



Universidade de Brasília

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
MONODISPERSAS EM REATOR DE HIDROMETALURGIA
SEGUIDA DE DISPERSÃO EM MEIO COLOIDAL**

LARISSA SILVA CHAPERMAN

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Aquino da Silva de Souza

Brasília-DF

2016

LARISSA SILVA CHAPERMAN

**ELABORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $MnFe_2O_4@γ-Fe_2O_3$
MONODISPERSAS EM REATOR DE HIDROMETALURGIA
SEGUIDA DE DISPERSÃO EM MEIO COLOIDAL**

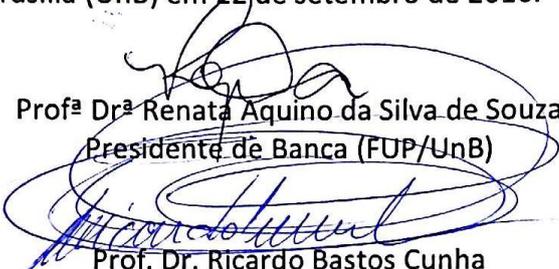
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília.

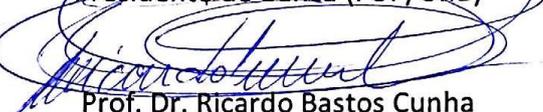
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Renata Aquino da Silva de Souza

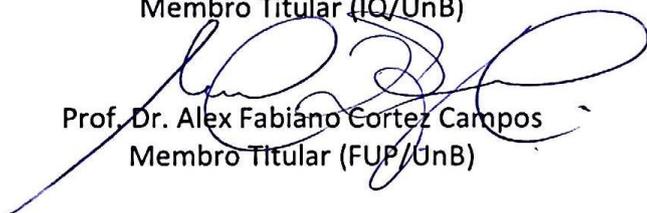
Brasília - DF
2016

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Larissa Silva Chaperman**, matrícula nº **14/0106235**, intitulada ***"Elaboração de nanopartículas monodispersas de MnFe₂O₄@gama-Fe₂O₃ em reator de hidrometalurgia seguida de dispersão em meio coloidal"***, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 22 de setembro de 2016.


Prof.ª Dr.ª Renata Aquino da Silva de Souza
Presidente de Banca (FUP/UnB)


Prof. Dr. Ricardo Bastos Cunha
Membro Titular (IQ/UnB)


Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos
Membro Titular (FUP/UnB)

Prof. Dr. Franciscarlos Gomes da Silva
Membro Suplente (FUP / UnB)

Em 22 de setembro de 2016.

“Everything is theoretically impossible, until it is done”.

- Robert A. Heinlein

AGRADECIMENTOS

Muito obrigada à minha orientadora, Renata Aquino, por me acolher tão prontamente e confiar no meu trabalho. Por sua grande disponibilidade, pelo apoio nos contratempos e pela leveza ao longo da caminhada. Tem sido um privilégio.

Obrigada a todos os colegas de laboratório, cujas conversas, ideias e auxílios fizeram grande diferença neste trabalho e fora dele. Obrigada Vanessa, Guilherme, Priscilla e Thiago, que me emprestaram muito mais do que boa parte de seu tempo.

Muito obrigada ao prof. Franciscarlos Gomes da Silva por ser de tão grande ajuda a todos e pela prestatividade em cada situação de que consigo me lembrar (e provavelmente em mais algumas).

Obrigada ao prof. Alex Fabiano Campos, sempre entusiasmado e pronto a oferecer novas ideias e cuja participação na banca examinadora enriqueceu este trabalho.

Obrigada ao prof. Ricardo Bastos Cunha, que orientou minha Iniciação Científica logo no início da graduação e me garantiu uma boa base; e agora, cerca de sete anos depois, compôs a banca examinadora desta dissertação.

Muito obrigada ao Guilherme Matos e ao Alan Mól pela parceria desde o segundo semestre de 2007. Pelos relatórios divididos, pelas práticas não necessariamente bem-sucedidas, pelas tardes nos gramados e pela sinuca risível. Especialmente ao Mól pelo auxílio com o PDF indômito (e socorros em geral) e ao Guilherme pelo péssimo gosto para disciplinas optativas (parcialmente compensado pela excelente didática).

Obrigada à Tatiane Oliveira (LabMic, UFG) pelas análises de microscopia eletrônica, pela amabilidade e pela paciência de responder a tantas perguntas.

Obrigada à CAPES pelo apoio financeiro.

Muito obrigada à minha família pelo apoio constante. Obrigada aos meus pais, Marli e Edmar, por incentivarem e aceitarem minhas escolhas, e me encorajarem a buscar meu próprio caminho, independente de opiniões alheias. Obrigada ao meu irmão Daniel pela companhia, pelas risadas e por cuidar da gata.

Obrigada aos meus amigos por entenderem minha reclusão nessa reta final e não se chatearem pela falta de atenção. E obrigada também por insistir em me incluir nos planos mesmo assim.

Imensamente obrigada ao meu noivo, amigo e companheiro, Argleydson. Por segurar as pontas quando eu não conseguia. Pelo café. Pelo cafuné silencioso depois de uma madrugada não dormida. Pelas risadas diárias e descontroladas. Pelo café. Por acreditar que tudo ia dar certo, mas não o suficiente para deixar de se preocupar. Por fazer companhia mesmo quando era difícil. Por embarcar em todas as minhas loucuras e deixar cada dia diferente do anterior. Por se revoltar, alegrar e entristecer comigo. Pelo café. E por tornar a jornada mais feliz.

RESUMO

Para a obtenção de nanocoloides magnéticos cujas características viabilizem sua aplicação tecnológica é necessário estabelecer métodos que produzam conjuntos de partículas com baixa polidispersão e de boa morfologia; além de garantir a estabilidade do sistema coloidal.

O presente trabalho estabelece o método de coprecipitação hidrotérmica (realizada em reator de hidrometalurgia) como uma rota viável para a elaboração de nanopartículas monodispersas do tipo core/shell $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ numa síntese do tipo poli-ol, com uma série de vantagens relativas ao uso do reator quando comparado ao método tradicional em sistema aberto. São feitos também breves ensaios comparativos entre os resultados deste método para núcleos à base de ferrita de manganês ou ferrita de cobalto, bem como entre dois diferentes métodos para a obtenção do tamanho médio das partículas.

Uma vez estabelecido o método para a elaboração da nanopartícula; foi feito um estudo da influência da temperatura e do tempo reacional em seu tamanho, morfologia e polidispersão. As técnicas utilizadas para caracterização das amostras elaboradas no presente trabalho são: difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electronic Microscopy*, TEM), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS), dicromatometria e espectroscopia de absorção atômica (*Atomic Absorption Spectroscopy*, AAS).

O método proposto mostrou-se eficaz no sentido de gerar nanopartículas na faixa de tamanho desejada e com baixa polidispersão. Tem-se que para as condições reacionais estudadas, as partículas de ferrita de manganês e ferrita de cobalto apresentam comportamento similar (em tamanho e polidispersão) para as mesmas condições. Para a ferrita de manganês, incrementos na temperatura ou tempo reacionais levam a um aumento no tamanho médio e polidispersão das nanopartículas. Dentre estes fatores, a temperatura apresenta maior impacto do que o tempo reacional.

Palavras-chave: nanocoloides magnéticos; nanopartículas; Ferrita de Manganês; coprecipitação hidrotérmica; polidispersão; reator de hidrometalurgia.

ABSTRACT

In order to obtain a magnetic nanocolloid whose characteristics enable its technological applications, it is necessary to establish methods that are, besides being effective, able to produce an ensemble of particles with a low polydispersity and with good morphology; in addition to ensuring the stability of the colloidal system.

That said, this work establishes the hydrothermal coprecipitation method (in a hydrometallurgy reactor) as a viable route for the elaboration of monodisperse core/shell nanoparticles with formula $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in a polyol synthesis, with a number of advantages related to the use of the reactor when compared to the classic method in an open system. Brief comparative tests are made between the results of this method for manganese ferrite and cobalt ferrite, as well as between two methods to obtain the average size of the particles.

Once established the nanoparticle elaboration method, the influence of temperature and time of reaction on its size, morphology and polydispersity was studied. The techniques used to characterize the samples elaborated throughout this work are: X-ray diffraction (XRD), transmission electronic microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), potassium dichromate titration and atomic absorption spectroscopy (AAS).

The proposed method for nanoparticle synthesis and magnetic fluid elaboration has been effective to provide narrow-distributed nanoparticles in a desirable size range. For the studied conditions, manganese ferrite and cobalt ferrite have shown similar behavior regarding size and polydispersity. For the manganese ferrite, increments in reaction temperature and time led to increasing average particle size and polydispersity. Among these factors, the temperature has shown greater impact.

Keywords: magnetic nanocolloids; nanoparticles; manganese ferrite; hydrothermal coprecipitation; polydispersity; hydrometallurgy reactor.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS	X
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE FIGURAS	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Contexto	1
1.1.1 Materiais magnéticos: interesses, aplicabilidade e primeiros estudos	1
1.2 Nanopartículas e nanocoloides magnéticos	3
1.2.1 NPs: estrutura cristalina e o modelo <i>core-shell</i>	3
1.2.2 Tamanho médio e polidispersão de NPs.....	5
1.2.3 Métodos utilizados na caracterização de NPs e FMs	10
1.3 A coprecipitação hidrotérmica.....	16
1.3.1 Elaboração das NPs: a coprecipitação hidrotérmica.	16
1.4 Dispersão das NPs em meio coloidal	19
1.4.1 Os Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica - EDL MF	20
1.4.2 Fluidos Magnéticos Surfactados - S MF	21
1.5 Trabalhos de interesse na literatura	23
1.5.1 Síntese de NPs em reator de hidrometalurgia.....	23
1.5.2 Síntese de NPs de ferrita de manganês com tamanho controlado	24
1.5.3 Composição do meio reacional x tamanho e polidispersão de NPs	25
2. OBJETIVOS.....	1
3. MATERIAIS E MÉTODOS	2
3.1 Aparatos utilizados nos experimentos	3
3.2 Reagentes e soluções	5
3.3 Protocolos padrão e variáveis do sistema	6
3.3.1 Etapa 1: síntese das nanopartículas	7
3.3.2 Etapa 2: Preparo do ferrofluido	8
3.3.3 Parâmetros adotados para cada experimento.....	11
3.3.4 Preparo das amostras para caracterização.....	13
3.4 Comparação de dois métodos para aquisição do diâmetro das partículas (TEM)	18
3.4.1 Média dos diâmetros	21
3.4.2 Diâmetro equivalente em área projetada.....	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Estudos preliminares	24
4.2 Difração de raios X (DRX)	28
4.2.1 Primeiro conjunto de experimentos	28

4.2.2	Segundo conjunto de experimentos	30
4.3	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	33
4.3.1	Primeiro conjunto de experimentos	33
4.3.2	Segundo conjunto de experimentos	36
4.3.3	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR TEM)	42
Co1	44
Mn1	44
Mn2	44
Mn3	44
4.4	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)	44
4.5	Dicromatometria	46
4.6	Espectroscopia de absorção atômica (AAS).....	47
4.7	Panorama de resultados.....	50
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	52
6.	REFERÊNCIAS.....	54

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

AAS	Espectroscopia de absorção atômica (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
DRX	Difração de Raios X
EDL-MF	Fluido magnético de dupla camada elétrica (<i>Electric Double Layered Magnetic Fluid</i>)
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (<i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
FM	Fluido magnético
HR TEM	Microscopia eletrônica de alta resolução (<i>High Resolution Transmission Microscopy</i>)
MNP	Nanopartículas magnéticas (<i>Magnetic Nanoparticles</i>)
NP	Nanopartícula
S MF	Fluido magnético surfactado (<i>Surfacted Magnetic Fluid</i>)
TEM	Microscopia eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados ao longo do trabalho.....	5
Tabela 2 - Relação de reagentes utilizados nesta etapa dos experimentos. V_T representa o volume total de líquido envolvido na reação.....	7
Tabela 3 - Relação dos reagentes utilizados nesta etapa do experimento.	8
Tabela 4 - Temperatura e tempo utilizados para cada amostra do primeiro conjunto de experimentos, mais parâmetros resultantes para cada reação. ...	12
Tabela 5 - Temperatura e tempo utilizados para cada amostra do segundo conjunto de experimentos, mais parâmetros resultantes para cada reação. ...	13
Tabela 6 - Reagentes utilizados para a dicromatometria.	15
Tabela 8 - Relação de diferentes tipos de diâmetro equivalente utilizados em análise de tamanho de partículas.....	19
Tabela 9 - Comparação entre os parâmetros reacionais para as amostras Mn1 e Mn2.	35
Tabela 10 - Frações molares do metal divalente, obtidas por EDS, para cada amostra.	45
Tabela 11 - Resultados obtidos para a determinação titulométrica do teor de ferro em cada amostra.	46
Tabela 12 - Resultados obtidos por AAS para cada amostra.....	47
Tabela 13 - Resumo dos resultados obtidos para as diferentes técnicas utilizadas.	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura cristalina do mineral espinélio, $MgAl_2O_4$, análoga à das ferritas em estudo.....	4
Figura 2 - Modelo de nanopartícula de estrutura <i>core-shell</i>	5
Figura 3 - Representação do mecanismo clássico de LaMer para nucleação e crescimento cristalinos.....	6
Figura 5 - Representação do mecanismo agregativo de crescimento cristalino.....	7
Figura 4 - Representação do mecanismo de envelhecimento de Ostwald (<i>Ostwald's ripening</i>) para crescimento cristalino.....	7
Figura 6 - Comparação do aspecto esperado para nanopartículas sob diferentes regimes de nucleação e crescimento cristalino.....	8
Figura 7 - Comparação entre as variações esperadas de volume das NPs ao longo do tempo para o crescimento cristalino por envelhecimento de Ostwald e por crescimento agregativo.....	9
Figura 8 - Esquema demonstrativo do funcionamento de difratômetro de raios X e ação da radiação sobre uma estrutura cristalino.....	10
Figura 9 - Relação entre a posição dos planos cristalinos e seus índices de Miller.....	11
Figura 10 - Aspecto da curva de uma distribuição LogNormal.....	13
Figura 11 - Etapas da elaboração de FM a partir de NPs de ferrita de manganês com <i>shell</i> de maguemita.....	16
Figura 12 - Mecanismo proposto para nucleação e crescimento cristalinos para ferritas.....	17
Figura 13 - Primeira etapa: coprecipitação hidrotérmica das NPs em meio poliol.....	17
Figura 14 - Etapa 2: tratamento químico da superfície das NPs para formação do <i>shell</i>	18
Figura 16 - Representação de EDL MF em meio polar.....	19
Figura 15 - Representação de S MF em meio apolar e em meio polar (com dupla surfactação).....	19
Figura 17 - Etapa 3: peptização das NPs em meio coloidal (polar) e respectivas interações.....	20

Figura 18 - Aspecto de amostra de MNPs antes e após sua peptização.	21
Figura 19 - Representação de MNPs com dupla surfactação dispersas em meio polar.....	22
Figura 20 - Representação de MNPs surfactadas dispersas em meio apolar.	22
Figura 21 - Resultados obtidos por Freire <i>et al</i> em diferentes concentrações de etilenoglicol.....	26
Figura 22 - Reator utilizado nas sínteses deste trabalho. Em destaque, seus principais componentes.....	3
Figura 23 - Difratorômetro de raios X em que foram realizadas as análises deste trabalho.....	4
Figura 24 - Microscópio eletrônico de transmissão em que foram realizadas as análises de TEM, HR TEM e EDS deste trabalho. Em destaque, o local de inserção das amostras.	4
Figura 25 - Modelo do espectrômetro utilizado para as análises de AAS.	5
Figura 26 - Aparência do sobrenadante antes e após as lavagens com água e ácido acético.	8
Figura 27 - Montagem experimental para o tratamento superficial com nitrato férrico.	9
Figura 28 - Efeito da adição de água na aparência e comportamento da amostra.	10
Figura 29 - Amostra finalizada, submetida a campo magnético.	10
Figura 30 - Aspecto da amostra ao longo do preparo para análise por DRX. ...	13
Figura 31 - a) Aspecto da solução preparada para análise por TEM (HR TEM e EDS); b) Porta amostras; c) Suporte para inserção da amostra no equipamento.....	14
Figura 32 - Aspecto das soluções preparadas para análise por AAS. As amostras com coloração visível são a diluição prévia de cada amostra, com concentração mais elevada. As soluções incolores são as amostras injetadas no equipamento.	16
Figura 33 - Demonstração de medidas de diâmetro da partícula em 5 diferentes ângulos (amostra Mn ₂).....	21
Figura 34 - Demonstração de medida do perímetro da partícula (amostra Mn ₂).	22

Figura 35 - Demonstração dos valores de circularidade obtidos para formas geométricas simples.....	23
Figura 36 - Comparação entre os resultados dos dois métodos de análise das imagens de TEM e o diâmetro médio obtido por DRX para a amostra Co1.....	24
Figura 37 - Comparação entre os resultados dos dois métodos de análise das imagens de TEM e o diâmetro médio obtido por DRX para a amostra Mn1.	25
Figura 38 - Comparação entre os resultados obtidos pelo método da média dos diâmetros e o do diâmetro equivalente para a amostra Mn2.....	26
Figura 39 - Sobreposição dos <i>fits</i> dos histogramas e diâmetro médio obtido por DRX para cada amostra.....	27
Figura 40 - Difratomogramas obtidos para as amostras do primeiro conjunto de experimentos.....	28
Figura 41 - Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras de ferrita de cobalto e ferrita de manganês e os respectivos padrões catalogados pelo ICDD.	29
Figura 42 - Difratomogramas obtidos para o segundo conjunto de experimentos.	30
Figura 43 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as amostras de ferrita de manganês do primeiro e segundo conjunto de experimentos.	31
Figura 44 - Comparação entre os difratogramas obtidos em diferentes estágios da elaboração das amostras para Mn3, Mn4 e Mn5.....	32
Figura 45 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Co1.....	33
Figura 46 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn2.	34
Figura 47 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn1.	34
Figura 48 - Comparação entre os <i>fits</i> dos histogramas obtidos para as amostras do primeiro conjunto de experimentos.....	35
Figura 49 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn3.	36

Figura 50 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn5.	37
Figura 51 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn4.	37
Figura 52 - Sobreposição dos <i>fits</i> dos histogramas obtidos para todas as amostras de ferrita de manganês.....	38
Figura 53 - Comparação entre os diâmetros médios obtidos para as amostras de ferrita de manganês sintetizadas a 200°C por diferentes períodos de tempo (Mn1, Mn3, Mn4 e Mn5) por DRX e por TEM.....	38
Figura 54 - Comportamento do volume médio das partículas de ferrita de manganês em função do tempo reacional para 200°C e comparação com o modelo proposto por Richards, V. (2010).....	40
Figura 55 - Proposição de correlação entre os mecanismos de nucleação e crescimento e os resultados obtidos para as amostras de ferrita de manganês sintetizadas a 200°C (Mn1, Mn3, Mn4 e Mn5).....	41
Figura 56 - Imagem de HR TEM, destaque da distância interplanar em partícula selecionada e transformada de Fourier aplicada a esta partícula. Amostras Co1 e Mn1.....	42
Figura 57 - Imagem de HR TEM, destaque da distância interplanar em partícula selecionada e transformada de Fourier aplicada a esta partícula. Amostras Mn4 e Mn5.	43
Figura 58 - Imagem de HR TEM, destaque da distância interplanar em partícula selecionada e transformada de Fourier aplicada a esta partícula. Amostras Mn2 e Mn3.	43
Figura 59 - Espectro de EDS, dados obtidos pelo software de análise e eletromicrografia de transmissão da amostra com destaque na área submetida à EDS para amostras Co1, Mn1, Mn2 e Mn3	44
Figura 60 - Espectro de EDS, dados obtidos pelo software de análise e eletromicrografia de transmissão da amostra com destaque na área submetida à EDS para as amostras Mn4 e Mn5.....	45
Figura 61 - Comparação entre as frações molares obtidas para cada amostra por EDS e por AAS, em função do diâmetro médio, d_0 da partícula.....	48
Figura 62 - Aproximação da relação área superficial/volume para cada amostra em função do diâmetro médio, d_0 , da partícula.	48

Introdução

1.1 Contexto

As revoluções tecnológicas têm o poder de modificar a economia e o modo de vida da sociedade com notável rapidez. A primeira revolução industrial (no século XVIII) instaurou a manufatura e promoveu as indústrias de base, tendo como combustível principal o carvão. A segunda revolução industrial (a partir do final do século XIX) trouxe o aperfeiçoamento de técnicas produtivas, transportes e comunicações e uma grande dependência de combustíveis fósseis. A terceira revolução industrial (desde o fim da Guerra Fria até o presente momento) é uma revolução profundamente técnico-científica.[1] Há uma constante busca por alternativas: combustíveis alternativos, meios de produção alternativos, materiais alternativos.

