

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Campus de Araraquara**

**“PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE MAGNETITA”**

**Francisco José dos Santos**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior**

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química - Campus de Araraquara da Universidade Estadual Paulista, como requisito para obtenção do título de Doutor, no curso de pós-graduação em Química área de concentração Físico-Química

**ARARAQUARA - SP**

**-1997-**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Campus de Araraquara**

**“PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DE MAGNETITA”**

**Francisco José dos Santos**

**Orientador:**

**Prof. Dr. Miguel Jafelicci Júnior**

**ARARAQUARA - SP**

**-1997-**

# TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA

CANDIDATO : **FRANCISCO JOSÉ DOS SANTOS**

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO : **FÍSICO-QUÍMICA**

## COMISSÃO EXAMINADORA

PRESIDENTE: **Prof. Dr. MIGUEL JAFELICCI JUNIOR - (Orientador)**

Instituto de Química - UNESP - Araraquara

**Prof. Dr. LUIZ ANTONIO ANDRADE OLIVEIRA**

Instituto de Química - UNESP - Araraquara

**Prof. Dr. ASSIS VICENTE BENEDETTI**

Instituto de Química - UNESP - Araraquara

**Prof. Dr. OSWALDO LUIZ ALVES**

Instituto de Química - UNICAMP - Campinas

**Prof. Dr. HERCÍLIO RECHENBERG**

Instituto de Física - USP - São Paulo

Araraquara, 06 de Novembro de 1997.

## **DADOS CURRICULARES**

Francisco José dos Santos

### **I - Dados Pessoais**

- I.1 - Nascido a: 15 de dezembro de 1963
- I.2 - Nacionalidade: Brasileira
- I.3 - Naturalidade: Itápolis
- I.4 - Estado Civil: Solteiro
- I.5 - Filiação, Pai: Natal Joaquim dos Santos  
Mãe: Luzia do Valle Santos
- I.6 - Profissão: Químico
- I.7 - Cédula de Identidade: RG - 14.140.289
- I.8 - Inscrição no C P F: 044 036 998 39
- I.9 - Endereço: Rua Rosendo de Brito 272  
Jardim D. Pedro I - Araraquara - SP  
CEP 14802-269
- I.10 - Endereço Profissional: Rua Prof. Francisco Degni s/n  
Quitandinha - Araraquara - SP  
CEP 14801-970  
Telefone:(016) 2322022 - ramal 147 (FQ)

### **II - Formação acadêmica**

#### II.1 - Bacharel em Química

Curso de Bacharelado em Química concluído em dezembro de 1988, no Instituto de Química UNESP - Araraquara

#### II.2 - Mestre em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Físico-Química, à nível de Mestrado, concluído em abril de 1993, no Instituto de Química UNESP - Araraquara

#### II.3 - Doutorado em Química

Curso de Pós-Graduação em Química, Área de concentração: Físico-Química, concluído em 06 de novembro de 1997, no Instituto de Química UNESP - Araraquara.

**“Que fazer, quando, na própria Casa fundada para o culto da Verdade, a organização do cotidiano convida a deixar de lado o que é importante e fundamental?”**

**Milton Santos**

“TÉCNICA, ESPAÇO, TEMPO” Globalização e Meio Técnico-Científico Informacional,  
2ª edição, Ed. HUCITEC, São Paulo 1996, p. 51

**À minha família,  
Natal, Luzia, Nivaldo, Laírton, Rosely, Vítor e a pequena Larissa  
por uma convivência harmoniosa**

**À Rita,  
pelo carinho e compreensão  
durante esta fase**

**Se não houver frutos,  
valeu a beleza  
das flores,  
se não houver flores,  
valeu a sombra  
das folhas,  
se não houver folhas,  
valeu a intenção  
da semente.**

**Henfil**

## I Introdução

### I.1 Aspectos iniciais

Magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é um composto de ferro e oxigênio com propriedade ferrimagnética <sup>1, 2</sup>. Ocorre naturalmente, em geral associado com outros óxidos de metais de transição como  $\text{TiO}_2$  (titanomagnetita),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (cromomagnetita), mais raramente  $\text{MgO}$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pode-se ainda considerar também uma fase de óxido de ferro trivalente, a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemita) <sup>3</sup>. Em geral, os cristais naturais de magnetita apresentam-se com tamanho e forma diversificados representados por octaédros ou em menor frequência por rombododecaédros. Somente em condições de síntese é que são obtidos com distribuição de tamanho mais uniforme e a possibilidade de obtenção de formas diferentes da habitual <sup>4, 5</sup>. Devido ao fato deste composto ocorrer naturalmente, referências do mesmo remontam ao berço da civilização, na Ásia Menor. Magnetita, também conhecida com *Lodestone* tem seu descobrimento provavelmente na região da Magnésia a cerca de 3500 anos. A pedra foi chamada de *lápiz magnês* que significa pedra da Magnésia. Desta forma, *Magneto* e *Magnetismo* podem ser termos derivados da palavra Magnésia. Quanto ao conhecimento da interação entre magnetita e ferro, Thales de Mileto menciona que esta interação já era conhecida antes de 600 aC <sup>6</sup>.

A bússola, que provavelmente orientou C. Colombo na rota para o Novo Mundo, já era conhecida pelos chineses, que empregavam como um instrumento constituído de uma colher de magnetita que movimentava-se sobre uma bandeja quadrada de bronze, para indicar a direção na qual poderiam edificar construções e enterrar os mortos, por volta de 2600 aC. Portanto, pode se dizer que o magnetismo é propriedade conhecida pelo homem desde os primórdios da civilização.

A utilização de magnetos como a magnetita ou outros compostos contendo ferro, devido à qualidade de suas propriedades magnéticas e também ao seu baixo custo, possibilitou gerar eletricidade em larga escala desde 1886, data na qual a Westinghouse Electric Company construiu a primeira estação geradora comercial de eletricidade (corrente alternada) em Búfalo (NY)<sup>6</sup>.

Materiais magnéticos desempenham atualmente funções vitais e ilimitadas, em utilizações cotidianas, na indústria eletro-eletrônica, comunicações, computadores, audiovisual, dentre muitas outras aplicações. Os compostos magnéticos para aplicações tecnológicas, como magnetita, são todos sintéticos, ou quando na forma de minérios, passam por refinamentos que os tornam mais adequados para serem processados. Os requisitos necessários à estas aplicações requerem qualidades como pureza de fase, forma e distribuição de tamanho de partícula controladas, para o desempenho eficaz da propriedade magnética ou como pigmento negro <sup>7</sup>.

O processo de extração mineral é utilizado devido à grande demanda de compostos e aplicações que não requeiram elevado grau de pureza, estreita uniformidade de tamanho e forma de partícula dentre outras qualidades.

No caso da magnetita, quando utilizada como pigmento negro, pode ser extraída diretamente como mineral e processada para ser utilizada como tal ou derivada de outros óxidos de ferro naturais por processo via reação no estado sólido como fusão e reação de redução/oxidação <sup>8</sup>.

Excetuando as fontes de origem mineral, na qual o processo de obtenção de óxidos de ferro consiste na extração do minério bruto e posterior refinamento, magnetita também pode ser preparada por via úmida, ou seja, via reação de precipitação a partir soluções de seus precursores.

À medida que a qualidade do produto final, em termos de características como pureza, composição, distribuição de tamanho e forma das partículas, é cada vez mais específica, necessita-se de metodologias preparativas de materiais com melhor confiabilidade de propriedades. As metodologias de preparação utilizam precursores cada vez mais puros e reações mais específicas que resultam em produtos com as características cada vez mais adequadas.

Especificamente, óxidos de ferro magnéticos como maghemita e magnetita foram, e ainda são, importantes científica e tecnologicamente em estudos e aplicações que envolvem a propriedade magnética <sup>9</sup>. Cientificamente, além de suas propriedades como composto ferrimagnético, a magnetita apresenta uma das mais importantes transições da física do estado sólido, denominada transição de Verwey <sup>10, 11, 12</sup>.

Tecnologicamente, como meio de sensores e registro magnético de informações, tem alavancado setores industriais básicos como eletro-eletrônicos e setores mais específicos e recentes como a fabricação de fluidos magnéticos, ainda em franco desenvolvimento, e de fluidos magnéticos transparentes <sup>13, 14, 15, 16, 17, 18</sup>

## **I.2 Processos de obtenção de magnetita**

Métodos de preparação de magnetita ou maghemita podem envolver reações no estado sólido ou reações por via úmida como a reação de precipitação <sup>9</sup>, reações no estado sólido, como por exemplo a formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por decomposição térmica de sais inorgânicos de ferro(II) e ferro(III) ou precursores orgânicos como oxalato de ferro(II). Comercialmente, estes dois compostos são obtidos a partir da desidratação de oxihidróxido de ferro ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) resultando na formação de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), que reduzida produz magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) é obtida pela oxidação da magnetita <sup>19</sup>, que é o composto mais utilizado nas últimas décadas como meio para registro magnético, devido à combinação ideal de parâmetros como magnetização de saturação, campo coercitivo e remanência magnética <sup>19</sup>. Estes parâmetros são fortemente influenciados pelas características como a forma e a distribuição de tamanho da partícula. Neste processo de termodecomposição, processos difusionais, natureza de atmosfera (dinâmica, estática, redutora, oxidante ou inerte), velocidades de aquecimento e resfriamento e ainda a reatividade das fases intermediárias reagentes influenciam as características do produto final.

Métodos de preparação por via úmida baseiam-se nas reações de formação de fase sólida a partir de soluções de sais de ferro inorgânicos como cloreto ferroso <sup>20, 21</sup> e sulfato ferroso <sup>22, 23</sup>. Desta forma, reação de precipitação a partir da adição de base em soluções de ferro(II) e/ou ferro(III) na proporção de 1:2 resulta na formação de magnetita. Neste caso, a natureza do meio reagente, sais e base precursores, temperatura e pressão influenciam na reação de formação de magnetita.

Um grande número de estudos e revisões, abordando a formação de hidróxidos, oxihidróxidos e óxidos de ferro (II), (II)/(III) e (III) a partir de reação de precipitação têm sido publicados, estudos estes abordando aspectos diferentes, desde produtos de

corrosão de ferro metálico, composição e qualidade de solo e pigmentos para tintas até os de registro magnético <sup>24, 25, 26, 27, 28</sup> .

Uma variedade de fases de óxidos de ferro obtidos por via úmida, utilizando reação de hidrólise de soluções de ferro(II) e posterior evolução oxidativa dos intermediários formados, tem evidenciado a dependência de uma série de fatores que determinam a formação e as propriedades físico-químicas da fase sólida final.

A hidrólise de solução de ferro(II) inicialmente resulta na formação de uma espécie solúvel  $\text{FeOH}^+$ , podendo evoluir para um sólido branco,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , que por sua vez pode permanecer estável ou oxidar-se na presença de oxigênio. A oxidação destas duas espécies pode resultar na formação de uma gama de espécies de oxihidróxidos, ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ )- $\text{FeOOH}$ , óxidos ( $\gamma$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ )- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , além de sais básicos como os sulfatos básicos de ferro <sup>29, 30, 31, 32</sup> .

Esta quantidade variada de fases sugere que sob determinadas condições experimentais, tais como a natureza do meio reacional, as naturezas e concentrações do sal de ferro, da base e do agente oxidante utilizados, pH, temperatura, envelhecimento, presença de aditivos, agitação, velocidades de adição da base e do processo oxidativo, uma fase específica pode ser obtida em detrimento das demais.

A evolução oxidativa das espécies  $\text{FeOH}^+$  ou  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  pode ser representada pelo esquema de reações:

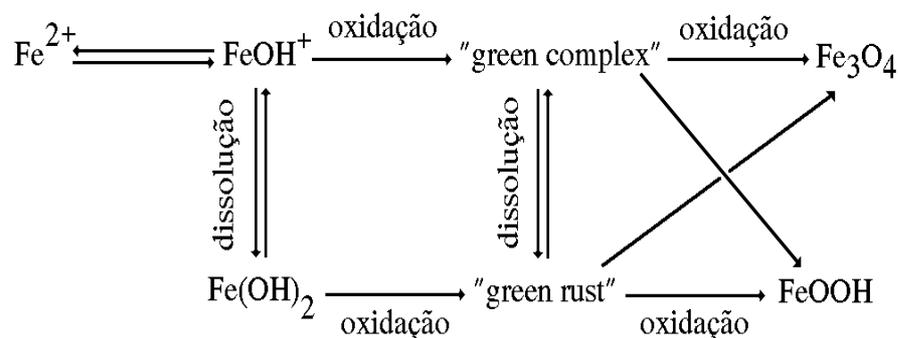


Figura 1 - Representação esquemática da evolução das fases do processo hidrolítico oxidativo de soluções de ferro(II) <sup>33</sup> .

A espécie denominada *green complex* (complexo verde) é um polícatión com razão molar  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III}) = 1/3$  <sup>33a</sup> . A composição do precipitado denominado de *green*

*rust* (ferrugem verde) depende da presença de ânions tais como  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , quando formado a partir de solução contendo cloreto denomina-se *green rust I* e quando contendo sulfato *green rust II* <sup>24, 33a</sup>.

A formação de polications complexos <sup>34</sup>, também foi sugerida pela adição de Fe(III) à soluções de ferro(II) hidrolisadas <sup>35, 36</sup>.

A evolução oxidativa da espécie *green complex* e do *green rust* em função da velocidade de oxidação resulta na formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , sob condição de velocidade de oxidação lenta ou de FeOOH, sob velocidade de oxidação rápida. A fase FeOOH pode variar desde a estrutura  $\alpha$  (goetita) até uma forma pouco comum como a  $\delta$ , passando por  $\beta$  (akaganeita) e  $\gamma$  (lépidocrocita) resultando em produtos com diferentes formas e tamanho de partículas <sup>37</sup>.

Transformação de  $\gamma$ -FeOOH a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pode ocorrer por adsorção de ferro(II) sob variadas condições de preparação <sup>38, 39, 40</sup>. Em sistemas contendo excesso de Fe(II), o regime cinético de formação de fases, tais como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\gamma$ -FeOOH e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é controlado principalmente pela velocidade de oxidação, razão molar  $\text{Fe}^{2+}/\text{OH}^-$ , temperatura e ânions presentes <sup>41, 42</sup>.

Nesses trabalhos, estudou-se os mecanismos de formação das fases citadas, de óxidos ou oxihidróxidos, bem como as relações entre as variáveis utilizadas e a fase final obtida. À medida que os mecanismos são melhor compreendidos, metodologias novas ou aperfeiçoadas podem resultar em processos de obtenção de fases de interesse e aplicações industriais. Portanto, metodologias de obtenção de partículas com forma específica <sup>5</sup>, podem ser consideradas a partir de metodologia de preparação assim predeterminada. O tamanho médio de partículas também é parâmetro de interesse, dado que a propriedade magnética pode variar em função da distribuição de tamanho de partícula.

O meio reacional, como verificado acima, é o veículo no qual os processos químicos ocorrem, e portanto, dinamizando e dirigindo a evolução do sistema de acordo com critérios de minimização de energia, frente aos estímulos projetados sob a forma de variáveis do sistema (que em última análise são condições impostas pela metodologia de preparação). O sistema irá responder cinética e termodinamicamente às condições

impostas, no caso de formação de uma determinada fase sólida, com características de forma e tamanho de partícula adequadas aos estímulos projetados<sup>43, 44, 45</sup>.

A partir destas considerações, alguns sistemas específicos como os de natureza biológica têm sido investigados, pelo fato de apresentarem condições adversas, onde óxidos de ferro como maghemita e magnetita têm sido identificados em estruturas muito particulares que são relevantes do ponto de vista científico e de aplicações tecnológicas<sup>14, 46, 47</sup>.

Foi observado que produtos de hidrólise, o quais são encontrados em sistemas naturais, podem ser relacionados com protótipos identificados em sistemas sintéticos. Numerosos tipos de minerais são formados por processos hidrolíticos tais como hematita, goetita, ferrihidrita, lépidocrocita, magnetita e maghemita, os mesmos processos são também observados em mecanismos de biomineralização de ferro. De fato, óxidos de ferro ou oxihidróxidos são encontrados em alguns tipos diferentes de organismos vivos, com funções biológicas diferentes como por exemplo, a magnetita é utilizada como sensor para orientação em bactérias magnetotácita, ou organismos maiores como enguias que utilizam a propriedade magnética para orientação com relação ao campo magnético terrestre. Recentemente magnetita e maghemita (substituída com Ti) foram encontrada no cérebro humano, com forma de partícula e estrutura semelhantes àquelas encontradas em bactérias e peixes. Outras funções biológicas como estocagem de ferro ou proteínas encontradas na Ferritin e Hemosiderin, bem como funções estruturais, foram observadas no molusco radula e em bactérias<sup>14, 46, 47</sup>.

Para propósitos de orientação, as partículas de magnetita arranjadas em cadeias de partículas nanométricas atuam como uma barra magnética que é orientada pelo campo geomagnético terrestre. Em sensores biológicos, as partículas magnéticas são requeridas para detectar a força magnética e transferir a informação para o sistema nervoso. As cadeias são constituídas, em geral, por cerca de 50 a 100 partículas com tamanho das cadeias variando de alguns nanômetros até cerca de 600 nm<sup>14, 46, 47</sup>.

O interesse em partículas magnéticas nanométricas, é de fato, a importância fundamental destas partículas, como objetos macroscópicos, manifestando efeitos

quânticos, e o interesse nestes efeitos quânticos em aplicações, a princípio, diversas como por exemplo em dispositivos que utilizam efeito magnetocalórico e magneto-ótico.

Os estudos de formação de óxidos e oxihidróxidos de ferro em outros solventes diferente de água são reduzidos ou restritos à temas específicos como reações de transferência de elétrons <sup>48</sup>, comportamento eletroquímico de ferro metálico em meio não aquoso ou soluções não aquosa de Fe(II) e Fe(III) <sup>49, 50, 51, 52</sup>.

Outro método de obtenção de magnetita em sistemas de natureza coloidal é o de microemulsão, no qual é possível não somente obter magnetita como também controlar o crescimento e variar o tamanho médio das partículas <sup>53</sup>.

Dimetilsulfóxido(dmsO) é utilizado em sistemas biológicos como crioprotetor na desnaturação de proteínas, na industria farmacêutica como um portador de drogas através da membrana celular e, devido à suas propriedades, possui características potenciais para ser utilizado como solvente hidrometalúrgico, apesar de ser relativamente caro. Dimetilsulfóxido é estável quimicamente e um solvente qualificado para solubilização de sais inorgânicos devido à elevada constante dielétrica. A utilização de dimetilsulfóxido neste contexto justifica-se pelo fato de que o sistema Fe(III)-dmsO pode ser utilizado para processos de lixiviação de metais como Au, Pd, Ag e Cu, através da redução de Fe(III)

Estudos sobre processos hidrolíticos de ferro em dmsO são restritos <sup>54, 55, 56, 57</sup> devido ao fato de que pouca informações são disponíveis acerca de seu comportamento como solvente puro ou em misturas com outros solventes como a água, e das interações de dmsO com a fase sólida.

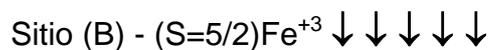
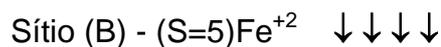
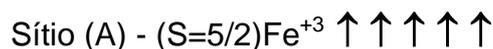
O sistema dmsO-água forma misturas em todas as proporções e devido às características de cada solvente, como constante dielétrica e polaridade, as misturas dmsO-água apresentam propriedades particulares tais como entalpia de mistura, viscosidade, densidade em função da composição <sup>58, 59, 60, 61, 62</sup>.

A utilização de dmsO e misturas dmsO-água como meio reacional na formação de óxido de ferro magnético como magnetita, utilizando processo hidrolítico oxidativo, constitui-se em um meio original de obtenção de magnetita coloidal.

### I.3 Estrutura cristalina da magnetita

Magnetita cristaliza-se em uma estrutura tipo espinélio inverso,  $AB_2O_4$ , onde os íons  $O^{2-}$  formam um arranjo cúbico denso de face centrada, gerando dois tipos de interstícios, 4-f e 6-f, o primeiro tetraédrico (A) formado por quatro íons oxigênio e o segundo octaédrico (B) formado por seis íons oxigênio<sup>63</sup>. Nos interstícios tetraédricos (A) posicionam-se os íons de  $Fe^{+3}$  e nos interstícios octaédricos (B) posicionam-se iguais números de íons  $Fe^{+3}$  e  $Fe^{+2}$ , esta disposição resulta em 24 átomos, 16 íons  $Fe^{+3}$  e 8 íons  $Fe^{+2}$ , por fórmula mínima,  $\{(8Fe^{+3})_A[(8Fe^{+2})(8Fe^{+3})]_BO_{32}\}$ , arranjos em uma célula unitária composta por 8 fórmulas mínimas.

O átomo de ferro possui estrutura eletrônica:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$  ou  $[Ar]3d^64s^2$ , enquanto os íons  $Fe^{+2}$   $[Ar]3d^6$  e  $Fe^{+3}$   $[Ar]3d^5$ . Estas configurações conferem para íon  $Fe^{+2}$  4 elétrons desemparelhados e para o íon  $Fe^{+3}$  5 elétrons desemparelhados. Como a célula unitária da estrutura espinélio inverso da magnetita pode ser dividida em 8 unidades, e cada unidade possui 1 íon  $Fe^{+2}$  e 2 íons  $Fe^{+3}$ , tem-se um total de 14 elétrons desemparelhados e dispostos na estrutura cristalina entre sítios tetraédros (A) e octaédricos (B). A disposição dos íons  $Fe^{+2}$  e  $Fe^{+3}$  nos diferentes sítios cristalográficos (A) e (B) resulta em um arranjo de seus momentos magnéticos do tipo:



Esquema 1 - Orientação dos momentos magnéticos nos subretículos da magnetita

O arranjo dos momentos magnéticos dos átomos de ferro na estrutura espinélio inverso ocorre de maneira a formar subretículos com orientações dos momentos magnéticos diferentes, assim o subretículo  $Fe^{3+}$  (A) fica orientado antiparalelamente ao subretículo do  $Fe^{3+}$  (B). Como os dois subretículos são iguais, e os respectivos momentos magnéticos se cancelam, o momento magnético resultante é devido somente ao

subretículo do  $\text{Fe}^{2+}$  (B), cujo valor é de cerca de 4 magnetons de Bohr ( $\mu_B$ ) por fórmula unitária.

#### I.4 Propriedade magnética

As substâncias apresentam propriedades magnéticas em função da temperatura<sup>6</sup>. Desta forma, as substâncias podem ser classificadas em cinco grupos ou tipos diferentes de magnetismo: (1) diamagnetismo, (2) paramagnetismo, (3) ferromagnetismo, (4) ferrimagnetismo e (5) antiferromagnetismo.

A substância é diamagnética quando sob a ação de um campo magnético externo é repelida pelo mesmo. A substância é paramagnética, ferromagnética ou ferrimagnética quando é atraída pelo campo magnético externo.

Esta classificação é bastante genérica e pode ser melhorada se, como critério de classificação, for utilizado o conceito de susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) e permeabilidade magnética relativa ( $\mu$ ), que consistem da resposta magnética das substâncias quando sujeitas à ação de um campo magnético aplicado.

A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) é a razão entre a magnetização (M) e o campo magnético aplicado (H); e a permeabilidade magnética relativa ( $\mu$ ), é a razão entre a indução magnética (B) e o campo magnético aplicado (H).

$$\chi = M / H \quad (1)$$

$$\mu = B / H \quad (2)$$

Tabela 1 - Classificação das substâncias em função da susceptibilidade e permeabilidade magnéticas devido à interação com um campo magnético externo<sup>6</sup>.

Propriedade	Classificação		
	Diamagnetismo	Paramagnetismo	Ferro, Ferrimagnet.
( $\chi$ )	< 0	$\geq 0$	>> 0
( $\mu$ )	< 1	$\geq 1$	>> 1

A classificação acima baseia-se no critério da resposta magnética da substância quando é submetida à ação de um campo magnético externo. Este é um critério de quantificação da propriedade magnética. Por outro lado, um modelo de representação dos momentos de dipolos magnéticos atômicos e a estrutura magnética permite prever o comportamento magnético resultante.

Efetivamente, como mencionado acima, as substâncias são atraídas ou não pelo campo magnético externo. Nas substâncias *diamagnéticas*, os átomos não apresentam momentos de dipolo magnético permanentes e portanto, não possuem magnetização espontânea, apresentando força de repulsão ao campo magnético aplicado. A ordem de grandeza de  $\chi$  está no intervalo de  $-10^{-6}$  a  $-10^{-5}$ , e a susceptibilidade magnética é constante em função da temperatura. Não possuem temperatura crítica e nem magnetização espontânea.

Nas substâncias *paramagnéticas* os átomos possuem momentos de dipolo magnético e existe o alinhamento paralelo destes com o campo magnético aplicado, resultando na ausência de magnetização espontânea. A susceptibilidade magnética varia com a temperatura segundo:

$$\chi = C/T \quad (3),$$

onde C é a constante de Curie. A susceptibilidade varia no intervalo de  $+10^{-5}$  a  $+10^{-3}$  e não existe temperatura crítica.

Na Figura 2 abaixo estão representados os comportamentos do recíproco de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as substâncias diamagnéticas, paramagnéticas, ferromagnéticas, ferrimagnéticas e antiferromagnéticas.

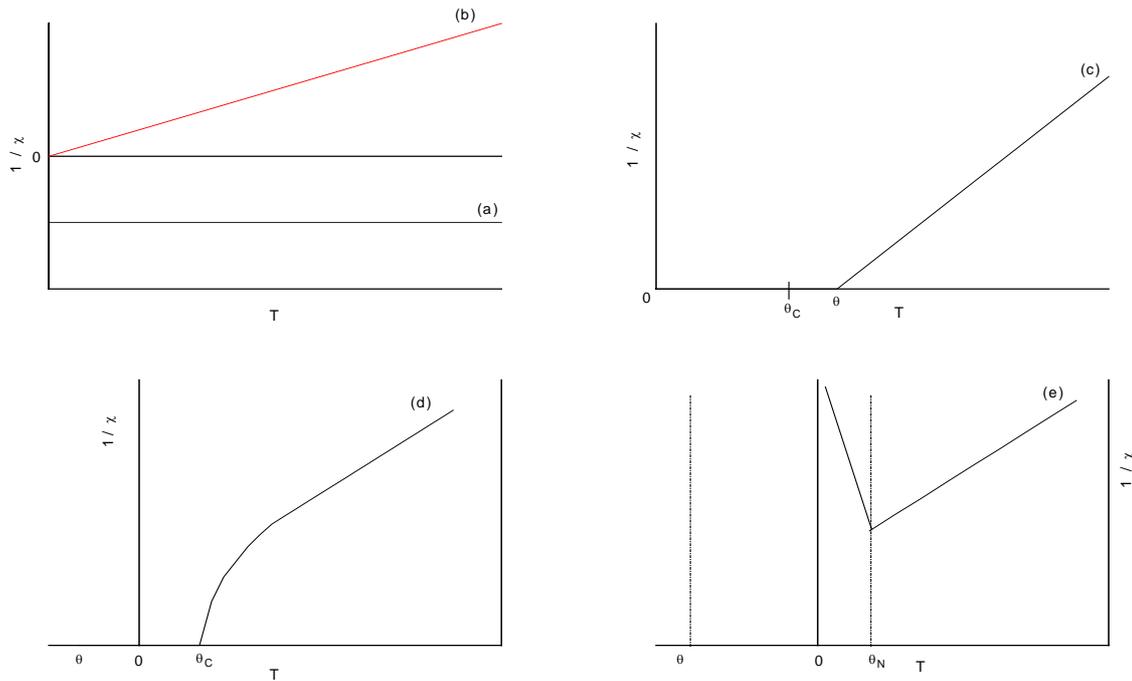


Figura 2 - Comportamento genérico do recíproco de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as substâncias: (a) diamagnéticas, (b) paramagnéticas, (c) ferromagnéticas, (d) ferrimagnéticas e (e) antiferromagnéticas.  $\theta_C$  Temperatura crítica de Curie e  $\theta_N$  Temperatura crítica de Néel.

As substâncias *ferromagnéticas* possuem momento de dipolo magnético e a interação deste produz alinhamento paralelo ( $\uparrow\uparrow$ ), com curva de magnetização dependente da temperatura. A temperatura crítica é a temperatura de Curie ( $\theta_C$ ), onde a substância passa de ferromagnética para paramagnética devido ao efeito da energia térmica. O valor da susceptibilidade magnética é grande abaixo de  $\theta_C$ . A variação da susceptibilidade magnética com a temperatura acima da  $\theta_C$  e com a temperatura característica  $\theta \approx \theta_C$  segue a lei:

$$\chi = C/(T - \theta) \tag{4}$$

Em valores de temperatura abaixo de  $\theta_C$ , o gráfico da magnetização de saturação relativa,  $M_S(T) / M_S(0)$ , em função de  $T/\theta_C$  segue o comportamento da curva universal.

As substâncias *ferrimagnéticas* possuem temperatura crítica ( $\theta_C$ ) da mesma forma que aquelas ferromagnéticas. Acima da temperatura crítica ( $\theta_C$ ) o comportamento segue a lei:

$$\chi \approx C/(T \pm \theta) \quad (5),$$

com  $\theta \neq \theta_C$ . Abaixo de  $\theta_C$  estas substâncias não obedecem a curva universal. O momento de dipolo dos átomos interagem produzindo um alinhamento do tipo antiparalelo ( $\uparrow\downarrow$ ) de grandezas desiguais.

Substâncias *antiferromagnéticas* possuem comportamento igual ao das substâncias paramagnéticas, a temperatura crítica neste caso é a temperatura de Néel,  $\theta_N$ , onde ocorre a transição do comportamento paramagnético para antiferromagnético. Acima de  $\theta_N$ ,

$$\chi = C/(T \pm \theta) \quad (6),$$

com  $\theta \neq \theta_N$  e abaixo de  $\theta_N$  a susceptibilidade magnética diminui anisotrópicamente. Nesta substância não existe magnetização espontânea. Os átomos possuem momento de dipolo magnético e as interações destes, resulta no alinhamento antiparalelo dos momentos magnéticos ( $\uparrow\downarrow$ ).

### I.5 Domínio Magnético

Magnetita é uma substância ferrimagnética como descrito acima. A existência de dois subretículos com orientação antiparalela dos momento de dipolo magnético de  $\text{Fe}^{3+}$  anulam-se resultando na predominância do momento magnético do  $\text{Fe}^{2+}$  (Esquema 1).

Os momentos de dipolo magnético em cada subretículo interagem resultando em uma configuração magnética do sólido estendido ( p. e. uma partícula). Tal configuração pode ser complexa na partícula, devido às energias dipolares tornarem-se elevadas quando um grande número de spins estão envolvidos, e então alterar consideravelmente a configuração de spins, favorecendo as interações de troca de curta distância.

Uma configuração magnetizada, em particular, como aquela utilizada para caracterizar o estado ferromagnético é extremamente dispendiosa energeticamente

porque, na escala macroscópica da partícula, a energia da configuração de dipolos magnéticos, como mostrado abaixo na Figura 3(a), pode ser reduzida dividindo-se a partícula em *domínios* de tamanho macroscópicos (Figura 3(c)), uniformemente magnetizados e com as diferentes orientações do vetor de magnetização <sup>64</sup>.

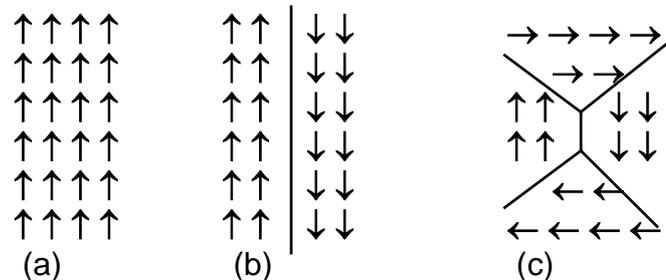


Figura 3 - Redução da energia magnética dipolar em função da configuração. (a) configuração de maior energia, estrutura de domínio único, (b) estrutura de dois domínios e (c) estrutura de quatro domínios.

Esta subdivisão em vários domínios resulta na minimização da energia de interação de troca dos dipolos magnéticos. Neste caso, deve-se considerar a interação dipolar entre os spins, esta interação é muito fraca e o acoplamento entre os vizinhos mais próximos é 1000 vezes menor do que os acoplamentos de troca. Desta forma, as interações de troca são de curto alcance (diminuem exponencialmente com a distância de separação dos spins em um isolante ferromagnético), e as interações dipolares não são de curto alcance (diminuem somente com o inverso da distância de separação ao cubo).

A forma simplista e breve com que o conceito de domínio magnético foi abordado acima, deve-se ao fato de que a teoria da origem das interações magnéticas é uma das áreas fundamentais da física do estado sólido bastante complexa.

O conceito de domínio magnético é complexo e foi primeiramente desenvolvido por Weiss no início do século (1906). No entanto, desenvolvimento posterior de modelos de domínio magnético podem ser encontrados na literatura <sup>65, 6, 66, 9, 64</sup>.

## I.6 - Superparamagnetismo

O conceito de domínio magnético abordado no item anterior justifica-se pelo fato de que a propriedade magnética é influenciada por fatores como a forma e o tamanho de

partícula. A magnetização espontânea, como uma grandeza vetorial, depende da configuração dos domínios magnéticos existentes na partícula. A magnetização resultante devida ao campo magnético aplicado externamente é resultado da configuração dos vários momentos magnéticos de cada domínio, é válida para partículas multidomínios e requer tamanho de partículas relativamente grande para acomodar esta estrutura de domínios <sup>64, 65</sup>.

Magnetita com tamanho de partícula na escala nanométrica, cerca de 10 nm, apresenta o fenômeno denominado *supermagnetismo* <sup>67 - 78</sup>. Este fenômeno está relacionado com o comportamento de momento magnético de uma molécula paramagnética isolada. O momento magnético da molécula isolada, submetida à ação de um campo magnético externo, é orientado paralelamente ao campo magnético externo. No entanto, a dinâmica do movimento de precessão do momento magnético em relação ao eixo de fácil magnetização preenche os vários ângulos de orientação (0 a 180°). Para uma partícula magnética monodomínio o fenômeno do superparamagnetismo ocorre abaixo da temperatura de Curie e é decorrente da contribuição dos momentos magnéticos das moléculas constituintes para o momento magnético resultante da partícula. Isto confere à partícula com pequena dimensão um efeito superparamagnético <sup>69</sup>.

A frequência de oscilação, ( $f$ ), do momento magnético em relação ao eixo de fácil magnetização depende da energia térmica  $k_B T$ , que é comparada com a energia anisotrópica  $E = KV$  das partículas, onde  $K$  é a constante anisotrópica magnetocristalina e  $V$  é o volume da partícula. O tempo de relaxação térmica (Néel 1948) da flutuação do momento magnético, é dado por:

$$1/\tau = f \exp(-KV / k_B T) \quad (7),$$

na qual  $\tau$  é o tempo de relaxação da flutuação do momento magnético e  $f$  é o fator de frequência da ordem de  $10^9$ . Portanto, o tamanho e a constante de anisotropia da partícula são importantes na caracterização do superparamagnetismo. A substância superparamagnética exibe a grande magnetização da substância ferromagnética, porém o vetor magnetização relaxa rapidamente como em uma substância paramagnética.

A espectroscopia Mössbauer é a técnica que pode avaliar o superparamagnetismo de partículas nanométricas de óxido de ferro. O campo hiperfino do núcleo de ferro de partículas finas depende do número de elétrons desemparelhados ao redor desse núcleo. Nas partículas de magnetita, os cátions  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  com estrutura eletrônica  $[\text{Ar}]3d^6$  e  $[\text{Ar}]3d^5$ , tem spins resultantes alinhados ao campo externo. Estes elétrons induzem um campo hiperfino no núcleo que resulta na degenerescência dos estados fundamental e excitados, característica dos dois sextetos do espectro Mössbauer da magnetita. O aparecimento do sexteto é função do tempo de relaxação,  $\tau$  dos spins eletrônicos em relação ao tempo de precessão de Larmor  $\tau_L$  (ou a frequência de precessão  $1/\nu_L$ ) do spin nuclear.

Em partículas com tamanho (volume) elevado,  $KV$  é grande e por consequência  $\tau \gg 1/\nu_L$ , é para todos os propósitos práticos, o campo hiperfino  $H$ , nos núcleos  $^{57}\text{Fe}$  é constante; desta forma, quando medidas com o efeito Mössbauer são realizadas, um espectro na forma de sexteto é observado.

Por outro lado, quando  $\tau \ll 1/\nu_L$ , os núcleos podem realizar movimento de precessão somente para uma pequena parte do conjunto de frequências do período de  $H$  antes de mudar de direção. O resultado líquido de muitas mudanças na direção de  $H$  é a não ocorrência de precessão, isto é,  $H$  é em média zero; e por consequência o colapso do espectro em forma de sexteto é observado. No caso de  $\tau \approx 1/\nu_L$ , o espectro pode assumir uma forma complicada.

## I. 7 Atualidade

O estudo de formação de magnetita em meio de dmsO puro e misturas dmsO-água por meio de reação hidrolítica oxidativa sob determinadas condições é de particular interesse tanto do ponto de vista científico como tecnológico e não foi mencionado na literatura, até o conhecimento do autor.

O aspecto científico é ressaltado dado que em sua maioria, tais estudos são realizados em meio aquoso. Na presença de um solvente com constante dielétrica relativamente alta o efeito do meio reacional é considerável, alterando a natureza do

produto<sup>34, 79, 80</sup>. O mecanismo de formação de magnetita neste caso pode auxiliar na compreensão de processos corrosivos e qualidade de solos, e ainda processos de formação, estabilização, fixação e biomineralização de compostos magnéticos de ferro como magnetita ou maghemita em organismos vivos<sup>47, 46</sup>. A natureza magnética da matéria é certamente uma das mais importantes, sendo a magnetita o composto com características particulares e seu estudo tem oferecido grandes avanços na compreensão das propriedades magnética e sua fenomenologia. Esses estudos constituem grandes desafios para a física e a química do estado sólido<sup>12</sup>.

No aspecto tecnológico a base das gravações magnéticas iniciadas em 1900, quando Valdemar Poulsen inventou o “*magnetic speech recorder*”, os avanços e as inovações não cessaram até hoje. A natureza magnética da fase magnetita tem sempre oferecido desafios que superados, resultam em geral em aplicação tecnológica. Neste sentido a tecnologia de fabricação de nanopartículas de magnetita, já desde o final da década de sessenta tem resultado na fabricação dos fluidos magnéticos com largas aplicações científicas, tecnológicas, biológicas, biomédicas, dentre muitas outras. Avanços na tecnologia de estocagem de informação, com a necessidade de alta densidade de registro magnético, projetam a diminuição da dimensão das partículas magnéticas e motivam pesquisas fundamentais sobre outros processos de magnetização como a magnetização reversa. Isto para citar algumas frentes de pesquisa correntes que abordam a tecnologia das nanopartículas<sup>14</sup>.

## **II. Objetivos**

O presente trabalho, teve como objetivos: (a) obter a fase magnética a partir de soluções dos sais cloreto e sulfato ferrosos e ferro metálico, precursores de ferro divalente, solubilizados em dimetilsulfoxido puro e em misturas de dmsó-água, baseando-se na reação de hidrólise/precipitação pela adição de solução básica e envelhecimento/oxidativo do precipitado. (b) avaliar a composição de fase do produto da reação de precipitação em função do meio reacional, e (c) caracterizar as propriedades químicas e físicas da fase sólida obtida.

### III. Parte Experimental

#### III.1 Obtenção de amostra

As amostras de óxidos de ferro, magnético e não magnéticos, foram obtidas através de reação de precipitação, desenvolvidas nas temperaturas ambiente (25°C) e a 70°C.

As reações de precipitação foram realizadas em um frasco de reação com capacidade de cerca de 200 mL. O frasco é munido de uma camisa que permite o controle da temperatura por intermédio de um banho termostato e da atmosfera pelo borbulhamento de nitrogênio com velocidade constante diretamente no frasco de reação.

##### III.1.1 O solvente e a obtenção das soluções de Fe<sup>2+</sup>

As soluções de ferro divalente (Fe<sup>2+</sup>) foram preparadas na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, partindo-se dos sais cloreto ferroso hexahidratado (Merck pa) ou sulfato ferroso heptahidratado (Merck pa) ou pó de ferro metálico (Merck pa). O meio utilizado na solubilização destes sais e de ferro metálico era constituído por misturas de dimetilsulfóxido (dmsO)(Merck pa) e água em proporções variáveis descritas na Tabela 2. A água utilizada na obtenção das misturas foi destilada duas vezes e posteriormente desionizada. O solvente dmsO foi utilizado sem purificação prévia. Os dois solventes antes da mistura foram purgados com nitrogênio. A mistura foi obtida sob atmosfera de nitrogênio e mantida durante a solubilização dos sais ferrosos e do ferro metálico. Ferro metálico foi previamente lavado com ácido clorídrico para evitar arraste de possíveis produtos de oxidação.

No caso de ferro metálico, após a preparação das misturas dmsO-água, 0,56 g de ferro metálico foi adicionado em cada uma das misturas juntamente com 10 mL de ácido clorídrico fumegante (Merck pa). O borbulhamento de nitrogênio foi mantido acima da mistura para eliminar os produtos voláteis da ação do ácido sobre o ferro metálico e para evitar a exposição da solução ao oxigênio da atmosfera. Após a solubilização completa do ferro metálico os frascos contendo as soluções foram

fechados e selados com filme de polietileno até serem utilizados nas reações de precipitação.

Tabela 2 - Proporções em volume, fração molar e massa das misturas dos componentes 1-água [ $\text{mol} = 18,02 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\rho_1 = 0,9970 \text{ g cm}^{-3}$  ( $t = 25^\circ\text{C}$ )] e 2-dmso [ $\text{mol} = 78,08 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\rho_2 = 1,0958 \text{ g cm}^{-3}$  ( $t = 25^\circ\text{C}$ )].

$V_{(1)} / \text{mL}$	$V_{(2)} / \text{mL}$	$X_{(1)}$	$X_{(2)}$	$m_{(1)} / \text{g}$	$m_{(2)} / \text{g}$
0,0	100,0	0,000	1,000	0,000	109,575
10,0	90,0	0,305	0,695	9,970	98,618
20,0	80,0	0,496	0,504	19,941	87,660
30,0	70,0	0,628	0,372	29,911	76,703
40,0	60,0	0,724	0,276	39,882	65,745
50,0	50,0	0,798	0,202	49,852	54,788
60,0	40,0	0,855	0,145	59,823	43,830
70,0	30,0	0,902	0,098	69,793	32,873
80,0	20,0	0,940	0,060	79,764	21,915
90,0	10,0	0,973	0,027	89,734	10,958
100,0	0,0	1,000	0,000	99,704	0,000

Foram realizado três experimentos para a obtenção da dispersão coloidal em função do precursor, o qual foi dissolvido na mistura de dmso-água em equilíbrio térmico, exceto o ferro metálico que foi disperso e dissolvido com ácido clorídrico concentrado.

Em cada um destes experimentos, obteve-se uma série de soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  de concentração constante de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  em água e dmso puros, e misturas dmso-água. As soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  foram denominadas adotando a seguinte convenção: W designa a quantidade de água (em volume) na mistura, portanto, a solução de  $\text{Fe}^{2+}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  100W significa que a solução contém 100 mL de água e 0 mL de dmso. A solução de  $\text{Fe}^{2+}$  0W significa que a mesma não contém água, portanto, contém 100 mL de dmso puro. As demais soluções são misturas dmso-água com a seguinte proporção: 90W significa que a mistura possui 90 mL de água e 10 mL de dmso, e assim sucessivamente.

Para a distinção entre as diferentes fontes de  $\text{Fe}^{2+}$  utilizou-se a notação do ânion: Cl para o sal cloreto,  $\text{SO}_4$  para sulfato, e Fe para ferro metálico. Desta forma 80WCl indica solução de  $\text{Fe}^{2+}$  em mistura de dmsó-água com 80 mL de água e 20 mL de dmsó e o sal utilizado foi cloreto ferroso. A Tabela 3 abaixo indica as misturas e os precursores utilizados.

Tabela 3 - Denominação das amostras em função da natureza do meio de preparação e do sal precursor.

Solução	100WX	90WX	80WX	70WX	60WX	50WX	40WX	30WX	20WX	10WX	0WX
<b>X = Cl, <math>\text{SO}_4</math>, Fe</b>											
<b>V<sub>água</sub>/ mL</b>	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
<b>V<sub>dmsó</sub> mL</b>	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

No caso das suspensões de ferro metálico, o pó metálico teve a superfície previamente limpa com ácido clorídrico para evitar o arraste de possíveis produtos de oxidação. Após a adição desta massa de ferro adicionou-se mais 10 mL de ácido clorídrico concentrado para dissolução do ferro portanto, no caso das dispersões de ferro metálico a efetiva proporção de dmsó-água tem um acréscimo de 10 mL em todas as soluções.

### III.1.2 Reação de precipitação

As soluções de ferro (II) em misturas dmsó-água foram uma a uma transferidas para o frasco de reação previamente deaerado com nitrogênio. A transferência das soluções ocorreu rapidamente e sob fluxo de nitrogênio que foi mantido até o término de reação.

Nas reações de precipitação a base utilizada foi hidróxido de amônio (Merck pa) solução concentrada (25%). Adicionou-se um volume de base constante de 20 mL em todas as precipitações.

As reações realizadas nas temperaturas ambiente ou 70°C foram sempre feitas no frasco acima descrito, o qual foi colocado sobre um agitador com barra magnética e

refrigerado com um banho termostato com circulador refrigerante. O borbulhamento de gás nitrogênio foi constante em todas as operações onde as soluções ou suspensões eram expostas ao ar atmosférico.

Após a transferência da solução para o frasco de reação, estabelecidas a temperatura de reação, a condição de agitação e o borbulhamento de gás constantes, aguardou-se cerca de 10 minutos antes da adição da base. A adição da base foi lenta e em volumes de 5 mL, aguardando cerca de 5 minutos entre uma adição e outra.

Após a adição da base o sistema permaneceu sob agitação, borbulhamento de gás e temperatura constantes por mais 10 minutos. As suspensões obtidas foram transferidas para erlenmeyers, sob fluxo de nitrogênio, fechados e selados com filmes de polietileno e mantidas em repouso na temperatura ambiente.

### **III.1.3 Envelhecimento do sistema**

As suspensões obtidas a partir do sal cloreto de ferro (II) permaneceram em repouso à temperatura ambiente por uma semana. Já as suspensões obtidas a partir de ferro metálico permaneceram em repouso por 3 meses também à temperatura ambiente. Periodicamente, duas vezes ao dia, durante o envelhecimento, as suspensões foram manual e vigorosamente agitadas.

### **III.1.4 Lavagem da fase sólida**

A lavagem da fase sólida, obtida de reação de precipitação foi realizada, após a formação da suspensão, o sólido foi forçado a sedimentar pela utilização de um campo magnético de cerca de 1 kG produzido por uma barra magnética circular. Após a sedimentação o excesso do sobrenadante foi retirado em sua maior parte, restando apenas uma pequena porção de volume sobre o sedimentado. Os líquidos de lavagem foram água, etanol e acetona e misturas de água a 20% (v/v) com os dois solventes orgânicos (todos Merck pa) deaerados previamente por 3 horas com nitrogênio. Adicionou-se cerca de 50 mL do líquido de lavagem, sob fluxo de nitrogênio, a suspensão obtida era novamente fechada e lacrada com filme de polietileno, agitada manual e vigorosamente e deixada repousar por cerca de 24 horas, este procedimento

foi repetido por mais duas vezes. O procedimento anterior foi repetido para os demais líquidos de lavagem, após as lavagens cada sedimentado foi transferido para uma placa de petri e colocado em dessecador, mantido o vácuo até a secagem completa do sedimentado.

### **III.1.5 Separação da fase sólida**

A fase sólida, obtida da reação de precipitação, foi separada seguindo os seguintes procedimentos: (a) o precipitado de natureza magnética, ou seja, atraído por um campo magnético externo, após o período estabelecido de envelhecimento, esperou-se a máxima sedimentação sob ação do campo gravitacional e posteriormente, utilizou-se uma barra magnética circular. (b) suspensões mais estáveis, o sobrenadante foi centrifugado.

### **III.1.6 Secagem da fase sólida**

A secagem dos sedimentados obtidos, como descrito nos 2 itens anteriores, foi realizada a vácuo. Após a transferência do sólido sedimentado para placa de petri, o mesmo foi colocada em dessecador contendo sílica gel como agente secante sob vácuo por 2 horas. O vácuo foi retirado e o dessecador fechado por um dia. Ao término deste período o vácuo foi restabelecido e o processo foi repetido até a secagem completa do sedimentado.

As preparações como descritas no item III.1.1, Tabela 2; indicam que cada série é composta por uma bateria de 11 amostras, variando de água pura até dmsso puro, a natureza de cada suspensão é diferente e diferente são os tempos de secagem referentes à cada uma delas. A Figura 4 representa as principais etapas na obtenção da fase sólida final.

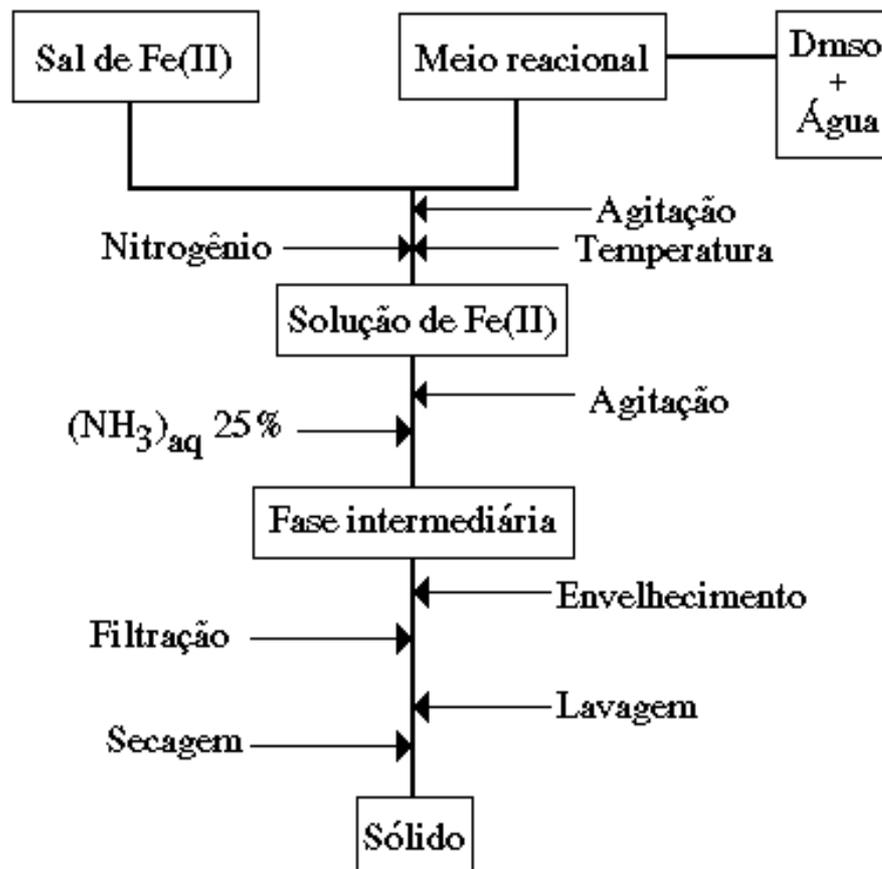


Figura 4 - Representação esquemática do processo de preparação das amostras.

