

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais



Dissertação de Mestrado

Luciana Barbosa Salviano

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA (Fe_3O_4) OBTIDAS POR CO-PRECIPITAÇÃO EM
DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE**

Belo Horizonte

Agosto de 2014

Luciana Barbosa Salviano

**AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE
MAGNETITA (Fe₃O₄) OBTIDAS POR CO-PRECIPITAÇÃO EM
DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Angela de Mello Ferreira

Belo Horizonte

Agosto de 2014

AVALIAÇÃO MICROESTRUTURAL DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe₃O₄) OBTIDAS POR CO-PRECIPITAÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE SÍNTESE

Dissertação apresentada em 27 de Agosto de 2014 por Luciana Barbosa Salviano, ao curso de Mestrado em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG, área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, aprovada pela banca examinadora constituída dos professores:

Prof^a. Dr^a. Angela de Mello Ferreira – Orientador
Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Prof. Dr. Sidney Nicodemos da Silva
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Dr^a. Gabriela Cordeiro Silva
Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

Dr. Paulo Renato Perdigão Paiva
Doutor em Geologia, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a minha família. Ao meu pai Mário Celso Salviano e minha mãe Dalva Maria Barbosa Salviano por me acompanharem verdadeiramente ao longo de toda minha vida. Agradeço a eles a paciência, o carinho e a dedicação incondicional em cada etapa da minha caminhada. Aos meus irmãos Adriana Barbosa Salviano e Mário Barbosa Salviano pelo amor, companhia, dedicação e apoio em todas as decisões. Ao meu querido marido Rodrigo Tadeu Reis Chaves que sempre esteve do meu lado nos inúmeros momentos de dificuldades e ausência ao longo de minha trajetória. A minha querida amiga Thays Michelle da Silva Cardoso pelo apoio, companhia, o carinho e a amizade.

A Prof^a. Dr^a. Angela de Mello de Mello Ferreira pela orientação e especialmente paciência e colaboração.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais pelos ensinamentos transmitidos e sugestões.

Aos funcionários do Laboratório de Análises Químicas da Engenharia Metalúrgica e de Materiais (UFMG), em especial a Prof^a Maria Sylvia Silva Dantas pelas sugestões e auxílio na realização das análises no Raman. Ao Centro de Microscopia da UFMG, especialmente ao Douglas Rodrigues Miquita, pela colaboração com a Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Aos funcionários do Laboratório de Caracterização de Materiais do CEFET MG, em especial ao Paulo Renato Perdigão de Paiva pelo auxílio durante a realização das análises, o apoio e amizade.

Aos amigos da turma de 2012 em especial a amiga Ana Pacheli Heitmann Rodrigues pela amizade, apoio e disponibilidade para me ajudar em todos os momentos de dificuldade ao longo do curso. A todos que contribuíram para construção desse trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a síntese de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) a partir de duas diferentes rotas com diferentes precursores e realizada sua avaliação microestrutural. A caracterização destas amostras de magnetita foi realizada com o objetivo de comparar suas características superficiais e verificar a influência dos parâmetros de síntese na cristalinidade e distribuição granulométrica de nanopartículas magnética obtidas mediante o método de co-precipitação. Dois lotes de amostras foram processados num total de seis amostras sendo que as quatro primeiras amostras foram obtidas a partir da oxidação parcial de uma solução de Fe^{2+} em diferentes condições de temperatura (80 e 90°C) e velocidade de agitação (300 e 600 rpm). Uma solução de KNO_3/KOH foi utilizada para promover a precipitação das nanopartículas. Já as duas últimas amostras foram sintetizadas a partir de uma solução contendo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a precipitação foi realizada utilizando-se soluções de KOH e NH_4OH respectivamente. A caracterização das nanopartículas magnéticas foi obtida a partir das técnicas de difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica (Granulometria a laser), determinação ponto de carga zero, a espectroscopia Raman, e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), para determinação da composição química e as propriedades microestruturais do material. O ponto de carga zero foi determinado foi de 5,8, um valor compatível com aqueles registrados na literatura para a magnetita. Os resultados da difração de raios X evidenciaram a presença de picos característicos da magnetita em todas as amostras analisadas e um tamanho de partículas variando entre 64 – 85 nm para as quatro primeiras amostras e 15,1nm e 13,7nm para as duas últimas amostras. As imagens obtidas a partir da microscopia eletrônica de transmissão permitiram que as partículas bem como os contornos de grão e os planos cristalográficos fossem identificados individualmente evidenciando a estrutura cristalina bem definida característica da magnetita. O tamanho das partículas identificado através da MET variou entre 33,5 – 146 nm para as quatro primeiras amostras e entre 5 – 15nm para as duas últimas amostras resultado compatível com o DRX. As imagens obtidas para a amostra 6 evidenciaram a formação de uma camada amorfa de óxido na superfície da partícula. A formação da camada de 1,5nm na superfície da partícula evidencia a elevada reatividade resultante da elevada área superficial. Os resultados obtidos não foram conclusivos em relação a influência dos parâmetros velocidade de agitação e temperatura na microestrutura das nanopartículas mas foram conclusivos em relação as rotas utilizadas.

Palavras-chave: Óxidos de ferro, Magnetita, Caracterização Microestrutural.

ABSTRACT

In this paper the synthesis of nanoparticles of magnetite (Fe_3O_4) from two different routes with different precursors and their microstructural evaluation was performed studied. The characterization of these magnetite samples was performed with the aim of comparing its surface characteristics and the influence of synthesis parameters in crystallinity and particle size distribution of magnetic nanoparticles obtained by the co-precipitation method. Two samples were processed for a total of six samples of which the first four samples were obtained from the partial oxidation of a solution of Fe^{2+} in different conditions of temperature (80 to 90°C) and stirrer speed (300 to 600 rpm). A solution of KNO_3 / KOH was used to promote the precipitation of the nanoparticles. As for the latter two samples were synthesized from a solution containing Fe^{2+} / Fe^{3+} and precipitation was performed using solutions of KOH and NH_4OH , respectively. The characterization of magnetic nanoparticles was obtained from the techniques of X-ray diffraction (XRD), particle size distribution (laser granulometry), determining the point of zero charge, Raman spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM) to determine the chemical composition and microstructural properties of the material. The point of zero charge was determined was 5.8, compatible with those reported in the literature for the magnetite value. The results of X-ray diffraction showed the presence of characteristic peaks of magnetite in all samples and a particle size ranging from 64-85 nm for the first four samples and 15,1nm 13,7nm and for the last two samples. The images obtained from the transmission electron microscopy allowed the particles as well as the grain boundaries and crystallographic planes were individually identified showing the well-defined crystalline structure characteristic of magnetite. The particle size identified by TEM ranged from 33.5 to 146 nm for the first four samples and between 5 - 15nm for the last two samples finding consistent with XRD. The images obtained for sample 6 showed formation of an amorphous oxide layer on the particle surface. The formation of the surface layer 1,5nm particle evidences the high reactivity of the resulting high surface area. The results obtained were inconclusive regarding the influence of the parameters temperature and stirring speed in the microstructure of the nanoparticles but were inconclusive regarding the routes used.

Keywords: iron oxide, magnetite, microstructural characterization.

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama Eh-pH para alguns compostos de ferro presentes em águas naturais.....	18
Figura 2 – Diagrama de fases Fe-O.....	20
Figura 3 – Diagrama de transformação e formação dos óxidos de ferro mais comuns com as condições aproximadas.....	22
Figura 4 – Representação da estrutura cristalina da magnetita através de sua célula unitária.....	24
Figura 5 – Representação da estrutura cristalina da magnetita.....	24
Figura 6 – Representação dos spins da magnetita.....	25
Figura 7 – Representação dos “spins up” e “spins down” em um alinhamento (a) antiparalelo e (b) paralelo.....	34
Figura 8 - Diferentes orientações de dipolos magnéticos segundo o alinhamento dos spins dos elétrons. (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos, (c) antiferromagnéticos, (d) ferrimagnéticos, (e) ferromagnéticos.....	35
Figura 9 - Metodologia desenvolvida no procedimento experimental.....	40
Figura 10 – Solução 01 preparada a partir da adição de cerca de 16g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 112mL de água destilada.....	42
Figura 11 – Montagem utilizada para realização da síntese das nanopartículas magnéticas. (a) solução em banho maria (b) montagem completa.....	43
Figura 12 – Detalhe da montagem utilizada para realização da síntese das nanopartículas magnéticas evidenciando a posição do termômetro e da bureta.....	43
Figura 13 – Formação do precipitado.....	44
Figura 14 – (a) Sistema após repouso e resfriamento por 24h e (b) pH da solução sobrenadante.....	45
Figura 15 – Precipitado obtido após procedimento de filtração e secagem.....	45
Figura 16 – Solução 01 preparada a partir da adição de cerca de 4g de $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 7g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 300 mL de água destilada.....	46
Figura 17 – Montagem utilizada para realização da síntese das nanopartículas magnéticas. (a) Detalhe da solução em banho maria evidenciando a posição do termômetro e da bureta. (b) Montagem completa.....	47
Figura 18 – Mudança de cor do sistema após adição da solução alcalina. (a) Início da adição da solução. (b) Após adição de metade da solução. (c) Ao final da adição.....	47
Figura 19 – (a) Sistema após repouso e resfriamento por 24h e (b) pH da solução sobrenadante.....	48
Figura 20 – Precipitado obtido após procedimento de filtração.....	49
Figura 21 – (a) Difratoograma de raios X das amostras de magnetita sintética e (b) Difratoograma padrão da magnetita (ICDD 1:19-0629).....	54
Figura 22 – Difratoograma refinado pelo método Rietveld da amostra Mag-01.....	56
Figura 23 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras de magnetita obtidas pela rota A: (a) Mag-01, (b) Mag-02, (c) Mag-03 e (d) Mag-04 e amostras obtidas pela rota B: (e) Mag-05 e (f) Mag-06.....	62

Figura 24 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) morfologia dos cristais de magnetita e goetita e (b) cristais de goetita.....	64
Figura 25 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) das Mag-01, (b) Mag-02, (c) Mag-03 e (d) Mag-04.....	65
Figura 26 – Fotografia do monocristal Magnetita ID R060222 localizado em Cerro Huañaquino na Bolívia e catalogado no RRUFF DATABASE.....	66
Figura 27 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) monocristais de goetita e (b) goetita R050142.....	67
Figura 28 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) Mag-05 e (b) Mag-06.....	68
Figura 29 – Orientações cristalográficas e identificação do contorno de grão da Mag-06.....	69
Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Transmissão planos atômicos da amostras Mag-05.....	70
Figura 31 - Microscopia Eletrônica de Transmissão Mag-05.....	71
Figura 32 - Microscopia Eletrônica de Transmissão Mag-06.....	72
Figura 33 – Espectro Raman: (a) amostras de magnetita sintetizadas e (b) magnetita mineral utilizada como referência.....	73
Figura 34 – Espectro Raman: (a) Mag-01, (b) Mag-02, (c) Mag-03 e (d) Mag-04.	75
Figura 35 – Espectro Raman: (a) Mag-01 e (b) Mag-06.....	78
Figura 36 – Espectro Raman da Mag-05.....	80
Figura 37 – Espectro Raman da Mag-06.....	81
Figura 38 – Distribuição granulométrica: (a) Mag-01 e (b) Mag-02.....	82
Figura 39 – Distribuição granulométrica: (a) Mag-03 e (b) Mag-04.....	83
Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Mag-01, (b) Mag-02, (c) Mag-03 e (d) Mag-04.....	85
Figura 41 – Ponto de carga zero da magnetita sintética.....	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Principais compostos de ferro.....	19
Tabela 2 - Principais tipos de comportamento magnético.....	35
Tabela 3 - Reagentes utilizados nos ensaios químicos.....	40
Tabela 4 - Parâmetros de síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).....	46
Tabela 5 . Informações sobre os precursores utilizados na síntese das amostras 05 e 06.....	49
Tabela 6 . Parâmetros de síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).....	58
Tabela 7 . Parâmetros de síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4).....	61
Tabela 8 – Distribuição estatística da granulometria a laser.....	84

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	10
2.0 RELEVÂNCIA DO TRABALHO.....	14
3.0 OBJETIVOS.....	15
3.1 Objetivo Geral.....	15
3.2 Objetivos Específicos.....	15
4.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
4.1 Óxidos de Ferro.....	16
4.2 Magnetita (Fe ₃ O ₄).....	21
4.2.1 Definição e características.....	21
4.2.2 Aplicações.....	23
4.2.3 Superfície química da magnetita.....	27
4.2.4 Principais rotas de síntese.....	27
4.2.5 Parâmetros de síntese.....	30
4.3 Magnetismo.....	31
4.3.1 Diamagnetismo.....	33
4.3.2 Paramagnetismo.....	33
4.3.3 Ferromagnetismo.....	34
4.3.4 Antiferromagnetismo.....	34
4.3.5 Ferrimagnetismo.....	35
4.3.6 Superparamagnetismo.....	35
5.0 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	44
5.1 Etapa 1: Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄).....	45
5.1.1 Reagentes químicos.....	45
5.1.2 Rota de síntese das nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄) – Procedimento padrão.....	45
5.1.3 Caracterização das nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄).....	54
5.3.1.1 Difração de raios X (DRX).....	54
5.3.1.2 Granulometria a laser.....	54
5.3.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	54
5.3.1.4 Espectroscopia Raman (ER).....	54
5.3.1.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	55
5.3.1.6 Ponto de carga zero (PCZ).....	55
6. RESULTADOS DE DISCUSSÃO.....	56
6.1 Caracterização das nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄)	56
6.1.1 Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld.....	56
6.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	64
6.1.3 Espectroscopia Raman (ER).....	75
6.1.4 Granulometria a laser.....	84
6.1.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	86
6.1.6 Ponto de carga zero (PCZ).....	88
7. CONCLUSÃO.....	90
8. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
APÊNDICE A.....	95
APÊNDICE B.....	98

1. INTRODUÇÃO

Os óxidos de ferro são materiais cerâmicos com uma variedade de formas cristalográficas que possuem diferentes propriedades e são encontrados abundantemente distribuídos na crosta terrestre em concentrados ou minérios ricos ou como revestimento em outros minerais e também na forma de sedimentos aquáticos. Os óxidos e/ou hidróxidos de ferro e oxigênio, formam ao todo dezesseis compostos químicos conhecidos constituídos por ferro e oxigênio, desempenhando um papel importante em muitos processos geológicos e biológicos, sendo economicamente utilizados, por exemplo, como minérios de ferro para a produção de ligas metálicas, pigmentos, catalisadores, em pirotecnia dentre outras aplicações.

A presença destes compostos é responsável por influenciar significativamente a composição química das águas superficiais, subterrâneas, sedimentos e solo como resultado dos processos de adsorção nos quais encontram-se envolvidos. A composição química destes materiais é resultado da combinação entre átomos de ferro (Fe), oxigênio (O) e grupos hidroxilas (OH) levando a formação de vários compostos que podem ser encontrados em diversas partes do planeta (COSTA, 2013; SALAZAR-CAMACHO et al., 2013)

Os estados de oxidação mais comuns do ferro são +2 e +3 correspondendo ao óxido de ferro (II) (FeO) e óxido de ferro (III) (Fe₂O₃) respectivamente. Já outros óxidos mistos contendo Fe⁺² e Fe⁺³ também são encontrados na natureza.

Dentre esses óxidos destaca-se a magnetita (Fe₃O₄) um material cerâmico com propriedades magnéticas que possui uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso contendo íons Fe²⁺, Fe³⁺ e O²⁻ em um arranjo cúbico denso de face centrada. Nas últimas décadas inúmeros pesquisadores tem dedicado seus estudos na magnetita em função do crescente número de aplicações tecnológicas resultantes do seu comportamento superparamagnético, não toxicidade, a elevada biocompatibilidade, e eficiente capacidade de adsorção de cátions e ânions dispersos em meio aquosos tais como Co(II), Ni(II), Cs(I), Yb(III), U(VI), Pu(V), Np(V), selenato, selenito, cromato, carbonato, fosfato e arseniato (COSTA, 2013;

FERREIRA, 2009; MÜRBE et al., 2008; PETCHAROEN et al., 2012; SALAZAR-CAMACHO et al., 2013)

O Fe_3O_4 é ferrimagnético com uma temperatura Curie de 858K. Existe uma transição de fase a 120K, a chamada transição de Verwey onde existe uma descontinuidade na estrutura, acarretando mudanças nas propriedades magnéticas e/ou de condutividade elétricas. Este efeito tem sido amplamente investigado e, embora várias explicações tenham sido propostas, não parece totalmente compreendido. O Fe_3O_4 é um condutor elétrico com uma condutividade cerca de cem vezes maior do que a do Fe_2O_3 , que é atribuída a troca de elétrons entre os centros Fe (II) e Fe (III).

A metodologia de síntese escolhida é geralmente a principal responsável pelo controle de tamanho bem como do formato das partículas. Uma variedade de métodos para síntese de nanopartículas de magnetita tem sido relatado na literatura afim de se obter diferentes formas (microesferas, nanoesferas, nanobastões, etc.) tamanhos com elevada magnetização de saturação e elevada área superficial. Dentre as metodologias disponíveis na literatura destacam-se os processos de coprecipitação de soluções contendo íons Fe^{2+} e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ por soluções alcalinas por se tratar de um método simples eficiente para obtenção de partículas com tamanhos variando entre 5-180 nm (FERREIRA, 2009; VALENZUELA et al., 2009)

Embora a metodologia de obtenção das nanopartículas seja considerada simples algumas dificuldades relacionados a síntese ainda existem. O controle de tempo, a concentração dos íons nas soluções, a razão molar dos reagentes, pH, temperatura e taxa de agitação são fatores determinantes para o controle dos tamanhos das partículas obtidas (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009; MÜRBE et al., 2008; PETCHAROEN et al., 2012; SALAZAR-CAMACHO et al., 2013; VALENZUELA et al., 2009)

A eficiência comprovada de atuação da magnetita nos processos de sorção de íons apresenta-se como uma alternativa valiosa para os processos de remediação natural e engenharia de solos e águas contaminadas, porque após os processos de adsorção de contaminantes a remoção das partículas de magnetita pode se dar

através de métodos de separação magnética relativamente simples se comparados aos processos de filtração (SALAZAR-CAMACHO et al., 2013).

Entretanto, a utilização eficiente da magnetita em metodologias que envolvam processos de sorção requer partículas com distribuição granulométrica uniforme, tamanho e formas controlada afim de que sejam obtidos a maior área superficial possível. (FANG, 2012; PETCHAROEN et al., 2012).

Diversos compósitos magnéticos, que podem ser separados por processos de separação magnética, são utilizados para remover uma grande variedade de contaminantes da água. Compósitos magnéticos de carbono, adsorventes magnéticos de quitosana e alginato, polímeros sintéticos magnéticos, argilas e óxidos metálicos magnéticos que exibem uma grande área superficial específica ou grupos funcionais seletivos têm sido desenvolvidos. Estes compósitos magnéticos são obtidos pela mistura de materiais, sendo pelo menos um deles magnético. Estes materiais possuem um grande potencial para remover os poluentes orgânicos e inorgânicos em processos de sorção, devido às suas elevadas capacidades adsorptivas e conveniente separação magnética.

Compósitos magnéticos de óxido de manganês podem ser vistos como potenciais adsorventes/catalisadores, uma vez que combinam as propriedades sortivas e oxidativas dos óxidos de manganês com a facilidade de recuperação dos materiais magnéticos. Portanto, o desenvolvimento de compósitos magnéticos de óxido de manganês com elevadas capacidades adsorptivas e catalíticas é um assunto de grande interesse. Ferreira, 2014 e Silva e colaboradores (2012, 2013), que formam um grupo de pesquisadores do CEFET-MG e do INCT-acqua, desenvolveram nanocompósitos magnéticos de óxido de manganês e investigaram sua propriedade combinada de oxidação e adsorção. A rota utilizada para obtenção do compósito, que resumidamente envolve a precipitação de óxido de manganês a partir da reação entre o cloreto de manganês (II) ($MnCl_2$) com oxigênio do ar, na presença de partículas de magnetita. Os compósitos magnéticos eficientemente oxidaram As(III) (espécie mais tóxica e móvel de arsênio) a As(V) (espécie menos tóxica e móvel), facilitando a remoção da espécie mais tóxica da solução por aplicação de um campo magnético. Outros trabalhos envolvendo outros compósitos magnéticos estão em

andamento neste grupo de pesquisa, mas tem-se utilizado a magnetita comercial, logo estudos mais aprofundados para obtenção de nanopartículas de magnetita com propriedades controladas ainda era uma lacuna a ser investigada.

No intuito de dar continuidade aos trabalhos do grupo de pesquisa mencionado no parágrafo anterior, desenvolveu-se este trabalho de pesquisa que teve como objetivo a preparação de nanopartículas de magnetita através de uma metodologia simples baseada nos estudos propostos de SCHERTMANN; CORNELL, 2008 e VALENZUELA et al., 2009 , além de estudar a influência de alguns parâmetros de síntese na cristalinidade e distribuição granulométrica de nanopartículas magnética obtidas mediante o método de co-precipitação.

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, distribuição granulométrica a laser e espectroscopia Raman.

2. RELEVÂNCIA DO TRABALHO

Nas últimas décadas inúmeros pesquisadores tem direcionado seus trabalhos para o estudo de nanomateriais magnéticos em função de suas propriedades físico-químicas, magnéticas, catalíticas e ópticas que permitem sua utilização em diversos campos tecnológicos. Particularmente, a área biomédica e ambiental tem sido alvos de extensivas, e em muitos aspectos, também intensivas pesquisas (LUNTRARU et al., 2011; JEAN, 2011; RAJA et al., 2011; RODRIGUES, 2014). A magnetita (Fe_3O_4), um dos mais importantes óxidos de ferro, é a nanopartícula magnética mais utilizada em função do seu tamanho reduzido, a capacidade de se dispersar no meio com facilidade, morfologia uniforme, o comportamento magnético, a eficiência comprovada em processo de adsorção de cátions e ânions dispersos em meio aquosos, sua biocompatibilidade e baixa toxicidade (FERREIRA, 2009; RAJA et al., 2011; SALAZAR-CAMACHO et al., 2013).

Compósitos magnéticos formados com a magnetita têm sido desenvolvidos com o intuito de promover a remoção de uma variedade de contaminantes dos efluentes aquosos por meio de processos de adsorção. A vantagem na utilização dos compósitos magnéticos é justificada devido às suas elevadas capacidades adsorptivas e conveniente possibilidade de separação magnética. (RODRIGUES, 2014; SILVA et al., 2012). A obtenção dos compósitos magnéticos, entretanto, tem sido realizada a partir da magnetita comercial e a utilização de nanopartículas de magnetita sintética com propriedades magnéticas desejadas, tamanho e morfologia controlada tem sido um desafio e era uma lacuna a ser investigada.

Diversas metodologias têm sido desenvolvidas para a síntese das nanopartículas de magnetita. No presente trabalho de pesquisa investigou-se a síntese de nanopartículas de magnetita por meio de uma metodologia simples baseada nos estudos propostos por SCHERTMANN; CORNELL, 2008 e VALENZUELA et al., 2009. Para tanto foram estudadas duas rotas de síntese baseadas na coprecipitação de íons Fe^{2+} e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ além de estudar a influência de alguns parâmetros de síntese na cristalinidade e distribuição granulométrica das nanopartículas de magnetita.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Obtenção e avaliação microestrutural de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) obtidas pelo processo de co-precipitação em diferentes condições de síntese.

3.2. Objetivos Específicos

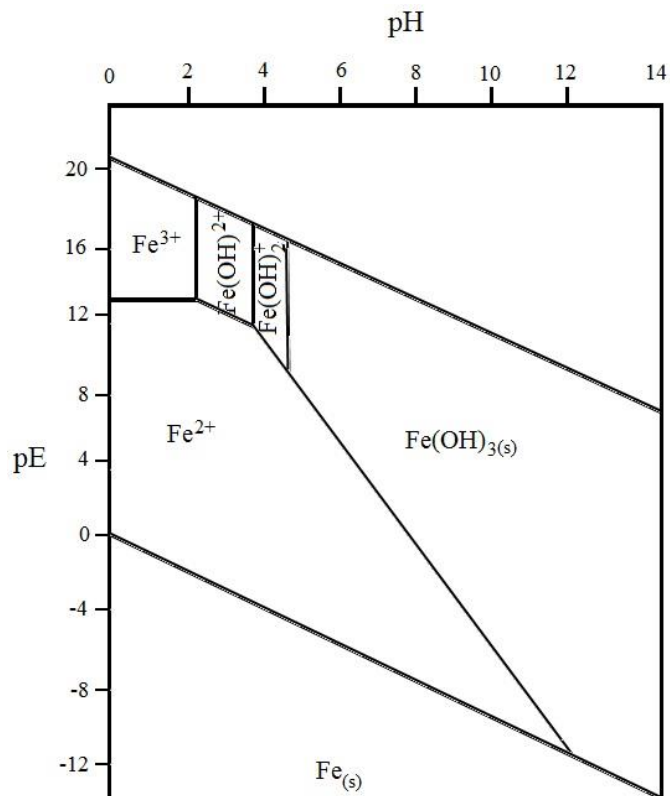
1. Avaliação da influência de diferentes precursores e variáveis de processamento tais como temperatura e velocidade de agitação sobre a morfologia e distribuição de tamanhos das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) obtidas;
2. Avaliar a influência de variáveis de síntese na composição mineralógica e microestrutura das nanopartículas dos óxidos de ferro obtidos;
3. Correlacionar as propriedades físicas e químicas obtidas dos resultados de caracterização obtidos pelas técnicas Difração de Raios X), análise do tamanho das partículas (Granulometria a laser), determinação da carga superficial (Ponto de Carga Zero) e estrutural e morfológica (Microscopia Eletrônica de Transmissão);

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Óxidos de Ferro

O ferro é um material atóxico abundante na região de Minas Gerais que pode ser encontrado em diversas formas nos meios aquáticos dependo das condições do pH e do potencial redox. Os materiais formados a partir deste elemento podem ainda ser encontrados em solos e sedimentos aquáticos, revestimentos em outros minerais e intercalado em argilas orgânicas alterando significativamente a química das águas superficiais, subterrâneas e o solo através dos processos de adsorção (SILVA, 2008; SALAZAR-CAMACHO et al., 2013). A Figura 1 apresenta um diagrama Eh-pH para alguns compostos de ferro importantes que ocorrem naturalmente.

Figura 1 – Diagrama Eh-pH para alguns compostos de ferro presentes em águas naturais



Fonte: adaptado de SILVA, 2008; SHRIVER, ATKINS, 2003

A análise do diagrama permite perceber que o Fe³⁺ pode existir em águas se o ambiente é oxidante e consequentemente onde o oxigênio dissolvido (O₂) é

abundante e o pH encontra-se abaixo de 4. Como poucas águas naturais são muito ácidas a possibilidade de encontrarmos Fe^{3+} nelas é improvável. O composto Fe_2O_3 é insolúvel e pode entrar na solução como Fe^{2+} se ocorrer uma redução. A medida que o pH aumenta, Fe^{2+} pode se formar somente se estiver presente um par redutor forte, e sua formação é muito improvável em águas ricas em oxigênio (SILVA, 2008; SHRIVER, ATKINS; 2003).

Os óxidos de ferro são materiais cerâmicos com variadas composições químicas e diferentes propriedades amplamente distribuídos em diferentes regiões da Terra resultantes da combinação entre o ferro (Fe) o oxigênio (O) e grupos hidroxilas. Atualmente são conhecidos cerca de quinze óxidos e hidróxidos de ferro. Os compostos mais comuns estão listados na Tabela 1 (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009; SCHWERTMAM, CORNELL, 2000).

