



Fundação Educacional do Município de Assis
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis
Campus "José Santilli Sobrinho"

GABRIELA APARECIDA DE ARAÚJO PEREIRA

**ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA EM FERROFLUÍDO**

ASSIS – SP
2012

GABRIELA APARECIDA DE ARAÚJO PEREIRA

ALTERAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA EM FERROFLUÍDO

Trabalho apresentado como Relatório Final das atividades desenvolvidas ao longo de 9 meses (março-dezembro) para o Projeto de Iniciação Científica do Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA e a Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA para o Curso de Bacharelado em Química Industrial e Licenciatura em Química; como parte das atividades previstas no calendário do projeto.

Orientador: Dr. Idécio Nogueira da Silva
Linha de pesquisa: Ciências Exatas e da Terra

ASSIS – SP
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

PEREIRA, Gabriela A. A.

Alteração da superfície de nanopartículas de magnetita em ferrofluido / Gabriela Ap. De A. Pereira. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis, 2012.

60p.

Orientador: Dr. Idécio Nogueira da Silva

Programa de Iniciação Científica – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1.Nanopartículas. 2.Ferrofluido. 3. Magnetita

CDD:660

Biblioteca da FEMA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a *Deus* por me conceder esta oportunidade através da Instituição e a *Comissão do PIC* pelo interesse no projeto.

Ao meu *orientador* pela paciência em me ensinar e pela persistência em fazer com que tudo ocorresse bem.

Aos *meus pais* por segurarem as pontas e se esforçarem em pagar a faculdade este ano para que eu tivesse a oportunidade de realizar o projeto com maior tranquilidade.

Ao meu *namorado* por me dar um colo em meus momentos de nervosismo e por me acalmar quando pensava que jamais concluiria esse projeto perante tantos desafios que encontrei.

A todos estes: **OBRIGADA!**

RESUMO

Este trabalho teve por objetivo, principalmente, a produção de ferrofluido pela alteração da superfície de nanopartículas de magnetita através do método de condensação / coprecipitação desenvolvido em 1970 por Massart em meio alcalino, a partir dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} estabilizado através de repulsão eletrostática entre as nanopartículas pela adição de hidróxido de tetrametilamônio.

O método de produção para o mesmo seguiu a referência de P. Berger, desenvolvido em 1999 e publicado na Journal of Chemical Education.

Também teve por objetivo secundário a ligação do ferrofluido a moléculas fluorescentes com o propósito de aplicação biomédica.

ABSTRACT

This work seeks, mainly, ferrofluid production for the alteration in surface of magnetite nanoparticles through the condensation / coprecipitation method developed in 1970 by Massart in alkaline media, starting from the ions Fe^{2+} and Fe^{3+} stabilized by electrostatic repulsion among nanoparticles through the addition tetramethylammonium hydroxide.

Production method is the same as P. Berger's paper, developed in 1999 and published in the Journal of Chemical Education.

It also has for secondary objective the binding of fluorescent molecules to ferrofluid particles with the purpose of biomedical application.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES:

Figura 1	Endossomas magnéticos formadas no interior de células através de nanopartículas magnéticas, que podem auxiliar nos estudos de MRI e tratamento de câncer por hipertermia.	p. 11
Figura 2	Cálice de Lycurgus; a esquerda vermelho, quando transmite a luz e a direita verde ao refletir.	p. 13
Figura 3	Esquematização estrutural de nanotubos de carbono. (a) nanotubo de parede simples e (b) nanotubo de parede múltipla	p. 14
Figura 4	Cristal de Magnetita	p. 15
Figura 5	Ausência do campo magnético, onde os domínios magnéticos das partículas movimentam-se de forma desorientada.	p. 18
Figura 6	Presença do campo magnético, onde os domínios magnéticos das partículas orientam-se na direção a qual se encontra o campo.	p. 18
Figura 7	Observação macroscópica de um ferrofluido sob forte ação externa de um campo magnético	p. 18
Figura 8	Partícula Magnética envolvida por surfactante para atingir maior estabilidade	p. 20
Figura 9	Ferrofluido aquoso estabilizado por Hidróxido de Tetrametilamônio. O hidróxido, enquanto uma base, funcionaliza a superfície da magnetita com grupos OH ⁻ e cria uma repulsão; conseguindo causar a estabilização do colóide.	p. 21
Figura 10	Gráfico demonstrando a porcentagem de sucesso de obtenção do ferrofluido para um grupo de 250 pares de estudantes que realizaram o método.	p. 33
Figura 11	Filtração do formaldeído	p. 34
Figura 12	Paraformaldeído, produto da filtração na figura 10	p. 34
Figura 13	Mistura reacional em banho de óleo acoplada a um condensador de refluxo	p. 35
Figura 14	Mistura reacional em banho de óleo acoplada a um condensador de refluxo	p. 35
Figura 15	Sistema montado para a obtenção da trimetilamina no HCl	p. 35
Figura 16	Mistura de Fe ²⁺ e Fe ³⁺ em um béquer com água	p. 36
Figura 17	Mistura após a adição de NH ₄ OH	p. 36
Figura 18	Separação das fases aquosa e orgânica	p. 37
Figura 19	Produto após a extração da fase aquosa	p. 37
Figura 20	Visão macroscópica do fluido formado através do método da patente sobre um bastão magnético, demonstrando corresponder ao campo magnético.	p. 38
Figura 21	Visão microscópica do fluido formado, comprovando a aglomeração de suas partículas, descartando o	p. 38

	método do projeto.	
Figura 22	Reagentes preparados previamente	p. 39
Figura 23	Mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} com o NH_4OH com auxílio da bureta	p. 40
Figura 24	Mistura após centrifugação	p. 40
Figura 25	Mistura após adição do Hidróxido de tetrametilamônio	p. 40
Figura 26	Sistema montando com o produto final para a retirada de NH_3 em excesso	p. 41
Figura 27	Diferença entre os fluídos magnéticos obtidos pelo método da patente (esquerda) e o método de BERGER (direita)	p. 41
Figura 28	Mostra no fim do processo que o bastão magnético utilizado permanece limpo.	p. 42
Figura 29	Sistema realizado para a obtenção de CH_3I	p. 44
Figura 30	Produto Obtido	p. 44
Figura 31	Teste para ver se o produto obtido realmente se tratava de CH_3I	p. 44
Figura 32	Agitação do produto com bissulfito de sódio	p. 45
Figura 33	Sistema para a produção de uma solução saturada de NH_3 em metanol.	p. 46
Figura 34	Proveta após a adição de iodeto de metila. A coloração esbranquiçada e turva indica a produção da amina terciária através da reação	p. 46
Figura 35	Sistema montado para a obtenção do iodeto de tetrametilamônio	p. 47
Figura 36	Erlenmeyer com metanol e $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$, inserido em um béquer com gelo	p. 47
Figura 37	Produto obtido secando em estufa a 100°C	p. 48
Figura 38	$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$ após secagem	p. 48
Figura 39	Filtração da mistura para o recolhimento do hidróxido de prata	p. 49
Figura 40	Hidróxido de prata em estufa de secagem	p. 49
Figura 41	Hidróxido de prata após secagem	p. 49
Figura 42	Diluição do iodeto de tetrametilamônio	p. 50
Figura 43	Filtragem da mistura para o recolhimento do precipitado separando-o da solução que continha o hidróxido de tetrametilamônio diluído.	p. 50
Figura 44	Solução contendo o hidróxido de tetrametilamônio em evaporador rotativo para completa secagem	p. 50
Figura 45	Filtração para retirada de resíduos de prata	p. 51
Figura 46	Hidróxido de tetrametilamônio recolhido em evaporador rotativo	p. 51
Figura 47	Cloreto de Ferro II em HCl	p. 52
Figura 48	Filtração da solução para retirada de partículas	p. 53
Figura 49	A coloração verde comprova que ainda esta como Fe^{2+}	p. 53
Figura 50	Adição de Fe^{2+} e Fe^{3+} em um erlenmeyer e, com auxílio de bureta, adição de NH_4OH	p. 54
Figura 51	Fluído formado ao fim da adição de hidróxido de	p. 54

amônio, com as mesmas características do produzido anteriormente pelo mesmo método, demonstrando que o líquido formado não se trata de um ferrofluido

Figura 52
Figura 53

Soluções aguardando leitura no espectrofotômetro
Espectrofotômetro utilizado

p. 54
p. 55

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	p. 11
2.	A NANOTECNOLOGIA.....	p. 12
3.	A MAGNETITA.....	p. 15
3.1.	SUPERFÍCIE QUÍMICA.....	p. 16
4.	O FERROFLUÍDO.....	p. 17
4.1.	PRODUÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DO FERROFLUÍDO.....	p. 19
4.1.1.	Método de dispersão.....	p. 20
4.1.2.	Método de condensação.....	p. 21
5.	METODOLOGIAS.....	p. 22
5.1.	METODOLOGIA PARA A PRODUÇÃO DO FERROFLUÍDO	p. 22
5.1.1.	Alternativas para a produção.....	p. 22
5.1.1.1.	Produção pela alternativa A.....	p. 25
5.1.1.2.	Produção pela alternativa B.....	p. 26
5.1.1.3.	Produção pelo método de BERGER.....	p. 27
5.1.1.4.	Produção pela alternativa C.....	p. 27
5.1.1.4.1.	<i>Produção de Iodeto de Metila.....</i>	<i>p. 27</i>
5.1.1.4.2.	<i>Produção de Iodeto de tetrametilamônio.....</i>	<i>p. 28</i>
5.1.1.4.3.	<i>Produção de Iodeto de tetrametilamônio por método alternativo.....</i>	<i>p. 29</i>
5.1.1.4.4.	<i>Produção de Hidróxido de Tetrametilamônio</i>	<i>p. 29</i>
5.1.1.5.	Produção pela alternativa D.....	p. 30
5.1.1.5.1.	<i>Produção de Cloreto de Ferro II.....</i>	<i>p. 30</i>
5.1.1.5.2.	<i>Produção do ferrofluído.....</i>	<i>p. 31</i>
5.1.1.5.3.	<i>Quantificação das soluções de Ferro.....</i>	<i>p. 31</i>
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	p. 32
6.1.	RESULTADOS APRESENTADOS ATRAVÉS DA ALTERNATIVA A E SUAS DISCUSSÕES.....	p. 34
6.2.	RESULTADOS APRESENTADOS ATRAVÉS DO MÉTODO DA PATENTE 3843540 U.S E SUAS DISCUSSÕES.....	p. 36
6.3.	RESULTADOS APRESENTADOS ATRAVÉS DO MÉTODO DE BERGER et al E SUAS DISCUSSÕES.....	p. 39
6.4.	RESULTADOS APRESENTADOS PELA ALTERNATIVA C E SUAS DISCUSSÕES.....	p. 43
6.5.	RESULTADOS APRESENTADOS PELA ALTERNATIVA D E SUAS DISCUSSÕES.....	p. 52
7.	CONCLUSÕES	p. 55
	REFERÊNCIAS.....	p. 57
	ANEXOS.....	p. 60

1 - INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a nanotecnologia vem sendo apresentada como a ciência do futuro, por apresentar vasto campo de pesquisa em diferentes aplicações (inclusive de nosso cotidiano). (EYRE,2006)

Nano, que vem do grego “anão”, é uma denotação científica utilizada para representar um bilionésimo (10^{-9}); deste modo 1 nanômetro (nm) equivale a 10^{-9} m, ou seja, a bilionésima parte de um metro (CIÊNCIA HOJE, 2005). Esse termo tem ganhado grande importância nos últimos tempos devido a sua grande repercussão, principalmente no final do século XX, nos estudos dos materiais de escala nanométrica (nanomateriais) que deram origem à nanotecnologia e à nanociência. (ZARBIN, 2007).