### III.2 Caracterização da fase sólida

O sedimentado foi transferido para tubos plásticos após o processo de secagem e caracterizados por diferentes métodos de análise.

#### III.2.1 Análise química de ferro

A quantidade de ferro nas amostras de óxidos de ferro foi obtida por colorimetria de complexação de ferro (II) com ortofenantrolina. As amostras foram solubilizadas com HCl (Merck pa) fumegante. O preparo das soluções das amostras e dos padrões, bem como os procedimentos de obtenção da curva padrão é metodologia convencional já descrita<sup>81</sup>.

O método de análise permite somente a obtenção das quantidades de ferro (II) total e residual. O ferro total é determinado pela redução do ferro (III) a ferro(II) pela adição de cloridrato de hidroxilamina (Merck pa) e o ferro (II) denominado residual é a

quantidade de ferro contida no caso de magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $[\text{Fe}^{3+}][(\text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+})]\text{O}_4$ , na forma de  $\text{Fe}^{2+}$  que é, para a magnetita estequiométrica 1/3 da quantidade total de ferro. A quantidade de ferro (III) é 2/3 da quantidade total de ferro, portanto, a quantidade de ferro (III) deve ser obtida, pela diferença entre as quantidades de ferro (II) total e de ferro (II) residual.

O preparo das soluções das amostras para as análises deve portanto, considerar que a quantidade de ferro (II) residual é 1/3 da quantidade total de ferro e a concentração da solução estoque deve ser em função da quantidade de ferro (II) residual e diluída na razão 1:3 para a análise de ferro (II) total.

### III.2.2 Difração de raios X

Difratometria de raios X foi utilizada como técnica de avaliação de cristalinidade e da identificação de fases, no caso da presença de mais de uma fase cristalina, respeitado os limites da técnica, a natureza das amostras de óxido de ferro magnéticas ou não obtidas da reação de precipitação. Também por esta técnica é possível a obtenção dos parâmetros de rede e o tamanho médio de partícula. Utilizou-se o difratômetro Siemens D5000, as radiações utilizadas foram  $K\alpha_1$  do Cu ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ) monocromatizada com cristal de grafite no feixe difratado e  $K\alpha$  do Co ( $1,7890\text{\AA}$ ) com filtro de Fe, o intervalo de  $2\theta$  utilizado é variado de  $4^\circ$  a  $120^\circ$  de  $2\theta$ , a constante de tempo utilizada foi de 1,0 segundo ou de 10,0 segundos e passos de  $0,020^\circ$  e  $0,050^\circ$  de  $2\theta$ . O conjunto de fendas utilizadas foi sempre o mesmo 2/2/0,6.

Na identificação da fase ou das fases cristalinas utilizou-se as fichas do JCPDF<sup>82</sup> para a comparação das distâncias interplanares e intensidades relativas. Na determinação do parâmetro de rede ( $a_0$ ) da magnetita utilizou-se a reflexão da face com (hkl) de (440). Utilizou-se a seguinte relação:

$$a_0 = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (8),$$

onde  $a_0$  é o parâmetro de rede para o cubo de aresta  $a$ ,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar referente ao plano (hkl), em que (hkl) são os índices de Miller do plano escolhido.

Na determinação do tamanho médio de partícula (D) utilizou-se a fórmula de Scherrer:

$$D_{(hkl)} = K\lambda / \Delta \cos\theta \quad (9),$$

em que  $D_{(hkl)}$  é o tamanho médio de partícula calculado com referência à reflexão do plano (311), K é constante de Scherrer e o valor utilizado foi de 0,90<sup>83</sup>,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\Delta$  é o efeito de alargamento do perfil do pico devido ao tamanho médio de partícula e  $\theta$  é o ângulo da reflexão escolhida.  $\Delta = (B^2 - b^2)^{1/2}$ , com B igual a largura à meia altura da reflexão do plano (311) da magnetita e b é a largura à meia altura da reflexão do padrão utilizado como referência. O padrão utilizado como referência foi cloreto de sódio, NaCl (Merck pa). Cerca de 50 g de NaCl foi triturado e conservado em dessecador sob vácuo, utilizou-se a reflexão do plano (200) como referência.

### III.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Amostras de óxido de ferro magnéticos foram caracterizadas por espectroscopia Mössbauer (EM). Os espectros foram realizados com as amostras confinadas em uma célula plástica na temperatura ambiente (TA) ou na temperatura de nitrogênio líquido. Utilizou-se um espectrômetro convencional com fonte de <sup>57</sup>Co/Rh e um sistema Will-E1 funcionando em modo triangular. A calibração foi realizada com uma folha  $\alpha$ -Fe. As raias espectrais foram ajustadas com Lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados, utilizando o programa de ajuste MBFIT.

### III.2.4 Análise térmica TG e DTA

Análise térmica, termogravimétrica (TG) e diferencial (DTA) das amostras de magnetita foram realizadas em atmosfera dinâmica de ar sintético (90 mL.min<sup>-1</sup>) e velocidade de aquecimento de 20°C por minuto, em equipamento TG/DTA - 2960 da TA Instruments.

### III.2.5 Medidas de magnetização ( $\sigma$ ) em campo constante

A magnetização a campo magnético constante de 3000G (0,3T) na temperatura ambiente das amostras de óxido de ferro magnéticas foram realizadas utilizando um magnetômetro portátil <sup>84</sup>.

As amostras de óxido de ferro foram pesadas (cerca de 50 mg), e embrulhadas com papel alumínio, conformando um formato esférico de cerca de 0,5 cm de diâmetro. O magnetômetro foi calibrado com uma amostra de cerca de 50 mg de fragmentos de níquel metálico embrulhados com papel alumínio da mesma forma que as amostras de óxido de ferro.

### III.2.6 Voltametria cíclica com pasta de carbono

O perfil potenciodinâmico das amostras de magnetita, obtidas a partir de cloreto ferroso a 70°C, foi obtido por voltametria cíclica com eletrodo modificado de pasta de carbono (EMPC). Inicialmente, foi preparado um eletrodo de pasta de carbono puro, sem adição de magnetita. Misturou-se carbono grafite (Merck pa) com nujol (Merk pa) de forma a obter-se uma pasta, a relação de carbono e nujol foi de 0,33 mL de nujol para cada 1,0 g de carbono. As medidas foram realizadas em célula convencional de 3 eletrodos em equipamento PAR 273. O eletrodo de trabalho foi a pasta de carbono <sup>85</sup> modificada com magnetita (10% m/m) <sup>86, 87</sup>. O eletrodo auxiliar foi um fio de platina e utilizou-se eletrodo de calomelanos saturado (ECS) como referência. Solução de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> foi utilizada como eletrólito e solução de trabalho. Estudo da variação da corrente de pico (anódico e catódico) em função de  $v^{1/2}$  para solução de Fe<sup>3+</sup> 0,1 mol.L<sup>-1</sup> e  $\alpha$ -FeOOH (10% m/m) na pasta de carbono com solução de HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e o efeito da concentração de goetita na pasta de carbono foram realizados e estão no apêndice A.

O eletrodo de trabalho sendo constituído por uma pasta de carbono, para sua utilização desenvolveu-se, um suporte tipo êmbolo. O êmbolo é constituído por uma barra de aço e revestida com um tubo de teflon. A barra de aço opera como uma espécie de êmbolo e serve de contato elétrico entre a solução de trabalho, a pasta de carbono e o equipamento PAR.

As medidas foram registradas em um registrador convencional XY (Edwin). A velocidade de varredura foi de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , iniciou-se a varredura em 320 mV no intervalo de potencial de 1100 mV a -350 mV. Para cada amostra de magnetita realizou-se 3 ciclos, consecutivos em solução não deaeradas e e sem agitação.

### **III.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)**

As amostras de óxido de ferro foram analisadas por MEV e EDX com um microscópio eletrônico de varredura JEOL - JSM330 e uma sonda NORAN. Uma pequena quantidade de cada amostra foi dispersa em querosene utilizando banho de ultra-som. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma lâmina de mica firmemente colada sobre um suporte metálico. Após a secagem do solvente a amostra foi metalizada por deposição de uma fina camada de ouro em um metalizador.

Na análise por espectroscopia de separação de energias de raios X, a amostra não é metalizada e utilizou-se amostra na forma de pastilhas preparadas por prensagem isostática ou colando as partículas da amostra sobre fita adesiva.

### **III.3 Preparo de fluido magnético**

Solução de cloreto ferroso,  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , em dmsO puro, foi preparada e transferida para o frasco de reação, seguindo os procedimentos descritos no item III.1.1. Antes da adição de base foi adicionado 5,0 mL de ácido oleico (Merck pa). O produto obtido na forma de pasta negra foi separado e redisperso em solventes orgânicos como álcool etílico, acetona, n-hexano, ciclohexano e n-heptano (todos reagentes Merck pa).

Outra solução de cloreto ferroso  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em meio aquoso, obtida nas mesmas condições que a descrita anteriormente, sem adição de ácido oleico, reagiu com 10 mL de solução de hidróxido de terc-butilamônio (Merck pa).

A suspensão magnética obtida com n-heptano foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão e difração de elétrons em equipamento ZEISS 100CEM 902 (UNICAMP). Uma suspensão em iso-propanol foi utilizada para a análise.

A suspensão magnética obtida em meio aquoso foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão em um equipamento JEOL 100 CXII (França), a amostra foi preparada a partir de uma alíquota diluída, suspensa por ultra-som, que foi evaporada e depositada sobre grade de carbono e recoberta por carbono.

As distribuições de tamanhos de partículas, das suspensões magnéticas preparadas em n-heptano e em água, foram medidas a partir das micrografias de cada suspensão. As micrografias obtidas da suspensão em água foram medidas separadamente com o seguinte número de partículas medidas: 360 (campo 1), 215 (campo 2), 271 (campo 3), 312 (campo 4), 101 (campo 5) e 317 (campo 6). Para as micrografias obtidas da suspensão em n-heptano, o número total de partículas medidas foi de 278 para os dois campos.

A fase sólida e a suspensão magnética obtida em n-heptano também foram caracterizadas por ressonância ferromagnética em espectrômetro de FMR que opera na banda X de microondas com frequência de 9,5 GHz. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada num tubo de frequência fixa na cavidade de microondas e o campo magnético aplicado externamente foi variado de 0 a 10 kOe, o sinal da ressonância foi observado e registrado. As curvas de histerese magnética também foram obtidas para a fase sólida e a suspensão magnética obtida em n-heptano, as medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante VSM modelo 150A da Princeton Applied Research (PAR). A amostra foi pesada e colocada em um porta amostra cilíndrico (3 mm x 3 mm), em seguida foi submetida à um campo magnético que varia de 0 a 5,5 kOe. O sinal medido é proporcional ao momento magnético da amostra e é obtido diretamente de computador em unidades emu. Uma vez medido o momento magnético da amostra, a magnetização é convertida em unidades emu.g<sup>-1</sup>.

#### **III.4 Magnetita suportada em resina fenólica**

Em uma suspensão ( $5 \cdot 10^{-2}$  gm.L<sup>-1</sup>) de partículas esféricas de resina fenólica em dmso, preparada a 70°C sob fluxo de nitrogênio e agitação com barra magnética foi adicionado o sal cloreto ferroso para uma concentração de  $5 \cdot 10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>. Após a

solubilização do sal adicionou-se 20 mL de solução concentrada de amônia. A suspensão permaneceu por mais 15 minutos sob as mesmas condições de temperatura, agitação e fluxo de nitrogênio. Posteriormente a suspensão foi transferida para um erlenmeyer que foi fechado e lacrado com filme de polietileno e deixado repousar por 24 horas.

Após este período de tempo as partículas de resina fenólica modificada foram concentradas com o auxílio de uma barra magnética circular. O líquido sobrenadante foi retirado e as partículas de resina modificada foram lavadas com água (deaerada com nitrogênio e aquecida a 70°C) por 3 vezes e uma vez com acetona (deaerada com nitrogênio) e secas em dessecador à vácuo.

A resina fenólica pura e modificada foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) no intervalo de 15 a 70° de 2 $\theta$  com radiação K $\alpha$  do Cu monocromatizada com cristal de grafite no feixe difratado, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX), amostras de resina pura e modificada foram preparadas como descrito no item III.2.7, o equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura JEOL - JSM330 e uma sonda NORAN. Medidas de área de superfície específica (BET) foram obtidas para amostras de resina pura e modificada, em um medidor de superfície específica CG 2000. Análise térmica, termogravimétrica (TG) e diferencial (DTA) da resina pura e modificada foram obtidas em atmosfera dinâmica de ar sintético (90 mL.min<sup>-1</sup>) e velocidade de aquecimento de 20°C por minuto, em equipamento TG/DTA - 2960 da TA Instruments.

## IV. Resultados

### IV.1 Suspensão Coloidal

#### IV.1.1 Soluções de $\text{Fe}^{2+}$ em meio de misturas de dmsó-água

Dimetilsulfóxido forma misturas com água em todas as proporções. As misturas de dmsó-água utilizadas neste trabalho já foram descritas no item III.1 da parte experimental.

Nenhuma alteração macroscópica foi observada durante o processo de mistura, exceto o aquecimento do frasco de reação devido à entalpia de mistura.

A adição de ácido clorídrico concentrado na dispersão de ferro metálico resulta na efervescência devido ao ataque ácido sobre o metal gerando  $\text{Fe}^{2+}$  em solução e gás hidrogênio.

As soluções de cloreto ferroso e sulfato ferroso e a dissolução de ferro metálico obtidas à temperatura ambiente, foram transferidas para erlenmeyer após a preparação e fechadas sem deaeração com nitrogênio em nenhuma das etapas de preparação. Esses sistemas permaneceram em repouso por uma semana à temperatura ambiente. Inicialmente as soluções de cloreto e sulfato apresentam cor levemente amarela esverdeada e ausência de turvação. A solução de ferro metálico é também de cor esverdeada e sem turvação.

Após este período de tempo as soluções foram inspecionadas macroscopicamente e os resultados estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Observação da evolução macroscópica das soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  após uma semana de envelhecimento.

Solução	Cl	$\text{SO}_4$	Fe
100W	Pptado amarelo	Pptado amarelo	inalterada(*)
90W	Pptado amarelo	Pptado amarelo	inalterada(*)
80W	Pptado amarelo	Pptado amarelo	inalterada(*)
70W	Pptado amarelo	Pptado amarelo	inalterada(*)
60W	Pptado amarelo	Suspensão amarela	inalterada(*)
50W	Pptado amarelo	Suspensão amarela	inalterada(*)
40W	Suspensão amarela	Suspensão amarela	inalterada(*)
30W	Suspensão amarela	Suspensão amarela	inalterada(*)
20W	Suspensão amarela	Suspensão amarela	inalterada(*)
10W	Suspensão amarela	Suspensão amarela	inalterada(*)
0W	Suspensão amarela	Suspensão amarela	inalterada(*)

Obs: (\*) Turvação, levemente amarelada

As soluções de cloreto e sulfato ferroso após o primeiro dia já indicavam a formação de uma turvação amarela para as amostras mais ricas em água.

O precipitado amarelo não foi analisado, admitindo-se tratar de goetita, ( $\alpha$ - $\text{FeOOH}$ ) devido à sua cor e ainda ao processo reativo oxidativo das soluções contendo  $\text{Fe}^{2+}$  que em geral, conduzem à formação desta fase de oxihidróxido de ferro em oxidação devido ao ar. Outras fases podem estar presentes como sulfato básico no caso das soluções provenientes de sulfato, porém em quantidade inferior à goetita.

As soluções obtidas a partir de ferro metálico não apresentaram mudanças observáveis com relação ao estado inicial. Apesar das soluções possuírem proporções de dmsó-água diferentes das soluções de cloreto e sulfato, a principal diferença está na composição mais fortemente ácida do que as demais. Esta acidez é devida ao ácido adicionado para solubilizar o ferro metálico.

#### IV.1.2 Deaeração das soluções de $\text{Fe}^{2+}$ com nitrogênio

Após a deaeração dos solventes dmsó e água, o borbulhamento com nitrogênio foi mantido na obtenção das misturas, na solubilização dos sais e na dissolução de ferro metálico. As soluções obtidas foram transferidas (sob fluxo de nitrogênio), para

erlenmeyers, fechados e lacrados com filme de polietileno. O mesmo período de uma semana foi mantido e nenhuma modificação apreciável foi observada.

#### **IV.1.3 Hidrólise das soluções de cloreto e sulfato ferrosos, e ferro metálico**

As soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  preparadas foram hidrolisadas, uma a uma, utilizando o frasco descrito na parte experimental. A adição de base, solução 25% de amônia, foi realizada nas temperaturas ambiente e  $70^\circ\text{C}$ , sob agitação e fluxo de nitrogênio.

Adicionou-se 20 mL de solução básica lentamente. À adição de base resulta em imediata formação de suspensão de cor verde escura. À medida em que a quantidade de dmsO aumenta na mistura, a adição de base resulta em efervescência cada vez maior, até requerer adições de alíquotas cada vez menores e maior intervalo de tempo entre as adições.

Ao final da adição do volume de base, cada suspensão foi mantida ainda por cerca de 30 minutos sob as mesmas condições de reação e transferidas para frascos (erlenmeyer), sob fluxo de nitrogênio, fechados e lacrados com filme de polietileno. Séries de onze amostras, em função da composição da mistura dmsO-água, foram obtidas e deixadas em repouso.

As soluções provenientes do sal sulfato foram hidrolisadas na temperatura ambiente da mesma forma que as soluções de cloreto. A efervescência observada para as soluções de cloreto também ocorre porém, com intensidade menor.

As soluções obtidas a partir de ferro metálico seguiram os mesmos procedimentos que as anteriores. A efervescência é discreta neste sistema.

#### **IV.1.4 Envelhecimento das suspensões**

O período de envelhecimento de cada série de amostras foi variado, principalmente em função do tempo de sedimentação para a maior parte das suspensões. O envelhecimento caracteriza-se pelas mudanças do precipitado em função do sobrenadante ou dos processos de separação a que foi submetido o precipitado (concentração magnética, lavagem, secagem).

#### IV.1.5 A sedimentação das suspensões

O tempo de sedimentação foi comparado no sentido de avaliar a sedimentação relativa das suspensões em cada uma das séries. O tempo de sedimentação das suspensões varia nas 3 séries, para cada amostra de uma série. Esta variação no tempo de sedimentação está associada à natureza diferente de cada meio da suspensão e às características de fase sólida suspensa. A Tabela 5 abaixo mostra o tempo (em dias) de sedimentação de cada amostra em cada série.

A série de suspensões derivada do sal sulfato ferroso é a que apresenta tempos mais prolongados de sedimentação, seguida pela série derivada de cloreto e depois a de ferro metálico. Em alguns casos a sedimentação completa da fase sólida não ocorre.

A sedimentação de cada suspensão foi acelerada com a utilização de um ímã com cerca de 1kG (medido com um gausímetro) de campo magnético. O tempo de sedimentação não pode ser sistematicamente avaliado devido ao fato da existência de um único ímã. Entretanto, na série obtida de sulfato, as amostras  $50\text{WSO}_4$ ,  $40\text{WSO}_4$ , ..., até  $0\text{WSO}_4$ , mesmo sob a ação do campo magnético, não sedimentaram completamente. A sedimentação completa da fase sólida é importante devido à pequena quantidade de fase dispersa obtida de cada suspensão mesmo considerando um rendimento de 100%.

Tabela 5 - Tempo de sedimentação das suspensões obtidas

Tempo de sedimentação / (dias)			
Suspensão	Cl	SO <sub>4</sub>	Fe
100W	18	Susp. + sedimento	15
90W	23	Susp. + sedimento	18
80W	24	Susp. + sedimento	20
70W	25	não sedimenta	21
60W	27	não sedimenta	23
50W	30	não sedimenta	23
40W	não sedimenta	não sedimenta	25
30W	não sedimenta	não sedimenta	não sedimenta
20W	não sedimenta	não sedimenta	não sedimenta
10W	não sedimenta	não sedimenta	não sedimenta
0W	não sedimenta	não sedimenta	não sedimenta

**Obs:** (Susp. + sedimento) significa que ocorre sedimentação parcial da fase sólida formando um denso corpo de fundo e suspensão mais diluída. (Não sedimenta) significa que no maior tempo observado (30 dias) a maior fração de sólido encontra-se em suspensão

Após a sedimentação da fase sólida, mesmo que parcialmente, o sólido foi lavado com solvente.

#### IV.1.6 Purificação da fase sólida

Após a sedimentação da fase sólida, natural ou forçada com campo magnético, as mesmas foram submetidas à lavagem para remoção dos excessos de resíduos devido ao meio reacional, como dimetilsulfóxido, água, amônia e íons como cloreto, sulfato e amônio.

A associação destes resíduos com a fase sólida é diversificada dada a natureza variável de cada solução de Fe<sup>2+</sup> de partida. Uma série de soluções de lavagem foi utilizada no sentido de retirar uma maior quantidade de tais resíduos.

A natureza diversificada de cada solução de partida implica em interações também diversificadas entre a fase sólida e os resíduos gerados de cada meio reacional. Em uma mesma série os íons, como por exemplo cloreto e amônio, que formam o sal cloreto de amônio podem na suspensão 100W estar totalmente dissociados e serem adsorvidos sobre a superfície das partículas, por outro lado, na

suspensão 0W estes estarão associados e precipitarão na forma de cloreto de amônio. Portanto, a solução de lavagem do sedimentado deve ser escolhida de forma à remover o máximo das impurezas, sem comprometer as características da fase sólida obtida.

Vários solventes foram testados para a lavagem da fase sólida, água, etanol e acetona, além de misturas de água a 20% (v/v) com os 2 solventes orgânicos. Os solventes puros e as misturas com água foram utilizados sem deaeração ou deaerados, a frio e a quente. O procedimento adotado para a lavagem consistiu de 3 lavagens com volumes próximos a 50 mL.

A escolha do líquido de lavagem seguiu o critério de menor comprometimento da fase sólida, e foi avaliado comparando-se os filtrados. Aquele que apresentou menor indício de íons  $Fe^{2+}$ , observado pela oxidação quando exposto ao ar, foi acetona (deaerada e a frio), seguido por etanol, misturas de água (20% v/v) e água pura. Evidentemente os filtrados de amostras de uma série, apresentam diferentes composições variando de água pura até dmsO e o comportamento das fases suspensas não é o mesmo.

#### **IV.1.7 Secagem da fase sólida**

Após a última lavagem, o excesso de acetona foi removido e a suspensão concentrada foi transferida para placa de petri e seca em dessecador a vácuo. As suspensões derivadas do sal cloreto ferroso e ferro metálico secam em cerca de 5 a 6 dias, com o vácuo do dessecador sendo renovado a cada dia, e as derivadas de sulfato ferroso, nas amostras obtidas em meio com quantidade de dmsO acima de 20mL não secam completamente, resultando na formação de uma pasta.

#### **IV.2 Caracterização da fase sólida**

A seguir descreve-se a caracterização do produto sólido obtido a partir da solução de cloreto ferroso a 70°C

### IV.2.1 Análise química de ferro

Amostras da série obtida a partir de cloreto ferroso a 70°C foram analisadas quanto ao conteúdo em ferro. Magnetita (Aldrich pa) foi utilizada como referência na obtenção da curva padrão de ferro, devido às características de composição serem comparadas às amostras analisadas. As curvas padrão para ferro (II) total e natural estão nas Figuras 5 e 6 abaixo.

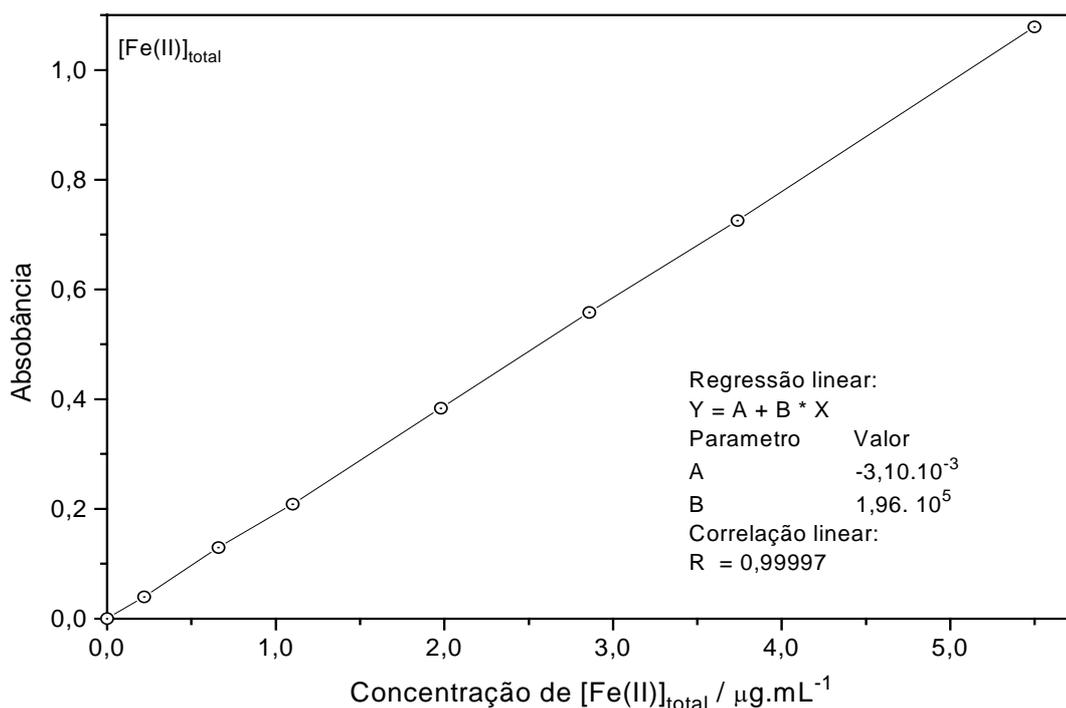


Figura 5 - Curva padrão para a análise de ferro total pelo método colorimétrico de complexação com ortofenantrolina.

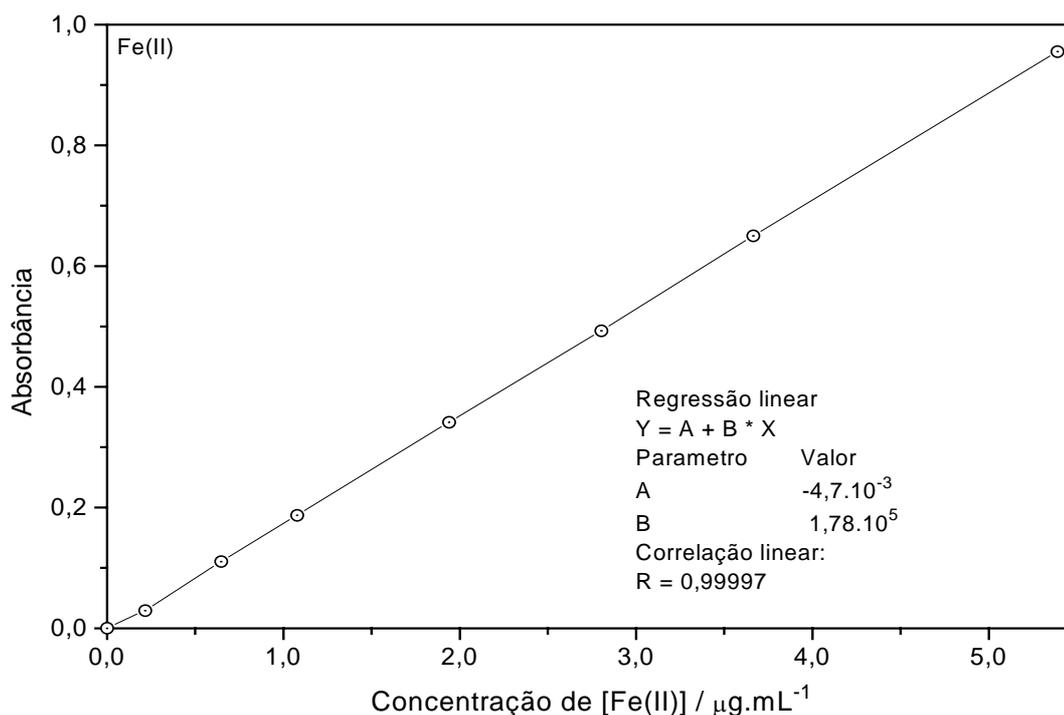


Figura 6 - Curva padrão para a análise de ferro(II) pelo método colorimétrico de complexação com ortofenantrolina.

Os resultados obtidos na análise de magnetita de referência, apresentados nas Figuras 5 e 6 podem ser utilizados como curva padrão para a análise de ferro em amostras de magnetita. A correlação linear possibilita a extrapolação da quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  nas amostras, a partir da diferença entre a quantidade de ferro total e a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  natural.

Entretanto, a razão  $\text{Fe(II)/Fe(III)}$  característica da magnetita não é confirmada para as amostras analisadas. Este resultado indica que a composição do produto sólido é função da composição da mistura dmsó-água utilizada (Figura 98).

#### IV.2.2 Difração de raios X

As amostras obtidas a partir do sal cloreto ferroso na temperatura de reação de  $70^\circ\text{C}$ , após a secagem foram caracterizadas por DRX. A seguir são apresentados os difratogramas de cada amostra, Figuras 7 a 17. Em todas as amostras magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foi identificada por comparação com o padrão da JCPDS <sup>82</sup> ficha no. 19-0629. Na amostra 0WCl além da fase magnetita, cloreto de amônio(#) foi identificado por

comparação com a ficha JCPDS no. 7-0007. Os picos marcados com (\*) são consistentes com a fase goetita, ficha JCPS no.29-0713.

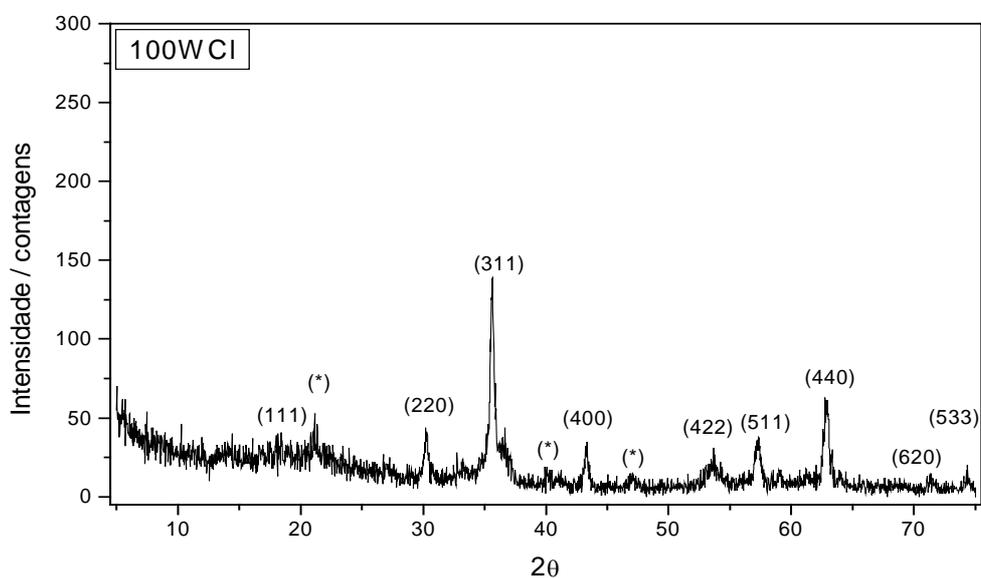


Figura 7 - Difratoograma de raios X da amostra 100WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

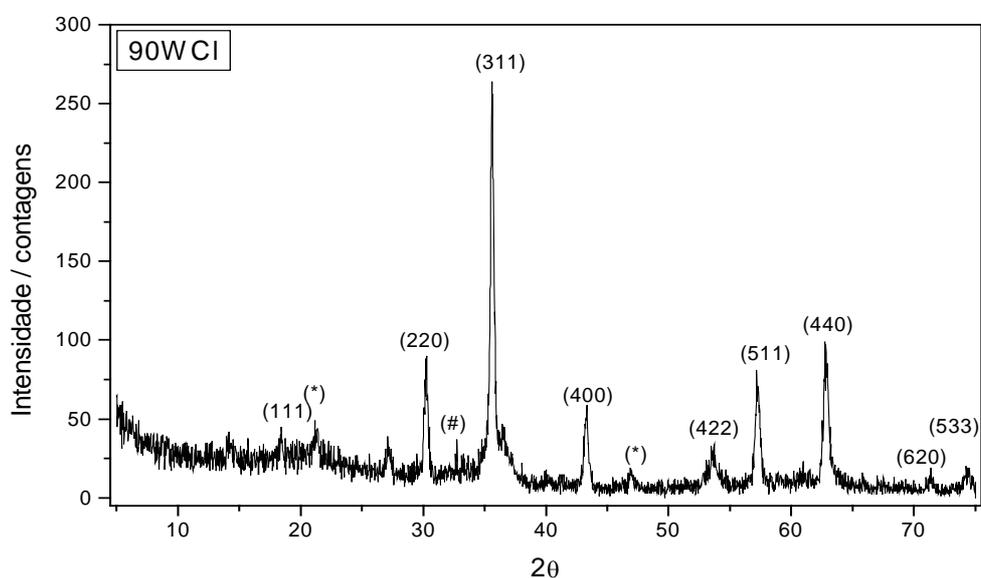


Figura 8 - Difratoograma de raios X da amostra 90WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

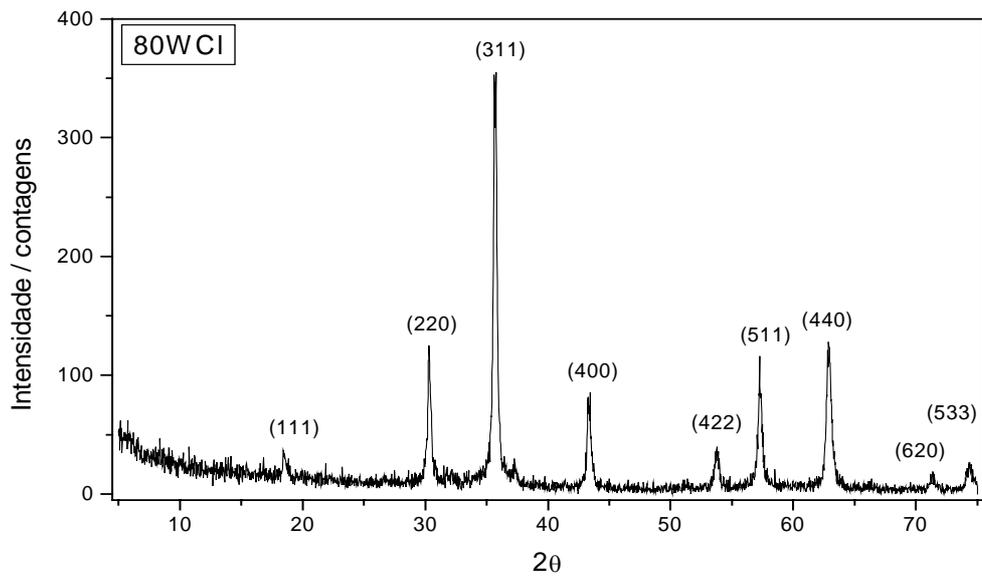


Figura 9 - Difratoograma de raios X da amostra 80WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

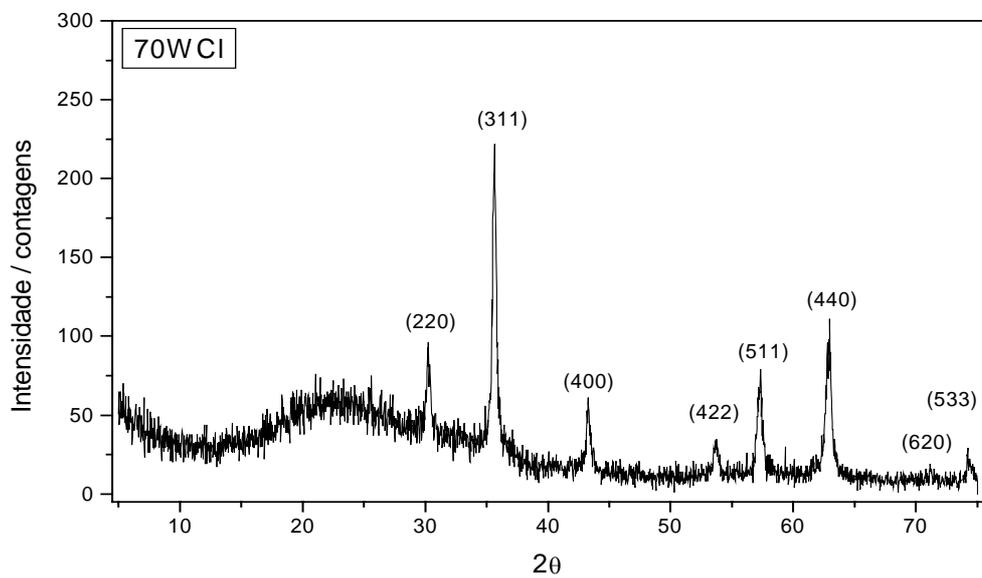


Figura 10 - Difratoograma de raios X da amostra 70WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

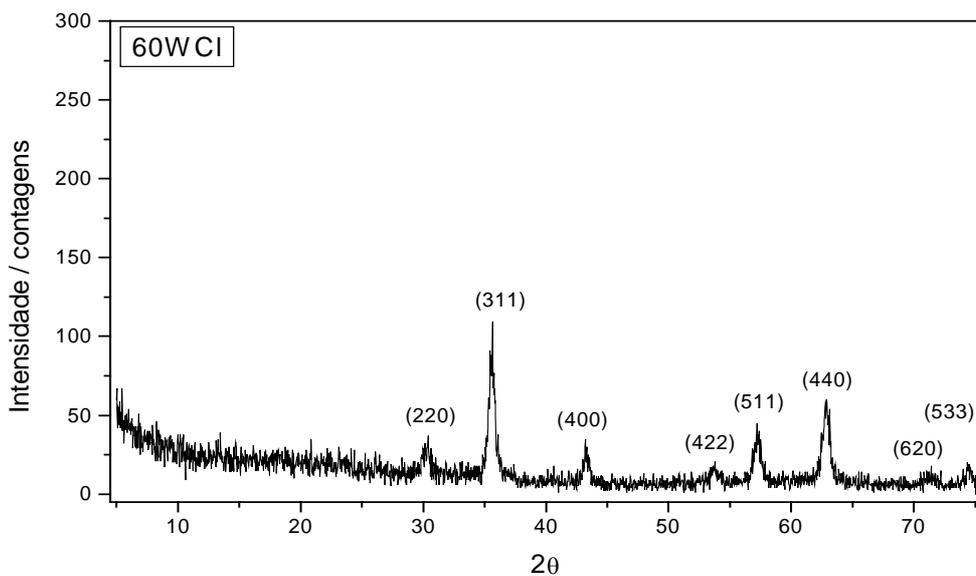


Figura 11 - Difratoograma de raios X da amostra 60WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

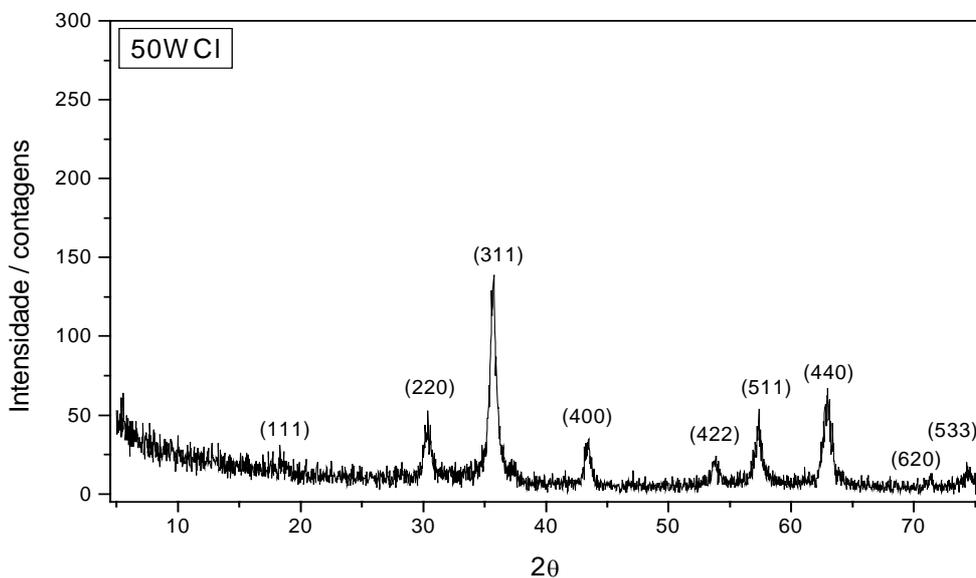


Figura 12 - Difratoograma de raios X da amostra 50WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

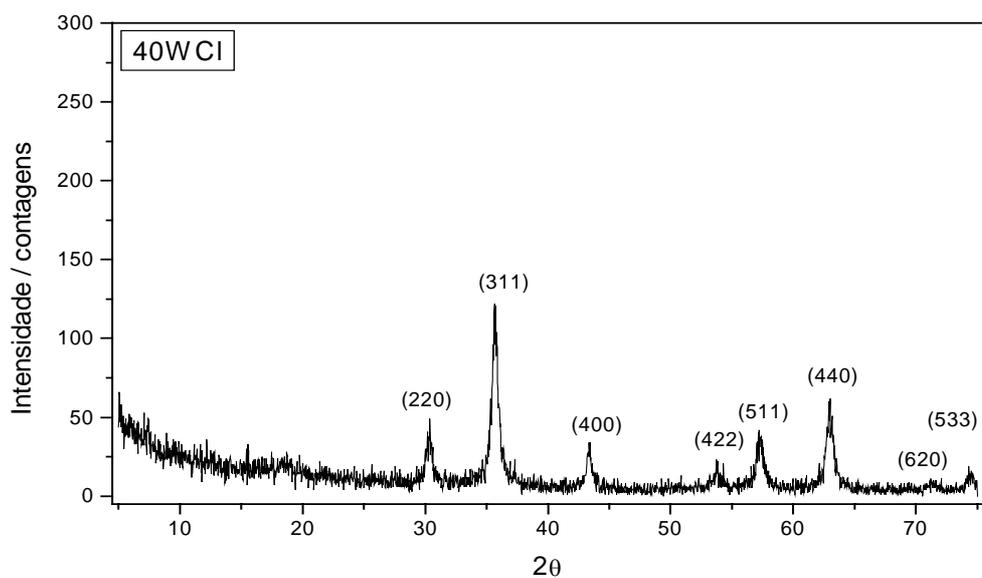


Figura 13 - Difratoograma de raios X da amostra 40WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

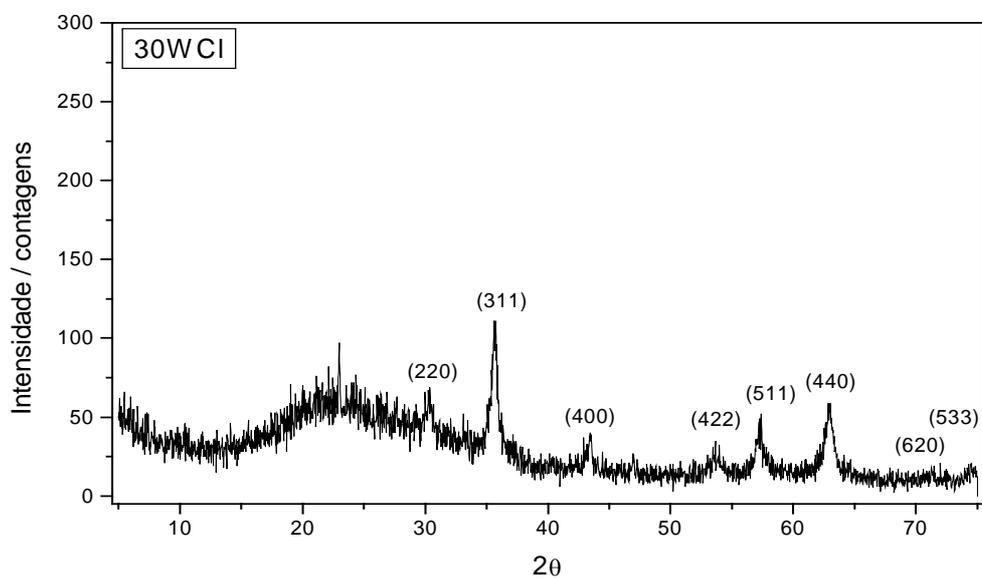


Figura 14 - Difratoograma de raios X da amostra 30WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

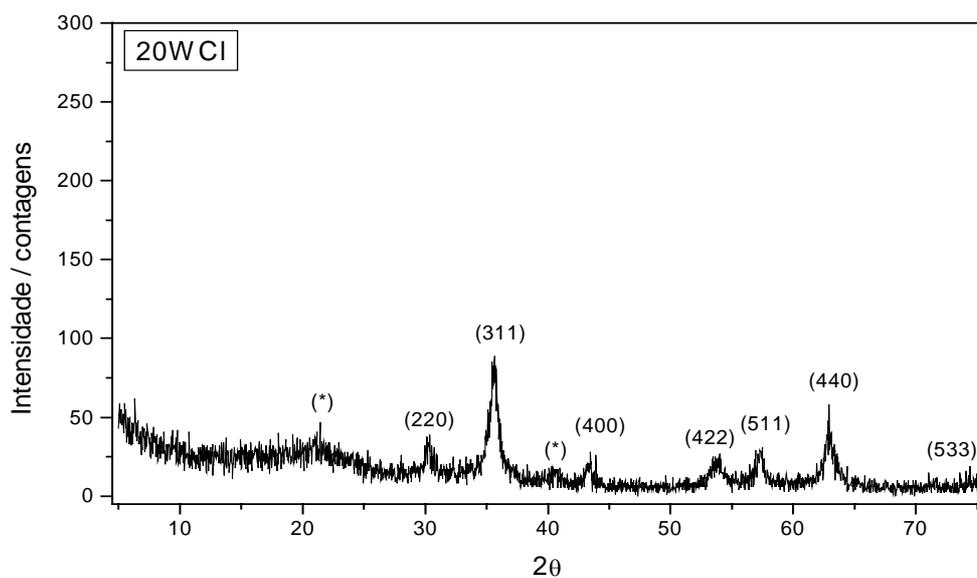


Figura 15 - Difratoograma de raios X da amostra 20WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

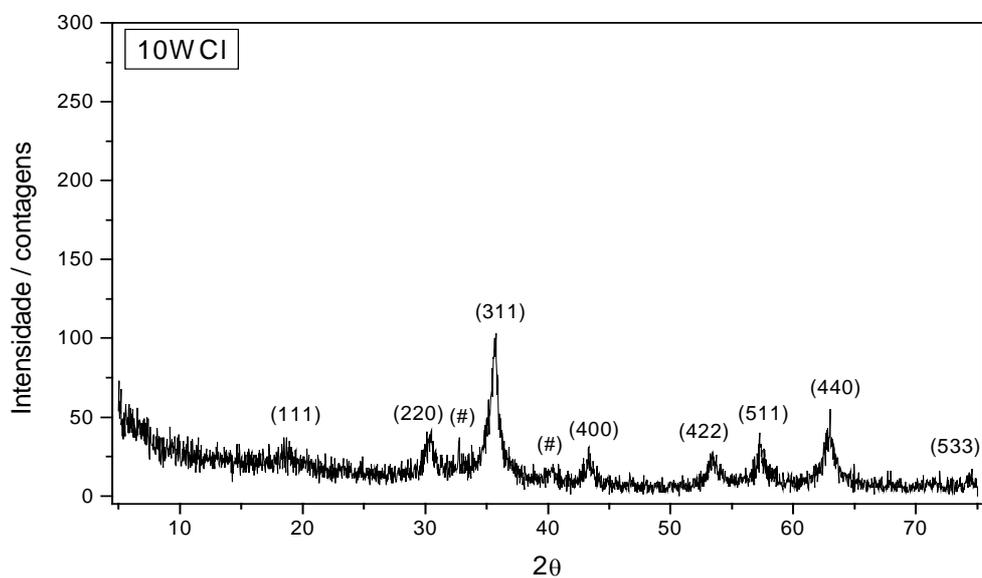


Figura 16 - Difratoograma de raios X da amostra 10WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

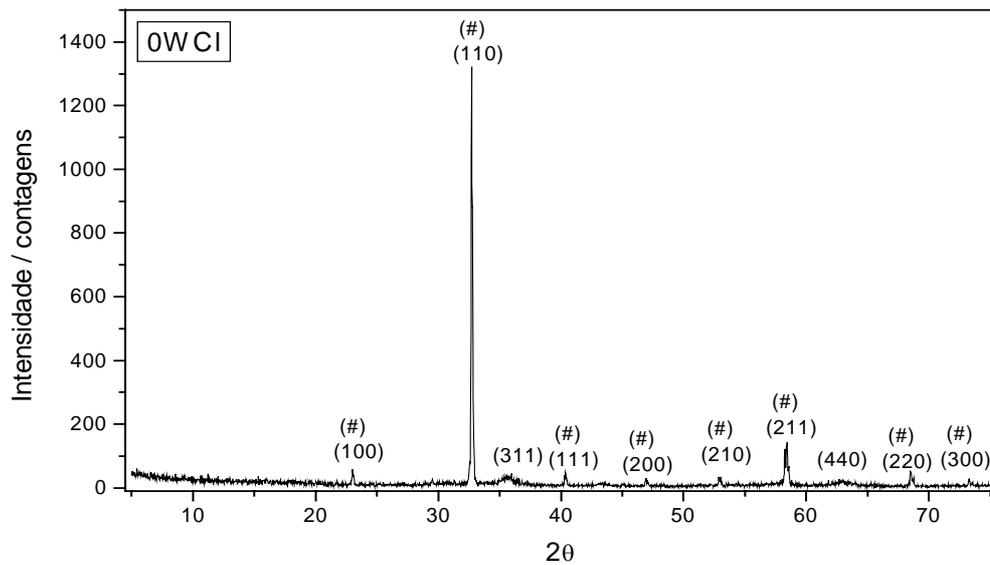


Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra 0WCI, obtida a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C.