O desenvolvimento tecnológico que evolui vertiginosamente fornece ferramentas para compreender a matéria em escalas cada vez menores e este entendimento, por sua vez, permite desenvolver novas tecnologias, num processo contínuo de aprimoramento.

A busca por novos materiais fez convergirem os esforços de diferentes áreas: conhecimentos químicos, físicos, biológicos, computacionais e de engenharia complementam-se e contribuem para tornar a nanotecnologia uma área de grande valor científico e econômico.

Materiais magnéticos possuem propriedades notáveis mesmo em escala macroscópica. Aliar estas propriedades à recém-adquirida capacidade de arquitetar materiais em escala nanométrica abre um sem-número de possibilidades científicas, comerciais e biotecnológicas

1.1.1 Materiais magnéticos: interesses, aplicabilidade e primeiros estudos

Graças a suas propriedades catalíticas, eletrônicas e magnéticas; nanopartículas magnéticas com metais de transição e seus coloides têm sido amplamente estudadas para aplicações em diversas áreas.[2] FMs hoje são componentes de sistemas amortecedores, equipamentos acústicos, dispositivos de armazenamento de dados. São também utilizados em técnicas de diagnóstico

por imagem, separação de células ligadas a MNPs biocompatíveis, em tratamento de tumores por meio da vetorização de fármacos, nanoradioterapia e magneto-hipertermia. Sua grande aplicabilidade em biomedicina deriva da capacidade de manipular MNPs por meio de campos magnéticos, que intrinsecamente têm penetrabilidade no corpo humano.[3]

Em 1779 deu-se a primeira elaboração de um fluido magnético, a partir da moagem de blocos de ferro e sua mistura direta com água, o que resultou em uma baixa estabilidade coloidal (devido ao tamanho das partículas obtidas) e química (devido à oxidação do ferro). Em 1930, a partir da moagem de magnetita, foram obtidos fluidos que ainda apresentavam baixa estabilidade coloidal. A obtenção de FMs estáveis só foi possível a partir do desenvolvimento de métodos de obtenção de partículas em escala nanométrica e de realizar sua peptização.

O primeiro método – *top-down* – consistiu na moagem de (principalmente) magnetita em presença de surfactante e solvente compatível por alguns dias. Foi desenvolvido para a NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) com o intuito de facilitar o transporte de combustível em ausência de gravidade, mas resultou em nanopartículas com grande polidispersão de tamanho e alto custo de produção. Na década de 70 foi introduzido o método químico – *bottom-up* – de obtenção das nanopartículas, seguido do mesmo tipo de peptização com surfactantes.

O desenvolvimento de métodos químicos de síntese – *bottom-up* – viabilizou a obtenção de NPs de tamanhos reduzidos, morfologia mais uniforme e menor polidispersão; além de reduzir significativamente os custos de produção, fazendo com que se ampliassem os horizontes para aplicações de FMs em diversas áreas. Os primeiros FMs obtidos por este método ainda apresentavam reduzida estabilidade química, devido à oxidação da magnetita utilizada em maguemita. Este problema foi resolvido ao introduzir no processo produtivo uma etapa de oxidação controlada da superfície das NPs em presença de nitrato férrico, dando origem a partículas com composições distintas em seu núcleo (*core*) e superfície (*shell*), conforme será detalhado mais adiante.

1.2 Nanopartículas e nanocoloides magnéticos

São classificadas como nanopartículas aquelas que se encontram em escala nanométrica (10^{-9} m). Uma vez dentro dessa escala de grandeza, passa a ser possível balancear a força gravitacional que atua sobre as partículas (particularmente porque materiais magnéticos costumam apresentar densidade relativamente elevada) com algum tipo de interação repulsiva: há situações em que se forma uma dupla camada elétrica próximo à superfície da partícula, fazendo com que a repulsão eletrostática evite a separação de fases; e há situações em que a partícula encontra-se envolvida por uma camada de moléculas surfactantes, fazendo com que a repulsão estérica evite a separação de fases. Os fluidos magnéticos estabilizados pela repulsão eletrostática da dupla camada elétrica são chamados EDL-MF (*electric double layer magnetic fluids*) e são o tipo de fluido magnético estudado neste trabalho.

A falta de estabilidade cinética das dispersões de partículas magnéticas foi um entrave na elaboração de nanocoloides durante muito tempo. No início dos anos 80, foi proposto um método de estabilização em meio aquoso que utiliza a criação da dupla camada elétrica mencionada acima. Apesar disto, havia também instabilidade química das partículas de magnetita sintética, que oxidavam de magnetita a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e levavam a um período muito curto de estabilidade dos fluidos resultantes. O problema foi resolvido ao incorporar um processo de oxidação da superfície antes da dispersão das partículas.[4]

1.2.1 NPs: estrutura cristalina e o modelo *core-shell*

As nanopartículas estudadas neste trabalho são compostas de ferrita de manganês ou ferrita de cobalto e apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio misto ou inverso. Estas ferritas têm como fórmula geral MFe_2O_4 , em que M representa o metal divalente (ou combinação de metais) que, para o presente estudo, serão o Mn^{2+} ou o Co^{2+} .

Os interstícios tetraédricos e octaédricos são parcialmente ocupados ($1/8$ e $1/2$ do total, respectivamente) pelos cátions metálicos, e a distribuição desta ocupação determina se este espinélio é inverso ou direto. [5]

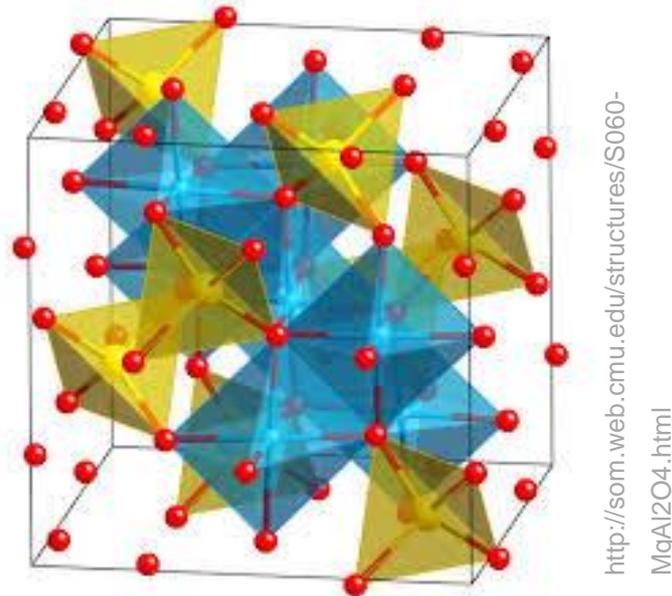


Figura 1 - Estrutura cristalina do mineral espinélio, $MgAl_2O_4$, análoga à das ferritas em estudo.

Para a estrutura de espinélio normal ou direto, sítios octaédricos (em azul) são ocupados somente por íons Fe^{3+} e sítios tetraédricos (em amarelo) são ocupados somente por M^{2+} . Espinélios inversos apresentam os íons de metal divalente ocupando os sítios octaédricos e íons de metal trivalente igualmente distribuídos entre os dois tipos de sítios. Distribuições entre estes dois extremos geram espinélios mistos. Uma vez que o Fe^{3+} (configuração eletrônica d^5) não apresenta preferência entre os sítios, a ocupação destes é regida pela energia de estabilização do campo cristalino do metal divalente. Metais de configuração d^7 , d^8 ou d^9 tendem a ocupar os sítios octaédricos e formar estruturas de espinélio inverso. Para $M=Co^{2+}$ (configuração d^6) a estrutura usual é o espinélio inverso e para $M=Mn^{2+}$ (configuração d^5), o espinélio misto. [5, 6]

As ferritas de cobalto e de manganês não são, no entanto, quimicamente estáveis e tendem a ser dissolvidas ao longo do tempo, o que reduz o tempo de estabilidade de seus FMs [5]. Os pontos chave na produção de FMs estáveis são: proteger as nanopartículas da oxidação e prevenir sua aglomeração, tanto no processo de síntese das NPs quanto na sua estabilização

em meio coloidal.[7] Uma maneira de evitar que uma nanopartícula seja dissolvida é formar uma camada externa insolúvel a partir de uma oxidação controlada de sua superfície. No presente estudo, isto foi obtido a partir de tratamento com nitrato férrico, que resulta numa camada de maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) na superfície da partícula.

A este tipo de partícula que possui composições distintas em seu núcleo e em sua superfície dá-se o nome de *core-shell*.



Figura 2 - Modelo de nanopartícula de estrutura *core-shell*.

Além de assegurar a estabilidade dos FMs, NPs do tipo *core-shell* apresentam características superiores a sistemas de composição única graças ao envolvimento simultâneo do núcleo e da superfície da partícula; tais como altos rendimentos em processos catalíticos.[2]

1.2.2 Tamanho médio e polidispersão de NPs

O tamanho das partículas de um FM é um dos parâmetros mais importantes para suas propriedades magnéticas e determinação de sua aplicabilidade[8]. A fim de evitar etapas de separação posteriores à síntese, deve-se controlar o tamanho e a polidispersão das NPs durante a etapa de coprecipitação, interferindo nos processos de nucleação e crescimento cristalino de acordo com os objetivos da síntese.

1.2.2.1 Nucleação e Crescimento

O modelo mais frequentemente utilizado para explicar os processos de nucleação e crescimento é o proposto por LaMer em 1950[9, 10], que estabelece a disponibilização das unidades de monômero a partir da dissolução de um precursor até que, com a saturação da solução, seja formada

rapidamente uma grande quantidade de núcleos cristalinos. Esta formação inicial de núcleos estabelece o número de núcleos viáveis (termodinamicamente estáveis) para crescimento. Assim, a concentração do precursor em solução diminui, prevenindo o surgimento de novos núcleos. O remanescente do precursor atua como nutriente para o crescimento dos núcleos já formados.

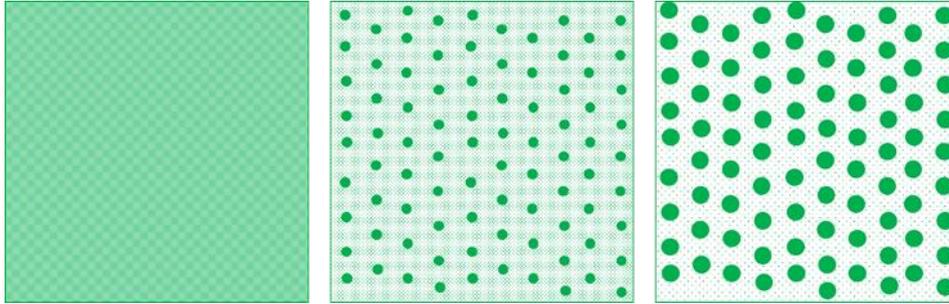


Figura 3 - Representação do mecanismo clássico de LaMer para nucleação e crescimento cristalinos

Este mecanismo implica uma formação rápida dos núcleos e uma divisão quase igualitária do nutriente disponível, gerando partículas monodispersas (processo I da Figura 6). Conseqüentemente, a partir do simples controle do processo de nucleação seria possível controlar o tamanho e a polidispersão das partículas obtidas. Há, porém, estudos indicando que muitas nanopartículas não obedecem a este modelo.[10]

O modelo de envelhecimento de Ostwald (processo III na Figura 6) propõe que as partículas menores, por sua área superficial proporcionalmente maior, tendem a dissolver-se, liberando unidades de monômero que recristalizam sobre a superfície das partículas maiores e promovendo seu crescimento. Este modelo é utilizado na descrição de sistemas em que não há suprimento constante de precursor, e o crescimento das partículas maiores ocorre às custas da diminuição das menores. [10] [11]

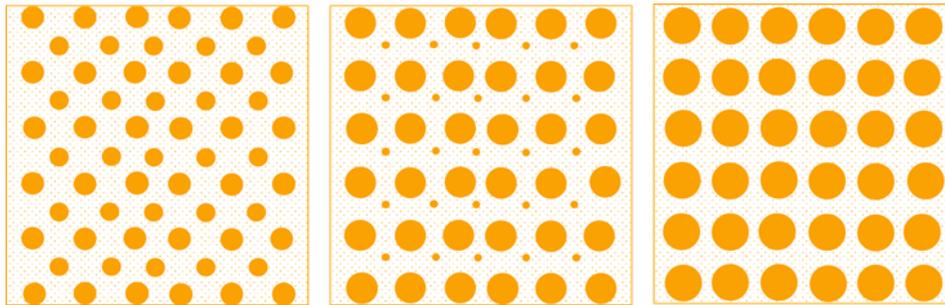


Figura 5 - Representação do mecanismo de envelhecimento de Ostwald (*Ostwald's ripening*) para crescimento cristalino

Nenhum destes mecanismos, no entanto, leva em consideração o crescimento agregativo (processo II na Figura 6). Este mecanismo, em que núcleos menores juntam-se e compõem um núcleo maior, vem encontrando significativo suporte, por meio de estudos cinéticos e da evolução temporal da distribuição de tamanhos de nanocristais, resultados teóricos estabelecendo que a velocidade de agregação dos nanocristais menores seria maior do que a velocidade de crescimento clássico e mesmo com a filmagem (via TEM) de processos de crescimento agregativo.[10]

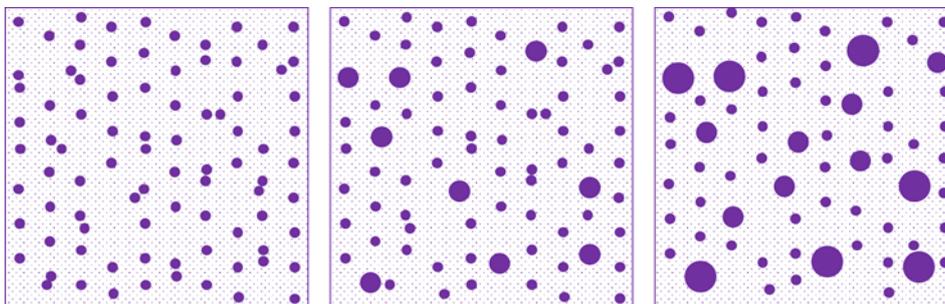


Figura 4 - Representação do mecanismo agregativo de crescimento cristalino.

Quando o processo agregativo domina o mecanismo de crescimento da nanopartículas, os processos clássicos de nucleação e crescimento são rápidos e não determinam a taxa de crescimento das NPs. Neste caso, o número de partículas viáveis é determinado pela formação de agregados de tamanho crítico a partir dos núcleos menores ou primários, que podem permanecer como agregados ou coalescer. O crescimento segue então com um mecanismo bastante semelhante aos mecanismos clássicos de crescimento, exceto pelo tamanho das unidades agregadas à superfície da NP. O mesmo ocorre em relação ao mecanismo de envelhecimento de Ostwald.

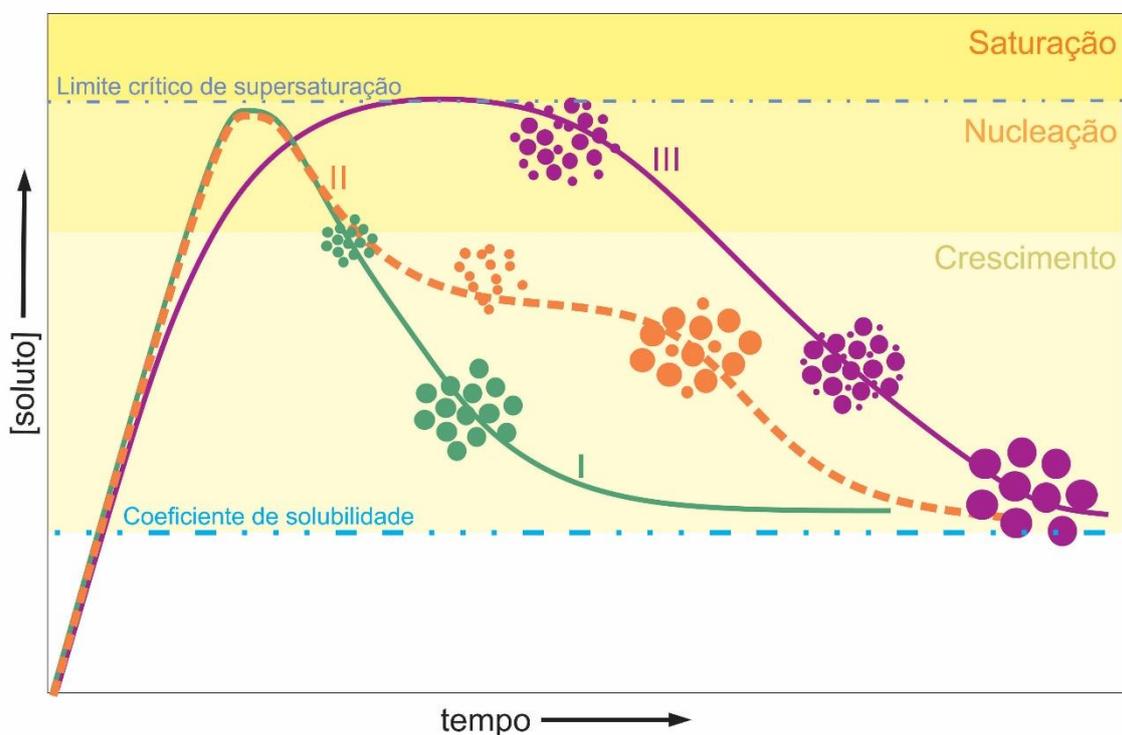


Figura 6 - Comparação do aspecto esperado para nanopartículas sob diferentes regimes de nucleação e crescimento cristalino.

Em termos de indícios do mecanismo predominante no crescimento das NPs, tem-se que um processo dominado pelo envelhecimento de Ostwald apresenta distribuição de tamanhos que tende a alargar e avançar ao longo do tempo reacional, mas não se bifurca (apesar de poder acentuar uma distribuição que se apresente bimodal por outras razões), bem como uma tendência linear de crescimento em termos do volume das partículas. Já um processo dominado pelo crescimento agregativo deverá apresentar uma

distribuição de tamanhos com tendência bimodal com o aumento do tempo reacional e tendência sigmoidal de aumento do volume médio das partículas.[10]

A figura 7 ilustra o comportamento esperado do volume médio das partículas (\bar{V}) em função do tempo reacional para um sistema dominado pelo processo de envelhecimento de Ostwald (com constante k_{OR}) e para um sistema dominado pelo crescimento agregativo (com constante k_g), seguido de etapa de envelhecimento de Ostwald.

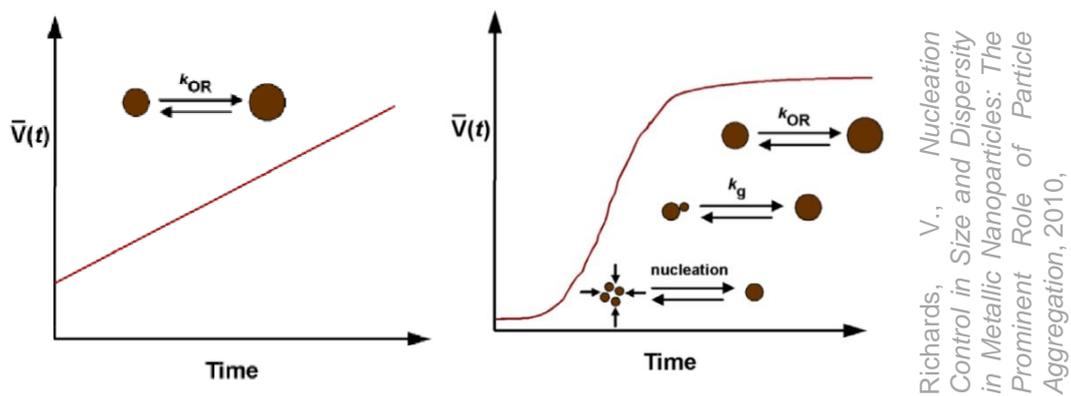


Figura 7 - Comparação entre as variações esperadas de volume das NPs ao longo do tempo para o crescimento cristalino por envelhecimento de Ostwald e por crescimento agregativo.