Uma das aplicabilidades da nanotecnologia nos dias de hoje é a obtenção de ferrofluido, partindo, por exemplo, da magnetita (Fe_3O_4), participando em estudos para a biomedicina em especial, como no carregamento de drogas no organismo, separação magnética do DNA/RNA, agentes de contraste em imagem por ressonância magnética (MRI) (HANNICKEL, 2011; GOMES, 2007) (figura 1) e visualização *In Vivo* (MARTINA et al, 2005) e tratamento de câncer (TEIXEIRA, 2002)

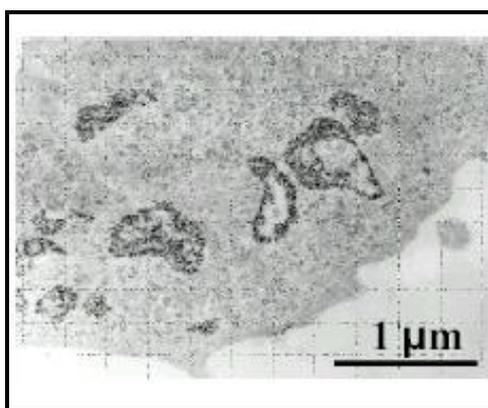


Figura 1: Endossomas magnéticos formadas no interior de células através de nanopartículas magnéticas, que podem auxiliar nos estudos de MRI e tratamento de câncer por hipertermia. (in GOMES, 2007; p.5)

O ferrofluido pode ser controlado por meio de um campo magnético, onde, quase que instantaneamente, muda seu estado de líquido para sólido. Devido a essa propriedade as nanopartículas de ferro podem ser ligadas à moléculas fluorescentes, podendo ser utilizadas em estudos de distribuição do mesmo em tecido vivo, já que pode-se então direcionar as partículas através de um ímã tendo sua localização exata através da fluorescência.

O seguinte trabalho tem por objetivo a preparação de nanopartículas de ferro (magnetita) para a formação do ferrofluido, a sua estabilização e sua ligação a moléculas fluorescentes.

2 – A NANOTECNOLOGIA

Mesmo que o interesse do homem pelas nanopartículas tenha aumentando há pouco tempo, pode-se afirmar que elas estão presentes há muito tempo em nosso cotidiano e na história; desde a formação das primeiras espécies na Terra, onde os átomos e as moléculas passaram a se transformar em estruturas cada vez mais complexas (ALVES, 2008). Além de exemplos na natureza, como a fotossíntese, a hemoglobina, o DNA (HANNICKEL, 2011) se pode ainda afirmar que o homem pratica a fabricação de nanomateriais há muitos anos; como por exemplo:

- Século 4 a.C: No Cálice de Lycurgus (figura 2), feito de vidro e impregnado de nanopartículas de ouro, apresenta coloração verde ao refletir luz, como a solar, e vermelho quando transmite luz vinda de dentro do mesmo. (PUC, RIO; 2011)
- 2000 anos atrás: a tinta nanquim fabricada na China, constituída de nanopartículas de carvão suspensas em uma solução aquosa estabilizada por goma arábica (ALVES, 2008).
- Era medieval: as diferentes e vibrantes cores dos vitrais das igrejas com partículas coloidais de ouro de tamanhos distintos (ALVES, 2008).



Figura 2: Cálice de Lycurgus; a esquerda vermelho, quando transmite a luz e a direita verde ao refletir.

O marco inicial para a nanotecnologia e nanociência foi dado em 1959, pela palestra do físico norte-americano Richard Feynman; nessa palestra ele sugeriu que um dia o Homem seria capaz de produzir e manipular materiais de escala molecular/atômica; intrigando a sua plateia ao dizer que poderíamos escrever a enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete. Afirmou ainda que para que isso viesse a ocorrer seria ainda necessário primeiramente o desenvolvimento de novos materiais, capazes de fazer medições nas escalas nanométricas. (HANNICKEL, 2011; CIÊNCIA HOJE, 2005; ALVES, 2008).

Em 1968 Alfred Y. Cho e John Arthur dos Laboratórios Bell, desenvolvem a epitaxia por feixe molecular, técnica capaz de depositar camadas atômicas em uma superfície. Em 1974, N. Taniguchi cria a palavra "**nanotecnologia**", que refere-se as máquinas com tolerância menor que um micron. (PUC, RIO; 2011)

A idéia demonstrada por Feynman em sua palestra em 1959 só tornou-se algo concreto em 1980, quando foram desenvolvidos instrumentos capazes de fabricar e manipular materiais nessa escala; como microscópios de força atômica, microscópios de tunelamento e outros dispositivos (HANNICKEL, 2011). Os SPM (microscópios de tunelamento com sonda de varredura), por exemplo, são capazes de, através de medições entre as forças dos átomos da sonda e os da superfície,

determinar características como rugosidade, dureza, elasticidade, atrito, condutividade, entre outras, da amostra (CIÊNCIA HOJE, 2005).

Em 1985 Robert F. Curl, Jr., Harold W. Kroto e Richard E. Smalley descobrem os fulerenos (C_{60}); capazes de medir um nanômetro de diâmetro e em 1986 K. Eric Drexler populariza a nanotecnologia em seu livro "Engines of Creation" (PUC, RIO; 2011).

Em 1989 a nanotecnologia assume grande importância quando Donald M. Eigler, um pesquisador da IBM, foi capaz de escrever o logo da empresa utilizando 35 átomos de Xenônio. (PUC, RIO 2011; CIÊNCIA HOJE, 2005)

Em 1991, foram descritos pela primeira vez os nanotubos de carbono (figura 3), descobertos por Sumio Iijima da NEC em Tsukuba, Japão; os nanotubos são considerados um material com grandes possibilidades de aplicações devido as suas propriedades como resistência química, à oxidação e à temperatura; baixa densidade; transporte elétrico; entre outras. (PUC, RIO 2011; ZARBIN, 2007)

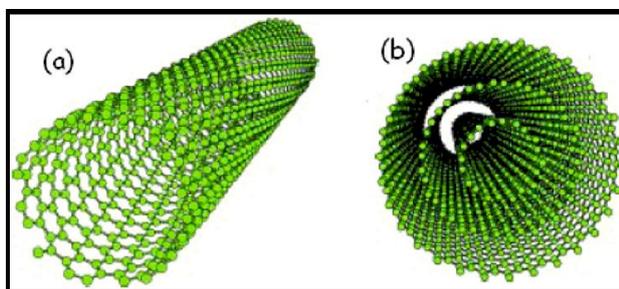


Figura 3: Esquematização estrutural de nanotubos de carbono. (a) nanotubo de parede simples e (b) nanotubo de parede múltipla (in ZARBIN, 2007; p. 1473)

A partir daí, seguem as aplicabilidades da nanotecnologia . Alguns nanomateriais magnéticos vêm sendo empregados amplamente em diversas áreas. A magnetita (Fe_3O_4) é o mais aplicado.

3 – A MAGNETITA

Na natureza se pode encontrar o ferro na forma de óxidos, FeO , Fe_2O_3 e a magnetita, Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), todos com coeficientes tendendo a não ser estequiométrico e apresentando formas cúbicas que diferem muito pouco entre si (ORTIZ, 2000).

A história da magnetita, (Figura 4), passou a se sobressair juntamente com a história do magnetismo. Isso porque este óxido trata-se de um ímã natural, sendo então utilizado e observado nos estudos dessa área. Antes de ser estudada com o magnetismo, era utilizada na bússola, ferramenta que não se sabe ao certo a data e o lugar de origem, já que fontes datam desde 1100 A.C na China até 1637 D.C na Europa. Antigamente era abundantemente encontrada na região chamada Magnésia (atual Turquia) sendo uma das possíveis justificativas ao nome da pedra. Outros já dizem que a mesma teria esse nome devido ao fato de ter sido encontrada por um pastor chamado Magnes (NOVAK, 1999).



Figura 4: Cristal de Magnetita

Sendo comum em rochas magmáticas e metamórficas (podendo aparecer também em meteoritos), comumente formada pela alteração em minerais que possuam óxido

de ferro (UNESP, RIO CLARO 2012), este óxido apresenta as seguintes especificações: (Tabela 1).

Propriedades da Magnetita – Fe₃O₄	
Classe	Hexaoctaédrica
Propriedades Ópticas	Isotrópico, cinza comumente com matriz marrom
Hábito	Octaédrico, dodecaédrico, cúbico, maciço, granular
Dureza	5,5 - 6
Densidade relativa	5,1
Brilho	Lustroso, esplêndido, metálico e submetálico
Cor	Preto - metálico

Tabela 1: Propriedades da magnetita.

Fonte: Departamento de Petrologia e Metalogenia IGCE/UNESP

Devido ao seu arranjo cristalino, possui a capacidade de ser utilizada de várias maneiras, como em trens balas, fitas cassetes e no tratamento do diagnóstico de câncer.

3.1 – SUPERFÍCIE QUÍMICA

A magnetita apresenta em sua superfície química átomos de ferro não ligados a átomos de oxigênio. Sendo assim, tais átomos podem então coordenar moléculas

que podem doar par de elétrons (chamadas de bases de Lewis), ou seja, podem então agir como ácidos de Lewis. Em um sistema aquoso os átomos de ferro passam a se coordenar com as moléculas de água, as dissociando e deixando então a superfície da magnetita funcionalizada com grupos OH^- , podendo então, de acordo com seu caráter anfótero, reagir com bases ou ácidos.

Em suspensão aquosa, e de acordo com o pH da mesma, a magnetita pode apresentar-se em caráter positivo ou negativo; para que tenha o mesmo número de moléculas positivas e negativas é necessário que se encontre com pH a 6,8; quando isso ocorre temos o chamado ponto isoelétrico (FERREIRA, 2009).

Quando produzimos nanopartículas de magnetita podemos estabilizá-las através da estabilização estérica ou por alteração do ponto isoelétrico da mesma, onde a partícula é revestida por outro material evitando assim a aglomeração de partículas para a obtenção do ferrofluido.