Tabela 1. Principais compostos de Ferro

Óxidos		Óxidos hidróxidos	
Fórmula	Nome do mineral	Fórmula	Nome do mineral
$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferridrita	$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethita
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeita
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita	$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita
Fe_3O_4	Magnetita	$\delta'\text{-FeOOH}$	Feroxyhyte

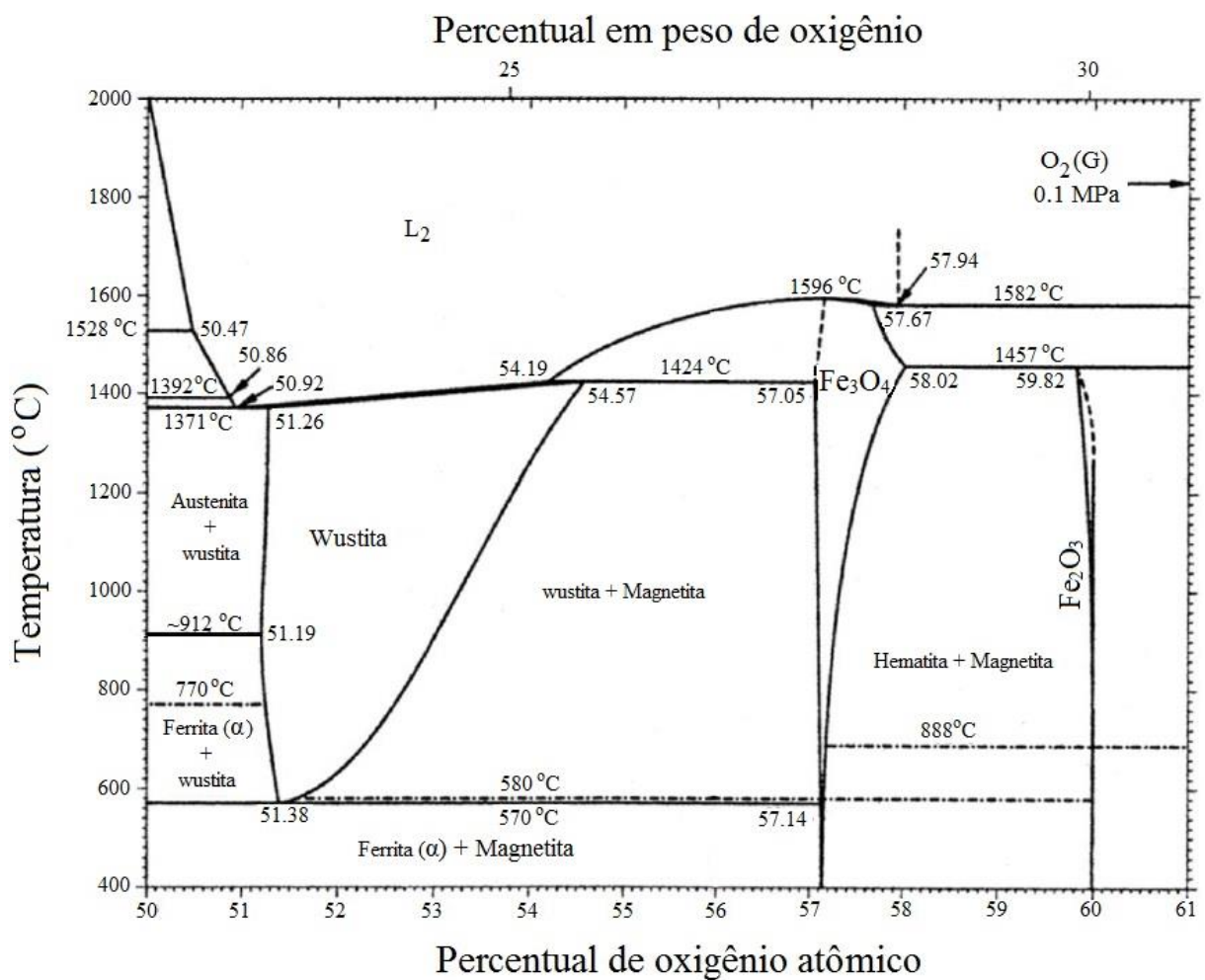
Fonte: adaptado de SCHWERTMAM, CORNELL, 2000

Os minerais listados na Tabela 1 possuem propriedades físicas, químicas e estruturas cristalinas características e constituem as diferentes fases dos compostos formados entre os elementos ferro e o oxigênio. Na grande maioria dos compostos resultantes das combinações entre o ferro e o oxigênio existe o predomínio da valência 3+ em detrimento da valência 2+. A unidade estrutural básica dos óxidos de Fe(III) é um octaedro (coordenação predominantemente octaédrica) em que íons Fe^{2+} e Fe^{3+} encontram-se rodeado por seis átomos de oxigênio ou por átomos de oxigênio e íons hidroxila. A disposição dos átomos de oxigênio e íons hidroxila irá formar estruturas hexagonais compactas como é o caso da goethita e da hematita ou estruturas cúbicas como a lepidocrocita e da maghemita (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009; SCHWERTMAM, CORNELL, 2000).

A transição entre as diferentes fases ocorre numa temperatura característica para uma dada pressão e pode depender ainda das condições de pH e potencial do meio. Os óxidos de ferro possuem propriedades físicas e químicas excelentes e a possibilidade de alterá-las durante os processos de síntese em condições controladas dentro de um laboratório possibilita a sua utilização em diferentes áreas.

Para tanto o conhecimento das condições de pressão e temperatura nas quais as diversas fases são termodinamicamente estáveis bem como os parâmetros utilizados durante a síntese destes compostos é de extrema importância. O diagrama de fases Fe-O é subdividido em função das fases alfa (α), gama (γ), delta (δ) do ferro, wustita, magnetita e hematita está representado na Figura 2 (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009).

Figura 2 – Diagrama de fases Fe-O



Fonte: adaptado de COSTA, 2013

A análise do diagrama da Figura 2, nos mostra que os compostos que apresentam o maior grau de oxidação, tais como a hematita, são encontrados em regiões que possuem o maior percentual de oxigênio. Magnetita, maghemita e wustita que são os três principais óxidos de ferro podem existir em temperaturas superiores a 570°C. Abaixo dessa temperatura a fase termodinamicamente estável é resultado de uma combinação entre a hematita e a magnetita (COSTA, 2013).

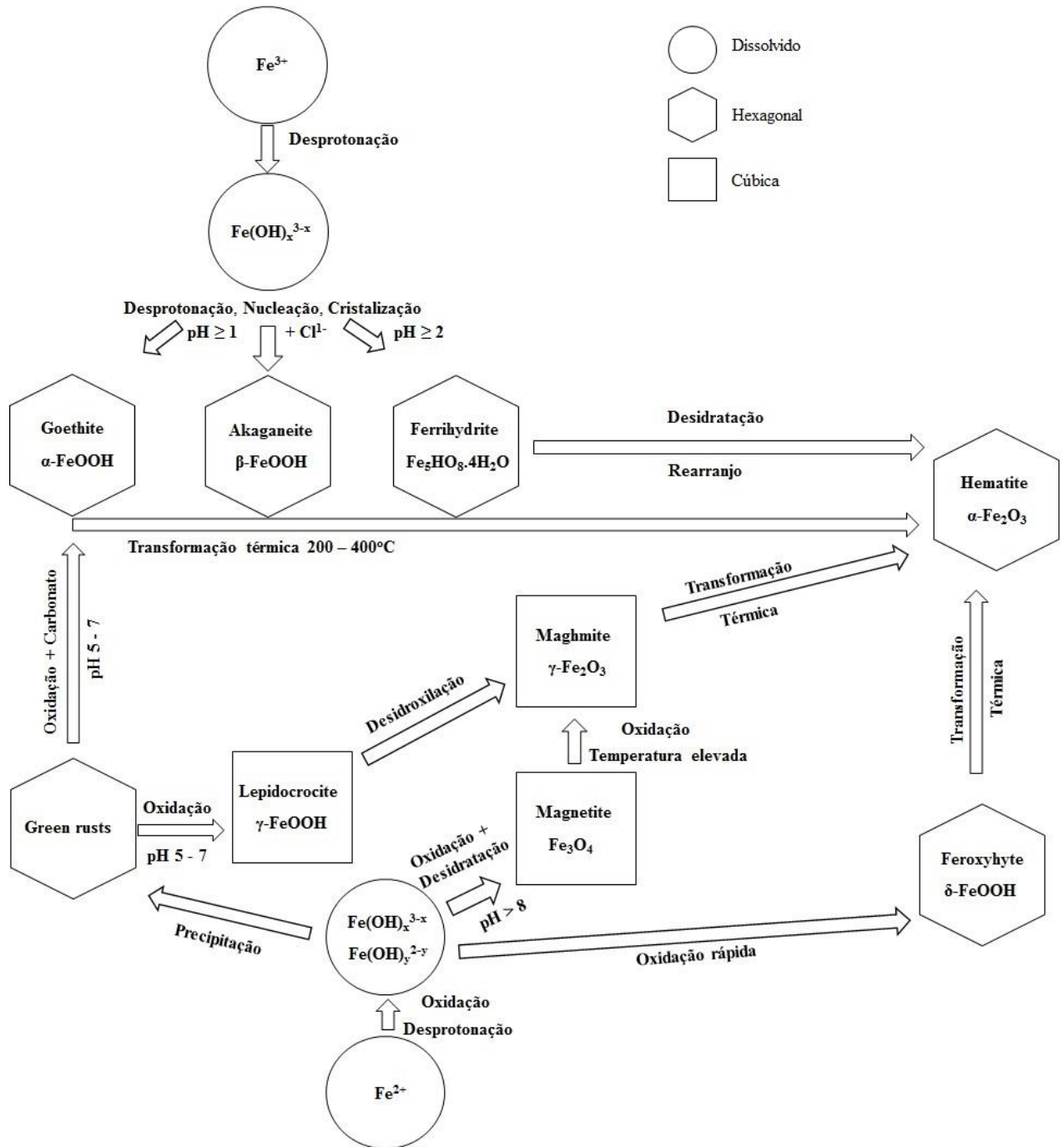
Alguns óxidos de ferro são tidos como polimorfos, ou seja, possuem a mesma composição química mas com estruturas cristalinas diferentes. A disposição espacial dos átomos para formação da estrutura cristalina pode ser modificada em função das condições impostas durante a síntese. Assim variações de temperatura, mudanças do pH do meio reacional e velocidade de agitação podem levar a formação de diferentes fases. O diagrama da Figura 3, mostra de forma esquemática a formação e transformação frequentes dos óxidos de ferro mais comuns juntamente com as condições aproximadas.

A análise do diagrama nos permite perceber que a goethita (α -FeOOH), akaganeita (β -FeOOH) e a ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) são obtidas a partir de processos que envolvem hidrólise, nucleação e cristalização a partir de soluções de Fe^{3+} .

A alteração das de pH pode levar a um rearranjo dos átomos e formação das diferentes fases. Já a oxidação parcial soluções contendo Fe^{2+} pode levar a formação dos compostos com estruturas cristalinas hexagonais (ferroxita (δ -FeOOH) e dos *green rusts*) ou de uma estrutura cristalina cúbica (magnetita (Fe_3O_4)).

Podemos perceber que a hematita (α - Fe_2O_3) é o óxido de ferro mais estável e todos os compostos presentes no diagrama podem levar a formação desta fase após sucessivas reações de oxidação O presente trabalho irá enfatizar o estudo da magnetita.

Figura 3 – Diagrama de transformação e formação dos óxidos de ferro mais comuns com as condições aproximadas.



Fonte: adaptado de SCHWERTMAM, CORNELL, 2000

4.2 Magnetita (Fe₃O₄)

4.2.1 Definição e Características

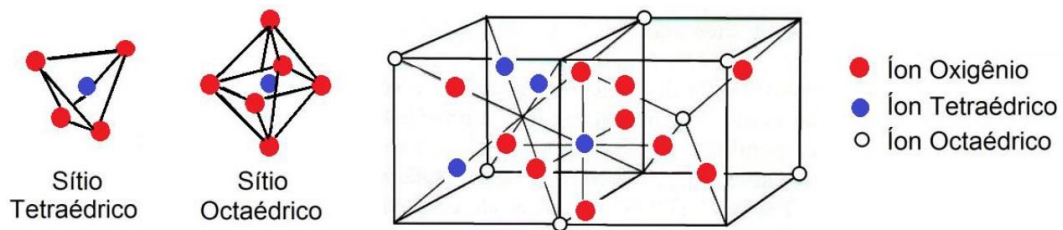
A magnetita (Fe₃O₄) é um dos principais óxidos de ferro que pode ser encontrada em areias de praias, em grandes depósitos minerais (como os da Rússia, Canadá, China, Chile, Suécia, Austrália, EUA, Noruega, Brasil e México), em argilas e solos intemperizados e em sedimentos marinhos e de água doce. Nas últimas décadas a magnetita tem sido extensivamente estudado em função de uma série de fatores tais como o tamanho reduzido de suas partículas, a capacidade de se dispersar no meio com facilidade, morfologia uniforme, o comportamento magnético bem como a eficiência comprovada em processo de adsorção de cátions e ânions dispersos em meio aquosos tais como Co(II), Ni(II), Cs(I), Yb(III), U(VI), Pu(V), Np(V), selenato, selenito, cromato, carbonato, fosfato e arseniato (LEE, 2006; LIN, 2012; FERREIRA, 2009; RAJA et al., 2011; SALAZAR-CAMACHO et al., 2013).

A magnetita (Fe₃O₄) possui estrutura magnética do tipo espinélio inverso e uma estrutura cristalina cúbica de face centrada contendo íons Fe²⁺, Fe³⁺ e O²⁻ do tipo A²⁺B₂³⁺O₄²⁻. Em sua estrutura cristalina os íons O²⁻ estão dispostos no arranjo cúbico gerando dois tipos de sítios de coordenação. Os sítios de coordenação tetraédrica são compostos por quatro íons oxigênio, e os sítios de coordenação octaédrica por seis íons oxigênio. Nesta estrutura, os íons Fe³⁺ estão dispostos nos interstícios tetraédricos e nos interstícios octaédricos posicionam-se os íons Fe³⁺ e Fe²⁺ em quantidades exatamente iguais resultando em 24 cátions, sendo 16 íons Fe³⁺ e 8 íons Fe²⁺. A fórmula molecular da magnetita pode ser representada por $\{(8\text{Fe}^{3+})_x[(8\text{Fe}^{2+})(8\text{Fe}^{3+})]_y\text{O}_{32}\}$ e organizando-se oito fórmulas moleculares obtêm-se a sua célula unitária (RODRIGUES, 1994; FERREIRA, 2009).

Segundo Magalhães (2008) a presença de íons Fe²⁺ e íons Fe³⁺ é um fator responsável por distinguir a magnetita dos demais óxidos de ferro. Em sua célula unitária estão presentes oito íons Fe³⁺ localizados no sítio tetraédrico (ou sítio A) e no sítio octaédrico (ou sítio B) oito íons Fe³⁺ e 8 íons Fe²⁺ podendo sua fórmula ser escrita como $[\text{Fe}^{3+}_8]\{\text{Fe}^{3+}_8\text{Fe}^{2+}\}\text{O}_{32}$, onde [] representa o sítio tetraédrico e { } o sítio octaédrico. Em sua célula unitária, que pode ser representada pela fórmula A₈B₁₂O₃₂

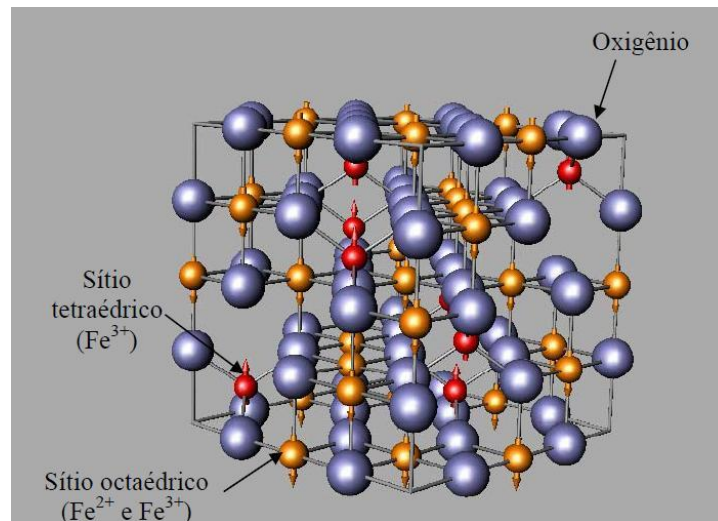
estão presentes íons oxigênios distribuídos regularmente em posições cúbicas ao longo do eixo [111]. O sítio tetraédrico ou sítio (A) recebe esta denominação porque o cátion encontra-se no centro do tetraedro que tem como vértices os íons oxigênio. Já o sítio octaédrico ou sítio (B) tem os oxigênios ocupando vértices de um octaedro e os cátions ocupando os espaços entre eles. As Figuras 4 e 5 indicam a representação da célula unitária e da estrutura cristalina da magnetita respectivamente (MAGALHÃES, 2008; FERREIRA, 2009).

Figura 4 – Representação da estrutura cristalina da magnetita através de sua célula unitária.



Fonte: adaptado de COSTA, 2013

Figura 5 – Representação da estrutura cristalina da magnetita.



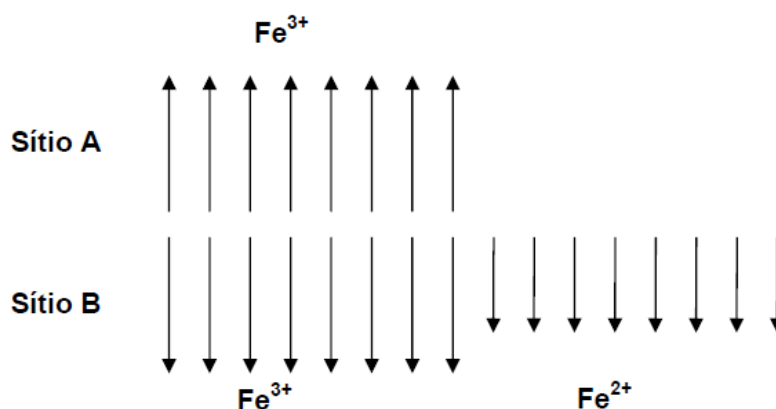
Fonte: adaptado de MAGALHÃES, 2008

Segundo Raja et al. (2011) a magnetita é um importante material semi-metálico devido a possibilidade de ocorrência de transições eletrônicas, a temperatura ambiente, entre o cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos. A existência de diferentes estados de configuração eletrônicas do ferro pode ser considerada como responsável pelas propriedades específicas da magnetita (RAJA et al., 2011).

A magnetita exibe magnetização espontânea devido a sua estrutura de espinélio inverso. Existe uma forte interação de intercâmbio entre os cátions tetraédricos e octaédricos devido à geometria dos orbitais envolvidos na estrutura de espinélio inverso, levando a uma magnetização de saturação, na temperatura de 0K. A Figura 6 mostra uma representação esquemática dos spins da magnetita.

Esta magnetização depende somente dos íons Fe^{2+} , já que os spins dos cátions Fe^{3+} coordenados octaedricamente se cancelam com os spins do Fe^{3+} do sítio tetraédrico por serem antiparalelos (FERREIRA, 2009).

Figura 6 – Representação dos spins da magnetita



Fonte: HARRIS, 2002

Como afirma Schwertmann et al. (2008), a magnetita é termodinamicamente instável à pressão atmosférica de oxigênio. Para cristais suficientemente grandes, tais como os de magnetitas em rochas, a taxa de oxidação pela atmosfera é, no entanto, lenta, de modo que não é necessária uma proteção contra a oxidação. Já as partículas de magnetita sintéticas, que geralmente, são muito pequenas (<100 nm) podem oxidar-se durante a síntese ou posteriormente, se não forem protegidas contra o oxigênio atmosférico (SCHWERTMANN et al., 2008).

4.2.2 Aplicações

As nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) são especialmente importantes devido ao número crescente de possibilidades e aplicações tecnológicas, tais como, suporte sólido por enzimas, utilizações biomédicas para usos clínicos devido à baixa

toxicidade em células, tratamentos por magneto hipertermia, carregamento de drogas magneticamente assistido, purificação biomacromolecular, nos processos de sorção e sistemas de catálise em conjunto com processos de separação magnética, formação de compósitos magnéticos com elevada área superficial, além de possuir elevada importância econômica na indústria eletrônica, como acessório em alguns aparelhos eletrônicos e sensores (ANDRADE et al., 2009; FERREIRA, 2009; SANTANA et al., 2008; PETCHAROEN et al., 2012; ZHAO et al., 2012).

O interesse extensivo na utilização da magnetita para esses fins relaciona-se a uma série de fatores. O tamanho reduzido das partículas, a capacidade de se dispersar no meio com facilidade, morfologia uniforme, o comportamento superparamagnético, magnetização de saturação e susceptibilidade magnéticas elevadas e a sua biocompatibilidade são normalmente necessárias para estas aplicações (FERREIRA, 2009; LIN, 2012)

A aplicação de nanopartículas de magnetita revestidas em biomedicina e bioengenharia tem sido extensivamente estudada em tratamentos que visam o carregamento de drogas magneticamente assistido. A utilização de sílica nos processos de revestimento das nanopartículas tem sido investigado porque previnem a agregação e a sedimentação, diminuem a toxicidade além permitir sua funcionalização em algumas aplicações. Andrade et al. (2009) sintetizou e revestiu nanopartículas de magnetita com sílica e confirmaram a eficácia do processo uma vez que as propriedades da superfície de carga das nanopartículas magnéticas revestidas encontrava-se próximo da sílica pura.

A síntese das nanopartículas utilizado por Andrade et al. (2009) foi descrito por Qu et al. (1999) e reproduzido com algumas modificações por Ferreira (2009) que sintetizou nanopartículas de magnetita revestidas com sílica com alta magnetização de saturação com o objetivo de utilizá-las em um sistema de liberação dos fármacos paclitaxel, succinato sódico de hidrocortizona e cloridrato de tetraciclina guiados por campos magnéticos externos. As partículas de magnetita com distribuição e tamanho uniforme foram obtidas mediante processo de redução- precipitação de uma solução de cloreto férrico como material de partida e o revestimento com sílica através do método sol-gel. Os resultados demonstraram uma forte dependência entre

o tipo de fármaco e a liberação controlada e o seu comportamento foi avaliado pelo modelo matemático de Korsmeyer-Peppas.

A possibilidade de diminuir a formação de aglomerados durante a síntese das nanopartículas e obtenção de partículas com diâmetro reduzido que possibilitem aplicações biológicas e médicas é alvo de uma série de trabalhos científicos e não envolve somente a utilização de materiais inorgânicos.

Metodologias relacionadas a utilização de polióis como o etileno glicol e dietileno glicol vem ganhando destaque porque proporcionam obtenção de nanopartículas monodispersas e rotas que possibilitam elevado controle de morfologia. Costa (2013) obteve nanopartículas de magnetita através de decomposição térmica via poliol em temperaturas relativamente baixas avaliando a influência da ausência de surfactantes objetivando uma melhor dispersão das nanopartículas e formação de aglomerados.

Para tanto foram investigadas duas rotas: 1) a rota simples com refluxo que mostrou resultados satisfatórios e também menor quantidade de aglomerados e 2) a síntese assistida pelo método hidrotérmico que apresentou maior deformação na geometria das partículas, maior formação de aglomerados e menor controle no tamanho das partículas.

Além da utilização dos polióis destaca-se também o uso de ácidos graxos como agentes de revestimento durante a fase de cristalização inicial da magnetita. Petcharoen et al., (2012) obteve as nanopartículas magnéticas revestidas com ácido hexanóico e ácido oleico mediante o processo de co-precipitação química.

Em seu trabalho foram avaliados de forma resumida os efeitos da temperatura e dos agentes de revestimento no tamanho das partículas obtidas. Os resultados demonstraram que a presença dos agentes de revestimento afeta significativamente o tamanho das partículas devido a combinação das camadas de revestimento e a formação de micelas em torno da superfície da magnetita. Com relação ao efeito da temperatura o tamanho das partículas de magnetita sem o revestimento aumentou com a elevação da temperatura. Já a magnetita revestida demonstrou resultados

opostos em que o tamanho de partícula revestida com o ácido hexanóico aumenta com a temperatura, mas aquela revestida com o ácido oléico diminui.

As nanopartículas de magnetita também têm sido amplamente utilizadas em processos de descontaminação ambiental que visam a preservação da biodiversidade natural e a melhoria da qualidade de águas naturais subterrâneas e superficiais. Diversas metodologias têm sido desenvolvidas com o objetivo de promover a remoção de íons metálicos do meio aquoso por meio de processos de sorção no qual são utilizados adsorventes com elevada capacidade de adsorção (RODRIGUES, 2014).

Uma série de compósitos magnéticos, que podem ser separados por processos de separação magnética, são utilizados para remover uma grande variedade de contaminantes da água. Compósitos magnéticos de carbono, adsorventes magnéticos de quitosana e alginato, polímeros sintéticos magnéticos, argilas e óxidos metálicos magnéticos que exibem uma grande área superficial específica ou grupos funcionais seletivos têm sido desenvolvidos. Estes compósitos magnéticos são obtidos pela mistura de materiais, sendo pelo menos um deles magnético. Estes materiais possuem um grande potencial para remover os poluentes orgânicos e inorgânicos em processos de sorção, devido às suas elevadas capacidades adsorptivas e conveniente separação magnética. Compósitos magnéticos de óxido de manganês podem ser vistos como potenciais adsorventes/catalisadores, uma vez que combinam as propriedades adsorptivas e oxidativas dos óxidos de manganês com a facilidade de recuperação dos materiais magnéticos. Portanto, o desenvolvimento de compósitos magnéticos de óxido de manganês com elevadas capacidades adsorptivas e catalíticas é um assunto de grande interesse.

Ferreira, 2014 e Silva e colaboradores (2012, 2013), que formam um grupo de pesquisadores do CEFET-MG e do INCT-acqua, desenvolveram nanocompósitos magnéticos de óxido de manganês e investigaram sua propriedade combinada de oxidação e adsorção. A rota utilizada para obtenção do compósito, que resumidamente envolve a precipitação de óxido de manganês a partir da reação entre o cloreto de manganês (II) ($MnCl_2$) com oxigênio do ar, na presença de partículas de magnetita. Os compósitos magnéticos eficientemente oxidaram As(III)

(espécie mais tóxica e móvel de arsênio) a As(V) (espécie menos tóxica e móvel), facilitando a remoção da espécie mais tóxica da solução por aplicação de um campo magnético. Outros trabalhos envolvendo outros compósitos magnéticos estão em andamento neste grupo de pesquisa, mas tem-se utilizado a magnetita comercial, logo estudos mais aprofundados para obtenção de nanopartículas de magnetita com propriedades controladas ainda era uma lacuna a ser investigada.

4.2.3 Superfície química da magnetita

A superfície das partículas de magnetita possui átomos de ferro que não estão ligados aos átomos de oxigênio, devido a isso, podem se comportar como ácidos de Lewis coordenando as moléculas que podem doar par de elétrons, as conhecidas bases de Lewis. Em sistemas aquosos, os átomos de ferro coordenam-se com moléculas de água, que se dissociam deixando a superfície do óxido de ferro funcionalizada com grupos hidroxila, favorecendo assim, a sua reação com ácidos ou bases devido seu caráter anfótero. Dependendo do pH da solução, a superfície da magnetita pode ser positiva ou negativa em dispersões aquosas. O pH no qual a superfície tem o mesmo número de cargas positivas e negativas, é denominado como ponto isoelétrico ou ponto de carga zero, que para a magnetita, é igual a 6,8 (FERREIRA, 2009).

As partículas de magnetita tendem a se agregar formando grandes aglomerados devido as forças de atração dipolar o que resulta numa diminuição de propriedades específicas relacionadas a um único domínio. A diminuição do diâmetro das partículas também é um dos fatores relacionados a formação de aglomerados visto que a reatividade das partículas aumenta significativamente com a redução de suas dimensões (ANDRADE et al., 2009; FERREIRA, 2009).

As nanopartículas de magnetita podem ser estabilizadas por meio da estabilização estérica ou por modificação do ponto isoelétrico com revestimentos diversos como, por exemplo, a sílica. A utilização da sílica como material de revestimento das partículas magnéticas tornou-se uma abordagem promissora porque ajudar a prevenir a sua agregação no meio líquido, melhora significativamente sua estabilidade química e fornece nanopartículas magnéticas com superfície química

“amigável” para sistemas biológicos. A estabilização é necessária para obter ferrofluidos estáveis, impedindo assim, a agregação na das nanopartículas na presença de campo magnético. (ANDRADE et al., 2009; HARRIS, 2002).

4.2.4 Principais Rotas de Síntese

Nos últimos anos inúmeras metodologias têm sido desenvolvidas para obtenção de nanopartículas magnéticas de diferentes formas, tamanhos, e com elevada magnetização. Podemos dividir as metodologias em dois tipos distintos: 1) métodos mecânicos e 2) métodos químicos. Os métodos mecânicos envolvem processos físicos que visam a manipulação do material em escala macro até a obtenção de partículas menores por meio de quebra das partículas. Os métodos químicos envolvem processos mais complexos baseados em reações químicas e um controle rigoroso dos precursores utilizados bem como dos parâmetros de síntese (concentração e razão molar de reagentes, taxa de agitação, pH e temperatura) (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009; VALENZUELA et al., 2009).

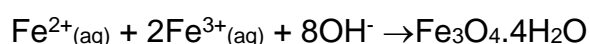
A principal vantagem dos métodos químicos em relação aos métodos mecânicos reside no fato de que estes métodos permitem a modificação da superfície das partículas e um controle das propriedades morfológicas (FERREIRA, 2009; PETCHAROEN et al., 2012)

Nas últimas décadas inúmeros métodos químicos, tais como co-precipitação (PETCHAROEN et al., 2012; SHEN, et al., 2009), decomposição térmica (ZHAO et al., 2012), sol-gel (RAJA et al., 2011; ANDRADE et al., 2009), hidrólise (LIDA et al., 2007), síntese eletroquímica (CABRERA et al., 2008; FAIAROH et al., 2012) têm sido desenvolvidos. O método de síntese influencia diretamente o tamanho, o formato das partículas obtidas e o seu comportamento dentro da solução. Com relação ao tamanho e formato das partículas, por exemplo, os processos de co-precipitação geralmente levam a formação de partículas esféricas com diâmetros médios inferiores a 25 nm, partículas maiores do que 50 nm com geometria cúbica-octaédrica são geralmente obtidas a partir de hidrólise (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009; PETCHAROEN et al., 2012; VALENZUELA et al., 2009).

O tamanho e a morfologia das nanopartículas são duas características importantes capazes de influenciar suas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas. A metodologia utilizada na síntese destas partículas podem determinar a sua uniformidade morfológica e a distribuição granulométrica e por isso tornam-se uma das questões desafiadoras na nanotecnologia (ANDRADE, 2012).