1.2.3 Métodos utilizados na caracterização de NPs e FMs

1.2.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise por Difração de Raios X (DRX) é responsável por grande parte das informações disponíveis sobre arranjo cristalino, distribuição dos átomos e propriedade de materiais.[12] A técnica consiste na incidência de um feixe de radiação eletromagnética cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares da amostra sob análise. A incidência deste feixe (na região de raios X do espectro eletromagnético) sobre uma superfície organizada em arranjo regular gera interferências que, quando construtivas, formam um padrão único para cada estrutura cristalina.

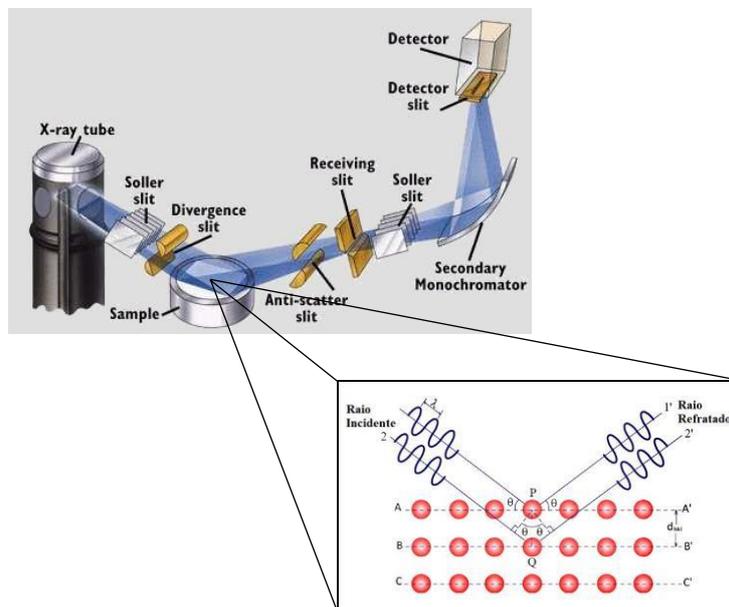


Figura 8 - Esquema demonstrativo do funcionamento de difratômetro de raios X e ação da radiação sobre uma estrutura cristalino.

A relação entre os valores de comprimento de onda (λ), o ângulo de incidência (2θ) e a distância interplanar é dada pela Lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

Em que n é a ordem da interferência.

A interferência construtiva só ocorre nos casos em que

$$\sin \theta = \frac{n \lambda}{2d}$$

Para as demais situações a interferência é destrutiva. Por esta razão o preparo de amostra para análise por DRX passa obrigatoriamente pela

moagem até a obtenção de um pó fino: ao garantir a presença de um grande número de cristais em todas as orientações possíveis, é certo que um determinado número de partículas estará em orientação favorável à difração. A identificação das substâncias analisadas é dada por meio da comparação com padrões de amostras conhecidas em bancos de dados.

A fórmula de Scherrer descrita abaixo permite calcular o diâmetro médio das partículas a partir da largura à meia altura do pico mais intenso:

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\{\beta \cos \theta\}}$$

Em que K é uma constante relacionada à forma da partícula, que no caso em estudo é igual a 0,9 devido à natureza predominantemente esférica das partículas.

Cada um dos picos observados pode ser relacionado a um plano cristalino específico, descrito por seus índices de Miller, como exemplificado abaixo:

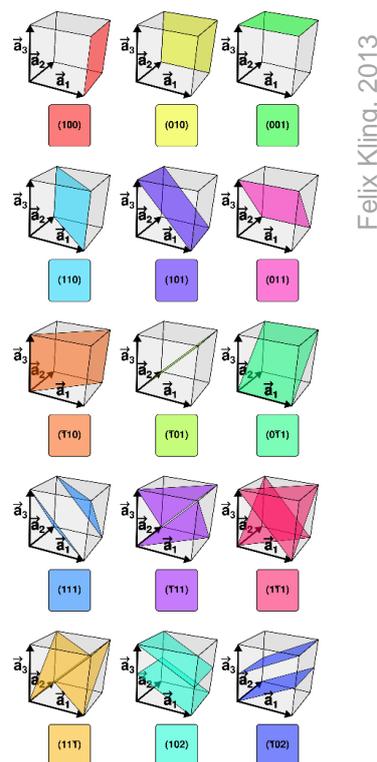


Figura 9 - Relação entre a posição dos planos cristalinos e seus índices de Miller.

Apesar de robusta, a técnica de DRX apresenta para partículas abaixo de 100 nm eventuais deformações, oriundas de erros instrumentais e da

interação com a estrutura cristalina e suas falhas estruturais. É esperada, portanto, uma pequena diferença entre os diâmetros obtidos pela técnica de DRX e os demais.

1.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permite obter imagens de alta resolução mesmo para amostras em escala manométrica. A partir de uma eletromicrografia de transmissão é possível obter informação acerca do tamanho médio das partículas, sua polidispersão em tamanho e suas características morfológicas. Dois métodos para a obtenção de dados a partir das eletromicrografias de transmissão serão abordados em maior detalhe adiante.

Dentre as distribuições em tamanho de nanopartículas mais frequentes, a que mais se adequa ao caso em estudo é a distribuição Log-Normal, em que os logaritmos dos valores obtidos obedecem a uma distribuição normal. A curva de uma distribuição Log-Normal é descrita pela função:

$$f(x) = \frac{1}{\log \sigma_G \sqrt{2\pi}} e^{\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log x - \log \bar{x}_G}{\log \sigma_G}\right)^2\right]}$$

Em que \bar{x}_G é a média geométrica dos valores e σ_G é o desvio padrão correspondente.[13]

A curva típica de uma distribuição Log-Normal possui esta aparência:

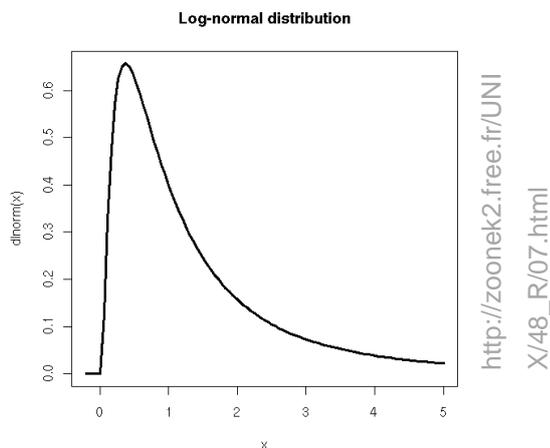
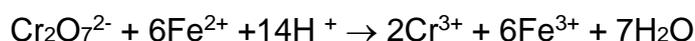


Figura 10 - Aspecto da curva de uma distribuição LogNormal.

1.2.3.3 Dicromatometria

A dicromatometria é um método titulométrico amplamente utilizado na determinação de ferro em amostras de minério, e neste trabalho foi utilizada como método preliminar de determinação da concentração de ferro nas amostras. Esta informação de concentração foi utilizada para direcionar o preparo das amostras para análise por AAS.

A dicromatometria consiste na titulação do Fe^{2+} pelo dicromato de potássio, descrita pela equação abaixo:



Para disponibilizar o ferro em solução, uma alíquota da amostra é tratada com ácido clorídrico a quente, resultando na dissolução das nanopartículas. Os íons Fe^{3+} são então reduzidos a Fe^{2+} por uma solução de cloreto estanoso, ainda a quente, verificado pelo desaparecimento da coloração característica de soluções de Fe^{3+} . A solução deve ser rapidamente resfriada para impedir a oxidação do Fe^{2+} pelo oxigênio atmosférico. Para eliminar o excesso de Sn^{2+} adiciona-se uma solução de cloreto de mercúrio.

Para assegurar um pH baixo o suficiente para que ocorra a redução do dicromato de potássio utiliza-se ácido sulfúrico. O ácido fosfórico é adicionado para que forme um complexo incolor com o ferro e facilite a visualização da coloração final da titulação. Uma vez que a coloração verde da solução devido à presença de Cr^{3+} impossibilita a identificação visual do ponto final da titulação, utiliza-se a difenilamina sulfonato de sódio (incolor na forma reduzida e violeta na forma oxidada) como indicador.[14, 15]

1.2.3.4 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)

A espectrofotometria de absorção atômica é uma técnica que identifica uma espécie atômica a partir da radiação que esta absorve ao passar de seu estado fundamental para o excitado. Esta excitação é um fenômeno que ocorre na eletrosfera, em que um elétron da camada de valência absorve radiação e passa a um nível de energia mais elevada. Como este estado excitado é instável, o elétron retorna ao estado fundamental, liberando radiação.

Como resultado deste fenômeno, tem-se que um feixe de radiação policromática tem algumas de suas frequências atenuadas ao passar por um meio contendo átomos no estado gasoso. Estas frequências são características de cada elemento e correspondem aos fótons com energia correspondente à diferença de energia entre os estados fundamental e excitado do átomo em questão.

A AAS é um método extremamente seletivo pois as linhas de absorção atômica são muito estreitas e por isso a fonte de radiação consiste em lâmpadas com específicas para os analitos em questão ou para um conjunto pequeno de analitos.

O método de atomização utilizado nas análises aqui apresentadas é a atomização por chama, que consiste em nebulizar uma solução da amostra em um fluxo de combustível e oxidante, e submeter esta mistura à chama.

Dentre os vários métodos de calibração disponíveis para a técnica, foi utilizado o método de calibração externa, com uma curva de calibração que engloba o intervalo de concentração das amostras a analisar a fim de confirmar

experimentalmente a linearidade da resposta do instrumento, uma vez que há um grande número de variáveis não controladas ao longo do processo e frequentemente há curvas de calibração não-lineares.[16, 17]

1.3 A coprecipitação hidrotérmica

Comparados aos métodos *top-down*, a síntese química de nanopartículas oferece resultados muito melhores em termos de tamanho, morfologia e polidispersão.[6, 18-20] Não há, porém, um método que permita escolher o tamanho e a polidispersão das partículas sintetizadas; mas sim diversos métodos que, empiricamente, fornecem cada qual um sistema com suas características específicas.

A maior dificuldade em obter nanopartículas – magnéticas ou não – com tamanho específico e monodispersas vem do fato de os mecanismos envolvidos no crescimento de nanocristais ainda não serem completamente compreendidos [10].

1.3.1 Elaboração das NPs: a coprecipitação hidrotérmica.

A figura 11 ilustra a rota utilizada para a síntese das nanopartículas *core-shell* estudadas neste trabalho.

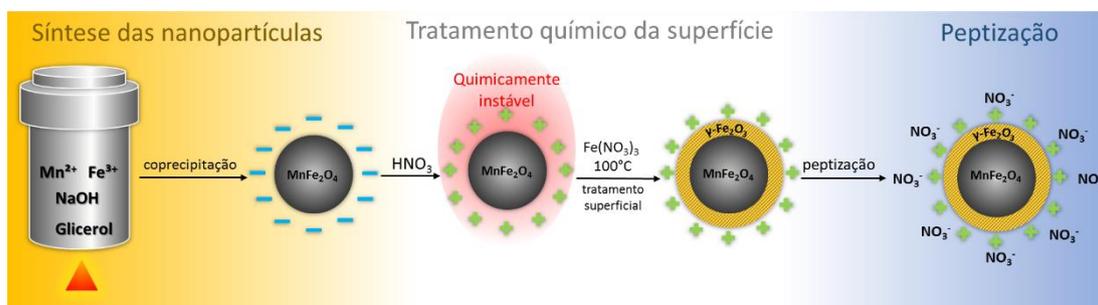
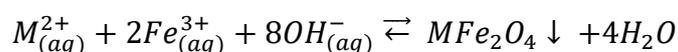


Figura 11 - Etapas da elaboração de FM a partir de NPs de ferrita de manganês com *shell* de maguemita.

A primeira etapa é a coprecipitação a partir das soluções de Mn^{2+} e Fe^{3+} para a formação das nanopartículas em meio básico, em presença de glicerol, sob aquecimento e agitação mecânica, em sistema fechado. A equação que descreve a formação das ferritas é a seguinte ($M = Co$ ou Mn):



O mecanismo para a formação dos primeiros núcleos e seu crescimento foi proposto por R. Aquino *et al* em 2002 [21] a partir do mecanismo de formação de óxidos metálicos em solução, como descrito na figura 12.

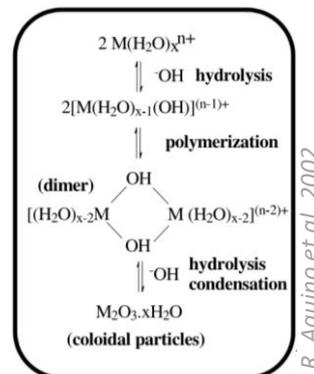


Figura 12 - Mecanismo proposto para nucleação e crescimento cristalinos para ferritas.

É nesta etapa que ocorrem os processos de nucleação e crescimento das nanopartículas. Devido à presença de grandes quantidades de base, as partículas apresentam carga superficial negativa.

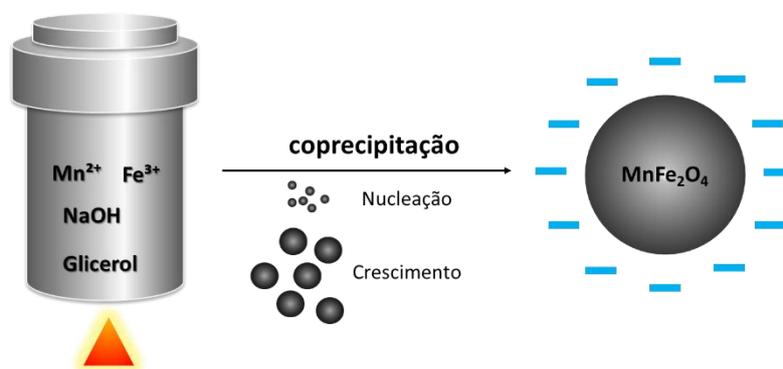


Figura 13 - Primeira etapa: coprecipitação hidrotérmica das NPs em meio poliól.

Após lavagens com água e ácido acético (a fim de remover o glicerol e eventuais excessos de reagente), procede-se ao tratamento com ácido nítrico, que promove a dissolução de eventuais produtos secundários e torna positiva a carga superficial da partícula.

A partir deste ponto já é possível dispersar as nanopartículas em meio coloidal, mas a tendência de dissolução das partículas em meio ácido torna necessário o tratamento hidrotérmico em presença de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, que leva um enriquecimento em ferro na composição da partícula a partir da substituição do metal divalente por Fe trivalente nos sítios tetraédricos mais superficiais. A camada de maguemita (Fe_2O_3) resultante protege a partícula e impede sua dissolução.

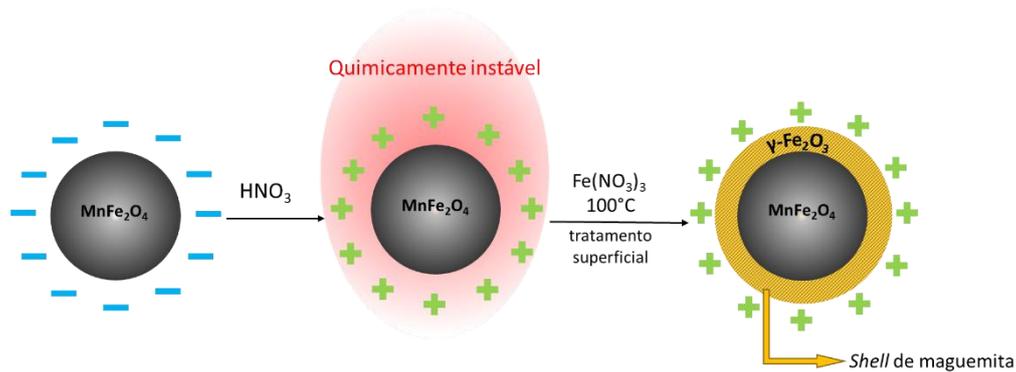


Figura 14 - Etapa 2: tratamento químico da superfície das NPs para formação do *shell*.

1.4 Dispersão das NPs em meio coloidal

A chave para obter as propriedades singulares dos FMs está em evitar a precipitação das nanopartículas. Antes da etapa de dispersão em meio coloidal, o sistema nanopartículas+meio está sujeito à separação de fases (seja por força gravitacional ou magnética). Esta estabilização pode ser feita por meio de repulsão eletrostática (gerando EDL MFs) ou estérica (gerando S MFs). Os FMs sintetizados no presente trabalho são do tipo EDL MF.

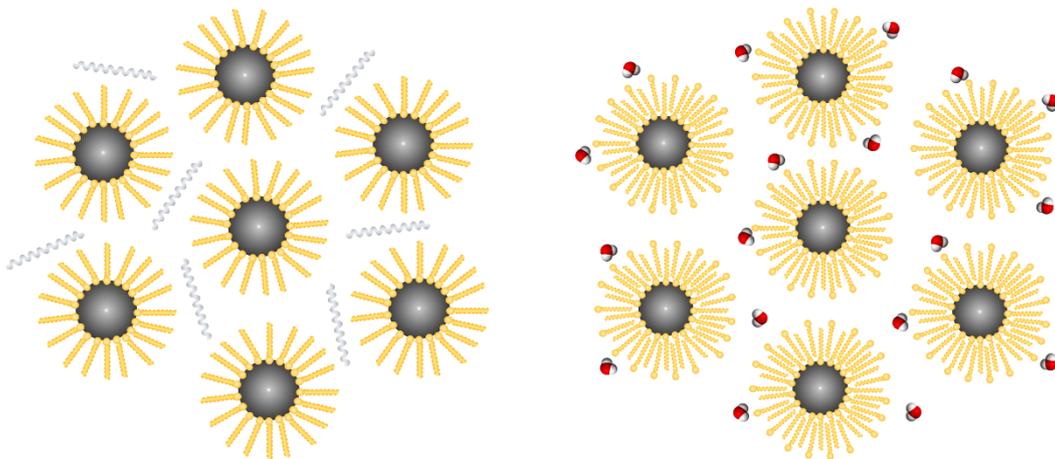


Figura 16 - Representação de S MF em meio apolar e em meio polar (com dupla surfactação).

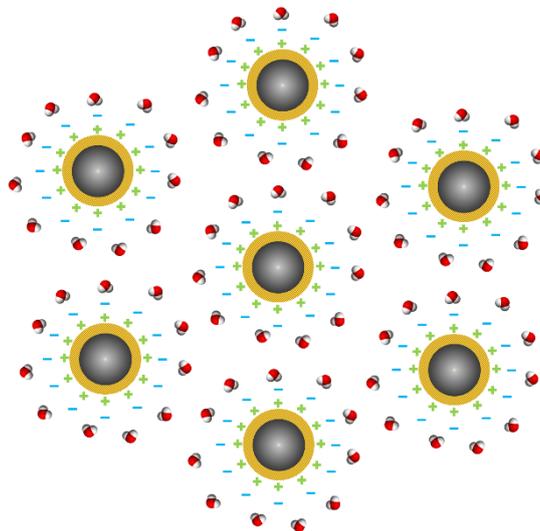


Figura 15 - Representação de EDL MF em meio polar.

1.4.1 Os Fluidos Magnéticos com Dupla Camada Elétrica - EDL MF

Ferrofluidos do tipo EDL MF apresentam estabilização por repulsão eletrostática. O acúmulo de cargas na superfície da partícula causa acúmulo de contra-íons ao seu redor e esta imobilização de cargas dá origem a uma dupla camada elétrica. Este tipo de estabilização coloidal é dependente, portanto, do pH. A alcalinidade ou basicidade do meio define se a carga superficial da partícula será negativa ou positiva, e esta carga pode ser regulada com variações de pH. Foi demonstrado que a superfície das NPs durante variações de pH comporta-se como um sistema ácido-base diprótico.[22]

A lavagem da amostra com acetona feita após o tratamento superficial com nitrato férrico (ao final do tratamento químico da superfície) ajusta a força iônica no seio da solução e a espessura da dupla camada elétrica para atingir o equilíbrio de cargas necessário à peptização da amostra. A repulsão eletrostática resultante, aliada à interação com os dipolos das moléculas de água, é suficiente para evitar a decantação das partículas e estabilizar o coloide.