A necessidade da estabilização para a produção do ferrofluido e como ela se dá será discutida no capítulo 4.

4 – O FERROFLUÍDO

Sendo um material de grande utilidade como em discos rígidos, alto-falantes, tintas magnéticas e alvo de pesquisas para o tratamento de câncer e destaques em 1960 nos estudos de Papell para a NASA, os ferrofluidos ou fluidos magnéticos (FM) são suspensões coloidais, ou seja, visualmente apresentam-se de forma monofásica enquanto microscopicamente bifásica e assim como os cristais líquidos e os polímeros, pertencem à classe dos fluidos complexos (LACZKOWSKI, 2010).

Constituídos por um material magnético e um líquido carregador (que pode ser polar ou apolar), na presença de um campo magnético externo suas partículas (na ordem de 10nm) tendem a se orientar a ele (LACZKOWSKI, 2010). Isso ocorre devido à diferença de momentos magnéticos das partículas, caracterizada pelo que chamamos de ferromagnetismo onde, na ausência de um campo magnético externo

as suas partículas apresentam vários domínios magnéticos orientados de forma aleatória (figura 5). Entretanto, com a aproximação de um campo magnético estes domínios orientam-se em direção a ele (figura 6), o que pode ser visualizado macroscopicamente (figura 7) (BERMUDEZ, 2009).

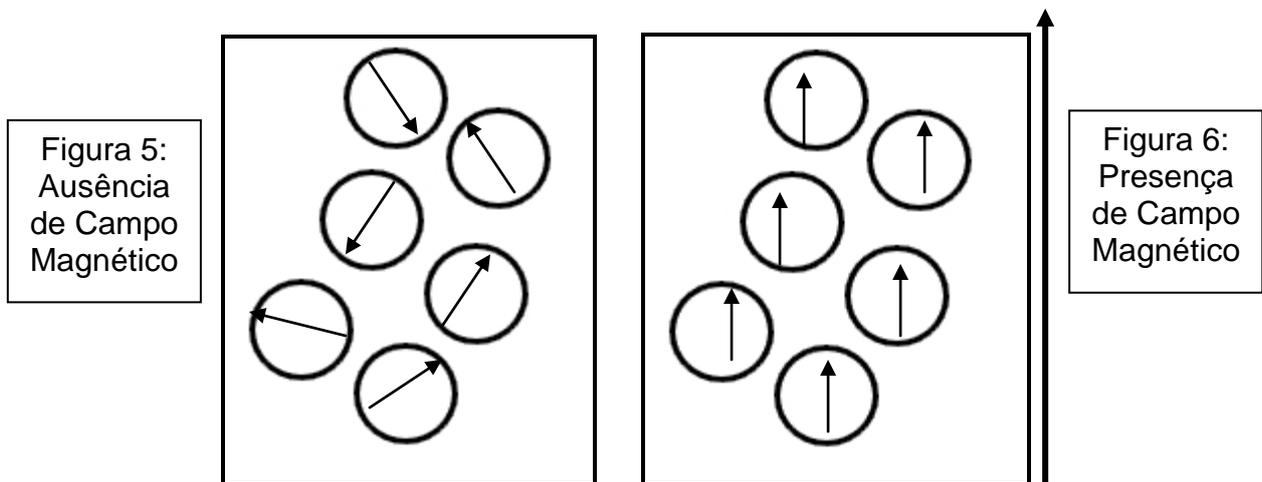


Figura 5: Ausência do campo magnético, onde os domínios magnéticos das partículas movimentam-se de forma desorientada.

Figura 6: Presença do campo magnético, onde os domínios magnéticos das partículas orientam-se na direção a qual se encontra o campo.

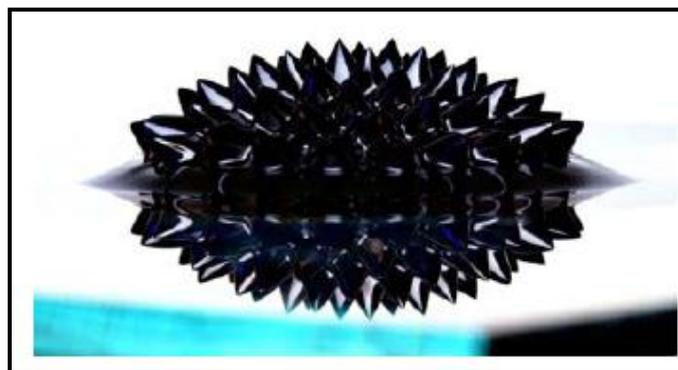


Figura 7: Observação macroscópica de um ferrofluido sob forte ação externa de um campo magnético (in GOMES, 2007; p.14)

O ferromagnetismo caracteriza-se pela grande quantidade de elétrons desemparelhados em um sólido, mas que apresenta um comportamento cooperativo

comparado ao paramagnetismo. No paramagnetismo os elétrons ficam orientados ao acaso devido à grande agitação térmica e não interagem entre si; quando em contato com o campo magnético os elétrons se organizam, mas podendo ser ou não na direção do campo. No ferromagnetismo os elétrons comunicam-se e alinham-se um em relação ao outro, formando o que se chama de *domínio magnético* a uma temperatura inferior a de Curie. Quando na ausência do campo magnético, como ilustrado anteriormente, as partículas estão desorientadas quanto a seus movimentos; mas quando aproximamos um campo magnético tudo se orienta em relação a ele (BERMUDEZ, 2009).

4.1 – PRODUÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DO FERROFLUÍDO

O passo inicial para o surgimento do ferrofluido se deu em 1779 por Wilson, que tentou obter partículas micrométricas de ferro através da moagem de blocos do mesmo e dispersando-as em água; entretanto não se conseguiu o efeito buscado devido à dimensão das partículas e à oxidação do material. (GOMES, 2007).

Em 1931, Bitter produziu um colóide de maghemita em acetato de etila, reportado também no trabalho de Elmor em 1938, porém em solução aquosa (LACZKOWSKI, 2010). Entretanto, ambos não obtiveram sucesso, ainda devido ao tamanho do material.

Atualmente conhece-se dois principais métodos de obtenção e estabilização do ferrofluido:

1º: Método de dispersão: a estabilização se dá através de repulsão estérica

2º: Método de condensação: a estabilização se dá através da fixação de íons na superfície da partícula (alteração do ponto isoelétrico)

A estabilização desses fluidos magnéticos é necessária, pois devido as suas ligações de curto alcance como de Van der Waals e dipolos magnéticos, além de agitação térmica (movimento Browniano, característico dos colóides); aglomerações tornam-se mais fáceis de acontecer, tornando preciso uma repulsão entre as partículas a fim de gerar a estabilidade. (LACZKOWSKI, 2010).

4.1.1 – Método de dispersão

Desenvolvido por Rosensweig Papell para a NASA (Agência Espacial Norte Americana), surge, na década de 1960, o método de dispersão, visando a formação estável de um ferrofluido.

A produção do mesmo tinha o objetivo de controlar o fluxo de líquidos no espaço (ALVES, 2008) e a sua preparação consiste na moagem do material magnético durante alguns dias na presença de um solvente e de um surfactante permitindo conservar através de centrifugação apenas as partículas menores (ordem de 10nm), dispersas depois em um líquido carregador. Esse processo também é conhecido como “*top down*”. (GOMES, 2007)

A adição de surfactante, ou seja, material constituído de molécula formada por uma cabeça polar e uma cauda apolar (normalmente uma pequena cadeia orgânica) é quem causa a estabilização do fluido nesse tipo de processo de produção.

A parte polar é adsorvida pelas partículas do material magnético enquanto a estabilização se dá através da repulsão estérica das caudas. (TEIXEIRA, 2002) (figura 8)

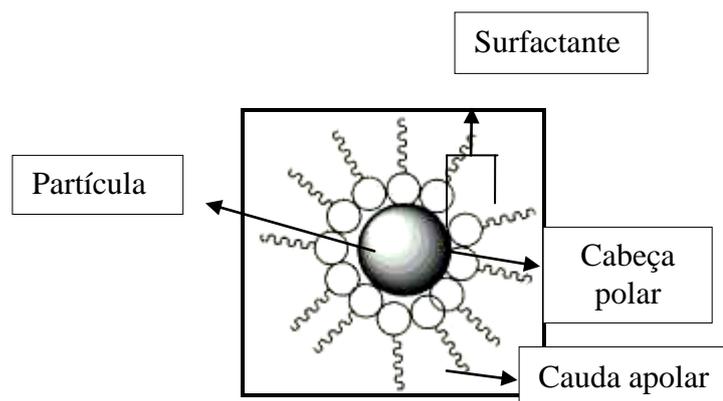


Figura 8: Partícula Magnética envolvida por surfactante para atingir maior estabilidade

4.1.2 – Método de condensação

Também tido como coprecipitação química, o método de condensação foi proposto por Massart em 1970 e é conhecido como “*bottom-up*”.

A produção do fluido magnético consiste na síntese da magnetita (Fe_3O_4), em meio alcalino, a partir dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} através da condensação química/ precipitação decorrente do procedimento. A estabilização se dá através da introdução de uma repulsão eletrostática entre as partículas, alterando seu ponto isoelétrico, através do uso, por exemplo, do hidróxido de tetrametilamônio (BERGER, 1999), indicado na maioria das metodologias; onde, a repulsão das cargas presentes nas superfícies das partículas evita aglomerações; já que possuindo cargas elétricas de sinais contrários, irão se repelir (figura 9). (TEIXEIRA, 2002).

Atualmente esse método é o mais utilizado já que pode ser aplicado não só às partículas de ferro, mas também, como descoberto da década de 1980, em ferritas de manganês e cobalto. (GOMES, 2007)

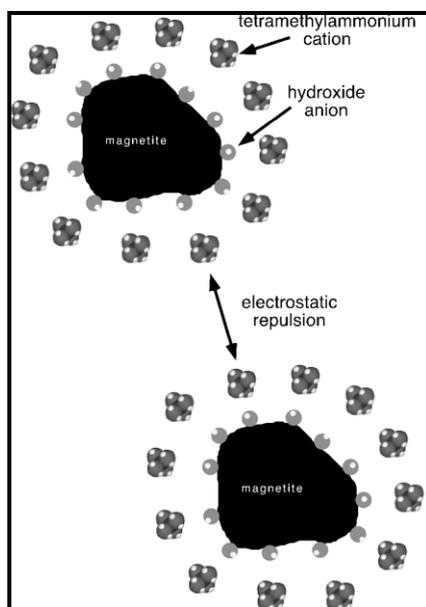


Figura 9: Ferrofluido aquoso estabilizado por Hidróxido de Tetrametilamônio. O hidróxido, enquanto uma base, funcionaliza a superfície da magnetita com grupos OH^- e cria uma repulsão; conseguindo causar a estabilização do colóide. (in BERGER et al, 1999; p. 944)

A coprecipitação química é um dos métodos mais utilizados para a obtenção do ferrofluido a partir da magnetita. O método é bastante simples e consiste basicamente na mistura de sais de ferro, para a formação da magnetita, em solução aquosa e na adição de um hidróxido para que ocorra a precipitação.

