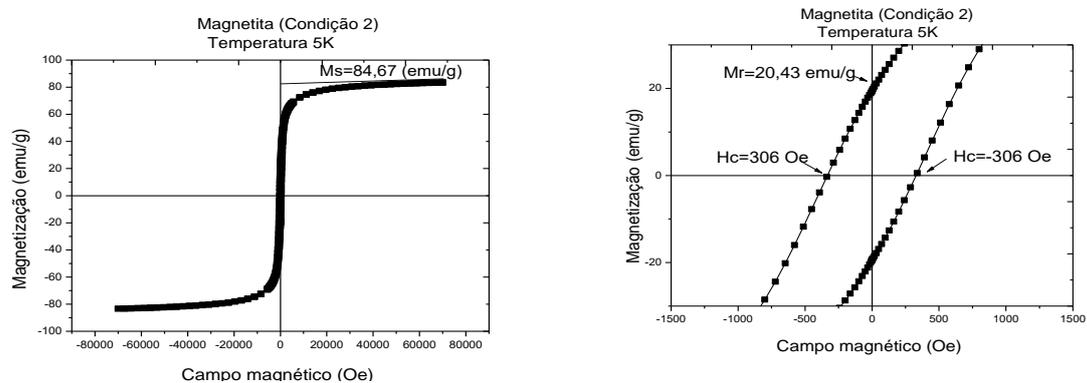


Figura Ap. D-4: Magnetização em 5K Magnetita Condição 2.1

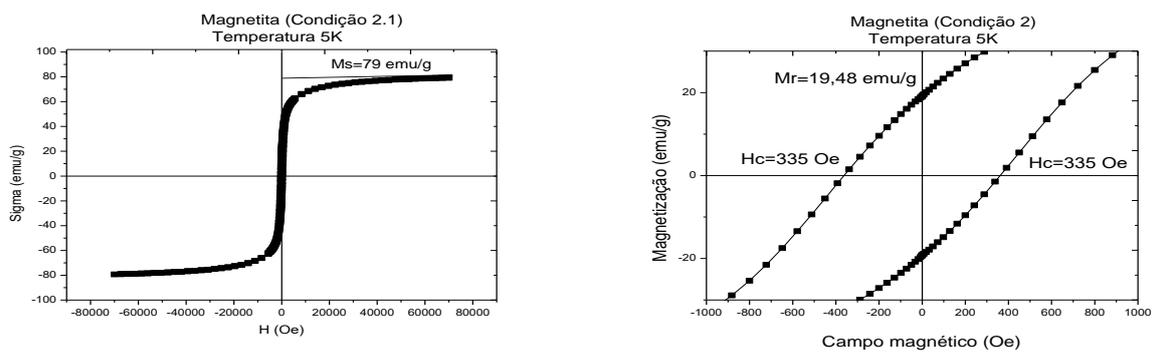


Figura Ap. D-5: Magnetização em 300K Magnetita pura

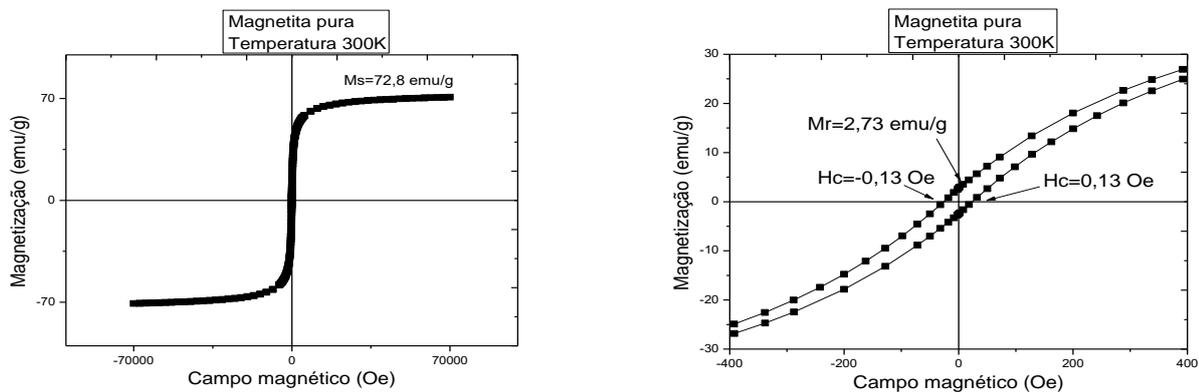


Figura Ap. D-6: Magnetização em 300K Magnetita Condição 1.1

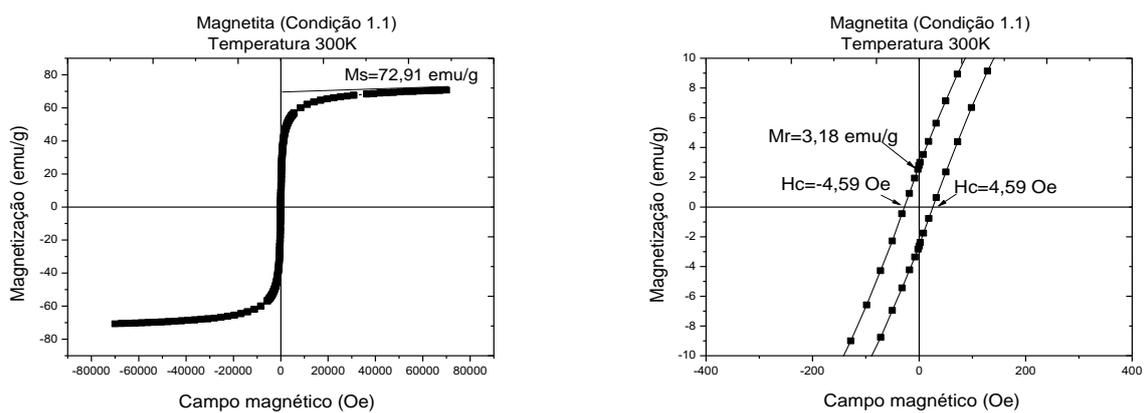


Figura Ap. D-7: Magnetização em 300K Magnetita Condição 2

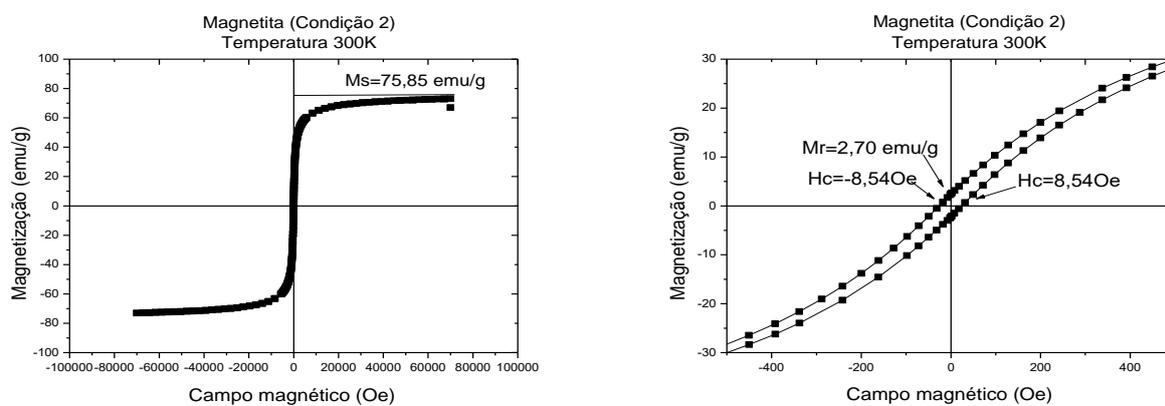
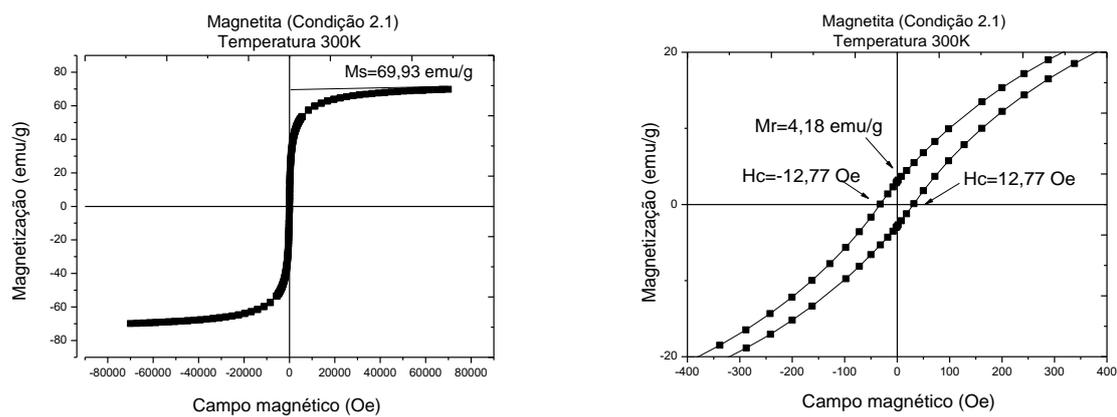
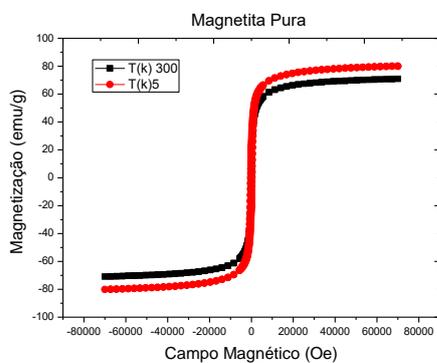


Figura Ap. D-8: Magnetização em 300K Magnetita Condição 2.1