A análise dos difratogramas das Figuras 7 a 17 resulta na identificação de magnetita como fase cristalina predominante. Nas amostras 100WCI, 90WCI e 20WCI um pico (\*) próximo a 21° de 2θ é consistente com o plano (110) da goetita,  $\alpha$ -FeOOH. Na amostra 0WCI, principalmente, bem como em outras obtidas em meio mais rico em dmsO, os picos de difração são consistentes com a fase cloreto de amônio (#). A característica marcante dos difratogramas são os perfis dos picos de difração da fase magnetita, os quais à medida em que o meio de obtenção torna-se mais rico em dmsO, sua intensidade relativa em geral diminui e torna-se mais alargado.

Por motivos de comparação, todos os difratogramas foram reunidos em uma montagem mostrada na Figura 18 abaixo. Devido à intensidade do pico de difração de 100%, (110), da fase cloreto de amônio da amostra 0WCI, o pico de 100% da fase magnetita é bastante suprimido mas, sua intensidade relativa é de cerca de 35 contagens.

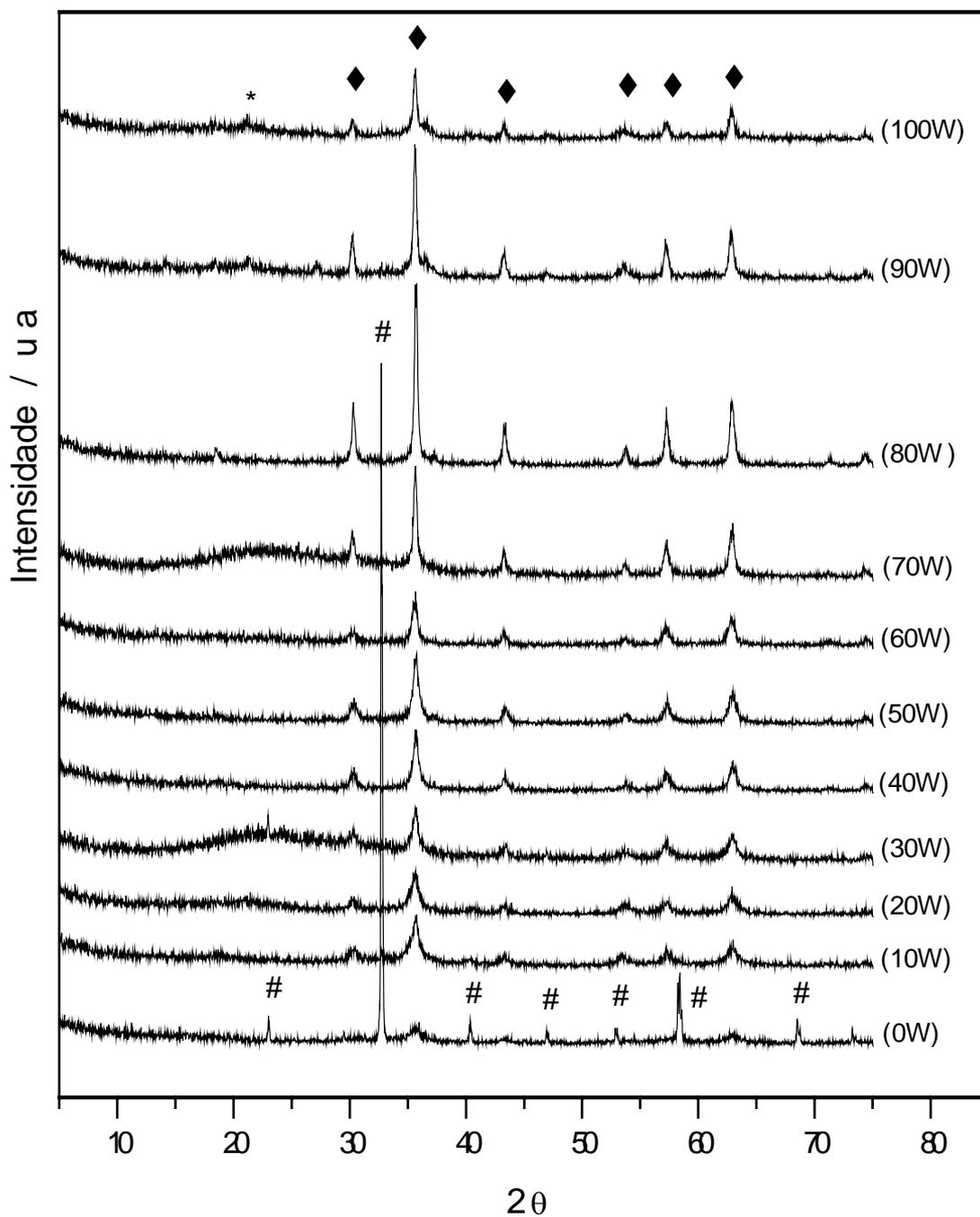


Figura 18 - Difratoogramas de raios X das amostras obtidas a partir da reação de hidrólise do sal cloreto ferroso a 70°C. (♦) magnetita, (\*) goetita e (#) cloreto de amônio.

Outra característica observada na Figura 18 é a intensidade relativa do pico de 100% da magnetita da amostra 80WCl maior que as demais 90WCl e 100WCl, indicando provavelmente uma melhor cristalinidade ou maior pureza de fase.

#### IV.2.2.1 Determinação do tamanho médio de partícula (D) e do parâmetro de rede ( $a_0$ ).

O tamanho médio de partícula foi determinado segundo descrito na parte experimental, e o difratograma de raios X do cloreto de sódio (ficha n. 05-0628)<sup>82</sup> está na Figura 19.

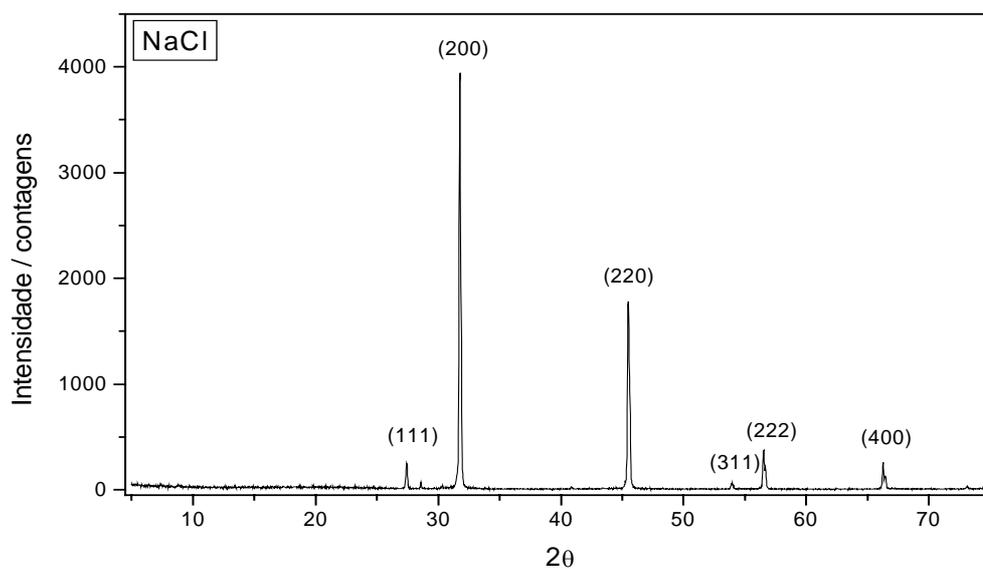


Figura 19 - Difratograma de raios X de cloreto de sódio, utilizado como substância de referência para a determinação do tamanho médio de cristalito.

O tamanho médio de partícula varia desde 23,4 nm para partículas obtidas em meio de água pura, amostra 100WCl, até 4,4 nm para partículas obtidas em meio de dmso puro, amostra 0WCl; as amostras intermediárias, misturas dmso-água possuem valores característicos conforme observado na Tabela 6 e no gráfico da Figura 20.

Tabela 6 - Tamanho médio de partícula (D) e parâmetro de rede das amostras de magnetita obtidas a partir de cloreto ferroso a 70°C.

Amostra	Tamanho médio, D / nm	Parâmetro e rede, $a_0$ / Å
100WCI	23,4	8,356
90WCI	26,0	8,357
80WCI	26,6	8,364
70WCI	24,2	8,360
60WCI	14,6	8,351
50WCI	13,7	8,348
40WCI	14,1	8,343
30WCI	14,8	8,348
20WCI	9,6	8,347
10WCI	9,9	8,349
0WCI	4,4	8,344

Os parâmetros de rede obtidos possuem desvio de ( $a_0 \pm 0,007$ )Å

Na Tabela 6 acima observa-se que o tamanho médio de partícula pode ser agrupado em 3 blocos, o primeiro na faixa de 20 a 30 nm, o segundo na faixa de 10 a 15 nm e o terceiro de 4 a 10 nm como apresentado na Figura 20. O primeiro bloco, pode ser considerado de predominância do sistema aquoso com quantidade de dmsa até 30 mL (amostra 70WCI) em 100 mL de mistura. No segundo bloco há uma maior predominância de dmsa até 50 mL (amostra 50WCI) e de dmsa até 70 mL (amostra 30WCI) e o último bloco com maior predominância de dmsa (amostra 0WCI). Em termos de efeito da mistura dmsa-água o tamanho médio de partícula reflete uma forte influência, de forma a reduzir o tamanho médio em até mais de 80%.

A amostra 80WCI que apresenta maior cristalinidade é também a que apresenta maior tamanho médio de partícula.

O parâmetro de rede da Tabela 6; varia desde 8,356 Å (amostra 100WCI) até 8,344 Å (amostra 0WCI) com um máximo na amostra 80WCI (8,360 Å) e a apresentação na forma de barras está na Figura 21. Assim como o tamanho médio, o parâmetro de rede é influenciado pela natureza do meio de reação, quanto maior a quantidade de dmsa na mistura menor é o parâmetro de rede.

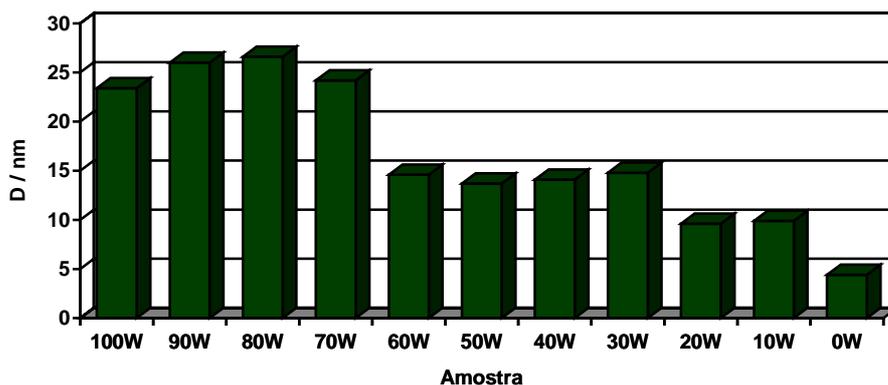


Figura 20 - Tamanho médio de partícula em função do meio de preparação.

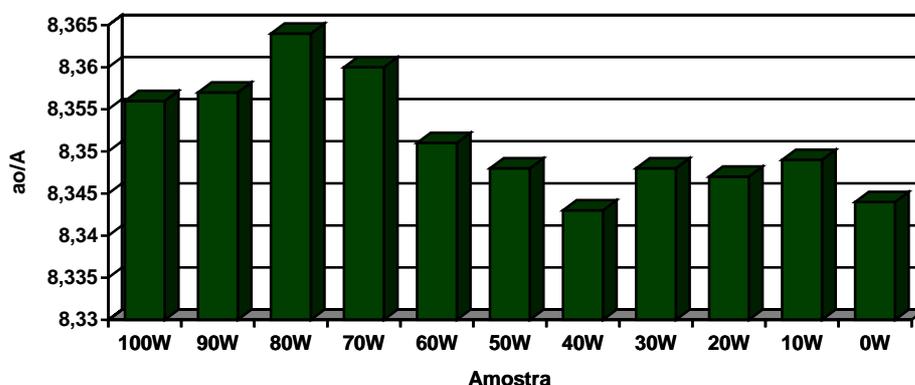


Figura 21 - Parâmetro de rede em função do meio de preparação.

O parâmetro de rede da magnetita cúbica é  $a_0 = 8,396 \text{ \AA}$ , estando os valores obtidos experimentalmente abaixo deste valor de referência. O parâmetro de rede pode ser influenciado pela composição, vacâncias e também, pela metodologia de ajuste do perfil do pico utilizado na determinação do mesmo. Esta última consideração é importante dado que o ajuste do perfil do pico pode resultar em um deslocamento do ângulo ( $2\theta$ ) máximo de intensidade, que reflete na distância interplanar e por consequência no valor de  $a_0$ . Os perfis dos picos de difração são também influenciados pelo tamanho médio de partícula e à medida em que o tamanho diminui aumenta-se o efeito de alargamento o que resulta em picos de difração assimétricos que necessitam de funções matemáticas de ajuste mais complexas além de uma simples gaussiana. É

importante ressaltar que outros fatores como microtensões e efeito de agitação térmica também resultam em alargamento do perfil de pico.

A diminuição observada também pode ser conseqüência da composição de fase, a presença de goetita pode ser um fator de tal variação, como também a formação da fase maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) que é isoestrutural à magnetita e pode ser formada por oxidação de magnetita. A formação de maghemita resultaria em um parâmetro de rede próximo ao valor de  $a_0 = 8,335 \text{ \AA}$  que é o valor de referencia para a maghemita cúbica.

A presença de goetita ou maghemita foi verificada a partir dos difratogramas obtidos com tempo de coleta maior, com 10 segundos, e abrangendo um intervalo maior de  $2\theta$ , de 15 a  $120^\circ$ . Neste caso, cloreto de sódio foi adicionado à amostra como referência interna.

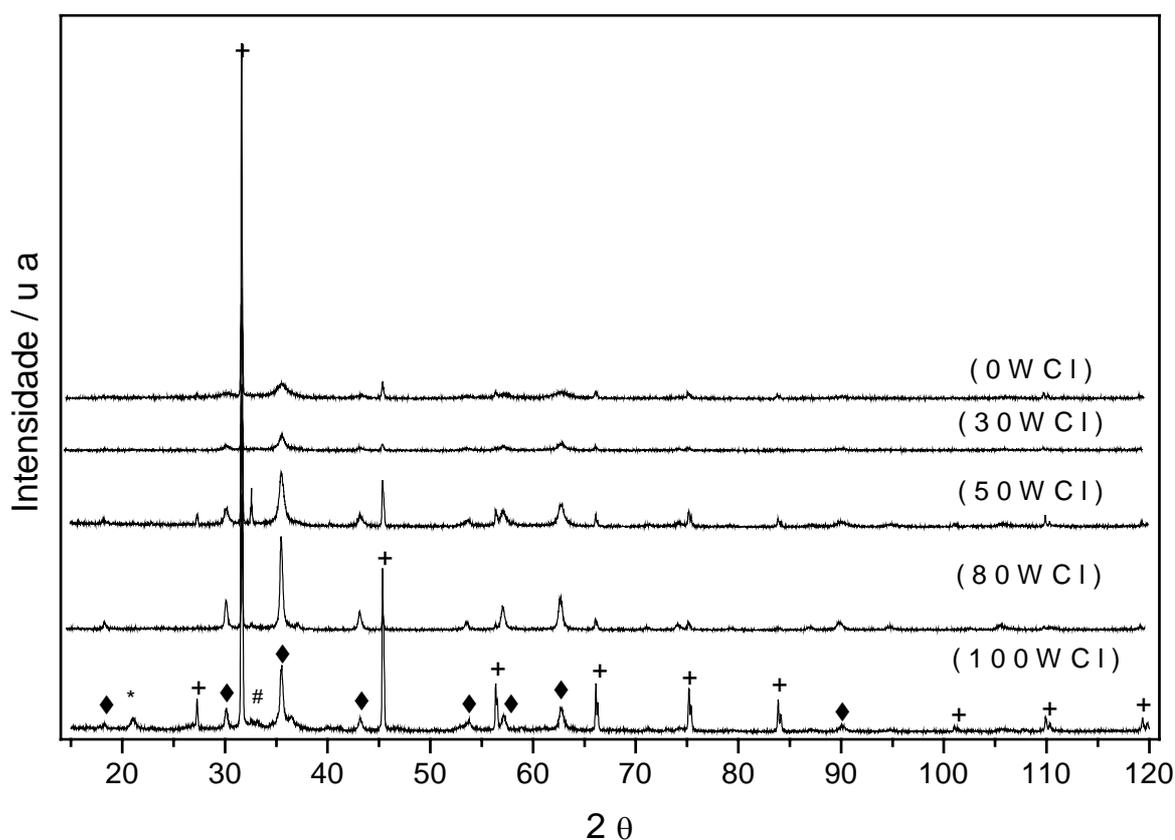


Figura 22 - Difratogramas de raios X das amostras de magnetita obtidas com tempo de contagem de 10 segundos. (♦) magnetita, (+) cloreto de sódio, (\*) goetita e (#) cloreto de amônio.

A montagem na Figura 22 possibilita verificar as mesmas características já observadas nos difratogramas obtidos com tempo de contagem de 1,0 segundo. Entretanto, os perfis dos picos de difração de raios X da Figura 22 são melhor resolvidos e ainda com a presença do cloreto de sódio como padrão interno pode-se corrigir a posição dos picos de difração, isto resulta em uma melhor análise dos perfis dos mesmos.

Devido ao efeito da grande diferença de intensidade dos picos de difração de raios X do cloreto de sódio com relação à magnetita, a montagem permite apenas a verificação do alargamento dos perfis de difração dos picos da magnetita e ainda, verificar que além desta fase pode-se constatar a presença de cloreto de amônio. Para a amostra 100WCI a detecção da fase goetita não está bem definida e apenas um pico de difração é observado, (Figura 23), no difratograma de raios X obtido com tempo de contagem de 1,0 segundo. A fase goetita, como pode ser observado, somente apresenta pico de difração na amostra 100WCI próximo à região de  $20^\circ$  de  $2\theta$  este pico é referente à face (111) de 100% de intensidade.

Uma melhor análise da Figura 22 pode ser realizada se a mesma for dividida em regiões de  $2\theta$  de cerca de  $20^\circ$ , como mostrados nas Figuras 23, 24 e 25 abaixo.

A Figura 23 representa o intervalo de  $2\theta$  de 16,25 a 31,25, a Figura 24 o intervalo é de 32,50 a 50,00 e a Figura 25 abrange intervalo de 50,00 a 70,00. Nas Figuras 23 e 24 o pico de difração de 100% , face (200), do cloreto de sódio não foi mostrado devido à elevada intensidade com relação aos demais picos.

Na Figura 23 observa-se os picos de difração da magnetita ( $\blacklozenge$ ) referentes aos planos (111) e (220); da goetita (\*) referente à face (111) e cloreto de sódio (+) referente ao plano (111). Os picos de difração da magnetita apresentam um alargamento devido ao efeito de tamanho de partícula, da mesma forma que o pico da goetita. A variação da intensidade dos picos do cloreto de sódio é devido a quantidade relativa deste sal adicionada em cada amostra não ser constante.

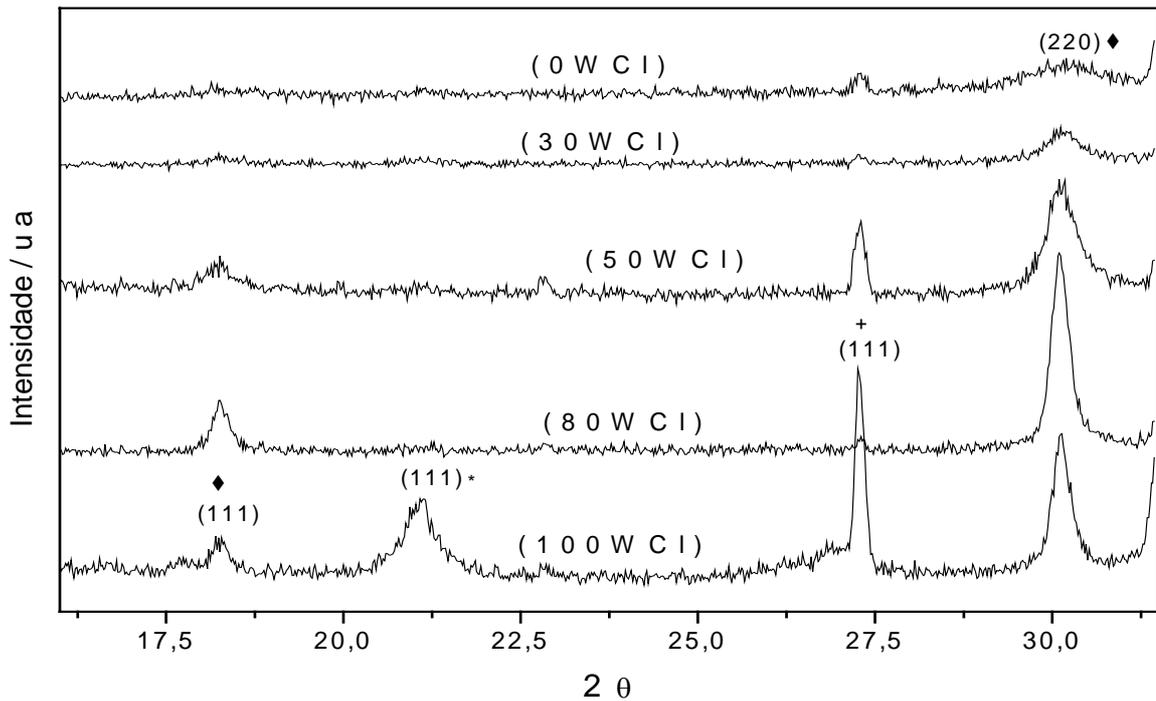


Figura 23 - Difratogramas de raios X da região de 16,25 a 31,25 de  $2\theta$  das amostras de magnetita. ( $\blacklozenge$ ) magnetita, (\*) goetita, (+) cloreto de sódio.

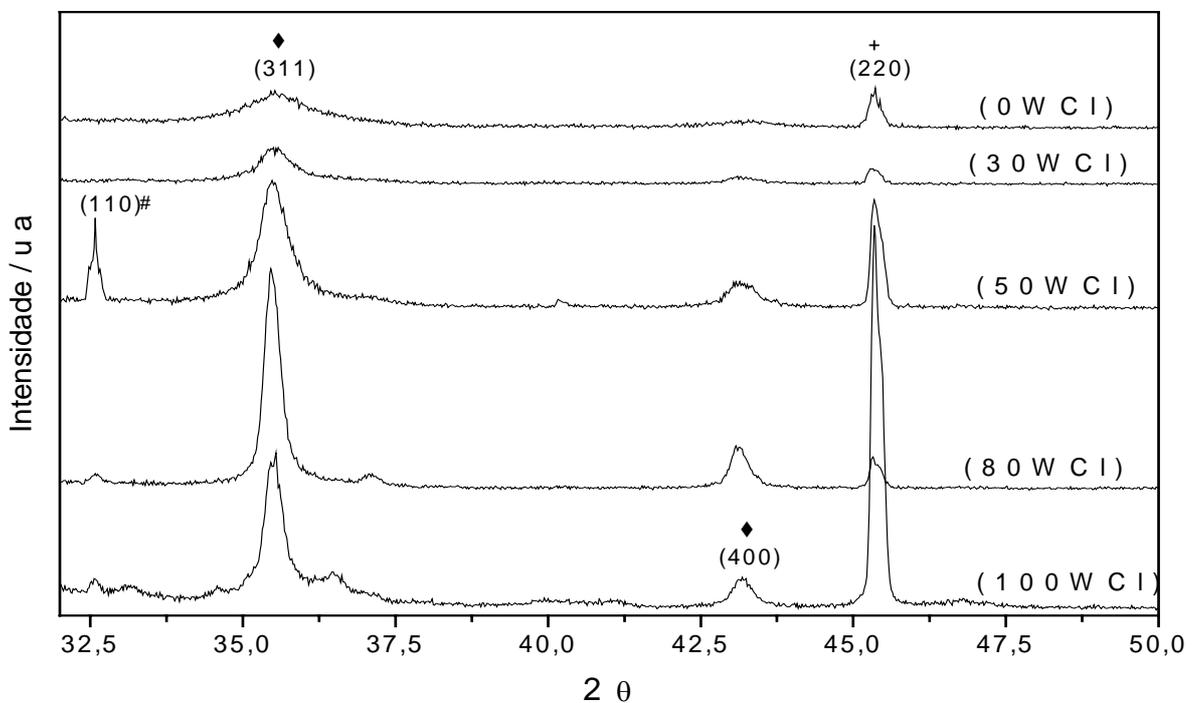


Figura 24 - Difratogramas de raios X da região de 32,5 a 50,0 de  $2\theta$  das amostras de magnetita. ( $\blacklozenge$ ) magnetita, (#) cloreto de amônio e (+) cloreto de sódio.

Na Figura 24 observa-se picos referentes as fases de cloreto de amônio (#), (110), magnetita (◆), (400) e (311), cloreto de sódio (+), (220). Cloreto de amônio aparece mais intensamente na amostra 50WCl e ainda nas amostras 80WCl e 100WCl, não sendo observado nas amostras 30WCl e 0WCl, esta irregularidade na formação de cloreto de amônio em algumas amostras e em outras não é devido a própria natureza de sua formação como um contaminante.

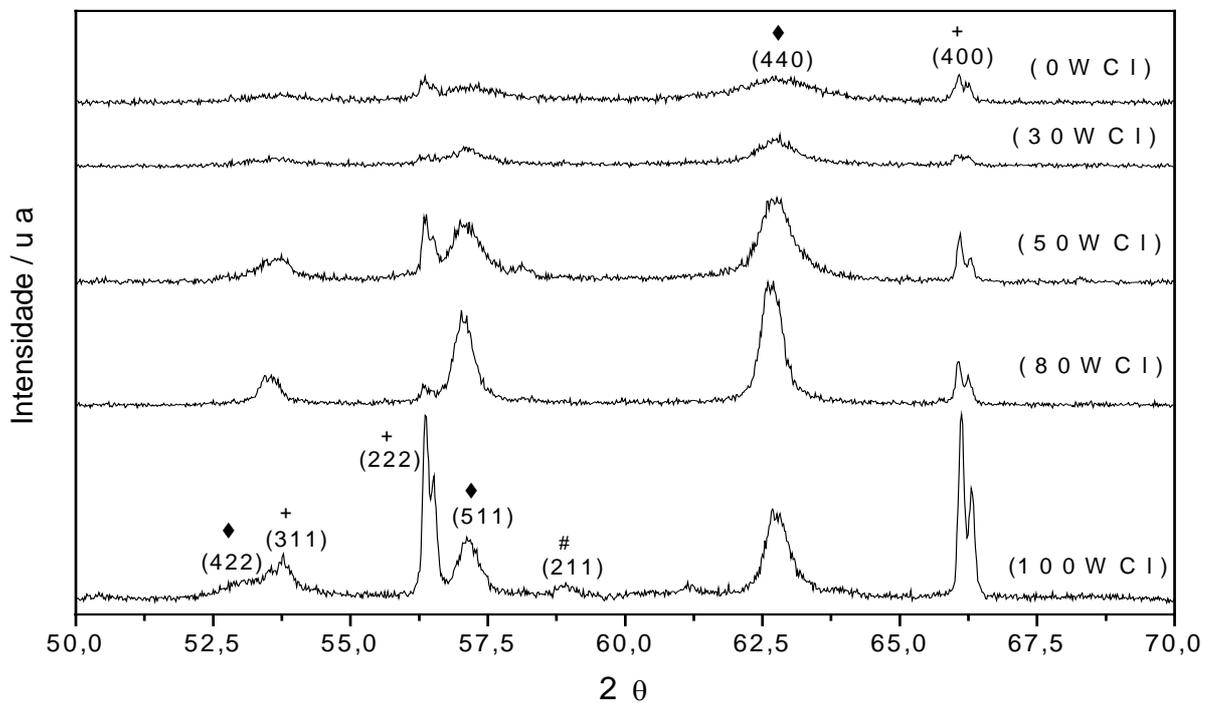


Figura 25 - Difratoogramas de raios X da região de 50,0 a 70,0 de  $2\theta$  das amostras de magnetita. (◆) magnetita, (#) cloreto de amônio e (+) cloreto de sódio.

Na Figura 25 observa-se os picos de difração da magnetita (◆), (422), (511), (440), cloreto de sódio (+), (311), (222) (400), e cloreto de amônio (#), (211).

O intervalo de 70 a 120 não foi representado desde que neste intervalo, um único pico da magnetita aparece, (731), próximo a  $90^\circ$  de  $2\theta$  e mais os referentes à fase cloreto de sódio, (420), (422), (600), (620).

Os parâmetros de rede das amostras magnetita obtidos a partir destes difratogramas são:  $a_0 = 8,373 \text{ \AA}$  (100WCI),  $8,3855 \text{ \AA}$  (80WCI),  $8,377 \text{ \AA}$  (50WCI),  $8,379 \text{ \AA}$  (30WCI) e  $8,388 \text{ \AA}$  (0WCI).

Os tamanhos médios de cristalito obtidos para estas amostras são: 30,5 nm (100WCI), 31,5 nm (80WCI), 18,4 nm (50WCI), 11,2 nm (30WCI) e 9,3 nm (0WCI)

#### IV.2.3 Voltametria cíclica com eletrodo modificado de pasta de carbono

Os perfis potenciodinâmicos das amostras investigadas estão nas Figuras 27 a 37. A pasta de carbono pura não indica nenhuma reação no intervalo de potencial investigado. As flechas nas Figura 26 a 37 indicam a direção da varredura.

Na Figura 26 está o perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da pasta pura, no qual é possível observar a inexistência de qualquer sinal, indicando que o intervalo de potencial estudado está isento de qualquer tipo de processo de redox que possa interferir nas medidas.

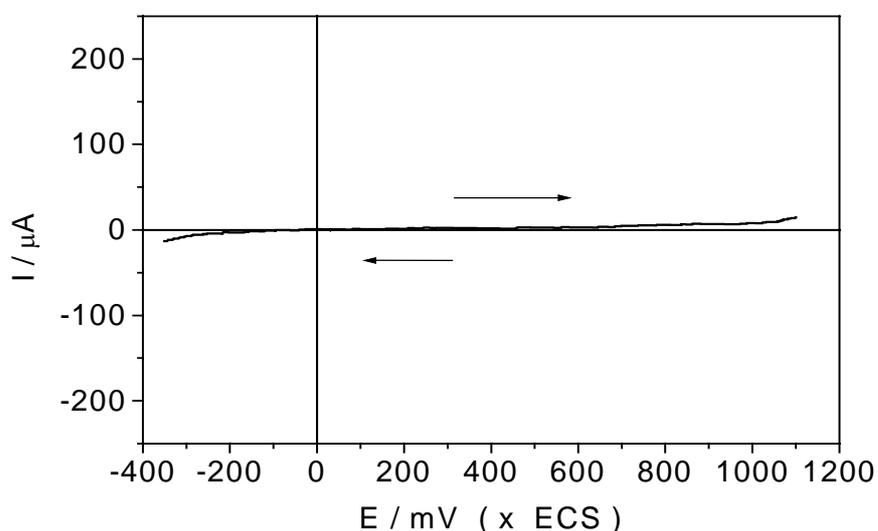


Figura 26 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da pasta pura,  $V=20\text{mV/s}$ .

O perfil potenciodinâmico, corrente versus potencial ( $I/E$ ), das amostras de magnetita apresenta, em geral, 3 regiões de redox, a primeira no intervalo de potencial 550 mV a 615 mV (redução), a segunda região no intervalo de potencial de 317 mV a

420 mV (oxidação) , e a terceira na região de -50 mV a 175 mV (oxidação). As correntes de pico referentes as 3 regiões não apresentam regularidade quanto aos valores. Entretanto, na região de redução, com exceção da amostra 100WCl, os valores de corrente são baixos ( $<10 \mu\text{A}$ ) e nem todas as amostras apresentam picos detectáveis nesta região. Essas correntes de pico catódico diminuem relativamente à medida que aumenta a quantidade de dmsO na solução de  $\text{Fe}^{2+}$  inicial. Na segunda região de potencial, os valores das correntes são maiores (em módulo) do que na primeira, mas também baixos, ( $>-20 \mu\text{A}$ ). Com exceção da amostra 100WCl, os valores de corrente em geral aumentam (em módulo) com o aumento da quantidade de dmsO na solução inicial. Na terceira região, os valores de corrente de pico situam-se entre  $-15 \mu\text{A}$  a  $-80 \mu\text{A}$ , com exceção da amostra 100WCl.

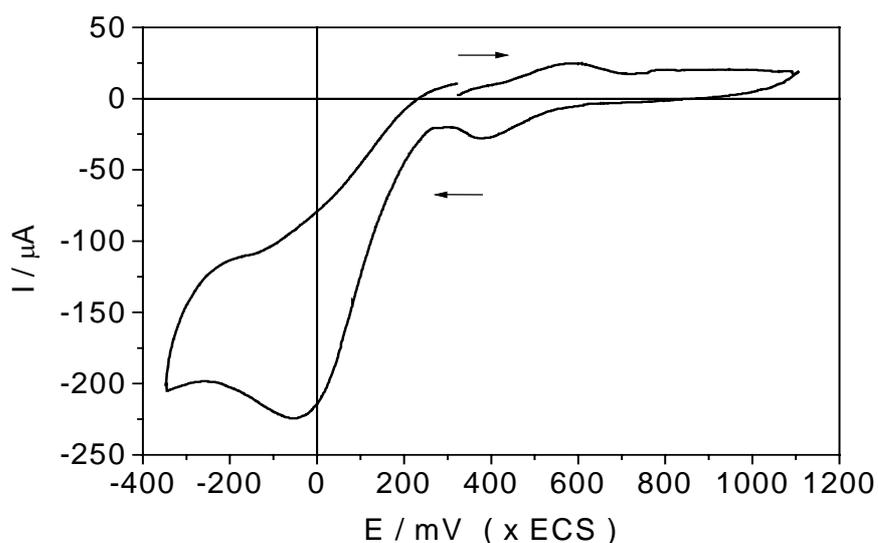


Figura 27 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 100WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

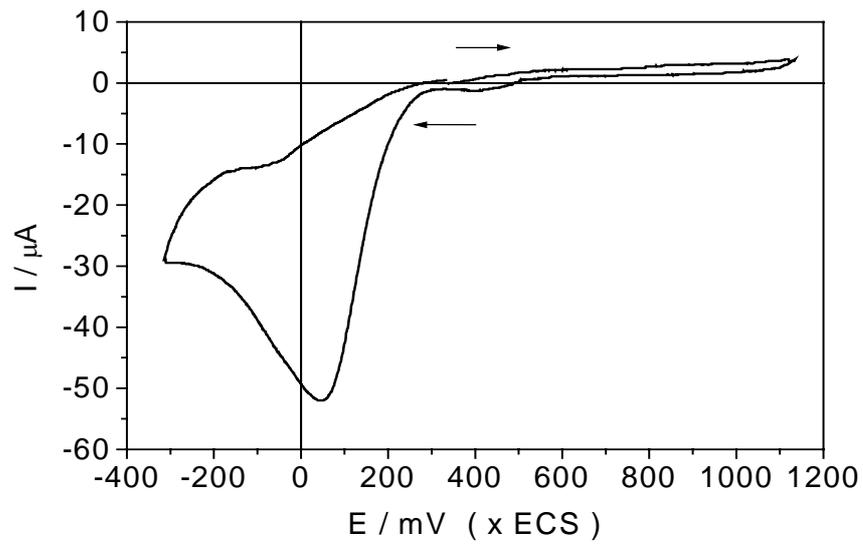


Figura 28 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 90WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

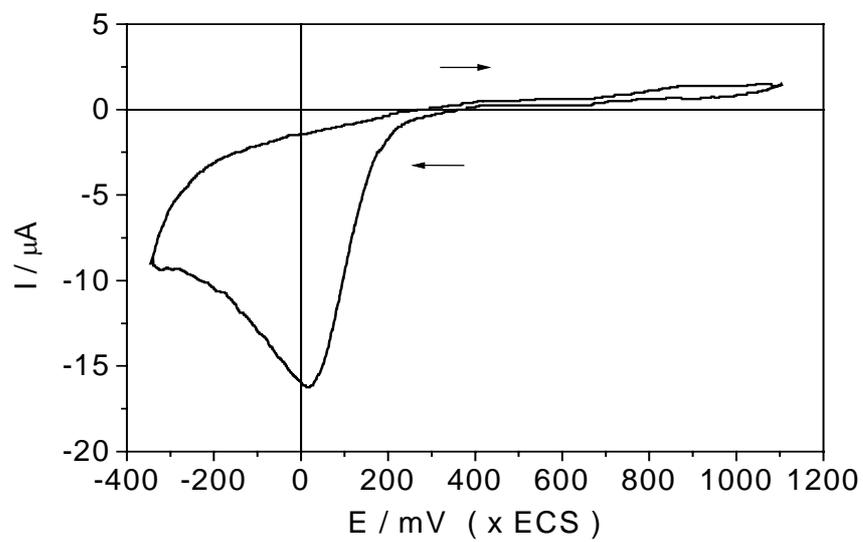


Figura 29 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 80WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

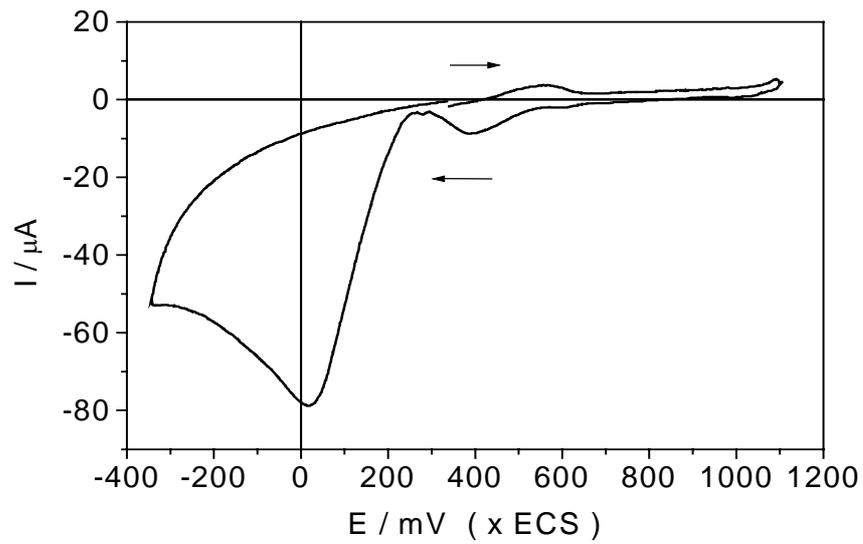


Figura 30 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 70WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

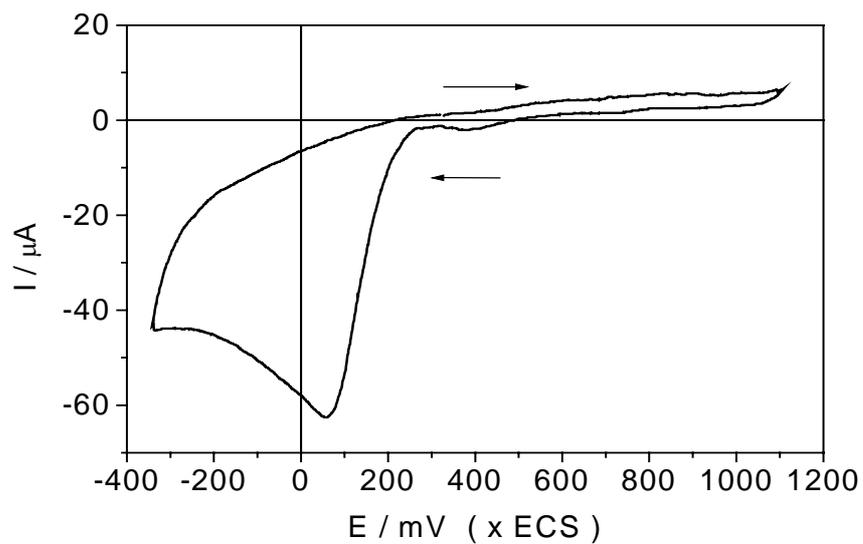


Figura 31 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 60WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

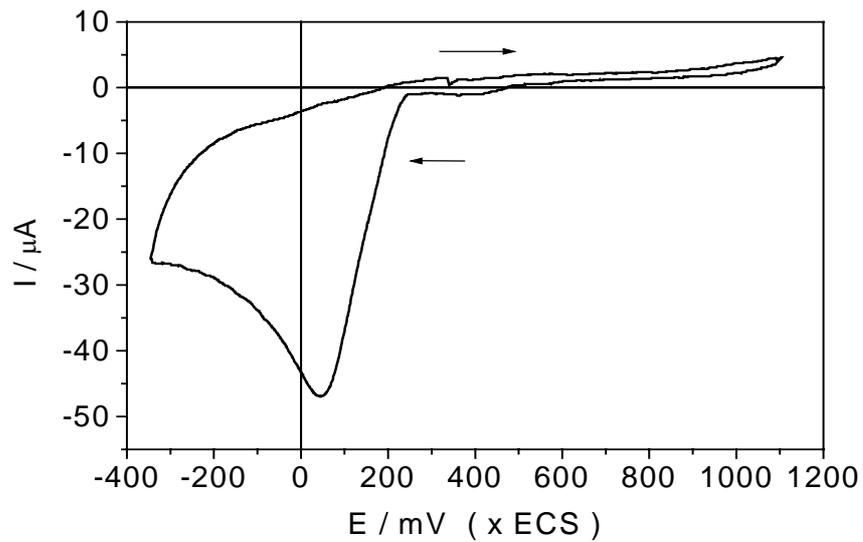


Figura 32 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 50WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

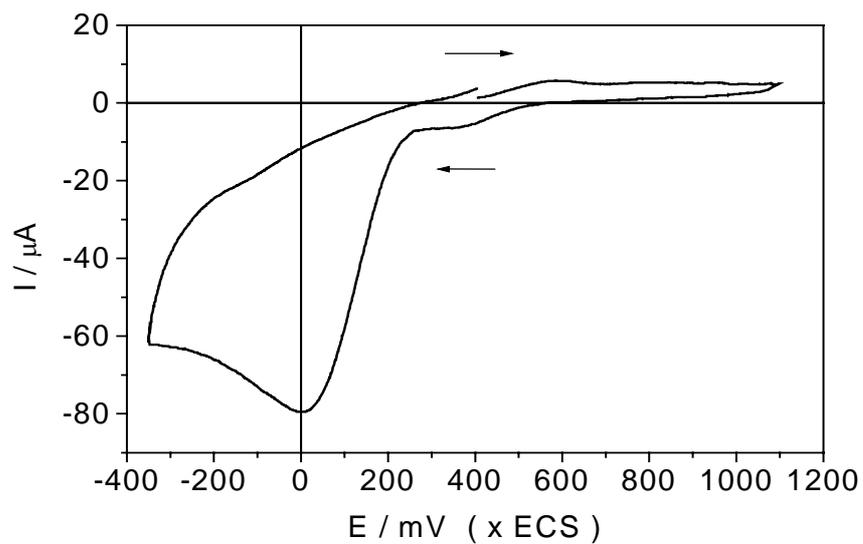


Figura 33 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 40WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

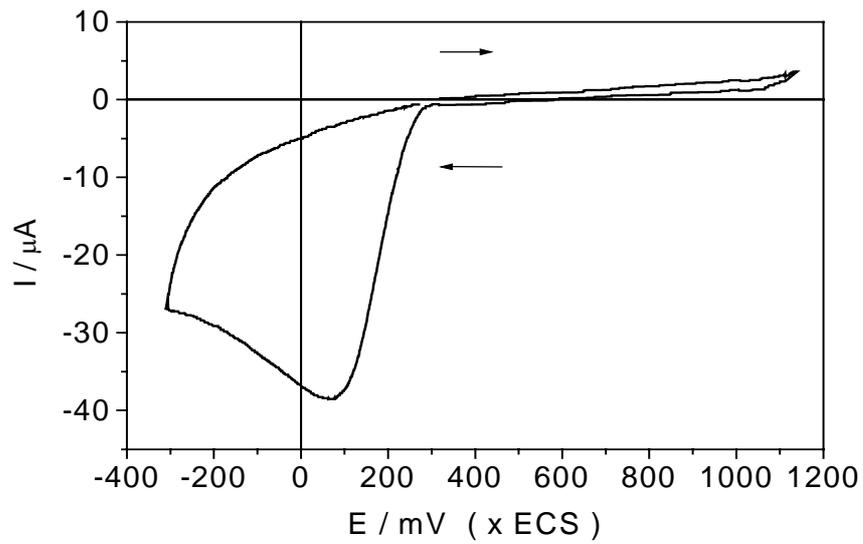


Figura 34 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 30WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

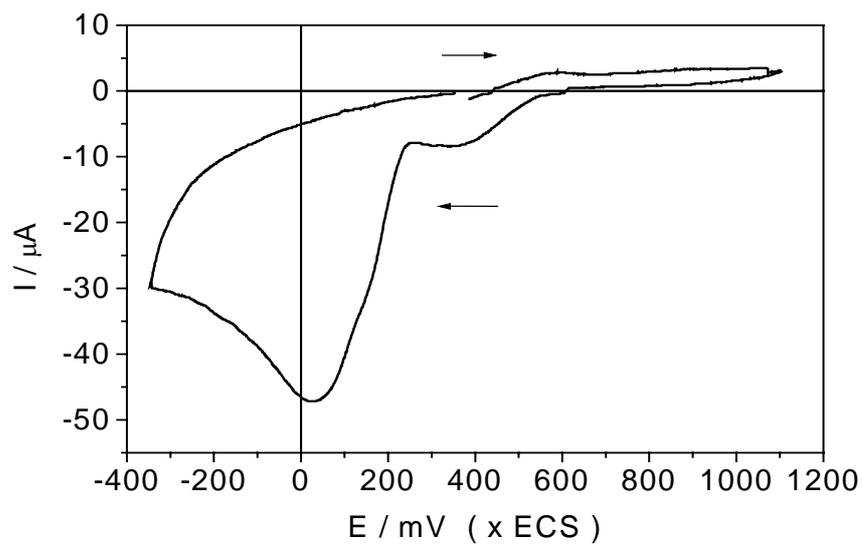


Figura 35 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 20WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$

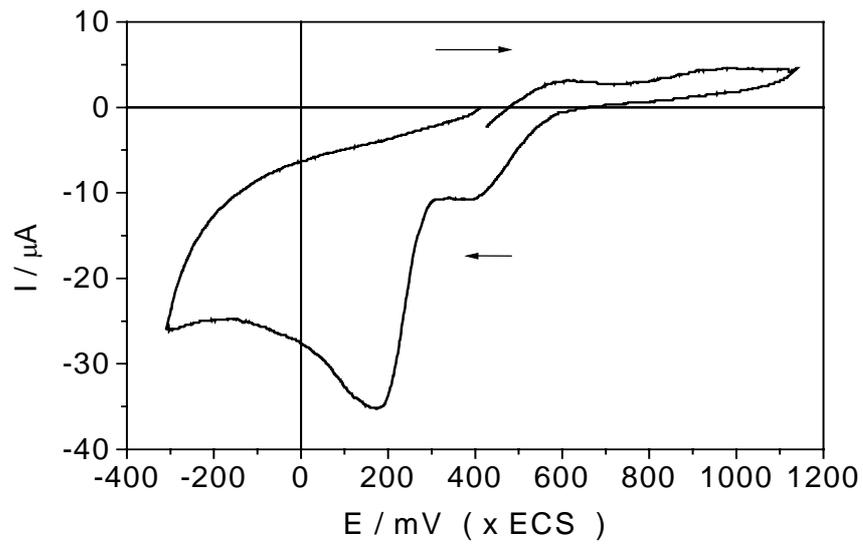


Figura 36 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 10WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$

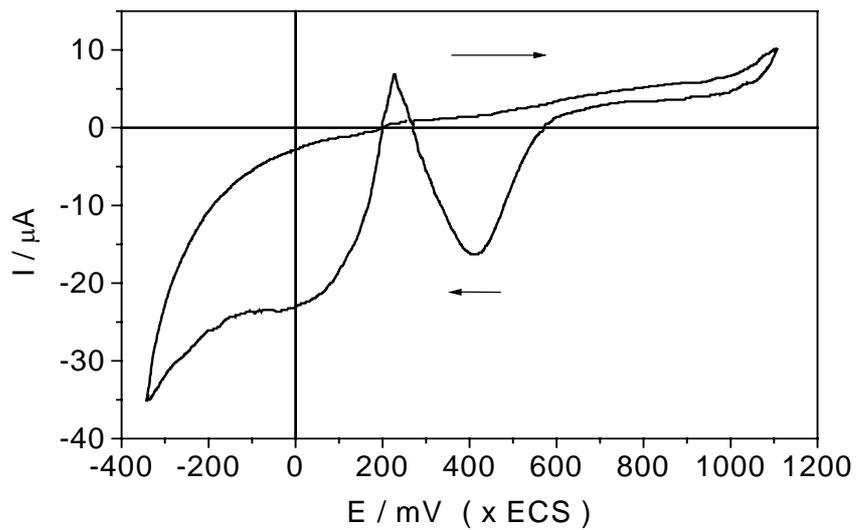


Figura 37 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra 0WCl a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$

Tabela 7 - Valores de potenciais e intensidades correntes de picos (anódicos e catódicos) das amostras de magnetita obtidas a partir de cloreto ferroso a 70°C.

Amostra	E <sub>1</sub> /mV	I <sub>p1</sub> /μA	E <sub>2</sub> /mV	I <sub>p2</sub> /μA	E <sub>3</sub> /mV	I <sub>p3</sub> /μA
100WCI	555,6	23,8	382,6	-28,0	-50,4	-224,4
90WCI	-	-	390,0	-1,3	50,6	-52,0
80WCI	-	-	-	-	15,0	-16,2
70WCI	556,2	3,7	386,1	-8,8	15,0	-78,8
60WCI	-	-	384,9	-2,0	59,8	-62,6
50WCI	-	-	363,9	-1,2	44,6	-47,0
40WCI	585,0	5,8	347,4	-6,5	9,1	-79,5
30WCI	-	-	317,4	-0,70	63,9	-38,5
20WCI	592,3	2,8	343,6	-8,5	33,2	-47,2
10WCI	615,2	3,2	396,8	-10,8	173,8	-35,3
0WCI	-	-	420,5	-16,3	-34,5	-23,7

Na Figura 38 está o voltamograma da goetita obtida por oxidação de solução de Fe<sup>2+</sup>. O pico na região de redução é referente à redução de Fe<sup>3+</sup> proveniente da goetita com potencial de 414,7 mV e intensidade de corrente de pico de -68,1μA.

A sobreposição do perfil potenciodinâmico da goetita com os demais voltamogramas indica que os potenciais E<sub>2</sub> da Tabela 7 podem ser atribuídos à fase goetita e a variação deste potencial pode ser devido à natureza da goetita formada sobre a superfície das partículas de magnetita de cada amostra, apesar da DRX não apresentar resolução para detectá-la em todas as amostras .