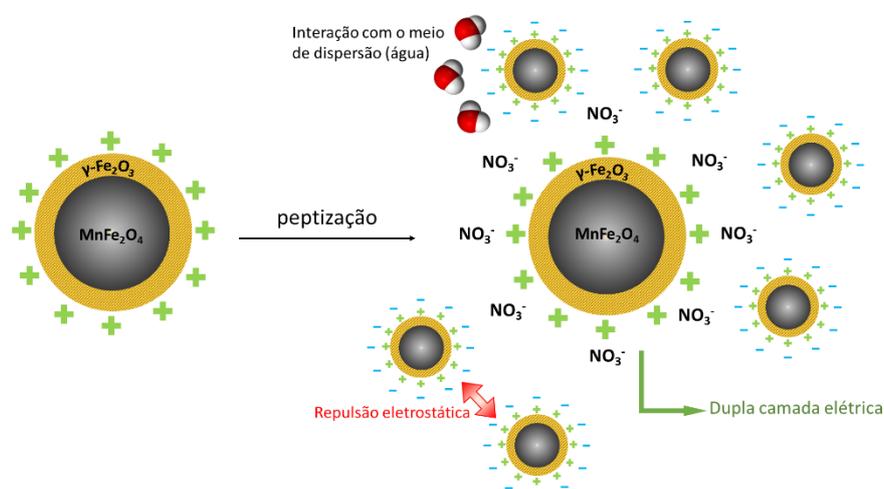


Figura 17 - Etapa 3: peptização das NPs em meio coloidal (polar) e respectivas interações.

A figura 18 abaixo mostra o comportamento de uma mesma amostra de nanopartículas magnéticas submetidas a um campo magnético antes e após sua peptização.



Figura 18 - Aspecto de amostra de MNPs antes e após sua peptização.

Antes da peptização, o sistema submetido a um campo magnético sofre uma rápida decantação. Apenas a fase sólida responde ao campo, enquanto a fase líquida apresenta seu comportamento inalterado em relação à presença ou ausência do campo. Após a peptização, no entanto, a repulsão entre as partículas e sua interação com o meio faz com que não haja precipitação e o sistema passa a apresentar um comportamento único, “híbrido”: apesar de líquido, responde à presença de campo magnético, sendo atraído por este. Esta estabilização das NPs em meio coloidal pode ser feita com base em repulsão eletrostática ou estérica.

1.4.2 Fluidos Magnéticos Surfactados - S MF

As primeiras estabilizações bem-sucedidas de FMs deram-se a partir do efeito de repulsão estérica causado por moléculas de surfactantes aderidas à superfície das nanopartículas, gerando os fluidos magnéticos surfactados (S MF). Ainda hoje a maioria dos métodos de produção de FMs utiliza surfactantes na etapa de síntese das NPs[7] e S FMs são na maioria dos casos a base dos biofluidos magnéticos, de aplicação biotecnológica.[3] A figura 20 mostra uma representação esquemática de MNPs dispersas em meio apolar.

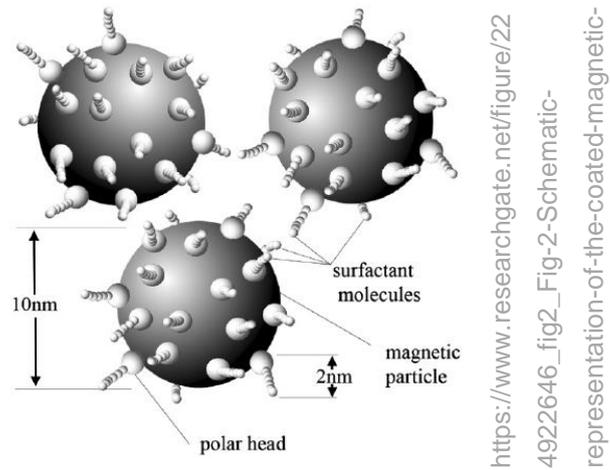


Figura 20 - Representação de MNPs surfactadas dispersas em meio apolar.

Para viabilizar a dispersão das NPs em meio polar é necessário que haja uma dupla surfactação da superfície, como ilustrado abaixo.

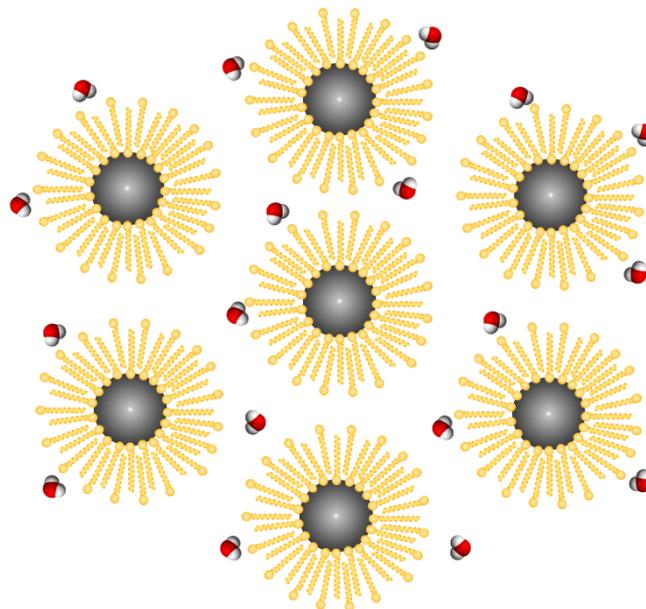


Figura 19 - Representação de MNPs com dupla surfactação dispersas em meio polar.

1.5 Trabalhos de interesse na literatura

Foram destacados adiante trabalhos relevantes para a elaboração do plano de experimentos.

1.5.1 Síntese de NPs em reator de hidrometalurgia

O trabalho de Araújo, E. J. N. (2015),[6] analisa diferentes alternativas para a síntese em reator de hidrometalurgia de nanopartículas de Ferrita de Cobalto, modificando os seguintes parâmetros: temperatura, concentração de base (NaOH), presença de glicerol e presença de ácido cítrico.

Tem-se com os resultados obtidos que a proporção estequiométrica de NaOH mais favorável para a formação da ferrita é 1:2:10,5 em Co:Fe:NaOH, tal qual no método tradicional de coprecipitação (sem uso do reator).

Além disto, ao comparar os ensaios na presença de: base; base + glicerol e base + ácido cítrico, foi verificado que a presença de glicerol – que diminui a velocidade de difusão no sistema ao aumentar a viscosidade do meio – favorece a formação de partículas com tamanho maior do que o citrato – que age como complexante e favorece o processo de nucleação. Apesar de maiores, as partículas obtidas na síntese assistida por glicerol apresentaram melhor aspecto em relação ao grau de aglomeração e à morfologia quando submetidas à microscopia eletrônica.

Cada composição estequiométrica foi submetida às temperaturas reacionais de 150°C, 200°C e 250°C. Para todos eles a temperatura mais favorável foi 250°C, sendo que nas demais temperaturas não havia formação da ferrita de cobalto ou havia formação de diferentes fases (como fases de goetita ou hematita).

Não foram analisadas a influência do tempo reacional (estipulado como 30 minutos cronometrados após o sistema atingir a temperatura desejada) ou da velocidade de agitação mecânica (300 RPM para todos os ensaios realizados).

O processo de síntese em reator de hidrometalurgia apresentou partículas de melhor morfologia e menor polidispersão quando comparado ao método usual de coprecipitação, realizado em sistema aberto.

1.5.2 Síntese de NPs de ferrita de manganês com tamanho controlado

Os resultados obtidos por Tourinho (1988)[19] já indicavam a influência da natureza da base no tamanho das partículas sintetizadas: o diâmetro das partículas obtidas para a ferrita de manganês era sucessivamente maior para a sequência de bases amônia (NH_3), metilamina (CH_3NH_2) e hidróxido de sódio (NaOH) na mesma concentração; com tamanhos de 7,3 nm, 11,0 nm e 16,8 nm, respectivamente.

A respeito da influência da concentração hidroxilônica no diâmetro médio das partículas, R. Aquino (1998)[18] mostrou que para a síntese de ferrita de manganês com pH controlado por tampões de amônia, não há formação da ferrita para valores de pH inferiores a 9 (que geram apenas o óxido de manganês, Mn_2O_3). Para valores de pH entre 9 e 11 há tendência de aumento do diâmetro com o aumento de pH, mas há formação de MnFe_2O_4 e de Mn_2O_3 . Para valores de pH superiores a 11 foi necessário substituir o tampão de amônia pelo tampão de metilamina para evitar a interferência no processo de formação da ferrita. Num panorama, a tendência é a obtenção de partículas maiores para valores mais altos de pH. Para o mesmo pH, o tamanho das partículas obtidas foi tão menor quanto mais significativo o efeito complexante da base, sendo a amônia a com o maior poder complexante (gerando as menores partículas) e o hidróxido de sódio, o menor (gerando as maiores partículas).[21]

1.5.3 Composição do meio reacional x tamanho e polidispersão de NPs

O trabalho de Bastami *et al* (2012) demonstrou o efeito de surfactantes, do tempo e da temperatura sobre tamanho e polidispersão de nanopartículas à base de ferrita de manganês. As condições reacionais variaram entre 4h e 72h para o tempo; 160°C e 200°C para a temperatura e os surfactantes poliméricos utilizados foram polivinilpirrolidona (PVP_{40.000}) e polietilenoglicol (PEG) de baixa (PEG₃₀₀) e de alta (PEG_{10.000}) massa molecular; em autoclave. Foram utilizados precursores orgânicos e inorgânicos para os metais.

Foram obtidas NPs com tamanhos de 180 nm a 330 nm. NPs sintetizadas à mesma temperatura mostraram-se maiores em presença de polímeros de maior massa. Ao longo do tempo, NPs sintetizadas a temperaturas menores tendem a aumentar de tamanho, mas temperaturas maiores levam a um colapso das NPs ao final de longos períodos de tempo, e as partículas quebram. A presença de esferas ocas aumenta em maiores temperaturas, sendo particularmente notável em presença de PVP. NPs formadas a partir de precursores inorgânicos apresentaram maior tamanho médio, melhor estrutura cristalina e menor polidispersão do que as NPs geradas a partir de precursor orgânico para o Mn. Os resultados indicaram que o mecanismo de crescimento para a ferrita de manganês inicia-se com a agregação de pequenos núcleos e após certo período de tempo predomina o envelhecimento de Ostwald. Nota-se também o efeito estérico do surfactante na diminuição do tamanho médio das NPs.[23]

Um método bastante promissor para o controle do tamanho e da polidispersão de NPs é a síntese polioli[24, 25], em que a presença de moléculas como etilenoglicol ou glicerol, por exemplo, atua no sentido de aumentar a viscosidade do meio reacional e interagir com os primeiros núcleos viáveis das NPs, mantendo-as relativamente afastadas e favorecendo o processo de nucleação cristalina em detrimento de seu crescimento, o que leva o sistema a apresentar partículas menores e com uma distribuição de tamanho

consideravelmente mais estreita do que sob as mesmas condições sem a presença do poliol.[6]

O trabalho de Freire *et al* (2014) estudou o efeito da concentração de poliol no durante a síntese de ferritas mistas de zinco e manganês. A concentração de etilenoglicol foi variada de 0% a 100% em incrementos de 20%. As NPs foram sintetizadas a 250°C por 30 minutos em autoclave. As soluções de diferentes concentrações de etilenoglicol foram utilizadas para preparar as soluções dos precursores. Os resultados mostram que há uma tendência pronunciada de que o tamanho médio das NPs diminua com o aumento da concentração de etilenoglicol, particularmente a partir de 40%. Todas as NPs obtidas apresentaram tamanho abaixo de 13 nm. A figura 21 descreve o tamanho médio das NPs em função da concentração de etilenoglicol.[26]

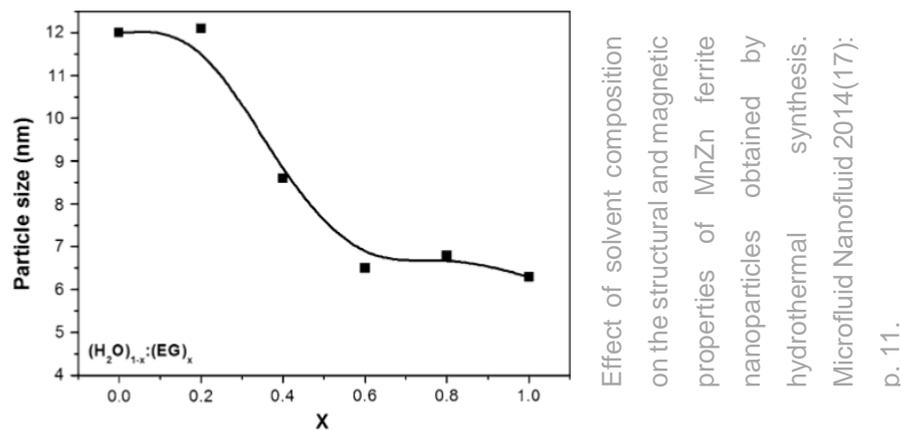


Figura 21 - Resultados obtidos por Freire *et al* em diferentes concentrações de etilenoglicol.

Sabe-se que em ferritas mistas de Zn e Mn, o aumento do teor de Zn promove uma diminuição do diâmetro médio das nanopartículas,[27] de modo que se espera, para condições análogas, que ferritas de manganês apresentem tamanho médio maior do que ferritas mistas Zn-Mn.

2. OBJETIVOS

Os principais objetivos do presente trabalho são:

1. Avaliar e estabelecer um método para a síntese de nanopartículas de $\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em reator de hidrometalurgia;
2. Realizar a dispersão das partículas elaboradas em meio aquoso (elaboração de nanocoloide magnético);
3. Quantificar o diâmetro médio das partículas e sua polidispersão;
4. Verificar a presença de shell de maguemita após o enriquecimento da superfície em ferro;
5. Estudar o efeito do tempo e da temperatura sobre o diâmetro médio das partículas e sua polidispersão.

Ao longo do trabalho são feitos também alguns ensaios secundários visando os seguintes objetivos:

6. Comparar o comportamento das nanopartículas com núcleos de ferrita de manganês e ferrita de cobalto sob as mesmas condições;
7. Avaliar dois diferentes métodos de análise das eletromicrografias de transmissão;
8. Avaliar os efeitos do tempo e da temperatura na morfologia das partículas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Visando o objetivo principal de obter FMs à base de nanopartículas de tamanho selecionado e de baixa polidispersão; as sínteses foram divididas em dois grupos de três amostras cada um, com objetivos específicos:

1. Uma amostra de ferrita de cobalto, duas de ferrita de manganês:
 - a. Verificar a viabilidade da elaboração de um FM a partir das NPs de ferrita de cobalto sintetizadas;
 - b. Verificar a viabilidade da elaboração de NPs de ferrita de manganês sob condições análogas às da ferrita de cobalto (e posterior dispersão em meio coloidal);
 - c. Analisar diferenças e semelhanças as NPs de ferrita de manganês e as de ferrita de cobalto;
 - d. Investigar a influência da variação de temperatura sobre o tamanho e a polidispersão das NPs de ferrita de manganês.
2. Três amostras de ferrita de manganês:
 - a. Investigar a influência da variação do tempo reacional sobre o tamanho e a polidispersão das NPs;
 - b. Verificar o impacto de uma das etapas da elaboração do FM (tratamento com ácido nítrico) sobre a composição da amostra.

Para todas as amostras foram executadas as seguintes etapas:

1. Elaboração das NPs;
2. Dispersão das NPs em meio coloidal;
3. Caracterização do FM:
 - a. DRX;
 - b. TEM;
 - c. EDS;
 - d. HR TEM;
 - e. Dicromatometria;
 - f. AAS.

3.1 Aparatos utilizados nos experimentos

Todas as soluções estequiometricamente relevantes para os experimentos foram preparadas em balão volumétrico, a partir de volume medido em micropipeta da marca Kasvi ou proveta graduada, a depender do volume inicial necessário. As soluções para lavagem, saturadas ou utilizadas em excesso foram preparadas a partir de proveta graduada.

Os reagentes sólidos foram pesados em balança analítica Metler-Toledo modelo PB303 ou balança semi-analítica Metler-Toledo modelo PB3002 Delta Range. Quando necessário aquecimento e/ou agitação mecânica em sistema aberto, foi utilizada chapa de aquecimento com agitador magnético Quimis, modelo Q261.

As NPs foram sintetizadas em reator de bancada Parr modelo 4843.



Figura 22 - Reator utilizado nas sínteses deste trabalho. Em destaque, seus principais componentes.

As verificações de pH das amostras foram feitas em pHmetro Metrohm modelo 744.

As análises de DRX foram feitas em difratômetro de pó Bruker, modelo D8 Focus, de propriedade da Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de Brasília (CAIQ).



Figura 23 - Difratômetro de raios X em que foram realizadas as análises deste trabalho.

As análises de TEM, HR TEM e EDS foram realizadas em equipamento da marca Jeol, modelo JEM 2100, de propriedade do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da Universidade Federal de Goiás (LabMic). No destaque, o local de inserção das amostras.

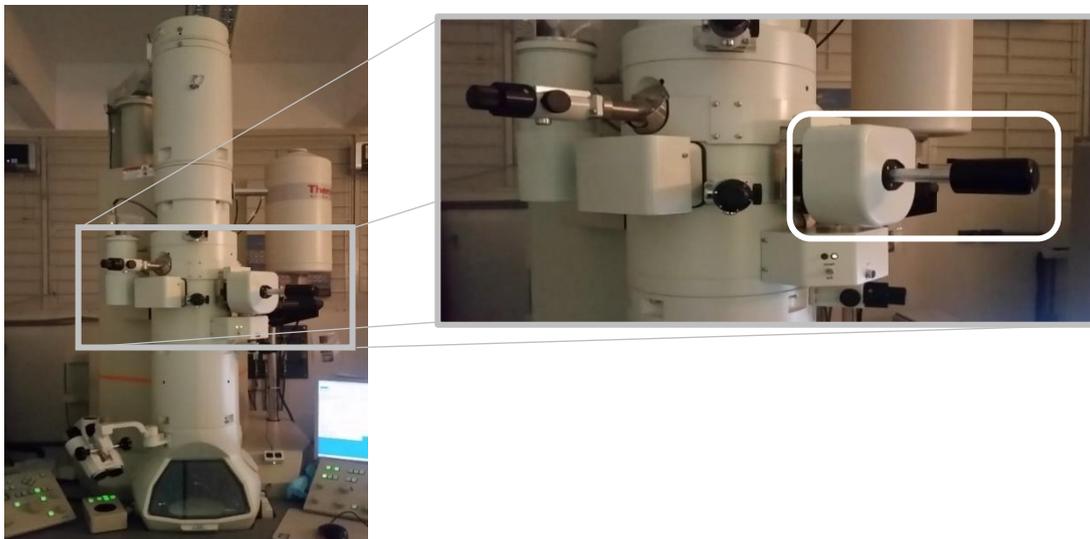


Figura 24 - Microscópio eletrônico de transmissão em que foram realizadas as análises de TEM, HR TEM e EDS deste trabalho. Em destaque, o local de inserção das amostras.

As análises por AAS foram feitas em espectrômetro Thermo Scientific modelo Solaar S Series AA de propriedade do Grupo de Fluidos Complexos (GFC – UnB), com lâmpada de cátodo oco multielementar, e de acordo com os protocolos específicos para determinação de Fe em presença de

Mn, Mn em presença de Fe, Fe em presença de Co e Co em presença de Fe. As curvas de calibração foram feitas com cinco pontos.



Figura 25 - Modelo do espectrômetro utilizado para as análises de AAS.

Todos os equipamentos foram calibrados e operados pelo técnico responsável, ou de acordo com as instruções fornecidas pelo fabricante.

3.2 Reagentes e soluções

A água utilizada para a realização dos experimentos e preparo das soluções, mesmo quando não especificado, é água tipo 1, purificada por equipamento da marca Elga, modelo PureLab Option-Q.

	Fórmula	Marca	Teor (%)
Cloreto de manganês tetra hidratado	MnCl ₂ .4H ₂ O	Vetec	98
Dicromato de potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	Vetec	99
Hidróxido de sódio	NaOH	Dinâmica	97
Nitrato de cobalto hexa hidratado	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Dinâmica	98
Nitrato férrico nona hidratado	Fe(NO ₃) ₃	Vetec	98-101
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	Vetec	99,7
Ácido nítrico	HNO ₃	Vetec	65
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	95-97
Etanol	C ₂ H ₆ O	Vetec	99,5
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	Vetec	99,5

Tabela 1 - Relação de reagentes utilizados ao longo do trabalho.