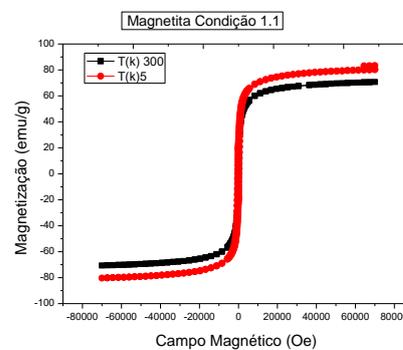


## Apêndice E: Magnetometria das partículas de óxido de ferro em temperatura de 300K

Figura Ap. E-1: Magnetização em 300K (a - b) da Magnetita pura e condição 1.1

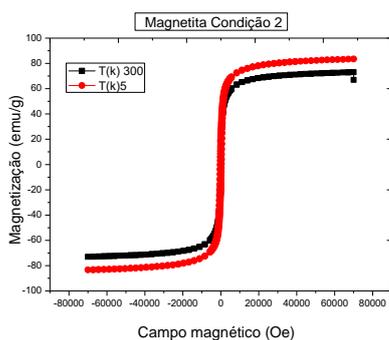


(a)

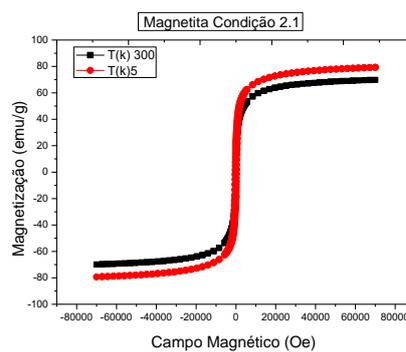


(b)

Figura Ap. E-2: Magnetização em 300K Mag Condição 2 e 2.1 (e-f)



(c)



(d)

## Apêndice F: Termogramas das dispersões magnéticas

Figura Ap. F-1: Termograma das análises de dispersões com magnetita  
(a) Condição 1, (b) condição 1.1