Este processo de síntese da magnetita e formação do ferrofluido é bastante buscado devido às grandes vantagens que apresenta, sendo as principais: Homogeneidade do produto, uniformidade e pouca aglomeração das partículas.

Entretanto, para que se tenha tal sucesso, é necessário que se tenha cuidado com alguns fatores que podem influenciar no mesmo, como por exemplo: pH final, ordem de adição dos reagentes e concentração dos mesmos, temperaturas de precipitação, velocidade de reação, entre outros. (FERREIRA, 2009)

5 – METODOLOGIAS

5.1 – METODOLOGIA PARA A PRODUÇÃO DO FERROFLUÍDO

5.1.1 – Alternativas para a produção:

Materiais e reagentes:

- Balança semi-analítica
- Balão de fundo redondo de uma boca de 500 mL e 100 mL
- Balão de fundo redondo de duas bocas de 250 mL e 500 mL
- Balão de fundo chato de 500 mL
- Balão volumétrico de 100 mL, 250 mL, 500 mL
- Banho de óleo

- Bastão de vidro
- Bastão magnético
- Béquer de 250 mL
- Béquer de plástico
- Bico de Bunsen
- Bomba á vácuo
- Buretas de 50 mL, 25 mL
- Cadinho de porcelana
- Capela
- Centrifuga a 1000 rpm
- Chapa de aquecimento com agitação magnética
- Condensador
- Cotovelos
- Cubetas para espectrofotômetro
- Erlenmeyer
- Espectrofotômetro
- Estante
- Estufa de secagem
- Evaporador rotativo
- Filtros de papel
- Fios de cobre
- Frasco de vidro para armazenamento
- Funil de vidro
- Funil de separação
- Gelo

- Kitassato
- Macaco de elevação
- Mangueiras de borracha
- Papel filtro
- Provetas de 50 mL, 100 mL, 250 mL
- Pipetas volumétricas de 1 mL, 5 mL, 10 mL
- Pipetas graduadas de 5 mL, 10 mL
- Pipeta Pasteur
- Pistilo
- Tubos de ensaio
- Vidro de relógio
- Suporte universal
- Termômetro
- Tripé
- 0,09 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (24,3151g)
- 0,06 mol de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (12,8320g)
- Acetato de Sódio
- Ácido Fosfórico p.a
- Ácido Oléico
- AgNO_3
- Bissulfito de Sódio
- Cloreto de Cálcio anidro
- Cloreto de Hidroxilamônio
- Fenantrolina
- Hidróxido de amônio p.a (28%)

- HCl p.a
- Paraformaldeído
- NH_4Cl
- NaOH
- Iodeto de Potássio p.a
- Metanol p.a
- Querosene (Búfalo)
- NH_4Cl
- Óxido de Cálcio
- Solução 2M de FeSO_4 em 2M de HCl (55,56 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para 100mL de HCl 2M)
- Solução 1M de FeCl_3 em 2M de HCl (67.58 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para 250 mL de HCl 2M)
- Solução 1M de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (20,2g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para 50 mL de H_2O deionizada)
- Solução 2M de FeSO_4 (27,78g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para 50 mL de H_2O deionizada)
- Solução de Hidróxido de tetrametilamônio 25% (5,3g para 8mL em água)
- Solução 0,7M de NH_4OH (48 mL de NH_4OH p.a para 1L em H_2O deionizada)

5.1.1.1 – Produção pela alternativa A.

Procedimentos:

Preparou-se o paraformaldeído através da filtração do formaldeído.

Com o auxílio do pistilo e cadinho macerou-se o paraformaldeído, adicionando-se posteriormente 83,43g de NH_4Cl e transferindo para o balão de fundo redondo de 500 mL.

Acoplou-se ao balão um condensador de refluxo dentro da capela, mergulhando-o então em um banho de óleo na chapa de aquecimento e elevando-se a temperatura

A mistura do balão se liquefez a partir de 85°C iniciando um violento desprendimento de CO₂, quando isso ocorreu, desligou-se então a chapa para que a reação se processasse até cessar o desprendimento de gás, o que durou cerca de 1h30min.

Terminada a liberação de gás, elevou-se então a temperatura do banho até 160°C mantendo nessa temperatura até o desprendimento de gás desaparecer, o que durou cerca de 3h30min/4h00min; terminando então a reação.

No outro dia, com a mistura reacional fria, transferiu-a para um balão de duas bocas de 500 mL, montando com ele um sistema acoplado a um funil de separação, a um condensador com outro balão de duas bocas de 100 mL. Este por sua vez estava também acoplado a uma mangueira que continha um funil na ponta que borbulhava em HCl.

O béquer a esquerda continha 190 mL HCl e o funil de separação a direita uma solução preparada anteriormente a partir de 220g de NaOH e 400 mL de água.

Todas as ligações foram bem ajustadas devido à volatilidade da trimetilamina. O funil foi levemente aberto para que o NaOH entrasse na meio levemente e aqueceu-se na chapa, a amina foi recolhida no ácido clorídrico.

5.1.1.2 – Produção pela alternativa B

Procedimentos:

Adicionou-se 0,09 mol (24,3151 g) de FeCl₃.6H₂O e 0,06mol (12,8320 g) de FeSO₄.7H₂O em um béquer com 50mL de H₂O deionizada.

Sob agitação, adicionou-se 50 mL de NH₄OH e aqueceu-se até 95°C.

Chegada a temperatura, adicionou-se 50 mL de querosene e 5 mL de ácido oléico sob forte agitação e continuação do aquecimento, até a separação de fases: orgânica e aquosa.

Com auxílio de uma pipeta, removeu-se a fase aquosa e aqueceu-se até 130°C a fase orgânica para que todo o excesso de água e amônia fosse retirado.

Deixou-se então o produto esfriar em temperatura ambiente e adicionou-se 55 mL de querosene, agitando.

Filtrou-se então a mistura e armazenou-a para que pudesse medir sua estabilidade.

5.1.1.3 – Produção pelo método de BERGER.

Procedimentos:

Adicionou-se no béquer 1 mL da solução estoque de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 4 mL da solução estoque de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e agitou-se. Com auxílio da bureta, adicionou-se lentamente 50 mL da solução de NH_4OH . Após terminada a adição, cessou-se a agitação por cerca de 10 minutos para que ocorresse a precipitação. Dividiu-se então a mistura em 8 tubos de ensaio e colocou-se na centrífuga a 1000 rpm por 1 minuto, descartando o sobrenadante e adicionando ao precipitado 1 mL por tubo da solução de hidróxido de tetrametilamônio; misturando para que todo o precipitado se dissolvesse no líquido. Transferiu-se todo o conteúdo para um kitassato com a saísa lateral ligada a uma bomba à vácuo e a boca vedada com uma rolha. O kitassato foi colocado sobre um agitador magnético sob forte agitação.

5.1.1.4 – Produção pela alternativa C

5.1.1.4.1 – Produção de Iodeto de Metila

Procedimentos:

Em um balão de fundo redondo de 500 mL adicionou-se 66,4g de KI, 120 mL de metanol e 175 mL de H_3PO_4 . Colocando em um banho de óleo sobre uma chapa de aquecimento conectado a um condensador, conforme a imagem do sistema.

Quando a temperatura do banho encontrou-se entre 100°C e 110°C, o produto começou-se a recolher no balão de 100 mL, terminando quando notou-se o início da formação de uma segunda camada no mesmo. Esta etapa foi realizada por 2 vezes para que se obtivesse uma quantidade significativa de iodeto de metila.

Terminada a segunda etapa, armazenou-se o produto, devidamente lacrado e vedado para evitar a sua volatilização, em um freezer.

No outro dia, para verificar-se, primeiramente, se o produto formado era realmente o buscado, separou-se duas amostras em um tubo de ensaio e adicionou-se nitrato de prata, a formação de precipitado indicava que realmente o produto recolhido era iodeto de metila.

Depois, com o auxílio de um funil de separação, agitou-se a amostra com uma solução preparada anteriormente de bissulfito de sódio, recolhendo as possíveis impurezas do reagente formado.

Visto que ainda restaria água no produto, secou-o então com CaCl_2 anidro, filtrando depois o iodeto de metila e armazenando-o devidamente com fios de cobre para evitar sua oxidação em um frasco de vidro vedado com papel alumínio para impedir a passagem de luz para o produto e guardado em freezer a fim de impedir sua volatilização.

5.1.1.4.2 – Produção de Iodeto de tetrametilamônio.

Procedimentos:

Pesou-se 94,4 g de NH_4Cl e 74,1g de CaO em um balão de 500 mL, acoplado a um condensador e sobre um bico de Bunsen conforme o sistema:

À mangueira conectada ao cotovelo, inseriu-se uma pipeta Pasteur para que borbulhasse o NH_3 na proveta contendo 85 mL de metanol. A saturação dava-se próximo ao volume de 100 mL.

Saturada a solução, transferiu-a para uma proveta de 250 mL, adicionando-se, aos poucos, o iodeto de metila obtido anteriormente.

5.1.1.4.3 – Produção de Iodeto de tetrametilamônio por método alternativo.

Procedimentos:

Primeiramente, devido a perda do iodeto de metila produzido anteriormente, produziu-o novamente como em 5.1.1.4.1.

Depois, em um kitassato, foram adicionados 100 mL de NH₄OH e conectado a uma mangueira com uma pipeta Pasteur na ponta, imersa em um erlenmeyer com 100 mL de metanol e 5 mL da solução de iodeto de metila, iniciando então aquecimento.

O béquer a direita contém o erlenmeyer conectado ao sistema imerso em gelo para evitar a volatilização do produto.

Com o aquecimento, a amônia que saia do kitassato passava pela mangueira e borbulhava então no erlenmeyer saturando aos poucos a solução e formando o iodeto de tetrametilamônio como precipitado. Conforme via-se que se cessava essa produção, recolhia-se o que formou através de filtração, adicionava-se mais 100 mL de NH₄OH ao kitassato e mais 5 mL de CH₃I ao erlenmeyer, armazenando sempre o precipitado.

Terminado o processo e recolhido todo o iodeto de tetrametilamônio possível em um vidro de relógio, colocou-se o produto em uma estufa de secagem conforme a figura.

Após a secagem do produto, ele foi recolhido e armazenado em um frasco escuro.

5.1.1.4.4 – Produção de Hidróxido de Tetrametilamônio

Procedimentos:

Primeiramente produziu-se o hidróxido de prata necessário através da mistura de 16,68g de AgNO₃ com 3,92g de NaOH, diluídos em 100 mL de água conforme a reação:



O hidróxido precipitou-se na forma insolúvel, sendo filtrada então a mistura para o seu recolhimento

Após o recolhimento de tal precipitado, passou-o para um vidro de relógio colocando-o em estufa para sua secagem

Diluiu-se o iodeto de tetrametilamônio em 30 mL de água

Adicionou-se aos poucos o hidróxido de prata para que ocorresse a precipitação do iodeto de prata. O hidróxido de prata foi adicionado até que se notasse sua saturação no meio, isso pode ser percebido devido à permanência de sua coloração marrom ao ser adicionado, já que, ao reagir e precipitar passava à verde.