A tabela 1 discrimina os reagentes utilizados no decorrer dos experimentos, sua marca e o teor constante dos rótulos. Os reagentes a que se refere como “concentrado” adiante foram utilizados sem diluição prévia, conforme disponibilizados comercialmente.

3.3 Protocolos padrão e variáveis do sistema

O controle do tamanho das partículas e sua polidispersão é feito por meio do controle de parâmetros que influenciam nos processos de nucleação e de crescimento cristalino. As partículas de interesse para o presente trabalho são pequenas e de baixa polidispersão e para conseguir tais resultados, deve-se favorecer ao máximo a rápida nucleação das partículas em detrimento dos processos de crescimento cristalino, que além de aumentar o diâmetro médio das NPs obtidas, levam a um aumento na polidispersão do sistema.

No sistema em estudo, os fatores que interferem nos processos de nucleação e crescimento cristalino são:

- ◆ Concentração dos reagentes;
- ◆ pH do meio;
- ◆ Velocidade de agitação;
- ◆ Pressão;
- ◆ Temperatura;
- ◆ Tempo reacional;
- ◆ Viscosidade do meio;
- ◆ Presença de agentes quelantes (ou que analogamente interajam com as NPs de modo a limitar interações favoráveis ao crescimento cristalino por meio de impedimento estérico).

Os fatores analisados no presente trabalho são a temperatura e o tempo de reação para a síntese das NPs. Para o estudo do impacto destes fatores sobre o resultado final da síntese das nanopartículas em termos de tamanho médio e polidispersão, foi adotado um protocolo padrão para todos os

conjuntos de sínteses, a partir do qual foram aplicadas as variações desejadas de parâmetros.

O protocolo padrão foi estabelecido de acordo com o que se segue:

3.3.1 Etapa 1: síntese das nanopartículas

Reagentes:

	Concentração (mol/L)	Volume (mL)
Co(NO₃)₂	2	20
Fe(NO₃)₃	2	40
NaOH	2	210
Glicerol	-	210
		V_T = 480

Tabela 2 - Relação de reagentes utilizados nesta etapa dos experimentos. V_T representa o volume total de líquido envolvido na reação

Procedimentos:

- ◆ Adição a frio e sob agitação de 20 mL da solução 2 mol/L do metal divalente a ser utilizado a 40 mL de Fe(NO₃)₃ 2 mol/L.
- ◆ Adição rápida e sob agitação de 210 mL de NaOH 2 mol/L.
- ◆ Adição sob agitação de 210 mL de glicerol

Após a adição do glicerol inicia-se a etapa a quente da reação. O reator é configurado para aquecimento em modo rápido até próximo da temperatura desejada e depois permanece em modo de aquecimento lento. As temperaturas exatas serão detalhadas para cada experimento individualmente. A hélice de agitação do reator foi mantida na velocidade de 300 RPM para todos os experimentos.

- ◆ O tempo de reação estipulado para cada experimento é cronometrado a partir do momento em que o sistema atinge a temperatura desejada.
- ◆ Ao final do tempo de reação o aquecimento é desligado e o copo do reator é exposto para que esfrie e diminua a pressão interna antes de ser aberto.

- ◆ O conteúdo do reator é vertido para um béquer de 1 L posicionado sobre um imã para que esfrie e decante.
- ◆ O sobrenadante é sugado e o precipitado passa por lavagens com água purificada tipo 1 e com solução de ácido acético em água a 10% (v/v) até que o sobrenadante esteja incolor e o precipitado, livre de aglomerados ou outro sinal da presença de glicerol.



Figura 26 - Aparência do sobrenadante antes e após as lavagens com água e ácido acético.

3.3.2 Etapa 2: Preparo do ferrofluido

Reagentes:

	Concentração (mol/L)	Volume (mL)
Fe(NO₃)₃	0,5	≈200
HNO₃	2	≈200
Acetona	(concentrada)	≈300
Água	-	≈25

Tabela 3 - Relação dos reagentes utilizados nesta etapa do experimento.

Procedimentos:

- ◆ Ao precipitado preparado anteriormente deve-se adicionar a solução de HNO₃ 2 mol/L com o mínimo de agitação possível até um volume que seja suficiente para cobrir o volume deste precipitado, ainda com o béquer posicionado sobre o imã. O sistema deve permanecer em repouso por 12h.

- ◆ Após as 12h deve-se retirar o sobrenadante e adicionar a solução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,5 mol/L o suficiente para cobrir o volume de precipitado. Com o béquer semifechado por um vidro e relógio, deve-se submeter a amostra a aquecimento e



Figura 27 - Montagem experimental para o tratamento superficial com nitrato férrico.

agitação magnética. Devem ser marcados 30 minutos a partir da ebulição da amostra. Após este tempo, retira-se a amostra do aquecimento e, após resfriada, suga-se o sobrenadante.

- ◆ Submeter o precipitado a lavagens com acetona até que esta não haja mais coloração no sobrenadante, o que acontece em aproximadamente 2 a 3 lavagens, de 100 a 200 mL cada. Feito isto, deve-se retirar todo o sobrenadante.

- ◆ Sob agitação magnética, procede-se à adição de pequenas quantidades de água purificada pelas paredes do béquer (aproximadamente 5 mL) até ser observada mudança de comportamento da amostra. Caso após a obtenção de um aspecto macroscópico homogêneo ainda haja presença de corpo de fundo, deve-se adicionar água (até aproximadamente 15 mL).



Figura 28 - Efeito da adição de água na aparência e comportamento da amostra.

- ◆ Verificar o pH e ajustar com solução de NaOH caso necessário (desejável que seja próximo de 2,5).
- ◆ Para remover a acetona ainda presente na amostra, pode-se submetê-la a um leve aquecimento com um secador de ar quente.
- ◆ Após a remoção da acetona, a amostra está pronta para armazenamento e para preparo para as análises posteriores.



Figura 29 - Amostra finalizada, submetida a campo magnético.

3.3.3 Parâmetros adotados para cada experimento

3.3.3.1 Primeiro conjunto de experimentos

O primeiro conjunto de experimentos deu origem a três amostras, a partir de parâmetros específicos para atingir os seguintes objetivos:

- ◆ Elaborar nanopartículas de ferrita de cobalto em condições descritas na literatura; acrescentar ao processo a etapa de dispersão em meio coloidal.
- ◆ Elaborar nanopartículas de ferrita de manganês em condições análogas às condições para a ferrita de cobalto; verificar a viabilidade do método e dispersar as partículas sintetizadas em meio coloidal.
- ◆ Analisar a influência da temperatura sobre o diâmetro médio das partículas e sua polidispersão.
- ◆ A partir dos resultados obtidos, planejar os próximos experimentos.

A tabela 4 a seguir relaciona os parâmetros utilizados para os três primeiros experimentos aos nomes das amostras a que deram origem. O tempo de reação é contabilizado entre o momento que o sistema atinge a temperatura estipulada e o momento em que o aquecimento é desligado. A temperatura de desaceleração é a temperatura em que se troca o modo de aquecimento de rápido para lento, escolhida de modo a aproximar o máximo possível o tempo de rampa (tempo que o sistema leva para atingir a temperatura-alvo). Tempo total é a soma entre o tempo de rampa e o tempo de reação. Não foi analisado o tempo de resfriamento do sistema. A pressão atingida é a pressão (autógena) do sistema verificada durante a temperatura-alvo.

	Co1	Mn1	Mn2
Temperatura (°C)	250	200	250
Tempo de reação (min)	30	30	30
Temp. desaceleração (°C)	200	180	230
Tempo de rampa (min)	85	34	65
Tempo total (min)	115	64	95
Pressão atingida (PSI)	446	180	438

Tabela 4 - Temperatura e tempo utilizados para cada amostra do primeiro conjunto de experimentos, mais parâmetros resultantes para cada reação.

3.3.3.2 Segundo conjunto de experimentos

A partir dos resultados obtidos anteriormente, os parâmetros para o segundo conjunto de experimentos foram determinados a fim de analisar:

- ◆ A influência do tempo reacional sobre o tamanho médio e a polidispersão das nanopartículas.
- ◆ As características das nanopartículas ao longo das etapas de síntese.

Para a obtenção de dados relativa ao segundo objetivo foram coletadas alíquotas das amostras em dois momentos adicionais: logo que a mistura reacional foi retirada do reator (as amostras relativas a este estágio receberam a marcação “R” – rejeito – após seu nome) e após as lavagens com água com ácido acético, logo antes do tratamento superficial com nitrato férrico (as amostras relativas a este estágio receberam a marcação “P” – partículas – após seu nome). Estas alíquotas foram submetidas à análise por DRX.

	Mn3	Mn4	Mn5
Temperatura (°C)	200	200	250
Tempo de reação (min)	60	90	240
Temp. desaceleração (°C)	185	180	180
Tempo de rampa (min)	29	33	34
Tempo total (min)	89	123	274
Pressão atingida (PSI)	198	201	205

Tabela 5 - Temperatura e tempo utilizados para cada amostra do segundo conjunto de experimentos, mais parâmetros resultantes para cada reação.

3.3.4 Preparo das amostras para caracterização

Constam adiante as diretrizes seguidas no preparo das amostras para as técnicas de caracterização utilizadas. Os procedimentos foram os mesmos para os dois conjuntos de experimentos, exceto quando enunciado em contrário.

3.3.4.1 DRX

De cada amostra a ser submetida à técnica de DRX é coletada uma alíquota de aproximadamente 5 mL, que é seca em estufa a aproximadamente 110°C e macerada até que atinja a textura de um pó muito fino, e acondicionada em porta amostras compatível com o equipamento.

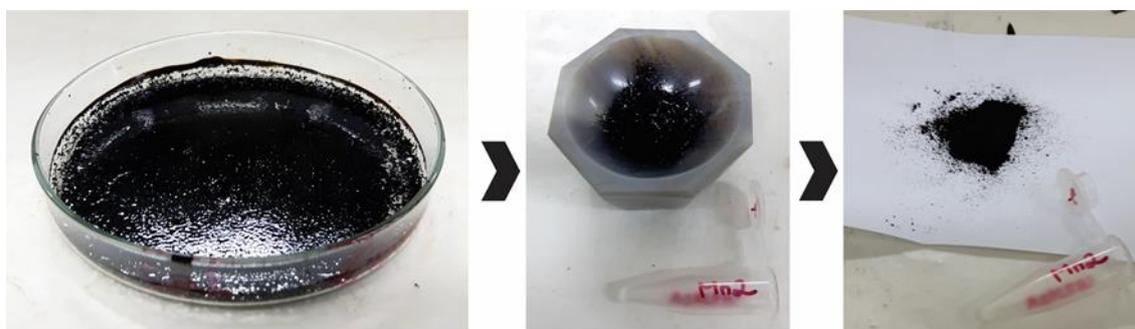


Figura 30 - Aspecto da amostra ao longo do preparo para análise por DRX.

3.3.4.2 TEM, HR TEM e EDS

Os três tipos de análises são realizados no mesmo equipamento, requerendo apenas um preparo de amostra. Para cada amostra é feita uma diluição qualitativa: uma pequena quantidade da amostra é diluída até que a coloração da solução resultante seja quase imperceptível. As amostras do primeiro conjunto de experimentos foram diluídas em água e as do segundo, em etanol.

As amostras foram submetidas a banho ultrassônico por 20 minutos para garantir a homogeneidade e evitar a presença de aglomerados. Aplicou-se quantidade suficiente da amostra para saturar o porta amostras. Após secar à temperatura ambiente, repetiu-se a aplicação.

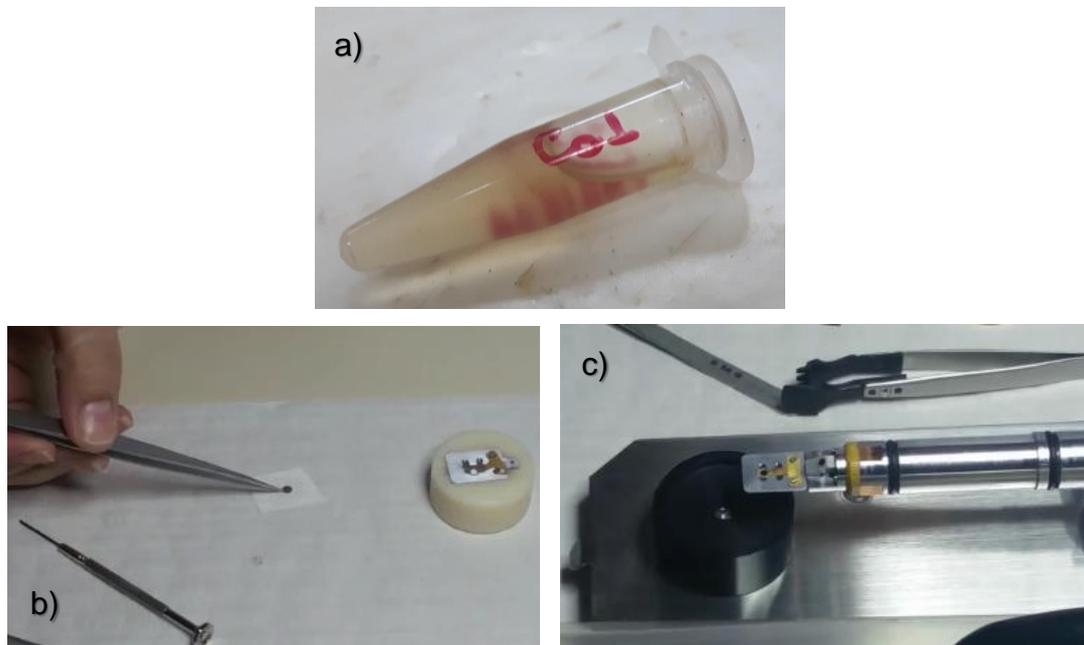


Figura 31 - a) Aspecto da solução preparada para análise por TEM (HR TEM e EDS); b) Porta amostras; c) Suporte para inserção da amostra no equipamento.

3.3.4.3 Dicromatometria

As amostras sintetizadas foram preparadas para a determinação titulométrica de ferro segundo o protocolo a seguir (em triplicata).

	Concentração (mol/L)	Volume (mL)
K₂Cr₂O₇ (dicromato de potássio)	0,02	100
SnCl₂*	0,4	100
HgCl₂	(saturada)	20
HPO₄	(concentrado)	5
H₂SO₄	(concentrado)	2
C₁₂H₁₁N (difenilamina, indicador)		(5 gotas)

Tabela 6 - Reagentes utilizados para a dicromatometria.

* A solução de SnCl₂ deve ser preparada no dia em que o experimento será realizado.

- ◆ Pipetar 100 µL de amostra para um erlenmeyer pequeno;
- ◆ Adicionar 10 mL de ácido clorídrico;
- ◆ Submeter a aquecimento até que se inicie a fervura;
- ◆ Adicionar 20 mL de água;
- ◆ Adicionar, sob agitação, gota a gota a solução de SnCl₂ até que a cor da solução (que no momento encontra-se verde para amostras contendo cobalto e amarela para amostras contendo manganês) desapareça, adicionar 2 gotas em excesso;
- ◆ Resfriar a solução em água corrente;
- ◆ Adicionar sob agitação 10 mL da solução de cloreto de prata (observar a formação de precipitado branco/prateado);
- ◆ Adicionar sob agitação 5 mL de HPO₄ e depois, 2 mL de H₂SO₄;
- ◆ Adicionar 5 gotas da solução de indicador;
- ◆ Titular com a solução de dicromato até observar a viragem de verde para violeta (com 1 gota de excesso).

3.3.4.4 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)

A partir de soluções padrão certificadas de Fe, Co e Mn, foram elaborados os padrões de concentração para a obtenção das respectivas curvas de calibração, com cinco pontos cada uma. As soluções estoque foram diluídas em HNO₃ 2% (v/v).

Com base nos resultados obtidos pela dicromatometria foram calculadas as faixas esperadas de concentração de Fe³⁺ para cada amostra. A partir destes resultados esperados, foi calculado o fator de diluição adequado para que as concentrações dos metais a quantificar coincidissem com o intervalo abrangido pela curva de calibração dos respectivos elementos.

Dada a grande diferença entre a concentração das amostras (determinada por dicromatometria) e a concentração adequada à curva de calibração, foi feita uma pré-diluição a fim de minimizar erros advindos da pipetagem de volumes muito pequenos (da ordem de 2 µL). A figura abaixo mostra as soluções obtidas (os frascos com coloração visível são os de concentração intermediária).



Figura 32 - Aspecto das soluções preparadas para análise por AAS. As amostras com coloração visível são a diluição prévia de cada amostra, com concentração mais elevada. As soluções incolores são as amostras injetadas no equipamento.

O volume a ser pipetado de cada amostra original para a pré-diluição foi acondicionado num béquer pequeno, acrescido de 10 mL de ácido clorídrico concentrado e levado à fervura até que apresentasse a coloração esperada (verde para amostras contendo cobalto e amarelo para amostras

contendo manganês). Após resfriadas, as soluções foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL e diluídas em ácido nítrico a 2% (v/v).

De cada solução de concentração intermediária foi retirado o volume calculado anteriormente, diluído para 50 mL em ácido nítrico a 2% (v/v).

Para a análise foram utilizados os métodos existentes na biblioteca do *software* do equipamento: determinação de Co em presença de Fe, determinação de Fe em presença de Co, determinação de Mn em presença de Fe e determinação de Fe em presença de Mn. As raias usadas para cada metal foram 372,0 nm para o ferro, 240,7 para o cobalto e 279,5 nm para o manganês, de modo a evitar efeitos de interferência. A cada troca de método faz-se necessária uma nova calibração.

3.4 Comparação de dois métodos para aquisição do diâmetro das partículas (TEM)

A análise das imagens obtidas por TEM fornece informações acerca de tamanho, morfologia e polidispersão das partículas. No que tange à análise do tamanho de partículas há diversas maneiras de relacionar a partícula em questão a uma única dimensão – seu diâmetro equivalente – para viabilizar seu estudo. A escolha de um método específico de obtenção deste diâmetro equivalente depende do objetivo da análise e do método de obtenção das medidas das partículas.

Na tabela 8, a seguir, constam diferentes diâmetros utilizados em análise de partículas, bem como suas definições e, caso se aplique, sua equação.[28]

Símbolo	Nome	Definição	Equação
d_v	Diâmetro volumétrico	Diâmetro de uma esfera que tem o mesmo volume da partícula	$V = \frac{\pi}{6} d_v^3$
d_s	Diâmetro superficial	Diâmetro de uma esfera que tem a mesma área superficial da partícula	$S = \pi d_s^2$
d_{sv}	Diâmetro volumétrico superficial	Diâmetro de uma esfera que tem a mesma relação de área superficial por volume que a partícula	$d_{sv} = \frac{d_v^3}{d_s^2} = \frac{6V}{S}$
d_d	Diâmetro de arraste	Diâmetro de uma esfera que tem a mesma força de arraste que a partícula, no mesmo fluido e na mesma velocidade relativa	$F_D = C_D \rho_f \frac{v^2}{2} A$
d_f	Diâmetro de queda livre	Diâmetro de uma esfera que tem a mesma densidade e velocidade terminal que a partícula, no mesmo fluido	
d_{st}	Diâmetro de Stokes	Diâmetro de queda da partícula na região de fluxo laminar ($Re < 0,2$)	$d_{st}^2 = \frac{d_v^3}{d_a}$
d_a	Diâmetro da área projetada	Diâmetro de um círculo que tem a mesma área projetada da partícula em uma posição estável	$A = \frac{\pi}{4} d_a^2$
d_p	Diâmetro da área projetada	Diâmetro de um círculo que tem a mesma área projetada da partícula em uma posição randômica	Valor médio para todas as posições
d_c	Diâmetro perimétrico	Diâmetro de um círculo que tem o mesmo perímetro que o projetado da partícula	
d_A	Diâmetro de peneiramento	Largura da mínima abertura através da qual a partícula pode passar	
d_F	Diâmetro Feret	Distância média entre pares de retas paralelas tangentes ao contorno projetado da partícula	
d_M	Diâmetro de Martin	A média do comprimento das cordas do contorno projetado da partícula	
d_R	Diâmetro <i>unrolled</i>	A média dos comprimentos das cordas que passam pelo centro de gravidade da partícula	

Particle size measurement. Terence Allen, Powder Technology Series, Chapman & Hall, 1990, pg. 125-126

Tabela 7 - Relação de diferentes tipos de diâmetro equivalente utilizados em análise de tamanho de partículas

Os dados a respeito da forma das partículas para o presente estudo foram obtidos a partir de imagens de TEM, e fornecem informações bidimensionais a respeito das partículas, a partir da projeção de sua forma em uma posição instantânea. O objetivo principal do estudo é comparar os diâmetros médios obtidos segundo diversos protocolos, de sorte que não será necessário realizar nenhuma operação que dependa do/interfira no tamanho medido.