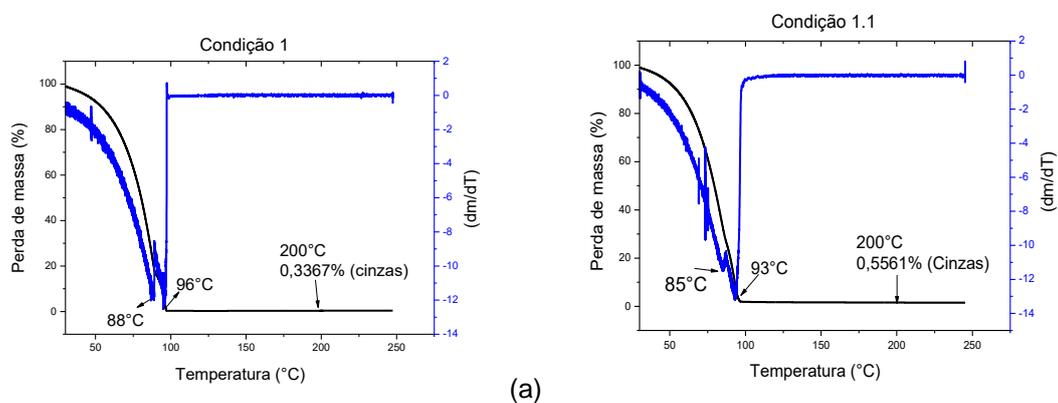
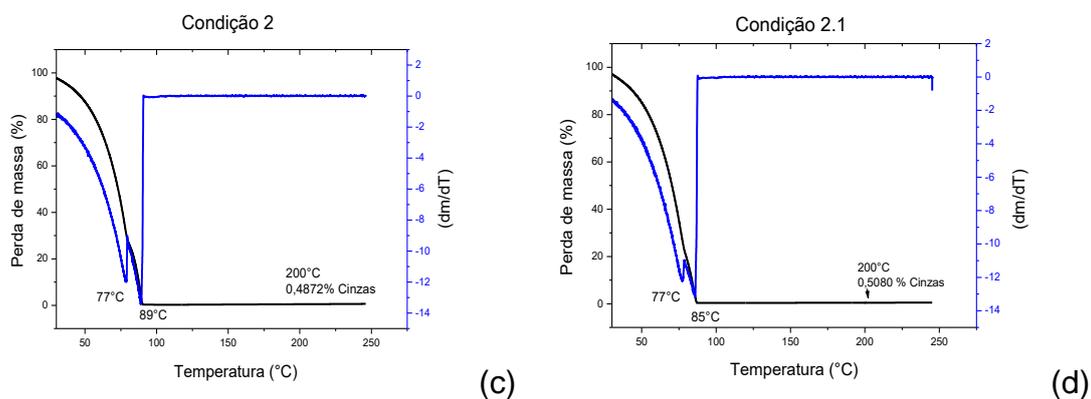


Figura Ap. F-1: Termograma das análises de dispersões com magnetita  
(c) condição 2 e (d) Condição 2.1



Fonte: Termogramas produzidos pela autora com auxílio do programa de produção de gráficos *Origin 8.0®*

Tabela Ap. F: Resumo dos dados de análise térmica das dispersões com magnetita

Dispersão	T Máxima 1º evento	T Máxima 2º evento	Cinzas massa (mg)
Condição 1	88	96	0,505
Condição 1.1	85	93	0,486
Condição 2	77	89	0,181
Condição 2.1	77	88	0,153

Fonte: produzido pela autora

### Apêndice G: Dados obtidos das análises por Espalhamento de Luz Dinâmico

Tabela Ap. G: Dados da análise em espalhamento de luz dinâmico das dispersões para plano fatorial das condições de estabilização da magnetita.

Amostras	Diâmetro (nm)			IPD		
	Média	LCI	LCS	Media	LCI	LCS
Condição 1	113	101	126	0,23	0,22	0,24
Condição 1.1	92	87	97	0,22	0,21	0,23
Condição 2	171	144	199	0,25	0,24	0,26
Condição 2.1	93	86	100	0,27	0,18	0,37

LC – Limite de confiança com 95% probabilidade , grau de liberdade 2 (t=4,30)

Fonte: Elaborado pela autora

## Apêndice H: Resultados dos tratamentos de dados da análise morfológica por MET

Tabela Ap. H: Diâmetro das partículas visualizadas em MET

Número de experimentos (N)	Condição 1 D (nm)	Condição 2 D (nm)
1	10,08	7,80
2	7,99	8,18
3	4,85	12,26
4	7,99	10,40
5	12,27	7,43
6	11,70	7,43
7	3,42	7,43
8	4,57	7,80
9	5,42	7,43
10	5,14	3,71
11	8,56	8,92
12	5,99	11,89
13	6,28	10,40
14	10,28	1,85
15	6,56	7,43
16	7,71	6,31
média	7,42	7,92
desvio pad	2,62	2,66
LC Inferior	6,03	6,50
LC Superior	8,82	9,34
Intervalo de Confiança	95%	95%
Nível de confiança (Erro)	5%	5%

Fonte: Elaborado pela autora

## Apêndice I: Resultados dos tratamentos de dados das análises de difração por MET

Tabela Ap. I-1: Dados para cálculo de fator de referência para determinação de distância interplanar da amostra analisada

	Diâmetro (pixels)	Raio (pixels)	$d_i$ (nm)	hkl(Miller)
Condição 1	156	78	0,4692	111
	249	125	0,2940	220
	290	145	0,2524	400
	200	100	0,2981	220
Condição 2	238	119	0,2505	311
	286	143	0,2084	400
	405	203	0,1472	440