Agitou-se por alguns minutos a mistura para que se concluísse a reação.

Filtrou-se a mistura obtida para que se recolhesse o iodeto de prata na forma de precipitado.

Após a filtração, passou-se o filtrado para um evaporador rotativo por cerca de 3 a 4 horas para a completa secagem da solução.

Após a secagem vedou-se o balão e armazenou-o em freezer para que ocorresse a precipitação.

Passados 48 horas, diluiu-se o precipitado em metanol para a extração de resíduos de prata no mesmo e filtrou-se.

Após filtração, passou-se a solução para o evaporador rotativo novamente, recolhendo o hidróxido de tetrametilamônio.

5.1.1.5 – Produção pela alternativa D

5.1.1.5.1 – *Produção de Cloreto de Ferro II*

Procedimentos:

Pesou-se 11,169g em um erlenmeyer e adicionou-se 50 mL de HCl p.a deixando a reação ocorrer por 24h para total liberação de hidrogênio gasoso.

Completou-se o volume para 100 mL com água destilada e filtrou a solução para a retirada das partículas de ferro que não reagiram.

A cor verde indicaria que a solução se tratava de Fe^{2+} , caso amarela, significaria que o ferro teria oxidado a Fe^{3+} .

5.1.1.5.2 – Produção do ferrofluido

Terminada a produção do cloreto de ferro II, tentou-se a produção novamente do ferrofluido pelo método de BERGER.

Procedimentos:

Adicionou-se a um erlenmeyer 1 mL da solução de cloreto de ferro II e 4 mL da solução estoque de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e agitou-se. Com auxílio de uma bureta, adicionou-se lentamente 50 mL da solução de NH_4OH a 0,7M.

Após terminada a adição, cessou-se a agitação por cerca de 10 minutos para que ocorresse a precipitação.

Visto que não formou-se o produto esperado, voltou-se a agitação por longo tempo e cessou-a novamente.

5.1.1.5.3 – Quantificação das soluções de Ferro

Procedimentos:

Quantificação do Fe^{2+} :

Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 1 mL da solução preparada de Fe^{2+} , adicionando em seguida: 1 mL de cloreto de hidroxilamônio, 5 mL de fenantrolina e 8 mL de acetato de sódio.

Avolumou-se e esperou-se 15 minutos para leitura no espectrofotômetro em absorbância a 508 nm.

Quantificação do Fe³⁺:

Em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 0,1g da solução preparada de Fe³⁺, adicionando em seguida: 1 mL de cloreto de hidroxilamônio, 5 mL de fenantrolina e 8 mL de acetato de sódio.

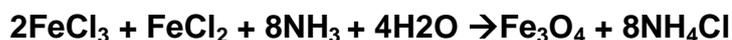
Avolumou-se e esperou-se 15 minutos para leitura no espectrofotômetro em absorvância a 508 nm.

Os resultados e as observações os processo encontram-se melhor discutidos no próximo capítulo

6 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

O método de produção do ferrofluido escolhido segue BERGER et Al (1999) por coprecipitação química, seguida da adição de hidróxido de tetrametilamônio como agente estabilizador, através de repulsão eletrostática entre as partículas de magnetita produzidas pelo método.

A reação que ocorre é:



Para que se tenha sucesso, entretanto, para a produção do fluido, é necessário extremo cuidado com a adição da amônia e com a estequiometria da reação.

Caso os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ não estejam na estequiometria correta, ou seja, em suas devidas concentrações e proporções o ferrofluido não se dá por precipitação na reação.

A figura abaixo mostra um gráfico em porcentagem de sucesso do método em relação à proporção em mols de íons Fe³⁺ e Fe²⁺. Note que na proporção estequiométrica de 2:1, respectivamente, o método chega a mais de 90% de sucesso. O gráfico tem por base um grupo de 250 pares de estudantes que tentaram a realização do método.

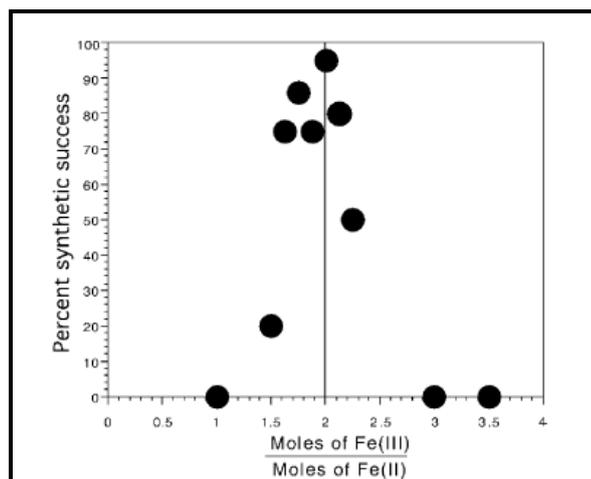


Figura 10: Gráfico demonstrando a porcentagem de sucesso de obtenção do ferrofluido para um grupo de 250 pares de estudantes que realizaram o método. (in BERGER et al, 1999; p. 945)

Durante a tentativa de produção, houveram problemas relacionados à falta de materiais e reagentes no laboratório da faculdade, pertinentes a metodologia apresentada inicialmente à comissão organizadora do PIC no projeto entregue.

Para que pudesse produzir o fluido de acordo com o que se foi pensado inicialmente seria necessária a aquisição de cloreto de ferro II e hidróxido de tetrametilamônio.

Portanto, tentaram-se várias alternativas metodológicas para solucionar-se esse problema, apresentadas abaixo.

A) A primeira alternativa buscada foi a de produção do hidróxido de tetrametilamônio e a substituição do cloreto de ferro II.

O método encontrado consistia primeiramente na produção de Cloridrato de Trimetilamina, passando-o posteriormente por vários outros processos até que se chegasse ao hidróxido.

B) A segunda alternativa buscada foi a troca do método escolhido de BERGER pelo da patente 3843540 U.S de Reimers e Khalafalla (Anexo 1) e substituição do Cloreto de ferro II por Sulfato de ferro II

C) A terceira alternativa foi a produção, novamente, de Hidróxido de tetrametilamônio, através, primeiramente da síntese do iodeto de metila, passando-o depois por outros processos até se chegar ao hidróxido.

D) A quarta alternativa buscada foi a substituição do Hidróxido de Tetrametilamônio por Hidróxido de Tetraetilamônio e a produção de Cloreto de Ferro II.

Mesmo depois de conseguido um pouco do hidróxido de tetrametilamônio, houve problemas quanto a sua diluição para o método, voltando-se então as alternativas.

De acordo com o que foi realizado são apresentados aqui os resultados obtidos para cada alternativa e suas respectivas discussões.

6.1 – RESULTADOS APRESENTADOS ATRAVÉS DA ALTERNATIVA A E SUAS DISCUSSÕES

Devido ao problema apresentado com a falta dos reagentes, pensou-se então na produção do Hidróxido de tetrametilamônio e na substituição do cloreto de ferro II por sulfato de ferro II.

Primeiramente teve-se que preparar o cloridrato de trimetilamina, este passaria por vários outros processos até se chegar ao hidróxido.

A sequência de imagens abaixo demonstra os resultados obtidos para algumas das etapas do procedimento desenvolvido em 5.1.1.1 (Alternativa A).

As figuras 11 e 12 mostram a filtração do formaldeído formando como polímero o paraformaldeído.



Figura 11 (esquerda): Filtração do formaldeído

Figura 12 (direita): Paraformaldeído, produto da filtração na figura 10

As figuras 13 e 14 mostram a mistura reacional em um sistema com banho de óleo



Figura 13 e 14: Mistura reacional em banho de óleo acoplada a um condensador de refluxo

A figura 15 mostra o sistema montado para a obtenção da amina borbulhada em HCl



Figura 15: Sistema montado para a obtenção da trimetilamina no HCl

O alto grau de trabalho que essa alternativa exigia e os vários processos necessários até se obter o hidróxido, à não obtenção de um reagente tão puro e com grande rendimento como esperado no processo devido à substituição de materiais do método original e ao grande e forte odor do produto, levou os desenvolvedores a buscarem outra alternativa, como a substituição do método de BERGER por outro.

6.2 – RESULTADOS APRESENTADOS ATRAVÉS DO MÉTODO DA PATENTE 3843540 U.S E SUAS DISCUSSÕES

Devido a problemas relacionados à produção do reagente pelo método da alternativa anterior optou-se por outra alternativa.

A segunda alternativa consistiu na substituição do método de BERGER pelo da patente 3843540 U.S e na troca do Cloreto de Ferro II por Sulfato de Ferro II

A sequência de imagens abaixo demonstra os resultados obtidos para algumas das etapas do procedimento desenvolvido em 5.1.1.2 (Alternativa B)

As figuras 16 e 17 mostram, no início do processo, a adição dos reagentes.



Figura 16: Mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} em um béquer com água



Figura 17: Mistura após a adição de NH_4OH

As figuras 18 e 19 mostram a separação da fase orgânica da aquosa e a remoção desta última do produto



Figura 18: Separação das fases aquosa e orgânica



Figura 19: Produto após a extração da fase aquosa

O fluido formado foi obtido conforme as expectativas, demonstrando corresponder fielmente a campos magnéticos, formando pontas de domínios magnéticos, conforme a figura 20;



Figura 20: Visão macroscópica do fluído formado através do método da patente sobre um bastão magnético, demonstrando corresponder ao campo magnético.

Entretanto, o fluído não passou na medida de estabilidade, pois, no período de uma semana, começou a sofrer aglomerações das suas nanopartículas, podendo estas ser vistas em um microscópio de bancada (Figura 21), o que seria impossível caso estivessem na ordem de 10 nm como se precisava para continuar o projeto, mesmo que continuando a responder ao campo magnético como ocorreu.



Figura 21: Visão microscópica do fluído formado, comprovando a aglomeração de suas partículas, descartando o método do projeto.

Após o levantamento de algumas hipóteses, acredita-se que a aglomeração das partículas pode ter-se dado através de algum dos seguintes motivos:

- 1) A aglomeração era característica do método, mas não era descrita na patente

- 2) A troca de Cloreto de Ferro II por Sulfato de Ferro II pode ter interferido no método
- 3) O Sulfato de Ferro II encontrado no laboratório não possuía um aspecto muito grande de pureza além de já bem velho e levemente úmido, o que pode ter levado o Fe^{2+} do mesmo tornar-se Fe^{3+} atrapalhando o método.
- 4) O Cloreto de Ferro III apresentava algumas impurezas e umidade devido à possível forma de armazenamento do mesmo e data de fabricação do produto, podendo ter interferido na produção.