Tem-se então que há algumas opções para a obtenção do diâmetro equivalente das partículas a partir das imagens de TEM e, dentre estas, serão brevemente avaliadas duas maneiras de medição.

Para esta análise prévia foram analisadas de duas a três imagens de cada uma das primeiras amostras sintetizadas (Co1, Mn1 e Mn2) por meio do *software* de análise de imagens ImageJ versão 1.41o. As partículas de cada imagem foram enumeradas de modo a garantir que fossem contadas as mesmas unidades para os dois métodos.

A respeito dos dados obtidos foram comparados: o diâmetro médio das partículas (e seu acordo com o diâmetro previsto por análises de DRX), sua polidispersão e o fator de ajuste R^2 relativo à função Log-Normal de distribuição dos tamanhos

3.4.1 Média dos diâmetros

O primeiro método é empírico, usualmente adotado pelo Grupo de Fluidos Complexos (GFC-UnB), e consiste em, utilizando a ferramenta “seleção de linha reta”, coletar cinco medidas de diâmetro de cada partícula em ângulos distintos e tomar a média destas cinco medições como o diâmetro da partícula em questão.

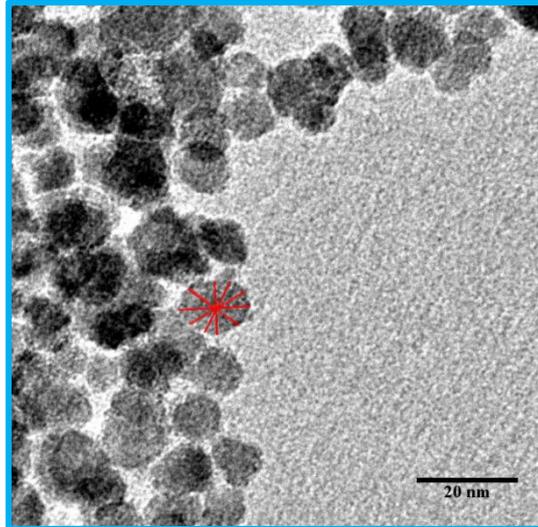


Figura 33 - Demonstração de medidas de diâmetro da partícula em 5 diferentes ângulos (amostra Mn₂).

3.4.2 Diâmetro equivalente em área projetada

Para o segundo método, com a ferramenta “seleção de polígonos” é desenhado manualmente o contorno da partícula, a partir do qual o *software* fornece o valor de sua área, perímetro e circularidade. O diâmetro equivalente em área, ou diâmetro equivalente circular, é calculado a partir desta área obtida, segundo a expressão

$$d_a = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Em que d_a é o diâmetro da esfera que ocupa a mesma área da partícula e A é a área da partícula.[12, 13, 28]

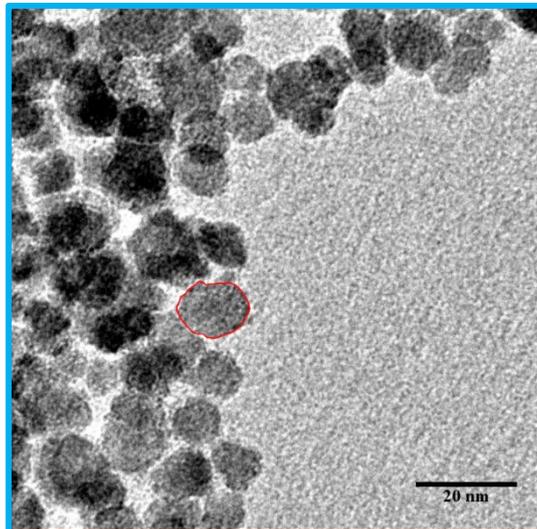


Figura 34 - Demonstração de medida do perímetro da partícula (amostra Mn2).

Este método oferece em relação ao anterior uma informação adicional sobre morfologia das partículas: sua circularidade[13]. É um parâmetro que parte do princípio de que a menor proporção possível entre a área a o perímetro de uma forma geométrica é a presente no círculo; e é calculada a partir da razão entre esta proporção para a forma analisada e um círculo, segundo a expressão

$$c = \sqrt{\frac{4\pi A}{P^2}}$$

Em que A é a área da partícula e P , seu perímetro. A circularidade depende, portanto, sobre a forma e a regularidade da borda das partículas: quanto mais próxima for de 1, mais circular é a partícula.

A figura 35 ilustra a circularidade obtida para formas geométricas simples, medidas a partir do mesmo método descrito para a análise das partículas.

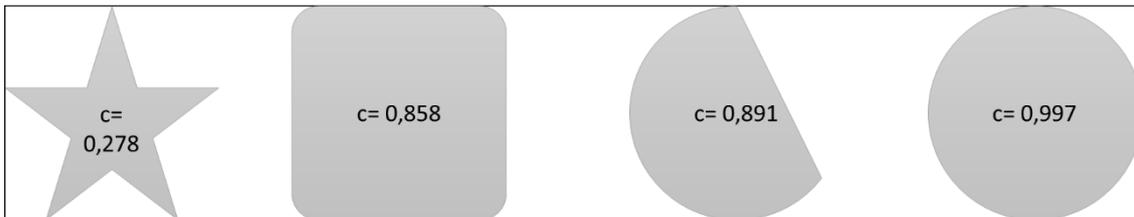


Figura 35 - Demonstração dos valores de circularidade obtidos para formas geométricas simples.

O valor de 0,997 obtido para a medição de um círculo perfeito (cuja circularidade esperada é 1,000) demonstra que as alterações causadas pela medição manual das partículas são pequenas. O esperado é que a circularidade das partículas sintetizadas no presente trabalho apresente-se sempre acima de 0,900; já que a expectativa é de que as partículas sejam aproximadamente esféricas.

A norma ISO 9276-6 de 2008 determina que apenas a informação de tamanho de um sistema de partículas não é suficiente para descrever suas propriedades, e deve vir acompanhada de informações adicionais acerca da morfologia das partículas.[29] A informação sobre a circularidade das partículas deve, portanto, auxiliar na descrição dos presentes sistemas e suas propriedades em estudos futuros.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos preliminares

As imagens e dados apresentados a seguir (fig. 36-39) são o resultado das medidas preliminares de parte das amostras obtidas no primeiro conjunto de experimentos, com o propósito de determinar o melhor método de análise das imagens obtidas por TEM.

Foram medidas as partículas com limites claramente definidos de duas a três imagens de TEM para cada amostra. A quantidade de partículas medidas por amostra para esta análise prévia varia, portanto, em função da qualidade das imagens obtidas.

Para a amostra Co1 verifica-se que o método do diâmetro equivalente forneceu um tamanho médio das partículas ligeiramente maior do que o da média dos diâmetros. Resultou também numa polidispersão

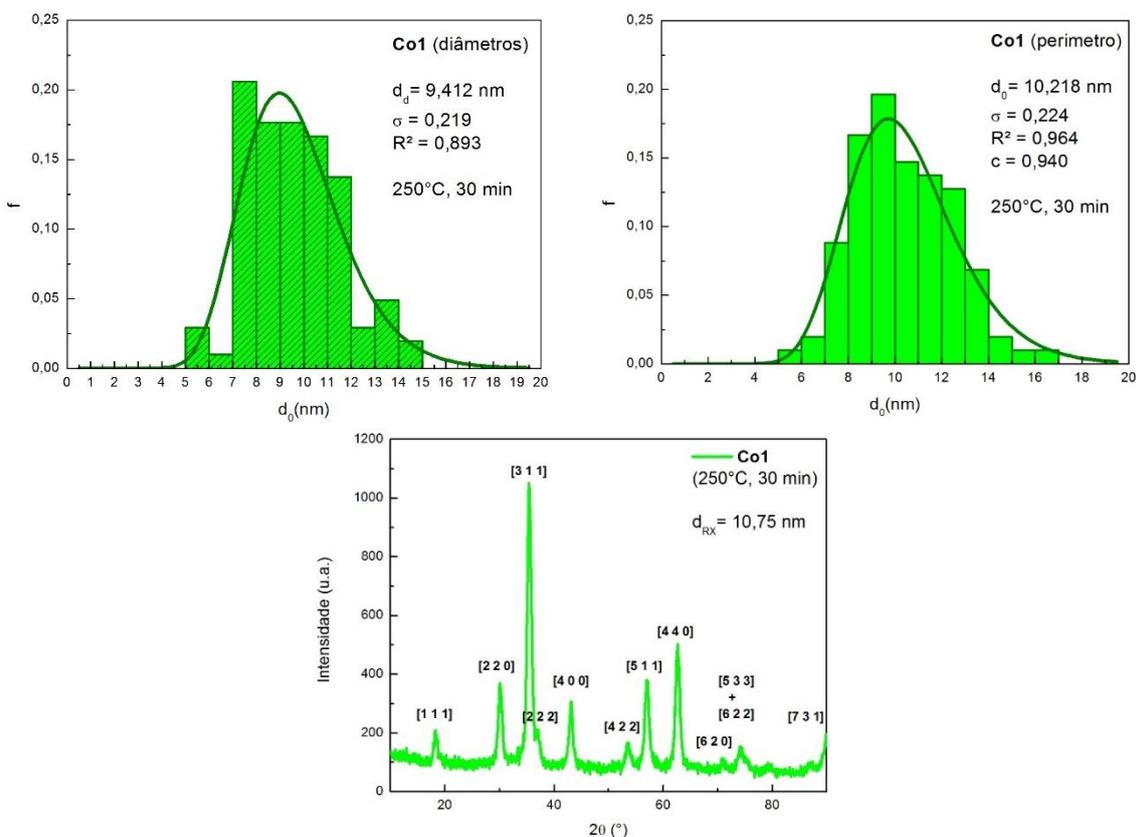


Figura 36 - Comparação entre os resultados dos dois métodos de análise das imagens de TEM e o diâmetro médio obtido por DRX para a amostra Co1.

semelhante à gerada pelo método alternativo, mas apresentou um coeficiente de correlação maior.

Para a amostra Mn1, o tamanho médio das partículas e sua polidispersão foram maiores quando calculados a partir do método do diâmetro equivalente. O coeficiente de correlação da média dos diâmetros foi ligeiramente maior.

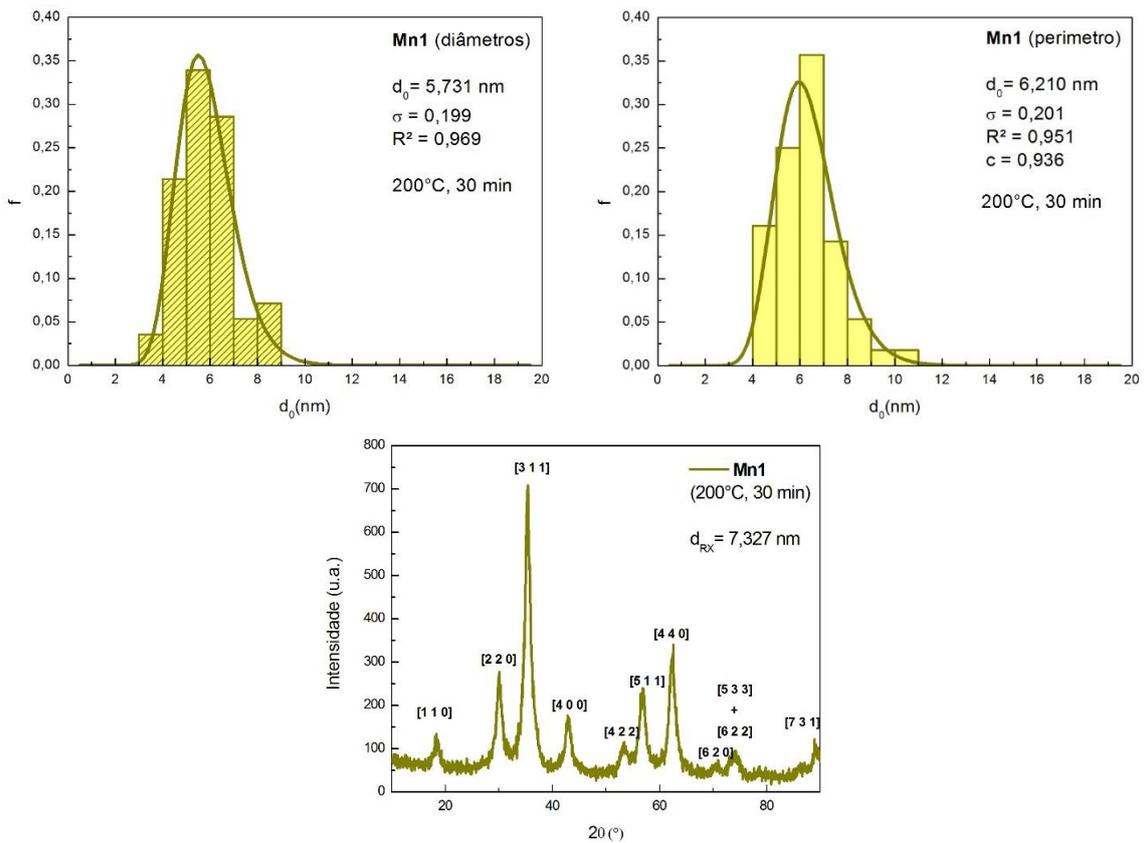


Figura 37 - Comparação entre os resultados dos dois métodos de análise das imagens de TEM e o diâmetro médio obtido por DRX para a amostra Mn1.

Para a amostra Mn₂, o tamanho médio das partículas e o coeficiente de correlação foram maiores quando calculados pelo método do diâmetro equivalente. Este método ofereceu também um valor ligeiramente menor de polidispersão.

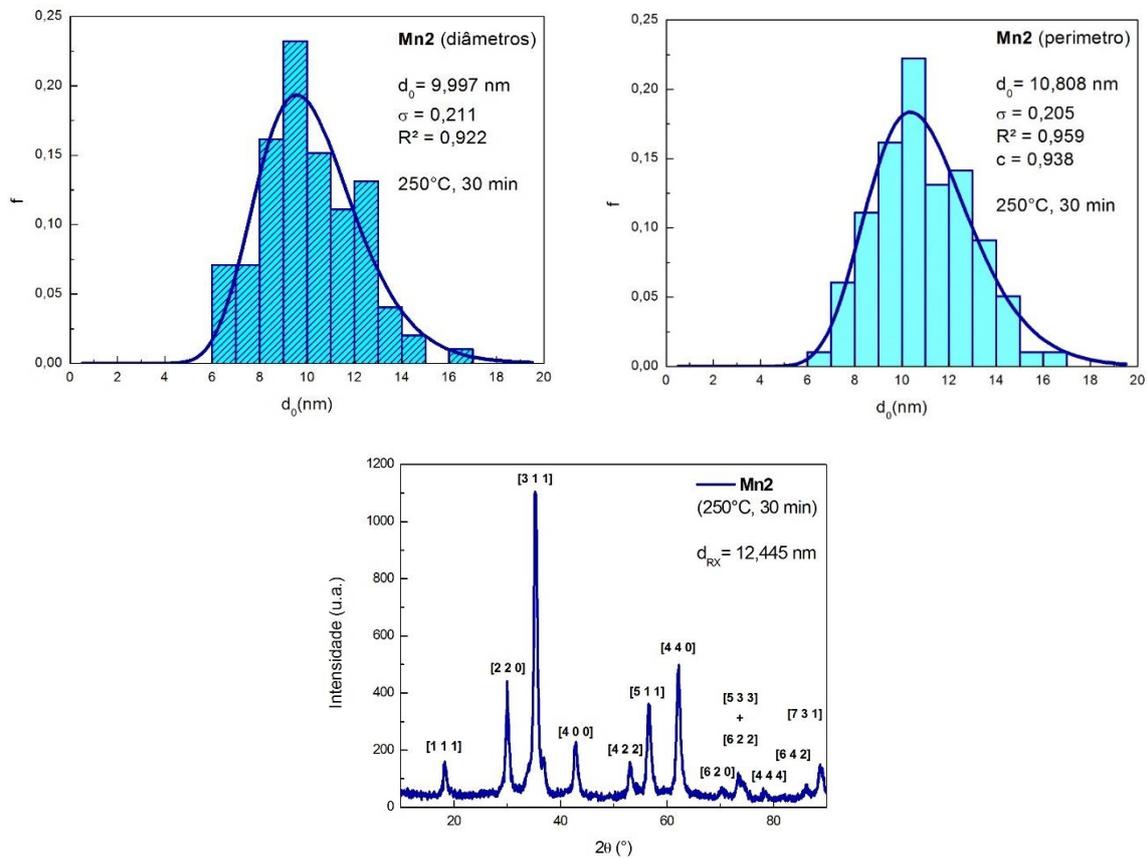


Figura 38 - Comparação entre os resultados obtidos pelo método da média dos diâmetros e o do diâmetro equivalente para a amostra Mn₂.

Para melhor observação da concordância entre os resultados obtidos, foram sobrepostos os *fits* dos histogramas para os dois métodos, bem como a linha pontilhada que representa o valor obtido por DRX para a amostra em questão. (Figura 39)

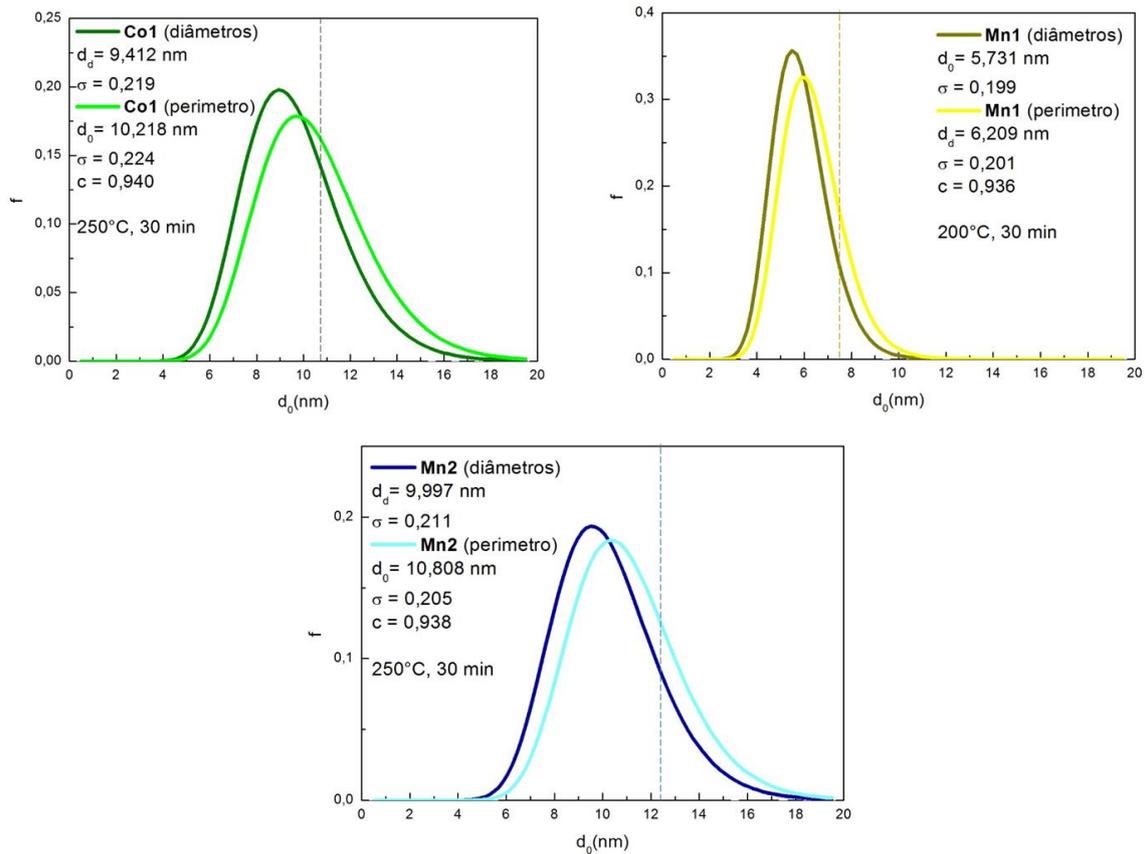


Figura 39 - Sobreposição dos *fits* dos histogramas e diâmetro médio obtido por DRX para cada amostra

Considerando o conjunto dos resultados obtidos, tem-se que ambos os métodos apresentam resultados satisfatoriamente próximos e em consonância com os diâmetros médios obtidos por DRX (detalhados adiante). Devido ao número limitado de partículas contabilizadas, esta análise não é definitiva no sentido de impor um ou outro método como padrão; pois para sistemas similares aos aqui estudados, os resultados obtidos são semelhantes. Uma vez que há a obtenção de uma informação extra sobre morfologia das partículas (por meio da circularidade) e bom embasamento na literatura, o método escolhido para analisar o restante das partículas foi o dos diâmetros equivalentes, a partir da medida do perímetro. Procedeu-se à contagem do restante das partículas das amostras previamente descritas e das demais amostras, até a quantidade de 200 partículas por amostra.