Fonte: Elaborado pela autora

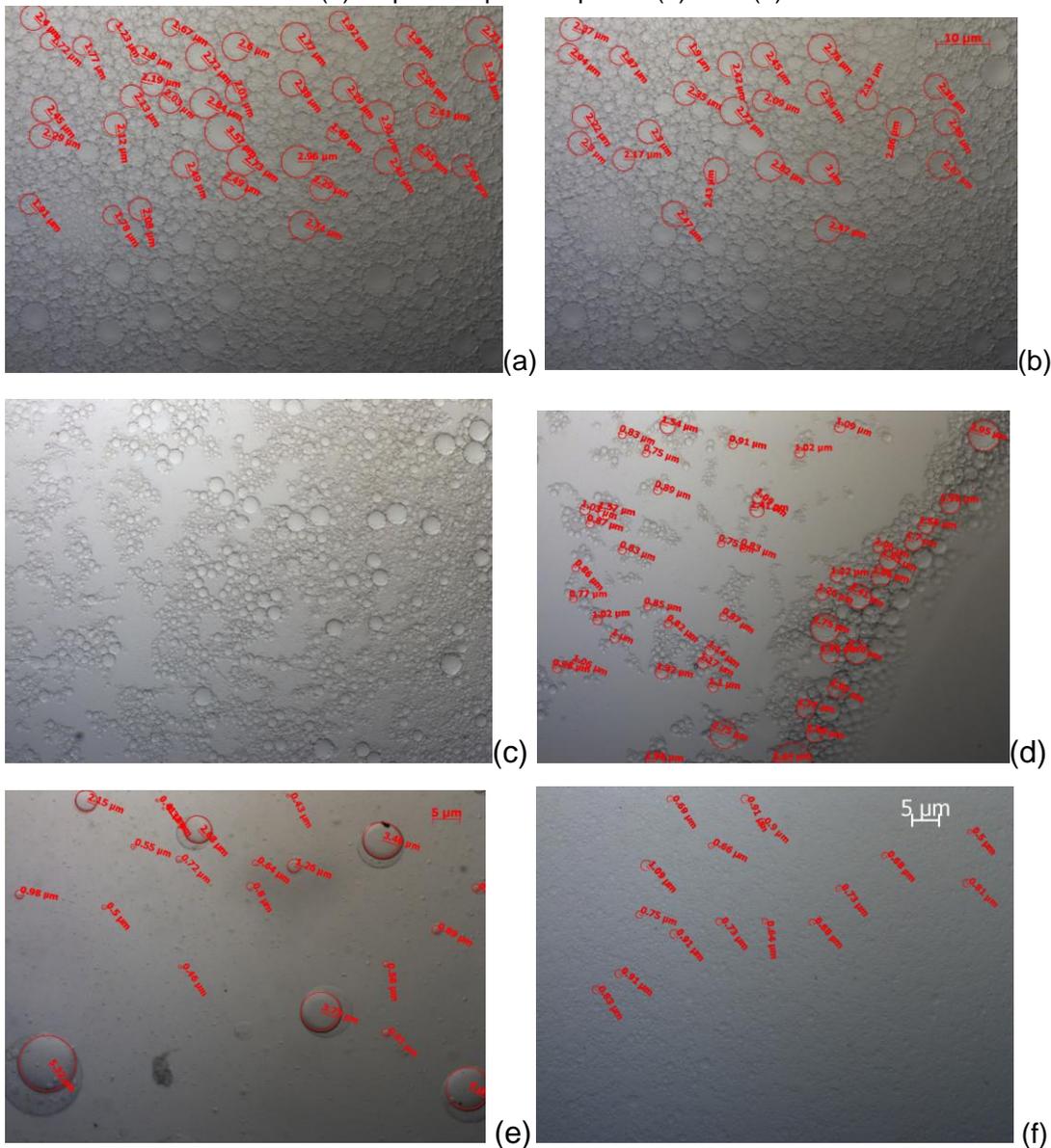
Tabela Ap. I-2: Determinação de distância interplanar da amostra pelo diâmetro das imagens de difração de elétrons

	Diâmetro (pixel)	Raio (pixel)	$d_i$ (Å)	1/nm	Pixel/nm
Padrão do Ouro	248	124	2,51	3,98	31,12
	300	150	2,44	4,10	36,60
	414	207	2,23	4,48	46,16
				Média	36,60

Fonte: Elaborado pela autora

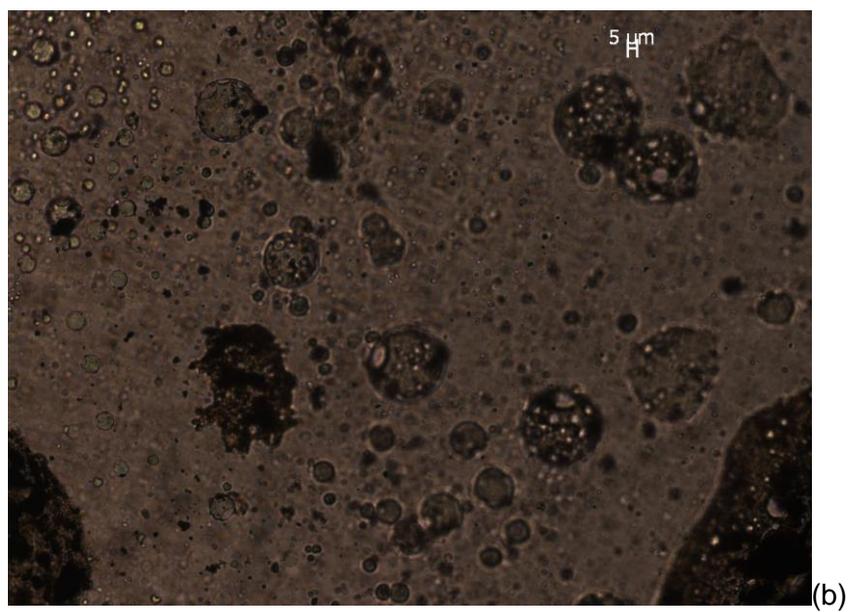
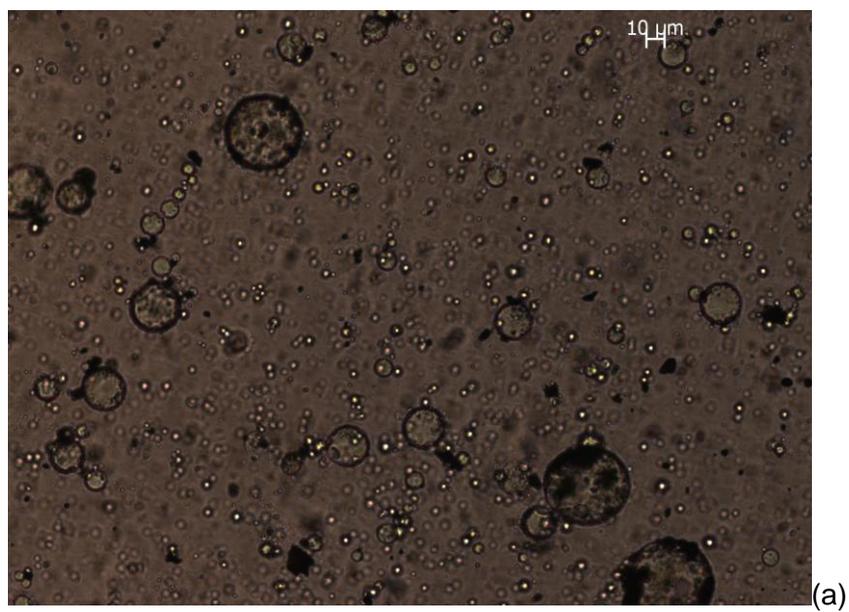
## Apêndice J: Microscopia das emulsões e dispersões