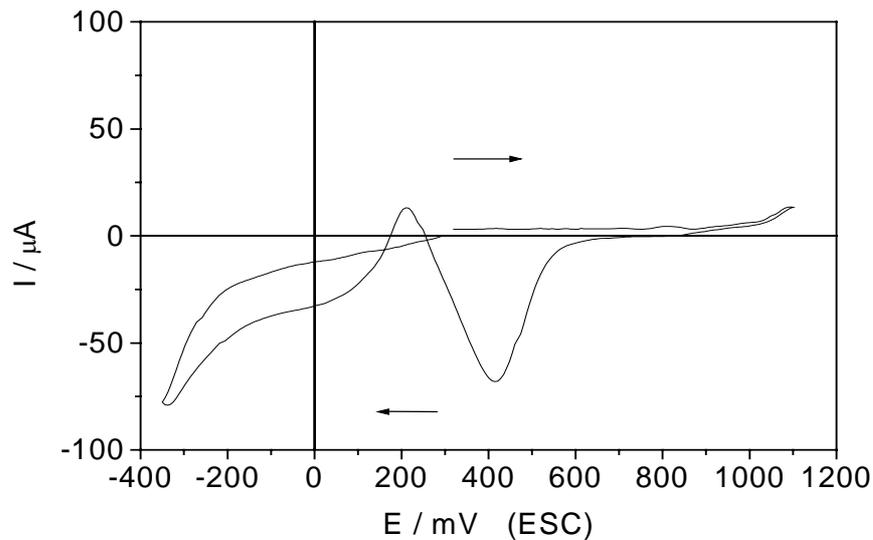


Figura 38 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra de goetita ( $\alpha$ -FeOOH) a 10%(m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ . Solução de HCl  $1,0\text{ mol.L}^{-1}$ .

Um aspecto importante que deve ser considerado nas características das amostras de magnetita, é que a natureza do meio reacional é variável em cada uma das amostras obtidas em meios de misturas dmsó-água. A superfície das partículas guarda estreita relação com o meio de preparação e os processos de lavagem e secagem, que resultam na interação da superfície das partículas com solventes orgânicos como dmsó e acetona, além da presença de água e do ar atmosférico. Isto resulta em modificações do potencial superficial e conseqüente variação na reatividade química das superfícies expostas<sup>88, 89</sup>.

#### IV.4 Medidas de magnetização em campo constante

O magnetômetro foi calibrado com Ni metálico e os resultados são médias de 3 medidas. A massa utilizada de Ni foi de 47,4 mg e a magnetização obtida foi de  $57,68\text{ JT}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ . A magnetização de níquel metálico com campo de 0,3T é de  $55\text{ JT}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ . A Tabela 8 e a Figura 39 abaixo representam os resultados obtidos com as amostras de magnetita.

Tabela 8 - Magnetização de magnetita obtida a partir de cloreto ferroso a 70°C. As amostras foram lavadas com água para comparação.

Amostra	Não lavadas		Lavadas	
	m / mg	$\sigma / \text{JT}^{-1} \text{kg}^{-1}$	m / mg	$\sigma / \text{JT}^{-1} \text{kg}^{-1}$
100WCI	48,2	42,49	48,6	45,01
90WCI	48,9	42,82	48,9	48,25
80WCI	47,9	69,65	47,3	77,44
70WCI	48,8	53,47	49,1	60,21
60WCI	48,1	38,38	47,9	57,39
50WCI	49,7	44,41	47,9	59,18
40WCI	49,2	45,13	48,3	61,63
30WCI	48,2	27,67	48,2	36,70
20WCI	47,5	30,35	47,8	35,48
10WCI	49,1	30,84	48,8	39,86
0WCI	47,4	15,88	47,7	36,39

Obs: As medidas de magnetização possuem erro relativo de 5%

A magnetização (a 0,3T) para magnetita estequiométrica sintética varia de é de  $100 \text{ JT}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  e para a maghemita é  $60 \text{ JT}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ . Os valores obtidos para as amostras e magnetita estudadas apresentam um máximo de  $77,44 \text{ JT}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  para a amostra 80WCI e um mínimo de  $35,5 \text{ JT}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  para a amostras 20WCI. De forma geral a magnetização diminui com o aumento da quantidade de dmsó na solução original. O aumento da quantidade de dmsó por sua vez resulta na formação de partículas com menor tamanho de partícula. Com a diminuição do tamanho de partícula o spins de superfície não interagem com o campo magnético externo da mesma forma que os spins do interior da partícula desta forma, a diminuição da magnetização é devido a uma maior anisotropia superficial.

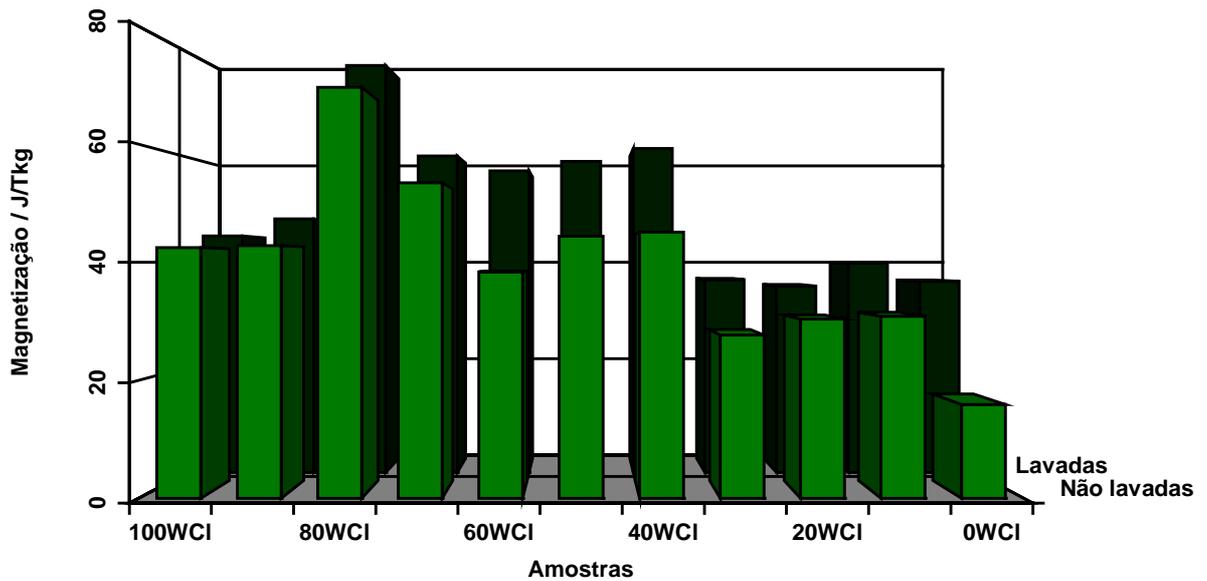


Figura 39 - Efeito da lavagem nos valores de magnetização ( $\sigma$ ) das amostras de magnetita obtidas a partir de soluções cloreto ferro hidrolisadas a 70°C.

Os valores relativamente baixos obtidos podem estar relacionados com a presença de contaminantes, como a fase goetita, que é paramagnética, formando possivelmente um filme sobre as partículas, não removido pela lavagem. Outro fator que pode ter comprometido a magnetização é o fato de que, após a lavagem com água, as amostras foram novamente lavadas com acetona e secas em estufa a 70°C por cerca de 10 minutos. Apesar desta temperatura ser relativamente baixa pode ocorrer oxidação na superfície das partículas. O efeito de superparamagnetismo também afeta a magnetização.

### IV.5 Espectroscopia Mössbauer

As amostras de magnetita obtidas a partir de solução de cloreto ferroso a 70°C foram analisadas por EM e o espectros estão abaixo representados. A figura 40 é o EM da calibração com lâmina de ferro metálico.

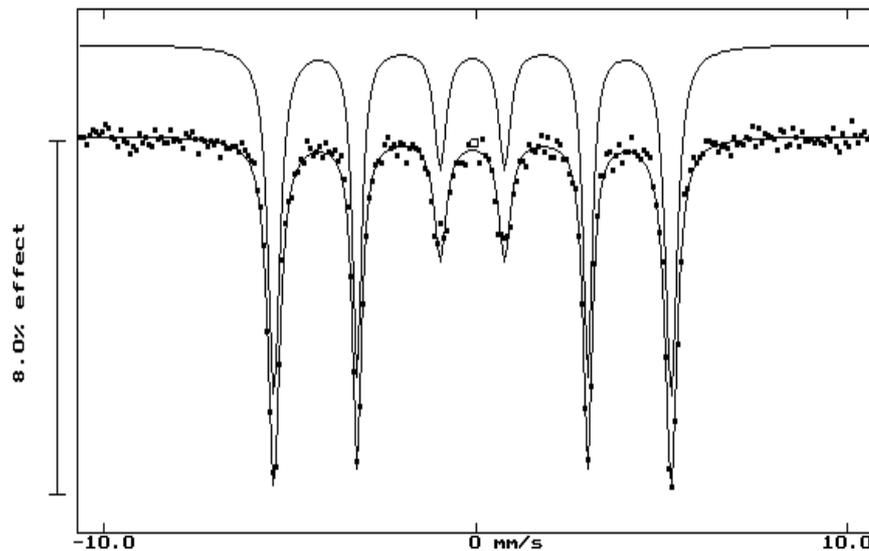


Figura 40 - Espectro Mössbauer (298K) de ferro metálico ( $\alpha$ -Fe) para calibração da velocidade máxima e obtenção do deslocamento isomérico.

A calibração com ferro metálico foi necessária à obtenção do deslocamento isomérico e a calibração da velocidade máxima que neste caso são  $\delta = 0,123$  mm/s e  $V_{\text{máx}} = 10,621$  mm/s.

A Tabela 9 abaixo apresenta os valores iniciais dos parâmetros de ajuste utilizados nos espectros Mössbauer obtidos, no Apêndice B estão os valores ajustados para as amostras de magnetita.

Tabela 9 - Parâmetros de ajuste dos espectros Mössbauer

Subespectro					
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			α-FeOOH		
Sexteto			Sexteto		Superparamagnetismo
	Interno	Externo		Dubleto	
WID / mms <sup>-1</sup>	0,50	0,35	0,50	WID / mms <sup>-1</sup>	0,40
W2/W3	1,10	1,06	1,10	W2/W1	1,00
W1/W3	1,60	1,12	1,20	---	---
DEPH / mms <sup>-1</sup>	ajust.	ajust.	ajust.	DEPH / mms <sup>-1</sup>	ajust.
RATIO 2/3	1,80	1,80	1,80	RATIO 2/1	1,00
RATIO 1/3	2,60	2,60	2,60	---	---
ISOM / mms <sup>-1</sup>	0,67-δ <sub>Fe</sub> *	0,27-δ <sub>Fe</sub>	0,38-δ <sub>Fe</sub> *	ISOM / mms <sup>-1</sup>	0,25-δ <sub>Fe</sub> *
QUA / mms <sup>-1</sup>	0,00	0,00	-0,26	QUA / mms <sup>-1</sup>	0,58
BHF / T	46,00	49,00	38,00	---	---

(\*) - δ<sub>Fe</sub> Correção do deslocamento isom. com relação à calibração, (δ<sub>Fe</sub> = 0,123 mms<sup>-1</sup>)  
ajust. - Valor ajustável característico de cada espectro.

Na Figura 41 está o espectro Mössbauer da amostra 100WCI com o ajuste. O ajuste desta amostra consiste em 4 subespectros formados de dois sextetos referentes à magnetita (interno (B) e externo (A)), um sexteto referente à goetita e um dubleto referente ao superparamagnetismo. O ajuste final obtido resulta em sexteto interno referente ao sítio octaédrico alargado devido provavelmente à magnetita subestequiométrica presente nesta amostra. O sexteto da goetita é bastante reduzido. O tamanho reduzido das partículas de magnetita resulta no aparecimento de um dubleto observado no centro do espectro.

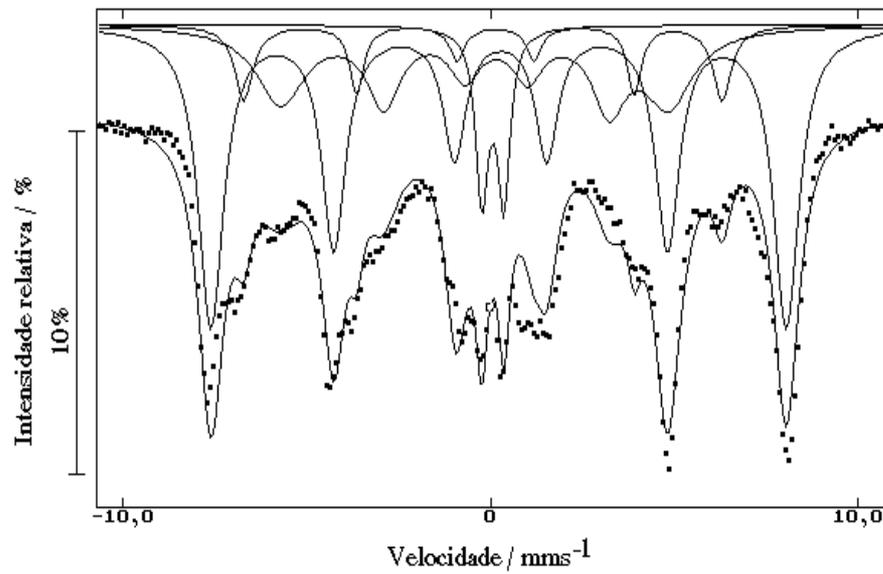


Figura 41 - Espectro Mössbauer da amostra 100WCI a 298K

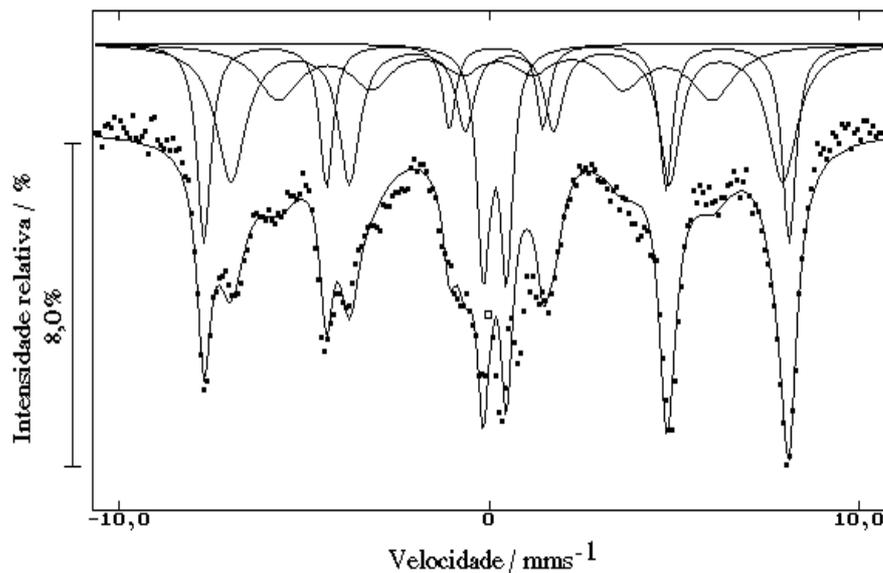


Figura 42 - Espectro Mössbauer da amostra 90WCI a 298K.

O espectro da Figura 42 também apresenta 4 subspectros, 2 referentes à magnetita, 1 referente à goetita e um dubleto devido ao superparamagnetismo. A característica alargada do subspectro interno da magnetita também é observada. Nesta amostra, como o tamanho médio de partícula é inferior à da amostra 100WCI o dubleto central é mais pronunciado.

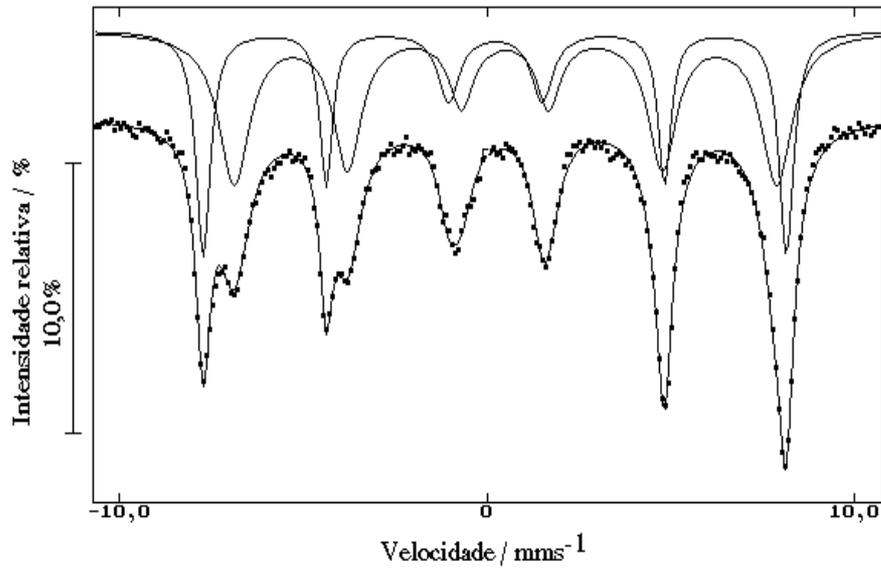


Figura 43 - Espectro Mössbauer da amostra 80WCI a 298K.

O espectro da amostra 80WCI da Figura 43 é diferente dos anteriores. Neste caso, somente 2 subspectros são necessários para o ajuste. Os dois são referentes aos subspectros interno e externo da magnetita. Esta amostra é a que possui maior tamanho médio de partícula e não se observa o comportamento de superparamagnetismo.

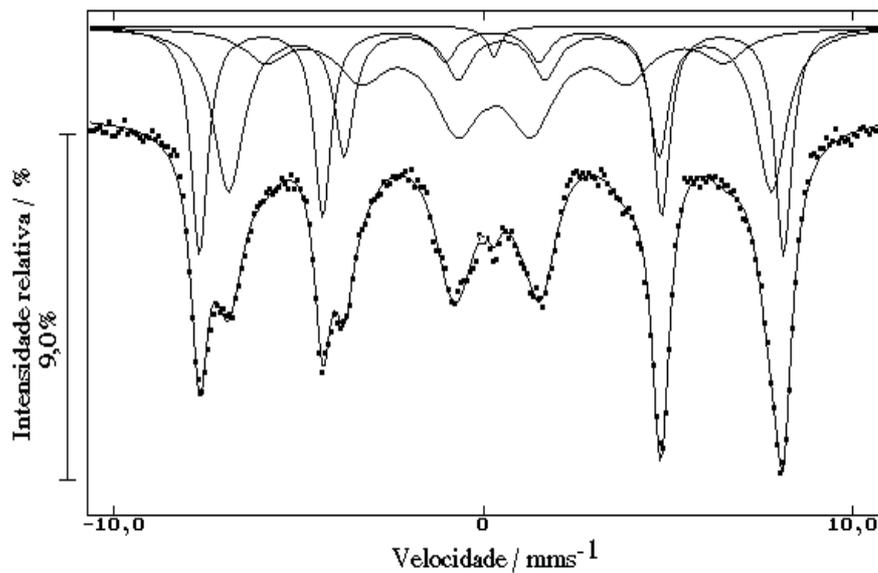


Figura 44 - Espectro Mössbauer da amostra 70WCI a 298K.

Na Figura 44 o espectro da amostra 70WCI, indica os 4 subespectros necessários para o ajuste. Neste caso a magnetita é menos oxidada que as anteriores e o subespectro alargado é referente à goetita, que nesta amostra é observada juntamente com o comportamento superparamagnético.

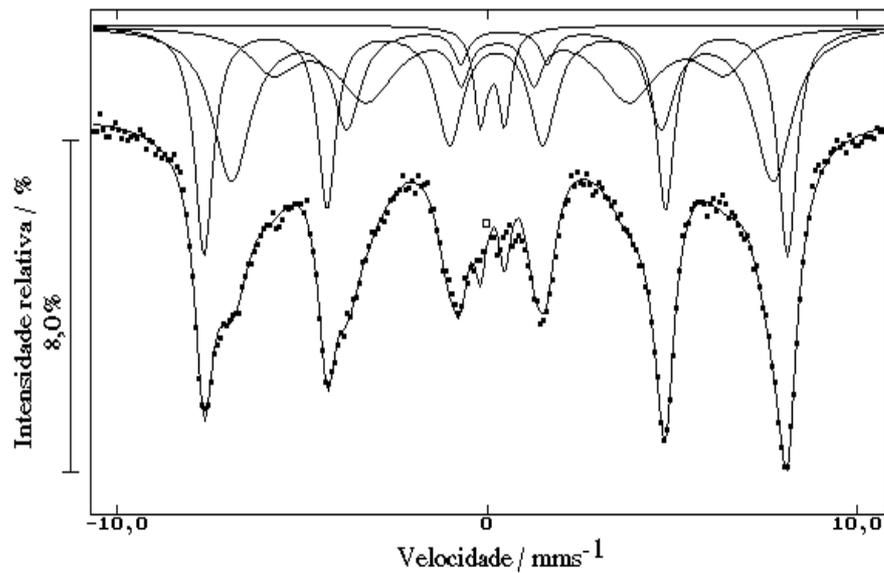


Figura 45 - Espectro Mössbauer da amostra 60WCI a 298K

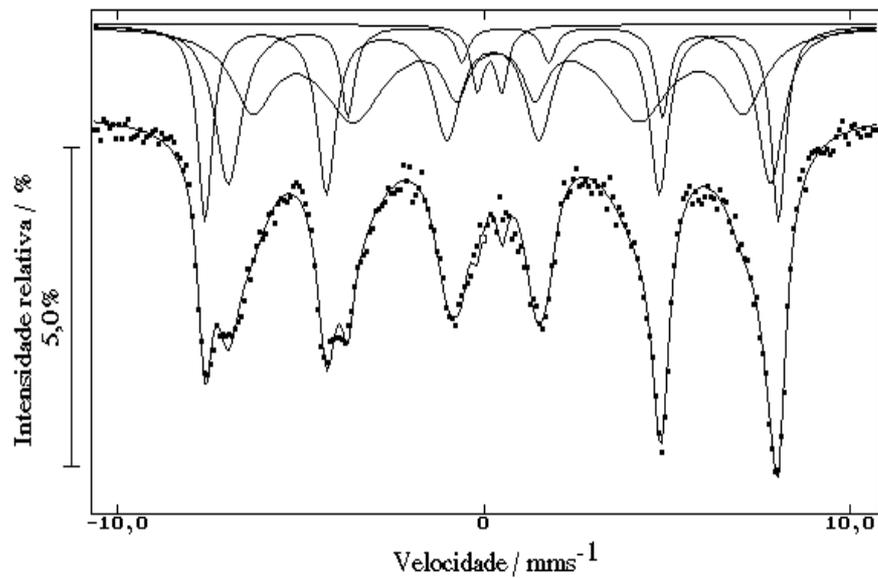


Figura 46 - Espectro Mössbauer da amostra 50WCI a 298K.

Os espectros das amostras 60WCI e 50WCI das Figuras 45 e 46, apresentam os sextetos internos da magnetita pouco alargado, o duplete devido ao comportamento superparamagnético e o subspectro de goetita alargado.

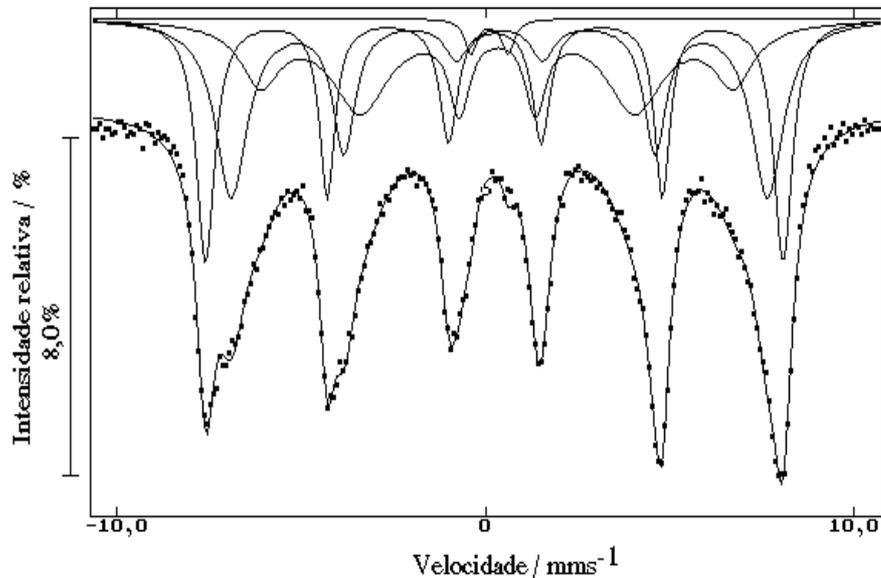


Figura 47 - Espectro Mössbauer da amostra 40WCI a 298K.

O espectro Mössbauer da amostra 40WCI da Figura 47 apresenta os dois sextetos da magnetita. A intensidade do sexteto interno é menor que a da amostra 50WCI. O sexteto da goetita apresenta a desordem observada nos espectros anteriores. O duplete central nesta amostra está mais pronunciado resultando em um ajuste melhor com relação aos dados experimentais.

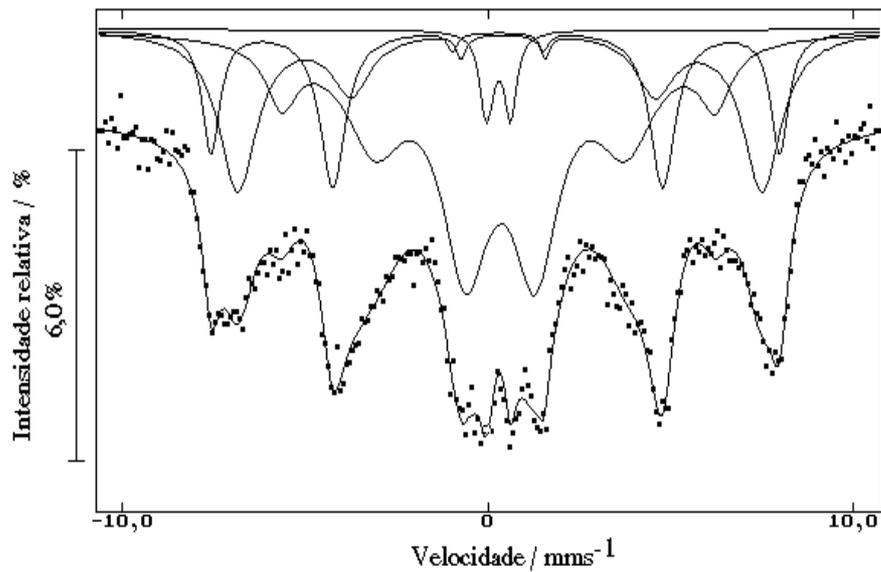


Figura 48 - Espectro Mössbauer da amostra 30WCl a 298K.

O espectro da amostra 30WCl da Figura 48 apresenta os 4 subspectros já mencionados anteriormente. Entretanto, neste caso a forma geral do espectro apresenta um alargamento na linha central devido ao efeito de tamanho médio de partícula que neste caso tanto magnetita como o filme de goetita contribuem para o comportamento de superparamagnetismo. O sexteto interno da magnetita é alargado e a intensidade é bastante pronunciada. O comportamento de superparamagnetismo nesta amostra, apesar de um bom ajuste dos subspectros pode comprometer a análise.

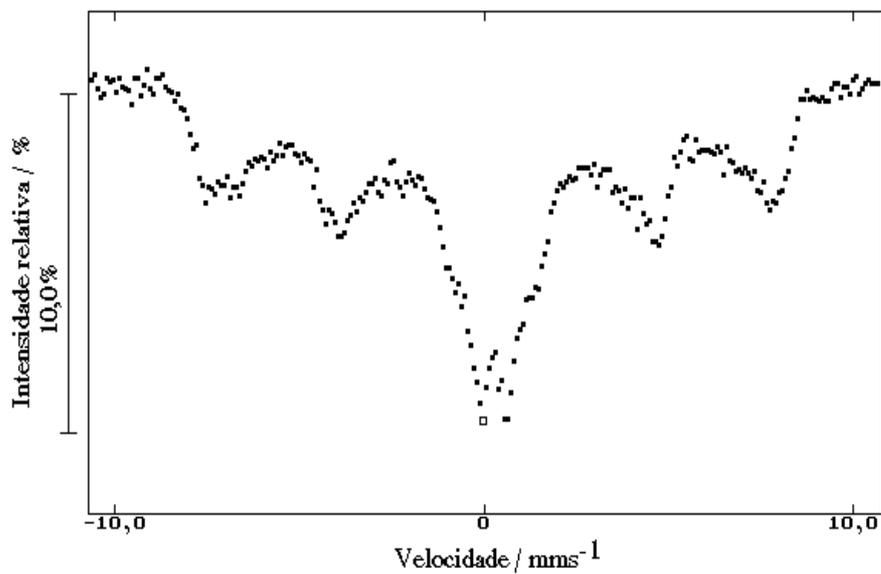


Figura 49 - Espectro Mössbauer da amostra 20WCl a 298K

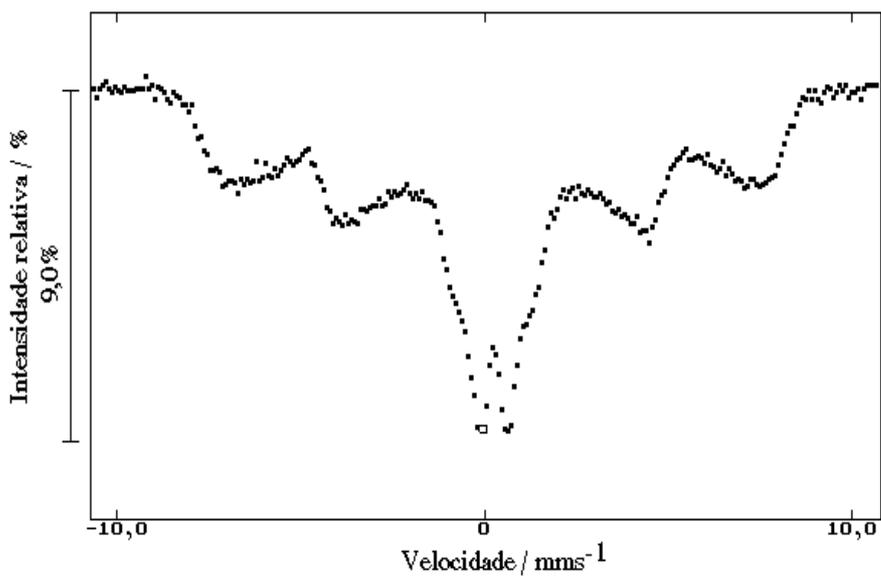


Figura 50 - Espectro Mössbauer da amostra 10WCl a 298K

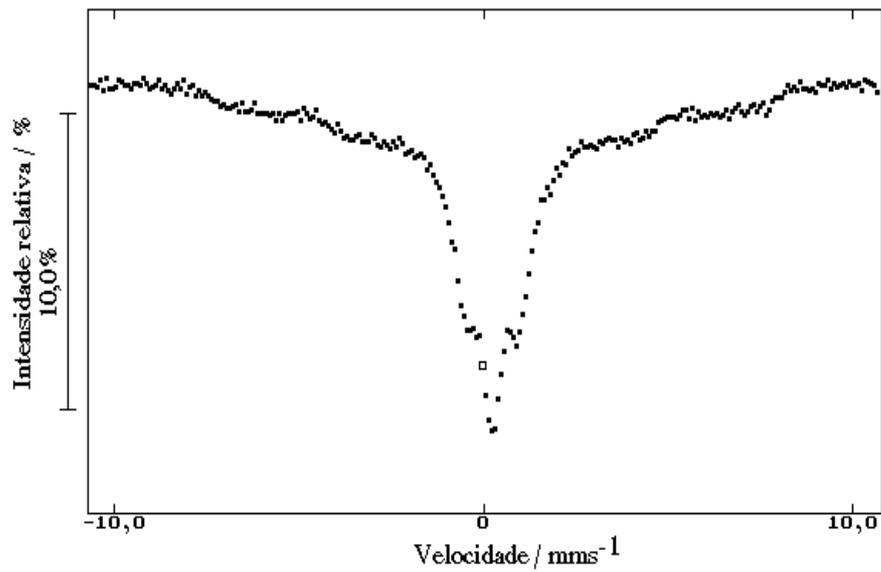


Figura 51 - Espectro Mössbauer da amostra 0WCI a 298K.

Nos espectros das amostras 20WCI, 10WCI, 0WCI nas Figuras 49, 50 e 51, devido ao colapso da linha central do espectro por efeito do comportamento de superparamagnetismo, não foi possível obter um bom ajuste. Nestas Figuras foram representados apenas os dados experimentais.

A análise destas amostra só é possível em temperaturas baixas como a do nitrogênio líquido(77K) ou hélio líquido (4K). A amostra 10WCI foi analisada na temperatura de 77K e seu espectro está na Figura 52.

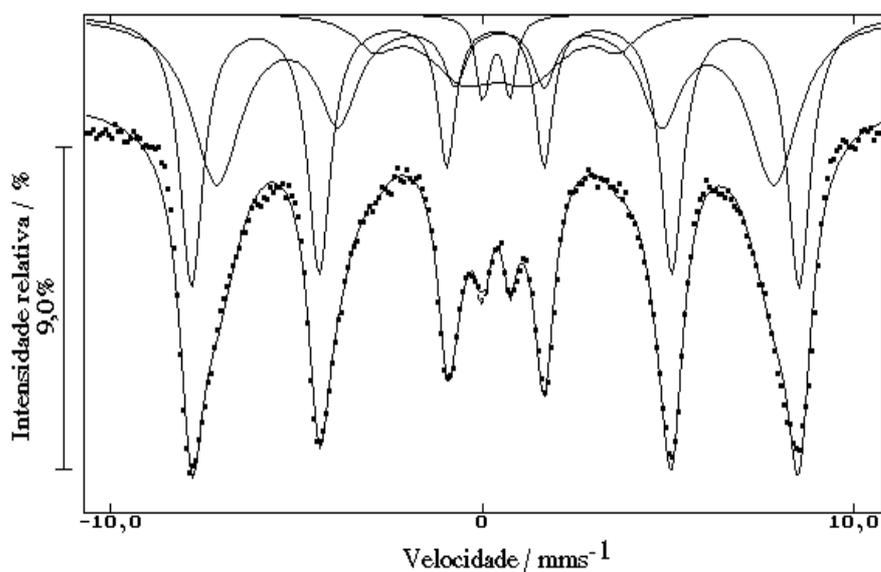


Figura 52 - Espectro Mössbauer da amostra 10WCI a 77K.

No espectro da amostra 10WCI à temperatura de 77K é possível verificar a presença dos dois subespectros referentes à magnetita, com o sexteto interno com intensidade reduzida (magnetita oxidada). O sexteto da goetita também está presente e ainda apresenta-se alargado devido provavelmente ao efeito e tamanho de partícula. Apesar de na temperatura de 77K ser possível um bom ajuste dos dados, o comportamento de superparamagnetismo ainda é observado pela presença do duplete central.

#### **IV.6 Análise térmica (TG e DTA) das amostras 100WCI, 50WCI e 0WCI**

As Figuras 53, 54 e 55 são as curvas termogravimétrica (TG) e de análise térmica diferencial (DTA) das amostras de magnetita obtidas a partir das soluções, 100WCI, 50WCI e 0WCI, de cloreto ferro reagidas a 70°C.

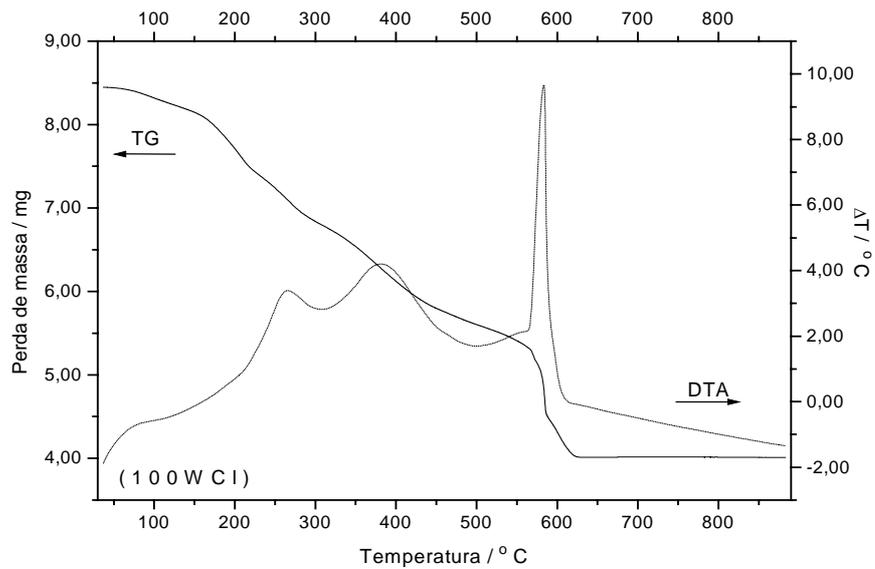


Figura 53 - Curvas TG e DTA das amostra 100WCI em atmosfera de ar sintético e com velocidade de aquecimento de 20°/min.

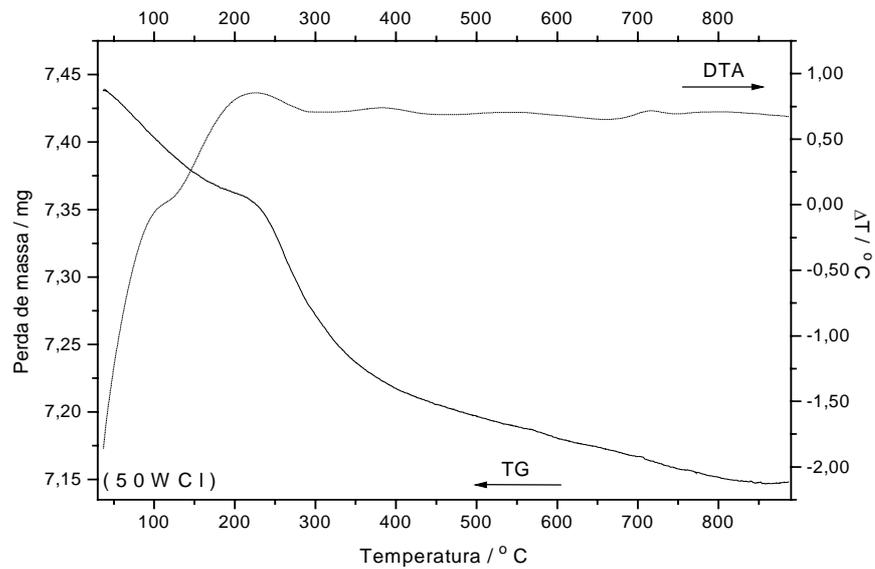


Figura 54 - Curvas TG e DTA das amostra 50WCI em atmosfera de ar sintético e com velocidade de aquecimento de 20°/min.

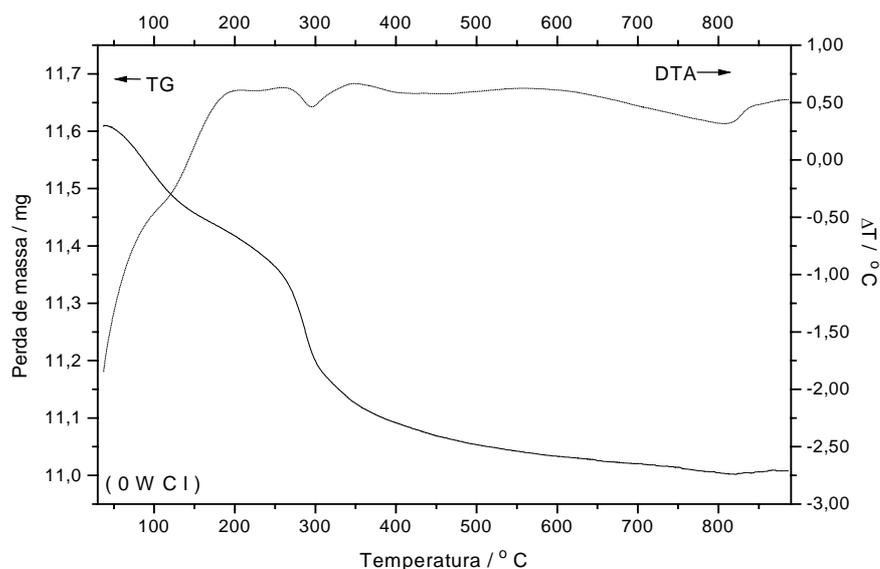


Figura 55 - Curvas TG e DTA da amostra 0WCI em atmosfera de ar sintético e velocidade de aquecimento de 20°/min.

A curva TG da amostra 100WCI é diferente das curvas das amostras 50WCI e 0WCI e a mesma observação pode ser feita com relação às curvas DTA. A curva TG da amostra 100WCI apresenta 6 regiões de perda de massa, as quatro primeiras são consecutivas perdendo cerca de 3,0 mg em intervalo de temperatura de 40 a 400°C e as duas últimas regiões com perda de 1,5 mg no intervalo de temperatura de 400 a 630°C. As 3 primeiras perdas de massa, até 265°C podem ser atribuídas à saída de água adsorvida e estruturalmente ligada e a quarta atribuída à decomposição de cloreto de amônio. As duas últimas perdas com cerca de 1,5 mg atribuída à desidratação de goetita, 385°C formando hematita, e consecutivamente a de maghemita, a qual transforma-se em hematita próximo à temperatura de 585°C.

A curva DTA apresenta um efeito exotérmico largo de 40 a 600°C com quatro picos, os três primeiros eventos observados com máximos em 80, 265 e 385°C atribuídos à saída de água adsorvida (80°C), decomposição de cloreto de amônio (265°C) e desidratação de goetita (385°C). O último efeito está associado à transformação de magnetita em maghemita ou a conversão direta de magnetita à hematita com máximo em 585°C <sup>90, 91, 92</sup>.

A análise das curvas TG e DTA das amostras 50WCI e 0WCI, Figuras 54 e 55, é mais complicada dado o efeito do reduzido tamanho de partícula destas amostras. As

curvas, ao contrário da amostra 100WCI, apresentam perda total de massa de 0,30 mg (4,0%) para 50WCI e 0,60 mg (5,0%) para 0WCI. A perda total de massa da amostra 100WCI foi de 47%. Esta redução significativa de perda de massa torna os efeitos térmicos na análise DTA mascarados e como pode ser notado nas Figuras 54 e 55, tais efeitos apresentam-se alargados, todos exotérmicos com máximos próximos a 100, 200, 383, 543 e 715°C para a amostra 50WCI e 100, 200, 260, 347 e 557°C para 0WCI. Nestas regiões, encontram-se para as amostras 50WCI e 0WCI regiões com dois mínimos. Estes mínimos estão mais acentuados na amostra 0WCI com um em 295°C e outro em 810°C. O primeiro destes mínimos, está associado à maior perda de massa na curva TG e foi atribuído à desidratação de goetita e o segundo mínimo, próximo à 810°C, o qual está associado na curva TG a um pequeno ganho de massa. Neste último caso, tal processo provavelmente está associado à cristalização e rearranjo cristalino da hematita, que é o composto termicamente mais estável nesta temperatura.

As curvas TG das amostras 50WCI e 0WCI, apresentam duas regiões de perda de massa, a primeira perda de massa está associada à saída de água e solvente dmsu adsorvido e a segunda região associada com a desidratação de goetita e transformação de magnetita em maghemita e à terceira a transformação de maghemita em hematita. Os resíduos das três amostras estudadas não foram analisados, entretanto, verificou-se que a cor destes era vermelha, característico de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

## IV. 7 Caracterização das amostras obtidas a partir de ferro metálico

### IV.7.1 Difração de raios X das amostras obtidas a partir de ferro metálico na temperatura ambiente

Amostras obtidas a partir de ferro metálico na temperatura ambiente foram caracterizadas por DRX no intervalo de 19 a 80° de  $2\theta$ , com radiação  $K\alpha$  do Co (1,7809 Å) e filtro de Fe, passo de 0,020° de  $2\theta$  e constante de tempo de 1,0 segundo. Os difratogramas de raios X das amostras estão nas Figuras 56 a 66. Os difratogramas de raios X foram compatíveis com os padrões do JCPDS <sup>82</sup>, para magnetita ( $Fe_3O_4$ ) ficha n. 19-0629, goetita ( $\alpha$ -FeOOH) ficha n. 29-0713, cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) ficha n. 07-007 e lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) ficha n. 44-1415.

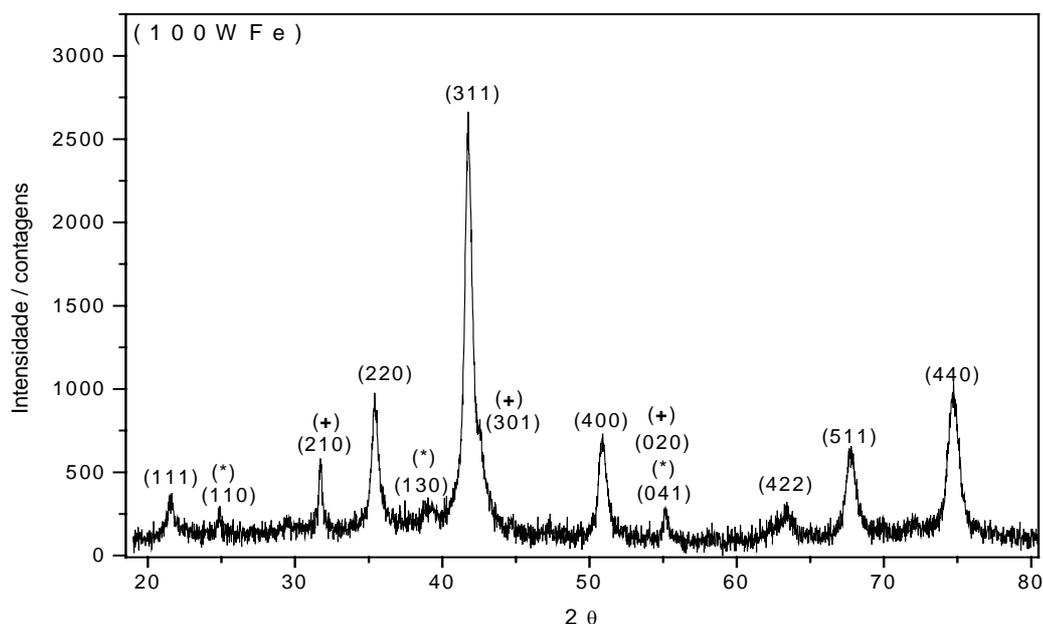


Figura 56 - Difratograma raios X da amostra 100WFe, obtida a partir de ferro metálico, o símbolo (\*) indica a fase goetita e (+) indica lepidocrocita.

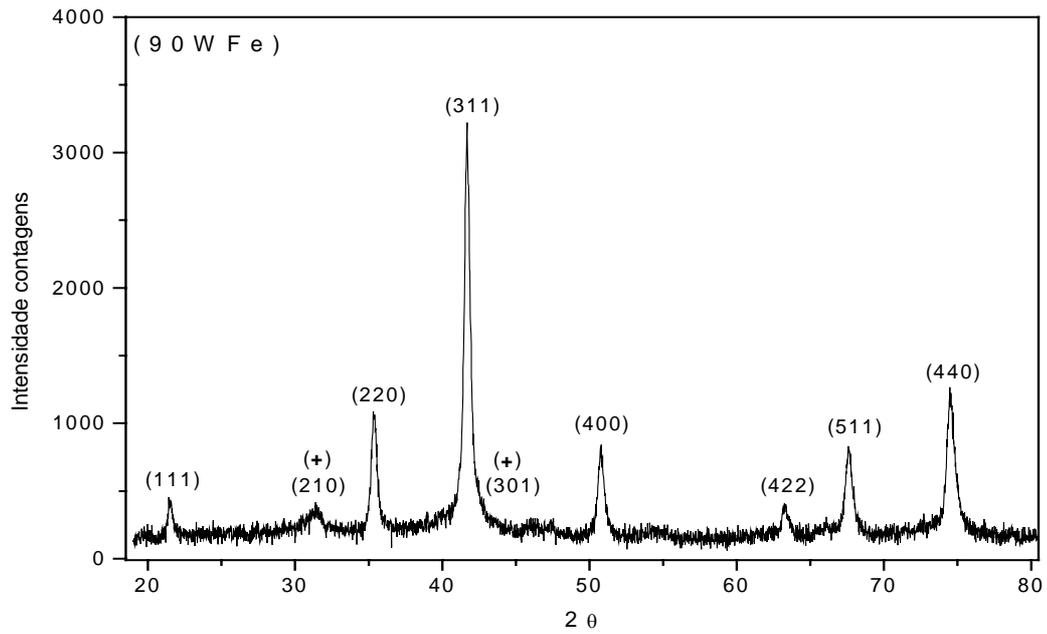


Figura 57 - Difratoograma de raios X da amostra 90WFe, obtida a partir de ferro metálico, o símbolo (+) indica a fase lepidocrocita.

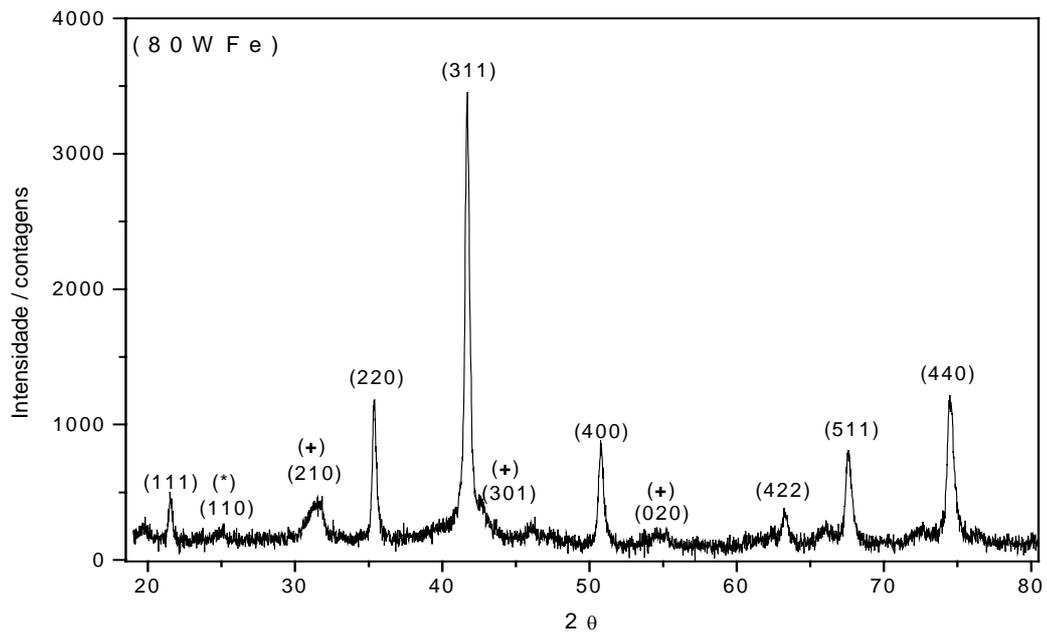


Figura 58 - Difratoograma de raios X da amostra 80WFe, obtida a partir de ferro metálico, o símbolo (\*) indica goetita e (+) indica lepidocrocita.