O controle da morfologia das partículas e a possibilidade de modificação de sua superfície é de extrema importância visto que as propriedades superficiais estão diretamente relacionadas a estabilidade no solvente e aos processos de formação de multipartículas e agregados em função das interações partículas. Em sistemas aquosos as nanopartículas tendem a se comportar como um colóide magnético e o comportamento das partículas passa a ser regido por dipolos magnéticos e forças de Van der Waals que são as forças de atração responsáveis pela formação dos agregados. A aglomeração das nanopartículas interfere na sua área superficial e conseqüentemente nos processos de adsorção de cátions e ânions comprometendo assim a sua utilização em determinadas aplicações (SALAZAR-CAMACHO et al., 2013; PETCHAROEN et al., 2012).

As metodologias de síntese mais referenciadas na literatura são as que envolvem métodos de co-precipitação de sais de ferro (co-precipitação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na razão molar 1:2) em presença de uma base segundo a equação abaixo devido a simplicidade e eficiência da técnica (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009; PETCHAROEN et al., 2012; VALENZUELA et al., 2009).



Outras vantagens tais como homogeneidade química, baixas temperaturas de síntese, obtenção de partículas finas com boa reatividade, uniformidade, baixa aglomeração, tempo de reação relativamente pequeno e possibilidade de processamento em grande escala e com formação de grande quantidade de partículas, estão relacionadas aos processos de co-precipitação (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009).

Embora a co-precipitação seja um método bastante referenciado na literatura e extensivamente reproduzido por diversos pesquisadores algumas dificuldades nos processos de obtenção de partículas com morfologias controladas ainda existem. A principal desvantagem do método reside no fato de que são muitos os parâmetros de síntese capazes de influenciar a morfologia das partículas. Além disso não podemos descartar o fato de que transformações irreversíveis de magnetita a maghemita (resultantes de processos de oxidação em temperaturas elevadas) são difíceis de identificar uma vez que os dois compostos apresentam características estruturais quase idênticas (FANG, 2012; SCHERTMANN; CORNELL, 2008)

4.2.5 Parâmetros de Síntese

Homogeneidade, tamanho, forma, comportamento magnético e energia superficial das partículas são propriedades diretamente relacionadas com os parâmetros de síntese. Segundo FERREIRA (2009), a velocidade de agitação, a temperatura, a força iônica do meio, ordem de adição dos reagentes, concentração molar dos íons e o pH final da solução de precipitação são parâmetros responsáveis pela determinação das propriedades das partículas (FERREIRA, 2009; VALENZUELA et al., 2009; PETCHAROEN et al., 2012).

A velocidade de agitação é um dos parâmetros capaz de afetar o tamanho das partículas obtidas. O aumento da taxa de agitação da solução leva a obtenção de partículas de diâmetros reduzidos em relação aquelas obtidas com taxas de agitação mais baixas. Isso porque o aumento da taxa de agitação faz com que a fase dispersa apresente uma distribuição homogênea e uniforme ao longo do líquido diminuindo assim a possibilidade de formação de partículas maiores. A ordem de adição dos reagentes também pode interferir na homogeneidade (FERREIRA, 2009; VALENZUELA et al., 2009)

O tamanho dos cristais obtidos depende de fatores cinéticos e dos processos de nucleação e crescimento. A fase de nucleação geralmente é um processo rápido e ocorre quando a concentração dos íons em solução alcança um nível crítico. A seguir, através de processos de difusão inicia-se o lento crescimento dos núcleos formados. A agitação do sistema proporciona uma maior homogeneidade no que se

refere a distribuição dos íons no meio favorecendo o processo de nucleação. A velocidade de agitação mais elevada leva a obtenção de partículas com diâmetros menores e conseqüentemente com maior área superficial e maior reatividade. As partículas menores são mais reativas e devido a existência forças de atração eletromagnéticas tendem a levar a formação de aglomerados em comparação com as partículas maiores (FERREIRA, 2009).

Mediante os métodos químicos, é possível ter um maior controle sobre o processo. Estes métodos são baseados em reações químicas, além de fazer uso de precursores moleculares ou atômicos, a fim de obter nanopartículas, controlando-se rigorosamente parâmetros como, o tamanho, morfologia, uniformidade dos grãos e composição química (ZARBIN, 1997).

A síntese de nanopartículas magnéticas com propriedades magnéticas desejadas como, tamanho, forma e distribuição tem sido um desafio científico e tecnológico. De acordo com a literatura, vários métodos foram desenvolvidos, incluindo as rotas de síntese mais citadas que são os métodos de co-precipitação, decomposição térmica e precursores poliméricos, além do método hidrotérmico. (COSTA, 2013)

Muitos trabalhos descrevem que a maneira mais eficiente de controlar a forma, o tamanho, a estabilidade e a monodispersividade das nanopartículas magnéticas é por meio dessas rotas. Porém, o método de síntese mais utilizado é a co-precipitação de sais de ferro Fe^{2+} e Fe^{3+} em presença de base forte devido à simplicidade e eficiência do método (LAURENT et al., 2008; GUPTA and GUPTA, 2005).

O método de co-precipitação pode ser descrito de forma simplificada como a mistura de sais de ferro em uma solução aquosa e sua posterior precipitação com uma solução alcalina. O método oferece inúmeras vantagens como a simplicidade e eficiência na obtenção de partículas com distribuição granulométrica ampla, homogeneidade química, baixas temperaturas de reação, produtos com boa uniformidade, baixo custo de produção em larga escala e possibilidade de obtenção de grande quantidade de partículas (COSTA, 2013, FERREIRA, 2009; VALENZUELA et al., 2009; PETCHAROEN et al., 2012).

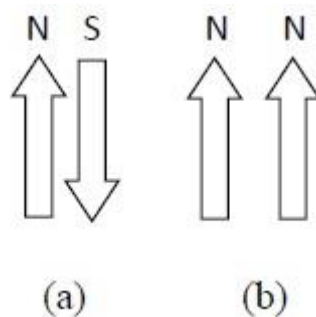
4.3 Magnetismo

Alguns materiais possuem a capacidade repulsão e atração, isto se deve às suas propriedades magnéticas. As propriedades magnéticas dos materiais, cuja natureza tem origem elétrica, estão relacionadas diretamente ao movimento de partículas carregadas eletricamente. Assim, pode-se dizer, que o magnetismo é um fenômeno de qualquer substância sólida, líquida ou gasosa, em qualquer temperatura, o qual pode ser explicado pela existência de dois pólos diferentes (pólo norte e pólo sul) denominados “dipolos magnéticos” (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009).

A existência do momento magnético em átomos, moléculas e sólidos é explicada a partir de análises da estrutura eletrônica do material. Existem dois tipos de movimentos relacionados ao elétron que pode explicar os momentos magnéticos, o momento angular orbital, que está associado ao o movimento do elétron em torno do núcleo e o pelo momento de spin dos elétrons, dado pelo movimento do elétron em torno do próprio eixo (FERREIRA, 2009).

O spin é uma propriedade quântica que apresenta orientação em duas direções, spin up (\uparrow) e spin down (\downarrow), podendo representar um alinhamento paralelo ou antiparalelo, como mostra a Figura 7 (COSTA, 2013).

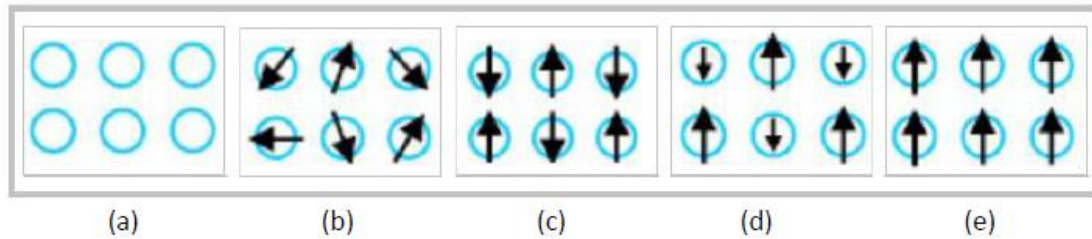
Figura 7 – Representação dos “spins up” e “spin down” em um alinhamento antiparalelo (a) e paralelo (b)



Fonte: COSTA, 2013

Os principais tipos de magnetismo são diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. A Figura 8 mostra, as diferentes orientações de seus dipolos magnéticos segundo o alinhamento dos spins dos elétrons (FERREIRA, 2009).

Figura 8 – Diferentes orientações de dipolos magnéticos segundo o alinhamento dos spins dos elétrons. (a) diamagnéticos, (b) paramagnéticos, (c) antiferromagnéticos, (d) ferrimagnéticos, (e) ferromagnéticos



Fonte: COSTA, 2013

Os materiais apresentam diferentes tipos de comportamentos magnéticos mediante a aplicação de um campo magnético externo. A resposta do material pode ser representada por dois parâmetros que descrevem o seu comportamento magnético, a permeabilidade (m) e a susceptibilidade magnética (x), representada na Tabela 2 (COSTA, 2013).

Tabela 2 – Principais tipos de comportamento magnético

Material	x	m/m_0
Paramagnético	>0	>1
Diamagnético	<0	<1
Ferromagnético	$\gg 0$	$\gg 1$
Ferrimagnético	$\gg 0$	$\gg 1$
Antiferromagnético	>0	>1

4.3.1. Diamagnetismo

Esse comportamento magnético está presente em todos os materiais que apresentam cargas em movimento, quando sujeitas a um campo externo ou a sua variação. Os átomos de materiais diamagnéticos possuem subníveis eletrônicos completos, nos quais os momentos estão emparelhados e se cancelam, dessa forma, não possuem magnetização. Quando esses materiais são submetidos a um campo, os momentos de dipolo magnético dos átomos tendem a alinhar-se no

sentido contrário ao do campo aplicado, sendo caracterizados assim, por possuírem susceptibilidade magnética negativa e independente da temperatura, ou seja, a magnetização induzida por um campo externo é proporcional e contrária ao campo (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009).

4.3.2. Paramagnetismo

São classificados como materiais paramagnéticos, aqueles cujo comportamento magnético é atribuído à presença de elétrons não emparelhados nos níveis eletrônicos. Esses materiais são constituídos de átomos que possuem momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si. Os momentos de dipolo são orientados aleatoriamente no espaço, resultando em uma magnetização nula, entretanto, a aplicação de um campo magnético externo provoca o alinhamento dos dipolos na direção do campo. Como consequência, o campo de indução é somado ao campo aplicado fazendo com que esses materiais apresentem valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética e dependentes da temperatura (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009).

A agitação térmica dos átomos perturba o alinhamento dos dipolos, dessa forma, a magnetização diminui com o aumento da temperatura. E quanto todos os dipolos apresentam-se alinhados, a magnetização alcança o seu valor máximo.

4.3.3. Ferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos possuem momentos magnéticos alinhados e a sua estrutura cristalina permite interações de acoplamento entre os momentos. Quando os dipolos magnéticos são submetidos a um campo magnético externo, estes se alinham na direção do campo aplicado, apresentando assim, altos valores positivos de susceptibilidade magnética.

Os materiais ferromagnéticos têm sua magnetização variada com a temperatura entre um valor máximo à temperatura de zero Kelvin até o valor zero na temperatura denominada TC, temperatura de Curie ferromagnética. Acima desta temperatura os materiais ferromagnéticos transformam-se em paramagnéticos. Outra importante característica de materiais ferromagnéticos é a presença de domínios magnéticos,

nos quais os momentos de dipolo encontram-se alinhados em uma mesma direção (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009).

4.3.4 Antiferromagnetismo

Os materiais antiferromagnéticos são caracterizados por apresentarem o alinhamento magnético de todos os momentos magnéticos em uma mesma direção, porém em sentido contrário, levando assim a uma magnetização nula. Para ser considerado antiferromagnético este efeito tem que percorrer todo o material

Quando se aplica um campo magnético externo os momentos alinham-se na direção do campo, apresentando valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética. Entretanto, quando se diz respeito a altas temperaturas, o alinhamento antiparalelo desaparece e o material perde as suas propriedades, passando a exibir um comportamento paramagnético (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009).

4.3.5 Ferrimagnetismo

O Ferrimagnetismo é exibido por materiais que apresentam momentos magnéticos alinhados antiparalelamente e com diferentes magnitudes. Na presença de um campo magnético externo, os momentos de dipolos alinham-se na direção e sentido do campo aplicado. Os materiais ferrimagnéticos exibem magnetização espontânea à temperatura ambiente, além de apresentar forte magnetização permanente. Acima da temperatura de Curie, a distribuição passa a ser aleatória, e o material perde a sua magnetização espontânea, tornando-se paramagnético (COSTA, 2013; FERREIRA, 2009).

Esses materiais são caracterizados por apresentarem altos valores positivos de susceptibilidade magnética na presença de um campo magnético externo.

A magnetita pura é um material ferrimagnético entre a temperatura de Curie, $\Theta_C \approx 850$ K, e a temperatura de Verwey $\Theta_V \approx 120$ K. No estado ferrimagnético, os momentos magnéticos dos átomos de ferro nos sítios tetraédrico e octaédrico, possuem alinhamento antiparalelo. No entanto, no sítio octaédrico há duas vezes mais átomos de ferro que no sítio tetraédrico, induzindo assim, o aparecimento de um momento magnético líquido. (COELHO, 2005)

4.3.6 Superparamagnetismo

As propriedades das nanopartículas superparamagnéticas estão relacionadas ao seu tamanho. Portanto, as aplicabilidades estão diretamente relacionadas aos comportamentos físicos e químicos dessas nanopartículas, em relação a sua forma, dimensão e uniformidade. Dessa forma, o controle de parâmetros como tamanho e forma, são importantes durante a síntese. Quanto maior a uniformidade e mais próxima da forma esférica, maior será a eficiência das nanopartículas e consequentemente, maior a sua aplicabilidade (COSTA, 2013).

A obtenção de nanopartículas de magnetita com forma esférica apresenta melhor energia potencial que as nanopartículas em forma de losango, já que o potencial das partículas aumenta com a diminuição do tamanho (COSTA, 2013).

O comportamento superparamagnético também é refletido em partículas que possuem um diâmetro máximo D_m menor que o diâmetro crítico D_c , ($D < D_c$). Nessas partículas, a orientação dos seus momentos magnéticos é instável e o seu comportamento magnético, pode ser descrito como sendo a magnetização de pequenas partículas formadas por grandes agregados de átomos, em sistemas superparamagnéticos (COSTA, 2013).

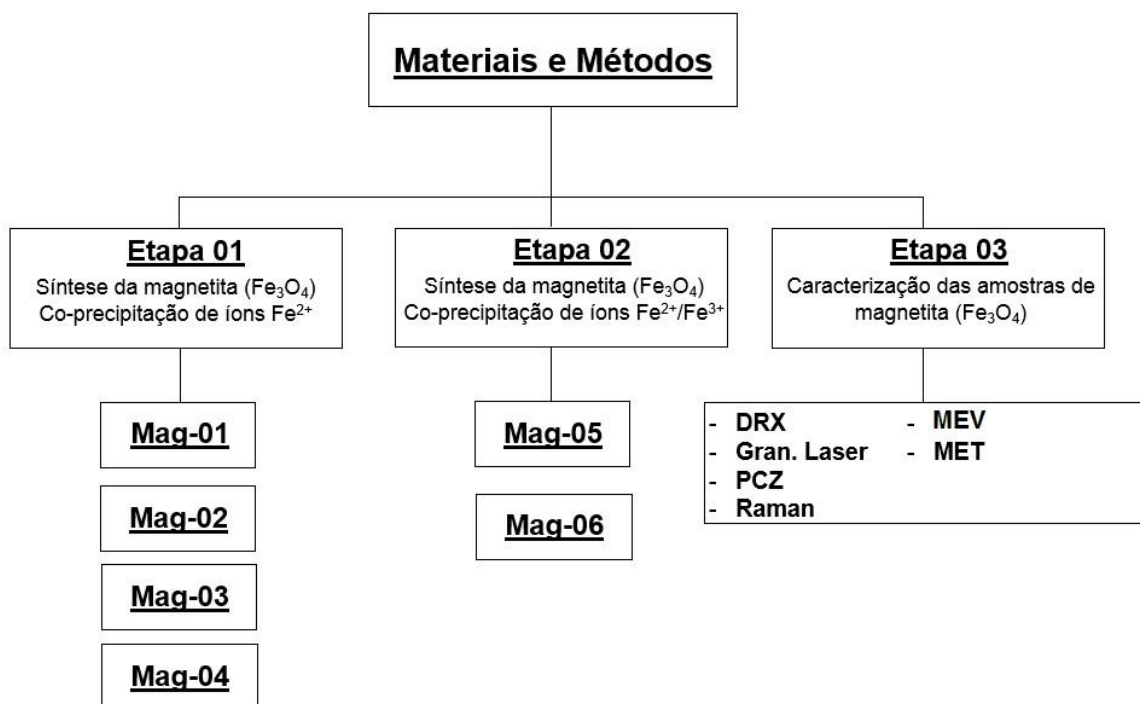
5. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os procedimentos experimentais do presente trabalho foram divididos em três etapas distintas representadas no esquema da Figura 11, visando uma maior clareza na exposição da metodologia utilizada.

A primeira etapa consistiu na síntese das nanopartículas de magnetita a partir de uma metodologia simples baseada nos estudos realizados por SCHERTMANN; CORNELL, 2008. Nesta etapa foram sintetizadas quatro amostras de magnetita, denominadas Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04, a partir da co-precipitação de íons Fe^{2+} em presença de uma solução de KNO_3/KOH em diferentes condições no que diz respeito aos parâmetros velocidade de agitação e temperatura.

A segunda etapa consistiu na síntese das nanopartículas de magnetita a partir de uma metodologia simples baseada nos estudos realizados por VALENZUELA et al., 2009. Nesta etapa foram sintetizadas duas amostras de magnetita, denominadas Mag-05 e Mag-06, a partir da co-precipitação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em presença de solução alcalina de KOH e NH_4OH respectivamente. A terceira etapa consistiu na caracterização das amostras. As técnicas de caracterização utilizadas são descritas de forma detalhada no apêndice A do presente trabalho.

Figura 09 – Metodologia desenvolvida no procedimento experimental
Metodologia desenvolvida no procedimento experimental



Fonte: elaborado pelo próprio autor

5.1 Etapa 1: Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄)

5.1.1 Reagentes químicos

Nos ensaios químicos foram utilizados os reagentes listados na Tabela 3.

Tabela 3. Reagentes utilizados nos ensaios químicos

Reagente	Fórmula Molecular	Procedência
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	Synth
Cloreto férrico hexahidratado	FeCl ₃ .6H ₂ O	Vetec
Nitrato de potássio	KNO ₃	Vetec
Hidróxido de potássio	KOH	Sigma Aldrich
Hidróxido de amônio (27%)	NH ₄ OH	Vetec
Água destilada	H ₂ O	-

Fonte: elaborado pelo próprio autor

Todos os reagentes químicos utilizados apresentavam grau analítico e não foram realizados procedimentos para purificação adicional. As soluções foram preparadas

com água destilada fervida previamente e submetida a resfriamento durante aproximadamente 24h para remoção dos gases dissolvidos, principalmente o oxigênio. A água foi armazenada em frasco de vidro âmbar com tampa previamente limpo e seco.

5.1.2 Rota de síntese das nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) – Procedimento Padrão

As nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) foram sintetizadas a partir de uma metodologia padrão baseada nos estudos realizados por SCHERTMANN; CORNELL, 2008 (primeiras quatro amostras) e VALENZUELA et al., 2009 (duas últimas amostras).

O preparo de todas as amostras iniciava com a preparação da água que deveria ser utilizada já que não foi utilizado gás para remoção do oxigênio dissolvido. Para tanto 1000mL de água destilada foi previamente fervida por aproximadamente 10 minutos e a seguir submetida a resfriamento por aproximadamente 24h em recipiente de vidro com tampa.

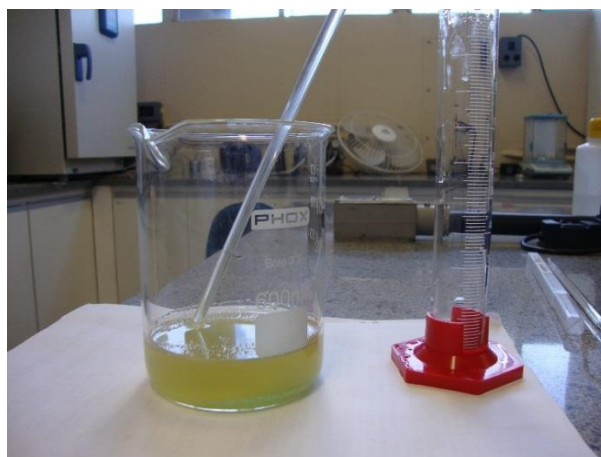
A – Preparo das quatro primeiras amostras de magnetita.

Preparou-se uma solução de FeSO₄.7H₂O (Solução 01) a partir da dissolução de cerca de 16 g do sal em 112 mL de água destilada que havia sido previamente preparada em um béquer de 600 ml. Após a dissolução completa o béquer contendo a solução foi colocado dentro de um béquer de 2000mL contendo água e submetido a aquecimento e agitação constante (banho maria) sobre a chapa de aquecimento IKA C-MAG HS 7. O monitoramento da temperatura foi realizado com o auxílio de um termômetro em contato direto com a solução 01. As Figuras 12, 13 e 14 mostram em detalhes o preparo da solução 01 e a montagem utilizada para a síntese das nanopartículas.

Figura 10 – Solução 01 preparada a partir da adição de cerca de 16g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 112mL de água destilada



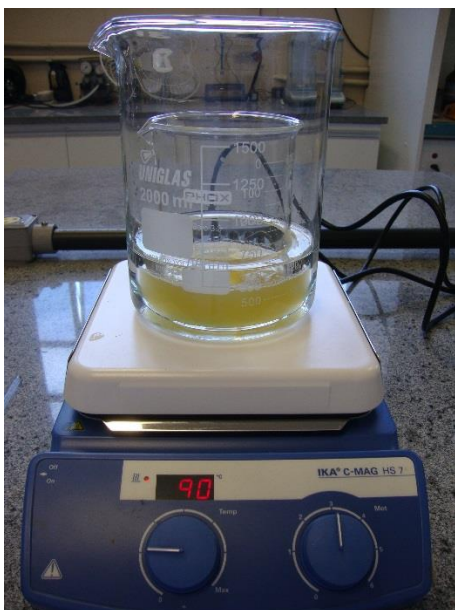
(a)



(b)

Fonte: elaborada pelo próprio autor

Figura 11 – Montagem utilizada para realização da síntese das nanopartículas magnéticas. (a) solução em banho maria (b) montagem completa



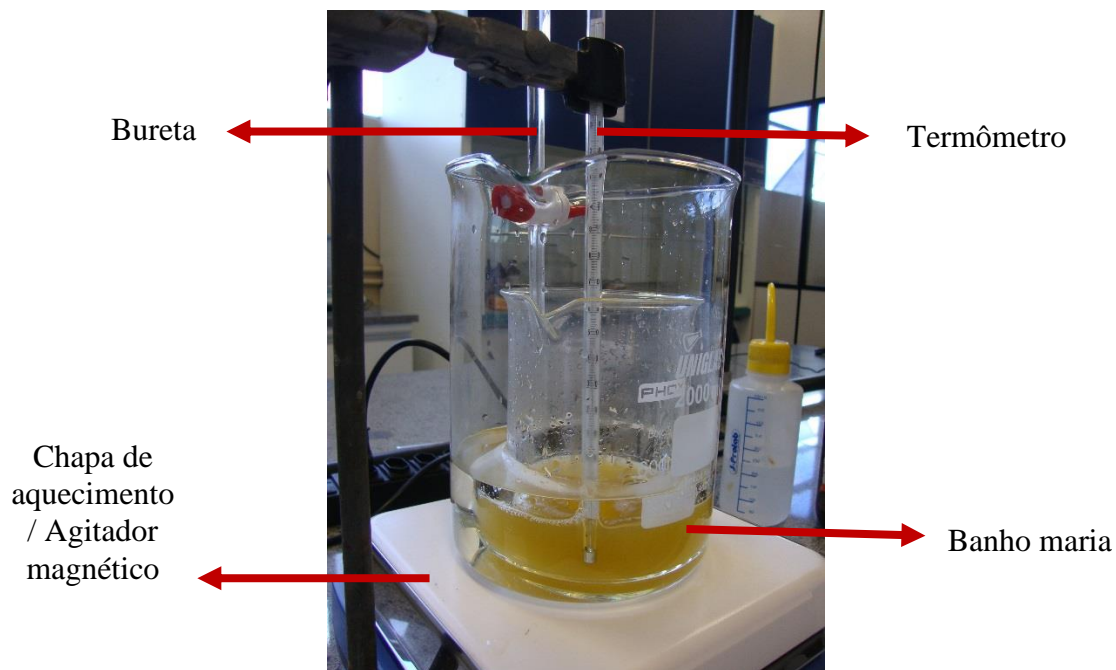
(a)



(b)

Fonte: elaborada pelo próprio autor

Figura 12 – Detalhe da montagem utilizada para realização da síntese das nanopartículas magnéticas evidenciando a posição do termômetro e da bureta

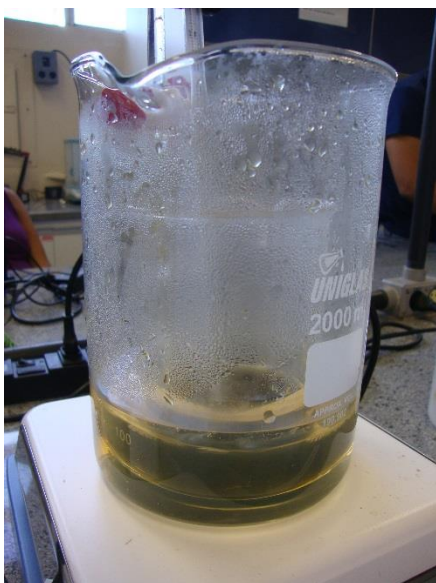


Fonte: elaborada pelo próprio autor

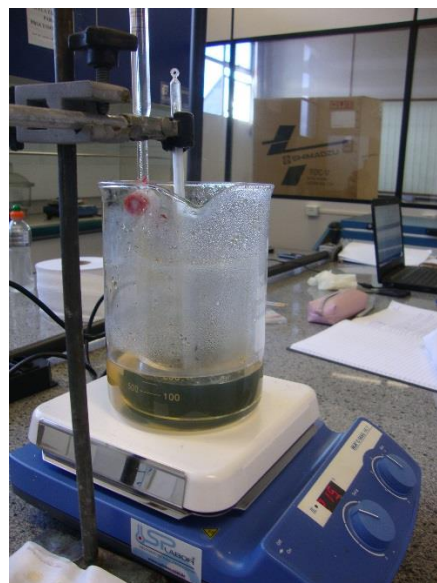
Após a temperatura de síntese ter sido alcançada cerca de 48mL de uma solução contendo cerca de 1,3g de KNO_3 e 9g de KOH (solução 02) foram adicionadas gota

a gota com o auxílio de uma bureta de 50,00mL ao longo de aproximadamente 5 minutos. Os reagentes foram adicionados formando uma única solução. A Figura 15 mostra em detalhes as mudanças ocorridas imediatamente após a adição da solução 02.

Figura 13 – Formação do precipitado



(a)

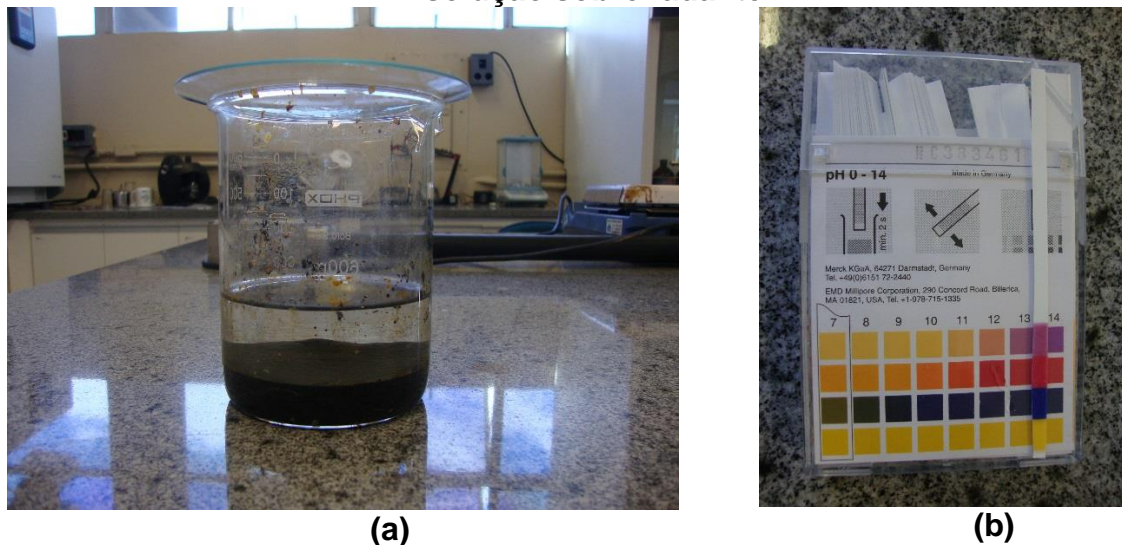


(b)

Fonte: elaborada pelo próprio autor

Após a adição completa da solução 02 manteve-se o aquecimento e agitação constante por mais aproximadamente 40 minutos. Após esse tempo o sistema contendo o precipitado escuro foi deixado em repouso para resfriamento durante 24h. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com álcool etílico e água destilada. A seguir foi realizado o procedimento de secagem dos cristais em estufa a 100°C seguido da maceração utilizando-se gral e pistilo. As Figuras 16 e 17 mostram o sistema após ter sido deixado em repouso durante 24h e o precipitado obtido.