Figura Ap. J-1: Imagens da análise de microscopia óptica das emulsões glicerina/parafina estabilizada pelos tensoativos Span 80 após 30(a) e 90(b) minutos, span 85 após 30 (c) e 90 minutos (d) e span80/span85 após 30(d) e 90 (e) minutos



Fonte: Imagens obtidas em microscópio óptico, produzidas pela autora.

Figura Ap. J-2: Imagens da dispersão parafina/glicerina/magnetita em magnificação (a) 10x e (b) 25x



Fonte: Imagens obtidas em microscópio óptico, produzidas pela autora.

### Apêndice K: Informações de bandas de espectrogramas oriundos das análises por FTIR

Tabela Ap. K: Faixa de comprimento de onda de absorção das vibrações correspondentes aos grupamentos químicos do poliuretano, magnetita e citrato de sódio

Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )	Mov. Vibracionais
3290-3280	O-H ou N-H
2916 - 2870	C-H(CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> )
2292-2277	NCO livres
1640-1600	C=O
1540-1520	N-H uretânica livres
1300-1196	C-O
630-460	Fe-O

Fonte: Elaborada pela autora

## Apêndice L: Plano Fatorial de polimerização do poliuretano via Indução magnética

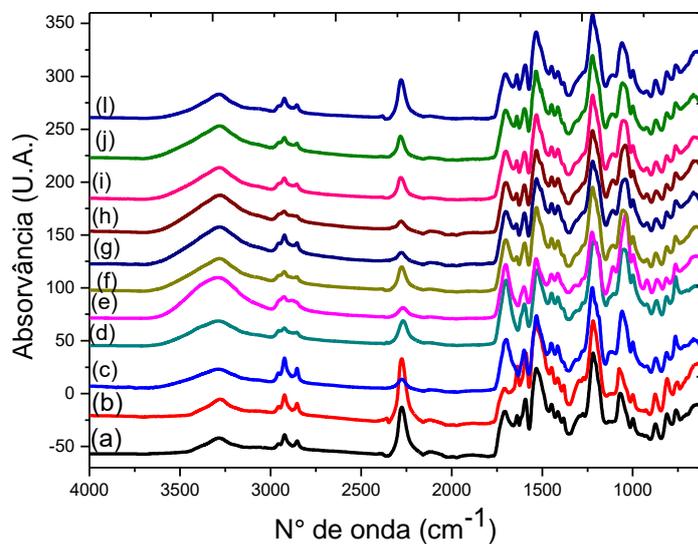
Tabela Ap. L: Graus de reticulação dos polímeros produzidos por indução magnética para o plano fatorial (seção 4.3.2.3)

PU - Mag Indução	Amostra inicial	Amostra Final (Pós-extração)	Grau de reticulação	GR médio	GR desvpad	LC*	Inferior	Superior
PE1.1	0,0351	0,0277	78,92	79,75	1,17	5,05	74,70	84,80
PE1.2	0,0238	0,0192	80,58					
PE2.1	0,0333	0,0300	90,09	89,79	0,42	1,80	88,00	91,59
PE2.2	0,0638	0,0571	89,50					
PE3.1	0,2018	0,1709	84,69	83,39	1,84	7,91	75,47	91,30
PE3.2	0,2303	0,1890	82,08					
PE4.1	0,1090	0,0968	88,79	88,96	0,23	1,00	87,96	89,95
PE4.2	0,0193	0,0172	89,12					
PE5.1	0,2080	0,1812	87,12	85,84	1,80	7,76	78,08	93,60
PE5.2	0,0298	0,0252	84,57					
PE6.1	0,0375	0,0301	80,27	82,17	2,70	11,59	70,58	93,77
PE6.2	0,2010	0,1690	84,08					
PE7.1	0,2089	0,1780	85,20	84,38	1,16	4,98	79,40	89,36
PE7.2	0,0557	0,0465	83,56					
PE8.1	0,1930	0,1718	89,01	88,36	0,91	3,93	84,43	92,29
PE8.2	0,1210	0,1061	87,71					
PE9.1	0,2083	0,1897	91,07	89,37	2,41	10,35	79,01	99,72
PE9.2	0,0227	0,0199	87,67					
PE10.1	0,1998	0,1953	97,77	96,91	1,22	5,23	91,68	102,14
PE10.2	0,0532	0,0511	96,05					
PE11.1	0,1846	0,1830	99,15	98,55	0,85	3,67	94,87	102,22
PE11.2	0,0243	0,0238	97,94					