6.3 – RESULTADOS APRESENTADOS ATRAVÉS DO MÉTODO DE BERGER et al E SUAS DISCUSSÕES

Visto que, o método pela patente não atingiu a estabilidade necessária (melhor comentado em resultados e discussões) e que conseguiu-se um pequenino frasco de Hidróxido de Tetrametilamônio, tentou-se a produção de ferrofluido pelo método escolhido inicialmente de BERGER et AL, 1999.

A sequência de imagens abaixo demonstra os resultados obtidos para algumas das etapas do procedimento desenvolvido em 5.1.1.3

A figura 22 mostra os reagentes que foram previamente preparados



Figura 22: Reagentes preparados previamente

As figuras 23, 24 e 25 mostram a adição dos reagentes durante o processo



Figura 23: Mistura de Fe^{2+} e Fe^{3+} com o NH_4OH com auxílio da bureta

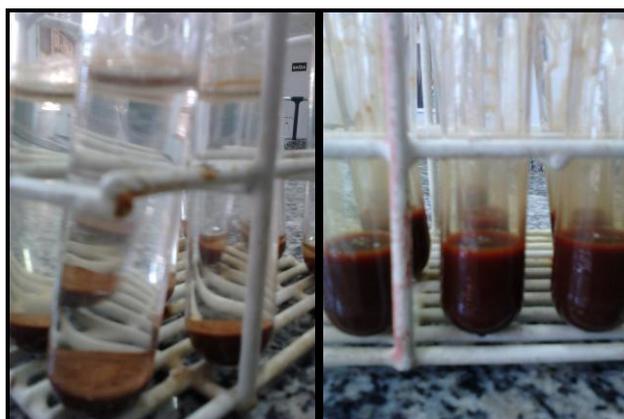


Figura 24 (esquerda): Mistura após centrifugação

Figura 25 (direita): Mistura após adição do Hidróxido de tetrametilamônio

A figura 26 mostra o sistema montado com o produto em um kitassato conectado a uma bomba a vácuo para a remoção do excesso de amônia.

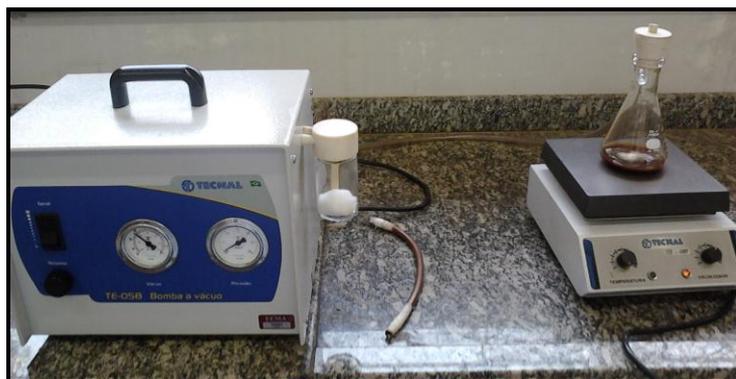


Figura 26: Sistema montando com o produto final para a retirada de NH₃ em excesso

O fluído produzido pelo método de BERGER apresentou uma característica não esperada: não correspondia (e não corresponde) a nenhum campo magnético.

Além disso, a viscosidade do mesmo estava muito aquosa, diferentemente do fluído produzido pela patente e que ainda correspondia a campos magnéticos.

Além da diferença de viscosidade, nota-se também diferença de coloração entre ambos (figura 27), o da patente encontrava-se na cor esperada: preto; enquanto o de BERGER encontrava-se marrom.



Figura 27: Diferença entre os fluídos magnéticos obtidos pelo método da patente (esquerda) e o método de BERGER (direita)

Observou-se, já ao fim da preparação do ferrofluído, que ele não correspondia a campo magnéticos, pois o bastão magnético utilizado para misturá-lo encontrava-se totalmente limpo (figura 28), diferentemente do obtido na patente; e mesmo perante a campos mais fortes, como foi testado depois, ele não correspondeu.

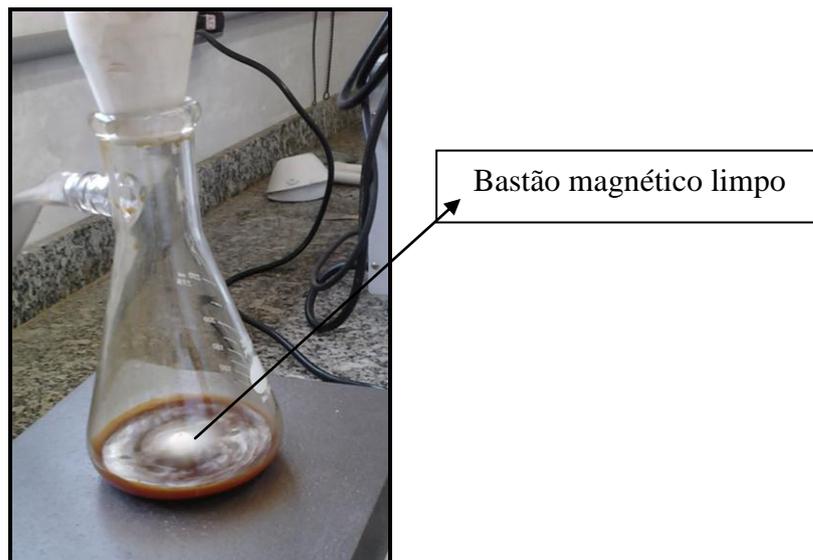


Figura 28: Mostra no fim do processo que o bastão magnético utilizado permanece limpo.

Caso o fluído formado correspondesse a campos magnéticos, a barra magnética estaria “sujo” do mesmo.

Após o levantamento de algumas hipóteses, acredita-se que a não obtenção do fluído desejado pode ter-se dado pelos seguintes motivos:

- 1) A velocidade de adição de NH_4OH se deu muito devagar, evaporando NH_3 da bureta.
- 2) A diluição do hidróxido de tetrametilamônio não foi dada corretamente, a metodologia exigia 5,30g, enquanto disponibilizava-se apenas 4,78g deste
- 3) A substituição de Cloreto de Ferro II por Sulfato de Ferro II pode ter interferido no método
- 4) O Sulfato de Ferro II encontrado no laboratório não possuía um aspecto muito grande de pureza além de já bem velho e levemente úmido, o que pode ter levado o Fe^{2+} do mesmo tornar-se Fe^{3+} atrapalhando o método.
- 5) O Cloreto de Ferro III apresentava algumas impurezas devido à possível forma de armazenamento do mesmo e data de fabricação do produto, podendo ter interferido na produção.

- 6) O HCl e o NH₄OH utilizado na produção previa dos reagentes já encontrava-se aberto, podendo ter perdido sua pureza e interferindo na preparação dos reagentes utilizados no método.
- 7) A velocidade de agitação pode não ter sido a correta, não produzindo devidamente o fluído buscado.
- 8) A velocidade de adição de NH₄OH se deu muito rápida, não formando o precipitado.

6.4 – RESULTADOS APRESENTADOS PELA ALTERNATIVA C E SUAS DISCUSSÕES.

Devido a problemas apresentados quanto a caracterização do ferrofluído obtido a partir do método, tentou-se então a produção de um novo Hidróxido de Tetrametilamônio para que pudesse então o refazer.

A sequência de imagens abaixo demonstra os resultados obtidos para algumas das etapas do procedimento desenvolvido em 5.1.1.4 (Alternativa C)

- *Produção de Iodeto de Metila*

Foi buscado outro método para a produção do Hidróxido de tetrametilamônio, que consiste primeiramente na produção de Iodeto de Metila.

A figura 29 mostra o sistema montado para que se obtese o iodeto de metila da figura 30. Enquanto a figura 31 mostra o teste realizado para se verificar se realmente o produto se tratava do que foi buscado.

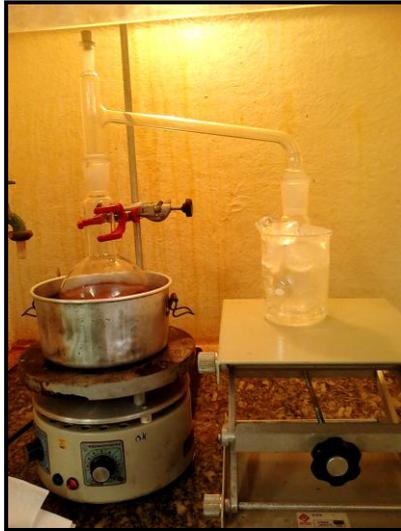


Figura 29: Sistema realizado para a obtenção de CH_3I



Figura 30: Produto Obtido

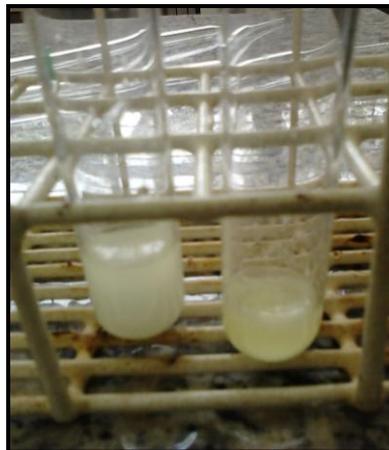


Figura 31: Teste para ver se o produto obtido realmente se tratava de CH_3I

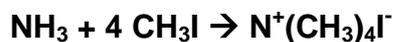
A figura 31 mostra a agitação com bissulfito de sódio recolhendo suas impurezas na parte de cima do balão.



Figura 32: Agitação do produto com bissulfito de sódio

- *Produção de Iodeto de tetrametilamônio*

Após a produção de iodeto de metila, produziu-se a partir dele o iodeto de tetrametilamônio através da reação:



O produto obtido seria recolhido mediante filtração.

Para a produção, foi necessário borbulhar amônia em metanol até saturação. A amônia foi gerada através da reação:



A figura 33 mostra o sistema montado para a obtenção da solução saturada enquanto a figura 34 mostra a reação ocorrendo para a formação da amina terciária.

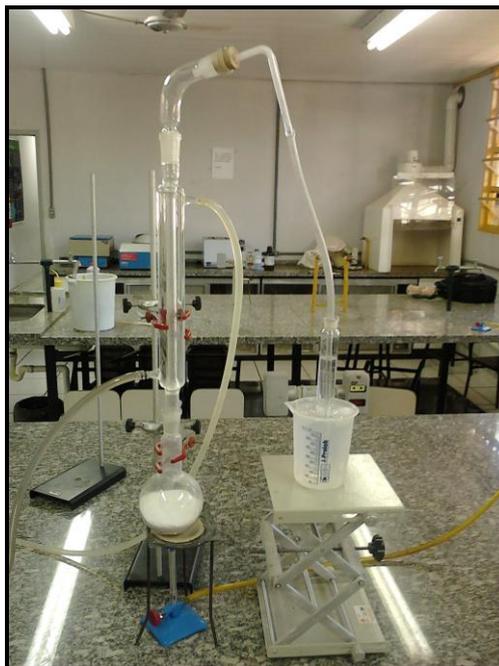


Figura 33: Sistema para a produção de uma solução saturada de NH_3 em metanol.