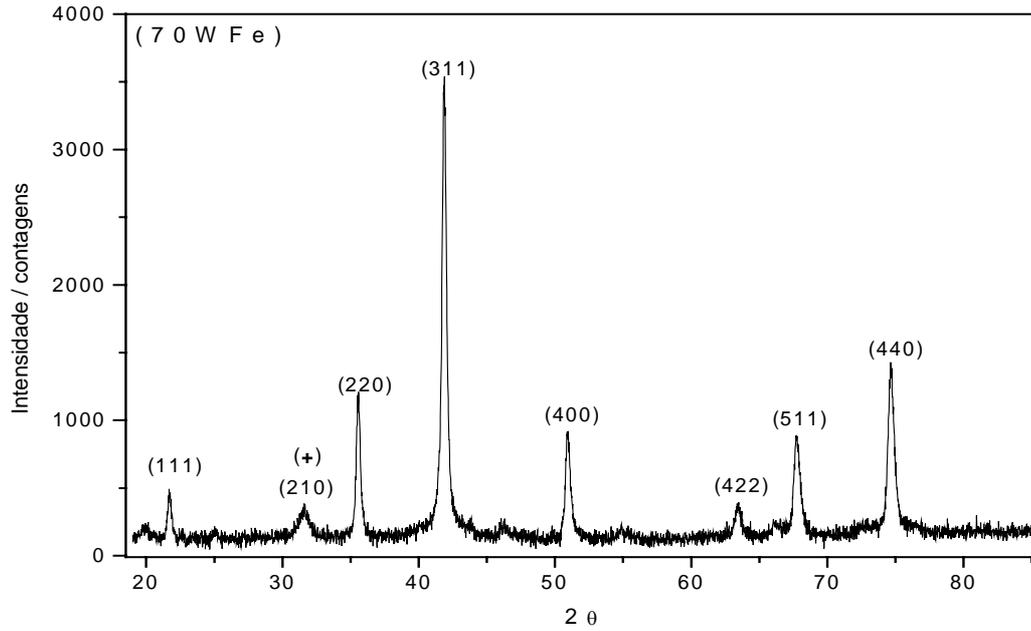


Figura 59 - Difratoograma de raios X da amostra 70WFe, obtida a partir de ferro metálico, o símbolo (\*) indica goetita.

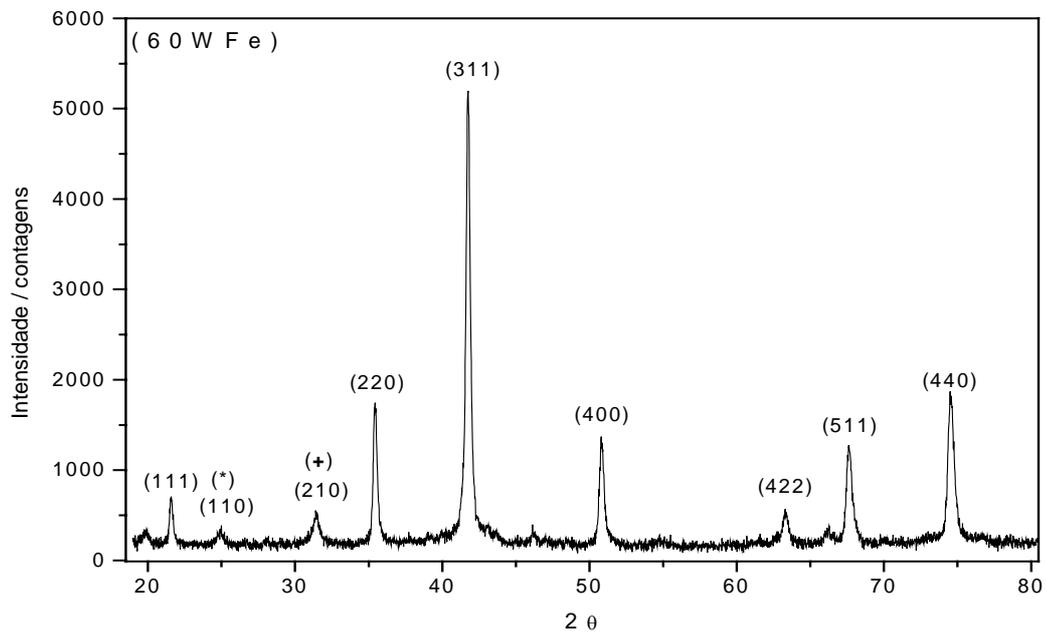


Figura 60 - Difratoograma de raios X da amostra 60WFe, obtida a partir de ferro metálico, o símbolo (\*) indica goetita e (+) indica lepidocrocita.

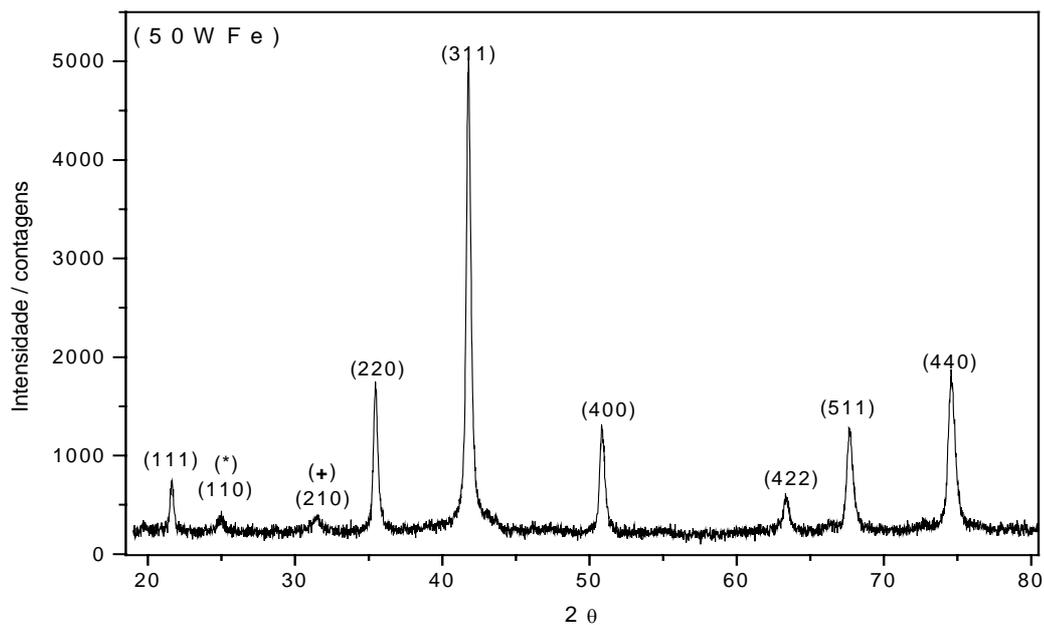


Figura 61 - Difratoograma de raios X da amostra 50WFe, obtida a partir de ferro metálico, o símbolo (\*) indica goetita e (+) indica lepidocrocita.

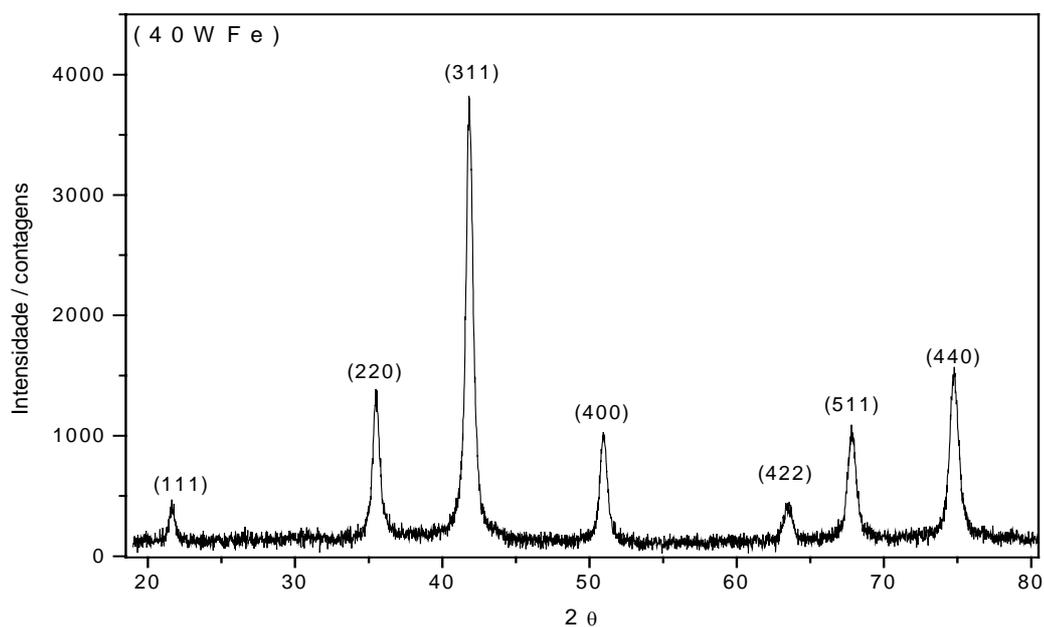


Figura 62 - Difratoograma de raios X da amostra 40WFe, obtida a partir de ferro metálico.

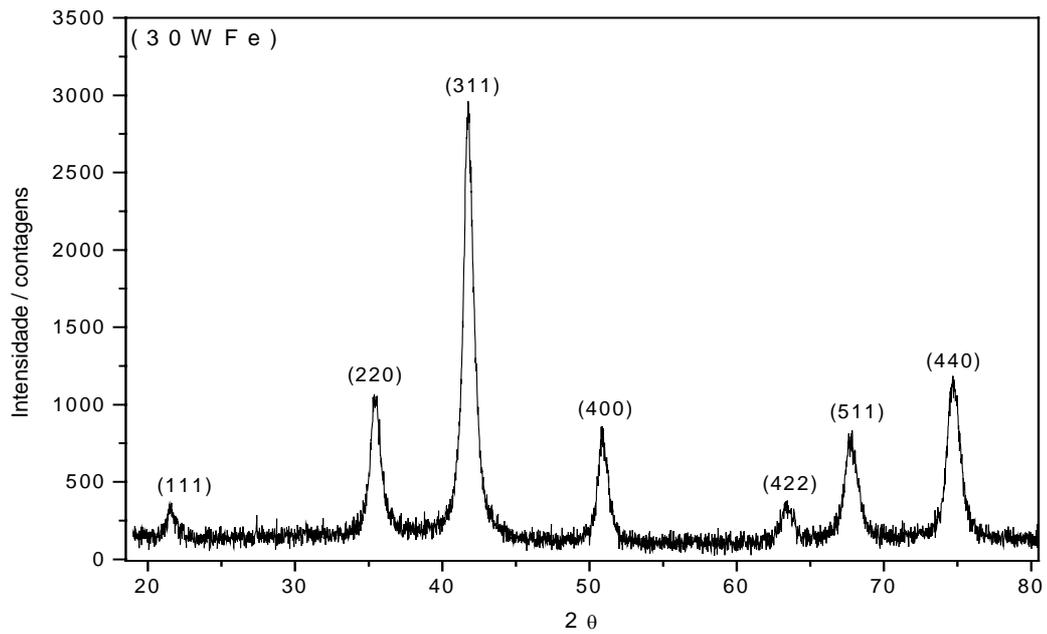


Figura 63 - Difratograma de raios X da amostra 30WFe, obtida a partir de ferro metálico.

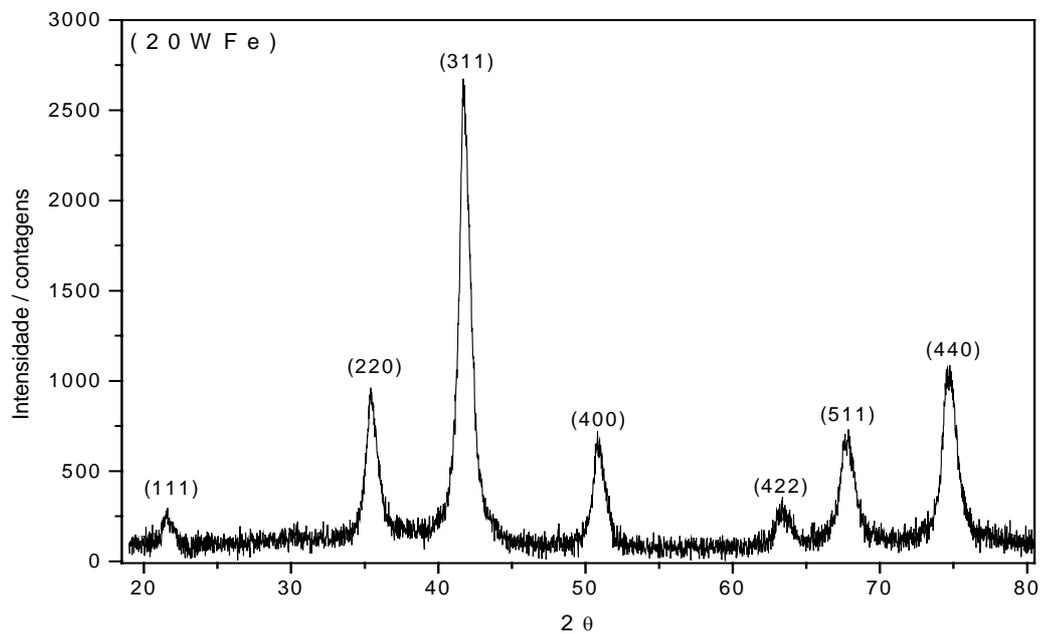


Figura 64 - Difratograma de raios X da amostra 20WFe, obtida a partir de ferro metálico.

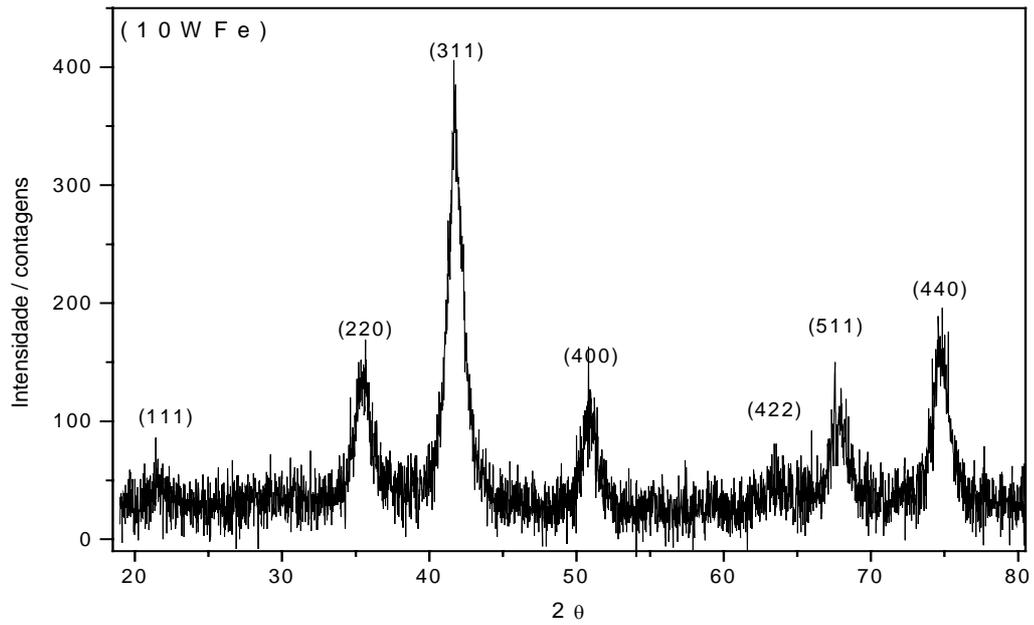


Figura 65 - Difratoograma de raios X da amostra 10WFe, obtida a partir de ferro metálico.

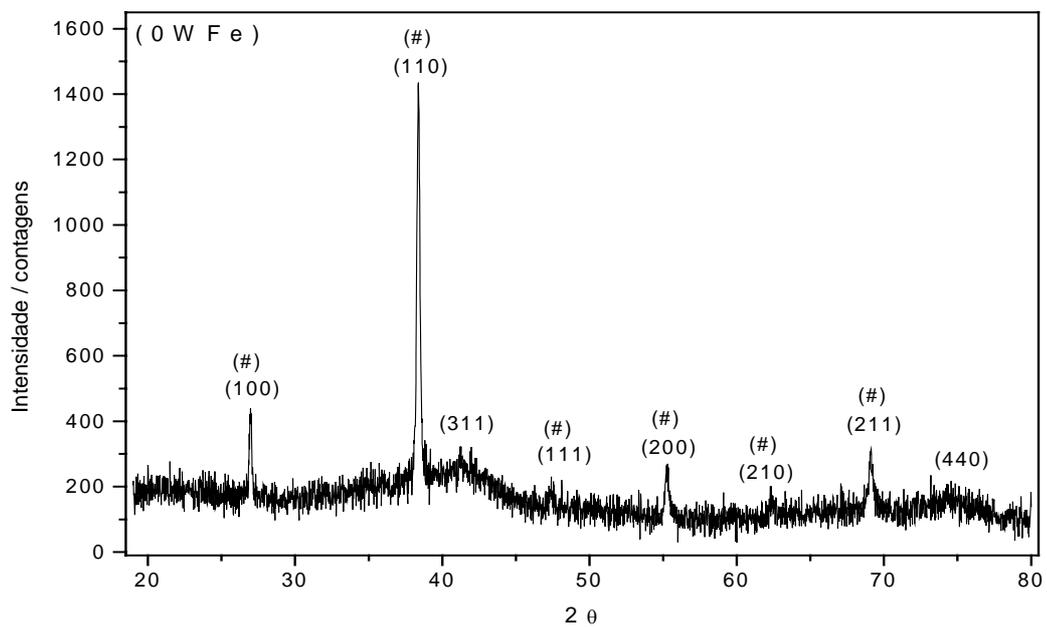


Figura 66 - Difratoograma de raios X da amostra 0WFe, obtida a partir de ferro metálico, o símbolo (#) indica cloreto de amônio.

Os difratogramas de raios X das amostras, indicam que magnetita é obtida em todas as amostras, exceção à amostra da Figura 66, na qual o pico mais intenso é referente à fase cloreto de amônio (#). Entretanto, é possível verificar ao lado do pico de 100% de cloreto de amônio (110), o pico de 100% da fase magnetita (311), e no final do difratograma próximo a  $75^\circ$  de  $2\theta$  o pico da face (440) da magnetita. Os dois picos bastante alargados devido provavelmente ao pequeno tamanho de partícula.

A fase goetita(\*) também é identificada nas amostras 100WFe, 80WFe, 70WFe, 60WFe e 50WFe, Figuras 56, 58, 59, 60 e 61, amostras obtidas a partir de misturas dmsó-água mais ricas em água. As intensidades relativas dos picos de difração de goetita diminuem à medida em que a quantidade de água diminui nas misturas.

Outra fase cristalina detectada nas amostras 100WFe, 90WFe, 80WFe, 70WFe, 60WFe e 50WFe é a fase lepidocrocita  $\gamma$ -FeOOH. Esta fase aparece nas amostras obtidas em misturas dmsó-água mais ricas em água.

As intensidades relativas dos picos de difração de raios X da magnetita de cada amostra são melhor visualizadas na Figura 67. As amostras de magnetita com picos de difração mais intensos são as compreendidas entre a 50WFe e 60WFe e as menos intensas são as amostras 10WFe e 0WFe. Na amostra 0WFe sulfato de amônio (#) é formado como contaminante, este sal é formado a partir do cátion amônio da base utilizada e do ânion cloreto do ácido clorídrico utilizado na dissolução do ferro metálico.

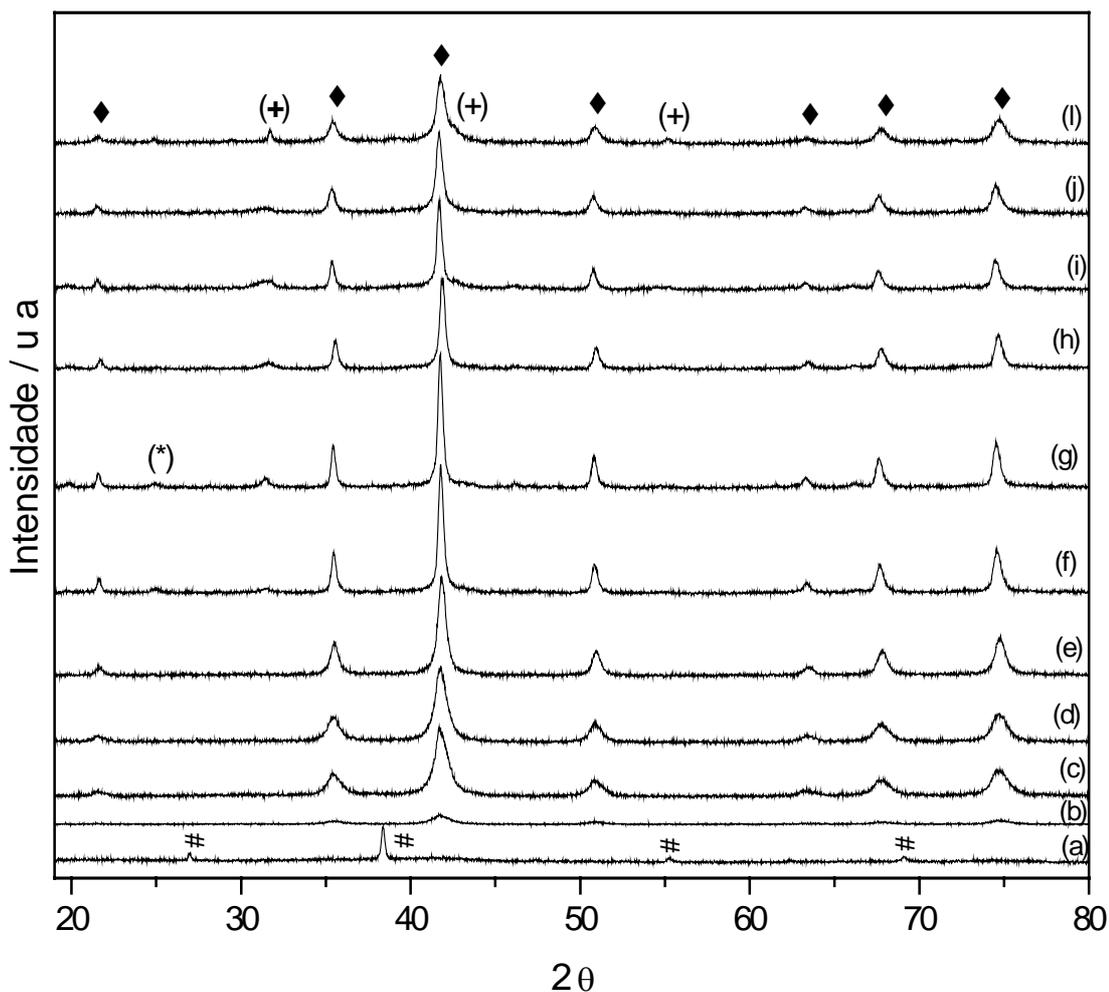


Figura 67 - Difractogramas de raios X das amostras obtidas, na temperatura ambiente, a partir de ferro metálico; (a) 0WFe, (b) 10WFe, (c) 20WFe, (d) 30WFe, (e) 40WFe, (f) 50WFe, (g) 60WFe, (h) 70WFe, (i) 80WFe, (j) 90WFe, (l) 100WFe; (◆) magnetita, (+) lepidocrocita, (#) cloreto de amônio, (\*) goetita.

O parâmetro de rede ( $a_0$ ) e o tamanho médio de partícula (D) foram determinados e os valores obtidos estão na Tabela 10. O tamanho médio de partícula possui um valor máximo de 30,4 nm, para a amostra 60WFe, e um valor mínimo 3,0 nm, para a amostra 0WFe o parâmetro de rede situa-se na faixa de 8,378 Å (90WFe e 80WFe) a 8,355 Å (30WFe, 20WFe e 10WFe). O valor obtido para a amostra 0WFe, 8,400 Å apesar de estar próximo ao valor de referência, 8,396 Å, varia consideravelmente em função do ajuste na obtenção de largura à meia altura da face (311).

Tabela 10 - Parâmetro de rede e tamanho médio de partícula das amostra de magnetita obtidas a partir de ferro metálico na temperatura ambiente.

Amostra	$a_0 / \text{Å}$	D / nm
100WFe	8,361	18,9
90WFe	8,378	22,7
80WFe	8,378	29,5
70WFe	8,362	28,6
60WFe	8,373	30,4
50WFe	8,372	28,8
40WFe	8,362	18,6
30WFe	8,355	13,1
20WFe	8,355	11,8
10WFe	8,356	9,3
0WFe	8,400	3,0

O parâmetro de rede possui um desvio de ( $a_0 \pm 0,009$ )

Os tamanhos médios podem ser agrupados em 3 regiões diferentes, os maiores de 30,0 a 22,0 nm, intermediários de 19,0 a 11,0 nm e os menores de 9,0 a 3,0 nm, como apresentado no gráfico de barras da Figura 68(b), e o parametro de  $a_0$  apresentado na Figura 68(a).

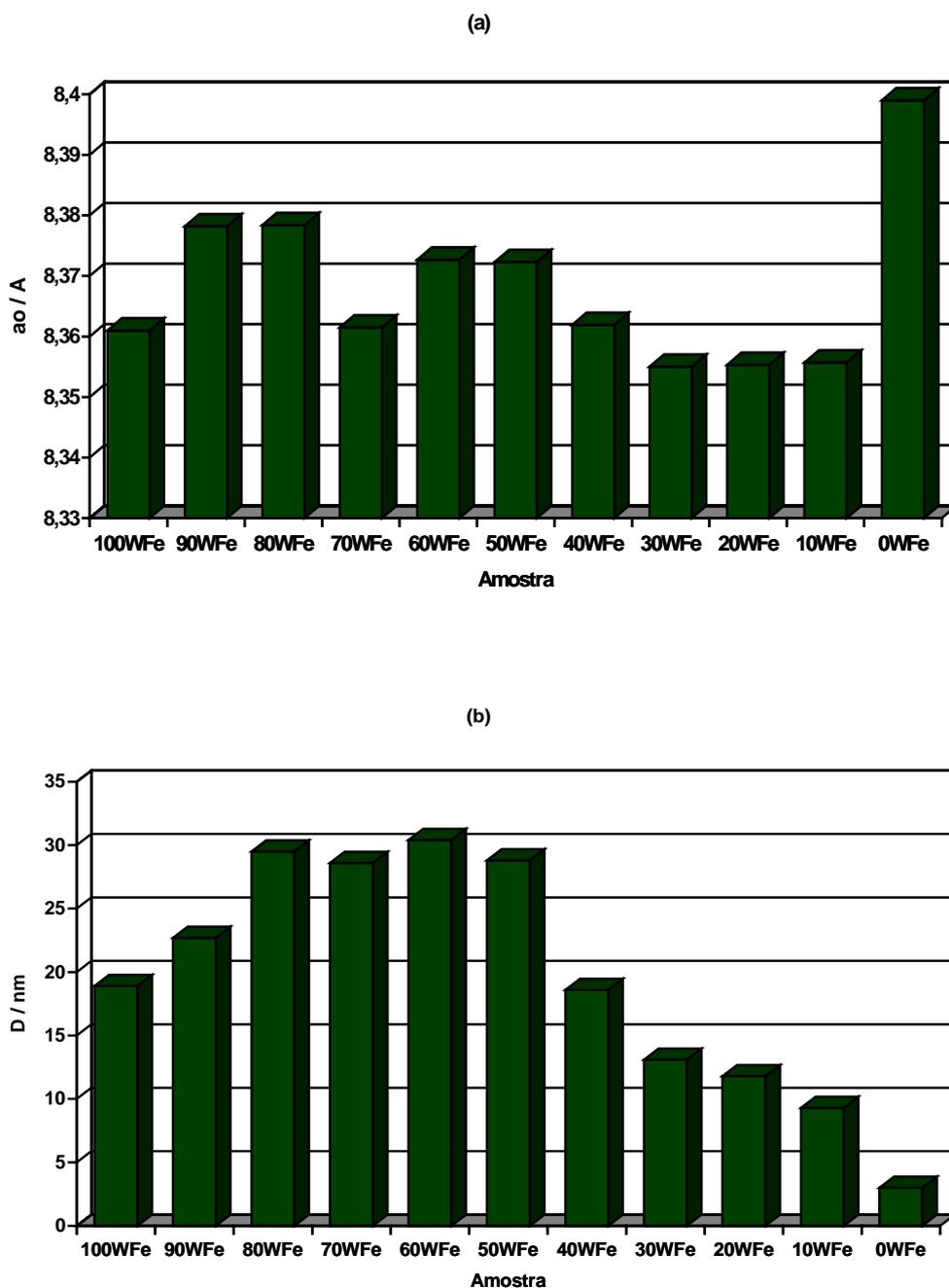


Figura 68 - (a) Parâmetro de rede ( $a_0$ ) e (b) tamanho médio de partícula (D) das amostras de magnetita obtidas a partir de ferro metálico na temperatura ambiente.

O parâmetro de rede ( $a_0$ ), em geral diminui à medida que a quantidade de dmsO aumenta na mistura. Isto pode estar relacionado com as características das amostras como por exemplo aumento relativo da concentração de defeitos à medida em que o tamanho de partícula diminui. A presença de outras fases cristalinas como goetita e lepidocrocita também influencia o valor do parâmetro de rede.

O valor acentuadamente elevado para a amostra 0WFe é provavelmente devido ao ajuste do ângulo máximo,  $(2\theta)$ , de difração, do qual  $a_0$  é dependente. O alargamento do pico de difração observado da face (440) da magnetita e ainda o largo efeito da linha base, observada no difratograma desta amostra, desloca o valor do ângulo de difração,  $(2\theta)$ , da face (440) utilizada na obtenção de  $a_0$ , gerando o valor elevado de parâmetro de rede.

A distribuição de tamanhos médios de partícula das amostras de magnetita, Figura 66(b), exibe um perfil em forma de uma curva gaussiana assimétrica, com valores menores à medida que a quantidade de dmsol aumenta na mistura.

#### **IV.7.2 Microscopia eletrônica de varredura das amostras obtidas a partir de ferro metálico na temperatura ambiente**

Amostras obtidas a partir de ferro metálico foram analisadas por MEV e as micrografias das amostras 100WFe, 70WFe, 60WFe, 50WFe e 0WFe estão nas Figuras 69, 70 e 71 abaixo.

As micrografias das amostras de magnetita apresentam somente o aspecto dos agregados e não das partículas individuais devido à resolução do MEV em relação à escala nanométrica das partículas. A amostra 100WFe, Figura 69(a), apresenta estrutura de agregados porosos interligados por filamentos aciculares. Tal estrutura de filamentos pode ser melhor visualizada na amostra 70WFe, Figura 69(b), na qual é possível verificar que se tratam de placas sobrepostas com espaçamento entre cada uma de cerca de  $0,1 \mu\text{m}$  formando um mosaico bastante poroso. Em certas regiões é possível perceber orientação destas placas. Isto pode estar associado ao efeito de orientação magnética das partículas.

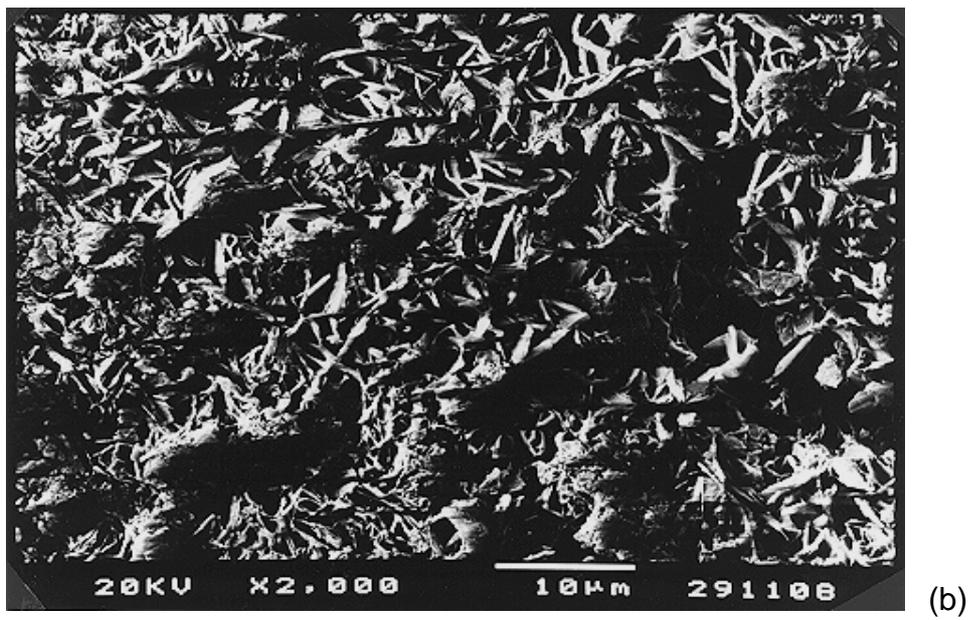
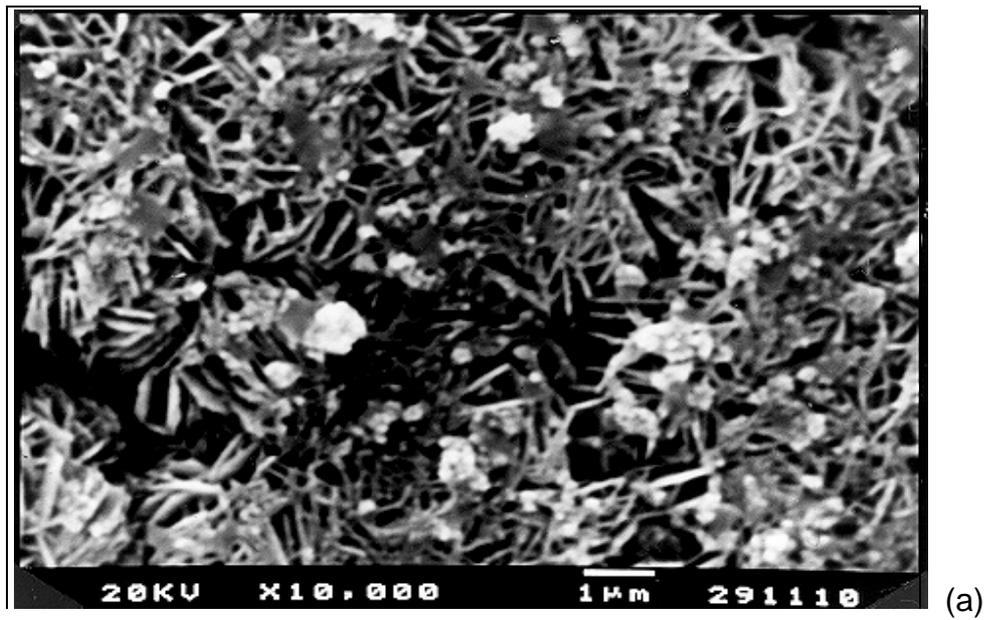
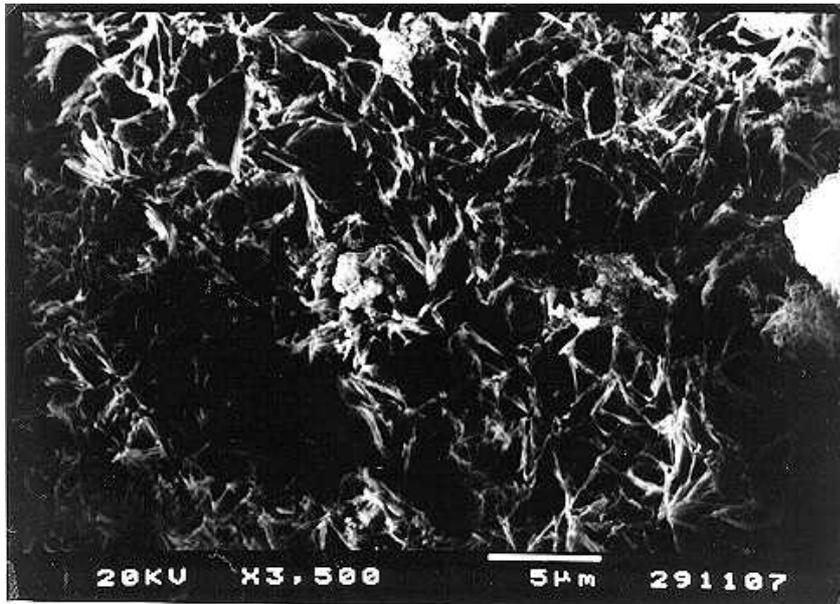
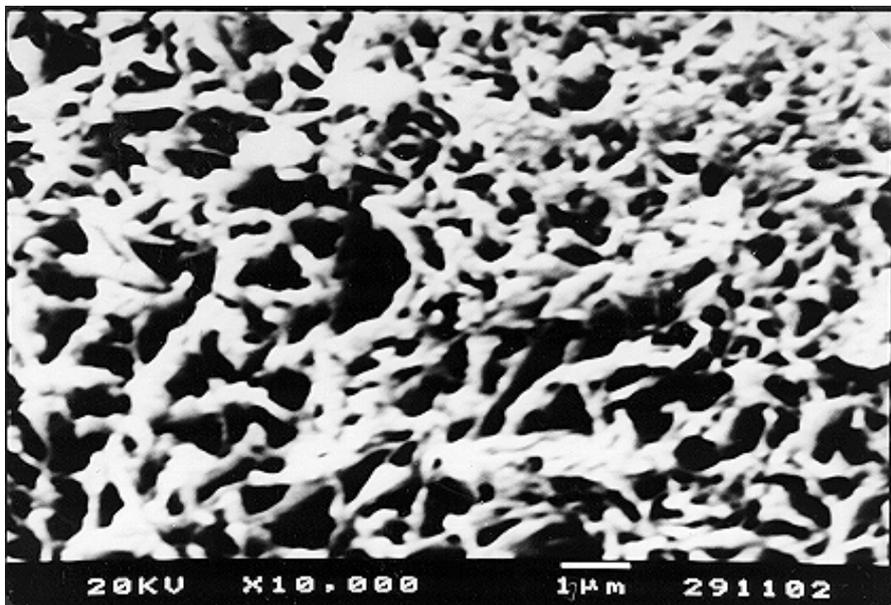


Figura 69 - Micrografias (MEV) das amostras de magnetitas:(a) 100WFe, e (b) 70WFe.



(a)



(b)

Figura 70 - Micrografias(MEV) das amostras de magnetitas: (a) 60WFe, e (b) 50WFe.

A micrografia da amostra 60WFe, Figura 70(a), apresenta a mesma estrutura porosa observada nas amostras 100WFe e 70WFe entretanto, um pouco mais desestruturada. A micrografia da amostra 50WFe, Figura 70(b), apresenta a mesma estrutura porosa.

A micrografia da amostra 0WFe, Figura 71, não permite identificar a estrutura descrita para as amostras anteriores. Os agregados encontram-se sob a forma de agregados esferóides.

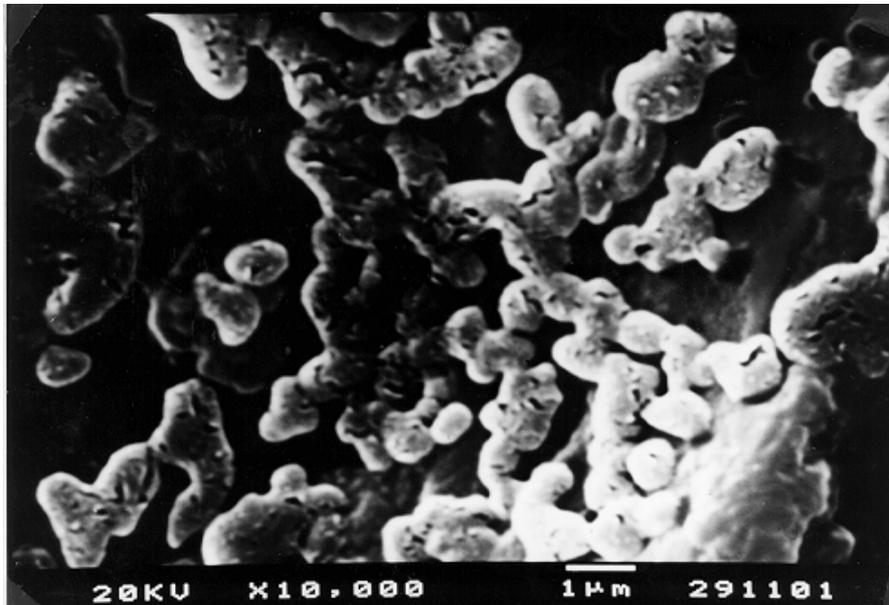


Figura 71 - Micrografia(MEV) da amostra de magnetita 0WFe.

## IV.8 Caracterização das amostras obtidas de soluções de sulfato ferroso

As amostras obtidas a partir de soluções do sal sulfato ferroso,  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , em água e dmsu puros e em misturas dmsu-água na temperatura ambiente, devido à natureza coloidal das suspensões obtidas não foram satisfatoriamente separadas e caracterizadas. A dificuldade encontrada na separação da fase sólida suspensa e a secagem da maior parte das amostras não foi possível devido à formação de uma pasta que impossibilitou a maior parte das análises. Várias tentativas foram realizadas, na lavagem da fase sólida ainda em suspensão ou com a pasta obtida, e em geral estes testes resultaram no comprometimento da fase sólida, como a verificação de oxidação e grande descarga de íons  $\text{Fe}^{2+}$  devido à solubilização, quando água pura foi utilizada como líquido de lavagem.

### IV.8.1 Espectroscopia Mössbauer

Somente as amostras  $70\text{WSO}_4$ ,  $50\text{WSO}_4$ ,  $30\text{WSO}_4$ ,  $10\text{WSO}_4$  e  $0\text{WSO}_4$  sob a forma de pasta foram analisadas por EM. Os Espectros Mössbauer destas amostras, obtidos na temperatura ambiente (298K), estão mostrados nas Figuras 72, 73, 74, 75 e 76 abaixo. Em algumas amostras, após a análise observou-se que as mesmas estavam mais úmidas, refletindo o caráter higroscópico.

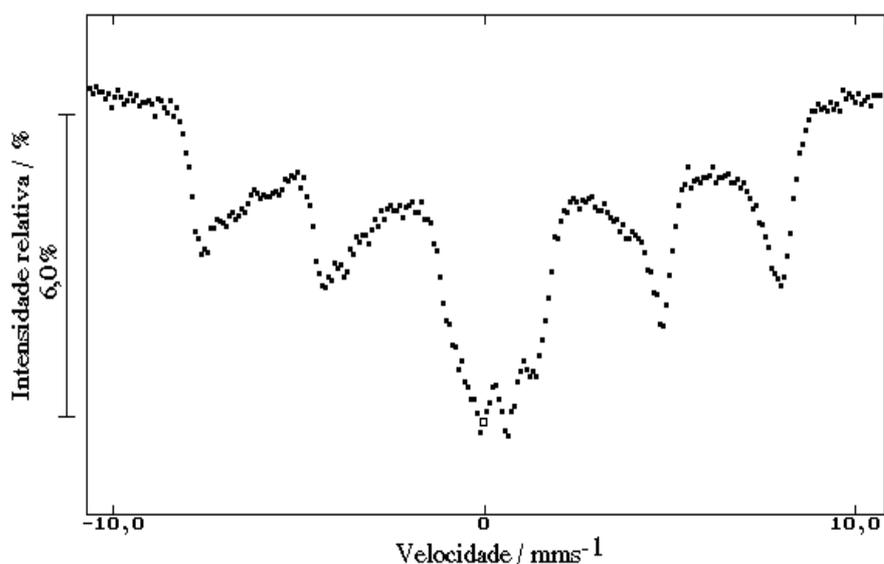


Figura 72 - Espectro Mössbauer a 298K da amostra  $70\text{WSO}_4$ .

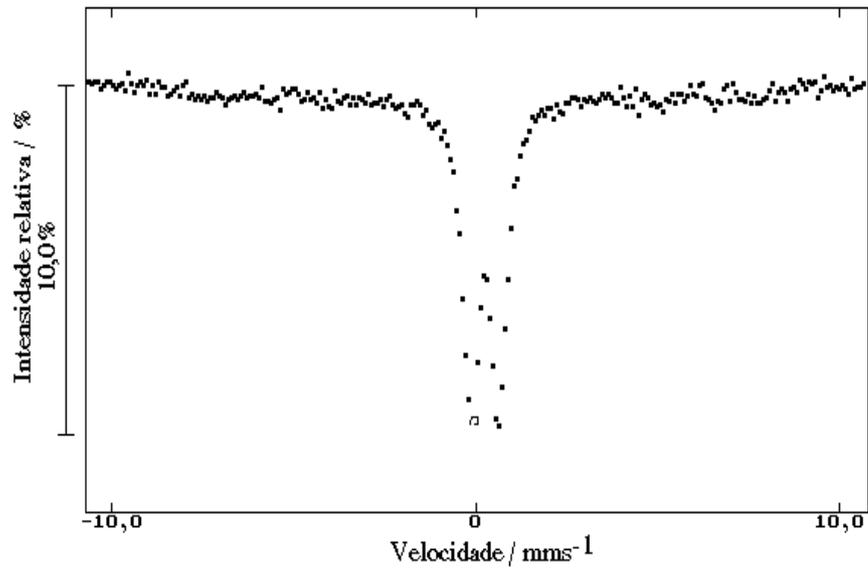


Figura 73 - Espectro Mössbauer a 298K da amostra 50WSO<sub>4</sub>.

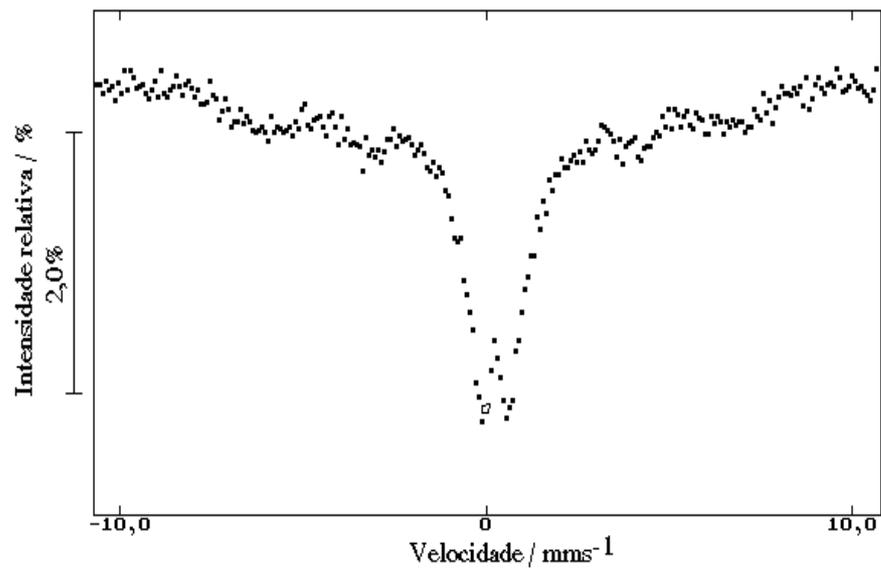


Figura 74 - Espectro Mössbauer a 298K da amostra 30WSO<sub>4</sub>.

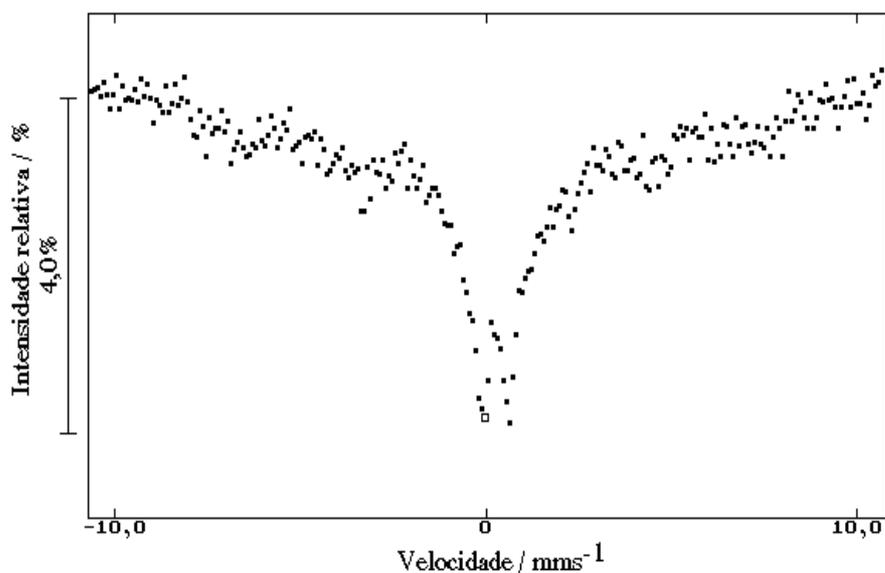


Figura 75 - Espectro Mössbauer a 298K da amostra 10WSO<sub>4</sub>.

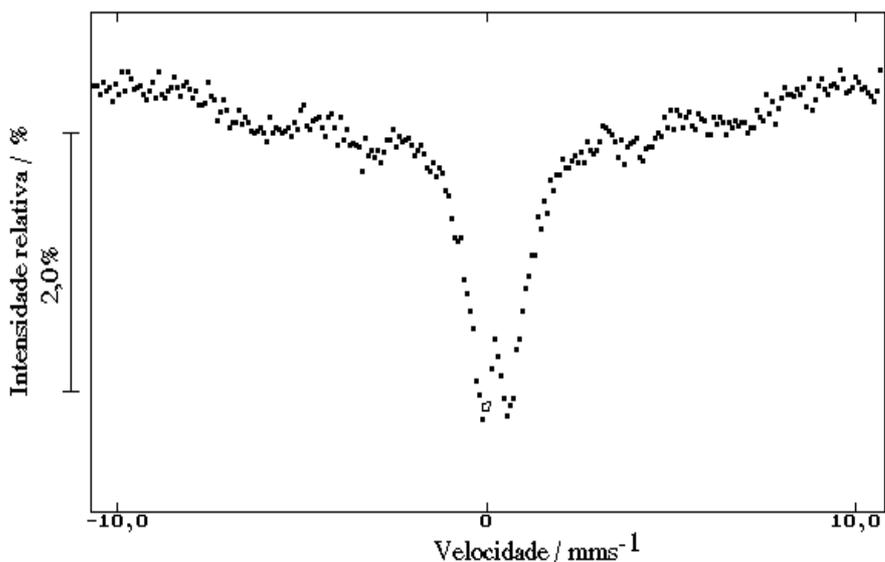


Figura 76 - Espectro Mössbauer a 298K da amostra 0WSO<sub>4</sub>.