Figura 14 – (a) Sistema após repouso e resfriamento por 24h e (b) pH da solução sobrenadante



Fonte: elaborada pelo próprio autor

Figura 15 – Precipitado obtido após procedimento de filtração e secagem



Fonte: elaborada pelo próprio autor

As amostras obtidas foram denominadas de respectivamente de Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04.

A metodologia de síntese das nanopartículas de magnetita foram os mesmo para cada uma das quatro primeiras amostras. Entretanto os parâmetros de síntese foram alterados afim de que pudessem ser realizada uma análise da influências da velocidade de agitação e da temperatura na microestrutura das nanopartículas.

A Tabela 4 mostra em detalhes os parâmetros avaliados bem como os valores utilizados para cada uma das amostras.

Tabela 4. Parâmetros de síntese das nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄)

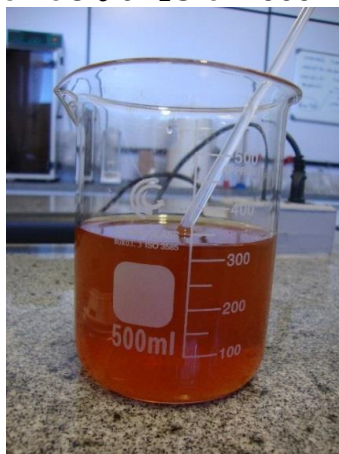
Amostra	Parâmetro avaliado	
	Velocidade de agitação (rpm)	Temperatura (°C)
Mag-01	300	90
Mag-02	600	90
Mag-03	300	80
Mag-04	600	80

Fonte: elaborado pelo próprio autor

B – Preparo amostras 5 e 6 de magnetita.

Preparou-se uma solução contendo íons Fe²⁺ e Fe³⁺ a partir da dissolução de cerca de 4g de Fe₂SO₄.7H₂O (0,015 mol de íons Fe²⁺) e 7g de FeCl₃.6H₂O (0,030 mol de íons Fe³⁺) em 300 mL de água destilada que havia sido previamente preparada em um béquer de 600 ml. Os dois reagentes foram misturados juntos formando uma única solução. Após a dissolução completa o béquer contendo a solução foi colocado dentro de um béquer de 2000mL contendo água e submetido a aquecimento e agitação constante (banho maria) sobre a chapa de aquecimento IKA C-MAG HS 7. O monitoramento da temperatura foi realizado com o auxílio de um termômetro em contato direto com a solução 01. As Figuras 18 e 19 mostram em detalhes o preparo da solução 01 e a montagem utilizada para a síntese das nanopartículas. A proporção molar entre os íons Fe²⁺ e Fe³⁺ foi de 0,5 mol.

Figura 16 – Solução 01 preparada a partir da adição de cerca de 4g de Fe₂SO₄.7H₂O e 7g de FeCl₃.6H₂O em 300 mL de água destilada

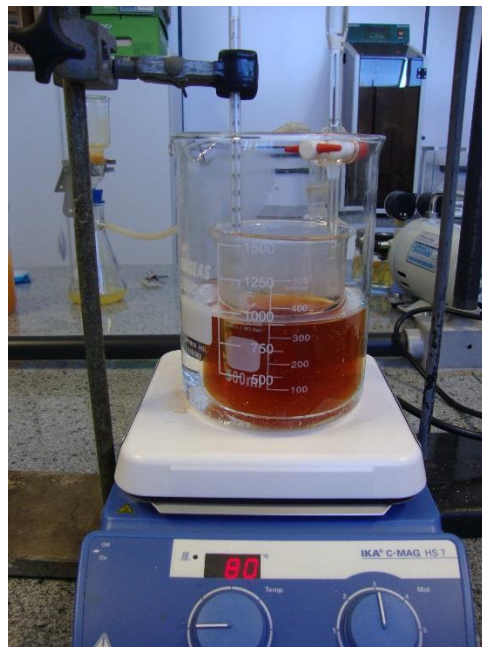


Fonte: elaborada pelo próprio autor

Figura 17 – Montagem utilizada para realização da síntese das nanopartículas magnéticas. (a) Detalhe da solução em banho maria evidenciando a posição do termômetro e da bureta. (b) Montagem completa.



(a)

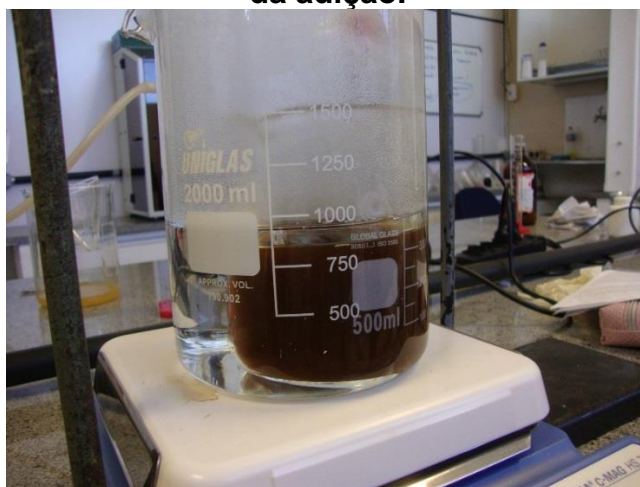


(b)

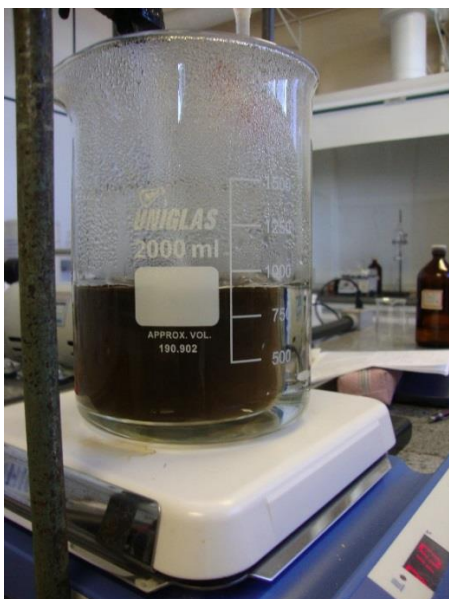
Fonte: elaborada pelo próprio autor

Após a temperatura de 80°C ter sido alcançada cerca de 48mL de uma solução básica (solução 02) foram adicionados gota a gota com o auxílio de uma bureta de 50,00mL ao longo de aproximadamente 5 minutos. A Figura 20 mostra em detalhes as mudanças ocorridas imediatamente após a adição da solução 02.

Figura 18 – Mudança de cor do sistema após adição da solução alcalina. (a) Início da adição da solução. (b) Após adição de metade da solução. (c) Ao final da adição.



(a)



(b)



(c)

Fonte: elaborada pelo próprio autor

Após a adição completa da solução 02 o sistema foi mantido sob agitação e temperatura constantes por aproximadamente 40 min. Após esse tempo o sistema contendo o precipitado escuro foi deixado em repouso para resfriamento durante 24h. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com álcool etílico e água destilada. A seguir foi realizado o procedimento de secagem dos cristais em estufa a 100°C seguido da maceração utilizando-se gral e pistilo. As Figuras 21 e 22 mostram o sistema após ter sido deixado em repouso durante 24h e o precipitado obtido.

Figura 19 – (a) Sistema após repouso e resfriamento por 24h e (b) pH da solução sobrenadante



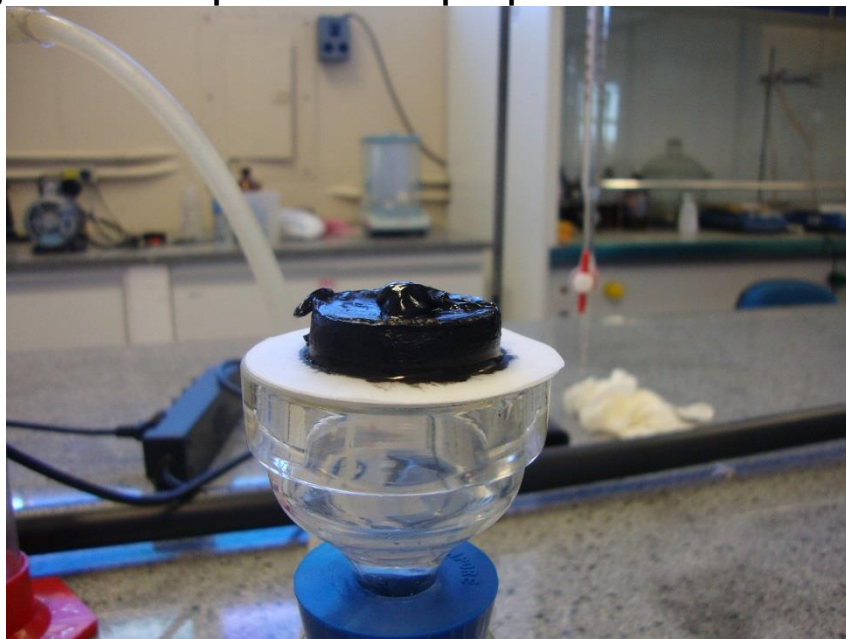
(a)



(b)

Fonte: elaborada pelo próprio autor

Figura 20 – Precipitado obtido após procedimento de filtração.



Fonte: elaborada pelo próprio autor

As amostras obtidas foram denominadas de respectivamente de Mag-05 e Mag-06. A metodologia de síntese das nanopartículas de magnetita foram os mesmo para as amostras 05 e 06. Entretanto a base utilizada para promover a precipitação das partículas de magnetita foi diferente. A influência da base na microestrutura das nanopartículas foi avaliada.

A Tabela 5 mostra em detalhes os dados referentes a solução básica utilizada na síntese das amostras 05 e 06.

Tabela 5. Informações sobre os precursores utilizados na síntese das amostras 05 e 06

Amostra	Solução	
	01	02
Mag-05	Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O + FeCl ₃ .6H ₂ O	KOH
Mag-06	Fe ₂ SO ₄ .7H ₂ O + FeCl ₃ .6H ₂ O	NH ₄ OH (27%)

Fonte: elaborado pelo próprio autor

5.1.3 Caracterização das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

5.1.3.1 Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld

A caracterização das fases presentes nas amostras de magnetita utilizando o DRX foi realizada no equipamento Shimadzu modelo SSX-550 Superscan do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG). As análises foram conduzidas utilizando tubo de cobre (radiação $\text{Cu K}\alpha$), monocromador de cristal grafite, voltagem de 40KV, corrente de 30mA e a varredura realizada numa faixa de ângulo 2θ de 5° a 80° . Para obtenção dos difratogramas para o refinamento Rietveld, foi utilizada velocidade do goniômetro $0,02^\circ$ em 2θ por passo, com tempo de contagem de 5 segundos coletados na faixa angular de 5° a 85° em 2θ . A interpretação do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF 02 (ICDD 2003). Para o refinamento Rietveld, foi utilizado o programa GSAS (LARSON; DREELER, 2001) e a interface EXPGUI com a função de perfil pseudoVoigt de Thompson-Cox-Hastings e a radiação de fundo ajustada pelo polinômio de Chebyshev.

Para o refinamento foi utilizado o programa GSAS (Larson e Von Dreele, 2001) com a interface EXPGUI (Toby, 2001) utilizando a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings, sendo a radiação de fundo ajustada pelo polinômio de Chebyshev. Foram refinados o fator de escala, célula unitária, radiação de fundo, assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão, posição atômica, deslocamentos atômicos isotrópicos e fatores de ocupação dos cátions. Os valores de R_p , R_{wp} e X^2 foram aferidos para verificação da qualidade do refinamento.

5.1.3.2 Granulometria a laser

A distribuição granulométrica das partículas foi realizada por granulometria a laser no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG) no equipamento Cilas 1090 com tempo de ultrassom de 60s para amostras em pó.

5.1.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG) no equipamento Shimadzu SSX-550 equipado com detector de elétrons secundários onde foram geradas as imagens da morfologia das partículas magnéticas sintetizadas.

5.1.3.4 Espectroscopia Raman (ER)

A caracterização química das nanopartículas utilizando a Espectroscopia Raman foi realizada na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), equipamento Jobin Yvon Horiba LABRAN - HR800 equipado com um laser de Hélio-neon de 632,8nm, 17mW de potência, acoplado a um microscópio Olympus BX-41 equipado com lentes objetivas de 10X, 50X e 100X. O detector é uma CCD resfriada a N₂ líquido da Spectrum One. Os espectros foram adquiridos com uma potência de laser 0,008mW incidindo numa área de 1 mm² na amostra para evitar transformação térmica. Os espectros foram adquiridos em uma gama de frequência de 100-1200cm⁻¹. O tempo de aquisição foi de 30s, e para aumentar a razão sinal / ruído, o número de aquisições foi entre 5 e 10.

5.1.3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão foram obtidas no Centro de Microscopia na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) utilizando o equipamento Tecnai-G2-20-FEI 2006.

5.1.3.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (pH_{pcz}) da magnetita foi determinado por titulação potenciométrica adicionando uma quantidade conhecida de amostra (0,2g) em um erlenmeyer contendo 50 mL de água deionizada. A magnetita foi titulada utilizando uma bureta de 50,00 mL, a solução de 0,01 mol/L HCl foi padronizada com Na₂CO₃ padrão primário e solução de 0,01 mol/L KOH foi padronizada com a solução de 0,01 mol/L HCl. Os valores de pH foram medidos, utilizando o equipamento HANNA

INSTRUMENTS, a cada volume adicionado do agente titulante. O ponto de equivalência da curva de titulação, que representa o ponto de carga zero do material, foi determinado a partir da primeira derivada da curva obtida no software Origin Microcal versão 8.0.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

6.1.1 Difração de raios X (DRX) e Refinamento Rietveld

Os difratogramas obtidos para as amostras de magnetita sintética (Mag-01, Mag-02, Mag-03, Mag-04, Mag-05 e Mag-06) estão representados na Figura 21, juntamente com o difratograma padrão da magnetita (ICDD 2003 1:19-0629). No apêndice B, estão representados os dados cristalográficos de Fe_3O_4 (ICDD 1:19-0629, estrutura da magnetita $Fd\bar{3}m$, parâmetro de rede $a=b=c= 8,3847\text{Å}$) e de $\alpha\text{-FeOOH}$ (ICDD 020273) , estrutura da goethita $Fd\bar{3}m$, parâmetro de rede $a=4,587\text{Å}$, $b=9,937\text{Å}$, $c=3,015\text{Å}$), a fim de facilitar a identificação das fases presentes.

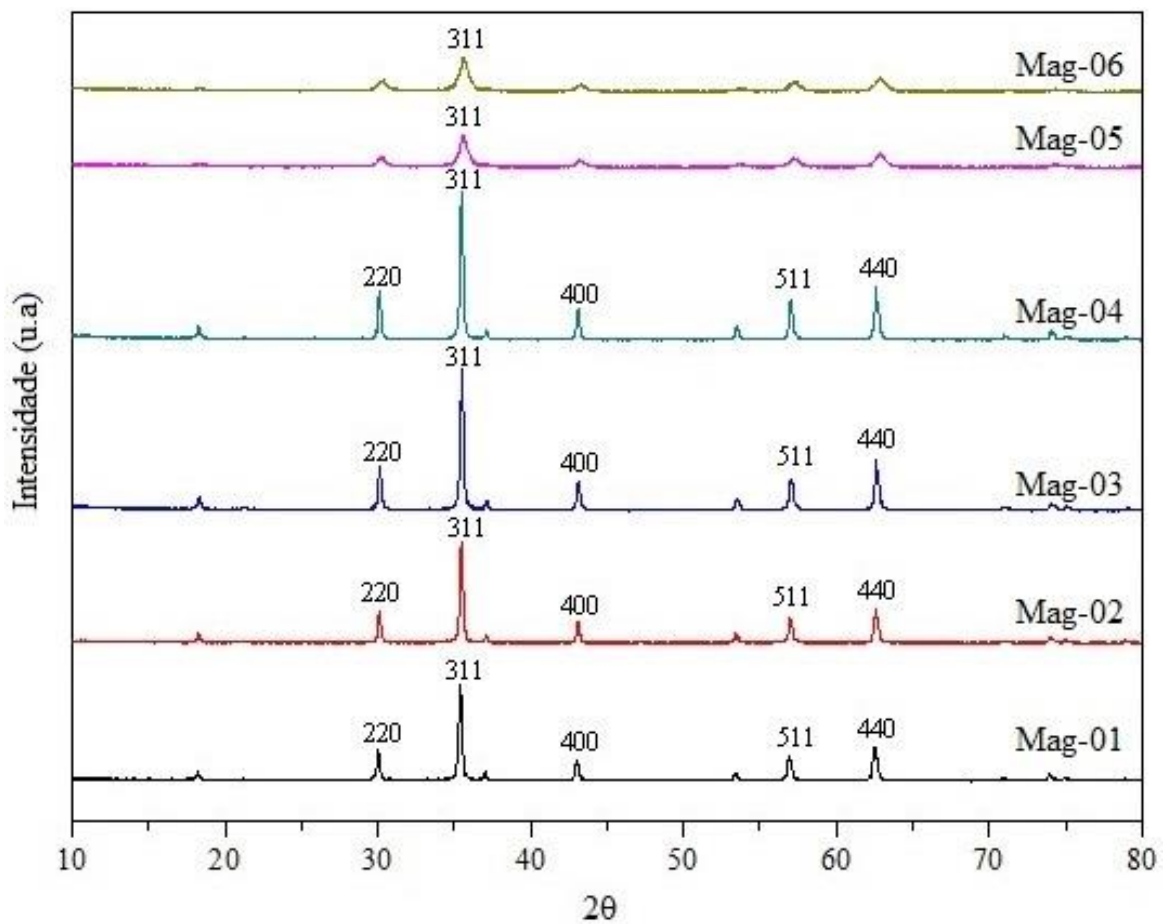
De acordo com a Figura 21a. a fase identificada em todas as amostras sintetizadas foi a magnetita, com possíveis traços de goethita e as reflexões obtidas nos difratogramas são coerentes com aquelas obtidas pela base de dados do ICDD 1:19-0629 representado na Figura 21b (SCHERTMANN; CORNELL, 2008 e VALENZUELA et al., 2009)

A análise dos difratogramas mostra que os picos das reflexões características dos planos (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (4 2 2), (5 1 1) e (4 4 0) correspondem a estrutura cristalina cúbica da magnetita. Os picos identificados estão coerentes com os resultados apresentados na literatura de referência (PETCHAROEN et al., 2012, SALAZAR-CAMACHO et al., 2013, SCHERTMANN; CORNELL, 2008 e VALENZUELA et al., 2009).

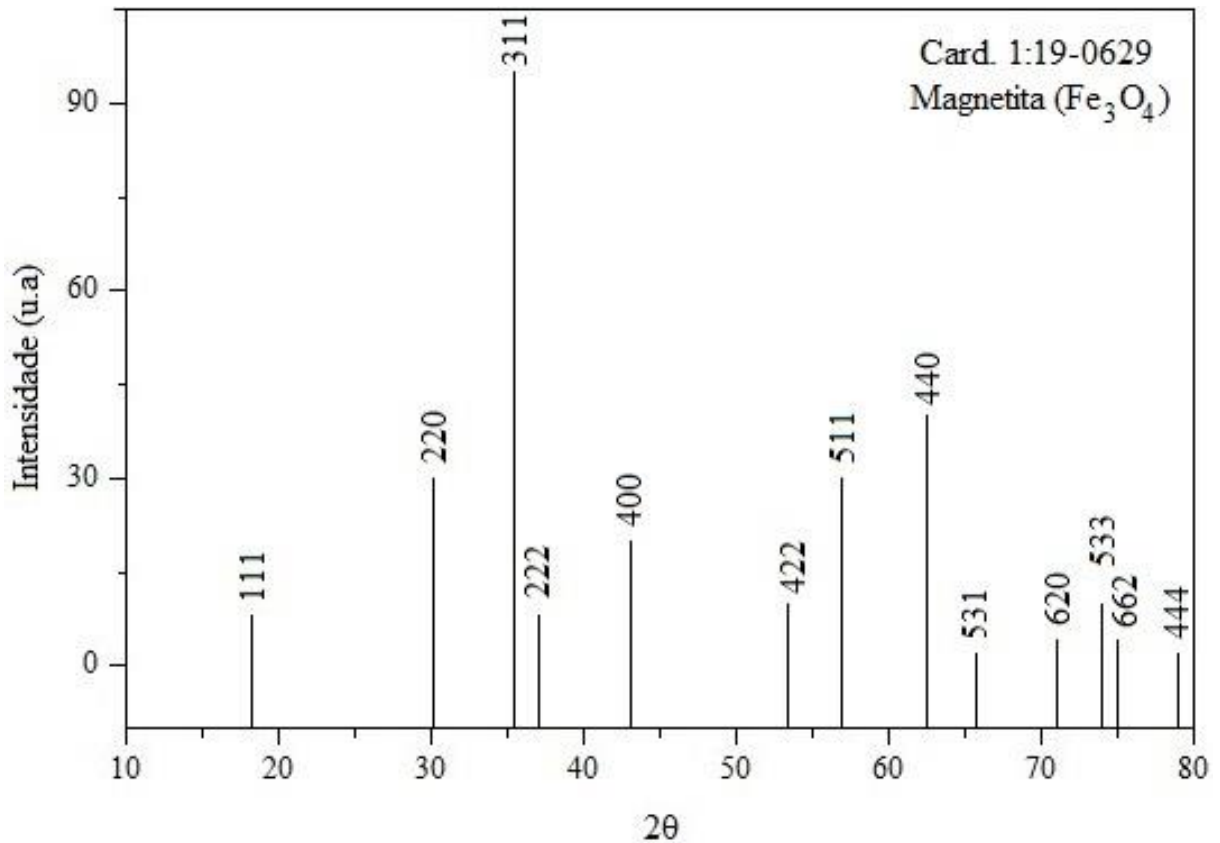
A presença de íons ferrosos na célula unitária da magnetita podem facilmente sofrer oxidação e levar a formação de outras fases como por exemplo a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Os picos correspondentes aos planos (1 1 3), (2 1 0), (2 1 3) e (2 1 0) que são característicos da maghemita e a hematita respectivamente não apareceram no difratograma mostrado na Figura 21 portanto pode-se concluir que nenhuma dessas fases foi formada durante a síntese. Entretanto é importante considerar que os parâmetros de difração da magnetita e da

magnetita são praticamente idênticos devido a semelhança das estruturas cristalinas. As diferenças entre as duas fases estão nos parâmetros de rede ocasionando uma mudança sutil nos picos de difração. Em função disso coexistindo as duas fases pode haver sobreposição de picos o que torna a identificação individual das fases complicada. Por esta razão realizou-se caracterização através da Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Transmissão (PETCHAROEN et al., 2012, SALAZAR-CAMACHO et al., 2013).

Figura 21 – (a) Difratoograma de raios X das amostras de magnetita sintética e (b) Difratoograma padrão da magnetita (ICDD 1:19-0629)



(a)

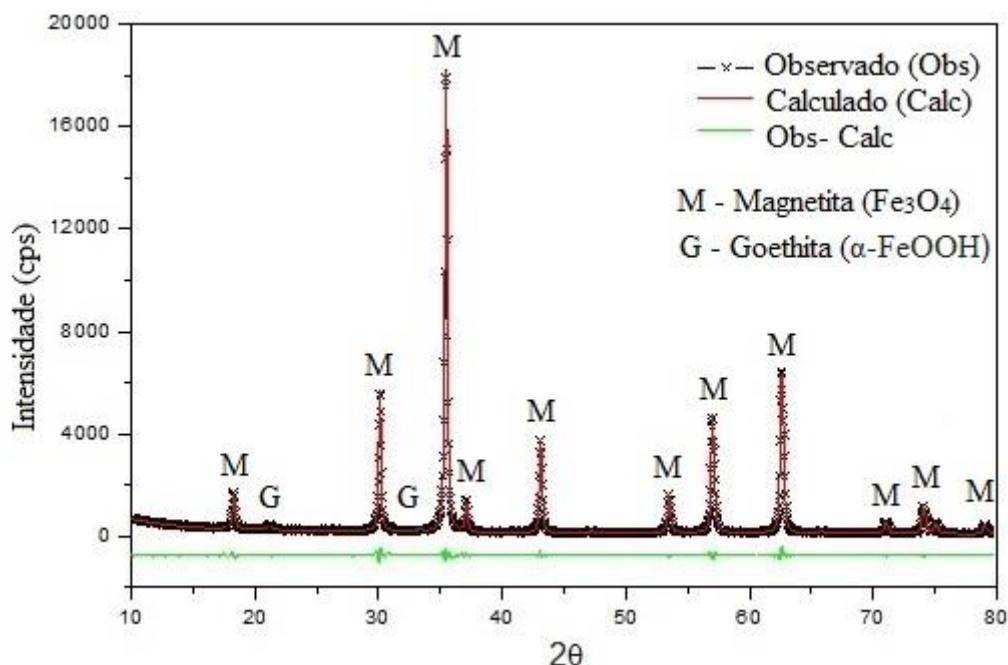


(b)

Fonte: elaborado pelo autor utilizando software Origin versão 8.0

A estrutura cristalina ortorrômbica da goethita, com base na literatura de referência, geralmente é identificada na difração de raios X pelos picos de difração (1 1 0), (0 2 1), (1 4 0), (0 4 1). A análise dos difratogramas das amostras entretanto não revelou a presença de tais picos embora a presença de uma pequena quantidade das nanopartículas houvesse sido confirmada pela Microscopia de Transmissão, que será discutida posteriormente no item 6.1.2, em quatro das amostras analisadas. Para uma melhor avaliação da presença da fase goetita, foi repetido o difratograma com tempo de contagem maior para melhor definição dos picos e também realizou-se o refinamento Rietveld para quantificação das fases sendo o resultado apresentado na Figura 22.

Figura 22 – Difratoograma refinado pelo método Rietveld da amostra Mag-01



Parâmetro do Refinamento Rietveld (Software GSAS): $X^2= 1,6$, $R_{wp}=5,9\%$, $R_p=3,4\%$ e $R_{Brag}=0,9\%$

Fonte: elaborado pelo autor utilizando o software Origin versão 8.0

O método Rietveld é uma metodologia de refinamento de estruturas cristalinas realizado a partir da difração de raios X ou nêutrons, por pó, de forma que a o difratograma obtido a partir da amostra se aproxime o máximo possível do difratograma teórico. Parâmetros estatísticos numéricos são utilizados para verificar a qualidade do refinamento de maneira que após o refinamento os valores atingidos estejam o mais próximo possível da representação da estrutura cristalina real. O método Rietveld permite realizar o refinamento da célula unitária, de estrutura cristalina, análise quantitativa das fases e a determinação da orientação preferencial mesmo em picos de menor intensidade porque a velocidade de refinamento 5 segundos por passo, é muito baixa em relação àquela utilizada na difração de raios X (RODRIGUES, 2014; YOUNG, 1998).

Os parâmetros utilizados com maior frequência para o programa GSAS são o índice de Bragg que analisa a qualidade da estrutura proposta para o perfil, e o R_p (fator de perfil), o X^2 (Goodness of Fit = GOF = S) que deve apresentar valores inferiores a 5,0% e o R_{wp} (fator de perfil ponderado) que analisa a qualidade do refinamento

calculando a diferença percentual da intensidade calculada e a observada ponto a ponto (RODRIGUES, 2014).

A amostra escolhida para ser submetida ao refinamento foi a Mag-01, pois ela foi a única amostra que permitiu a identificação da fase goethita nas análises Raman e Microscopia de Eletrônica de Transmissão. Através do refinamento Rietveld (Figura 22), foi possível obter a proporção percentual em massa para a magnetita (96,5%) e para a goethita (3,5%). Além disso, os parâmetros de rede foram determinados sendo $a=b=c$ 8,3917Å para a magnetita e $a=4,6167$ Å, $b=9,9511$ Å e $c=3,0240$ Å para a goethita apresentando valores calculados similares aos valores determinados pelo ICDD 1:19-0629 para a fase Fe_3O_4 e ICDD 020273 para a fase α -FeOOH.

As nanopartículas de magnetita foram obtidas a partir de duas rotas distintas: (a) co-precipitação de íons Fe^{2+} em meio alcalino na presença de nitrato (b) co-precipitação de íons Fe^{2+}/Fe^{3+} em meio alcalino. Na rota 01 realizou-se a avaliação da influência das variáveis temperatura e velocidade de agitação na microestrutura das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). Para tanto, durante a síntese das amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04 foram utilizadas duas velocidades de agitação (300 e 600 rpm) e duas temperaturas (90°C e 80°C). A síntese das amostras 01 e 02 foi realizada a 90°C e as amostras 03 e 04 a 80°C. Para cada temperatura de síntese foram aplicadas duas velocidades de agitação (300 rpm e 6 00 rpm) com intuito de verificar alterações morfológicas e microestruturais nas amostras analisadas.

A modificação da velocidade de agitação não provocou alterações significativas na morfologia e na cristalinidade das nanopartículas obtidas mas resultou em um aumento do diâmetro médio dos cristais para as amostras. A cristalinidade das amostras foi obtida pelo software XDR – *Crystallite Size & Lattice Strain* do equipamento Shimadzu XRD-7000 que também foi utilizado para determinar o tamanho médio das partículas baseando-se na Equação de Scherrer como referência:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Onde o diâmetro médio das partículas é representado por D , K é a constante que depende do tamanho das partículas, o comprimento de onda da radiação eletromagnética é representado por λ , a largura da metade da altura do pico de difração de maior intensidade é β e o ângulo de difração é θ (CALLISTER, 2011; SKOOG, 2008; PENG; XU; CHEN, 2010;).