\* Intervalo de confiança com 95% de probabilidade

Fonte: Elaborada pela autora

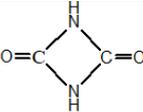
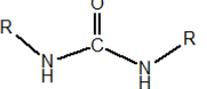
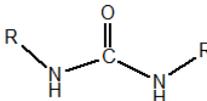
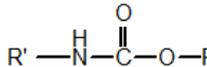
Figura Ap. L: Espectrogramas das partículas de PUMag I produzidas nos experimentos do plano fatorial de otimização do processo de polimerização em indução magnética (a)PE1, (b)PE2, (c)PE3, (d)PE4, (e)PE5, (f)PE6, (g)PE7, (h)PE8, (i)PE9, (j)PE10, (l)PE11



Fonte: Espectrogramas produzidos pela autora com auxílio do com auxílio do programa de plotagem de gráficos Origin 8.0®

### Anexo A: Grupos funcionais de monômeros isocianatos para produção de poliuretano

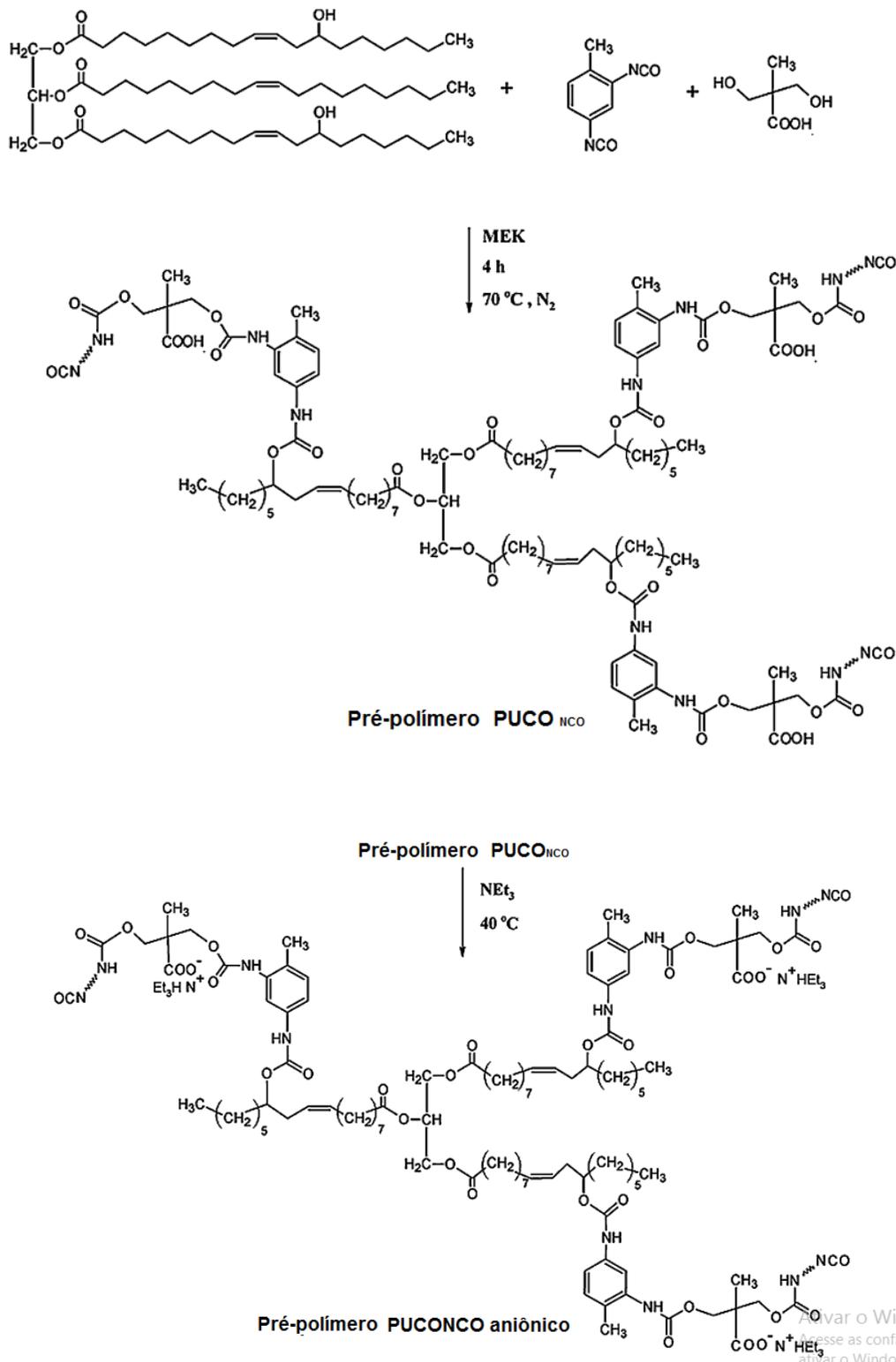
Figura A. A: Reações com os diisocianatos (NCO)

Compostos reativos com Diisocianatos	Produto	
NCO		Dímero de Diisocianato
H <sub>2</sub> O		Ureia
R'NH <sub>2</sub>		Ureia
R'OH		Carbamato