Os espectros Mössbauer mostrados acima exibem o colapso dos subespectros das fases mais prováveis como magnetita e goetita. No espectro Mössbauer da amostra 70WSO<sub>4</sub>, Figura 72, ainda é possível perceber a estrutura ou as estruturas de sextetos e um dubleto central, em desordem, exibindo um espectro total alargado onde os parâmetros e cada subespectro estão bastante alterados.

O efeito de colapso dos espectros Mössbauer observado nestas amostras está relacionado ao superparamagnetismo das partículas provavelmente finamente divididas.

O espectro Mössbauer de amostra 50WSO<sub>4</sub>, Figura 73, obtida na temperatura de 298K pouca informação pode ser obtida a partir destes dados, a não ser, o já mencionado efeito de superparamagnetismo e inferência acerca do tamanho médio de partícula.

#### **IV.9 Formação de fluido magnético**

A adição de base à solução de cloreto ferroso, à temperatura ambiente, resulta na formação de suspensão de partículas de magnetita.

Quando a solução de Fe<sup>2+</sup> é obtida em meio aquoso e em concentração de cerca de 0,01mol.L<sup>-1</sup> e a base utilizada é hidróxido de terc-butil amônio, a suspensão resultante é estável por longo período de tempo.

O mesmo efeito de estabilidade coloidal pode ser obtido quando hidróxido de amônio é adicionado à solução de Fe<sup>2+</sup> obtida em meio de dmsO (com a adição de cerca de 5,0 mL ácido oleico). Neste caso, uma pasta negra insolúvel e imiscível com o meio (dmsO) de reação é observada aderida fortemente ao frasco de reação.

A separação da fase sólida (sob a forma de uma pasta) do meio de reação é simples devido ao fato de sua imiscibilidade e de ainda estar aderida ao frasco de reação. Após o escoamento do meio de dispersão a pasta pode ser solubilizada em um solvente orgânico apropriado como por exemplo n-hexano, n-heptano, ou outro solvente com cadeia carbônica grande.

Outra possibilidade na obtenção de suspensões estáveis é a partir de misturas dmsO-água. A mistura dmsO-água possibilita a obtenção de suspensões magnéticas tanto em meio aquoso como também em meio orgânico, dependendo do tipo de aditivo e da base utilizados, como evidenciado acima.

Uma característica importante de tal suspensão é o fato de que, sob a ação de um campo magnético externamente aplicado, a suspensão fica sujeita à ação das linhas de força do campo magnético. Em função da concentração (ou fração de massa)

da fase sólida, a dispersão se orienta no campo magnético. Essa orientação, no caso de baixa concentração de sólido, resulta na variação da densidade ótica à medida que a orientação do campo magnético varia. Para concentração elevada da fase sólida, sob a ação do campo magnético, a suspensão é atraída na direção do campo.

O requisito necessário para a formação de suspensão estável, denominada de fluido magnético, ferocolóides ou ferrofluido, é a interação forte entre a partícula e o meio de dispersão. Esta interação é obtida a partir da adsorção (química) de uma substância tensoativa que possui em uma das extremidades da molécula um grupo polar ionizável como uma carboxila (aniônica) ou amônio (catiônico) que irá ligar-se à superfície da partícula. Uma vez formada esta ligação, a substância quimicamente adsorvida irá impedir as interações atrativas, em função de sua cadeia longa ou volumosa, entre as partículas evitando aglomeração e floculação do sólido disperso e sua conseqüente sedimentação. Entretanto, somente a proteção coloidal contra a agregação não é suficiente devido às partículas grandes ( $> 0,1 \mu\text{m}$ ) poderem, independente de estarem protegidas ou não, sedimentar sob ação do campo gravitacional. O outro requisito é portanto, o tamanho médio de partícula. Partículas com tamanho médio inferior a  $0,01 \mu\text{m}$  ou  $10 \text{ nm}$  podem ser estabilizadas da forma acima indicada para a formação de suspensões estáveis.

Fluidos magnéticos são obtidos com partícula ainda menor, cerca de  $0,01 \mu\text{m}$  ( $10 \text{ nm}$ ) dado que com esta dimensão, moléculas com cadeias carbônicas longas ( $< \text{C}_{18}$ ) ou grupos volumosos como amônio quaternário (terc-butil) atingem dimensões iguais ou maiores que o diâmetro da partícula, sendo esta efetivamente mais protegida contra agregação e dificilmente sedimenta sob ação do campo gravitacional.

Desta forma, a forte interação entre as partículas coloidais e as moléculas protetoras, e o solvente, confere grande estabilidade a esta suspensão, sendo possível que sob a ação do campo gravitacional a suspensão seja atraída e arrastada pelo campo magnético como uma entidade única, sob a forma de um líquido magnético.

A caracterização do fluido magnético como tal não foi realizada extensivamente. Somente as curvas de histerese magnética e de ressonância ferromagnética foram obtidas para o fluido preparado a partir de magnetita obtida a partir da adição de

hidróxido de amônio em solução de cloreto ferroso  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , em meio de dmsso puro contendo 5,0 mL de ácido oleico, e posterior dispersão da fase sólida com n-heptano.

A solução de cloreto ferroso  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , foi hidrolisada em meio aquoso com adição de hidróxido de ter-butilamônio (HTBA) e a suspensão obtida foi caracterizada somente com microscopia eletrônica de transmissão.

#### **IV 9.1 Suspensão magnética obtida em meio aquoso**

Nas Figuras 77 e 78 estão as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da suspensão magnética a partir de solução aquosa  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto ferroso hidrolisada com hidróxido de ter-butilamônio na temperatura ambiente.

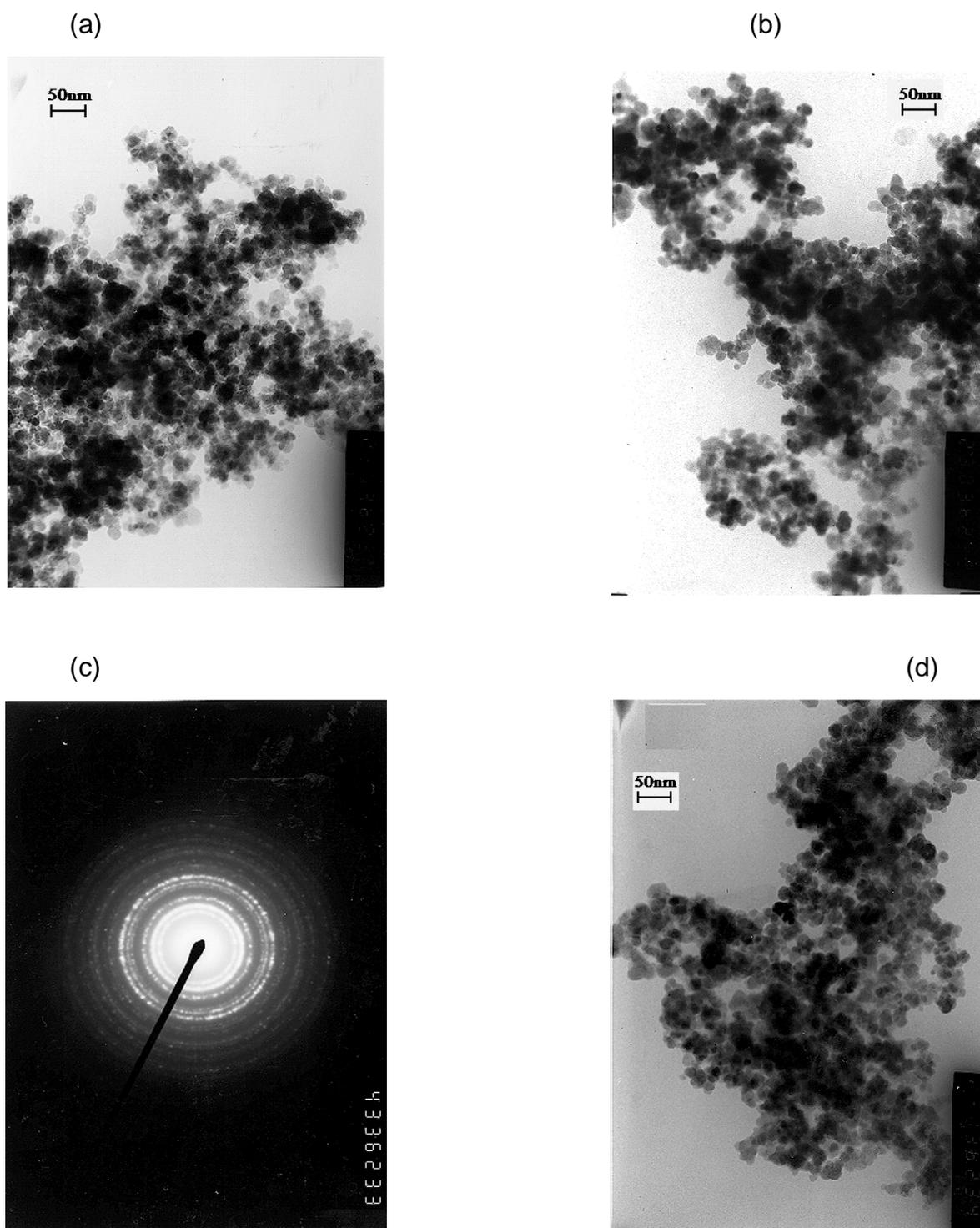


Figura 77 - Micrografias (MET x70.000) da suspensão magnética em meio aquoso, obtida a partir de solução aquosa de  $\text{Fe}^{2+}$  e HTBA. (a) agregado (campo 1), (b) agregado (campo 2), (c) padrão de difração de elétrons (campo 2), (d) agregado (campo 2).

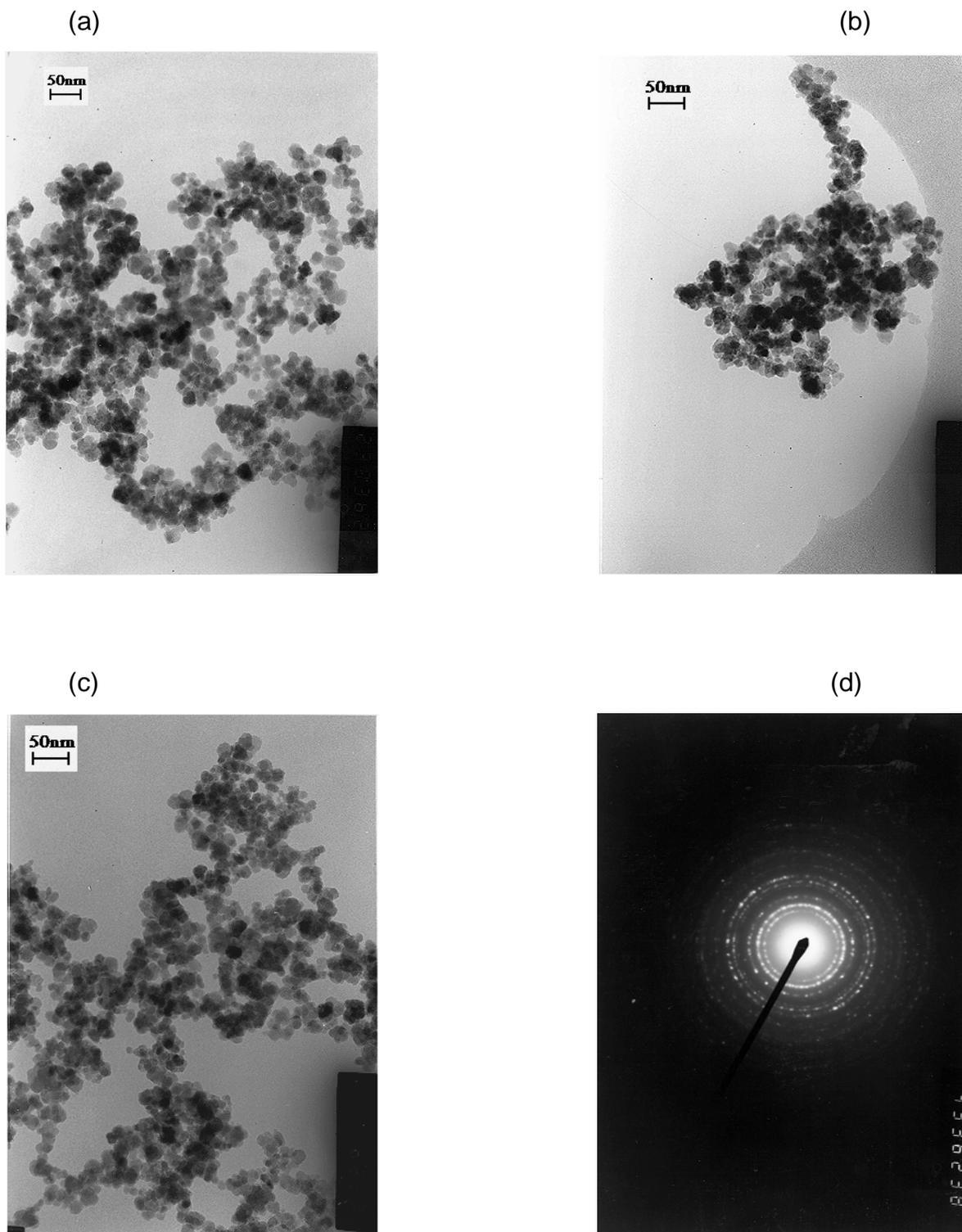


Figura 78 - Micrografias (MET x70.000) da suspensão magnética em meio aquoso obtida a partir de solução aquosa de  $\text{Fe}^{2+}$  e HTBA, (a) agregado (campo 4), (b) agregado (campo 5), (c) agregado (campo 6), (d) padrão de difração de elétrons (campo 6).

As micrografias das Figuras 77 e 78 são das partículas do fluido magnético tomadas em vários campos de observação. As micrografias da Figura 77(c) e 78(d) são os padrões de difração de elétrons tomadas das Figuras 77(b) e 78(c), respectivamente, e exibem o padrão de difração da magnetita.

As distribuições de tamanho médio de partícula são apresentadas para os campo 1, Figura 77(a), campo 2, Figura 77(b), campo 3, Figura 77(d), campo 4, Figura 78(a), campo 5, Figura 78(b) e campo 6, Figura 78(c).

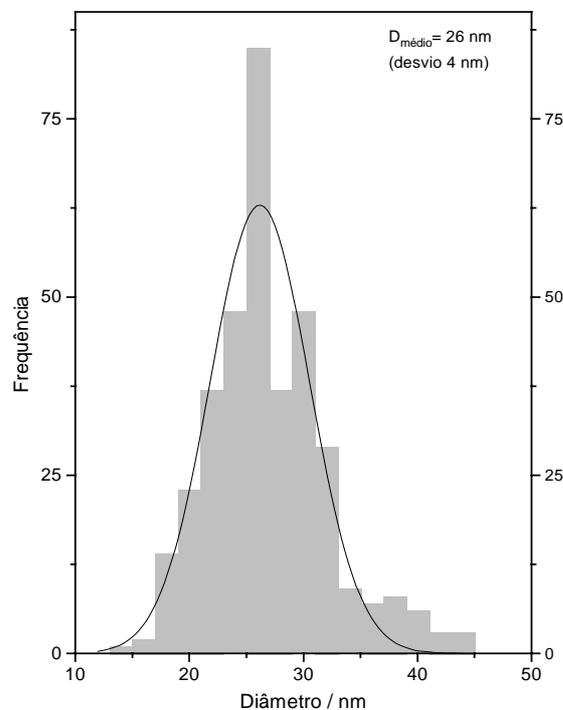


Figura 79 - Distribuição de tamanho médio de partícula do campo 1, Figura 77(a): valor de tamanho médio é  $D = 26(\pm 4)\text{nm}$ .

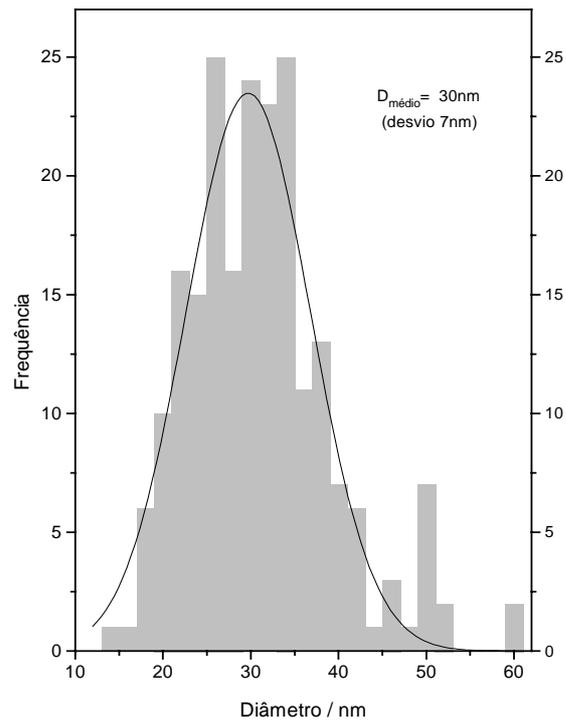


Figura 80 - Distribuição de tamanho médio de partícula do campo 2, Figura 77(b): valor de tamanho médio é  $D = 30(\pm 7)\text{nm}$ .

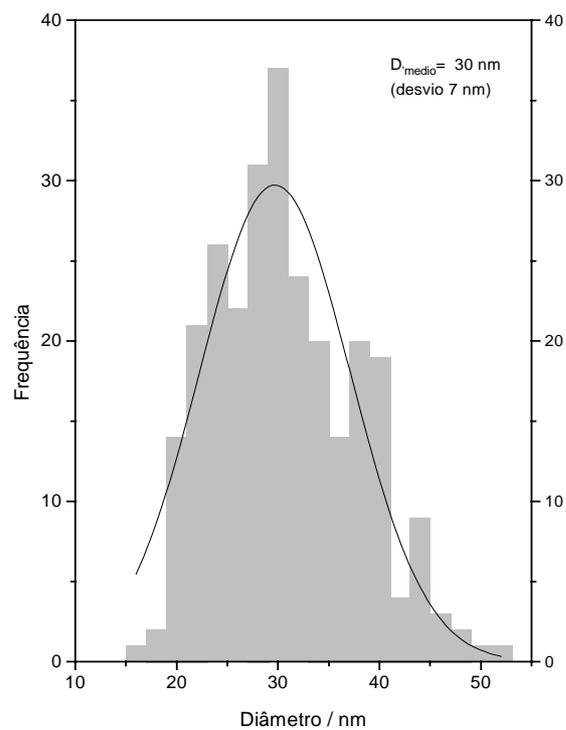


Figura 81 - Distribuição de tamanho médio de partícula do campo 3, Figura 77(d): valor de tamanho médio é  $D = 30(\pm 7)\text{nm}$ .

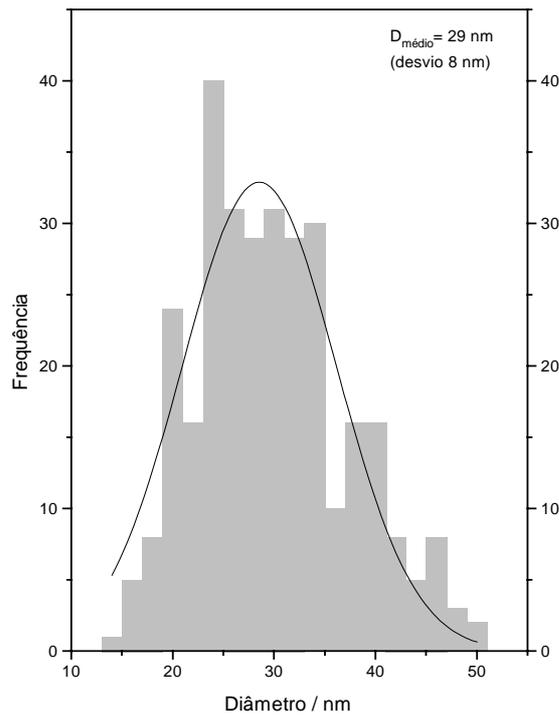


Figura 82 - Distribuição de tamanho médio de partícula do campo 4, Figura 78(a): valor de tamanho médio é  $D = 29 (\pm 8) \text{ nm}$ .

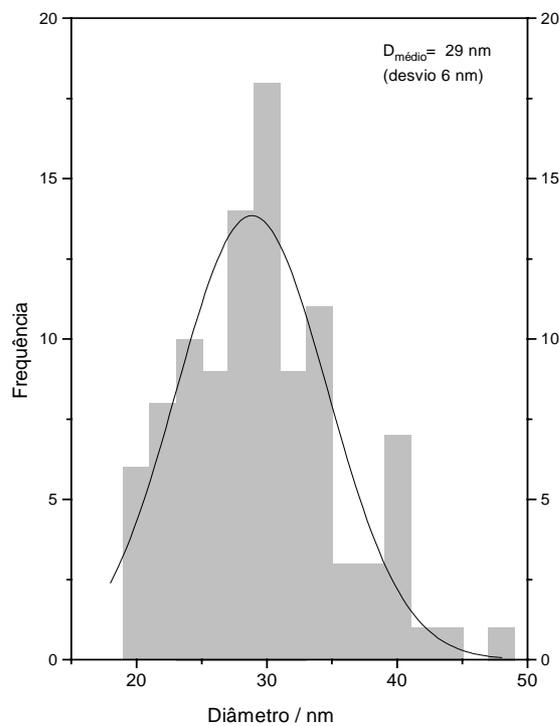


Figura 83 - Distribuição de tamanho médio de partícula do campo 5, Figura 78(b): valor de tamanho médio é  $D = 29 (\pm 6) \text{ nm}$ .

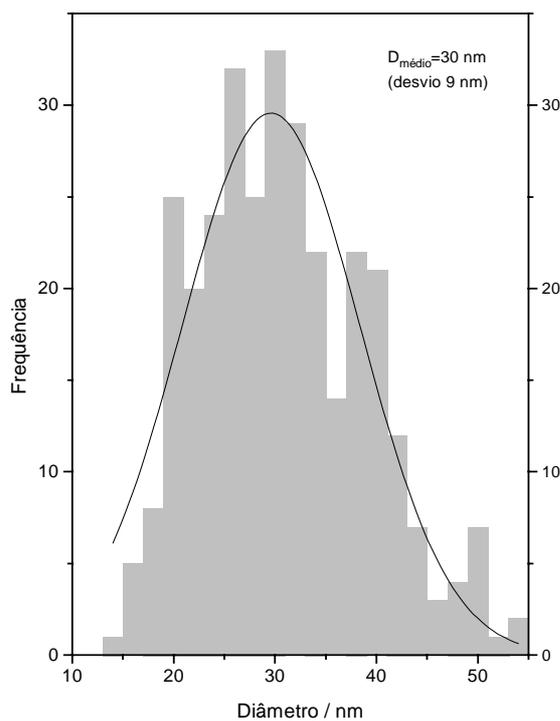


Figura 84 - Distribuição de tamanho médio de partícula do campo 6, Figura 78(c): valor de tamanho médio é  $D = 30(\pm 9)\text{nm}$ .

As distribuições obtidas de cada campo resultam em um tamanho médio de cristalito de  $29(\pm 5)\text{nm}$ , obtido a partir da contagem de cerca de 1570 partículas contadas.

#### IV 9.2 Suspensão magnética obtida em meio de n-heptano

Na Figura 85 estão as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão da suspensão magnética obtida a partir de solução  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de cloreto ferroso em dmsu, hidrolisada com hidróxido de amônio na temperatura ambiente.

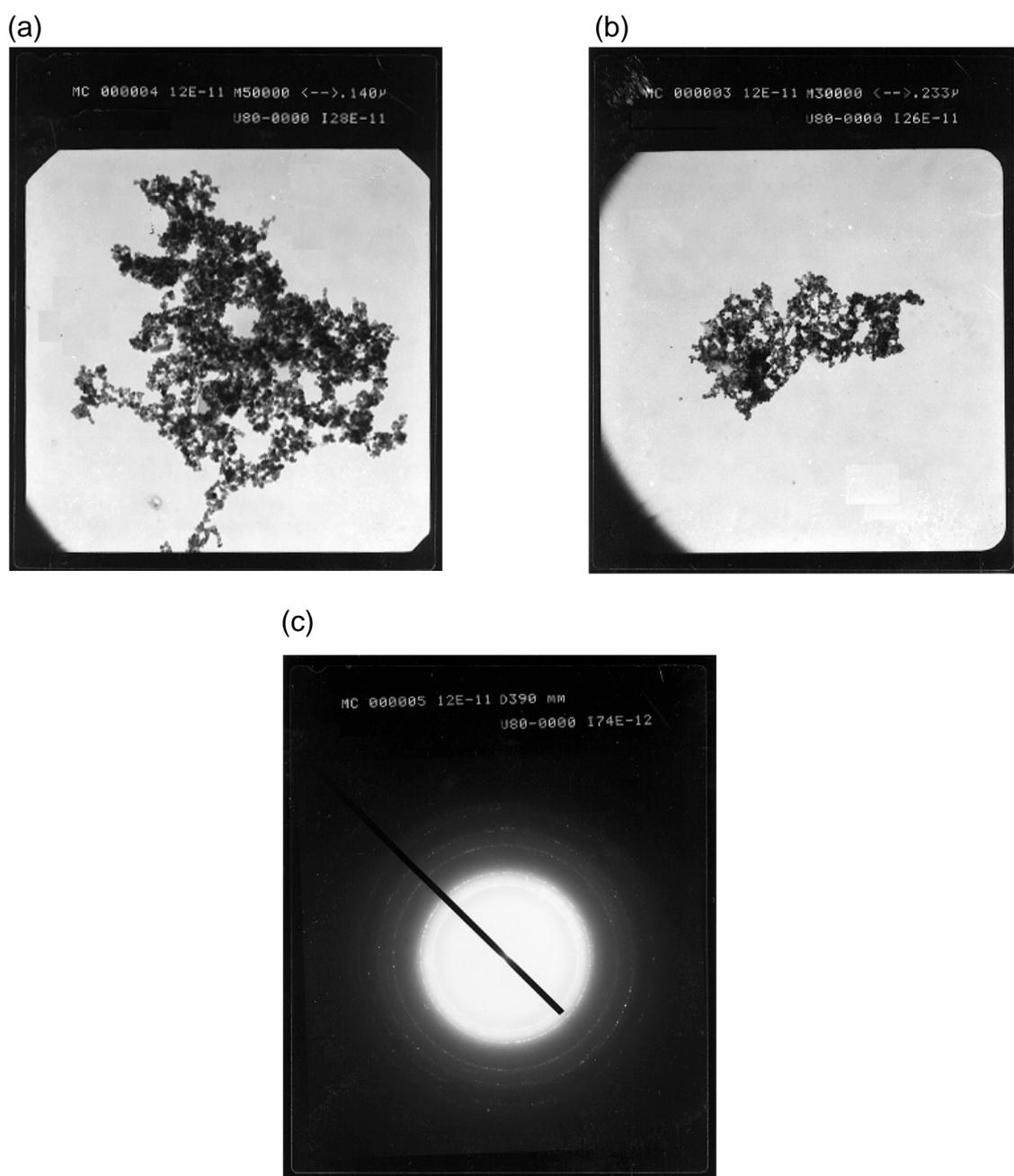


Figura 85 - Micrografias (MET) da suspensão magnética em meio de n-heptano, obtida a partir de cloreto ferroso em meio de dmsu e ácido oleico. (a) agregado (campo  $1 \times 30.000$ ), (b) agregado (campo  $2 \times 50.000$ ) e (c) padrão de difração de elétrons (campo 2).

As micrografias da suspensão magnética em meio de n-heptano apresentam distribuição de tamanho de partícula aparentemente homogênea como pode ser constatado pelas Figuras 85(a) e 85(b). A distribuição de tamanho de partícula está representada na Figura 86 abaixo.

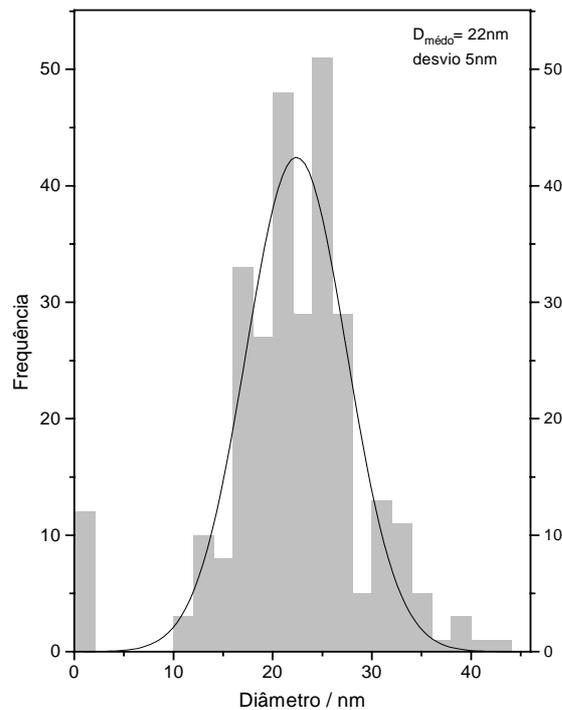


Figura 86 - Distribuição de tamanho médio de partícula dos campos 1 e 2, Figura 85(a) e 85(b): valor de tamanho médio é  $D = 22(\pm 5)\text{nm}$ .

A curva de distribuição de tamanho de partícula apresenta-se mais deslocada para os tamanhos menores que o diâmetro médio, indicando uma maior contribuição destes na média. Neste sistema obteve-se um tamanho médio de partícula de cerca de 22 nm a partir de contagem de cerca de 280 partículas.

#### IV. 9.2.1 Caracterização magnética do fluido magnético em n-heptano

As curvas de histerese magnética (HM) e ressonância ferromagnética (RFM) foram obtidas para a fase sólida seca, magnetita (P3), e para o fluido magnético (FM) e os resultados estão nas Figuras 87, 88 e 89, 90 respectivamente.

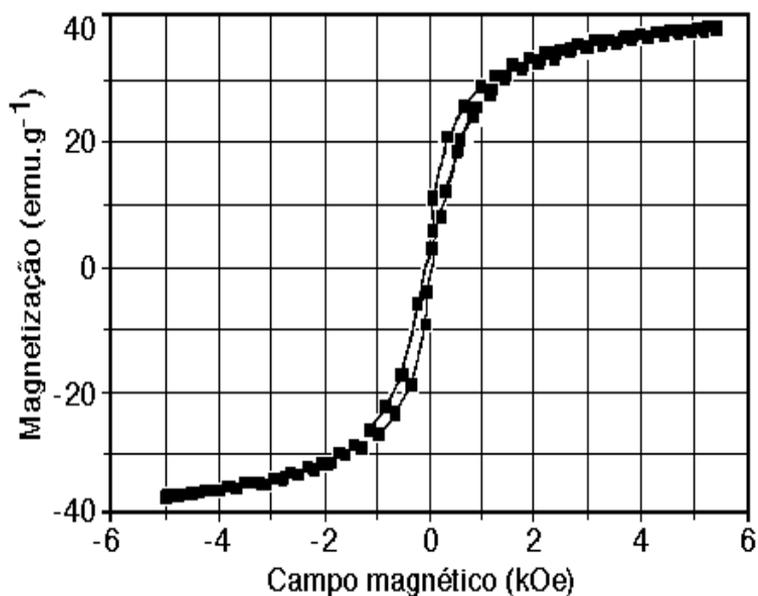


Figura 87 - Curva de histerese magnética para a fase sólida, (P3), magnetita.

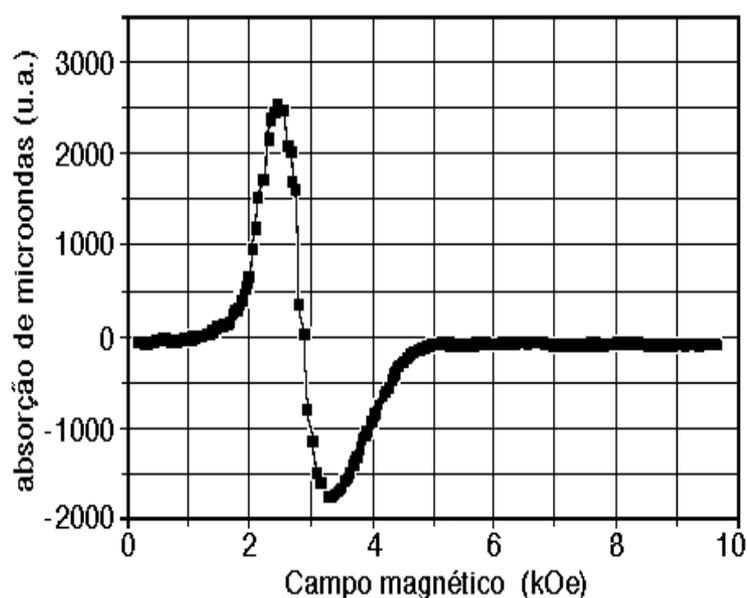


Figura 88 - Curva de ressonância ferromagnética da fase sólida, (P3), magnetita.

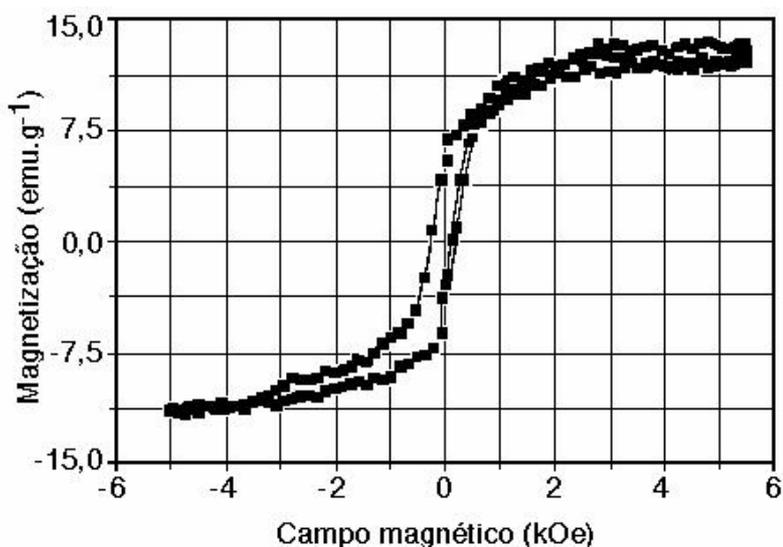


Figura 89 - Curva de histerese magnética para o fluido magnético (FM).

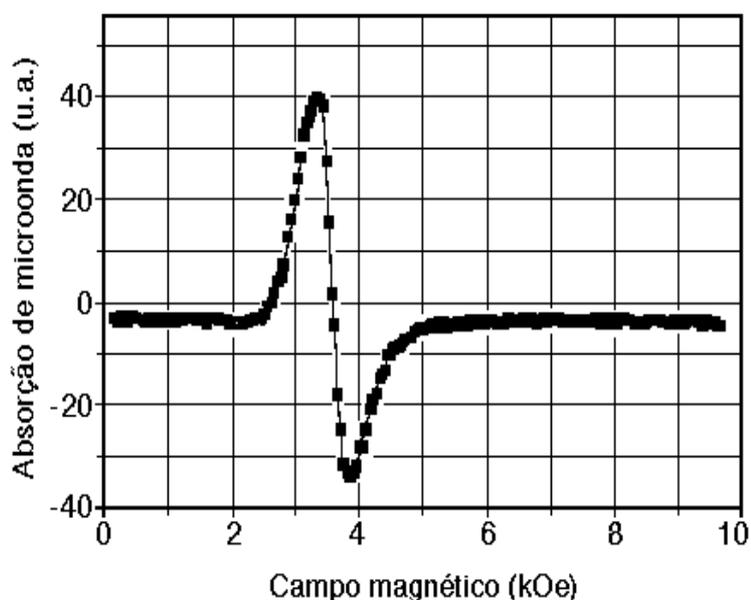


Figura 90 - Curva de ressonância ferromagnética para o fluido magnético (FM).

A curva de histerese, Figura 87, indica que a magnetização de saturação ( $M_s$ ) da fase sólida magnetita (P3), é de  $36,7 \text{ emu.g}^{-1}$  e baixo valor de campo coercitivo ( $H_c$ ) de  $0,08 \text{ kOe}$ , característico de material magnético mole. A curva de histerese do fluido magnético, (FM), indica diminuição do valor de  $M_s$  para  $11,5 \text{ emu.g}^{-1}$ , enquanto que o  $H_c$  aumenta para  $0,4 \text{ kOe}$ . Esta mudança de propriedades magnéticas indica sensível dureza magnética, apesar do valor baixo de  $H_c$  ( $400 \text{ Oe}$ ).

Os resultados de ressonância ferromagnética, Figuras 88 e 90, indicam que as larguras de linhas ( $\Delta H$ ) da amostra são 0,81 kOe para a fase sólida (P3) e 0,54 kOe para o fluido magnético, (FM), e os campos de ressonância ( $H_r$ ) são 2,79 kOe para P3 e 3,6 kOe para o FM.

Essa forma de linha de ressonância está ligada à ordem magnética, à natureza dos spins magnéticos da amostra, e a fase magnética presente é a magnetita. A linha esperada deveria ser simétrica. Entretanto, a presença de outras fases como goetita pode perturbar a linha de ressonância, tornando-a assimétrica. Por outro lado a linha de ressonância para a amostra FM é mais simétrica com relação à linha da amostra P3, o que indica que no caso do fluido magnético(FM) a ressonância não sofre distorções devido à composição. Salienta-se, entretanto, que a intensidade relativa de absorção de microondas da amostra FM é de menor intensidade com relação à da amostra P3.

#### IV.10 Obtenção de esferas magnéticas de resina fenólica a partir da formação de partículas de magnetita sobre a superfície das partículas de resina fenólica.

A resina fenólica pura, constituída por partículas esféricas de tamanho médio bastante variado, foi impregnada por partículas magnéticas. A impregnação resulta na modificação da cor das partículas da resina, passando da cor vermelha alaranjada até preta, sendo atraídas por campo magnético externo.

##### IV.10.1 Difração de raios X

As resinas fenólicas pura e modificada com magnetita foram caracterizadas por difração de raios X, análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA), medida de área de superfície específica (BET), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados são mostrados abaixo.

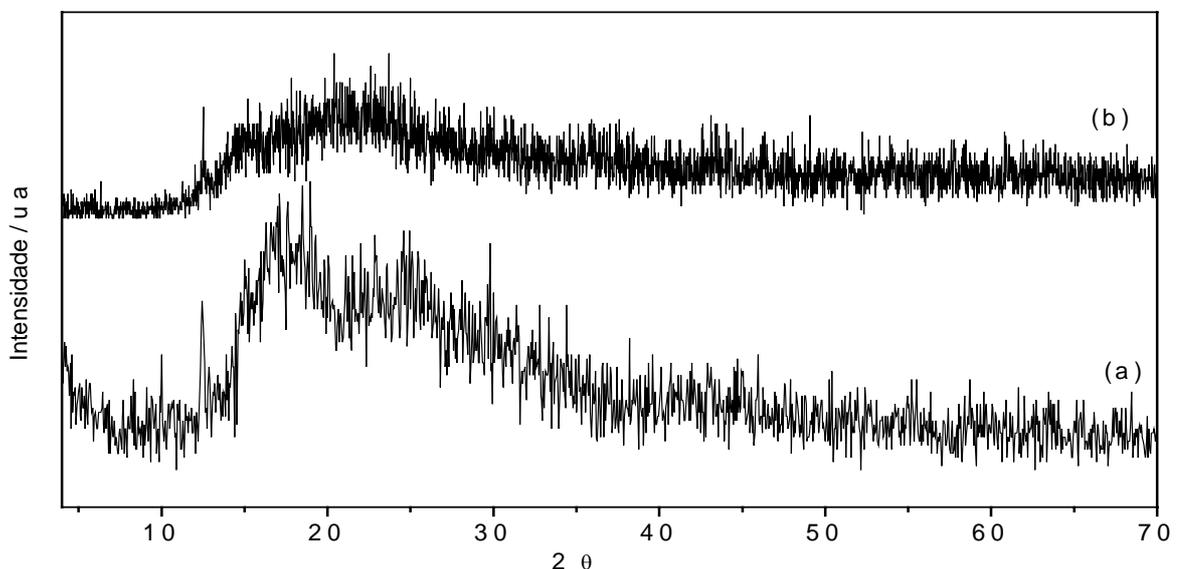


Figura 91 - Difratogramas de raios X das amostras: (a) resina fenólica pura, e (b) resina fenólica modificada.

Os difratogramas de raios X da resina pura e modificada, Figuras 91(a) e 91(b), não apresentam picos de difração. A resina fenólica pura apresenta uma região de

alargamento compreendida entre 10 e 40° de  $2\theta$ , característica de material não cristalino. O difratograma da resina modificada apresenta o mesmo alargamento, porém de menor intensidade e não é possível identificar nenhum pico de difração referente à fase magnetita devido ao fato de que, como as partículas de magnetita são provavelmente muito pequenas (< 30nm) e estão aderidas à uma matriz não cristalina.

#### IV.10.2 Análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA)

Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) da resina pura e da resina modificada estão nas Figuras 92 e 93 abaixo.

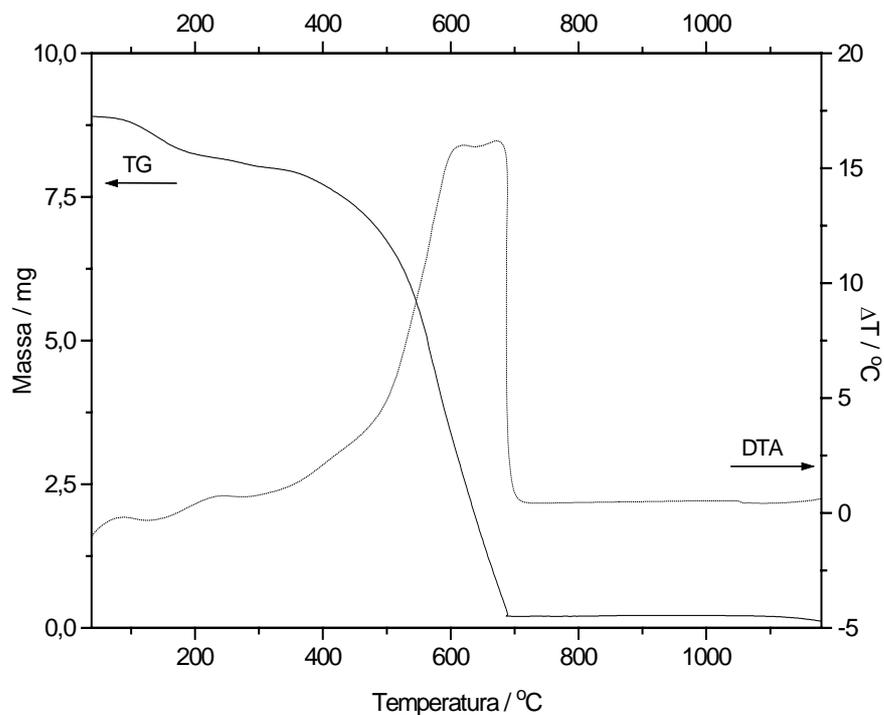


Figura 92 - Curvas de análise térmica (TG) e (DTA) da resina pura, em ar sintético e velocidade de aquecimento de 20 °C/minuto.

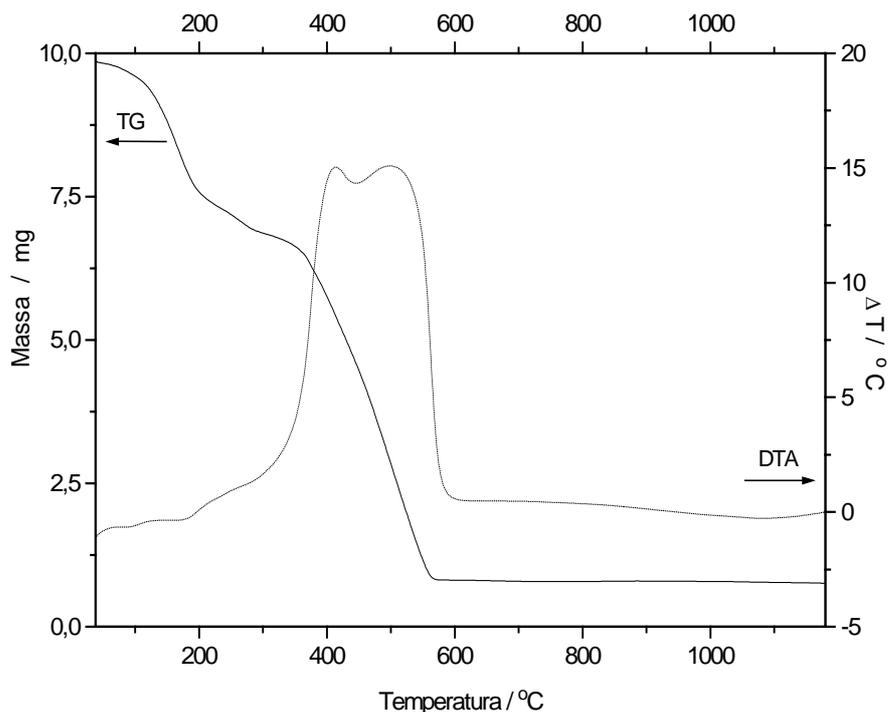


Figura 93 - Curvas de análise térmica (TG) e (DTA) da resina modificada, em ar sintético e velocidade de aquecimento de 20 °C/minuto.

A curva de análise termogravimétrica da resina pura, Figura 92, apresenta três regiões de perda de massa, as duas primeiras até 300°C atribuídas à saída de resíduos de solvente provenientes do processo de síntese com cerca de 1,0 mg (11% da massa total) de perda de massa, a última região, de 300 a 680°C com cerca de 7,8 mg (87% da massa total) de perda de massa, atribuída à decomposição do fenol. O resíduo de cerca de 0,2 mg (2,2% da massa total) não foi analisado.

A curva DTA da resina pura, Figura 92, apresenta somente efeitos exotérmicos, os dois primeiros até 300°C atribuídos à processo ligado à volatilização de solventes, e o terceiro e maior é constituído por dois máximos (620°C e 670°C) e foi atribuído à decomposição de fenol .

Na Figura 93 as curvas TG e DTA de resina modificada apresenta três regiões de perda de massa. A primeira perda de massa é mais pronunciada com cerca de 2,85 mg (27,0% da massa total) e a segunda com 0,745 mg (7,1% da massa total), atribuídas à saída de solventes como dmsó, água e acetona até 300°C. A última e maior perda de massa ocorre de 300 a 570°C com 6,04 mg (58,0% da massa total)

atribuída à decomposição de fenol e magnetita. O resíduo obtido é cerca de 0,83 mg (8,0% da massa total) é constituído por um pó de cor vermelha, característico de hematita. Este resíduo fornece cerca de 7,0% (m/m) de magnetita sorvida pela resina fenólica.

A curva DTA, Figura 93, apresenta os mesmos efeitos exotérmicos observadas para a resina pura. Os dois primeiros efeitos podem ser observados até 300°C atribuídos à volatilização de solventes e um efeito exotérmico observado entre 300 e 600°C com dois máximos em 315°C e 500°C. O deslocamento dos máximos entre as duas curvas DTA é devido à mudança que a inserção de dmsO e das partículas de magnetita promove na microestrutura de resina fenólica.

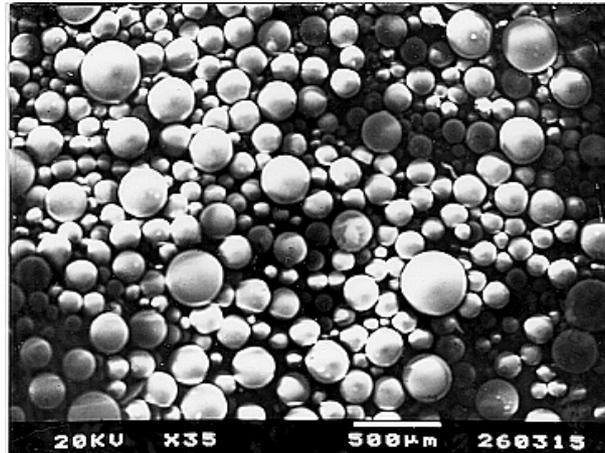
#### **IV.10.3 Área de superfície específica**

A área de superfície específica obtida pelo método BET baseado na isoterma de adsorção de nitrogênio para amostra de resina pura é de  $1,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e para a resina modificada é de  $2,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Esses valores obtidos não permitem distinguir as resinas fenólicas pura e modificada em termos de área de superfície específica.

#### **IV.10.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDX)**

Amostras de resinas pura e modificada foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX). Os resultados obtidos de MEV estão nas Figuras 94 e 95 abaixo.

(a)



(b)

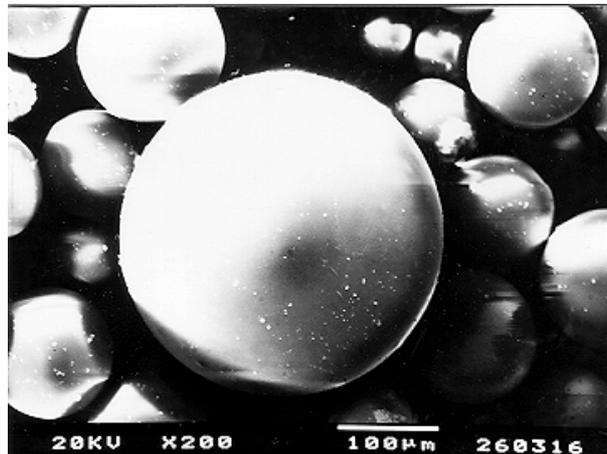
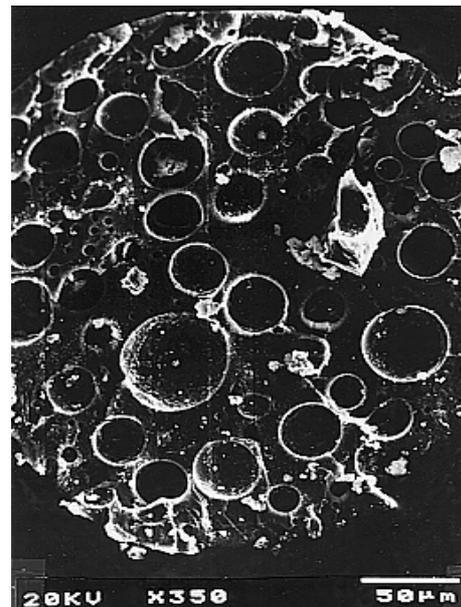
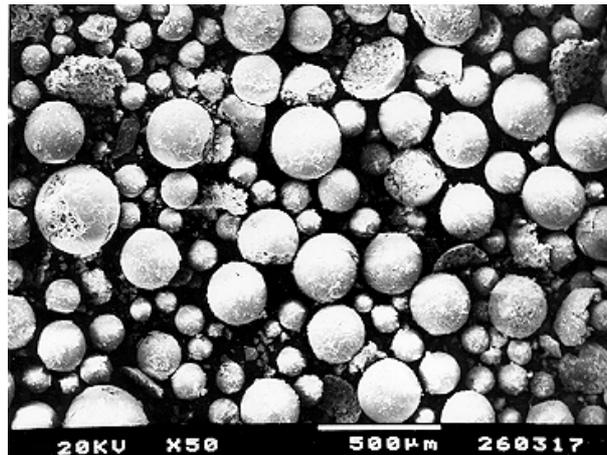


Figura 94 - Micrografias (MEV) da resina pura: (a) visão geral, (b) detalhe e (c) estrutura interna porosa.