Figura 34: Proveta após a adição de iodeto de metila. A coloração esbranquiçada e turva indica a produção da amina terciária através da reação.

O primeiro iodeto de tetrametilamônio foi totalmente perdido, devido à alta velocidade de reação e ao fato de esta ser altamente exotérmica, o conteúdo da proveta espirrou completamente para fora, perdendo-se o produto.

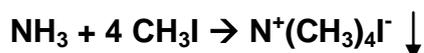
Sendo assim, foi necessária então a produção do iodeto de tetrametilamônio por outro método.

- *Produção de Iodeto de tetrametilamônio por método alternativo.*

A solução de metanol foi saturada com amônia a partir da evaporação desta pelo hidróxido de amônio mediante aquecimento conforme a equação:



A solução de metanol continha ainda CH_3I , onde o $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$ se precipitou no fim e foi recolhido.



A figura 35 mostra o sistema montado para a obtenção do iodeto de tetrametilamônio em solução de metanol saturada com NH_3 ; já a 36 demonstra o fim desse sistema.

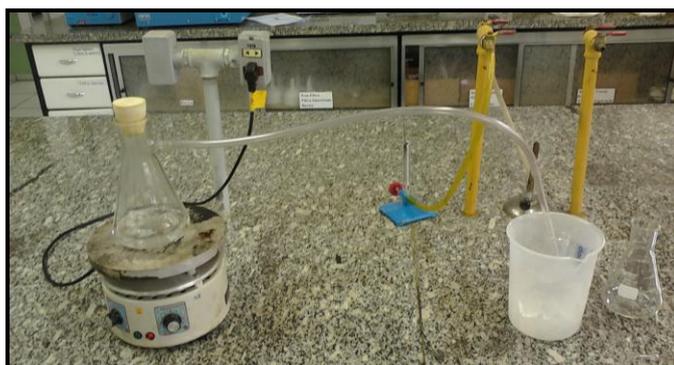


Figura 35: Sistema montado para a obtenção do iodeto de tetrametilamônio.

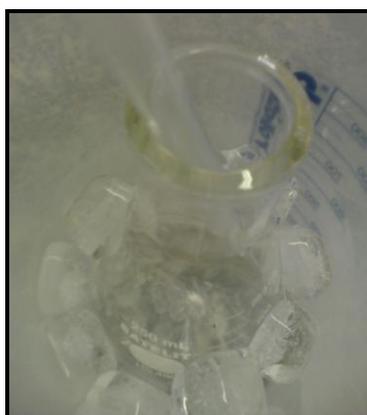


Figura 36: Erlenmeyer com metanol e $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$, inserido em um béquer com gelo

A figura 37 mostra o produto obtido indo para a estufa de secagem enquanto a 38 mostra este quando seco.



Figura 37: Produto obtido secando em estufa a 100°C



Figura 38: N(CH₃)₄I após secagem

- *Produção de Hidróxido de Tetrametilamônio*

Após a produção do iodeto de tetrametilamônio, tentou-se a produção de hidróxido de tetrametilamônio através da reação:



Após secagem em evaporador rotativo, o hidróxido se precipitaria e seria recolhido.

A figura 39 mostra a filtração para o recolhimento do hidróxido de prata, enquanto a 40 mostra o mesmo recolhido e indo para estufa de secagem. Já a figura 41 mostra o depois de seco.



Figura 39: Filtração da mistura para o recolhimento do hidróxido de prata



Figura 40: Hidróxido de prata em estufa de secagem



Figura 41: Hidróxido de prata após secagem

A figura 42 mostra a diluição do iodeto de tetrametilamônio.



Figura 42: Diluição do iodeto de tetrametilamônio

A figura 43 mostra a filtragem para o recolhimento do hidróxido de tetrametilamônio enquanto a 44 mostra o filtrado indo para evaporador rotativo para sua secagem.



Figura 43: Filtragem da mistura para o recolhimento do precipitado separando-o da solução que continha o hidróxido de tetrametilamônio diluído.



Figura 44: Solução contendo o hidróxido de tetrametilamônio em evaporador rotativo para completa secagem

A figura 45 mostra a filtração do produto obtido na primeira evaporação para eliminar-se o restante dos resíduos de prata no mesmo. A figura 46 mostra o hidróxido de tetrametilamônio sendo obtido no final após outra evaporação.



Figura 45: Filtração para retirada de resíduos de prata



Hidróxido de
Tetrametilamônio

Figura 46: Hidróxido de tetrametilamônio recolhido em evaporador rotativo

Como este método não trouxe o rendimento necessário do produto para utilizá-lo na produção do fluido que era de 5,3 g, ele foi então descartado

6.5 – RESULTADOS APRESENTADOS PELA ALTERNATIVA D E SUAS DISCUSSÕES.

Devido aos problemas relacionados ao rendimento do método anterior, optou-se pela substituição do hidróxido de tetrametilamônio por hidróxido de tetraetilamônio e na produção de cloreto de ferro II.

A produção de cloreto de ferro II foi realizada através da reação entre ferro em pó e HCl, realizando previamente cálculos para que este se encontrasse ao fim nas concentrações necessárias ao método, que era de 2M de Fe²⁺ em HCl 2M.



Durante os cálculos chegou-se a observação de que seria necessário reagir 11,169g de ferro em pó com HCl a uma concentração de 6 M em um volume de 100 mL

A sequência de imagens abaixo demonstra os resultados obtidos para algumas das etapas do procedimento desenvolvido em 5.1.1.5 (Alternativa D)

- *Produção de Cloreto de Ferro II*

A figura 47 mostra a produção do FeCl₂, enquanto a 48 demonstra a sua filtração e a 49 o produto final.



Figura 47: Cloreto de Ferro II em HCl



Figura 48: Filtração da solução para retirada de partículas



Figura 49: A coloração verde comprova que ainda esta como Fe^{2+}

- *Produção do ferrofluido*

A figura 50 mostra o inicio da adição dos reagentes para a produção do fluido, enquanto a figura 51 demonstra o fim dessa adição.



Figura 50: Adição de Fe^{2+} e Fe^{3+} em um erlenmeyer e, com auxílio de bureta, adição de NH_4OH



Figura 51: Flúido formado ao fim da adição de hidróxido de amônio, com as mesmas características do produzido anteriormente pelo mesmo método, demonstrando que o líquido formado não se trata de um ferroflúido.

- *Quantificação das soluções de Ferro*

Visto que não ocorreu a produção do produto esperado (ferroflúido) tentou-se a quantificação das soluções de ferro para saber se elas realmente se encontravam nas concentrações necessárias.

Para saber se as soluções de ferro estavam aptas para a produção do ferroflúido, leram-se as mesmas espectrofotometricamente em suas absorbâncias corretas utilizando-se da equação abaixo para saber suas concentrações reais.

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot b \cdot C_f$$

$$C_f \cdot V_i = C_i \cdot V_f$$

A figura 52 mostra as soluções a serem quantificadas aguardando serem lidas espectrofotometricamente; já a 53 mostra o espectrofotômetro utilizado para isso.



Figura 52: Soluções aguardando leitura no espectrofotômetro



Figura 53: Espectrofotômetro utilizado

Dado que as leituras para as soluções no espectrofotômetro foram:

- 0,190 Abs para o Fe^{2+}

- 0,903 Abs para o Fe^{3+}

Que $\text{Abs} = \varepsilon \cdot b \cdot C_f$

$$C_f \cdot V_i = C_i \cdot V_f$$

Sendo $\varepsilon = 11100 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$ para o Fe; $b = 1 \text{ cm}$ (espessura da cubeta)

Os C_f encontrados foram de $1,71 \times 10^{-5}$ para Fe^{2+} e $7,9 \times 10^{-5}$ para o Fe^{3+}

Sendo $V_i = 100 \text{ mL}$ e $V_f = 0,1 \text{ mL}$ (considerando que $1 \text{ g} = 1 \text{ mL}$); obteve-se o resultado de que as concentrações reais eram de $1,71 \times 10^{-3} \text{ M}$ para o Fe^{2+} e $0,08 \text{ M}$ para o Fe^{3+} , estando fora dos padrões de concentração necessários para a produção do ferrofluido em estequiometria correta; descartando-as para o mesmo.

7 – CONCLUSÕES

Tendo como parâmetros de produção, o método da patente 3843540 U.S e o método de BERGER, e tendo como objetivo principal a produção do ferrofluido e objetivo secundário sua ligação às moléculas fluorescentes, puderam-se chegar às seguintes conclusões:

1. O ferrofluido produzido a partir da patente 3843540 U.S correspondeu ao objetivo principal do projeto, ou seja, obtê-lo e observá-lo em sua forma macroscópica; entretanto não possibilitou a conclusão do objetivo secundário do mesmo, que era de ligá-lo a moléculas fluorescentes, devido a não estabilidade do produto obtido no método.
2. O ferrofluido produzido, duas vezes, a partir do método de BERGER não correspondeu ao objetivo principal do projeto, ou seja, não nos possibilitou a sua conclusão devido aos vários problemas apresentados durante o desenvolvimento do mesmo, como demonstrado no capítulo 6.

Tendo como parâmetros os reagentes utilizados durante a produção dos métodos e encontrados já em laboratório, pôde-se chegar as seguintes conclusões:

1. Como pôde-se observar através da quantificação dos reagentes com íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , eles não se encontravam nas concentrações indicadas e necessárias; isto se deve ao fato de que todos eles apresentam em seu complexo moléculas de água, cujas não podem ser controladas nos mesmos, levando a alterações nas concentrações dos reagentes produzidos a partir deles. As águas contidas em reagentes são instáveis, ou seja, ora estão em excesso, devido à umidade do ar ao qual estão armazenados, ora estão em falta devido também ao local de armazenamento. Isso faz com que, ao pesar-se um reagente, ele contenha mais água em certo momento e menos em outro. Sendo assim, não podendo controlar a quantidade dessas águas nos reagentes, a pureza destes, ao serem diluídos, é alterada, mudando assim sua concentração real, podendo aumentá-la ou diminuí-la.
2. Os reagentes disponibilizados pelo laboratório interferiram negativamente no método devido também a forma como se encontravam: velhos, vencidos, impuros (com sujeiras), úmidos e mal conservados.

A partir desses parâmetros e suas conclusões, podemos afirmar, como conclusão geral que, o projeto não pôde ser concluído conforme as expectativas entregues a Comissão o PIC devido, principalmente, as condições do laboratório, como falta de materiais e reagentes e as condições desses de armazenamento e validade.