Assim, a partir da Equação de Scherrer foi determinado o valor estimado do diâmetro médio dos cristalitos variando entre 64,0-85,5 nm. A Tabela 6 apresenta os parâmetros avaliados e os valores obtidos para o diâmetro médio determinado a partir da Equação de Scherrer e cristalinidade das amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04.

A análise da Tabela nos permite perceber que a variação da velocidade de agitação ocasionou alterações mais significativas o diâmetro médio das partículas do que a alteração na temperatura. Considerando-se uma mesma temperatura podemos perceber que quanto maior a velocidade de agitação maiores são os diâmetros médios dos cristalitos o que a princípio contradiz os resultados obtidos a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão e por isso serão analisados a seguir.

Tabela 6. Parâmetros de síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

Amostra	Parâmetro avaliado		Propriedade	
	Velocidade de agitação (rpm)	Temperatura (°C)	Diâmetro médio (nm)	Cristalinidade (%)
Mag-01	300	90	64,9	88
Mag-02	600	90	85,3	87
Mag-03	300	80	62,3	90
Mag-04	600	80	85,4	92

Fonte: elaborado pelo próprio autor

O efeito da temperatura interfere no tempo de formação dos cristais de magnetita e está fundamentada na teoria de nucleação e crescimento. A elevação da temperatura de síntese ocasiona um aumento da energia cinética média das partículas e leva a formação mais rápida dos cristais. Considerando uma mesma velocidade de agitação podemos perceber que a alteração da temperatura não levou

a variações significativas no diâmetro médio dos cristalitos ou da cristalinidade das amostras. Este resultado sugere que para avaliar melhor o efeito da temperatura, estudos futuros deverão alterar a temperatura em um intervalo mais amplo.

Entretanto, as amostras que foram sintetizadas a uma temperatura mais elevada apresentaram uma maior quantidade de nanobastões de goethita do que as amostras sintetizadas em temperaturas mais baixas. Os resultados obtidos são coerentes com a literatura de referência e demonstram que a elevação na temperatura promove inicialmente a oxidação térmica parcial das partículas de magnetita a goethita através de um processo hidrotérmico. Assim se a temperatura de síntese for muito elevada o produto final provavelmente será uma mistura não magnética de óxidos de ferro contendo goethita e hematita ao invés de magnetita. Também foram realizados ensaios com temperatura de síntese a 60°C mas a redução de 20°C na temperatura de síntese não levou a formação de partículas magnéticas e por isso não foram considerados (COSTA, 2013; VALENZUELA et al., 2009)

Outra justificativa plausível para explicar a formação da goethita pode ser apresentada a partir da análise do diagrama apresentado na Figura 3. A síntese a partir da oxidação parcial dos íons Fe^{2+} ocorre com a adição gota a gota de uma solução alcalina em presença de um agente oxidante (KOH/ KNO_3). Durante os primeiros instantes de adição a elevação do pH pode levar a formação da fase instável *green rust* e posteriormente a formação de goethita. O aparecimento do *green rust* nos instantes iniciais de adição da solução alcalina foi evidenciado pelo aparecimento de uma coloração verde durante a síntese. Com a elevação do pH do sistema a formação do *green rust* não é mais favorecida e conseqüentemente não ocorre mais a formação da fase goethita. A partir deste momento somente ocorre formação da magnetita.

Na rota 02 duas amostras foram sintetizadas com o objetivo de verificar as alterações na homogeneidade, distribuição granulométrica, morfologia das nanopartículas de magnetita em função da alteração dos precursores utilizados na síntese. As amostras Mag-05 e Mag-06 foram sintetizadas a partir da co-precipitação

de uma solução contendo íons Fe^{2+} e íons Fe^{3+} em presença de soluções alcalinas de KOH e NH_4OH respectivamente.

Com base nos resultados obtidos para as amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04 manteve-se a velocidade de agitação em 600 rpm e a temperatura a 80°C . O controle dos parâmetros de síntese desta maneira permitiu a obtenção de apenas de nanopartículas de magnetita com uma distribuição granulométrica mais uniforme e um diâmetro médio de partículas menores do que os obtidos anteriormente.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros avaliados e os valores obtidos para o diâmetro médio determinado a partir da Equação de Scherrer e cristalinidade das amostras Mag-05 e Mag-06.

A análise da Tabela nos permite perceber que o diâmetro médio dos cristalitos apresentou valores muito menores do que aqueles obtidos para amostras sintetizadas pela rota 01 e conseqüentemente um diâmetro médio das partículas consideravelmente menor do que o valores observado anteriormente. A partir da análise das imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão foram identificadas partículas com diâmetro médio inferior a 10 nm, portanto coerentes com os resultados do DRX.

Tabela 7. Parâmetros de síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

Amostra	Solução alcalina	Parâmetro avaliado		Propriedade	
		Velocidade de agitação (rpm)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Diâmetro médio (nm)	Cristalinidade (%)
Mag-05	KOH	600	80	15,1	67
Mag-06	NH_4OH	600	80	13,7	64

Fonte: elaborado pelo próprio autor

A literatura de referência indica que a razão estequiométrica dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} presentes na solução influencia diretamente a formação das nanopartículas de magnetita. De acordo com Ferreira (2009) e Harris (2002) são necessários 2 mol de íons Fe^{3+} para cada mol de íon Fe^{2+} . As amostras Mag-05 e Mag-06 foram preparadas a partir de uma solução contendo íons Fe^{3+} e Fe^{2+} na razão de 2 (0,015

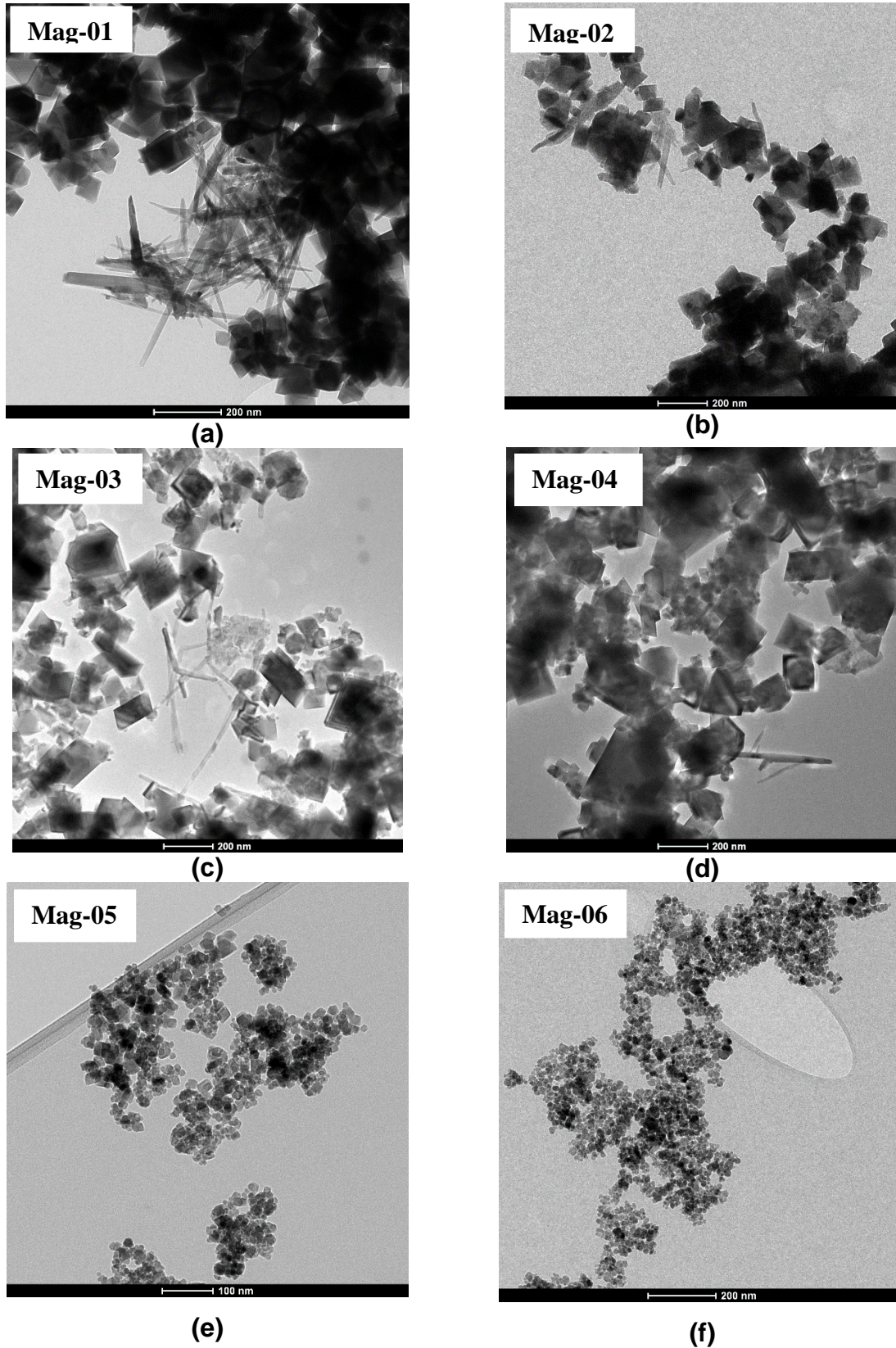
mol de íons Fe^{2+} e 0,03 mol de íons Fe^{3+}) e resultaram apenas em partículas de magnetita como pode ser comprovado pelas imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão.

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das nanopartículas de magnetita sintetizadas foram observadas na Microscopia Eletrônica de Transmissão e as imagens das seis amostras obtidas são apresentadas na Figuras 23.

Como podemos observar, as imagens da Figura 23 evidenciam as diferenças na morfologia, distribuição granulométrica e fases presentes nas duas rotas de síntese utilizadas: (a) co-precipitação de íons Fe^{2+} e (b) co-precipitação de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. As imagens Figura 23a., Figura 23b., Figura 23c., e Figura 23d., indicam que as amostras obtidas a partir da rota 01 apresentam uma distribuição granulométrica mais ampla e presença de uma outra fase. Já as amostras obtidas a partir da rota 02 apresentam partículas de tamanho muito menores, possuem uma distribuição granulométrica mais uniforme e a presença de magnetita como uma única fase.

Figura 23 – Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras de magnetita obtidas pela rota A: (a) Mag-01, (b) Mag-02, (c) Mag-03 e (d) Mag-04 e amostras obtidas pela rota B: (e) Mag-05 e (f) Mag-06.

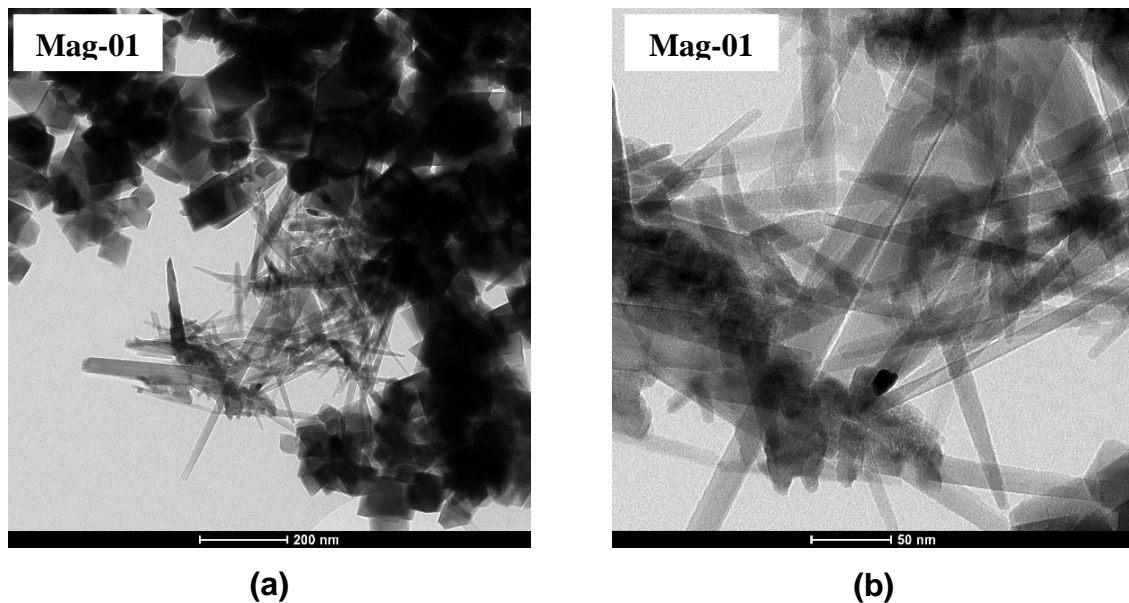


A análise das imagens da Figura 23 permite a identificação de partículas com morfologias distintas evidenciando a presença de duas fases nas amostras Ma-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04. Podemos perceber que a fase predominante é formada por partículas com geometria cúbica e octaédrica característica da magnetita e uma pequena quantidade de partículas semelhante a pequenas agulhas características da goetita corroborando os resultados da Espectroscopia Raman discutidos no item anterior. As imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão permitiram a identificação das duas fases e apresentaram resultados para a morfologia da magnetita e da goetita coerentes com aqueles descritos por Schwertmann e Cornell (2008).

Os resultados obtidos pela difração de raios X identificaram unicamente os picos característicos da magnetita. O resultado do DRX pode ser justificado pelo baixo teor de goetita na amostra. Enquanto a difração de raios X permite a determinação do diâmetro médio do cristalito a Microscopia de Transmissão permite a análise da morfologia e determinação do diâmetro individual das partículas. A análise das imagens da TEM mostrou que as amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04 apresentam uma morfologia cúbica-octaédrica e distribuição granulométrica mais ampla já as amostras Mag-05 e Mag-06 uma morfologia esférica e uma distribuição granulométrica mais estreita.

A Figura 24a. apresenta uma imagem contendo os cristais característicos da magnetita presentes em maior quantidade próximos aos cristais alongados característicos da goetita e em Figura 24b. os cristais de goetita em detalhe. Estas imagens foram obtidas da amostra Mag-01, obtida pela rota 01.

Figura 24 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) morfologia dos cristais de magnetita e goetita e (b) cristais de goetita



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

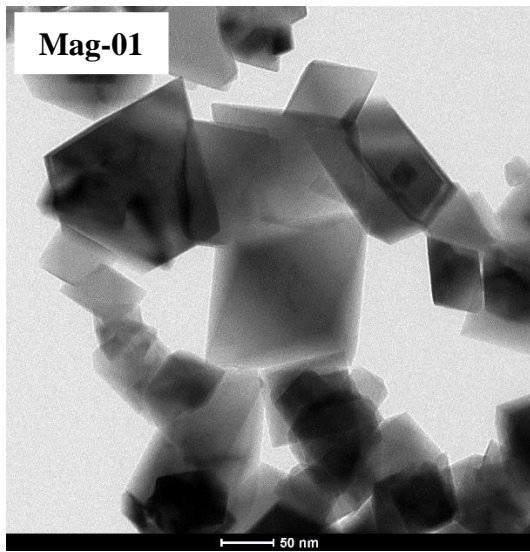
As quatro primeiras amostras consistem em aglomerados de cristais com morfologia cúbica e octaédrica (bipirâmide tetragonal ou bipirâmide quadrada) bem definidas e com uma distribuição granulométrica ampla muito semelhante aquelas obtidas por Mürbe (2007) e Salazar-Camacho (2012) .

A geometria octaédrica apresentada pelos cristais de magnetita evidenciam a presença de uma arranjo periódico e repetido de átomos ao longo do cristal evidenciando a sua estrutura cristalina.

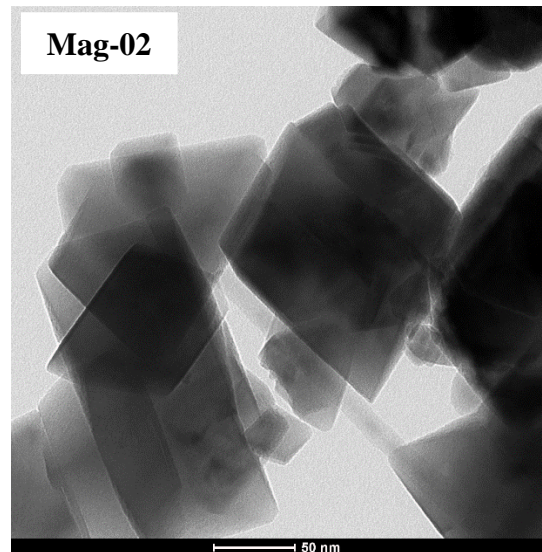
O crescimento dos cristais através da interligação das várias células unitárias segundo uma mesma orientação poderia levar a formação de um cristal maior com forma geométrica regular e faces planas muito semelhantes a morfologia dos monocristais obtidos.

A Figura 25 apresenta uma imagem detalhada dos monocristais obtidos evidenciando a morfologia octaédrica e a Figura 26 a fotografia de um monocristal de magnetita (Magnetita ID R060222) localizado em Cerro Huañaquino na Bolívia e catalogado no RRUFF DATABASE.

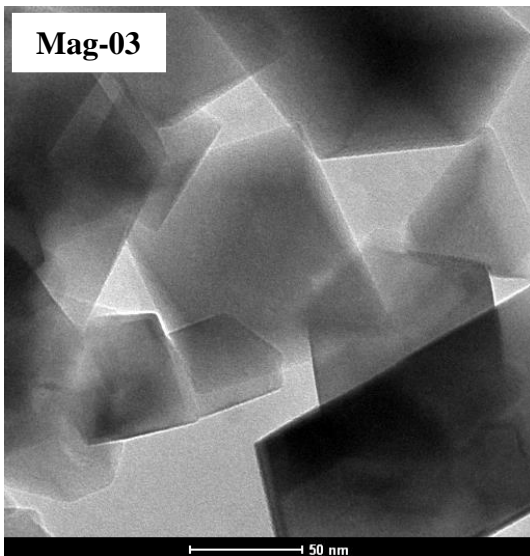
Figura 25 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) das Mag-01, (b) Mag-02, (c) Mag-03 e (d) Mag-04



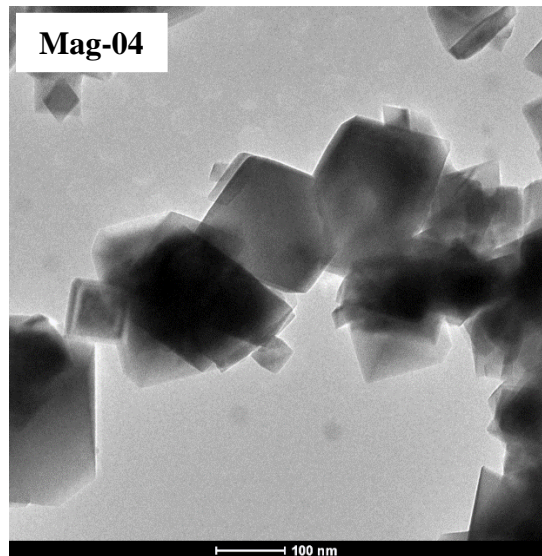
(a)



(b)



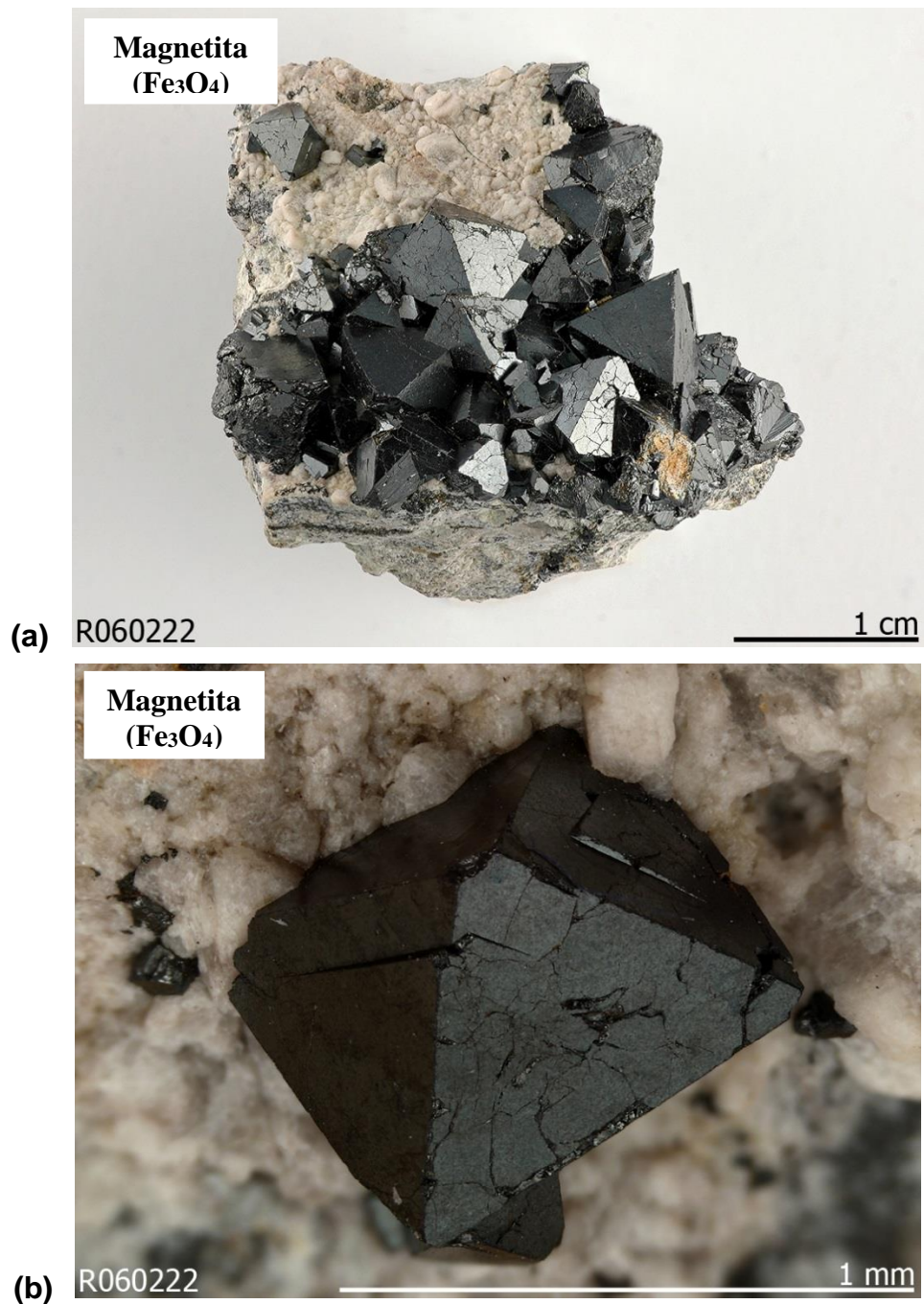
(c)



(d)

Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

Figura 26 – Fotografia do monocristal Magnetita ID R060222 localizado em Cerro Huañaquino na Bolívia e catalogado no RRUFF DATABASE

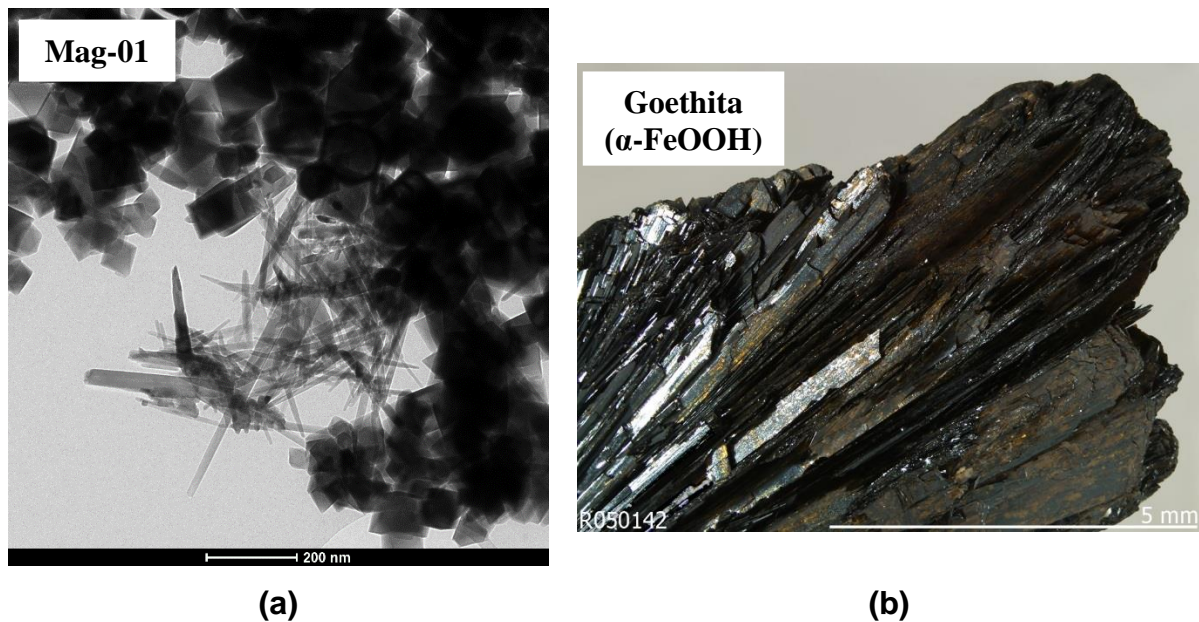


Fonte: RRUFF DATABASE.

A análise das imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão demonstram que a morfologia das partículas é coerente com aquela identificada para as Magnetitas R060191, R060222, R060656, R061111, R080025 catalogadas no RRUFF DATABASE.

A mesma comparação foi realizada também para as nanopartículas de goetita. A Figura 27 apresenta (a) uma imagem dos monocristais de goetita e (b) uma fotografia de um monocristal de goetita identificado como R050142 pelo RRUFF DATABASE e localizado em Park County no Colorado.

Figura 27 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) monocristais de goetita e (b) goetita R050142

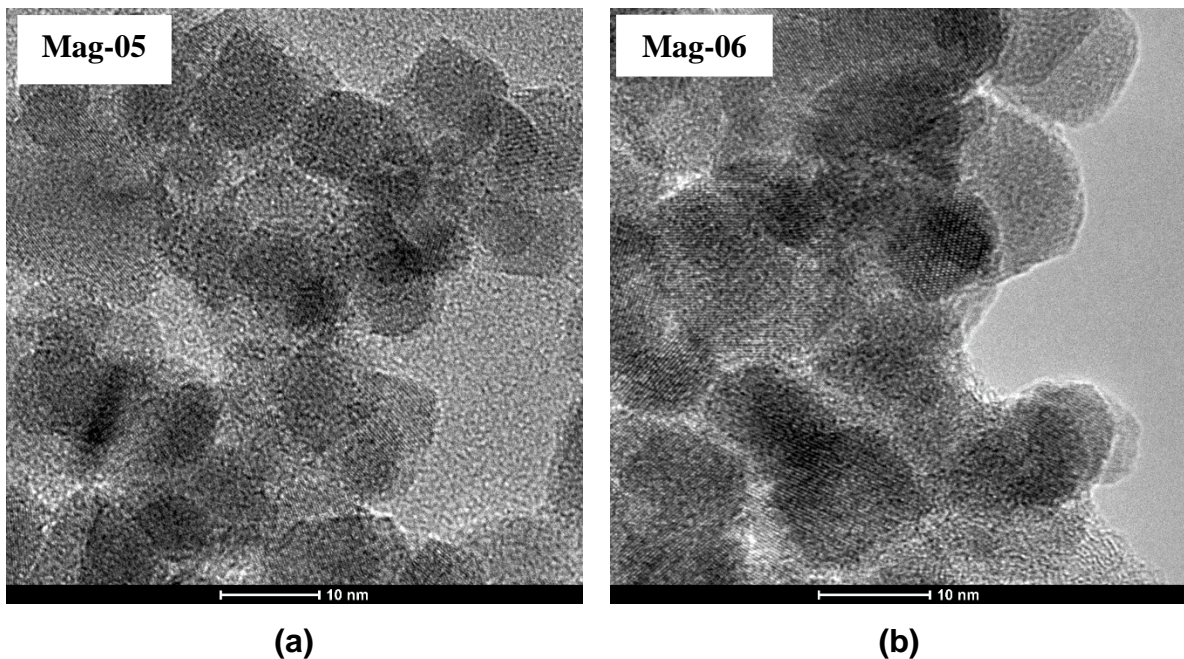


Fonte: Centro de Microscopia da UFMG; RRUFF DATABASE

As amostras Mag-05 e Mag-06 apresentaram distribuição granulométrica mais uniforme e morfologia esférica semelhante aquelas obtidas por Valenzuela (2009), Petcharoen (2012) e Jean et al (2012). Não foram identificadas alterações significativas entre as partículas das amostras 05 e 06 e por isso as imagens são representativas do comportamento das duas amostras.

As amostras 05 e 06 destacam-se muito em relação as primeiras amostras em função do tamanho muito reduzido das partículas. As imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão permitiram a identificação de partículas com diâmetro inferior a 10 nm como pode ser observado nas imagens da Figura 28.