(c)



(a)



(b)

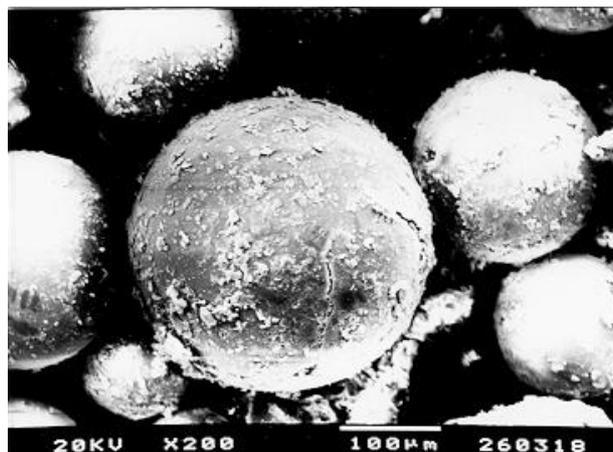


Figura 95 - Micrografias (MEV) da resina modificada: (a) visão geral e (b) detalhe.

As micrografias das Figuras 94 e 95 exibem na visão geral o caráter heterogêneo da distribuição do tamanho das esferas de resina fenólica, tanto a pura como a modificada. A esfera em detalhe indica que o processo de fixação da magnetita na resina ocorre com modificação da superfícies das partículas. O detalhe da estrutura interna das partículas de resina, Figura 94(c), mostra que as mesmas possuem estrutura porosa com tamanho de poros diversificados.

Os resultados da análise por EDX são apresentados na Figura 96 para as resinas pura e modificada.

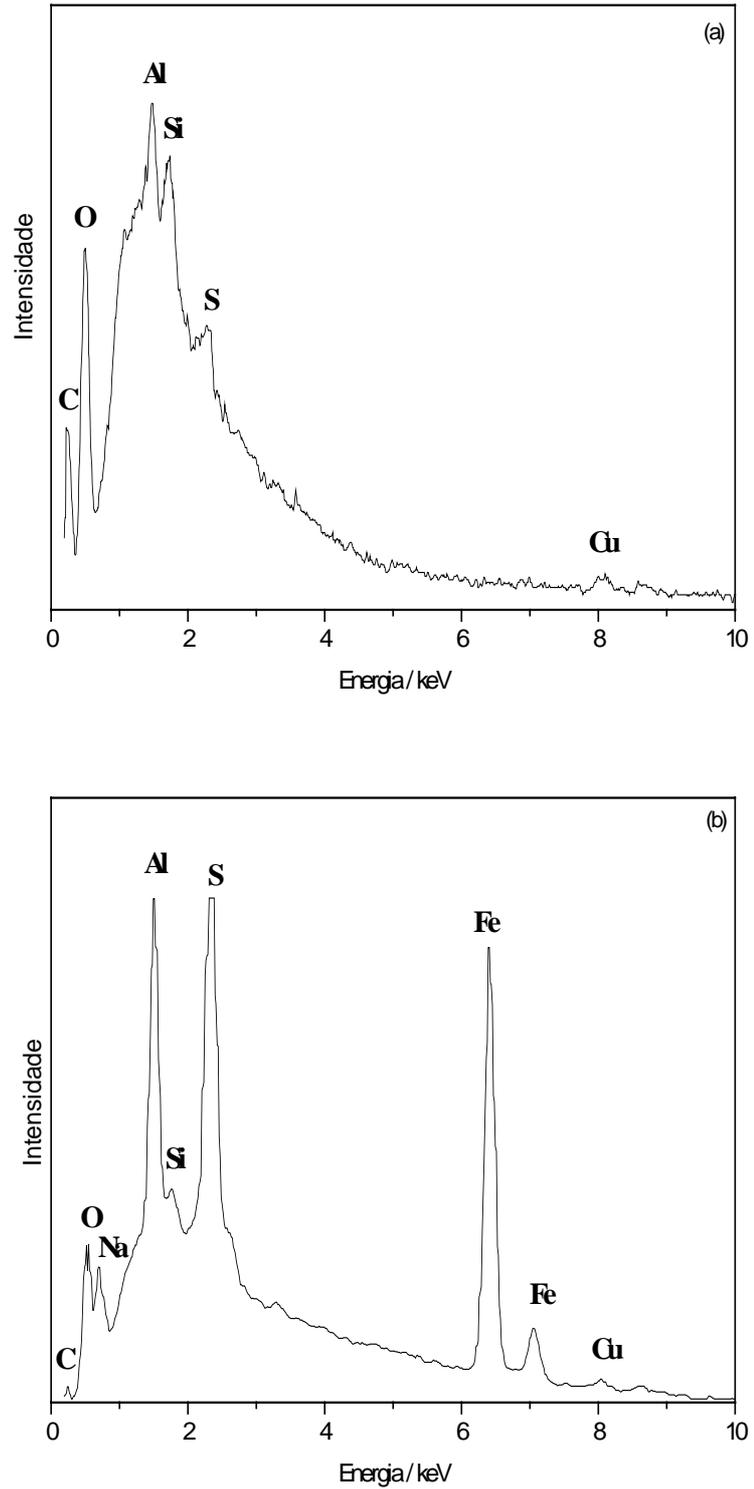


Figura 96 - Análise por espectroscopia de EDX: (a) resina fenólica pura, (b) resina fenólica modificada.

Na Figura 96(a) e 96(b) indicam que a detecção de Fe é devido à fixação de magnetita nas partículas de resina fenólica. Os elementos como Al, Si e Cu são devidos à penetração do feixe de elétrons além da partícula de resina, atingindo a base de mica utilizada entre a amostra e o suporte da amostra que é constituído por uma liga de Al e Cu, detectados também no diagrama de energia. Os demais elementos detectados como O, C, Na e S são constituintes da resina pura e modificada e do solvente dmsO.

## V. Discussão

### V.1 Propriedades da mistura dmsó-água

A mistura dmsó-água apresenta comportamento característico de líquidos associados <sup>58</sup>. A viscosidade da mistura apresenta um máximo próximo a 0,63 de fração molar de água como apresentado na Figura 97. Este máximo está associado à interação por ligação de hidrogênio entre os dois solventes resultando em uma forte associação entre as moléculas de dmsó e água.

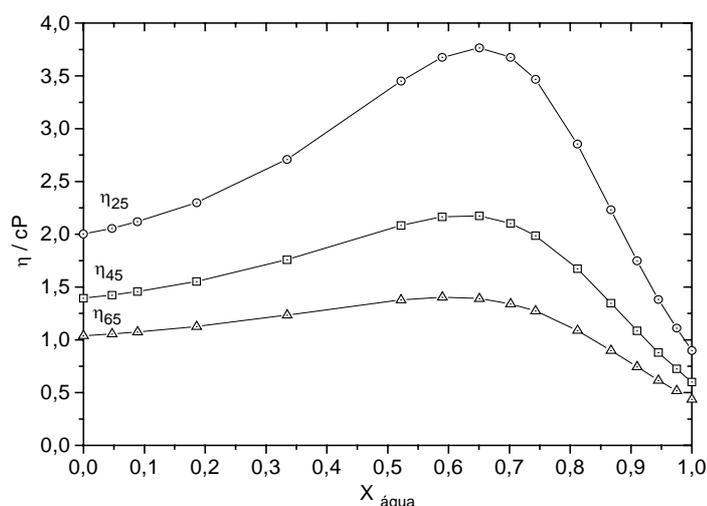


Figura 97 - Viscosidade de misturas dmsó-água nas temperaturas de 25, 45 e 65°C em função de fração molar da água <sup>58</sup>.

As propriedades tais como entalpia de mistura, densidade, densidade ótica também apresentam comportamento peculiar em função da composição da mistura <sup>58</sup>.

A formação de microrregiões, ou microestratificação de moléculas de água em misturas dmsó-água foram descritas a partir do estudo por espectroscopia vibracional na região de infravermelho <sup>93</sup>. A formação de microrregiões ocorre no intervalo de 0,8 a 0,2 de fração molar de água.

Desta forma, soluções obtidas em misturas dmsó-água possuem comportamento diferenciado em função da composição da mistura. Portanto, a reatividade das espécies presentes ou geradas a partir de reações químicas nestas misturas guardam estreita relação com o meio no qual foram geradas, enquanto que o comportamento

coloidal da dispersão resultante e das partículas dispersas também reflete a natureza da fase de dispersão.

## V.2 O processo hidrolítico/oxidativo de soluções de $\text{Fe}^{2+}$

A natureza coloidal observada nas suspensões obtidas a partir da hidrólise de  $\text{Fe}^{2+}$  em concentração constante de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  nas várias misturas dmsó-água devem ser considerada em função da natureza particular de cada uma das misturas e do compromisso entre o meio reacional e a fase sólida obtida.

As inter-relações dos solventes dmsó e água com o cátion  $\text{Fe}^{2+}$  possuem natureza complexa e dinâmica devido às substituições de dmsó e de água na esfera de coordenação do cátion. Posterior à formação dos complexos em solução a reação da base, na qual o grupo hidroxila reage fortemente com os complexos, substituindo as moléculas de água e/ou dmsó da esfera de coordenação, resulta na formação de hidróxido-complexos, a partir dos quais a fase sólida é formada.

Neste caso, a hidrólise de soluções de ferro (II) ocorre sob condições de concentrações de ferro e de base constantes ( $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{OH}^-] = 0,045$ ) em meio de natureza variável. Portanto, a reação de hidrólise ocorre entre a base e aquo complexo de ferro (II) em água pura (na amostra 100WX) até a composição do meio com dmsó puro <sup>57a</sup> (amostra 0WX), passando por várias misturas de composição intermediária dependendo da proporção dmsó-água na solução. A natureza complexa do meio reacional sob a qual a reação entre  $\text{Fe}^{2+}$  e a base ocorre não foi sistematicamente estudada neste trabalho, porém as inferências sobre a cinética e o mecanismo de reação são baseados nos estudos da literatura consultada. Por outro lado, estudos de substituição de dmsó por água em complexos  $[\text{Fe}(\text{dmsó})_6]^{3+}$  indicam que em razão de substituição igual a 6 é possível detectar espécies hidrolisadas de  $\text{Fe}^{3+}$  <sup>55, 57</sup> .

Após a reação com a base as dispersões apresentam cores variando desde verde escuro até o negro. A hidrólise de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio isento de oxigênio resulta na formação de um precipitado branco  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  <sup>33, 24</sup> . O contato deste precipitado com oxigênio resulta em rápida oxidação do mesmo, podendo formar uma variedade de

outros compostos como oxihidróxidos ou óxidos de ferro com valência mista como magnetita<sup>24</sup>.

A observação da formação de suspensões de cor verde escura é um forte indicativo de que o processo oxidativo é operante durante a reação de hidrólise das soluções de ferro (II). Os solventes dmsou e água foram purgados por 6 horas com nitrogênio antes da mistura e o borbulhamento de gás foi mantido por todo o processo até a secagem da fase sólida para evitar indução de processo oxidativo exógeno.

As soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  obtidas em dmsou ou água puros e nas misturas dmsou-água, quando inspecionadas macroscopicamente, eram transparentes de cor levemente verde e não apresentavam indícios de oxidação. A oxidação foi observada juntamente com a efervescência, concomitantemente à adição de solução concentrada de amônia. Portanto, a oxidação está relacionada com o processo de hidrólise, o qual é devido à reatividade entre o complexo de  $\text{Fe}^{2+}$  e a base, ou seja, a substituição de moléculas de solvente (dmsou, água) da esfera de coordenação pelo grupos hidroxila. Após determinada razão de substituição ocorre a dissociação da molécula de água resultando na formação de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ <sup>54</sup>.

Os complexos de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em dmsou e água possuem estabilidade relativa diferenciada quando comparados<sup>51, 52</sup>. Esta diferença indica que  $\text{Fe}^{3+}$  é mais fortemente solvatado do que  $\text{Fe}^{2+}$  em dmsou do que em água. Desta forma, como  $\text{Fe}^{3+}$  torna-se mais estável relativo à  $\text{Fe}^{2+}$  quando o par redox é transferido de água para dmsou,  $\text{Fe}^{3+}$  torna-se um oxidante mais fraco em dmsou do que em água<sup>51</sup>. O poder solvatante maior de  $\text{Fe}^{3+}$  relativo a  $\text{Fe}^{2+}$  em dmsou também pode ser verificado em termos da energia livre de transferência,  $\Delta G_t$ , destes íons de água para dmsou:

$$\Delta G_t (\text{Fe}^{3+})_{\text{água} \rightarrow \text{dmsou}} = \Delta G_t (\text{Fe}^{2+})_{\text{água} \rightarrow \text{dmsou}} + nF(E^{\circ'}_{\text{dmsou}} - E^{\circ'}_{\text{água}}) \quad (10),$$

em que  $n$  é um número de elétrons envolvido no processo e  $F$  é a constante de Faraday.

Utilizando  $E^{\circ'}_{\text{dmsou}} - E^{\circ'}_{\text{água}} = -0,477 \text{ V}$  e  $\Delta G_t (\text{Fe}^{2+})_{\text{água} \rightarrow \text{dmsou}} = -42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , o valor de  $-88 \text{ kJ.mol}^{-1}$  é obtido para  $\Delta G_t (\text{Fe}^{3+})_{\text{água} \rightarrow \text{dmsou}}$ <sup>51</sup>. Esta diferença é expressiva e

reflete o elevado poder solvatante de dmsO em relação à água, tornando o complexo de  $\text{Fe}^{2+}$  mais reativo do que o de  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>51</sup>

Em meio de dmsO,  $\text{Fe}^{3+}$  complexa mais fortemente com  $\text{Cl}^-$ , a constante de formação para o complexo monoclora,  $\beta_1 = 5,3 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$  e dicloro  $\beta_2 = 5,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2}$ , enquanto que  $\text{Fe}^{2+}$  não complexa  $\text{Cl}^-$  tão fortemente como  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>54, 51</sup>

A natureza do meio reacional ou as quantidades relativas de dmsO-água podem acelerar o processo hidrolítico/oxidativo à medida que o meio torna-se mais concentrado em dmsO porque aumenta a reatividade do grupo hidroxila devido ao fato de que ânions são menos solvatados por solventes dipolares apróticos dado à ausência de ligações de hidrogênios. No caso de ânions grandes, estes são polarizáveis e mais facilmente solvatados do que os ânions pequenos e mais eletronegativos como cloreto.<sup>60</sup>

Oxidação rápida de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  devido aos processos de óxido-redução envolvendo dimetilsulfóxido não pode ser desprezada. Isto resulta na formação de espécies reduzidas de dmsO como dimetilsulfeto que é um gás solúvel em dmsO. Nenhum estudo foi realizado neste sentido de forma que nenhuma afirmação pode ser considerada. Entretanto, estudo eletroquímico de oxidação e redução de dimetilsulfóxido<sup>94</sup> tem evidenciado a formação de dimetilsulfeto na região de formação de hidrogênio porém, nenhuma relação pode ser estabelecida entre os trabalho da literatura e o desenvolvido aqui.

Estudo eletroquímico do par  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  também foi realizado em meio de dmsO e nenhuma reação de oxido-redução de dmsO foi mencionada, apesar de que o voltamograma de dmsO puro não foi apresentado. Neste estudo o comportamento potenciodinâmico de oxigênio em dmsO foi apresentado indicando os potenciais e as espécies formadas; uma característica importante ressaltada neste estudo foi a possível formação da espécie  $(\text{O}_2)^{2-}$  que seria responsável pela formação de uma espécie contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . A presença de oxigênio foi atribuída à insuficiente purificação com nitrogênio.<sup>95</sup>

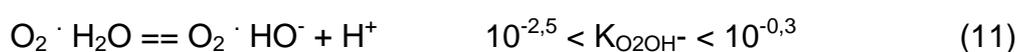
A efervescência observada com a adição de base foi atribuída ao desprendimento de amônia devido à diminuição de solubilidade imposta pela mudança

de solvente, de água para dmsO, e também devido à elevação da temperatura nos casos em que a reação foi conduzida na temperatura de 70°C. A efervescência também poder ser relacionada com a oxidação de Fe<sup>2+</sup>, envolvendo amônia, dmsO e Fe<sup>2+</sup>.

Outra possibilidade para a ocorrência de oxidação de Fe<sup>2+</sup> é a presença de oxigênio no meio. Neste caso a purificação com nitrogênio pode ser efetiva até atingir a quantidade existente no próprio gás de limpeza, a partir da qual todas as soluções estariam contaminadas pela mesma quantidade, resultando em oxidação constante de cátion Fe<sup>2+</sup>. É importante salientar que a solubilidade de oxigênio em dmsO é cerca de 17,3 mg oxigênio em 100 mL de dmsO<sup>61</sup>. A solubilidade de oxigênio em água exposta ao ar saturado em vapor de água na pressão de 1 atm a 25°C é de 0,8 mg em 100 mL de água<sup>96</sup>.

Estas concentrações de oxigênio, em água e em dmsO, não justificam a oxidação observada nas suspensões obtidas. Portanto, processos cooperativos podem ser operantes e envolvendo vários fatores e mais a possibilidade de auto oxidação da fase *green rust* ou ferrugem verde<sup>41</sup>.

Em água oxigênio forma o complexo [O<sub>2</sub>·HO<sup>-</sup>]. A existência deste complexo é suposta como conseqüência do equilíbrio de água com O<sub>2</sub> dissolvido segundo a equação<sup>22, 23</sup>:



O grupo [O<sub>2</sub>·HO<sup>-</sup>] substitui moléculas de água ou de outro ligante na esfera de coordenação do complexo de Fe<sup>2+</sup>, um elétron é transferido para a moléculas de oxigênio por um mecanismo de ponte e o resultado desta reação é a formação de um hidróxido complexo de Fe<sup>3+</sup> e o íon (O<sub>2</sub>)<sup>-</sup><sup>23, 97</sup>. Este hidróxido complexo de Fe<sup>3+</sup> pode ser considerado um intermediário importante na formação do *green rust* a partir de soluções de ferro(II).

### V.3 Caracterização da fase sólida

#### V.3.1 Suspensões obtidas a partir de cloreto ferroso a 70°C

A Figura 98 reflete a natureza complexa do sistema estudado. O aumento relativo da concentração de  $(\text{Fe})_{\text{total}}$  e de  $\text{Fe}^{2+}$  em função do aumento da fração molar de dmso deve-se provavelmente a uma maior incorporação de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio mais rico em dmso.

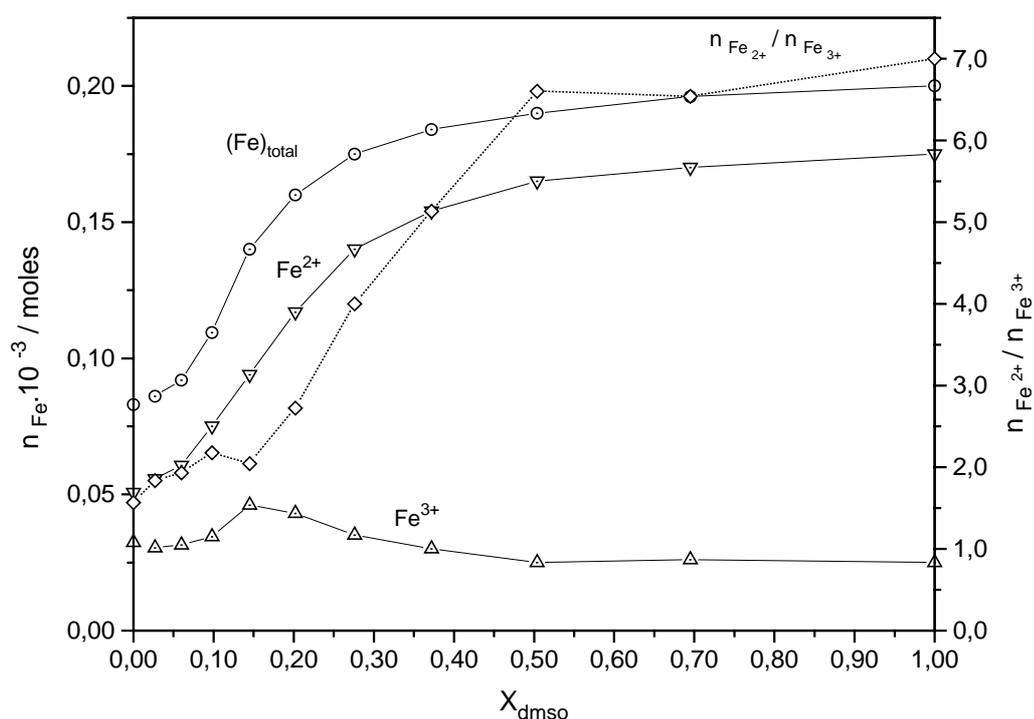


Figura 98 - Análise química de ferro da fase sólida recém-preparada a partir da reação de hidrólise a 70°C de soluções de cloreto ferroso 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Quantidades de ferro total,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  e a razão molar de  $n_{\text{Fe}^{2+}}/n_{\text{Fe}^{3+}}$  em função de fração molar de dmso.

A concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  é baixa, indicando que uma pequena oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre. Esta oxidação não pode ser diretamente atribuída à oxidação durante o processo de formação da suspensão dado que o sólido foi exposto ao oxigênio atmosférico durante a transferência da alíquota para a análise. Nesta transferência observou-se macroscopicamente a intensificação da cor negra do sólido. A razão molar  $n_{\text{Fe}^{2+}}/n_{\text{Fe}^{3+}}$  indica que para as amostras obtidas em meio de misturas mais ricas em água, ou seja, amostras 100WCl, 90WCl, 80WCl, 70WCl e 60WCl a razão próxima à

2,0 é obtida e para 50WCl, 40WCl, 30WCl e 20WCl um aumento de 2,0 para 6,5 é observado, indicando que excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  está presente. Para as amostras 10WCl e 0WCl um patamar constante entre 6,5 e 7,0 é observado. Isto está de acordo com a maior quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio de dmsO.

Apesar da dispersão dos resultados obtidos pode-se constatar que ocorre desvio da estequiometria,  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+} = 0,5$ . Os valores obtidos indicam uma maior quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$ , tornando a razão superior a 0,5 e em outros casos uma maior quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  também torna razão diferente do valor de referência para a magnetita estequiométrica. Estes dois efeitos podem ser compreendidos pelo fato de que a solução de partida continha somente  $\text{Fe}^{2+}$  e este, estando em excesso, acaba sendo adsorvido na superfície das partículas. A lavagem com acetona não é suficiente para removê-lo e o excesso oxida-se formando uma película oxidada sobre a superfície da partícula. A magnetita obtida também pode possuir defeitos por vacância de  $\text{Fe}^{3+}$  ou vacância de  $\text{Fe}^{2+}$  devido à oxidação deste último. Estes processos resultam também em desvios da estequiometria que justificam a variação dos valores das quantidades relativas de ferro obtidas na análise química das amostras.

### V.3.2 Fase sólida consolidada

Os resultados das análises por DRX e eletroquímica (VC) com EMPC da fase sólida consolidada confrontados com os da análise química da Figura 98 indicam que o processo de formação de magnetita ocorre em pelo menos duas etapas, e ainda, etapas inter-relacionadas. A primeira etapa é o processo hidrolítico propriamente dito, no qual ocorre a formação de hidroxí-complexos e a evolução dos mesmos nos diferentes meios reacionais, qual sejam, misturas dmsó-água, até a formação de fase sólida com características de composição próximas àquela apresentada na Figura 98. A segunda etapa é o processo oxidativo que opera na fase sólida inicialmente formada. Nesta última etapa intervém outros fatores internos ou externos ao meio reacional. Por fatores internos compreende-se o envelhecimento da fase sólida com processos de transporte dinâmico de massa devido à dissolução e recristalização entre a fase sólida e as espécies solúveis em solução <sup>96</sup> e fatores externos como a presença de aditivos, temperatura, pressão dentre outros. Neste processo a evolução e consolidação da fase sólida é obtida pela estabilização da fase sólida mais estável, respeitando critérios de estabilidade termodinâmica e cinética em função das condições disponíveis tais como: concentração de reagentes e a fase sólida recém formada. A constatação de que a hidrólise de  $\text{Fe}^{2+}$  com base resulta na formação de sólidos como  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , sais básicos, oxihidróxido ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e ferrugens verdes I e II, todos com empacotamento hexagonal denso de oxigênio, o que sugere que esta evolução é termodinamicamente e estruturalmente favorável e como conseqüência a fase sólida final nesta linha de raciocínio é a hematita, também com empacotamento hexagonal denso de oxigênio <sup>24, 99</sup>.

O que intervém neste processo que modifica esta tendência é a incorporação de modificações implementadas por fatores externos como por exemplo a ação de aditivo modificador, elevação da temperatura e tempo de envelhecimento que resultam em uma reorientação da fase sólida conduzindo à estabilização de outra fase.

No caso de óxidos de ferro obtidos a partir da hidrólise de  $\text{Fe}^{2+}$ , a variação em termos da estrutura de empacotamento de oxigênio, em geral hexagonais (*green rust*,

goetita) ou cúbicos densos (magnetita e lepidocrocita), também permite outras possíveis estruturas.

A formação de goetita observada em algumas amostras da série WCI (DRX) e em outras não, pode ser devida ao limite de detecção da técnica de DRX ou ainda devida à estruturação de goetita, tal que a difração não seja possível. Por outro lado, pelo fato da voltametria cíclica com EMPC registrar evolução de correntes em função do potencial aplicado relacionados às estruturas eletrônicas de átomos em função da estrutura ou ambiente químico diferentes tornou-se possível a detecção no potencial característico de  $\text{Fe}^{3+}$  em ambiente químico de goetita.

Desta forma, o perfil potenciodinâmico das amostras de magnetita da série WCI pode ser descrito: na primeira região de potencial, o processo de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ , pode ser interpretado como a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  da superfície. A natureza de  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser atribuída àqueles constituintes de magnetita ou ainda adsorvidos na superfície das partículas devido ao excesso de  $\text{Fe}^{2+}$  utilizado. As outras duas regiões, são processos de redução de  $\text{Fe}^{3+}$  também de superfície. Neste caso, como os potenciais estão em regiões diferentes, pode-se supor a existência de dois tipos de cátions  $\text{Fe}^{3+}$  em ambientes químicos diferentes.

Magnetita possui dois tipos de cátions  $\text{Fe}^{3+}$  posicionados em sítios cristalográficos distintos (A e B), o que justifica a existência de duas regiões de potenciais diferentes, 317 mV a 420 mV e -50 mV a 175 mV. Entretanto, como na amostra 80WCI não foi observado o pico em 317 mV a 420 mV e esta amostra apresenta magnetita melhor cristalizada, a relação deste pico a 400 mV com a magnetita pode ser descartada. Outra possibilidade é a formação de uma outra fase cristalina contendo  $\text{Fe}^{3+}$ , como verificado por DRX. Amostras como a 100WCI possui pico atribuído à goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) e esta é uma fase que pode ser facilmente formada a partir de  $\text{Fe}^{2+}$  pelo processo de oxidação. Portanto, os resultados inferem que há  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  não estequiométricos, e que a magnetita esta presente em função da existência do pico no intervalo de potencial de -50 mV a 175 mV. Ainda, goetita é detectada pela presença do pico no intervalo de potencial de 317 mV a 420 mV.

A última região de pico é atribuída à fase magnetita, apesar da variação dos potenciais de -50 mV a 175 mV. Tais variações podem estar relacionadas com a formação de goetita provavelmente sob a forma de um filme passivador, que modifica os valores dos potenciais e também das correntes de pico observadas para as amostras.

Na Figura 99 está o perfil potenciodinâmico da magnetita comercial (Aldrich pa), no qual verifica-se um pico próximo a 400 mV na região de redução, com corrente de pico de cerca de  $-0,7 \mu\text{A}$ , e outro em 29 mV com corrente de pico de cerca  $-2,49 \mu\text{A}$ , atribuídos à redução de  $\text{Fe}^{3+}$  de uma fase com características de goetita e de magnetita respectivamente. Na região de oxidação para o primeiro ciclo nada é observado; entretanto, o início do segundo ciclo foi registrado, indicando um pico na região de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  próximo a 770 mV e com corrente de pico de cerca de  $1,9 \mu\text{A}$ . Este pico pode ser atribuído à  $\text{Fe}^{2+}$  proveniente do  $\text{Fe}^{3+}$  reduzido no primeiro ciclo.

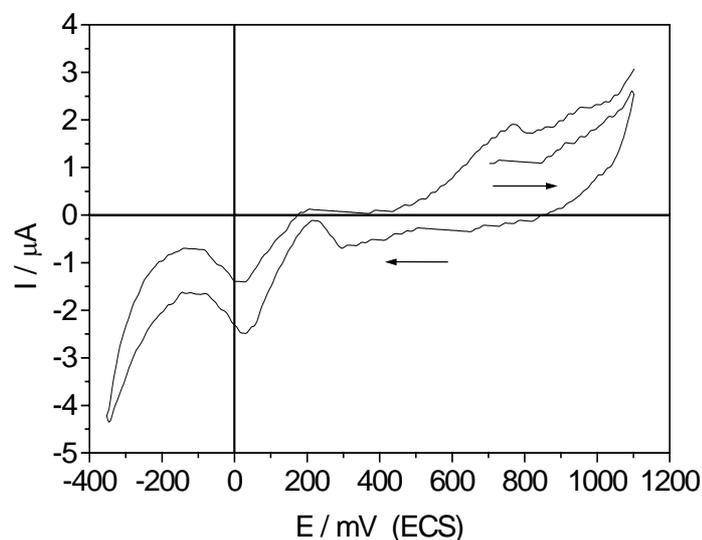


Figura 99 - Perfil potenciodinâmico do primeiro ciclo da amostra de magnetita comercial (Aldrich pa) a 10% (m/m) na pasta de carbono;  $V=20\text{mV/s}$ .

O segundo e terceiro ciclos de todos os voltamogramas não foram apresentados devido ao fato de que após o primeiro ciclo o perfil potenciodinâmico não representa a composição da superfície da fase sólida e em alguns casos é igual ao comportamento do par  $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$  em solução, como visto nos voltamogramas da Figura 100 abaixo.

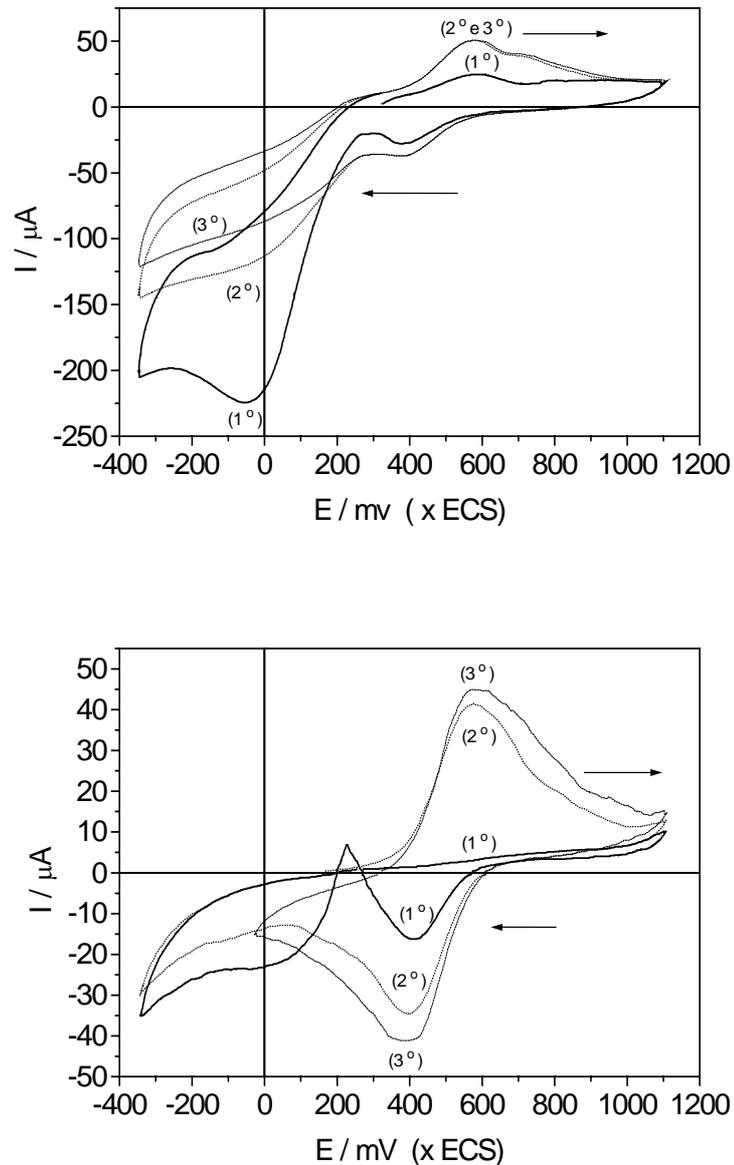


Figura 100 - Perfis potenciodinâmicos, 1<sup>o</sup>, 2<sup>o</sup> e 3<sup>o</sup> ciclos das amostras 100WCl (superior) e 0WCl (inferior) a 10% (m/m) na pasta,  $V=20\text{mV/s}$ .

O terceiro ciclo da amostra 0WCl foi interrompido próximo a -25 mV para verificar a influência do pico da magnetita na intensidade de corrente do pico de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  em 575 mV, que verificou-se não ser afetado e praticamente, indicando que as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  possuem concentrações muito próximas ou seja, o processo de oxidoredução ocorre nas espécies em solução próximo à superfície do eletrodo formando a dupla camada elétrica. A diferença de potencial entre os dois picos para o terceiro ciclo é de 73 mV, próximo a 60 mV possibilitando a afirmação de que

este processo, se estendido para os próximos ciclos será praticamente um processo quasi-reversível de reação de transferência de elétrons sem qualquer reação química acoplada <sup>51, 95</sup>.

A atribuição de goetita,  $\alpha$ -FeOOH, para o pico na região de oxidação próximo à 420 mV surge principalmente em função da comparação do voltamograma da amostra 0WCl, Figura 38, com o voltamograma da goetita obtida sob condições de síntese semelhantes às amostras da série WCl preparadas, ou seja, 100 mL de solução de  $\text{Fe}^{2+}$  de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $70^\circ\text{C}$  e oxidada por exposição ao ar. O voltamograma da goetita está na Figura 101 abaixo. Uma característica importante do voltamograma da goetita, Figura 101, é a observação de um pico (200 mV) anódico em varredura catódica indicando que existem espécies no interior da partícula que ainda não foram completamente oxidadas por estarem protegidas por um filme passivador.

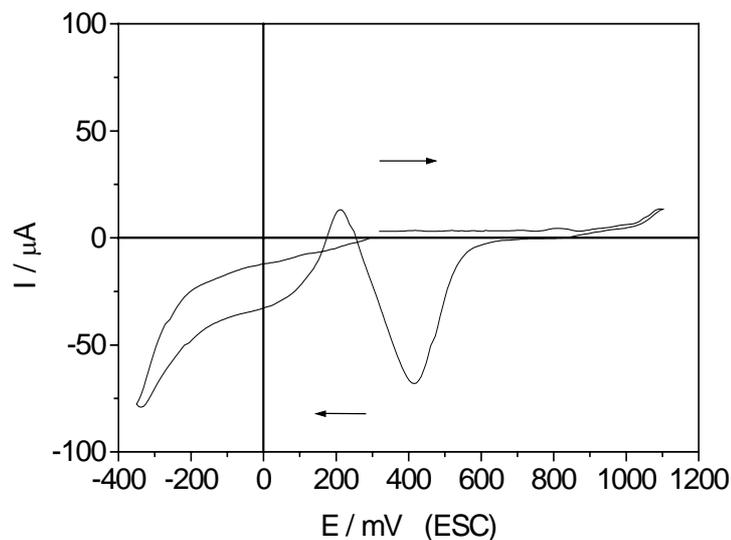


Figura 101 - Perfil potenciodinâmico da goetita a 10% (m/m) na pasta de carbono,  $V=20\text{mV/s}$ .

O pico na região de redução próximo a 415 mV é encontrado nas amostras de magnetita da série WCl variando desde 380 mV até 420 mV para as amostras de 100WCl (Figura 27) até 0WCl (Figura 37), respectivamente. Na sobreposição do primeiro ciclo do voltamograma da goetita com os primeiros ciclos dos voltamogramas das amostras de magnetita da série WCl é possível o reconhecimento e atribuição do

pico próximo a 400 mV à presença de goetita nestas amostras. Isto pode ser verificado na Figura 102, na qual os dois primeiros ciclos dos voltamogramas da goetita e das amostras de magnetita 100WCI e 0WCI foram sobrepostos.

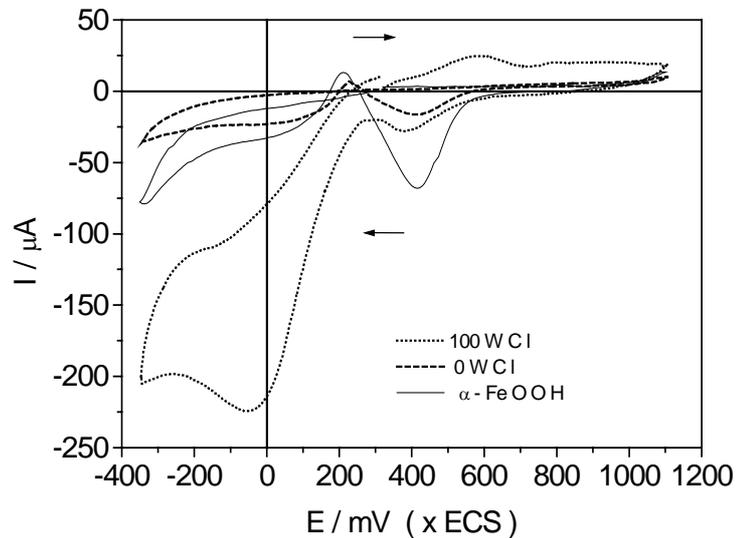


Figura 102 - Perfis potenciodinâmico de goetita e das amostras 100WCI e 0WCI, todas a 10% (m/m) na pasta de carbono,  $V=20\text{mV/s}$ .

Na sobreposição dos voltamogramas da Figura 102 é possível verificar que a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para as três amostras ocorre praticamente na mesma região de potencial e as intensidades de correntes diminuem da goetita para a amostra 100WCI e depois para a amostra 0WCI. Isto está provavelmente relacionado ao tamanho médio de partícula que diminui de 23,4 nm (amostra 100WCI) para 4,4 nm (amostra 0WCI). O tamanho médio de partícula da goetita não foi determinado, mas pode-se supor ser maior do que o tamanho médio das amostras 100WCI e 0WCI.

A atribuição do pico próximo a 400mV é corroborada pelos resultados de DRX nas amostras 100WCI (Figura 7), 90WCI (Figura 8) e 20WCI (Figura 15). Entretanto, nos demais difratogramas de raios X o pico (110) da goetita de 100% de intensidade não foi observado. Por voltametria cíclica somente a amostra 80WCI não apresentou pico na região de 400 mV. A análise por DRX mais criteriosa, das Figuras 23, 24 e 25, confirmou a presença da goetita cristalina somente na amostra 100WCI. Nas demais amostras analisadas (80WCI, 50WCI, 30WCI e 0WCI) não foi detectada goetita. Isto

pode sugerir que  $\text{Fe}^{3+}$  presente na superfície das partículas de magnetita encontra-se em um ambiente químico com características análogas à fase goetita.

Nas medidas de magnetização ( $\sigma$ ) à campo magnético constante de 0,3T observou-se que, em geral, a magnetização é maior para as amostras obtidas em misturas dmsó-água mais ricas em água e constatou-se que as amostras lavadas apresentaram aumento da magnetização, principalmente para as amostras obtidas de misturas dmsó-água mais ricas em dmsó, Tabela 8 e Figura 39. A magnetização é propriedade dependente do volume de partícula e à medida que a amostra é concentrada na fase magnética, a magnetização aumenta como observado após a lavagem das amostras com água. A magnetização da amostra 0WCI aumentou mais de 100%, o que pode ser atribuído à retirada de contaminantes como cloreto de amônio, resíduos de solvente e goetita. A lavagem da amostra resulta no aumento do valor da magnetização, em geral, inferior ao valor de magnetização de  $100 \text{ JT} \cdot \text{kg}^{-1}$  da magnetita estequiométrica. Este efeito também está relacionado com o efeito do tamanho de partícula das amostras de magnetita.

A análise por espectroscopia Mössbauer (EM) das amostras da série WCI indicou que a magnetita obtida possui desordem relativa, devido ao caráter subestequiométrico proveniente da oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  do sítio octaédrico e à presença de goetita. As amostras de magnetita obtidas possuem tamanho médio de partícula diminuindo da amostra 100WCI até a amostra 0WCI. Esta diminuição de tamanho não é uniforme, as amostras 80WCI, 90WCI e 70WCI possuem tamanho de partícula maior que a amostra 100WCI. O efeito de tamanho de partícula no espectro Mössbauer é observado pelo aparecimento de um dubleto devido ao comportamento de superparamagnetismo. Os espectros Mössbauer foram ajustados considerando a presença de magnetita, goetita e o efeito do comportamento de superparamagnetismo. Os espectros ajustados foram 100WCI (Figura 41) até a amostra 30WCI (Figura 48) e o espectro da amostra 10WCI (Figura 52) obtido a 77K. Os espectros das demais amostras não foram ajustados.

As características gerais dos espectros Mössbauer de alguns compostos de ferro<sup>22</sup>, oxigênio e hidrogênio são considerados a seguir. Goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) na

temperatura ambiente (298K) pode ser caracterizada por um subespectro em forma de um sexteto, entretanto, certas amostras de goetita geram espectros de qualidade pobre com formas que desviam consideravelmente da Lorentziana ou ainda, devido à tamanho intermediário de partícula, espectros parcialmente relaxados exibem alargamento assimétrico das linhas e os valores do campo magnético interno diminuem. Lépidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) exibe comportamento paramagnético à temperatura ambiente (298K) e também, à temperatura de nitrogênio líquido (77K) e é caracterizada por um subespectro em forma de um sexteto. O espectro Mössbauer a 298K da hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é caracterizado por um sexteto com campo magnético interno de 523 kOe. O colapso deste sexteto pode ocorrer na temperatura ambiente resultando na formação de um dubleto (fenômeno devido ao superparamagnetismo) se as partículas de hematita possuírem tamanho muito pequeno. A maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) quando obtida por oxidação de Fe<sup>2+</sup> da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é caracterizada por um sexteto com largura de linha (0,458 mm/s) maior do que da hematita (0,288 mm/s)<sup>22</sup>.

Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) pode ser dividida em duas categorias, uma não estequiométrica (ou subestequiométrica) e outra estequiométrica. Ambas possuem dois subespectros em forma de sexteto, o sexteto externo (correspondente aos sítios tetraédricos do Fe<sup>3+</sup>) e o sexteto interno (correspondente aos sítios octaédricos dos Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) a magnetita não estequiométrica possui o sexteto externo com intensidade aumentada devido à maior população de Fe<sup>3+</sup> e à diminuição do Fe<sup>2+</sup> no sítio octaédrico<sup>22</sup>.

Os espectros Mössbauer de forma geral apresentam-se complexos para as amostras 100WCI e 90WCI e a sobreposição dos subespectros resulta na interpenetração dos 4 subespectros necessários ao ajuste. O espectro resultante do ajuste não é perfeito como observado nas Figuras 41 e 42. A relação entre as linhas que definem a população dos sítios octaédrico(B) e tetraédrico(A) indicam que as magnetitas presentes são subestequiométricas ou que devido a presença de goetita, sob a forma de uma fina película que envolve as partículas de magnetita, perturba os subespectros da magnetita. A relação entre as populações dos sítios A e B para a amostra 100WCI indica uma maior quantidade de íons Fe<sup>3+</sup> na sítio A e no caso da

amostra 90WCI ocorre um aumento de população no sítio B. Nas duas amostras é possível observar a formação de um dubleto central, indicativo da existência de partículas com tamanho suficientemente pequeno para gerar o efeito de superparamagnetismo. A intensidade deste dubleto é relativamente pequena provavelmente devido à existência de uma distribuição larga de tamanho de partículas, na qual os diâmetros menores contribuem para o comportamento de superparamagnetismo observado pela presença do dubleto.

A amostra 80WCI, Figura 43, apresenta um espectro Mössbauer mais simples devido ao fato de somente magnetita estar presente. A população do sítio octaédrico ainda é inferior à do sítio octaédrico. A simplicidade deste espectro com relação aos demais é devido a ausência de goetita, confirmada por DRX e por VC, e a inexistência do dubleto central indicando que nesta amostra as partículas possuem tamanho de partícula superior ao tamanho crítico necessário ao efeito superparamagnético. O espectro Mössbauer da amostra 70WCI, Figura 44, é semelhante ao da Figura 43, ressaltando-se a presença de goetita e a formação do dubleto central. O subespectro da goetita neste caso, Figura 44, é assimetricamente alargado devido provavelmente ao tamanho pequeno das partículas de goetita formadas.

Os espectros Mössbauer das amostras 60WCI a 40WCI, Figuras 45 a 47, apresentam comportamento semelhante entre si. A linha central parece estar arredondada e isto pode estar relacionado com o efeito de tamanho de partícula o qual é inferior a 15 nm. Nestes espectros os subespectros da goetita são também alargados e o dubleto central é mais intenso. A sobreposição dos subespectros interno e externo da magnetita também é observada.

Os espectros Mössbauer das amostras 30WCI, 20WCI, 10WCI e 0WCI, Figuras 48 a 51, apresentam o início do colapso da linha central e na amostra 0WCI (Figura 51) aparece um dubleto e um singleto. O sexteto interno da magnetita é mais largo que o interno sítio B para a amostra 30WCI (Figura 48), indicando uma maior população de cátions neste sítio da magnetita. O subespectro da goetita está alargado e assimétrico, características estas provavelmente responsáveis pelo efeito de arredondamento da linha central do espectro. O dubleto central é o efeito mais intenso neste e nos demais

espectros. O espectro Mössbauer da amostra 10WCI na temperatura de 77K está apresentado na Figura 52 e apresenta padrão semelhante ao da amostra 60WCI (Figura 45), qual seja o subespectro da goetita é largo e assimétrico e as intensidades relativas das populações do sítios octaédrico e tetraédrico indicam que a magnetita formada é subestequiométrica. O efeito de superparamagnetismo também é observado devido à presença ao dubleto central na temperatura de 77K.

Desta forma, a partir dos resultados de DRX não foi possível detectar a fase goetita em todas as amostras de magnetita da série WCI, exceto para a amostra 100WCI (Figuras 7 e 22) . Por outro lado, os resultados de VC foram mais sensíveis na verificação da formação de composto contendo o cátion  $Fe^{3+}$  , além da fase magnetita. Os resultados de VC confirmam somente a existência de  $Fe^{3+}$  nas amostras, mas não prova que tal composto é goetita. A espectroscopia Mössbauer confirma a presença de goetita nas amostras em condições particulares devido às características dos subespectros.

A formação de goetita nestas amostras está relacionada com a estabilização da superfície das partículas de magnetita. Desta forma, pode-se sugerir que dmsO adsorvido na superfície confere maior estabilidade quanto à oxidação de ferro na superfície das amostras de magnetita nas quais não foi detectada a fase goetita por difração de raios X porém detectada no espectro Mössbauer e voltametria cíclica com EMPC.

O tamanho de partícula influencia consideravelmente as características das curvas termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) conforme o comportamento térmico das amostras 100WCI, 50WCI e 0WCI, Figuras 53, 54 e 55. Sob as condições de análise, as duas últimas amostras (50WCI e 0WCI) são praticamente idênticas, indicando pequenas perdas de massa e efeitos de temperatura diferencial alargados e pouco definidos. Na análise da amostra 100WCI observa-se na curva DTA efeitos exotérmicos devido à saída de solvente e desidratação de goetita próximo a 380°C e pico exotérmico a 585°C devido à conversão de magnetita em hematita. A amostra 100WCI é termicamente mais estável do que as amostras 50WCI e

0WCl, refletindo o efeito de tamanho da partícula que neste caso varia de 23,4 nm (100WCl) para 13,7 nm (50WCl) e 4,4 nm (0WCl).

### V.3.3 Suspensões obtidas a partir de ferro metálico a 25°C

A série de amostras obtidas a partir de ferro metálico obedecem a mesma razão  $\text{Fe}^{2+} / \text{OH}^-$  de 0,045, ou seja, a razão de hidrólise foi constante e a reação foi conduzida na temperatura de 25°C e devido à forma de obtenção de solução de  $\text{Fe}^{2+}$ , o meio era fortemente ácido antes da reação com base.

As suspensões obtidas foram as que apresentaram menor dificuldade quanto à separação e secagem da fase sólida. Nenhuma oxidação foi observada durante a preparação das suspensões. As amostras 30WFe, 20WFe, 10WFe e 0WFe formaram suspensões estáveis. Este comportamento está relacionado ao efeito do meio ácido que provavelmente diminui as associações entre os solventes dmsO e água, devido à protonação tanto de dmsO como de água. O meio ácido reduz significativamente a hidrólise de  $\text{Fe}^{2+}$  evitando, portanto, a posterior oxidação dos hidróxido-complexo de  $\text{Fe}^{2+}$ , como verificada pela ausência de goetita nas soluções iniciais.

A formação de suspensões de maior estabilidade foi observada para as amostras mais ricas em dmsO devido ao tamanho de partícula e à natureza orgânica do meio que possui maior densidade e menor constante dielétrica em relação ao meio mais rico em água. Estas características possibilitam uma maior associação entre meio reacional e a fase sólida.

As amostras da série WFe foram analisadas por DRX e indicaram que a fase cristalina predominante é magnetita, como verificado nas Figuras 56 a 66. Goetita também foi detectada nas amostras 100WFe a 50WFe. Cloreto de amônio foi detectado na amostra 0WFe e a formação de cloreto de amônio justifica-se pela redução de solubilidade deste sal em meio de dmsO.

Na Figura 67 observa-se o efeito de alargamento do perfil de pico de difração devido ao efeito de tamanho de partícula e na Tabela 10 estão os valores de tamanho de partícula e o parâmetro de rede das amostras de magnetita. Na Figura 68(a) observa-se que o parâmetro de rede diminui à medida que o meio reacional torna-se

mais rico em dmso, na Figura 68(b) a variação de tamanho de partícula é maior para as amostras 80WFe, 70WFe, 60WFe e 50WFe com valor próximo a 30 nm, menores para 90WFe (22,7 nm) e 100WFe (18,9 nm) e diminuem da amostras 40WFe (18.6 nm) até 0WFe (3,0 nm).