4.2 Difração de raios X (DRX)

4.2.1 Primeiro conjunto de experimentos

Seguem abaixo os difratogramas de raios X obtidos para as amostras do primeiro conjunto de experimentos, com os picos indexados segundo os índices de Miller dos planos correspondentes, e o diâmetro médio das partículas calculado a partir do formalismo de Scherrer (d_{RX}).

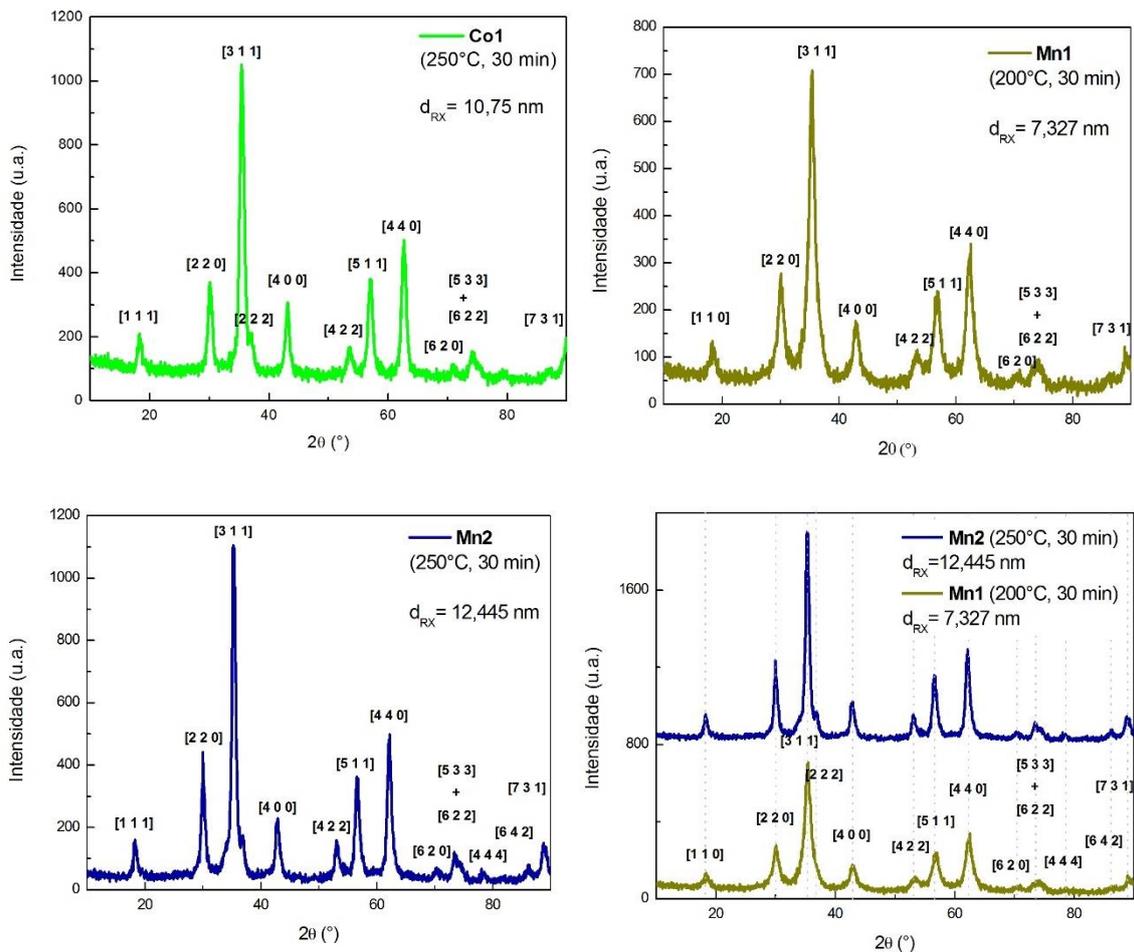


Figura 40 - Difratogramas obtidos para as amostras do primeiro conjunto de experimentos.

As imagens da figura 41 abaixo são sobreposições entre os difratogramas obtidos para a ferrita de cobalto e a ferrita de manganês e os respectivos padrões catalogados pelo ICDD (*International Centre for Diffraction*

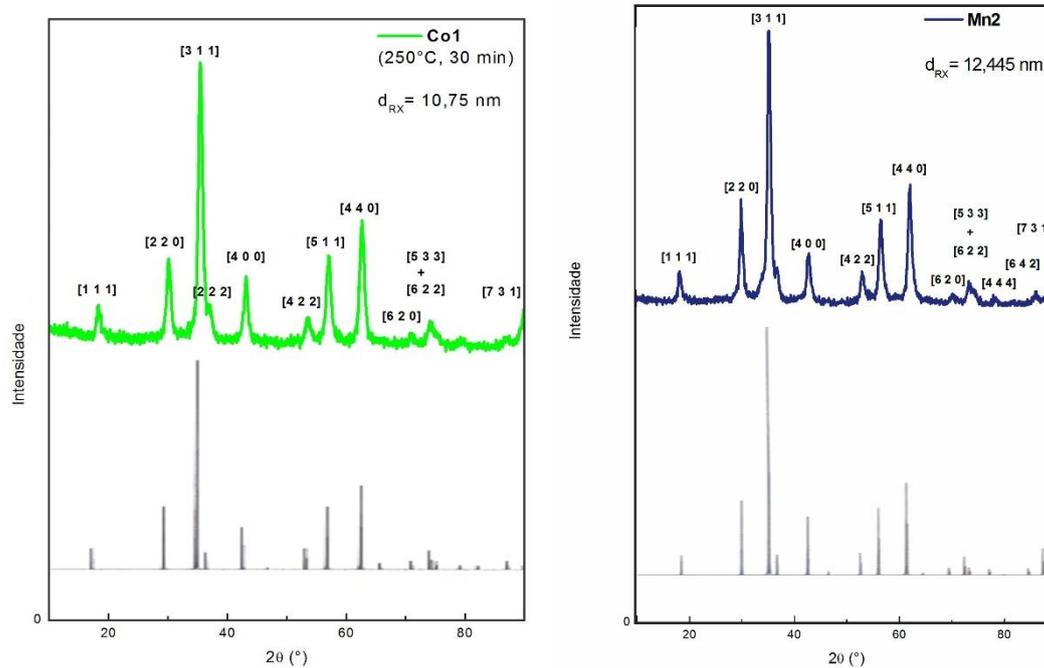


Figura 41 - Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras de ferrita de cobalto e ferrita de manganês e os respectivos padrões catalogados pelo ICDD.

Data).

Observa-se claramente a concordância entre os dados esperados e os obtidos tanto para a ferrita de cobalto quanto para a ferrita de manganês, o que indica que houve a formação da estrutura espinélio característica de ambas, sem presença de fases secundárias ou subprodutos.

4.2.2 Segundo conjunto de experimentos

Seguem abaixo os difratogramas de raios X obtidos para as amostras do primeiro conjunto de experimentos, com os picos indexados segundo os índices de Miller dos planos correspondentes, e o diâmetro médio das partículas calculado a partir do formalismo de Scherrer (d_{RX}).

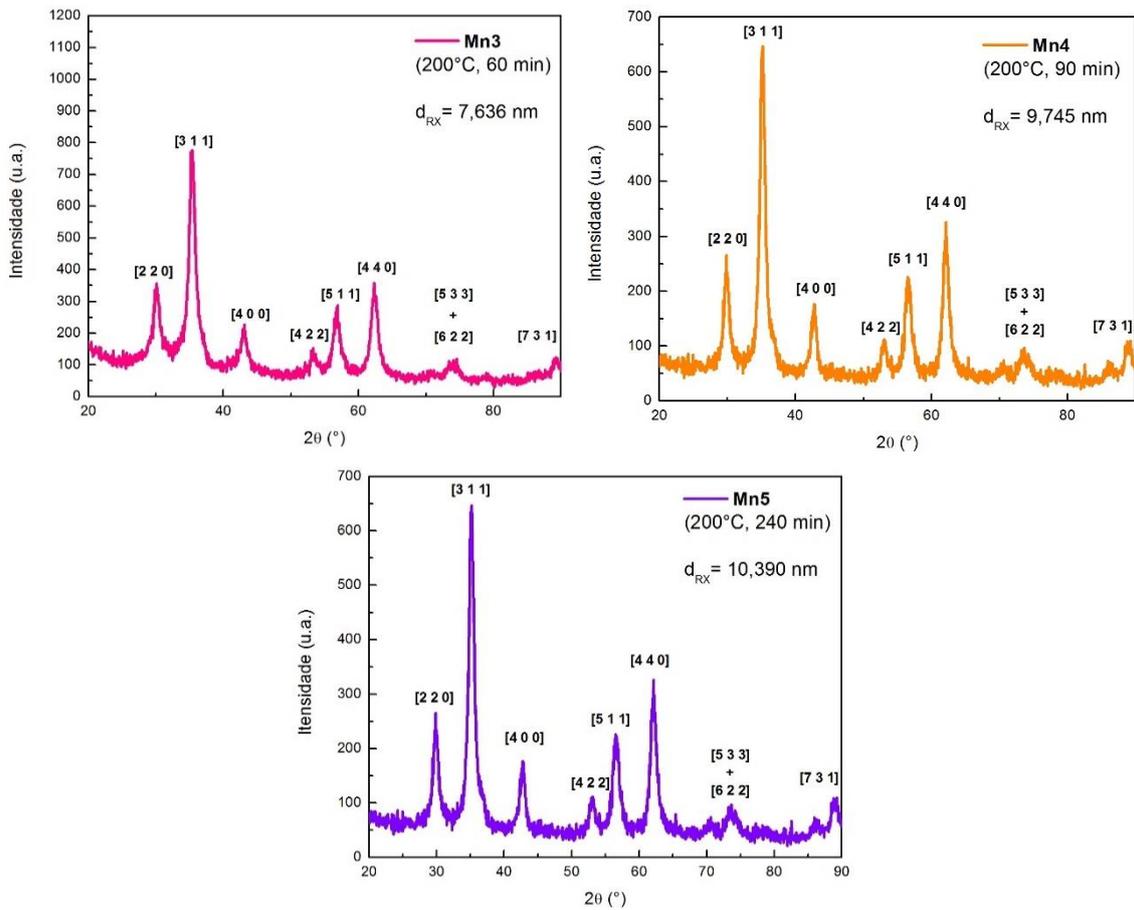


Figura 42 - Difratogramas obtidos para o segundo conjunto de experimentos.

A figura abaixo reúne os difratogramas obtidos para as amostras de ferrita de manganês nos dois conjuntos de experimentos.

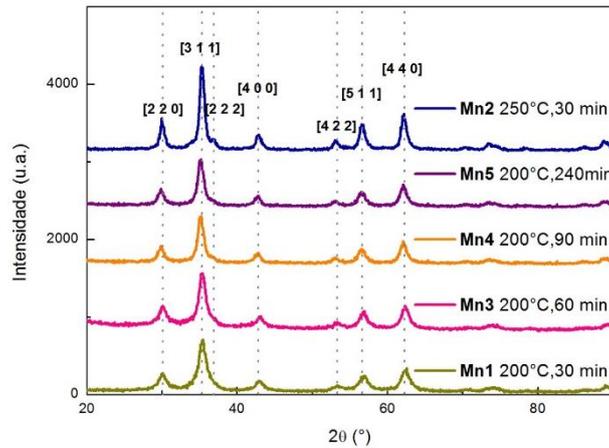


Figura 43 - Sobreposição dos difratogramas obtidos para as amostras de ferrita de manganês do primeiro e segundo conjunto de experimentos.

A figura a seguir mostra as comparações entre os difratogramas obtidos para cada amostra em diferentes estágios da síntese. Para as amostras Mn3, Mn4 e Mn5; a alíquota R, coletada logo após a abertura do reator, é o difratograma na parte superior, em preto. A alíquota P é o difratograma do meio, em cinza. O difratograma inferior é o da amostra finalizada.

Observa-se principalmente nas amostras Mn4 e Mn5 que as duas primeiras alíquotas (R e P) apresentam picos não característicos da ferrita de manganês (indicando a formação de óxido de manganês), bem como uma tendência de elevação da linha de base e piora na resolução dos picos. Este comportamento indica que a etapa do tratamento das partículas com ácido nítrico para eliminação de eventuais interferentes é determinante da qualidade dos resultados finais. Indica também que há margem para otimizar os parâmetros reacionais a fim de obter o melhor rendimento possível para a síntese de ferrita de manganês.

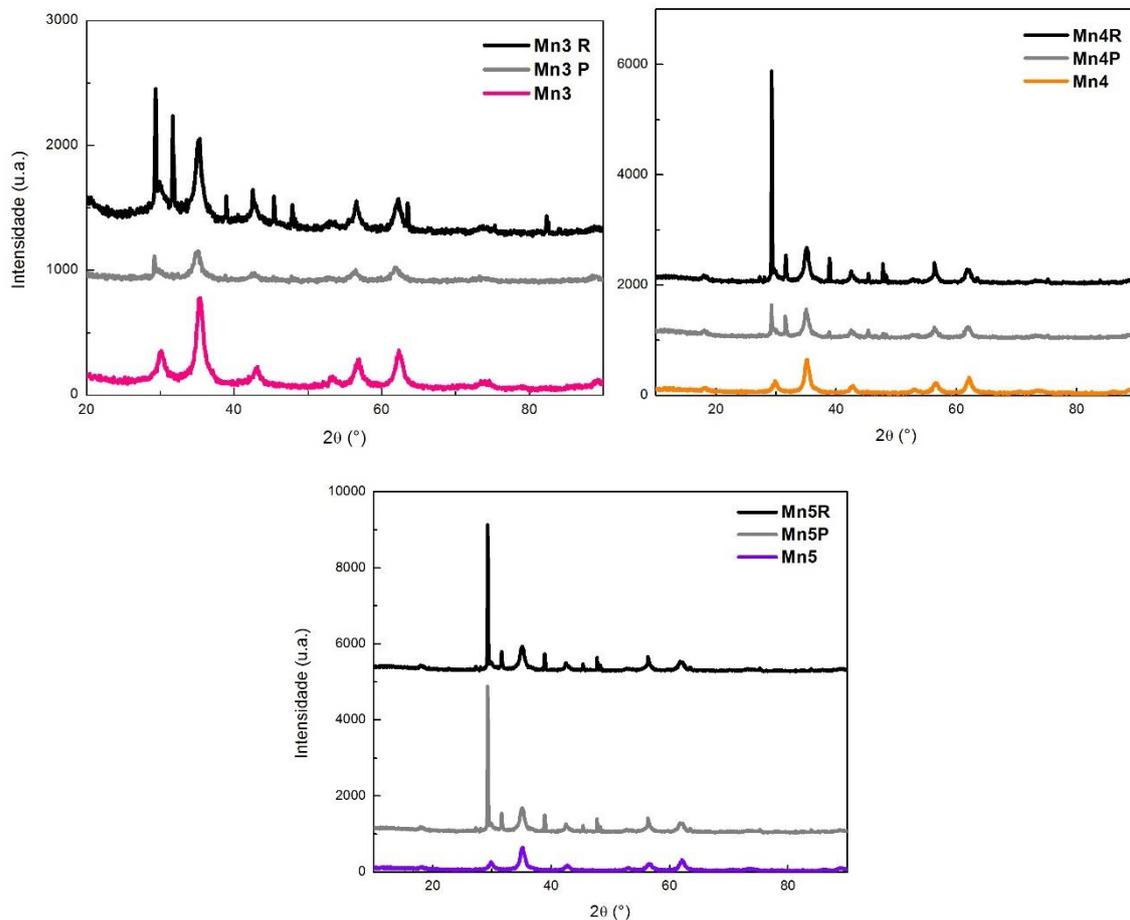


Figura 44 - Comparação entre os difratogramas obtidos em diferentes estágios da elaboração das amostras para Mn3, Mn4 e Mn5.

4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As imagens apresentadas a seguir são representativas do aspecto de cada amostra. Os diâmetros foram calculados pelo método do diâmetro equivalente. Foram contabilizadas cerca de 200 partículas para cada amostra, variando ligeiramente em decorrência da qualidade das imagens obtidas. São apresentadas imagens com diferentes graus de ampliação e o histograma obtido para cada amostra, com o *fit* Log-Normal e fator de ajuste R^2 correspondente. do representa o diâmetro médio das partículas analisadas e σ representa a polidispersão do sistema.

4.3.1 Primeiro conjunto de experimentos

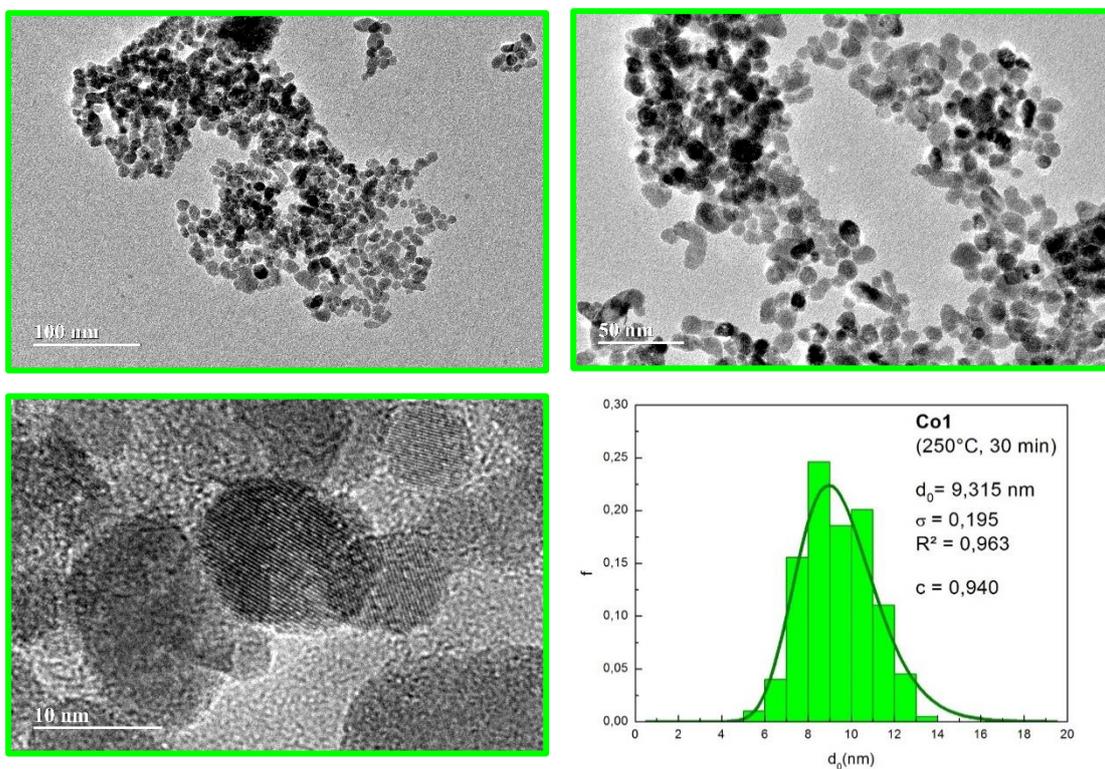


Figura 45 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Co1.