Fonte: Adaptado de THOMAS et al., 2017

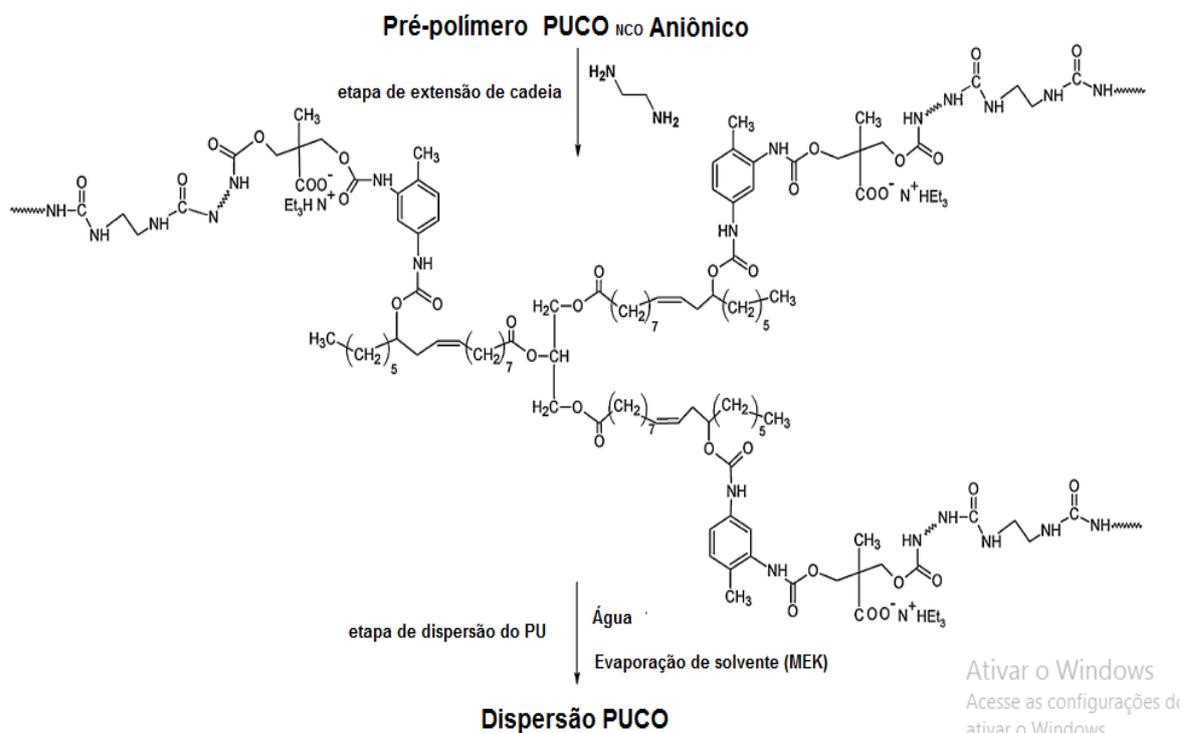
## Anexo B: Reações para produção de poliuretano em dispersão

Figura A. B-1: Metodologia de preparo de pré-polímero com triglicerídeo ricinoleico do óleo de mamona, seguida de neutralização do NCO com trietil amina (TEA).



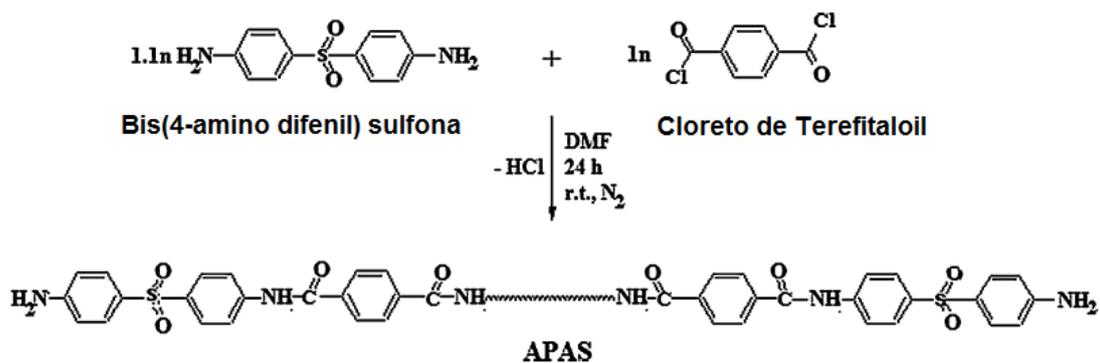
Fonte: Adaptado de MOHAMED et al., 2014

Figura A. B-2: Adição da hidrazina ao prepolímero PUCO<sub>NCO</sub> para a extensão de cadeia. Precursor do PUD