Figura 28 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (a) Mag-05 e (b) Mag-06

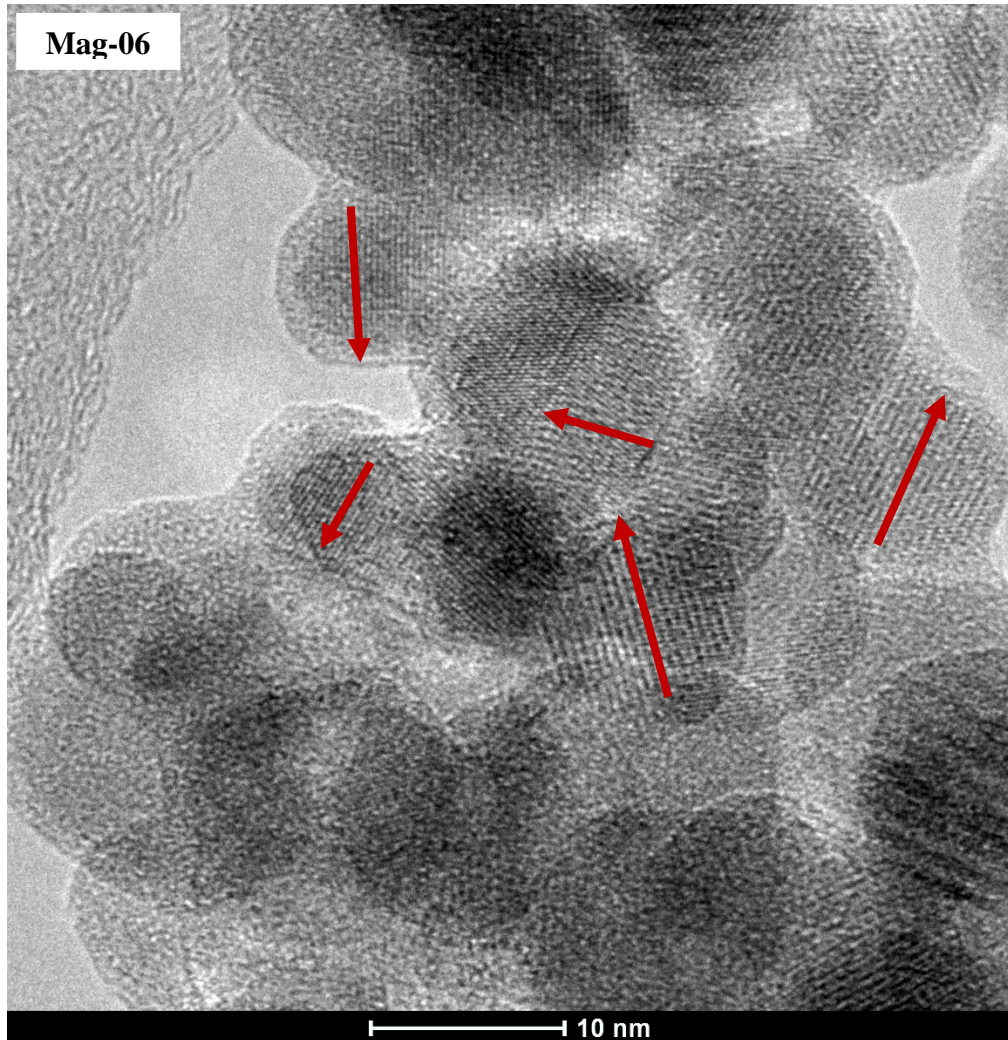


Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

Os resultados obtidos pela difração de raios X (DRX) que foram discutidos no item 6.1.1 mostraram identificação positiva para os picos característicos da magnetita e através da equação de Sherrer, foi possível calcular o diâmetro médio como sendo de 15,1 nm e 13,7 nm respectivamente. Os diâmetros obtidos pelo DRX são coerentes com as medições realizadas a partir das imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão. A diferença dos valores encontrados podem ser explicadas pelo fato de que no DRX obtemos um valor médio do cristalito enquanto que a TEM permite a avaliação individual dos cristais.

A determinação dos diâmetro médio dos cristais a partir das imagens da TEM foi possível a partir da observação dos pequenos cristais ou grãos da amostra. As diferentes orientações cristalográficas permitiram a identificação do contorno de grão e assim a delimitação individual de cada partícula. A Figura 29 evidencia a orientação cristalográfica e o contorno de grão de algumas partículas da amostra 06.

Figura 29 – Orientações cristalográficas e identificação do contorno de grão da Mag-06

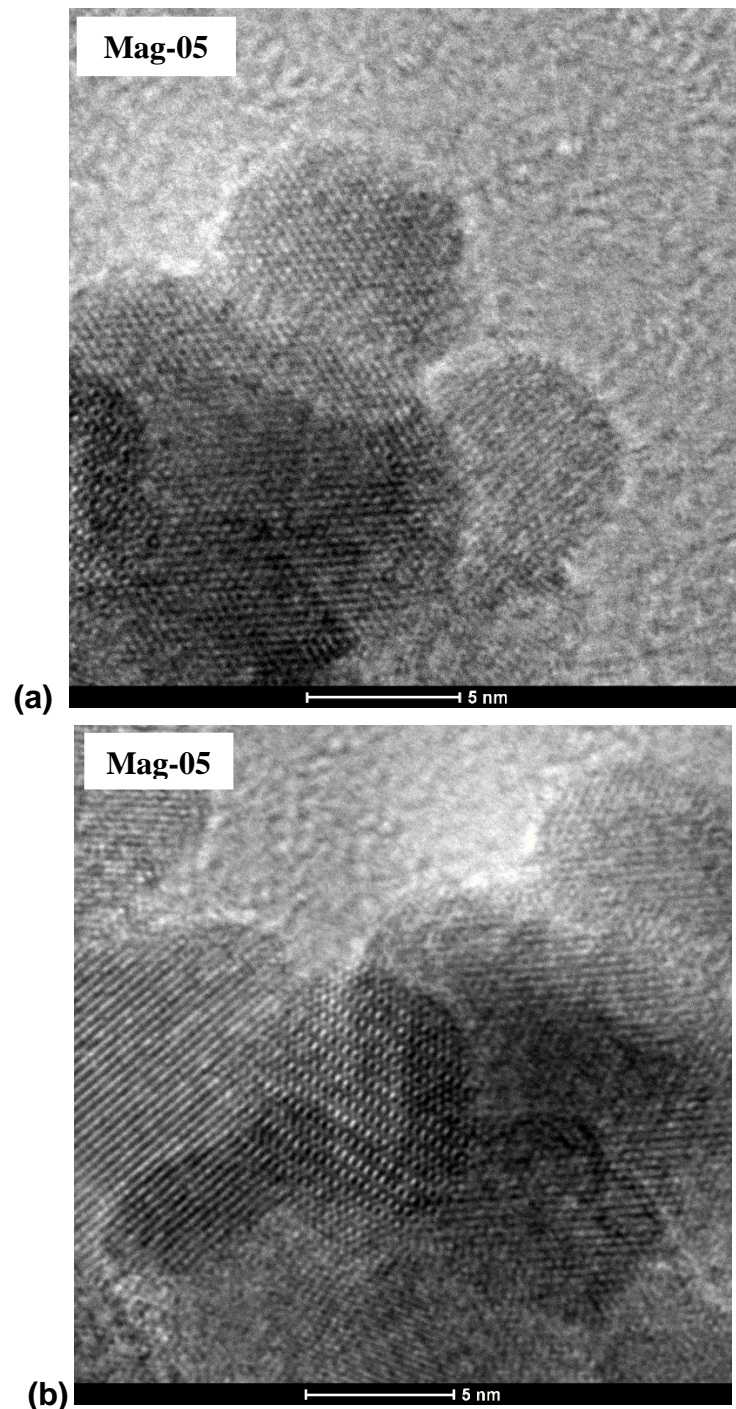


Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

Podemos perceber que os pequenos cristais se formaram em diferentes posições e por isso as orientações cristalográficas são aleatórias. O crescimento destes grãos se deu através da adição sucessiva de átomos presentes na solução à estrutura a medida que o processo de co-precipitação ocorria mas aparentemente não parece ter sido completado tendo em vista a formação de cristais com diâmetro muito reduzido. Provavelmente o tempo destinado a síntese não deve ter favorecido o crescimento dos cristais.

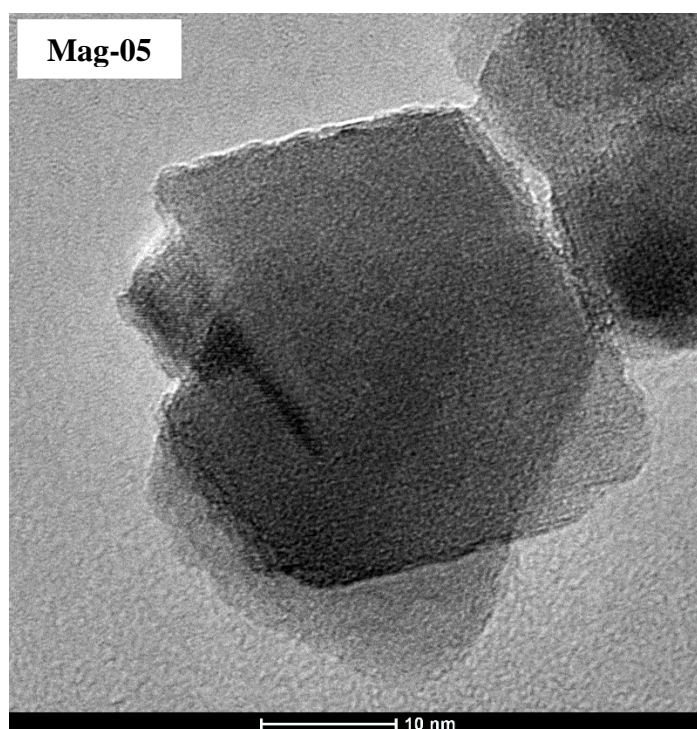
A regularidade dos planos atômicos nas partículas das amostras 05 e 06 podem ser observados nas imagens da Figura 30.

Figura 30 - Microscopia Eletrônica de Transmissão planos atômicos da amostras Mag-05



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

A Figura 31 mostra em detalhes uma partícula da amostra 05 onde a geometria regular cúbica começa a ser formada. Podemos perceber com a imagem que o crescimento do cristal favorece a formação da geometria regular com faces as planas.

Figura 31 - Microscopia Eletrônica de Transmissão Mag-05

Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

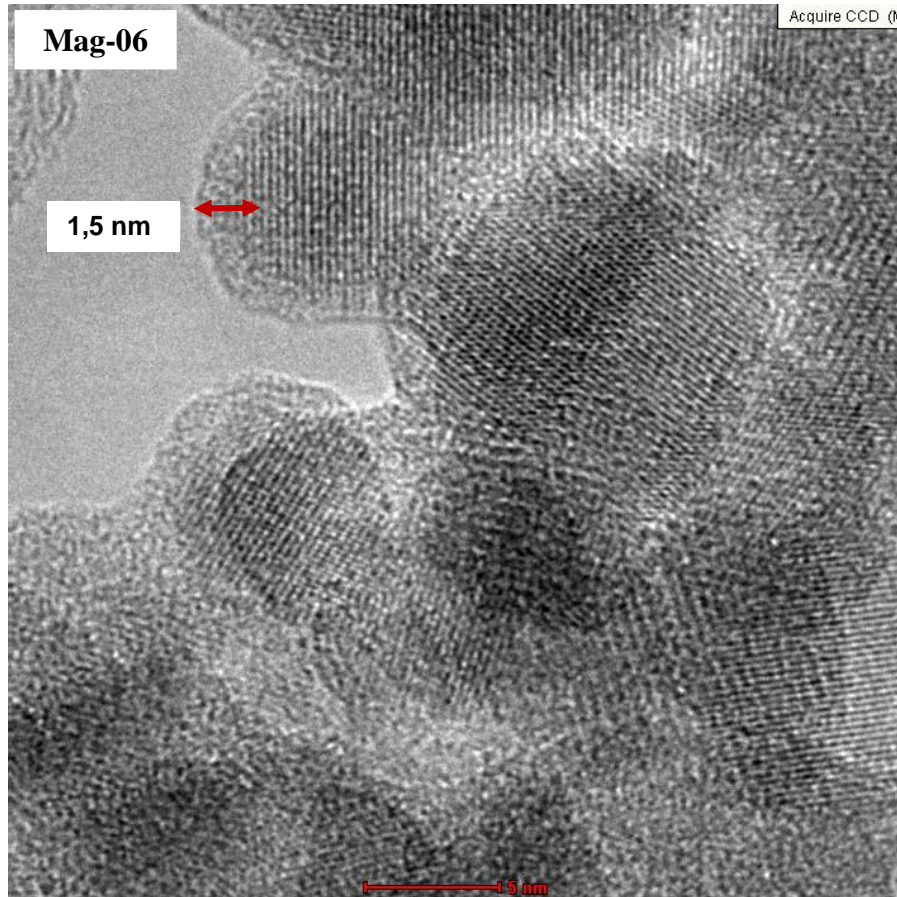
A ausência de uma geometria regular em todas as partículas das amostras 05 e 06 reflete a baixa cristalinidade o que pode ser comprovado pelos baixos valores de cristalinidade encontrados pelos resultados do DRX: 66,16% e 63,60% respectivamente.

A co-precipitação de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ permitiu que fossem obtidas partículas com diâmetro significativamente menores do que aquelas obtidas a partir da co-precipitação somente de íons Fe^{2+} . A diminuição do diâmetro das partículas está diretamente relacionada a obtenção de um material com elevada área superficial e portanto com elevada reatividade.

A reatividade elevada das amostras pode ser comprovada pelas imagens obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão e pelo comportamento do material durante as análises realizadas durante a caracterização pela Espectroscopia Raman descrito anteriormente.

A Figura 32 mostra em detalhes uma partícula da amostra 6. Na imagem podemos perceber a presença de uma camada amorfa na superfície das partículas.

Figura 32 - Microscopia Eletrônica de Transmissão Mag-06



Fonte: Centro de Microscopia da UFMG

A camada amorfa, que apresenta cerca de 1,5 nm, é provavelmente, resultado do processo de oxidação das partículas em contato com o oxigênio do ar. A camada de óxido também foi identificada na superfície das partículas da amostra 05.

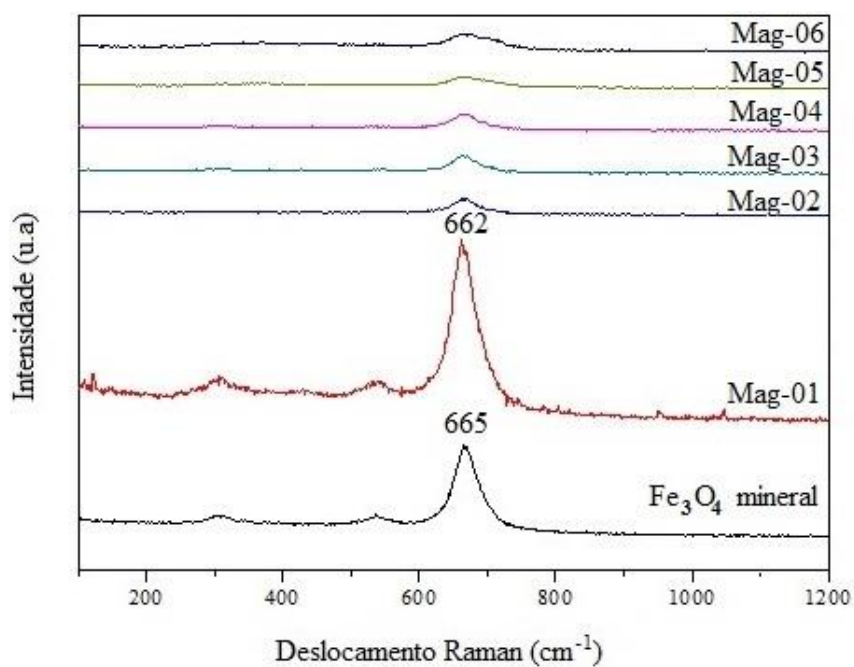
6.1.3 Espectroscopia Raman (ER)

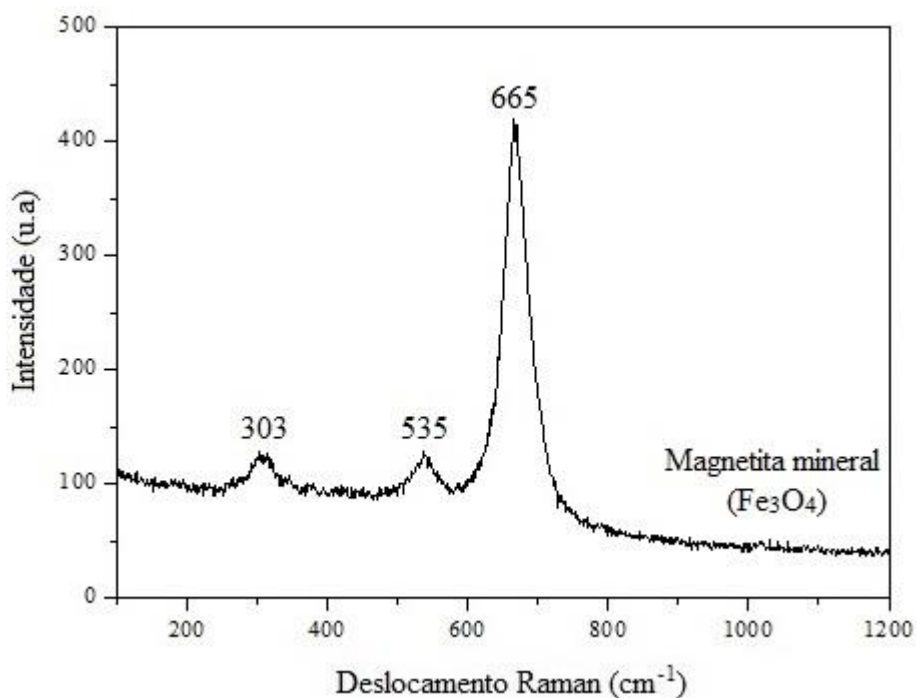
A análise Raman das amostras de magnetita sintética identificou apenas a fase magnetita nas amostras Mag-02, Mag-03 e Mag-04 e as fases magnetita e goethita na amostra Mag-01. As linhas correspondentes a magnetita não estavam muito claras no espectro Raman para as amostras Mag-05 e Mag-06. Para estas amostras verificou-se um alteração da cor durante a incidência do laser sugerindo uma instabilidade das mesmas. As imagens obtidas pela Microscopia de Transmissão confirmaram a presença das partículas de magnetita em todas as amostras.

sintetizadas e ainda permitiram a identificação de nanopartículas de goethita nas amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04 que foram obtidas a partir da co-precipitação de ions Fe^{2+} .

Os espectros Raman para as amostras de magnetita sintética e uma amostra de magnetita mineral estão representados na Figura 33. Para comparação também foi registrado em detalhes na Figura 33b. o espectro da amostra mineral de magnetita.

Figura 33 – Espectro Raman: (a) amostras de magnetita sintetizadas e (b) magnetita mineral utilizada como referência





(b)

Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o software Origin versão 8.0

Os espectros Raman das amostras de magnetita sintéticas foram comparados com o espectro de uma amostra de magnetita mineral natural utilizada como referência apresentado na Figura 35a e em detalhe na Figura 35b.

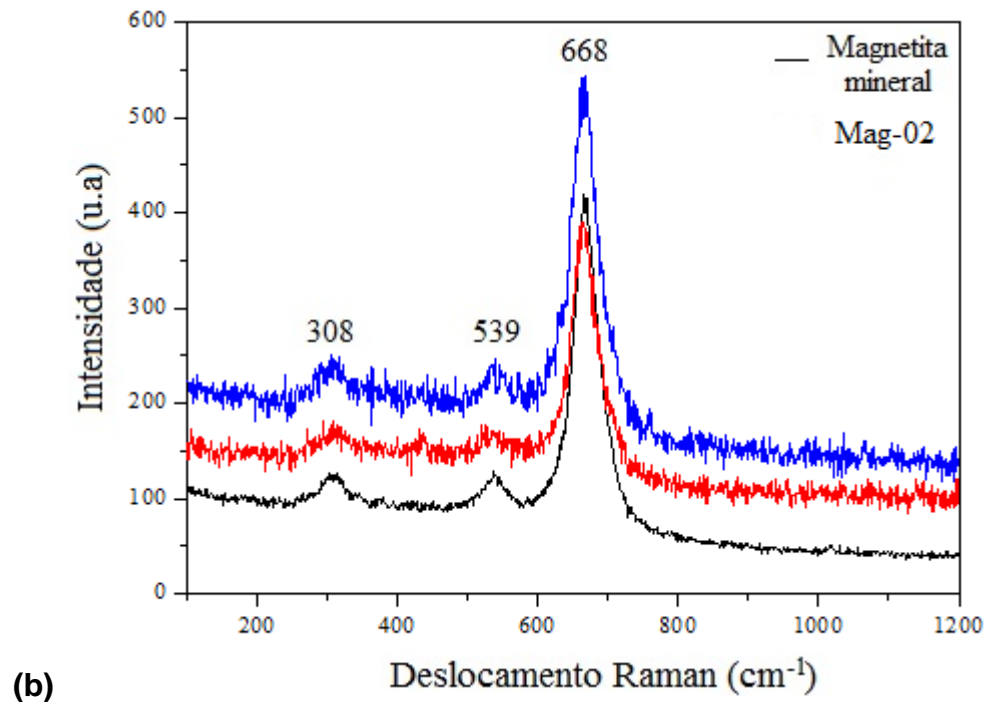
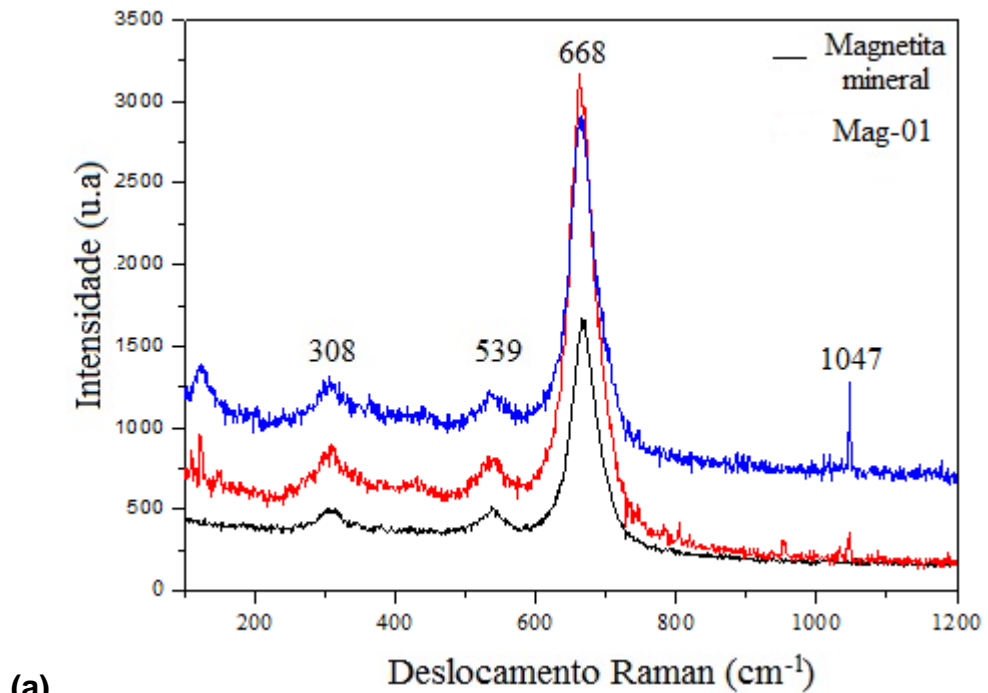
De acordo com Rodrigues (2014), Silva (2012) e com o banco de dados RRUFF DATABASE, as principais bandas do espectro Raman da magnetita estão localizadas em 660-680 cm⁻¹, 550-570 cm⁻¹ e 300-320 cm⁻¹. Analisando o espectro Raman da amostra de magnetita mineral, observa-se a presença de três picos localizados em 665, 535 e 303 cm⁻¹ que estão de acordo com a literatura de referência.

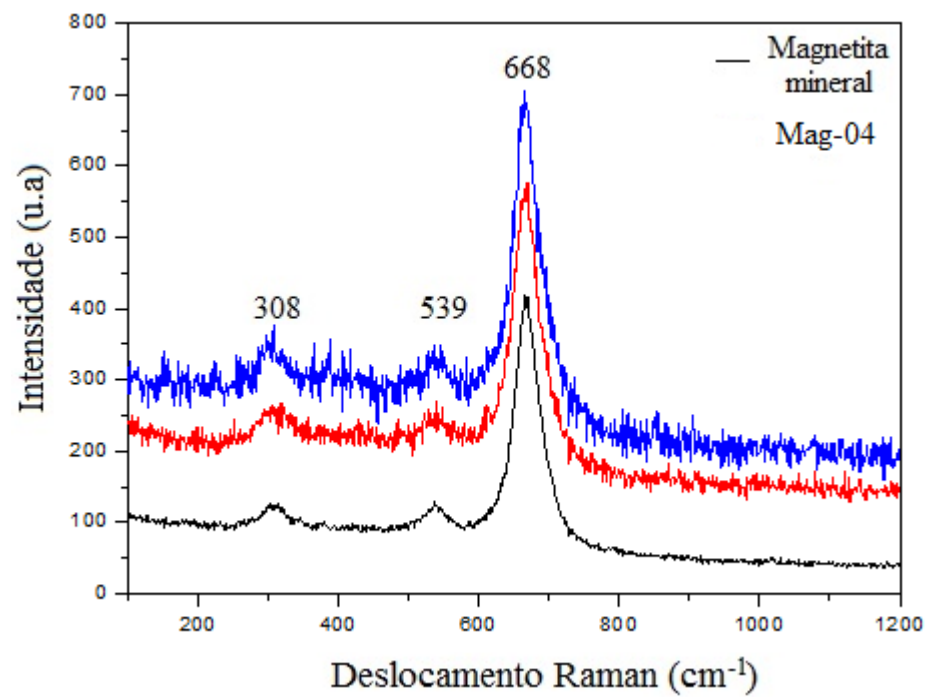
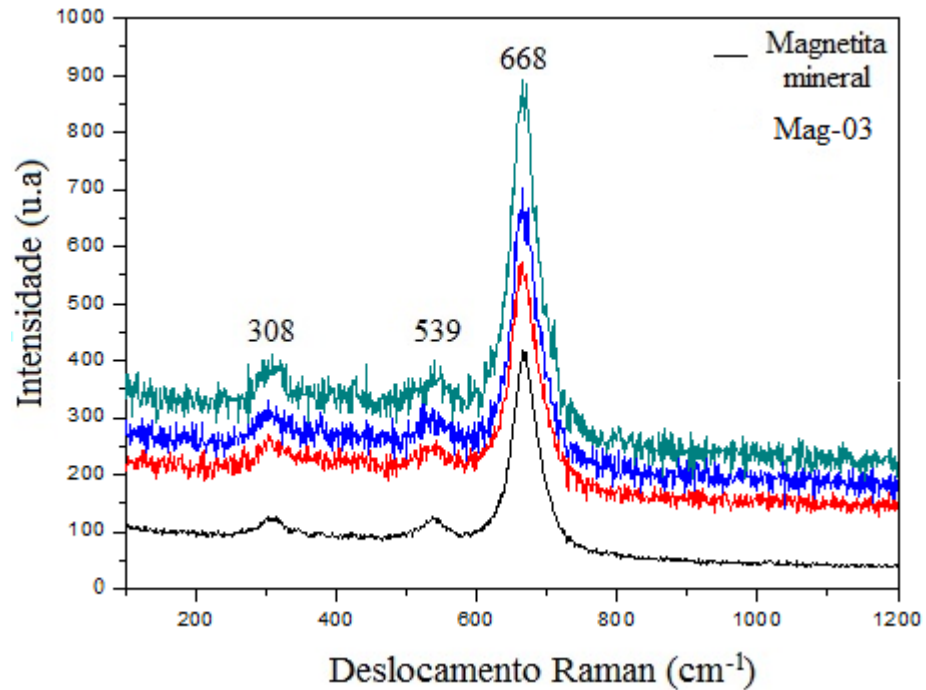
Após a análise da Figura 33a, entretanto, só é possível perceber um pico mais fino e intenso para a amostra de magnetita mineral a 665 cm⁻¹ e para a Mag-01 a 662 cm⁻¹. As demais bandas aparecem no espectro apenas como ondulações devido a diferença nas intensidades durante a realização da análise.

Entretanto, quando analisamos individualmente os espectros Raman das amostras sintéticas podemos comprovar a identificação positiva dos picos correspondes aos da magnetita mineral para as quatro primeiras amostras: Mag-01, Mag02, Mag-03 e

Mag-04. Podemos observar que a intensidade do pico para a amostra Mag-01 é cerca de 9 vezes mais intenso do que os picos observados para as demais amostras o que justifica a baixa intensidade dos picos na imagem obtida na Figura 33a. A Figura 34 mostra os espectros amostras de magnetita sintética juntamente com as amostras de magnetita sintética obtidas em diferentes pontos de cada amostra.

Figura 34 – Espectro Raman: (a) Mag-01, (b) Mag-02, (c) Mag-03 e (d) Mag-04





Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o software Origin versão 8.0

Analisando os espectros Raman da Figura 34a.,34b. 34c e 34d podemos identificar os três picos característicos da magnetita e verificamos que em todos os casos os valores são coerentes com a literatura.