Em geral, o comportamento de parâmetro de rede e tamanho médio de partícula observado para as séries WCl e WFe são parecidos, indicando que as naturezas do precursor e do meio reacional não afetam as características da fase magnetita formada. Entretanto, as amostras de magnetita obtidas desta série apresentam-se melhor cristalizadas e pouco contaminadas por goetita, este efeito está relacionado com o envelhecimento de 3 meses que possibilita a melhor formação da fase magnetita. A fase lepidocrocita foi observada nas amostras obtidas em meio mais rico em água (100WFe a 50WFe) indicando a associação desta fase com a natureza aquosa do meio reacional .

Pode-se inferir que a partir das condições de preparação desta série de magnetitas, quais sejam, meio ácido, temperatura ambiente e tempo de envelhecimento grande, a evolução natural do *green rust* é seguida <sup>24</sup> . A partir do *green rust* magnetita e lepidocrocita podem ser formadas sob condições de oxidação lenta e a evolução de cada fase é influenciada pelo meio reacional. Desta forma, em meio mais rico em água a lepidocrocita formada pode servir como um orientador da fase magnetita ou ainda as duas fases evoluírem independentemente a partir da oxidação lenta do *green rust* , posteriormente, em função do processo de dissolução e recristalização a fase lepidocrocita pode ser consumida resultando na predominância de fase magnetita

As micrografias obtidas por MEV , Figuras 69 a 71, devido ao reduzido tamanho de partícula e às limitações de resolução da técnica, limita a análise da forma efetiva das partículas individuais. Entretanto, a formação de agregados de partículas apresenta características importantes, tais como a formação de estruturas porosas de filamentos aciculares com espaçamento regular entre os filamentos em algumas regiões de 0,1µm. Esta estruturação pode ser devida à orientação magnética dos agregados formados.

#### **V.3.4 Suspensões obtidas a partir de sulfato ferroso a 25°C**

As suspensões obtidas a partir da série  $WSO_4$  apresentaram grandes dificuldades na separação e secagem da fase sólida. A estabilidade coloidal desta série está relacionada provavelmente à natureza dos íons sulfato que, devido ao elevado raio iônico e a tendência à coordenação como um ligante bidentado forte, resulta na ligação forte do íon sulfato com a fase sólida e o solvente dmsu <sup>61</sup>. A fase sólida suspensa é atraída pelo efeito de um campo magnético externo, indicando que esta possui características magnéticas.

A caracterização desta série não foi possível devido à obtenção da fase sólida sob a forma de uma pasta que não secou após vários dias submetida à vácuo. O espectro Mössbauer da Figura 72, foi o único que apresentou a estrutura de sextetos provavelmente da fase magnetita e o dubleto central devido ao superparamagnetismo. Nas demais amostras somente um dubleto central aparece nos espectros.

#### **V.4 Aplicações do método de preparação e das magnetitas nanométricas**

O método de preparação de magnetita desenvolvido neste trabalho permite a obtenção de outros sistemas além da fase magnetita. A fase magnetita foi obtida com tamanhos variados em função da natureza do meio reacional, reagentes precursores e temperatura. As características particulares das misturas dmsu-água utilizadas neste trabalho, além de favorecerem a formação de partículas sólidas na escala nanométrica com tamanhos variados, possibilita a utilização destas características na formação de fluidos magnéticos em meio aquoso ou orgânico diretamente do frasco de reação. Esta possibilidade é devida ao fato de que as misturas dmsu-água ou dmsu puro pode ser facilmente substituído por água e neste caso formar suspensão aquosa ou não aquosa. Portanto, não há necessidade da fase sólida ser isolada e transferida para a formação de suspensões. A fixação de magnetita em matrizes sólidas como resinas ou plásticos pode ser obtida devido ao elevado poder penetrante do solvente dmsu. Desta forma, se a reação de formação de magnetita for realizada na presença da matriz, a fixação da

fase magnetita ocorrerá não somente na superfície mas provavelmente será incorporada na estrutura sólida da matriz.

#### **V.4.1 Formação de fluido magnético em meio aquoso a 25°C**

Os critérios de estabilização da fase magnética no meio de dispersão para a formação do fluido magnético não foram completamente satisfeitos. Tais critérios são: (1) fase sólida na dimensão nanométrica com tamanho igual ou inferior a 10nm e (2) estabilidade contra a sedimentação devido à agregação de partículas por forças de natureza elétrica, atração coulombica, ou magnética. O cátion terc-butilamônio é a espécie que confere estabilidade ao sistema coloidal evitando a agregação das partículas. A água é o meio de dispersão ou líquido portador das partículas de magnetita.

As micrografias obtidas por TEM, Figuras 77 e 78, apresentam as características das partículas do fluido magnético em meio aquoso. Na Figura 77(c) o padrão de difração de elétrons é consistente com a fase magnetita, da mesma forma que a Figura 78(d). A distribuição de tamanho de partícula obtida dos vários campos analisados indicam um tamanho médio de  $29(\pm 5)$  nm. A literatura de fluido magnéticos contém citações que inferem o valor de 10 nm como tamanho ideal para a estabilização de fluidos magnéticos <sup>100, 101</sup>. Neste trabalho obteve-se suspensões magnéticas de magnetita com partículas de tamanho entre 20 e 30 nm estáveis por pelo menos 1 ano na prateleira (repouso).

#### **V.4.2 Formação de fluido magnético em meio de n-heptano a 25°C**

Suspensão de magnetita em meio de n-heptano permaneceu estável por períodos de tempo maiores do que os obtidos em para suspensões em meio aquoso. Neste caso o composto protetor utilizado foi o ácido oleico enquanto o líquido portador foi n-heptano. A caracterização deste fluido magnético por MET, Figura 85 e 86, indicou a magnetita como a fase sólida com tamanho médio de partícula de  $22(\pm 5)$ nm. As propriedades magnéticas do fluido magnético estabilizado em n-heptano, obtidas a

partir da análise das curvas de histerese magnética e ressonância ferromagnética, estão apresentadas na Tabela 11 em unidades gaussianas e cgs/emu e em unidades do SI (MKS).

Tabela 11 - Propriedades magnéticas do fluido magnético obtido em n-heptano a partir das curvas de histerese magnética e ressonância ferromagnética. P3 é a fase magnetita seca e FM é o fluido magnético.

Propriedade	emu (CGS)		SI (MKS)	
	P3	FM	P3	FM
$H_c$	0,08kOe	0,4kOe	$6,4\text{kAm}^{-1}$	$3,2\text{kAm}^{-1}$
$H_r$	2,79kOe	3,6kOe	$223,2\text{kAm}^{-1}$	$288\text{kAm}^{-1}$
$M_s$	$36,7\text{emu g}^{-1}$	$11,5\text{emu g}^{-1}$	$36,7\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$	$11,5\text{Am}^2\text{kg}^{-1}$
$\Delta H$	0,81kOe	0,54kOe	$64,8\text{kAm}^{-1}$	$43,2\text{kAm}^{-1}$

$H_c$  é o campo coercitivo

$H_r$  é o campo de ressonância ferromagnético

$M_s$  é a magnetização de saturação

$\Delta H$  é a largura da linha de ressonância

A magnetita possui magnetização de saturação de 400 a 475  $\text{kAm}^{-1}$  e os fluidos magnéticos à base de magnetita possuem magnetização de saturação próximo a  $40 \text{kAm}^{-1}$  <sup>100, 101</sup>.

Os valores de magnetização e campo coercitivo menor do fluido magnético comparado ao da fase sólida indica que o estado de suspensão diminui a magnetização e o campo coercitivo da magnetita. O comportamento do fluido e do sólido seco quanto à ressonância ferromagnética indica que magnetita no estado de fluido magnético perde em intensidade de absorção de microondas e diminui a largura da linha de ressonância.

#### V.4.3 Resina fenólica com magnetita suportada

A fixação de partículas de magnetita sobre as partículas de resina fenólica foi constatada pelo fato de que as partículas de resina após a fixação foram atraídas por um campo magnético externo aplicado. A análise por DRX, Figura 91, não apresenta nenhuma fase cristalina, o largo pico de difração presente nos difratogramas de raios X é devido ao material não cristalino da resina fenólica. Após a fixação da magnetita o comportamento térmico da resina fenólica modificada foi diferente da resina pura,

Figuras 92 e 93, atribuído à incorporação de magnetita na microestrutura da resina. O processo de fixação de magnetita causa modificações na superfície da resina, Figuras 94 e 95, devido principalmente à ação de intumescimento do solvente dmsO sobre a resina, seguido pela formação da magnetita. A confirmação de que magnetita foi fixada foi obtida por espectroscopia de EDX, Figura 96, pela presença do elemento Fe na resina modificada e a ausência deste na resina pura.

## VI. Conclusões

◆ Partículas de magnetita nanométricas foram obtidas com tamanho médio menor que 30 nm.

◆ O método de preparação utilizado permite a obtenção de magnetitas desde 30 nm até 3 nm em função da composição do meio reacional. O tamanho de partícula da magnetita é fortemente influenciado pela composição do meio reacional, constituído por misturas dmsó-água em diferentes proporções. Partículas de tamanho próximo ao limite superior foram obtidas em misturas mais concentradas em água enquanto que partículas de tamanho no limite inferior foram obtidas em misturas mais concentradas em dmsó.

◆ A natureza do meio reacional, associada com tempo de envelhecimento constituem em condições para obter magnetitas mais cristalinas e mais estáveis quanto à oxidação.

◆ O processo de formação de magnetita a partir de soluções de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio de misturas dmsó-água pode ser dividido em duas etapas principais: (1) formação de precursor oxidado com características de ferrugem verde (*green rust*) por reação de hidrólise e (2) evolução do precursor por oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  e incorporação de  $\text{Fe}^{3+}$ .

◆ O ânion do sal de ferro utilizado associado à composição dmsó-água do meio reacional influencia a natureza da dispersão coloidal obtida. O ânion sulfato resulta na formação de suspensões mais estáveis do que as obtidas a partir do ânion cloreto.

◆ As propriedades características do sistema dmsó-água associadas com o processo de formação de nanopartículas de magnetita podem ser utilizadas na obtenção de fluido magnético em meio aquoso ou orgânico.

◆ Utilizando o elevado poder penetrante do solvente dmsó associado com o processo de formação de magnetita nanométrica é possível obter materiais especiais híbridos com propriedades magnéticas ligadas na matriz utilizada.

◆ Voltametria cíclica com eletrodo modificado de pasta de carbono (EMPC) é uma técnica rápida e pouco dispendiosa que pode ser utilizada conjuntamente com outras técnicas na caracterização de superfícies de nanopartículas ou nanocompositos.

## VII. Referências bibliográficas

- 1 - SMART , J. S. ; **Amer. J. Phys.** , v. 23, p. 356 - 370, 1955
- 2 - RISTE, T.; TENZER, L; **J. Phys. Chem. Solids**, v. 19, n. 1/2, p. 117 - 123, 1961
- 3 - BETEJTIN, A.; **Curso de Mineralogia**, editora Paz, Moscou, 3<sup>a</sup> ed. - (Traduzido do Russo por L. Vládov), 1960
- 4 - MATIJEVIC, E.; SCHEINER, J. P.; **J. Colloid Interface Sci.**, v. 63, p. 509 - 525, 1978
- 5 - BAILEY, J. K. ; BRINKER, C. J. ; MECARTNEY, M. L.; **J. Colloid Interface Sci.**, v. 157, p. 1 - 13, 1993
- 6 - CHEN, C. W. - **Magnetism and Metallurgy of Sof Magnetic Materials**, Dover Publications - New York, 1986
- 7 - SURYANARAYANA, A.; RAMASASTRV, V. V.; PRASAD, T. P; SANT, B. R., (Reprint from the) **J. Scientific & Industrial Research**, v. 36, n. 1, p. 25 - 31, 1977
- 8 - RICHARD, M. A. ; SOLED, S. L. ; FIATO, R. A.; DERITES, B. A. ; **Mat. Res. Bull.**, v. 18, p. 829 - 833, 1983
- 9 - VALENZUELA, R. - **Magnetic Ceramics**. (series - Chemistry of solid materials), Cambridge: - University Press, New York 1994
- 10 - IIDA, S.; MIZUSHIMA, K.; MIZOGUCHI, M.; KOSE, K.; KATO, K.; YANAI, K ; GOTO, N ; YUMOTO, S; **J. Appl. Phys** , v. 53, n. 3, p. 2164 - 2166, 1982
- 11 - IIDA, S; **Philosophical Magazine B**, v. 42, n. 3, 349 - 376, 1980
- 12 - MOTT, N. F.; **Philosophical Magazine B**, v. 42, n. 3, 327 - 335, 1980
- 13 - DAGANI, R., **Science/Technology**, p.18 - 24 november 23, 1992, (Reprint from) **Chemical & Engineering News**, v. 70, p. 18 - 24, november 23, 1992
- 14 - PANKHURST , Q. A. ; R. J. POLLARD, R. J. ; **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 5, p. 8487 - 8508, 1993
- 15 - ELMORE, W. C.; **Physical Rev.** , v. 54, p. 309 - 310, 1938
- 16 - CABUIL, V. ; NEVEU, S. ; ROSENSWEIG, R. E.; **J. Magn. Magn. Mater.** , v. 122, p. 437 - 438, 1993
- 17 - MAGNETIC FLUIDS BIBLIOGRAPHY (1989 - 1992), **J. Magn. Magn. Mater.** , v. 122, p. 439 - 482, 1993
- 18 - ROATH, S., **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 122, p. 335 - 339, 1993
- 19 - SESHAN, K.; ANANTHARAMAN, M. R.; RAO, V.; SHASHIMOHAN, A. L.; KERR, H. V.; CHAKRABARTY, D. K.; **Bull. Mater. Sci.** , v. 3, n. 2, p. 201 - 208, 1981
- 20 - JOLIVET, J. P.; MASSART, R.; FRUCHARD, J. M.; **Nouveau Journal de Chimie**, v. 7, n. 5, p. 325 - 331, 1983
- 21 - TAMAURA, Y.; ITO, K.; KATSURA, T.; **J. Chem.Soc. Dalton Trans.** , p. 189 - 194, 1983
- 22 - MUSIC, S.; CZAKÓ-NAGY,I. ; POPOVIC, S.; VÉRTES, A.; TONKOVIC, M. ; **Croatica Chemica Acta**, v. 59, n. 4, p. 833 - 851, 1986

- 23 - MUSIC, S. ; POPOVIC, S. ; GOTIC, M. ; **Croatia Chemica Acta**, v. 60, n. 4, p. 661 - 675, 1987
- 24 - BERNAL, J. D.; F. R. S.; DASGUPTA D. R.; A. L. MACKAY, A. L.; **Clay Min. Bull.** , v. 4, p. 15 - 30, 1959
- 25 -DATTA, R. N.; **J. Sci. Ind. Res.** , v. 40, p. 571 - 583, 1981
- 26 -FLYN Jr, C. M.; **Chem. Rev.** , v. 84, p. 31 - 41, 1984
- 27 -SYLVA, R. N.; **Rev. Pure Appl. Chem.** , v. 22, p. 115 - 132, 1972
- 28 -BLESA, M.; MATIJEVIC, E.; **Adv. Colloid Interface Sci.** , v. 29, p. 173 - 221, 1989
- 29 - LEVY, L. M.; QUEMENEUR, E.; **Bull. Soc. Chim. Fr.** , n. 6, p. 1947 - 1953, 1966
- 30 - LEVY, L. M.; QUEMENEUR, E.; **Bull. Soc. Chim. Fr.** , n. 2, p. 495 - 505, 1968
- 31 -BOHACÉK, J. ; SUBRT, J. ; HANSLÍK, T.; TLÁSKAL, J.; **J. Materials Science**, v. 28, p. 2827 - 2832, 1993
- 32 -MUSIC, S. ; OREHOVEC, Z. ; POPOVIC, S. ; **J. Materials Science**, v. 29, p. 1991 -1998, 1994
- 33 - MISAWA, T. ; HASHIMOTO, K.; SHIMODAIRA, S.; **J. Inorg. Nucl. Chem.** , v. 35, p. 4167 - 4174, 1973
- 33a - MISAWA, T.; HASHIMOTO, K.; SUETAKA, W.; SHIMODAIRA, S.; **J. Inorg. Nucl. Chem.** , v. 35, p. 4159 - 4166, 1973
- 34 - HENRY, M.; JOLIVET, J. P.; LIVAGE, J.; **Struct. Bonding** , p. 153 - 206, 1992
- 35 - JOLIVET, J. P.; TRONC, E; P. BELLEVILLE, E.P.; **Mater. Res. Soc. Symp. Poc.** , v. 180, p. 289 - 292, 1990
- 36 -M. BRADLEY, S. M.; KYDD, R.; **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** , p. 2407 - 2413, 1993
- 37 - DOMINGO, C.; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R.; BLESA, M.; **J. Colloid Interface Sci.** , v. 165, p. 244 - 252, 1994
- 38 - TAMAURA, Y. ; BUDAN, P. ; KATSURA, T. ; **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** , p. 1807 - 1811, 1981
- 39 - TAMAURA, Y.; ITO, K.; KATSURA, T.; **J. Chem. Soc. Dalton Trans.** , p. 189 -194, 1983
- 40 - TRONC, E. ; BELLEVILLE, P. ; JOLIVET, J. P. ; LIVAGE, J. ; **Langmuir**, v. 8, p. 313 - 319, 1992
- 41 - DOMINGO, C.; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R.; BLESA, M. A.; **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 79, p. 177 -189, 1993
- 42 - JOLIVET, J. P.; BELLEVILLE, P.; TRONC, E.; Livage, J.; **Clays and Clay Minerals**, v. 40, n. 5, p. 531 - 539, 1992
- 43 - BUYANOV, R. A. R.; KRIVORUCHKO, O. P.; (Translated from) **Kinetika I Kataiz.**, v. 13, n. 2, p. 470 - 478, 1972
- 44 - GIUSTA, A. D.; OTTONELLO, G.; **Phys. Chem. Minerals**, v. 20, p. 228 -241, 1993
- 45 - ZIÓLKOWSKI, J.; **J .Sol. State Chemistry**, v. 121, p. 388 - 393, 1995
- 46 - BENELLI, C.; PARSONS, S.; SOLAN, G. A.; WINPENNY, R. E. P.; **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.** , v. 35, n. 16, p. 1825 - 1828, 1996

- 47 - GATTESCHI, D.; CANESCHI, A.; SESSOLI, R.; CORNIA, A.; **Chemical Society Rew.** , p. 101 - 109, 1996
- 48 - WADA, G.; OHTA, Y.; HAYASHIDA, S.; SUGINO, H.; MIZUI, T.; AIHARA, Y.; **Bull. Chem. Soc. Jpn.** , v. 53, n. 5, p. 1278 - 1282, 1980
- 49 - KADISH, K. M. ; BOTTOMLEY, L. A. ; CHENG, J. S.; **J. Am. Chem. Soc.** , v 100, n. 9, p. 2731 - 2736, 1978
- 50 - CRAWFORD, P. W.; RYAN, M. D.; **Inorg. Chimica Acta**, v. 179, p. 25 - 33, 1991
- 51 - BENARI. M. D.; HEFTER, G. T.; **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 3/4, p. 471 - 477, 1991
- 52 - BENARI. M. D.; HEFTER, G. T.; **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 3/4, p. 479 - 488, 1991
- 53 - LIZ, L. ; LÓPEZ QUINTELA, M. A. ; MIRA, J. ; RIVAS, J. ; **J. Mater. Sci.** , v. 29, p. 3797 - 3801, 1994
- 54 - WADA, G.; REYNOLDS, W.; **Inorg. Chem.** , v. 5, n.8 , p. 1354 - 1358, 1966
- 55 - CHETIA, P. D.; DASS N. N. ; **Indian J. Chem.** , v. 11, p. 934 - 935, 1973
- 56 - SCHWABE, K.; **Korrosion**, v. 12, p. 30 - 34 1981
- 57 - SANTOS, F. J.; **Dissertação de Mestrado** , Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 1993
- 57a - CURRIER, W. F., WEBER, J. H.; **Inorg. Chem.** , v. 6, n. 8 , p. 1530 - 1543, 1967
- 58 - COWIE, J. M. G. ; TOPOROWSKY, P. M. ; **Can J. Chem.** , v. 39, n. 11, p. 2240 - 2243, 1961
- 59 - AGAMI, C.; **Bull. Soc. Chim.** , (5ª série - Mémoires) p. 1021 - 1039, 1965
- 60 - MARTIN, D. ; WEISE, A. ; NICLAS, H. J. ; **Angew. Chem. Int. Ed.** , v. 6, n. 4, p. 318 - 334, 1967
- 61 - SZMANT, H. H. ; **Chemistry of dmso**, In: Stanley W. JACOB, Stanley W. ROSENBAUN, Edward E., WOOD, Don C., (Ed.). **Dimethyl sulfoxide** . New York: Marcel Deker, 1971, v. 1, Chp. 1, p. 1 - 97
- 62 - LUZAR, A. ; D. CHANDLER, D. ; **J. Chem. Phys.** , v. 98, n. 10, p. 8160 - 8173, 1993
- 63 - VERWEY, E. J. W. ; HAAYMAN, P. W. ; **Physica VIII**, n. 9, p. 979 - 987, 1941
- 64 - ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D.; **Magnetic Ordering**, in - **Solid State Physics**, 1ª Ed., Saunders College Publishing, Harcourt Brace Publishers, Orlando, 1976 Chp. 33
- 65 - CRAIK, D. J.; **J. Applied Physics**, v. 36, n. 3, p. 931 - 938, 1967
- 66 - JILES, D.; **Introduction to magnetism and magnetic materials**, 1ª ed., Chapman & Hall, London, 1991
- 67 - HAMILTON, W. C.; **Phys. Rev.** , v. 110, n. 5, p. 1050 - 1057, 1958
- 68 - SCHULL, C. G. ; WOLLAN, E. O. ; KOEHLER, W. C. ; **Physical Review**, v. 84, n. 5, p. 912 - 921, 1951
- 69 - SHINJO, T.; **J. Phys. Soc. Japan**, v. 21, n. 5, p. 917 - 922, 1966

- 70 - McNAB, T. K. ; FOX , R. A. ; BOYLE , A. J. ; **J. Appl. Phys.** , v. 39, n. 12, p. 5703 - 5711, 1968
- 71 - DANIELS, J. M. ; ROSENCWAIG , A. , **J. Phys. Chem. Solids**, v. 30, p. 1561 - 1571, 1969
- 72 - MORUP, S. ; TOPSOE, H. ; LIPKA, J. ; **J. Physique Colloque C6**, Supplément au n. 12, Tome 37, p. C6-287 - C6-290, 1976
- 73 - HASSETT, K. L. ; STECHER, L. C. ; HENDRICKSON, D. N.; **Inog. Chem.** , v. 19, p. 416 - 422, 1980
- 74 - MORUP, S.; TOPSOE, H.; **J. Magn. Magn. Mater.** , v. 31 - 34, p. 953-954, 1983
- 75 - WINKLER, W.; **Phys. Stat. Sol.** (a), v. 84, p. 193 - 198, 1984
- 76 - TRONC, E.; BONNIN, D.; **J. Physique Lett.** , v. 46, p. L-437 - L-443, 1985
- 77 - BAKKER, P. M. A.; De GRAVE, E.; VANDENBERGHE, R. E.; BOWEN, L. H.; **Hyperfine Interactions**, v. 54, p. 493 - 498, 1990
- 78 - JANG, E. K.; YU, I.; **Colloids and Surface A: Physical and Engineering Aspects**; v. 72, p. 229 - 236, 1993
- 79 - KRESTOV, G. A.; **Pure & Appl. Chem.** , v. 59, n. 9, p. 1203 - 1214, 1987
- 80 - LUCK W. A. P.; **Pure & Appl. Chem.** , v. 59, n. 9, p. 1215 - 1228, 1987
- 81 - VOGEL, A. I. **Vogel`s Textbook of quantitative inorganic analysis**, including Elementaty instrumental analysis, 4<sup>a</sup> Ed. , Longman Inc., New York, 1978
- 82 - POWDER, diffraction file PDF-2 database sets 1 - 44. Pennsylvania: **Joint Commite on Powder Diffraction Standards (JCPDS)** - International Centre for Diffraction Data, c 1988. (CD-ROM)
- 83 - LANGFORD, J. I ; WILSON; A. J. C. **J. Appl. Cryst.** , v. 11, p. 102 - 113, 1978
- 84 - COEY, J. M. D.; CUGAT, O.; McCAULEY, J.; FABRIS, J. D.; **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, v. 7, n. 1, p. 25 - 30, 1992
- 85 - SVANCARA, I. ; VYTRAS, K. ; RENGER, F. ; SMYTH, M. R. ; **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 8, p. 1355 - 1361, 1992
- 86 - MOSKOVIN, L. N. ; KOTS, E. A. ; GRIGOR'EVA M. F. ; Translated from: **Zhurnal Analiticheskoi Khimii**, v. 43, n. 6, p.1025 - 1029, 1988
- 87 - MOSKOVIN, L. N. ; KOTS, E. A. ; GRIGOR'EVA, M. F. ; Translated from: **Zhurnal Analiticheskoi Khimii**, v. 45, n. 2, p. 338 - 344, 1990
- 88 - LABIB, M. E.; WILLIAMS, R.; **J. Colloid Interface Sci.**, v. 115, n. 2, p. 331 - 338, 1987
- 89 - CHO, S. B. ; VENIGALLA, S. ; ADAIR, J. H. ; **J. Am. Ceramic Soc.** , v. 79, n. 1, p. 88 - 96, 1996
- 90 - GONI-ELIZALE, S ; GARCÍA-CLAVEL , M<sup>a</sup>E. ; **Thermochimica Acta**, v. 124, p. 359 - 369, 1988
- 91 - A. BLAZEK, **Thermal Analysis**- Van Nostrand Reinhold Company, London, 1973, Chp. 4, p. 180 - 183
- 92 - D. N. TODOR - **Thermal Analysis of Mineral** - Abacus Press Tunbridge Wells, Kent, England, 1976, Chp. 5, p. 99 - 110

- 93 - ZHUKOVSKII, A. P. ; ROVNOV, N. V. ; PETROV, L. N. ; SORVIN, S. P. ; VUKS, E. M.; (Translated from): **Zhurnal Strukturnoi Khimii**, v. 33, n. 4, p. 100 - 104, 1992
- 94 - WASMUS, S.; VIEL:STICH, W.; **Electrochimica Acta**, v. 38, n. 2, p. 175 - 183, 1993
- 95 - FREDERICK, F. C.; JOHNSON, K. E.; **J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology**, v. 128, n. 10, p. 2071 - 2073, 1981
- 96 - CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; TRUSSELL, R. R., (Ed.), **Standard Methods - For the Examination of Water and Wastwater** , 17<sup>a</sup> Edition, Washington, American Public Health Association, 1989, p. 4-149 a 4 - 156
- 97 -GOTO, K.; TAMURA, H.; NAGAYAMA, M.; **Inorg. Chem.** , v. 9, n. 4, p. 963 - 964, 1970
- 98 - TAMAURA , Y. ; YOSHIDA , T. ; KATSURA , T. ; **Bull. Chem. Soc. Jpn.** , v. 57, p. 2411 - 2416, 1984
- 99 - FASISKA, E. J. **Corrosion Science**, v. 7, p. 833 - 839, 1967
- 100 - ODENBACH, S. ; **Adv. Colloid Interface Sci.** , v. 46, p. 263 - 282, 1993
- 101 - BERKOVSKY, B. M.; MEDVEDEV, U. F. ; KRAKOV, M. S. ; **Magnetic Fluids: Engineering Applications** . \_ \_ Oxford; New York; Tokyo: Oxford University Press, 1993

## Apêndice A

Estudos eletroquímicos foram utilizados na caracterização de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e goetita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) foram realizados para a obtenção de condições experimentais ótimas de trabalho. Os parâmetros estudados foram a velocidade de varredura e a concentração de modificador na pasta de carbono.

A variação do perfil potenciodinâmico da substância ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) utilizada como referência em função da velocidade de varredura indicou que a velocidade de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  é a mais indicada porque não apresenta deformação do voltamograma e é relativamente rápida.

A comparação da corrente de pico em função de  $v^{1/2}$  entre (i)  $\text{Fe}^{3+}$   $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  em solução de  $\text{HCl}$   $1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e eletrodo de pasta de carbono pura (EPC-pura) e (ii) e EPC-modificado (EPCM) contendo  $10\%(m/m)$  de  $\alpha\text{-FeOOH}$  indicou que o comportamento eletroquímico desses dois sistemas é bastante semelhante como pode ser verificado na Figura A1

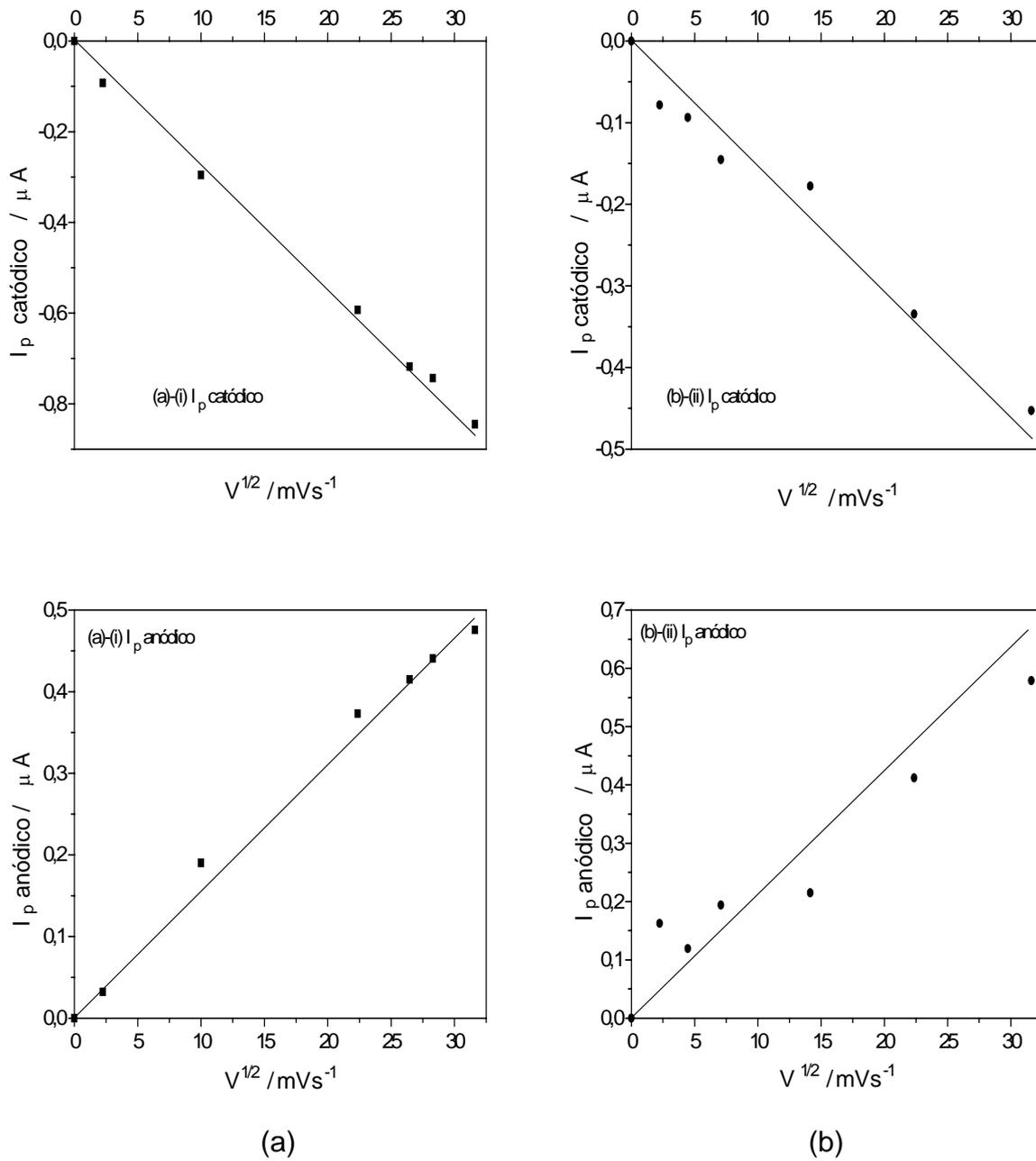


Figura A1 - Variação de  $I_p$  (catódico e anódico) em função de  $v^{1/2}$  para os dois sistemas: (i)  $Fe^{3+}$   $0,1 mol.L^{-1}$  e EPC-pura, (ii) EPCM com 10%(m/m) de  $\alpha-FeOOH$  e solução de HCl  $1,0 mol.L^{-1}$

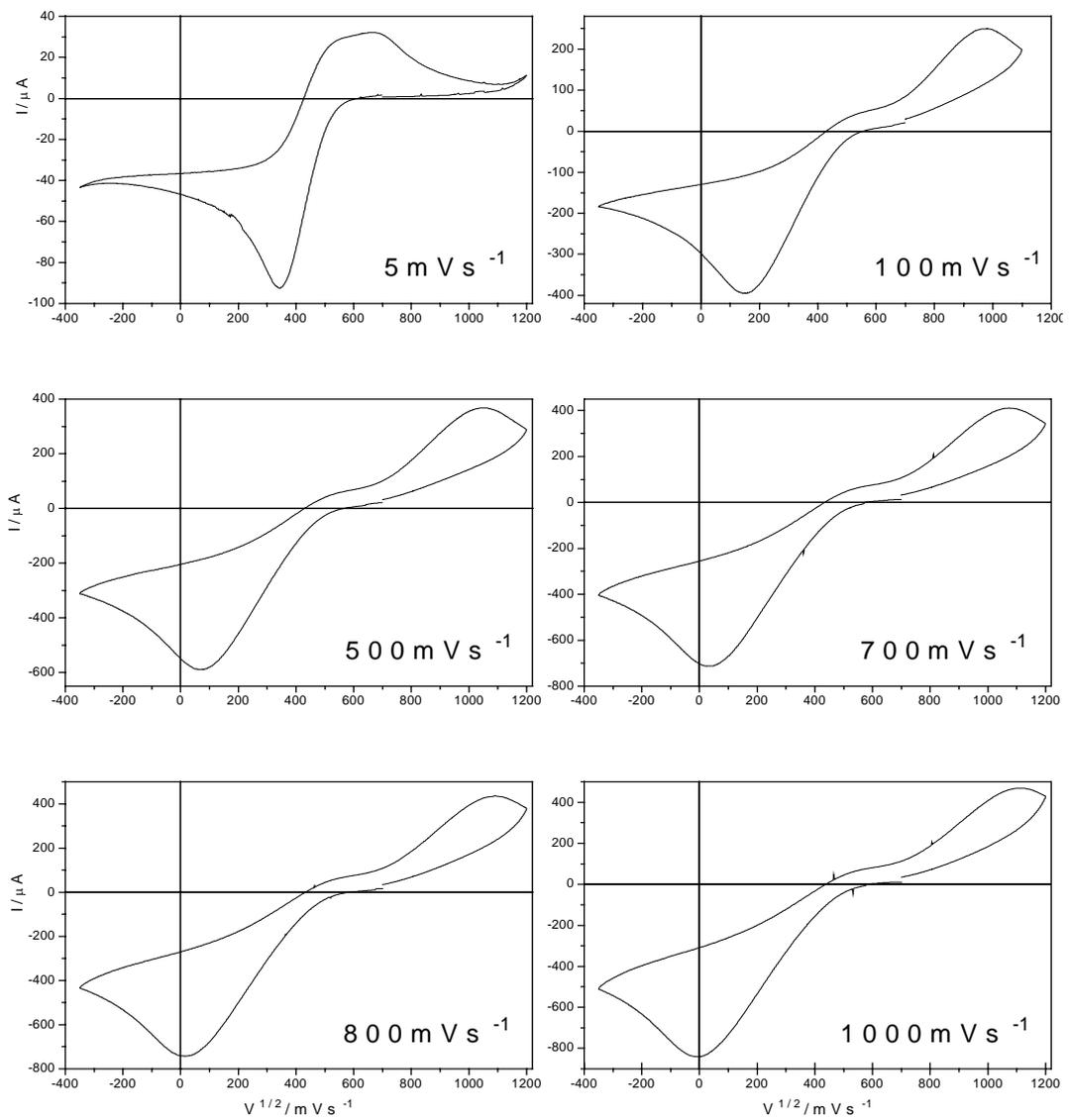


Figura A 2 - Perfis potenciodinâmicos de solução de  $\text{Fe}^{3+}$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e EPC-pura em função da  $V^{1/2}$

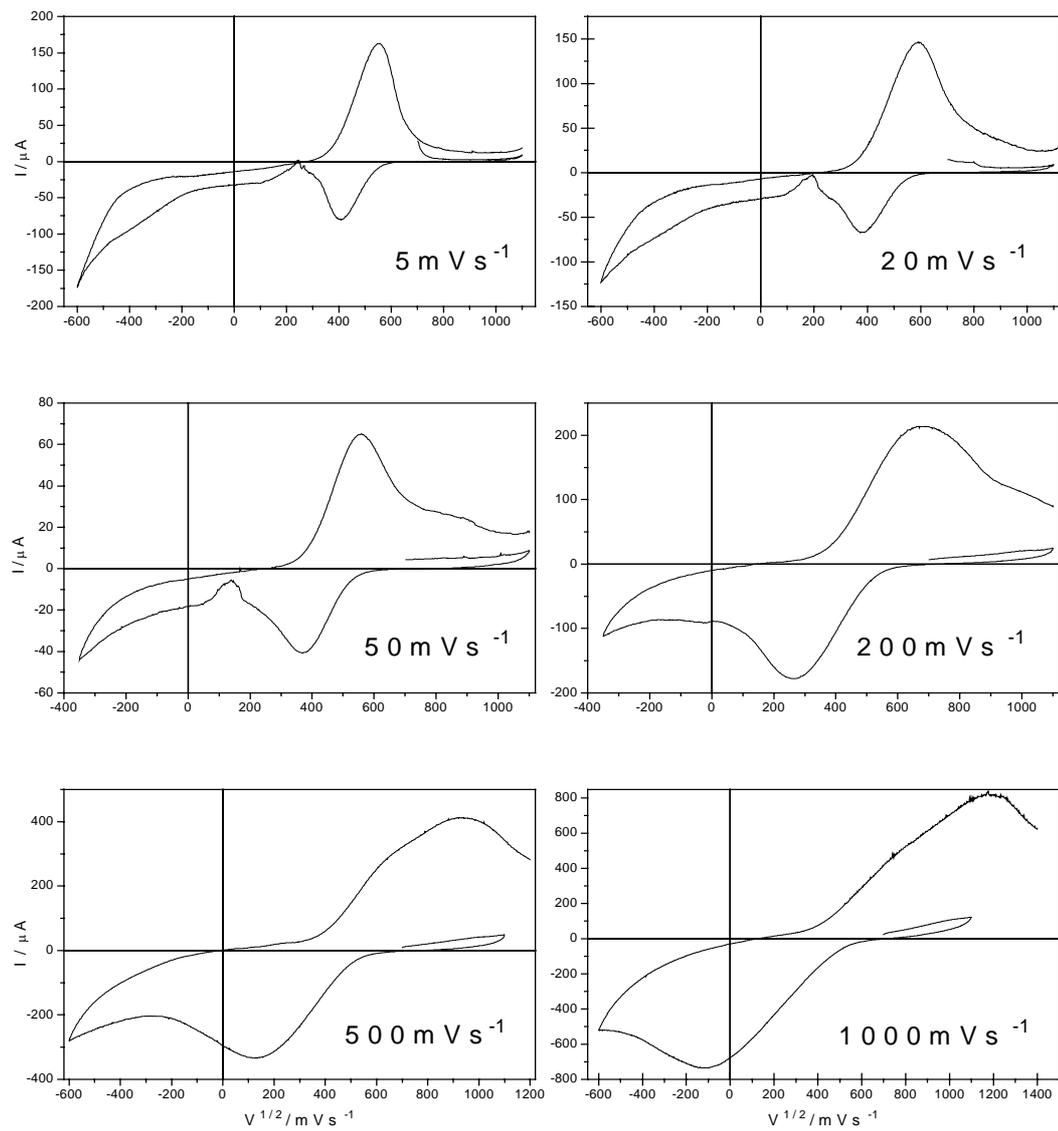


Figura A 3 - Perfis potenciodinâmicos de EPCM com 10% (m/m) de  $\alpha\text{-FeOOH}$  e solução de HCl  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  em função da  $V^{1/2}$ .

Com relação à concentração de modificador no EPC realizou-se um estudo potenciodinâmico variando-se a concentração de  $\alpha$ -FeOOH na pasta e os resultados estão na Figura A4.

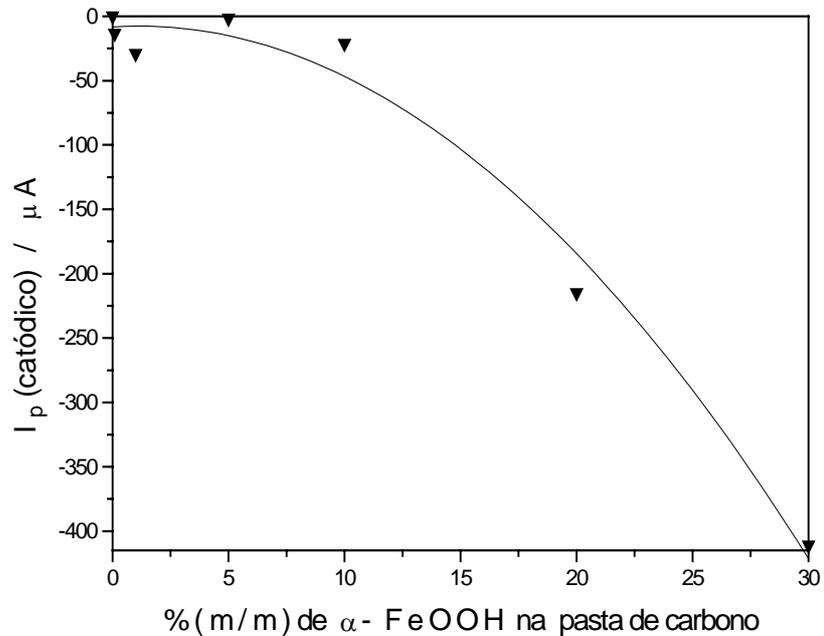


Figura A4 - Variação da concentração de  $\alpha$ -FeOOH na pasta de carbono em solução de HCl  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  em função da intensidade de corrente de pico catódico.

Na Figura A4 observa-se que a concentração de  $\alpha$ -FeOOH de 10%(m/m) é a mais adequada neste caso dado que obtém-se uma elevada intensidade de corrente. A partir desta concentração a intensidade de corrente aumenta consideravelmente e o perfil potenciodinâmico torna-se deformado com alargamento dos picos.

Na Figura A5 estão os perfís potenciodinamicos das várias oncentrações de  $\alpha$ -FeOOH na pasta de carbono.

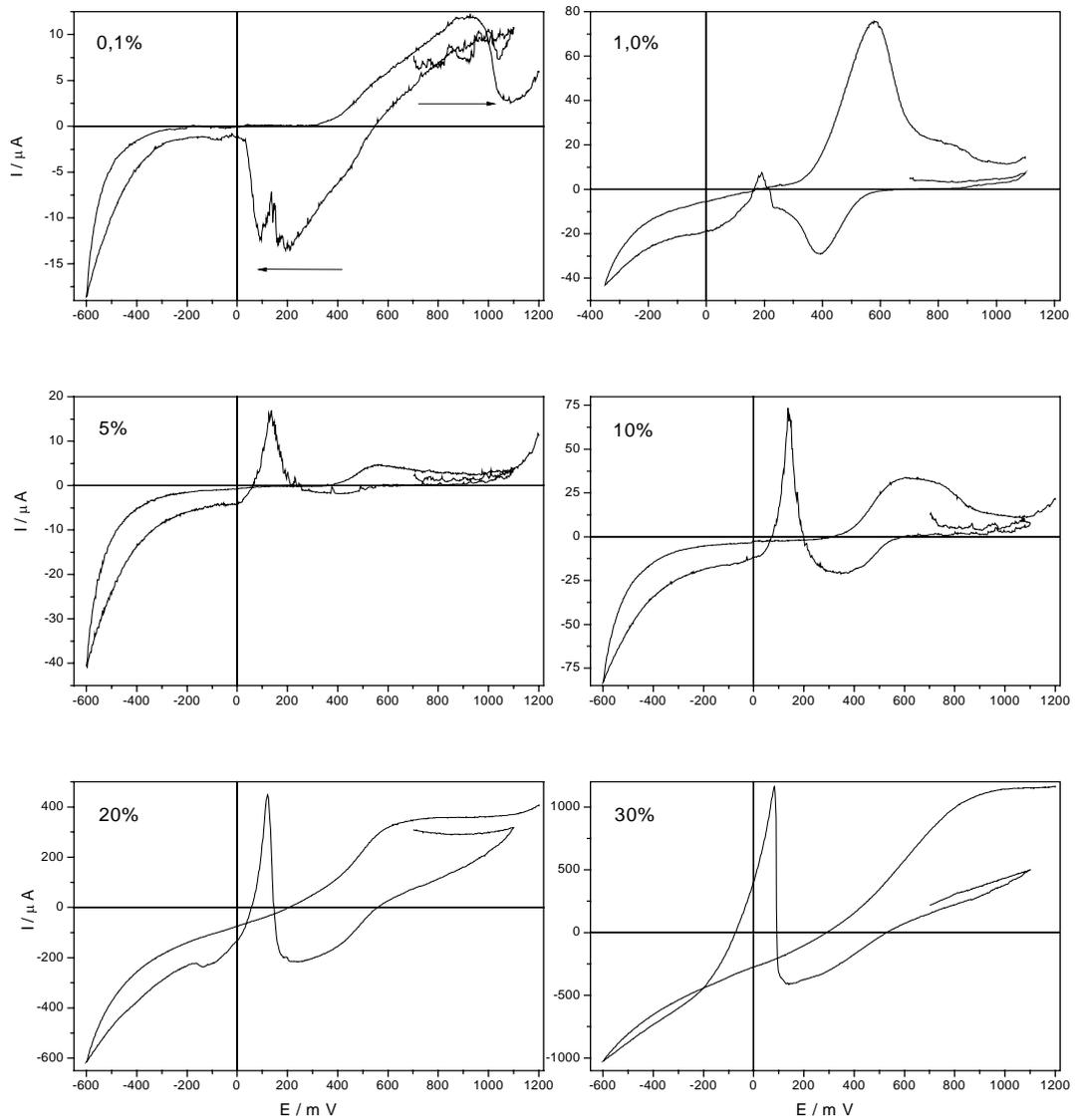


Figura A5 - Perfis potenciodinâmicos da pasta de carbono contendo  $\alpha$ -FeOOH nas concentrações (m/m) de 0,1, 1, 5, 10, 20 e 30 %.  $V = 20 \text{ mV/s}$ .

**Apêndice B**

Na Tabela 1B estão os valores dos parâmetros: deslocamento isomérico (ISO), desdobramento quadrupolar (QUA) e campo hiperfino (BHF) obtidos a partir do ajuste dos espectros Mössbauer das amostras analisadas.

Tabela 1B - Parâmetros dos espectros Mössbauer das amostras de magnetita da série WCI ajustadas.

<b>Parâmetros finais</b>			
<b>Magnetita</b>			
<b>Amostra \ Parâmetro</b>	<b>ISO /mms<sup>-1</sup></b>	<b>QUA / mms<sup>-1</sup></b>	<b>BHF/ T</b>
<b>100WCI</b> (interno)	0,211 (±0,002)	-0,055 (±0,004)	48,37 (±0,01)
(externo)	-0,174 (±0,009)	-0,59 (±0,02)	32,6 (±0,1)
<b>90WCI</b> (interno)	0,158 (±0,003)	0,010 (±0,006)	48,87 (±0,02)
(externo)	0,477 (±0,005)	-0,07 (±0,01)	46,08 (±0,05)
<b>80WCI</b> (interno)	0,184 (±0,002)	-0,017 (±0,003)	49,03 (±0,001)
(externo)	0,458 (±0,004)	0,013 (±0,005)	45,61 (±0,04)
<b>70WCI</b> (interno)	0,193 (±0,003)	-0,018 (±0,004)	48,86 (0,02)
(externo)	0,438 (±0,003)	-0,044 (±0,006)	45,39 (±0,05)
<b>60WCI</b> (interno)	0,202 (±0,004)	-0,015 (±0,007)	48,73 (±0,02)
(externo)	0,396 (±0,006)	-0,042 (±0,01)	45,22 (±0,09)
<b>50WCI</b> (interno)	0,194 (±0,005)	-0,03 (±0,01)	48,38 (±0,03)
(externo)	0,466 (0,008)	-0,16 (±0,01)	45,75 (±0,09)
<b>40WCI</b> (interno)	0,210 (±0,003)	-0,014 (±0,005)	48,42 (±0,02)
(externo)	0,343 (±0,005)	-0,003 (±0,009)	44,95 (±0,07)
<b>30WCI</b> (interno)	0,202 (±0,006)	-0,065 (±0,009)	48,07 (±0,04)
(externo)	0,336 (±0,009)	-0,087 (±0,03)	44,32 (±0,1)
<b>10WCI</b> (77K) (interno)	0,316 (±0,001)	-0,005 (±0,003)	50,51 (±0,02)
(externo)	0,370 (±0,004)	-0,116 (±0,008)	46,32 (±0,09)
<b>Goetita</b>			
<b>100WCI</b>	-0,069(±0,005)	-0,34(±0,01)	40,20(±0,04)
<b>90WCI</b>	0,16(±0,02)	-0,06(±0,03)	36,2(±0,2)
<b>80WCI</b>	-	-	-
<b>70WCI</b>	0,267(±0,008)	0,02(±0,02)	38,4(±0,2)
<b>60WCI</b>	0,26(±0,02)	0,04(±0,03)	37,7(±0,3)
<b>50WCI</b>	0,061(±0,03)	0,06(±0,02)	41,4(±0,5)
<b>40WCI</b>	0,28(±0,01)	-0,01(±0,02)	39,6(±0,3)
<b>30WCI</b>	0,28(±0,01)	-0,05(±0,02)	36,6(0,2±)
<b>10WCI(77K)</b>	0,8(±0,2)	0,93(±0,4)	34,8(0,3±)

Tabela 1B - Continuação.

<b>Superparamagnetismo</b>		
<b>Amostra \ Parâmetro</b>	<b>ISO /mms<sup>-1</sup></b>	<b>QUA / mms<sup>-1</sup></b>
<b>100WCI</b>	0,029(±0,003)	0,555(±0,005)
<b>90WCI</b>	0,119(±0,002)	0,580
<b>80WCI</b>	-	-
<b>70WCI</b>	0,23(±0,01)	-0,006 (±26)
<b>60WCI</b>	0,109(±0,007)	0,61(±0,01)
<b>50WCI</b>	0,12(±0,02)	0,62(±0,03)
<b>40WCI</b>	0,07(±0,02)	0,96(±0,04)
<b>30WCI</b>	0,247(±0,009)	0,63(±0,03)
<b>10WCI(77K)</b>	0,331(±0,004)	0,70(±0,01)