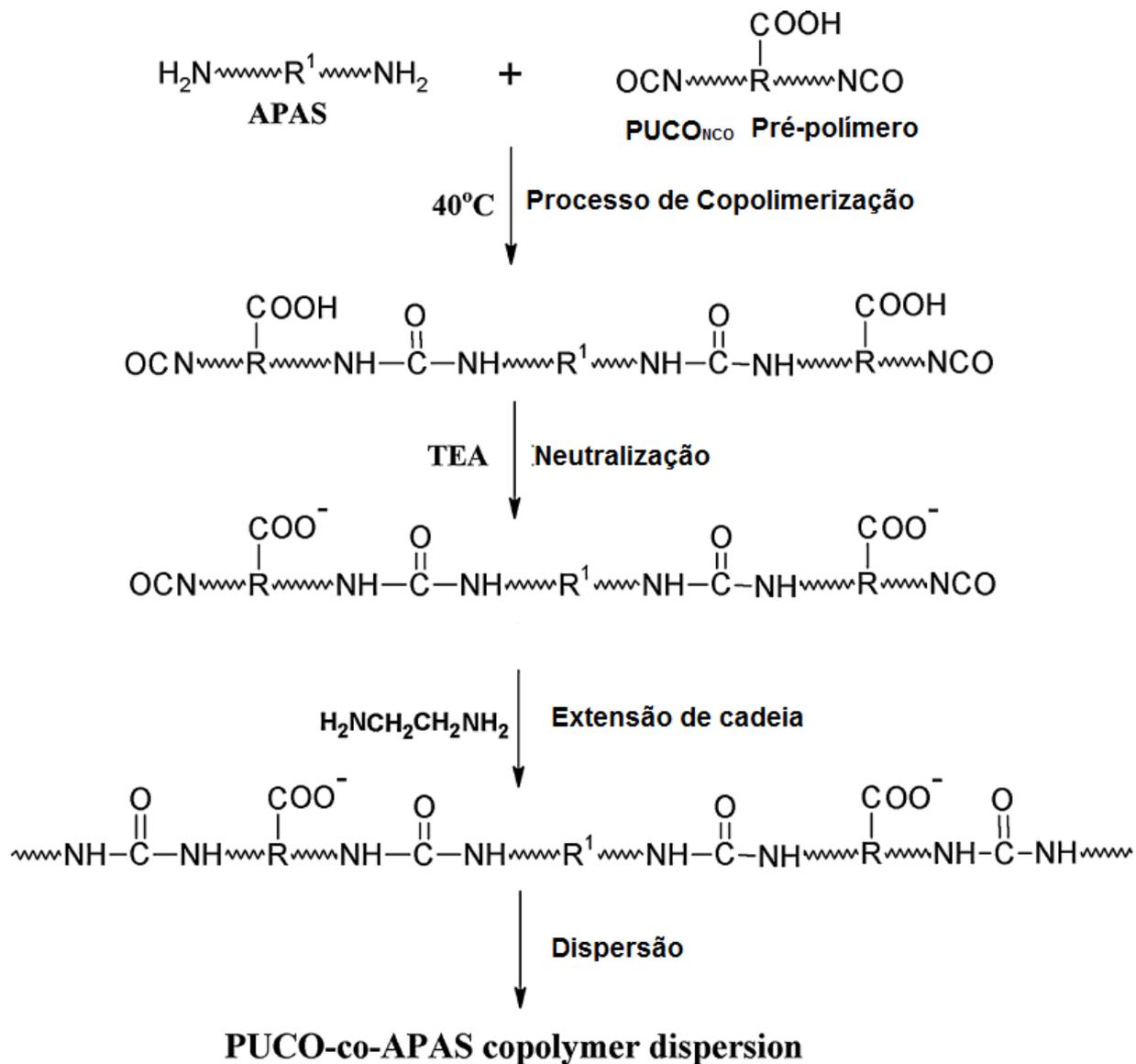
Fonte: Adaptado de MOHAMED et al., 2014

Figura A. B-3: Síntese da poliamida.



Fonte: Adaptado de MOHAMED et al., 2014

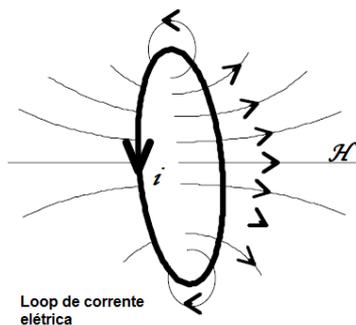
Figura A. B-4: Metodologia de copolimerização de sistemas de dispersões PUD (PUCO<sub>NCO</sub>) e de poliamida aromática (APAS)



Fonte: Adaptado de MOHAMED et al., 2014

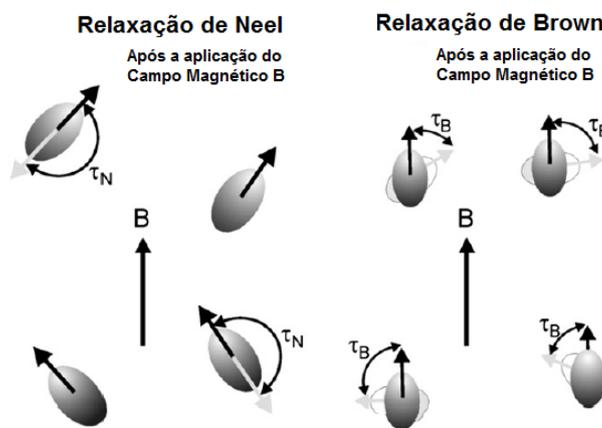
## Anexo C: Geração de campo eletromagnético

Figura A. C-1: Loop de corrente para a geração de um campo magnético.



Fonte: Adaptado do trabalho de Moskowitz e colaboradores (2010).

Figura A C-2: Dois tipos de relaxações comuns típicas em fluidos magnéticos, após aplicação de campo magnético B.



Fonte: Adaptado do trabalho de Laurent e seus colaboradores (LAURENT et al., 2011)

Tabela A C-1: Parâmetros relevantes para estudo em magnetismo. Adaptado do trabalho de Moskowitz e colaboradores (2010). (MOSKOWITZ, 2010)

Vetor ou grandeza de magnetismo	Equação	(SI) Sistema Internacional	CGS (centímetro grama, segundo)	Fatores de conversão
Indução magnética (B)	$B = \mu_0(H+M)$	Tesla (Te)	Gauss (G)	1 T = 10 <sup>4</sup> G
Campo magnético (H)	$H = i/2r$	A/m	Oersted (Oe)	1 A/m = 4 $\pi$ /10 <sup>3</sup> Oe
Momento magnético (m <sub>0</sub> )	$m_0 = i \cdot A$	A.m <sup>2</sup>	emu	1 Am <sup>2</sup> = 10 <sup>3</sup> emu
Intensidade de magnetização (M)	$M = m_0/V$	A /m	emu/cm <sup>3</sup>	1 A/m = 10 <sup>-3</sup> emu /cm <sup>3</sup>
Sigma (δ)	$\delta = m_0/m$	A.m <sup>2</sup> /kg	Emu/g	
Susceptibilidade (χ)	$\chi = \delta/H$	m <sup>3</sup> /Kg	emu/Oe.g	1 m <sup>3</sup> /kg = 10 <sup>3</sup> /4 $\pi$ emu/Oe. g
Permeabilidade do espaço livre	$\mu_0 = H/M$		Adimernsional	

Quadro A. C-1: Informações adicionais dos parâmetros do magnetismo. Adaptado do trabalho de Moskowitz e colaboradores (2010). (MOSKOWITZ, 2010)

Onde:

i: Corrente elétrica (Ampere);

r: raio (metro) do loop;

A: área (metro<sup>2</sup>);

m<sub>0</sub>: momento magnético;

M: Intensidade de magnetização;

V: Volume (metro<sup>3</sup>);

m: massa (Kg ou g)

$\mu_0$ : constante de permeabilidade (4 $\pi$ .10<sup>-7</sup>)

H: Intensidade do Campo magnético

B: Indução magnética

M: Intensidade de magnetização