A análise de Raman também foi utilizada com o objetivo de identificar outras fases do óxido de ferro que poderia ter se formado durante a síntese ou fases que poderiam ser formadas a partir da oxidação da superfície que não tenha sido

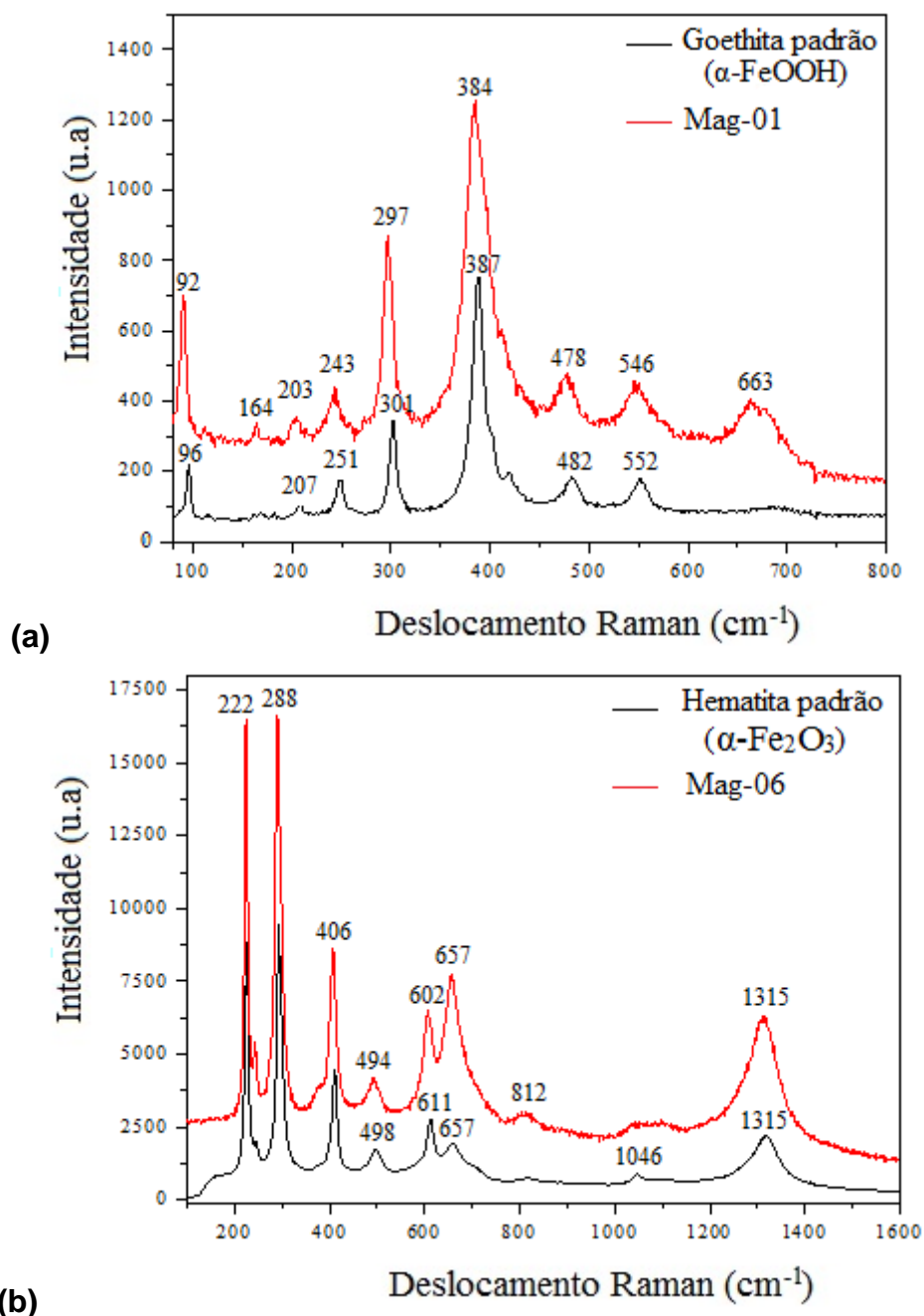
detectada através da difração de raios X porque o Fe^{2+} presente na magnetita tende a oxidar-se prontamente em presença do oxigênio do ar levando a formação de Fe^{3+} e conseqüentemente outras fases tais como a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (SALAZAR-CAMACHO et al., 2013).

A análise de Raman das amostras de magnetita sintética foram realizadas em vários pontos com o intuito de identificar a presença de outras fases. A Mag-01 foi analisada em oito pontos diferentes e em apenas um dos pontos analisados foi detectada a presença de pequena quantidade de partículas de goetita. Embora a análise das demais amostras não tenha sido identificado partículas de goetita, as imagens da Microscopia de Transmissão permitiu a identificação de regiões contendo pequena quantidade de partículas de goetita nas amostras Mag-02, Mag-03 e Mag-04.

As amostras 05 e 06 foram identificadas através da Espectroscopia Raman como magnetita mas demonstraram uma reatividade muito maior do que as amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04. Durante o posicionamento do laser para analisar as amostras observou-se a mudança de coloração o que evidencia a elevada reatividade do material.

Foram identificadas regiões contendo goetita na amostra Mag-01 e na amostra Mag-06 regiões contendo hematita. A Figura 35 apresenta os espectros de outras regiões das amostras Mag-01 e da Mag-06 com os picos característicos da goetita e da hematita respectivamente.

Figura 35 – Espectro Raman: (a) Mag-01 e (b) Mag-06



Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o software Origin versão 8.0

O espectro Raman da goethita apresenta suas principais bandas localizadas em $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, $400\text{-}420\text{ cm}^{-1}$, $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ sendo este último o pico mais fino e de maior intensidade (RRUFF DATABASE). A Figura 35a. apresenta dois picos intensos em 385 cm^{-1} e 296 cm^{-1} que estão de acordo com a literatura de referência para a goethita. Posteriormente a análise através da Microscopia Eletrônica de Transmissão comprovou a presença de partículas de goethita. Através das imagens

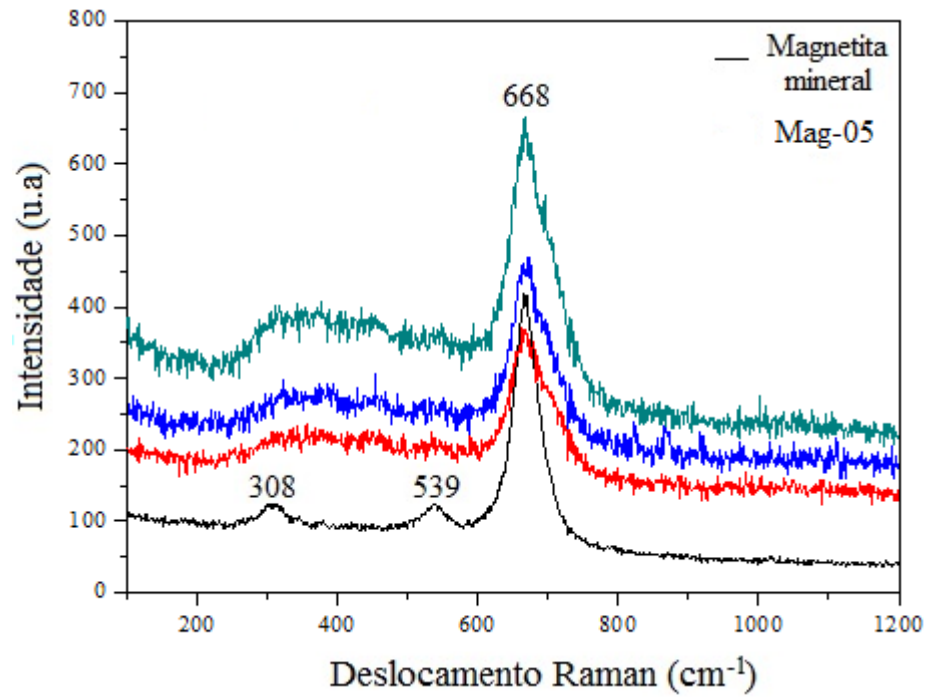
da TEM que serão apresentadas do item 6.1.4 foi possível identificar goethita nas amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04. Uma banda de menor intensidade 663 cm^{-1} pode ser identificada como característica da magnetita. A baixa intensidade desta banda confirma que na região analisada a presença de goethita é mais abundante. Várias regiões das amostras foram analisadas pelo Raman e apenas poucas partículas de goethita foram encontradas, indicando que a fase goethita é minoritária nas amostras sendo a magnetita a fase majoritária.

O espectro da hematita apresenta suas principais bandas localizadas em $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, $400\text{-}420\text{ cm}^{-1}$, $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ e $100\text{-}120\text{ cm}^{-1}$ (RRUFF DATABASE). A Fig. 35b. Apresenta dois picos intensos em 290 e 290 cm^{-1} e uma banda mais larga em 1313 cm^{-1} que comparados com as informações da literatura de referência justificam uma região da amostra contendo hematita. Entretanto durante as análises realizadas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão não foram identificadas partículas de hematita nas amostras Mag-05 e Mag-06 indicando que a magnetita pode estar presente como traços ou a magnetita tenha se formado durante a análise do Raman devido a incidência do feixe de laser que é a hipótese mais provável, uma vez que verificou-se uma mudança de cor da amostra durante a análise. A possibilidade de formação da fase hematita pode ser justificada com base no diagrama da Figura 3a que demonstra que a magnetita pode ser oxidada a maghemita e posteriormente a hematita a partir de uma transformação térmica.

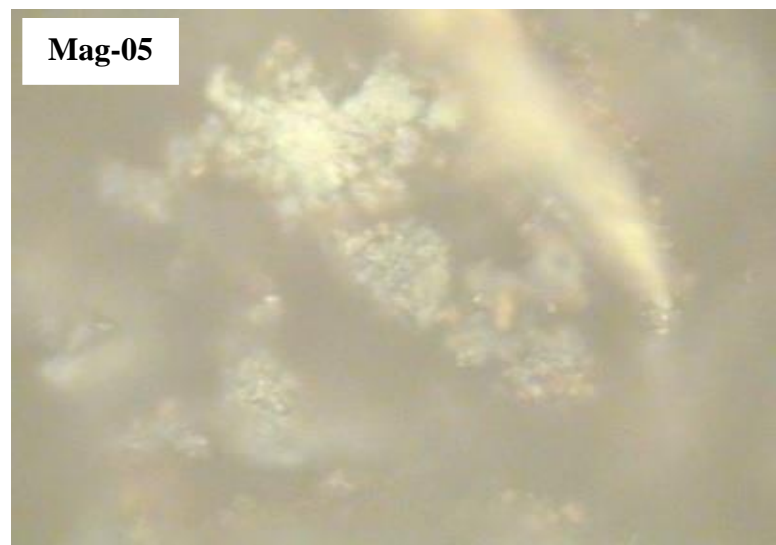
Sendo assim uma justificativa para identificação positiva de hematita na amostra é provavelmente associada a alta energia do laser utilizado na técnica que pode ter causado oxidação e desidratação da superfície da amostra durante a tentativa de identificação de magnetita resultando em picos de hematita ao longo do tempo (SALAZAR-CAMACHO et al., 2013).

Somente as amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04 apresentaram uma clara da fase magnetita. As amostras Mag-05 e Mag-06 apresentaram apenas um pico permitindo a identificação positiva para magnetita. As Figura 36 e 37 apresentam os espectros Raman das amostras 05 e 06 juntamente com as imagens obtidas em dois pontos distintos para estas amostras.

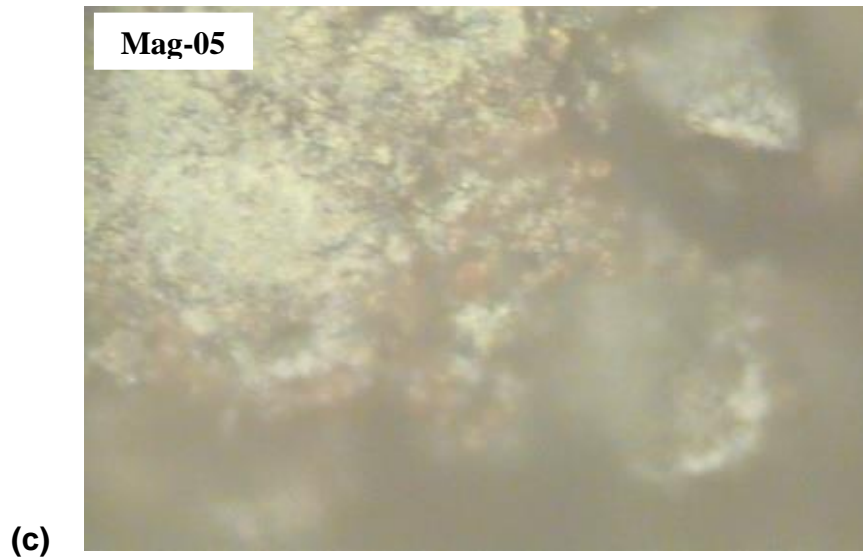
Figura 36 – Espectro Raman da Mag-05



(a)

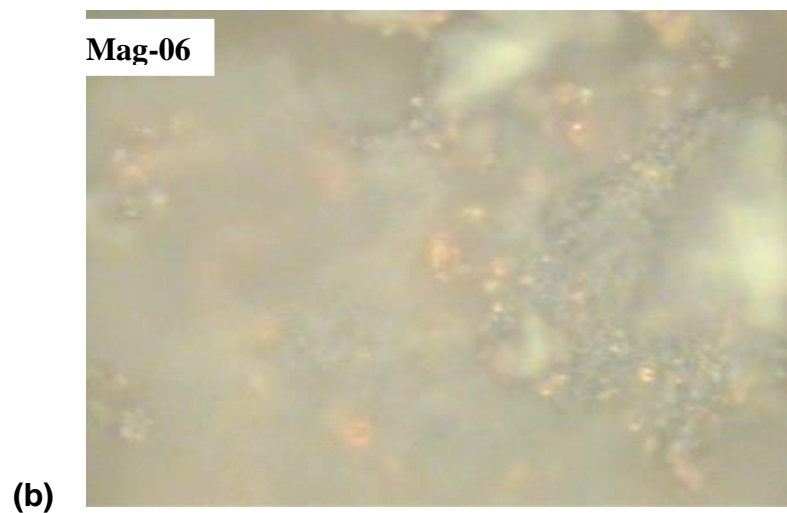
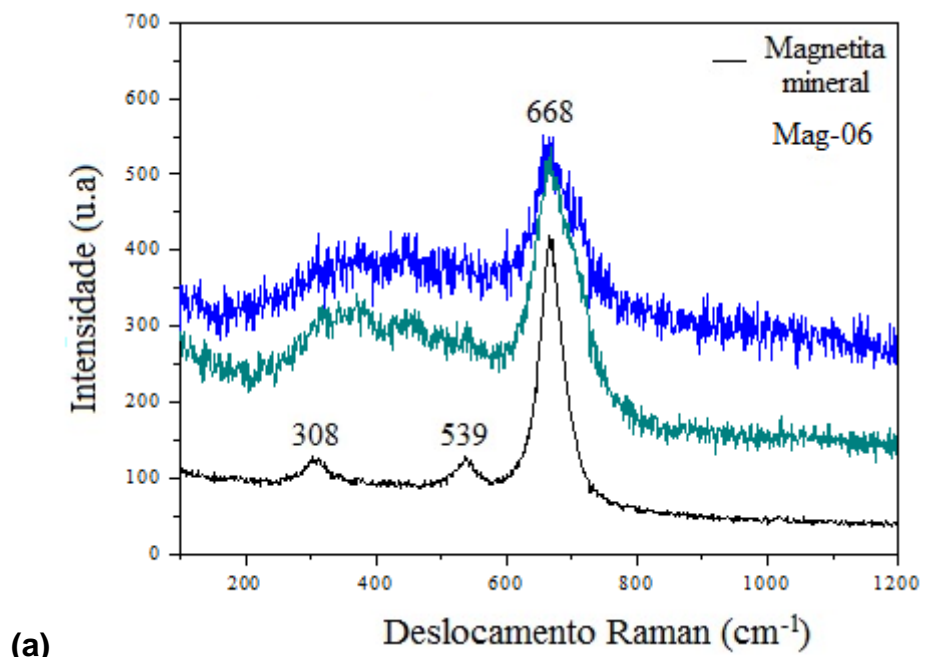


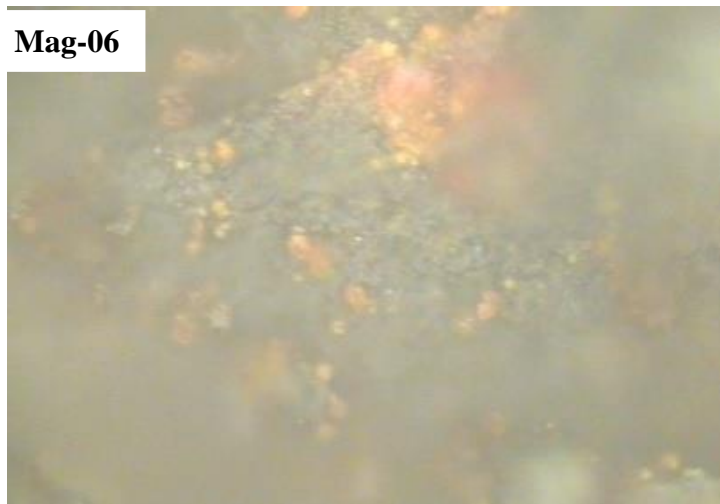
(b)



Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o software Origin versão 8.0

Figura 37 – Espectro Raman da Mag-06



Mag-06**(c)**

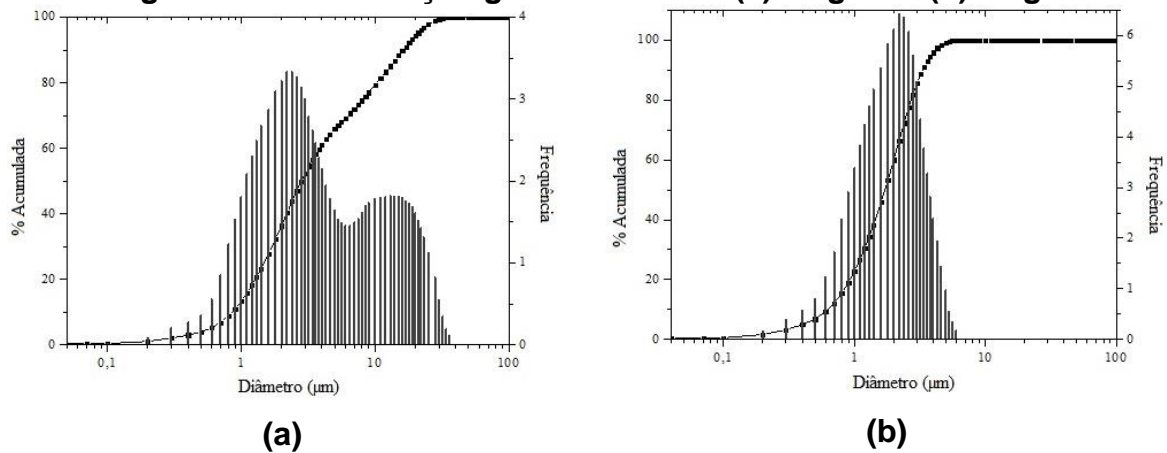
Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o software Origin versão 8.0

A identificação das amostras só foi possível com baixa potência do laser. Durante as análises a incidência do laser sobre a amostra já era suficiente para provocar a sua oxidação e promover a mudança de fase. Este comportamento da amostra é uma evidência da sua elevada reatividade.

6.1.4 Granulometria a laser

A distribuição granulométrica das nanopartículas de magnetita sintetizadas foi obtida por granulometria a laser e os resultados estão representados nas Figuras 38 e 39. Com base nos resultados apresentados na Figura 38, observa-se que a distribuição granulométrica do tamanho de partículas para a amostra Mag-01 apresentou uma dispersão das partículas, com tamanho de agregado de partículas que variam de 0,85 a 16,20 μm e um diâmetro médio de 5,85 μm no tempo de 60 segundos de ultrassom.

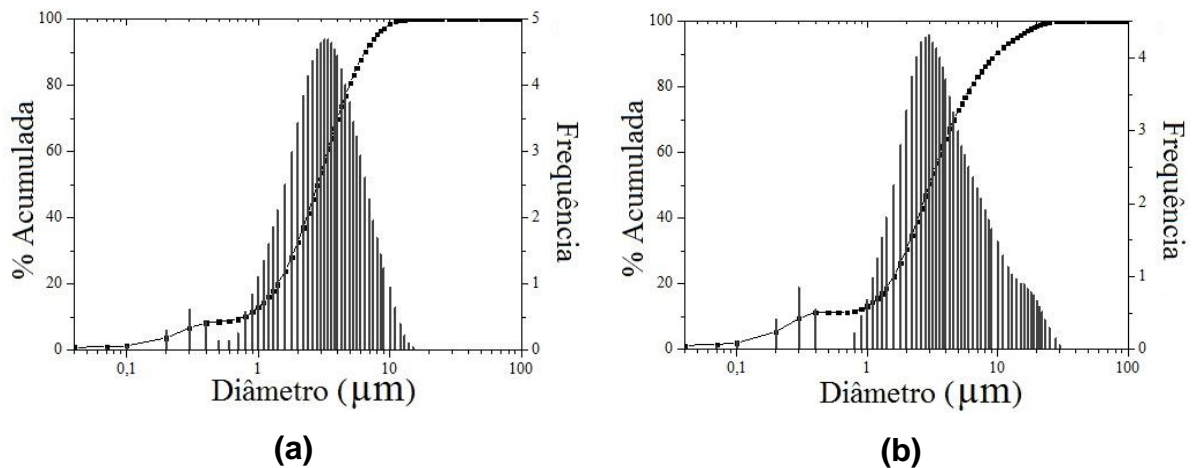
Figura 38 – Distribuição granulométrica: (a) Mag-01 e (b) Mag-02



Condição: tempo de ultrassom de 60 segundos Condição: tempo de ultrassom de 60 segundos
 Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o software Origin 8.0

A amostra Mag-02 apresentou uma dispersão das partículas, com tamanho de agregado de partículas que variam de 0,63 a 3,31 μm e um diâmetro médio de 1,86 μm no tempo de 60 segundos de ultrassom.

Figura 39 – Distribuição granulométrica: (a) Mag-03 e (b) Mag-04



Condição: tempo de ultrassom de 60 segundos Condição: tempo de ultrassom de 60 segundos
 Fonte: elaborado pelo próprio autor utilizando o software Origin 8.0

A Fig. 39 mostra os resultados para as amostras Mag-03 e Mag-04. Com os resultados apresentados podemos perceber que a Mag-03 apresentou uma dispersão das partículas, com tamanho de agregado de partículas que variam de 0,77 a 6,43 μm e um diâmetro médio de 3,28 μm no tempo de 60 segundos de ultrassom. A Mag-04 apresentou uma dispersão das partículas, com tamanho de

agregado de partículas que variam de 0,33 a 9,66 μm e um diâmetro médio de 4,32 μm no tempo de 60 segundos de ultrassom.

Na Tabela 8 estão descritos os dados estatísticos referentes as distribuições granulométricas das amostras.

Tabela 8 – Distribuição estatística da granulometria a laser

Amostras	Ultrassom (s)	Diâmetro (μm)			
		D10%	D50%	D90%	Dm
Magnetita 01	60	0,85	2,81	16,20	5,85
Magnetita 02	60	0,63	1,71	3,31	1,86
Magnetita 03	60	0,77	2,81	6,43	3,28
Magnetita 04	60	0,33	2,97	9,66	4,32

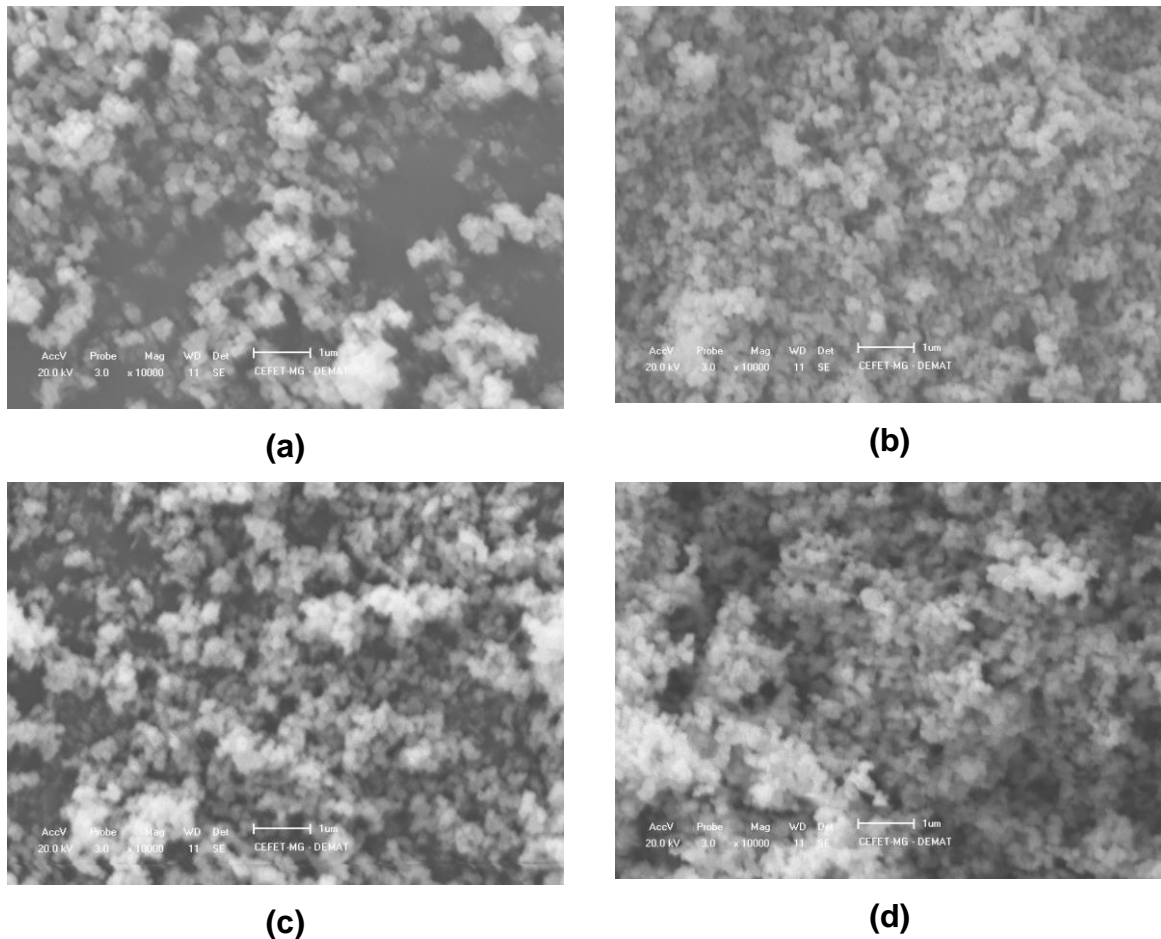
Fonte: elaborado pelo próprio autor

Sabe-se que as partículas de magnetita sintética das amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04 apresentam diâmetros nanométricos como foi calculado pela equação de Scherrer (descrito no item 6.1.1) e observado nas imagens obtidas pela Microscopia de Transmissão (descrito no item 6.1.5). Segundo Salazar-Camacho et al. (2013) as partículas magnéticas de menores têm melhores capacidades para levar a formação de agregados e por isso favorecem a formação de agregados maiores do que as partículas com maiores diâmetros. O diâmetro reduzido das nanopartículas favorece a formação de aglomerados devido a elevada área superficial e a existência de forças de atração eletromagnéticas entre as partículas. As amostras Mag-02 e Mag-04 apresentam os menores diâmetros e portanto tendem a levar a formação de mais aglomerados do que as amostras Mag-01 e Mag-03. O ultrassom promove a desagregação física dos aglomerados de partículas e aparentemente o efeito de aplicação do ultrassom para as suspensões de magnetita favoreceu consideravelmente a desagregação (RODRIGUES, 2014; SALAZAR-CAMACHO et al., 2013). A granulometria a laser para as amostras Mag-05 e Mag-06 não foi realizada.

6.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens da Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras de magnetita sintética Mag01, Mag02, Mag-03 e Mag-04 estão representadas na Figura 40.