Entretanto, o objetivo principal do mesmo pôde ser alcançado através do método da patente 3843540 U.S; que era de produzir o ferrofluído.

REFERÊNCIAS

ALVES, Cleiton R.; **Efeitos de tamanho finito e interface em nanopartículas e nanocolóides magnéticos**; 2008; p.1-3; 121p.;Tese de doutorado da Universidade de Brasília; DF; Brasília; 2008

BERGER, P; ADELMAN, N. B.; BECKMAN, K; CAMPBELL, D.; ELLIS, A.; LISENSKY; G. ; Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid; **Journal of Chemical Education**, Vol. 76, No. 7, Julho de 1999; p.943/948

BERMUDEZ, VERÔNICA CORTEZ DE ZEA; professora responsável; Trabalhos práticos de ciência dos materiais – 2009.

CIÊNCIA HOJE, vol. 37, nº 217, julho de 2005; p. 25/29

EYRE, Walkiria; **Nanoestruturas magnéticas**; 2006 Disponível em: <<http://nano.wikispaces.com/file/view/nanociencia-nanotech7.pdf>> Acesso em: maio de 2012

FERREIRA, Roberta Viana; **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita**; 2009; p.15/24; 87p.; Dissertação de mestrado da ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais; MG; Belo Horizonte; 2009

GOMES, Juliano de Andrade; **Estudo das propriedades estruturais locais de fluídos magnéticos: da nanopartícula à dispersão**; 2007; p. 1/9-14/17; 221,p Tese de doutorado em co-tutela entre a Universidade de Brasília e a Université Paris VI;. DF; Brasília ; 2007

HANNICKEL, Adriana; **Estudo de nanopartículas de magnetita obtidas pelos métodos de coprecipitação, biossíntese e moagem**; 2011; p. 20/23; 118p.; Dissertação de mestrado do Instituto Militar de Engenharia; RJ; Rio de Janeiro; 2011

LACZKOWSKI, Ivan Marcelo; **Efeito magnético-óptico em mistura binária dopada de ferrofluido**; 2010; p.5/7; 116p. Tese de doutorado da Universidade Estadual de Maringá; Maringá – PR; 2010

MARTINA, Marie-Sophie et al; Generation of Superparamagnetic Liposomes Revealed as Highly Efficient MRI Contrast Agents for in Vivo Imaging; **J. AM. CHEM. SOC.**; Vol. 127, No. 30, 2005, p. 10676-10685

NOVAK, Miguel A. Novak; **Introdução ao Magnetismo, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999; Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>>** Acesso em: agosto de 2012

ORTIZ, Nilce; **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} em solução**; 2000; p. 12/14; 159p.; Tese de doutorado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, SP ; São Paulo; 2000

PUC, Rio; Aula 1 a. Disponível em: <nanotech.ica.ele.puc-rio.br/pos_notas/2011-1/Aula%201a.pptx>; Acesso em: agosto de 2012

SAHOO, Y.; GOODARZI, A.; SWIHART, M. T.; OHULCHANSKY, T. Y.; KAUR, N.; FURLANI, E. P.; PRASAD, P. N.; Aqueous Ferrofluid of Magnetite Nanoparticles: Fluorescence Labeling and Magnetophoretic Control; **J. Phys. Chem. B**, Vol. 109, No. 9, 2005; p.3879/3885

TEIXEIRA, Alvaro Vianna N. De C.; **Espalhamento por dispersões diluídas de ferrofluidos e géis poliméricos**; 2002; p. 1/6; 109p.; Tese de doutorado da Universidade Federal de Minas Gerais e Université Joseph Fourier (França); MG; Minas Gerais; 2002

UNESP, RIO CLARO, **Magnetita.** Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/oxidos/magnetita.html>> Acesso em: 24 de julho de 2012

ZARBIN, Aldo J.G; Química de (Nano) materiais, **Química Nova**, Vol. 30, No. 6, 2007, p. 1469-1479

Referências para a produção dos reagentes:

CNERONIS; Nicholas D.; **Semimicro and Macro Organic Chemistry**; 1942, New York

LARSON; Richard A; **Sensitized photodecomposition of organic compounds found in Illinois Wastewaters**; 1990; University of Illinois; Urbana, Illinois; 1990

VOGEL, Arthur L.; **Practical Organic Chemistry**; 1974; London

ANEXOS

Anexo 1: Trecho da Patente 3843540 U.S. utilizado na tentativa de produção do ferrofluido

3,843,540

7

added to the reaction mix with continued agitation. The reaction mix within vessel 40 is further heated by any convenient means (not shown) until the temperature of the mix is above, and preferably at least 10° C. above, the decomposition temperature of the ammonium salt of the dispersing agent.

The reaction mix, now comprising a colloidal suspension of magnetite in solvent and ammonium salt in water, is passed via conduit 47 to distillation means 48. There, the excess ammonia and water is removed as overhead stream 49. A magnetic fluid product stream 50 is also recovered from the distillation means 48 leaving a solid residual salt fraction 51. It is to be noted that this embodiment of our process requires the solvent used to have a higher boiling point than water. Solvents such as kerosene are appropriate for use in this embodiment. Alternatively, a magnetic decanter such as was illustrated in FIG. 3, may be used to separate magnetic fluid from the water phase in place of distillation means 48.

FIG. 5 illustrates an embodiment of our process which we generally consider to be the most versatile since any compatible solvent may be used as a base for the magnetic fluid. There is provided a reaction vessel 60 with agitation means 61 into which is introduced an aqueous solution of iron salt. These iron salts preferably comprise a ferrous salt 62 and a ferric salt 63 in a ratio approximating that of magnetite. A stream of ammonium hydroxide 64, preferably in concentrated form, is added to the mixed ferrous-ferric salt solution with agitation to precipitate iron oxides and hydroxides. Ammonium hydroxide is added in excess of that required for the precipitation.

The suspension of colloidal size iron oxides is then transferred via conduit 65 to a second reaction vessel 66 also equipped with agitation means 67. A dispersing agent 68 is added to the suspension and the mixture is heated with agitation to a temperature above the decomposition temperature of the salt formed by reaction of the dispersing agent with excess ammonia contained in stream 65. Upon decomposition of the ammoniated dispersing agent, a gum-like material forms which comprises dispersing agent-coated magnetite particles. Excess ammonia is vented from vessel 66 by way of means 69. The coagulum-water-ammonium salt mixture is then passed to settling or decanting vessel 70 by way of transfer means 71. In vessel 70, the coagulum or magnetic gum, settles to the bottom since it has a relatively high specific gravity due to its magnetite content. A water stream containing dissolved salts 72 is decanted from the top of vessel 70 while a magnetic gum fraction 73 is removed from a lower point in the vessel. The last traces of entrained water are removed from the magnetic gum in drier means 74, the water being vented at 75.

A dried magnetic gum fraction 76 is recovered from drier means 74 and this may constitute the product of our process. Alternatively, the magnetic gum may be passed to a mixing or dispersing means 77 and a solvent 78 added to form a magnetic fluid product 79. Magnetic gum 76 may be considered to be a magnetic fluid concentrate and in this form offers advantages over the prepared magnetic fluid. For example, the magnetic gum may be dispersed in any one of a large variety of solvents. Transportation and storage advantages are obvious.

The process of FIG. 5 has been illustrated and described as operating on a semi-continuous or continuous basis. It may also be operated on a batch basis in which all of the processing steps are carried out within the same processing vessel.

Our invention is further explained and illustrated by the following examples.

EXAMPLE 1

A laboratory technique for the production of small quantities of magnetic fluids having reproducible characteristics has been developed. This is a "recipe" type of procedure which can be accomplished using simple apparatus and open beakers.

Dissolve 0.09 mole of ferric chloride and 0.06 mole of ferrous chloride in 50 ml. distilled water. Note that the mole ratio of ferric to ferrous iron (3 to 2) is smaller than that of magnetite (2 to 1). However, during the reaction, some ferrous iron oxidizes to ferric since the reaction is performed in open vessels. Slowly add 50 ml. of concentrated (28%) ammonium hydroxide while stirring to precipitate the iron hydroxides. Heat the mixture to 95° C. and add 50 ml. of Fisher odorless kerosene and 5 ml. of Mallinkrodt U.S.P. oleic acid with rapid stirring. Continue heating and a distinct phase separation will occur between the aqueous and organic portions.

Remove the aqueous phase using a pipette. This reduces the heating time for water removal and also eliminates most of the ammonium chloride residue. Heat until the water has evaporated and allow the temperature of the organic phase to rise to 130° C.

Cool the fluid to room temperature and pour into a graduate. Add kerosene to adjust the fluid volume to 55 ml.; this compensates for kerosene lost during heating. Vacuum filter using Whatman No. 31 paper and remove oversized particles (if any) from the fluid with a magnet.

A fluid prepared by this method will have the following nominal specifications: (1) saturation magnetization of 140 gauss at 7000 oersteds applied field; (2) a specific gravity of 0.92 g./cc.; (3) a viscosity of 2.23 centipoise measured using an Ostwald type capillary viscometer at 25° C. It is emphasized that this specific procedure is designed for the production of experimental quantities of magnetic fluid having reproducible characteristics and does not necessarily represent a preferred method of manufacture.

EXAMPLE 2

Six batches, each containing 0.04 mole of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.02 mole of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, were dissolved in water. Ammonium hydroxide was used to precipitate the colloidal iron hydroxides. Each batch of precipitate was decanted to a volume of 75 ml.

An electric fry pan was used to heat 300 ml. of the kerosene-2% oleic acid carrier fluid to 110° C. An argon atmosphere was maintained over the kerosene to prevent ignition. A Jet-Pac aerosol-type sprayer was then used to spray the aqueous suspension of hydroxides onto the kerosene. With each spray burst of hydroxide, the carrier fluid darkened, indicating the particles were going into suspension. When the spraying of a batch was completed, the fluid was cooled to room temperature. As only part of the water was lost by evaporation, the remainder, with its dissolved ammonium chloride, was removed by decantation. Some kerosene was lost by evaporation and fresh kerosene was added to return the fluid volume to 300 ml. This operation was repeated until the six batches had been sprayed.

To speed the settling of the oversized particles, a beaker containing the fluid was placed near the poles of a permanent magnet where a pipette was used to draw the fluid from the sediment. Kerosene was added to this fluid to return the volume to 300 ml.

The specific gravity of the fluid was 0.84 g./cm.³ as compared to 0.77 g./cm.³ for pure kerosene at the same temperature. Using this fluid it was possible to levitate copper balls of specific gravity 8.96 g./cm.³ with an electromagnet at a power setting of 3 kilo-oersted (koe) and having a one-half-inch pole piece gap.

EXAMPLE 3

A portion of the fluid from example 2 was evaporated at 110° C. until its volume was halved. Argon was flowed over the fluid to prevent ignition. This concentrated fluid had a specific gravity of 0.85 g./cm.³. It was possible to levitate lead of specific gravity 11.35 g./cm.³ and a plati-