Figura 40 – Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Mag-01, (b) Mag-02, (c) Mag-03 e (d) Mag-04



Fonte: Laboratório de Caracterização do CEFET-MG

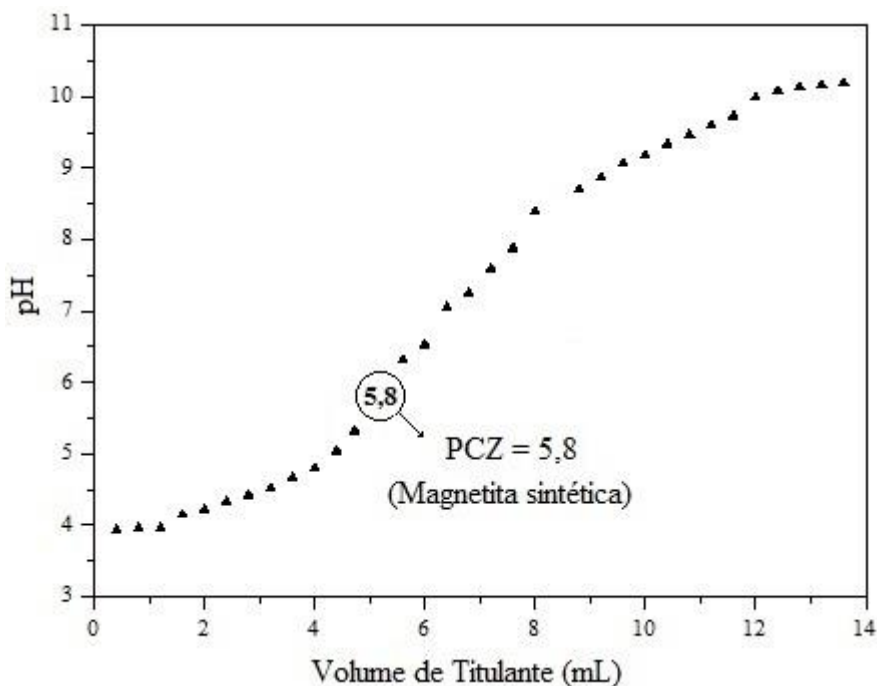
A microscopia eletrônica fornece informações detalhadas sobre a natureza física das superfícies com uma resolução muito maior do que aquelas obtidas pelo microscópio óptico. Os dois métodos que se destacam são a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Embora existam muitas similaridades entre os dois métodos o MEV pode ser considerado como a técnica que apresenta imagens sobre a morfologia externa e a TEM investiga a estrutura interna dos materiais e fornece informações detalhadas sobre a microestrutura (SKOOG, 2008)

As imagens obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04 ilustradas na Figura 40 mostram a formação de aglomerados de partículas como foi observado nos resultados apresentados pela Granulometria a Laser (Item 6.1.2). A formação dos aglomerados pode ser justificada pelo diâmetro nanométrico e a existência de forças de atração eletromagnética entre as partículas. As imagens obtidas entretanto não permitem a identificação da morfologia. Com o resultado podemos percebermos que o tamanho exato das partículas de magnetita das amostras analisadas ficou impossível de ser determinado. Pode-se notar uma diferença significativa entre as imagens obtidas pela Microscopia Eletrônica de Transmissão (Item 6.1.5)

6.1.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero da magnetita sintética Fe_3O_4 apresentado na Figura 43 foi determinado a partir da primeira derivada da curva de titulação com o objetivo de fornecer importantes informações sobre a superfície do material. A descrição detalhada da determinação do ponto de carga zero encontra-se no Apêndice A.

O ponto de carga zero é o parâmetro mais importante para descrição das propriedades decorrentes da dupla camada elétrica de interfaces sólido-líquido porque interfere diretamente em fenômenos químicos que envolvem a interação eletrostática entre partículas. Os materiais sólidos possuem cargas superficiais positivas e negativas que podem ser maiores ou menores em função das variações do pH do meio.

Figura 41 – Ponto de carga zero da magnetita sintética.

Fonte: elaborado pelo proprio autor utilizando o software Origin versão 8.0

O ponto de carga zero representado na Figura 41 encontrado para a magnetita (Mag-01) foi 5,8 favorecendo a presença de cargas positivas na superfície do material. Para valores de pH superiores a 5,8, a superfície do material torna-se negativamente carregada, favorecendo a remoção de cátions metálicos por fisissorção. O valor para o PCZ da amostra de magnetita sintética é coerente com os valores disponíveis na literatura de referência. Kosmulski (2002) determinou o ponto de carga zero da magnetita sendo próximo a 7, Pajany et al. (2011), Rodrigues (2014) encontrou o valor de 6,0 magnetita comercial. A diferença os valores apresentados segundo Rodrigues (2014) se deve ao fato do valor do ponto de carga zero ser dependente da origem da amostra, síntese do material, história, cristalinidade, temperatura e do grau de hidratação. A carga superficial líquida pode ainda sofrer influência devido a presença de impurezas, compostos aniônicos inorgânicos adsorvidos na superfície do material (CATALETTE et al.,1998; RODRIGUES, 2014).

8. CONCLUSÃO

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas de forma bem sucedida segundo uma metodologia proposta. As quatro primeiras amostras foram obtidas a partir da oxidação parcial de uma solução de Fe^{2+} em diferentes condições de temperatura (80 e 90°C) e velocidade de agitação (300 e 600rpm). Uma solução de KNO_3/KOH foi utilizada para promover a precipitação das nanopartículas.

As duas últimas amostras foram sintetizadas a partir de uma solução contendo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ e a precipitação foi realizada utilizando-se soluções de KOH e NH_4OH respectivamente. O tamanho de cristalito das amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03, Mag-04, Mag-05 e Mag-06 foi determinado pelo DRX a partir da Equação de Scherrer. Os valores encontrados foram 64,9 nm, 85,3 nm, 62,3 nm, 85,4 nm, 15,1 nm e 13,7 nm respectivamente.

O Refinamento pelo método Rietveld permitiu a quantificação das fases magnetita (96,5%) e goethita (3,5%). A análise através da Microscopia Eletrônica de Transmissão permitiu a identificação das fases magnetita e goethita, a faixa granulométrica e da morfologia das nanopartículas obtidas. As amostras Mag-01, Mag-02, Mag-03 e Mag-04 sintetizadas pela rota 01 apresentaram as fases goethita e magnetita. A morfologia cúbica-octaédrica característica das nanopartículas de magnetita foi identificada nas quatro amostras que apresentaram ainda uma distribuição granulométrica muito ampla.

As amostras Mag-05 e Mag-06 sintetizadas pela rota 02 apresentaram apenas a fase magnetita com morfologia esférica e uma distribuição granulométrica mais estreita. A Espectroscopia Raman em concordância com os resultados apresentados pela Difração de raios X e a Microscopia Eletrônica de Transmissão permitiu a identificação da fase magnetita em todas as amostras analisadas e a presença da fase goethita na amostra Mag-01.

A Microscopia Eletrônica de Varredura permitiu a obtenção de informações detalhadas sobre a natureza física da superfície das amostras sintetizadas pela rota

01. Entretanto devido ao tamanho nanométrico das partículas não foi possível a análise da morfologia dos cristais. As amostras obtidas pela rota 02 não foram analisadas no MEV por apresentarem diâmetros ainda mais reduzidos.

O ponto de carga zero foi determinado para a amostra Mag-01 apenas sendo encontrado o valor de 5,8 em concordância com os valores disponíveis na literatura para a magnetita sintética. Não foi determinado o ponto de carga zero para nenhuma das amostras obtidas pela rota 02 devido aos atrasos nos resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão. Posteriormente o valor do PCZ para as amostras da rota deverá ser determinado com objetivo de complementar o trabalho.

Os resultados não permitiram verificar a influência dos parâmetros de síntese (velocidade de agitação e temperatura) na microestrutura das nanopartículas de magnetita sintética. E desta maneira os resultados não foram conclusivos. Entretanto as análises realizadas permitiram a obtenção de resultados conclusivos em relação as rotas de síntese. A rota de síntese 01 possibilita a obtenção de nanopartículas de magnetita com elevada cristalinidade em uma ampla faixa granulométrica enquanto que a rota 02 permite a obtenção de nanopartículas com baixa cristalinidade em uma faixa granulométrica mais estreita.

9 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados do presente trabalho não permitiram correlacionar a influência dos parâmetros de síntese analisados na microestrutura das nanopartículas de magnetita. Sugere-se desenvolvimento de estudos posteriores mais amplos em relação a influência da velocidade de agitação e da temperatura com outros precursores.

A rota 02 possibilitou a obtenção de nanopartículas em uma faixa granulométrica mais estreita, porém com menor cristalinidade e maior reatividade. Estudos posteriores poderão identificar parâmetros mais apropriados para a síntese capazes de resultar em partículas com diâmetro reduzido e com maior cristalinidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCIOLY, M. G. **Adsorção do corante luganil azul por espuma de poliuretano**. 2008. 34f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Ambiental, Universidade Estadual de São Paulo, Rio Claro.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. Trad. M.A.L. Recio e L.C.M. Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BARRA, C. M et al. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, v. 23, p. 58-70, Abr. 1999.
- BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001. 105f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- CALLISTER JR, William D. Estrutura e propriedades das cerâmicas. In:_____. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: Gen LTC, 2011. cap.12, p. 302-332.
- CATALETTE, H et al. Sorption of cesium, barium and and europium on magnetite. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, 151–159. Catalette, H., Dumonceau, J., Ollar, P., 1998. Sorption of cesium, barium and and europium on magnetite. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, 151–159, 1998.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. N°357/2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 10 de Novembro de 2013.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **CONAMA** n.º 20. 1986.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. CONAMA. N°430/11. Disponível em: <http://www.mma.gov.br> Acesso em: 23 de Dezembro de 2012.
- CUNHA, Pedro D. Rodrigues; DUARTE, Antônio A. L. Sampaio. Remoção de arsênio em águas para o consumo humano. In: ENCONTRO NACIONAL DE SANEAMENTO BÁSICO, 13., 2008, Covilhã. **Anais...** Covilhã, 2008.
- GÉNIN, Jean-Marie R.; ABDELMOULA, Mustapha; RUBY, Christian; UPADHYAY, Chandan. Speciation of iron; characterisation and structure of green rusts and FeII–III oxyhydroxycarbonate fougérite. **C. R. Geoscience**. Vol 338, p.402-419, 2006.
- GÉNIN, Jean-Marie R.; RUBY, Christian; GÉHIN, Antoine; REFAIT, Philippe. Synthesis of green rusts by oxidation of Fe(OH)₂, their products of oxidation and reduction of ferric oxyhydroxides; Eh–pH Pourbaix diagrams. **C. R. Geoscience**. Vol 338, p.433-446, 2006.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S.; VASCONCELOS, W. L. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 410-414, Apr. 2009.

Ferreira, A. M., Silva, G.C., Duarte, H.A. Materiais Funcionais para proteção ambiental. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, N° 8, p. 30-38,2014.

FLORÊNCIO, R.V.S., SELMO,S.M.S. Estudo comparativo de granulometria a laser para fins da reciclagem de resíduos de construção e demolição. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Resumo...** Foz de Iguaçu: s.n, 2006.

MACÊDO, Jorge Antônio Barros. **Introdução à química ambiental:** química e meio ambiente e sociedade. 2. ed. Juiz de Fora: CRQ-MG. 2006. 1028 p.

MURANAKA, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo fenol.** 2010. 166f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, Diana Quintão Lima de. **Degradação oxidativa de compostos orgânicos em meio aquoso por via catalítica heterogênea com magnetita e goethita dopadas com nióbio.** 2011. 165 f. Dissertação (Doutor em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.

RUBIO, Jorge; TESSELE, Fabiana. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. In:_____. **Tratamentos de minérios.** 3. ed. Rio de Janeiro: CETEM/FAPERJ, 2002. cap. 16, p. 637-700.

VIEIRA, Karla Moreira. **Aplicação dos processos Oxidativos e (foto)eletroquímicos na degradação de fármacos em meio aquoso.** 2011. 175 f. Dissertação (Doutor em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2011.

LADEIRA, A. C. Q.; CIMINELLI, V. S. Adsorption and desorption of arsenic on an oxisol and its constituents. **Water Research**, v. 38, p. 2087-2094, Feb. 2004.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General structure analysis system (GSAS). **Los Alamos: National Laboratory**, 2001.

LEE, John David. **Química inorgânica não tão concisa.** 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 544 p

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E. **Powder surface área and porosity.** 3. ed. London: Chapman, 1991, 73p.

MAGALHÃES, Fabiano. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos.** 2008.

190 f. Dissertação (Doutor em Ciências – Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2008.

MAITY, S et al. A study on arsenic adsorption on polymetallic sea nodule in aqueous medium. **Water Research**, v. 39, p. 2579-2590, June. 2005

MAYO, J. T., YAVUZ, C., YEAN, S., CONG, L., SHIPLEY, H., YU, W., FALKNER, J., KAN, A., TOMSON, M., COLVIN, V. L. (2007): *The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal*, Science and Technology of Advanced Materials, 8 (1-2), 71-75.

RAJA, K.; VERMA, S.; KARMAKAR, S.; KAR, S. JEROME DAS, S.; BARTWAL, S. Synthesis and characterization of magnetite nanocrystals. **Crystal research and technology**. v.46, p.497-500, Apr. 2011

RODRIGUES, Kátia Calligaris. **Caracterização cristalina e magnética de precipitados de magnetita obtidos na preparação de ferrofluido Fe₃O₄+D₂O**. 1994. 79 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada s Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994

RUBY, Christian; AÏSSA, Rabha, GÉHIN, Antoine; CORTOT, Jérôme; ABDELMOULA, Mustapha; GÉNIN, Jean-Marie R. Green rusts synthesis by coprecipitation of Fe^{II}–Fe^{III} ions and mass-balance diagram. **C. R. Geoscience**. Vol 338, p.420-432, 2006.

SANTOS, E. V. **Adsorção de Mn(II) e Zn(II) de soluções aquosas usando perlita expandida revestida com quitosana**. 2011. 105f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SHARMA, V. K.; SOHN. M. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations and remediation. **Environment International**, v. 35, p. 743-759, Feb. 2009.

SILVA, G. C. **Mecanismo de acumulação de ferro e arsênio em biomassa vegetal fibrosa**. 2008. 107p. Dissertação (Mestrado) – Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

Silva, Gabriela C. ; Fabiana S. Almeida ; Ferreira, Angela Mello ; Virginia S. T. Ciminelli . Preparation and Application of a Magnetic Composite (Mn₃O₄/Fe₃O₄) for Removal of As(III) from Aqueous Solutions. *Materials Research* (São Carlos. Impreso), v. 15, p. 403-408, 2012.

Silva, Gabriela C. ; Almeida, Fabiana S. ; Dantas, Maria Sylvania S. ; Ferreira, Angela M. ; Ciminelli, Virginia S.T. . Raman and IR spectroscopic investigation of As adsorbed on Mn₃O₄ magnetic composites. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy* , v.100, P161-165, , 2013.

SIMON, Lilian; FRANÇOIS, Michel; REFAIT, Philippe; RENAUDIN, Guillaume; LELAURAIN Michèle, GÉNIN, Jean-Marie R. Structure of the Fe(II-III) layered double

hydroxysulphate green rust two from Rietveld analysis. **Solid State Sciences**. Vol. 5, p. 327-334, 2003.

ORTIZ, N. **Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução**. 2000. 176f. Tese (Doutorado) – Ciências na Área de Tecnologia Nuclear, Universidade de São Paulo.

TAVARES, D. S. S. **Remoção de arsênio de águas usando um bioresíduo como adsorvente**. 2010. 115f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade de Aveiro.

VACLAVIKOVA, M et al. Removal of arsenic from water streams: an overview of available techniques. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 10, p. 89-95, Feb. 2008.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de biossorventes para remediação de efluentes aquosos contaminados por íons metálicos**. 2009. 99f. Tese (Doutorado) – programa de Pós Graduação em Química, Universidade federal do Rio Grande do Sul.

ZHAO, B et al. Arsenate removal by Donnan dialysis: effects of the accompanying components. **Separation and Purification Technology**, v. 72, p. 250-255, Feb. 2010.

ZHAO, Z et al. Adsorption and heterogeneous oxidation of As(III) on ferrihydrite. **Water Research**, v. 45, p. 6496-6504, Oct. 2011.

KOSMULSKI, M., 2011. The pH-dependent surface charging and points of zero charge V.Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 353, 1–15.

PAJANY, Y. M et al. Arsenic (V) adsorption from aqueous solution onto goethite, hematite, magnetite and zero-valent iron: Effects of pH, concentration and reversibility. *Desalination*, v. 281, p. 93-99, Aug. 2011.

Apêndice A - Técnicas de caracterização

As técnicas utilizadas para a caracterização química e estrutural das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) são: Difração de Raios X (DRX), Granulometria a Laser, Ponto de Carga Zero (PCZ), Espectroscopia Raman (ER), e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Difração de Raios X (DRX)

A espectroscopia de raios X é uma técnica de caracterização baseada em medidas de absorção, emissão, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética a partir de raios constituídos por radiação eletromagnética com elevada energia e baixo comprimento de onda (CALLISTER, 2006; SKOOG et al., 2009). Constitui-se como uma das técnicas mais notórias de caracterização microestrutural de compostos cristalinos e tem vasta aplicabilidade nas engenharias, mineralogia e estudos afins. (KAHN, 2009; SILVA, 2008; ENZWEILER, 2010).

Após a incidência de um feixe de raios X sobre a superfície de um material sólido, uma parte deste feixe penetra no material e outra será dispersa como resultado de uma interação entre o vetor elétrico da radiação com os elétrons do material produzindo um espalhamento que pode então ser medido por um detector de raios X. O resultado do efeito cumulativo dos centros de espalhamento organizados no cristal é a difração do feixe. (CALLISTER, 2006; SKOOG et al., 2009).

Ao se incidir raios X sob um material, a colisão pode ser elástica, ou seja, sem perda de energia e o que ocorre é que os raios sofrerão uma mudança de direção, mas permanecerão com energia e fase similares ao momento em que foram emitidos. Essa mudança de direção é devida a interação que ocorre com os elétrons da estrutura em estudo. Esses elétrons mudam a trajetória do raio incidente e funcionam como micro centros de emissão dos raios. (KAHN, 2009; SILVA, 2008; ENZWEILER, 2010)

Se os elétrons estiverem segundo ordenamento característico de estruturas cristalinas, apresentando distâncias entre eles próximas ao comprimento de onda da

radiação incidente, as relações de fases entre os espalhamentos tornam-se periódicas. As condições para ocorrência da difração de onda em fase estão diretamente relacionadas com o caminho percorrido pelos raios X e pelo comprimento de onda e é expresso pela equação $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde n é um número inteiro que representa a ordem de difração. (KAHN,2009; SILVA,2008; ENZWEILER,2010)

A intensidade difratada depende do número de elétrons presentes no átomo e a forma que estão distribuídos ao longo do espaço. Sendo assim, a difração de raios X tem a capacidade de identificar compostos cristalinos, haja vista cada estrutura cristalina possuir as características acima citadas específicas. São, portanto, uma espécie de impressão digital de cada composto. (KAHN, 2009; SILVA, 2008; ENZWEILER,2010)

Os resultados obtidos a partir da difração de raios X são apresentados em um gráfico denominado difratograma no qual estão relacionados a intensidade de radiação medida pelo detector e o ângulo de espalhamento 2θ , que é o ângulo entre o feixe incidente e o feixe espalhado. A difração de raios X é uma técnica não destrutiva rápida e capaz de fornecer um gráfico que único para cada material analisado. (AMORIM, 2007; CALLISTER, 2006).

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem correlação com o espalhamento inelástico da luz. Quando há diferença de energia entre a luz incidente e espalhada têm-se uma relação com as propriedades vibratórias de um determinado material (SILVA, 2008).

Segundo SILVA (2008), um espectro Raman é formado com uma luz monocromática de um laser incidente sobre a amostra a ser analisada. Assim, essa luz é espalhada e dispersa por uma rede de difração em um aparelho espectrofotométrico onde é convertido em sinais elétricos. Com isso há a formação do espectro de Raman que quando são medidas as frequências lineares espalhadas sobre a amostra pode-se determinar as frequências das moléculas que a constituem.

Os espectros Raman de uma molécula consistem em uma série de picos ou bandas, cada um fornecido por frequência vibracional inerente a cada grupo químico. Em consequência, o Raman fornece a impressão digital de uma substância cuja característica molecular pode ser determinada. A obtenção dos espectros de Raman das amostras é proveniente da irradiação de uma fonte de Laser potente, monocromática na região do visível ou infravermelho próximo. A radiação espalhada é medida em cm^{-1} em um determinado ângulo com o espectrômetro apropriado. Em medidas cada cm^{-1} equivale a 30000 Megahertz, ou seja, 10000 vezes menor que a frequência da luz (RODRIGUES, 2009).

Essa técnica de espectroscopia é considerada não destrutiva e não exige que haja um prévio tratamento da amostra. Pode-se analisar amostras de soluções aquosas e também de misturas que sejam mais complexas, assim como de moléculas diatômicas. (SILVA, 2008)

De acordo com MACHADO (2011), o método de espectroscopia Raman tem sido empregado para caracterizar também estruturas de amostras carbonosas. Segundo o autor, se houver uma distorção na rede cristalina que estejam relacionados a estresse ou deformações os mesmos podem afetar o método. Uma outra possível desvantagem é com relação a átomos ou íons monoatômicos. Segundo SILVA (2008), o método não pode ser empregado quando se tratam desses tipos de amostras.

A Espectroscopia Raman tem sido aplicada em análises qualitativas e quantitativas de sistemas inorgânicos, orgânicos e biológicos, uma vez que fornecem informações potencialmente úteis com relação à composição, estrutura e estabilidade dos compostos (RODRIGUES, 2009).

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é uma técnica de caracterização que possibilita a formação da imagem do material mediante a passagem de um feixe de elétrons através da amostra. A técnica é utilizada com frequência nos estudos de discordâncias dos materiais, pois permite a visualização e análise de defeitos e fases internas dos materiais, defeitos de empilhamento e presença de partículas de

outras fases através de ampliações da ordem de 1000 a 300000X (CALLISTER, 2006; GALLETI, 2003).

O princípio de funcionamento do MET consiste no aquecimento de um filamento de tungstênio que provoca a emissão termiônica de elétrons que são acelerados em um tubo sob alto vácuo (cerca de 10^{-5} mmHg) em direção à amostra. Além de apresentarem como critério básico a estabilidade em alto vácuo, a espessura reduzida da amostra também deve ser considerada, geralmente inferior a 200nm, superfície polida e limpa dos dois lados. Durante o preparo a amostra não deve ser alterada, como por exemplo, através da deformação plástica, difusão de hidrogênio durante o polimento eletrolítico ou transformações martensíticas. O valor da espessura pode variar dependendo do material, uma vez que o feixe eletrônico deverá ser transmitido através da amostra. A análise requer o posicionamento da amostra preparada sobre um reticulado de cobre, ouro ou carbono, onde o feixe eletrônico deverá incidir e gerar a imagem na tela. O feixe eletrônico transmitido incide sobre uma tela fluorescente, um filme fotográfico ou uma câmera de vídeo, gerando a imagem da amostra (RODRIGUES, 2014).

A interação do feixe eletrônico de alta energia com a matéria provoca efeitos como radiação utilizada na espectroscopia EDS, elétrons secundários, elétrons retroespalhados e elétrons transmitidos, utilizados na formação das imagens, elétrons difratados, gerando assim, informações cristalográficas da amostra e difração de elétrons (ED). As imagens obtidas pelo MET, possibilita análises estruturais e morfológicas quanto à observação dos padrões de difração dos elétrons sendo possível avaliar as fases cristalinas, tais como monocristais, policristais e materiais amorfos. A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão possui várias aplicações em todas as áreas da ciência, por exemplo, a obtenção da imagem da superfície do material com resolução da ordem de 0,2nm, análise de defeitos, análise de nanopartículas, avaliação de filmes finos e contornos de grãos, análise de precipitação e recristalização "in situ", identificação de composição de fases, além de ser bastante difundido no estudo de materiais biológicos (RODRIGUES, 2014).

A técnica permite a visualização dos detalhes e imperfeições na microestrutura porque os contrastes da imagem são produzidos por diferenças na dispersão ou difração do feixe entre os vários elementos ou defeitos da microestrutura. Os

materiais sólidos absorvem fortemente os feixes de elétrons e por isso a preparação da amostra envolve a formação de uma folha muito fina que irá possibilitar a transmissão através da amostra de uma fração apreciável do feixe incidente.

A Microscopia Eletrônica de Transmissão permite a análise dos tamanhos e morfologia das partículas e por isso diversos autores que desenvolveram trabalhos relacionados a síntese de materiais fazem uso da técnica durante as etapas de caracterização dos compostos obtidos.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite verificar a morfologia de superfícies sólidas agrupadas ou em forma de pó, como também analisar a superfície fraturada, obtendo-se assim micro-análises qualitativas e quantitativas dos materiais (KANNING, 2013).

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas (se possuir acessório adequado) de diversas amostras. Seu mecanismo de funcionamento consiste em um feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra onde, ocorre uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados. Se na colisão do feixe com a amostra existir emissão de elétrons da amostra pode-se obter a imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando assim, a identificação de praticamente qualquer elemento presente com resolução espacial. (AOUADA, 2005)

Segundo OLIVEIRA (2010) esse bombardeamento permite que imagens de ótimas resoluções e de grande profundidade visual se comparado com o método de microscopia óptica e a microscopia eletrônica de transmissão.

A imagem formada por MEV permite analisar qualitativamente os vários tipos de microconstituintes e os defeitos existentes na amostra. A respeito de uma análise quantitativa é possível quantificar eficientemente uma estimativa de fatores tais como: área específica total por unidade de volume, e o comprimento total por

unidade de volume para o constituinte microestrutural de interesse em qualquer tipo de material (OLIVEIRA, 2010).

Granulometria a laser

A difração à laser é um método comumente utilizado para a medida dos tamanhos de partícula e distribuições de tamanho nas faixas de 0,1 até 200 μm . A técnica é muito utilizada devido a sua ampla faixa de tamanho, a sua precisão, a fácil uso e a sua adaptabilidade para amostras de diversas formas. Nesta técnica as leituras são realizadas expondo a amostra a um feixe de luz e observando-se os padrões angulares da luz espalhada pelas partículas de tamanhos diferentes. Como os padrões produzidos são bastante característicos do tamanho da partícula, uma análise matemática desses padrões de espalhamento de luz pode fornecer uma medida exata e reprodutível da distribuição de tamanho (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

A granulometria a laser consiste na teoria do espalhamento de Mie que apresenta uma solução matemática para o espalhamento de luz incidente sobre as partículas com diferentes formatos. Para a sua aplicação se faz necessário um conhecimento prévio dos índices de refração do material que está sendo analisado e do meio que ele se encontra. Nos casos de partículas são opacas e maiores que o comprimento de onda da luz, pode ser usado a aproximação de Fraunhofer. Com a utilização do laser, o ângulo de espalhamento é inversamente proporcional ao diâmetro da partícula (assume-se a forma esférica). O menor tamanho de partícula passível de detecção deve ser pelo menos duas vezes o comprimento de onda do laser (RODRIGUES, 2009).

Os materiais podem ser analisados no laser por via seca, onde o meio de dispersão é o ar, ou por via úmida, por meio de suspensões. Com a adição de agente surfactante em meio líquido, os materiais se desagregam com maior facilidade, diminuindo a tensão superficial entre as partículas. Para facilitar a separação entre as partículas no meio, utiliza-se a desaglomeração física por meio de agitação por bomba ou por ultrassom, porém há limite de tempo máximo de utilização do ultrassom, para não haver quebra de partículas que já podem estar dispersas e

novas aglutinações podem ocorrer por aumento do potencial zeta (RODRIGUES, 2009).

As aplicações da granulometria a laser incluem as medidas das distribuições do tamanho de partículas radiomarcadas, partículas de tintas usadas em fotocopiadora, fibras de zircônia, partículas de alumina, gotículas produzidas por injetores eletrônicos de combustível, crescimento de cristais, carvão em pó, cosméticos, solos, resinas, compostos farmacêuticos, catalisadores metálicos, pigmentos e cerâmicos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Ponto de Carga Zero (PCZ)

O ponto de carga zero (PCZ) é definido pelo pH no qual a carga superficial de um adsorvente é igual a zero. Neste valor de pH, a carga dos sítios ativos negativos do adsorvente igualam-se à carga dos sítios ativos positivos, resultando portanto, em um potencial nulo.

A técnica de determinação do ponto de carga zero é sustentada pela teoria a qual assume que os prótons H^+ e os grupamentos hidroxílicos OH^- constituem íons determinantes em potencial. O adsorvente em solução aquosa pode adsorver tanto íons OH^- quanto H^+ . A carga superficial de cada partícula vai depender do pH da solução. Assim, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente podem dissociar ou associar prótons da solução dependendo das propriedades do adsorvente e do pH da solução. Dessa forma, a superfície dos sítios ativos torna-se negativamente carregada quando ocorre a perda de prótons para a solução, sob condições alcalinas, ou positivamente carregada quando se associa com os prótons provenientes da solução, sob condições ácidas.

Através do ponto de carga zero é possível determinar a carga superficial de um adsorvente em um dado pH, além de fornecer informações sobre possíveis interações eletrostáticas entre o adsorvente e as espécies químicas envolvidas no processo.

Apêndice B – Valores de reflexão referentes a Fe_3O_4 (ICDD 1:19-0629) e $\alpha\text{-FeOOH}$ (ICDD 020273)

Fe_3O_4 (ICDD 1:19-0629)	$\alpha\text{-FeOOH}$ (ICDD 020273)
8,131	18,269
8,840	30,095
9,730	35,422
12,113	37,052
13,664	43,052
15,145	53,391
15,857	56,942
16,503	62,515
16,639	65,743
18,130	70,924
18,717	73,948
19,531	74,960
20,419	78,929
21,392	86,702
22,717	89,617
23,107	94,425
23,788	102,22
24,217	105,21
24,661	106,20
25,602	110,26
26,270	118,73
27,156	122,11
27,910	128,3
28,303	138,65
28,913	143,23
29,551	144,84
30,219	-
30,681	-
31,157	-
31,901	-
32,417	-
32,682	-

Fonte: elaborado pelo próprio autor