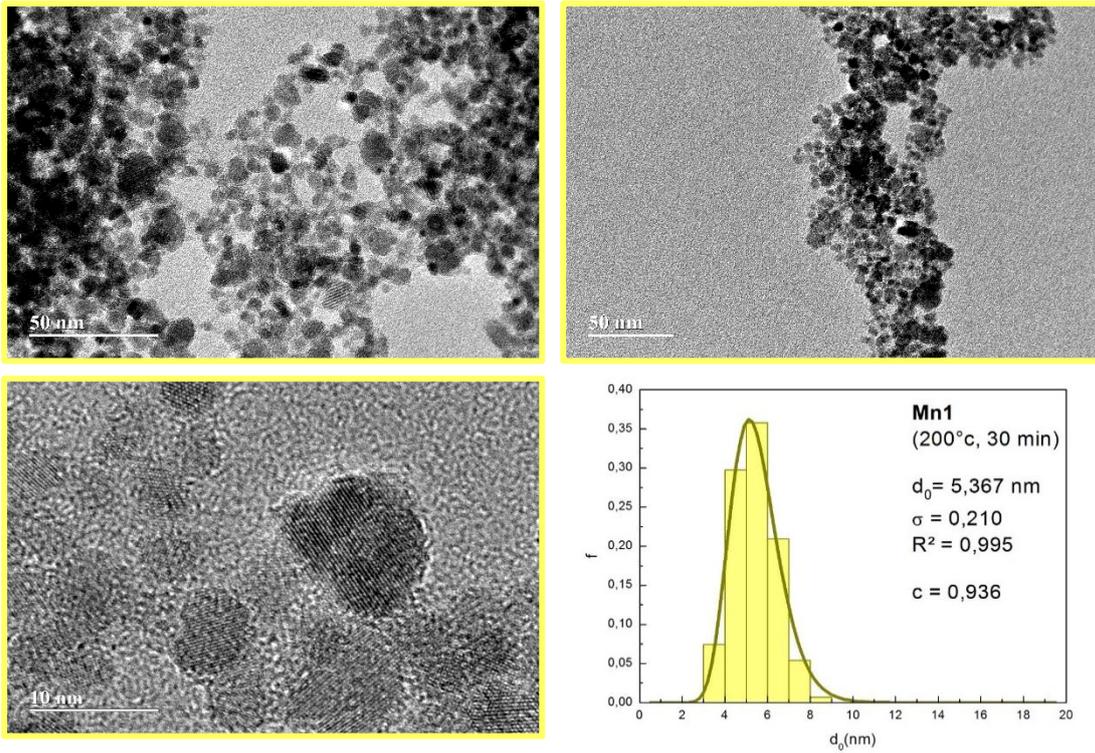


Figura 47 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn1.

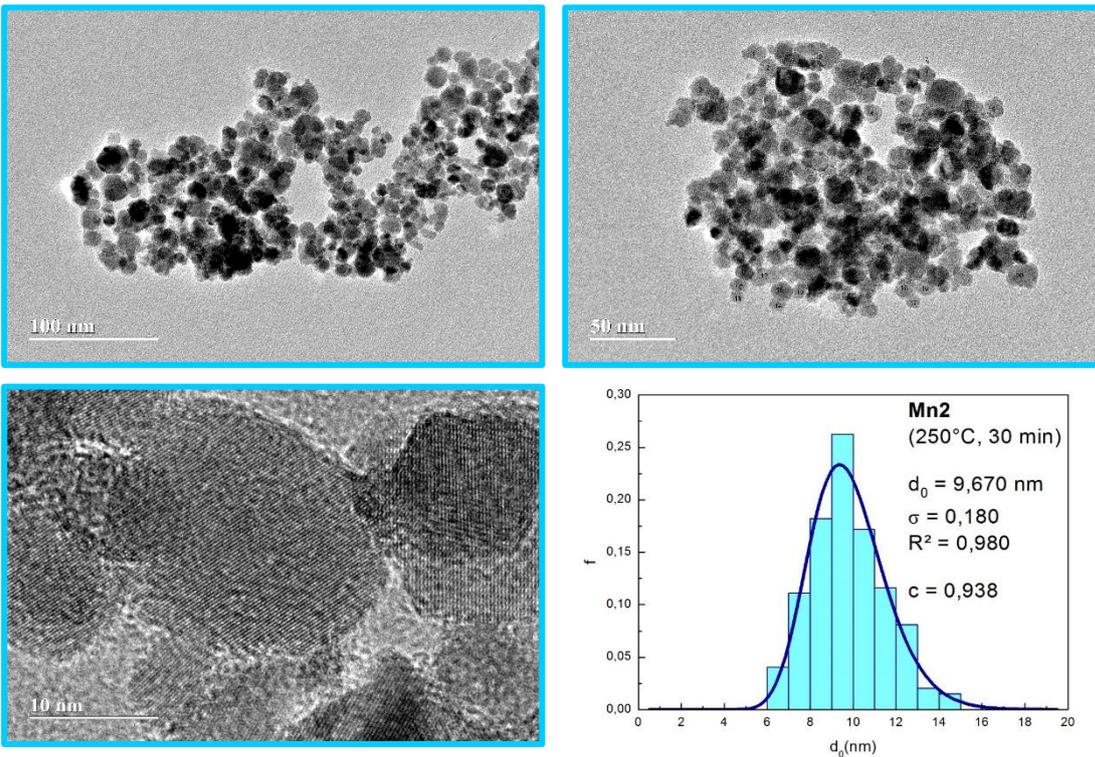


Figura 46 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn2.

A partir dos dados obtidos por TEM, observa-se que a ferrita de manganês e a ferrita de cobalto apresentam comportamento similar para as condições reacionais de 250°C e 30 minutos. É possível notar um aumento significativo do diâmetro médio das partículas da amostra Mn1 para a amostra Mn2.

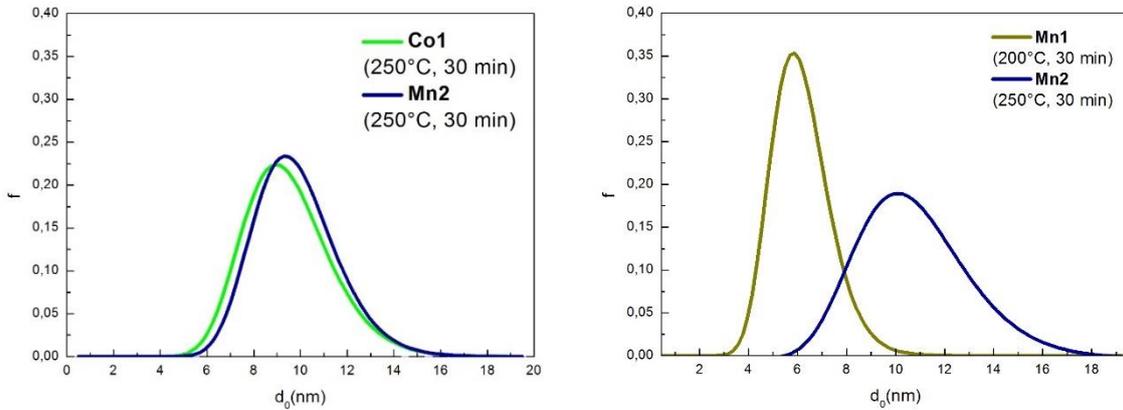


Figura 48 - Comparação entre os fits dos histogramas obtidos para as amostras do primeiro conjunto de experimentos.

É importante notar que além do aumento de temperatura houve também um aumento do tempo total de reação:

	Mn1	Mn2
Temperatura (°C)	200	250
Tempo de reação (min)	30	30
Temp. desaceleração (°C)	180	230
Tempo de rampa (min)	34	65
Tempo total (min)	64	95
Pressão atingida (PSI)	180	438

Tabela 8 - Comparação entre os parâmetros reacionais para as amostras Mn1 e Mn2.

Dadas as características do sistema em que ocorre a reação; o aumento de temperatura de 200°C para 250°C acarreta necessariamente um aumento do tempo de rampa e interfere no tempo total. No caso das amostras

Mn1 e Mn2, o incremento de 50°C gerou um aumento de 29 minutos no tempo de rampa. Para verificar o grau de influência do tempo e da temperatura sobre o diâmetro médio das partículas e sua polidispersão foi idealizado o segundo conjunto de experimentos, com três amostras elaboradas à mesma temperatura da amostra Mn1 (200°C), mas com incrementos no tempo reacional.

4.3.2 Segundo conjunto de experimentos

Constam abaixo as imagens obtidas por TEM para cada amostra do segundo conjunto de experimentos em, bem como o histograma obtido a partir da contagem de aproximadamente 200 partículas de cada amostra.

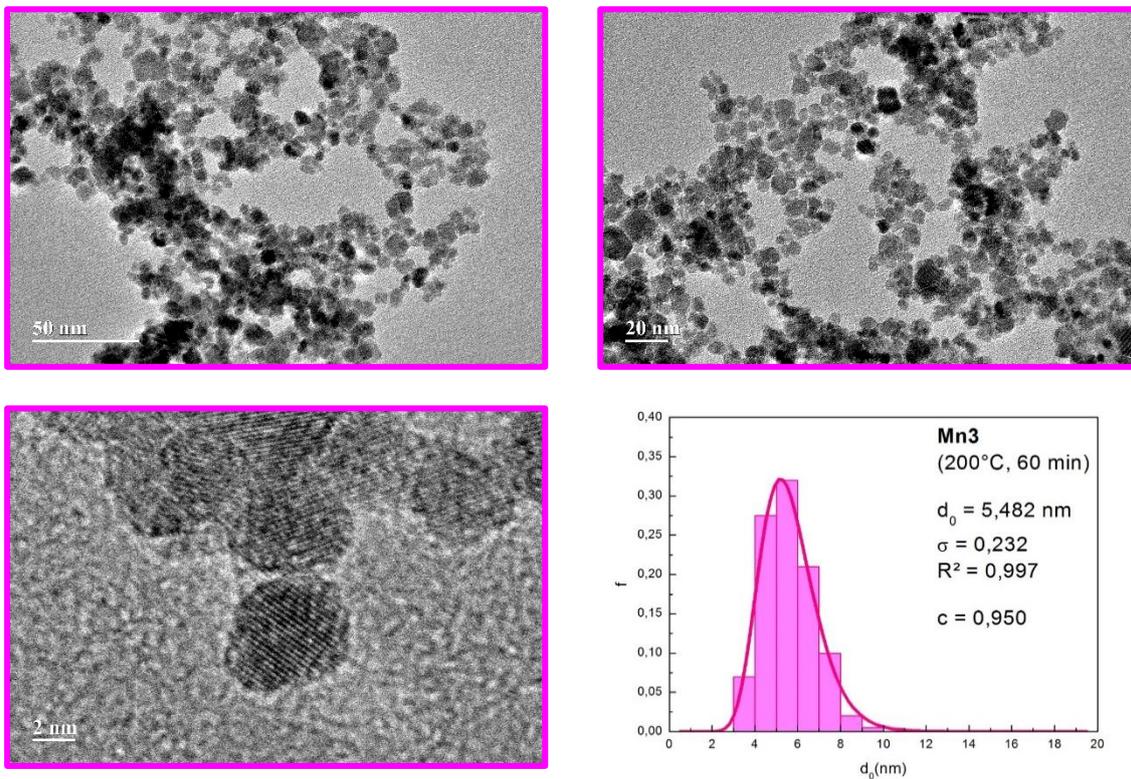


Figura 49 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn3.

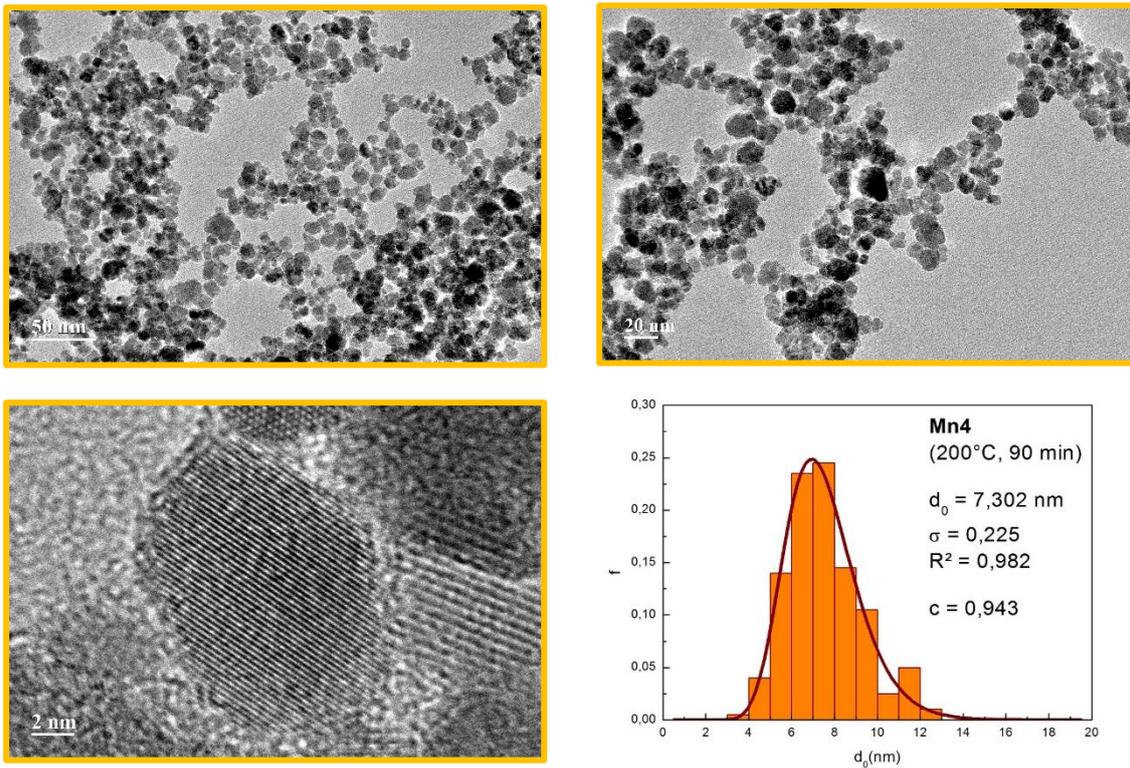


Figura 51 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn4.

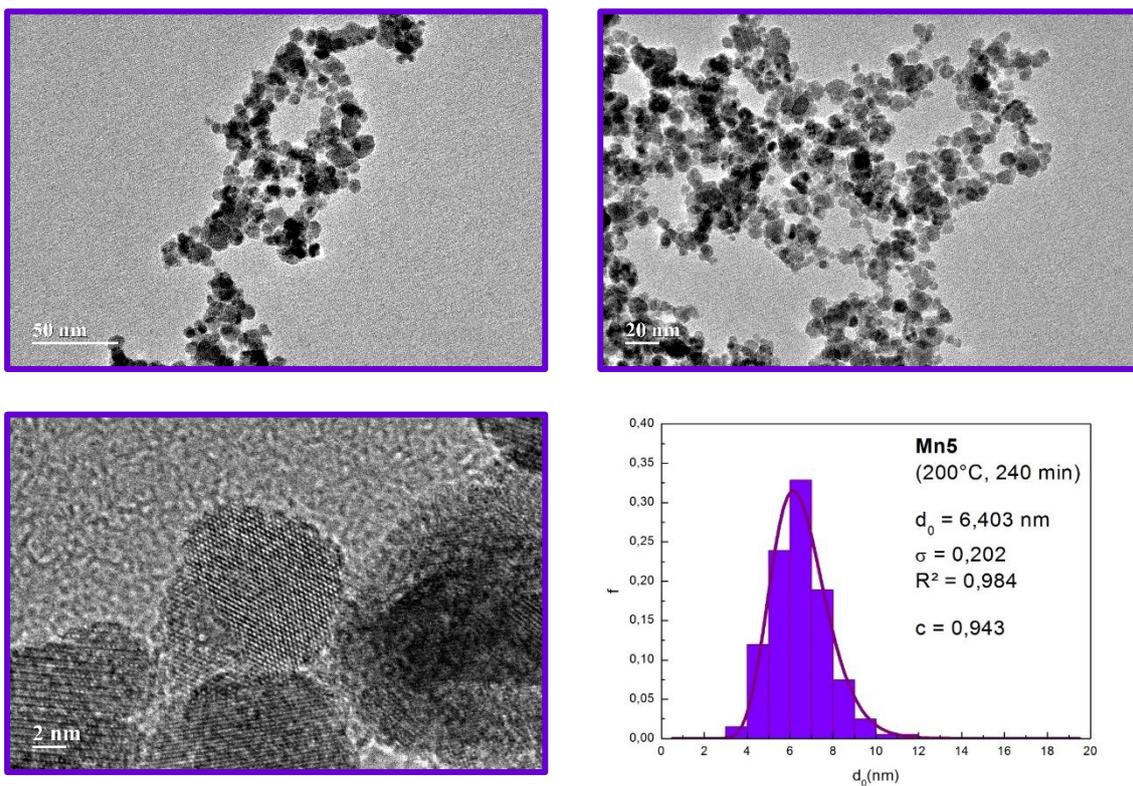


Figura 50 - Imagens de TEM e histograma de distribuição de tamanho para a amostra Mn5.

Foram sobrepostos os *fits* dos histogramas para todas as amostras de ferrita de manganês sintetizadas para evidenciar o efeito das variações de tempo e temperatura sobre o diâmetro médio e a polidispersão das partículas.

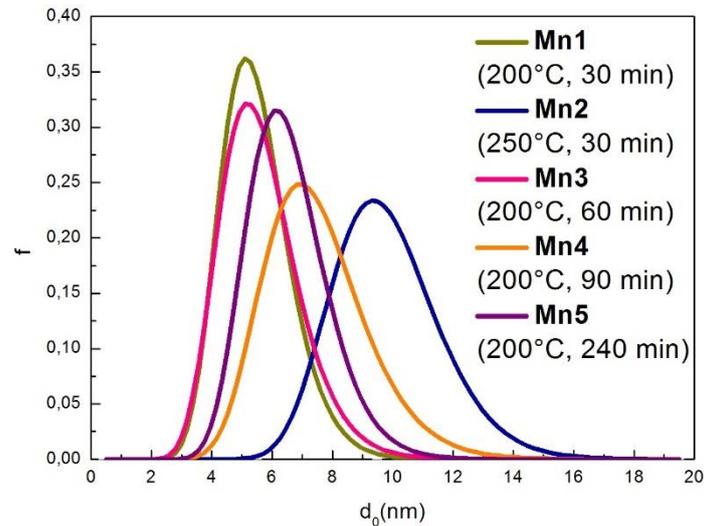


Figura 52 - Sobreposição dos *fits* dos histogramas obtidos para todas as amostras de ferrita de manganês.

A figura a seguir apresenta os diâmetros médios obtidos por DRX e por TEM das amostras Mn1, Mn3, Mn4 e Mn5 em função do tempo total de reação.

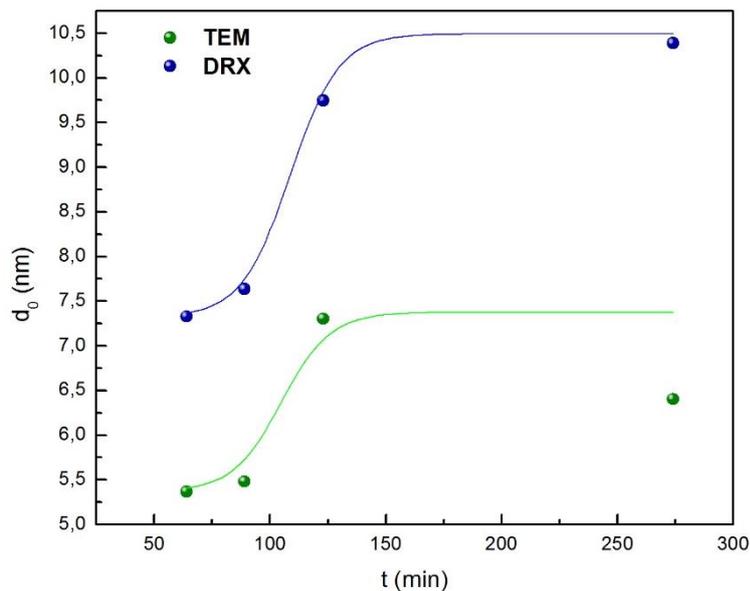


Figura 53 - Comparação entre os diâmetros médios obtidos para as amostras de ferrita de manganês sintetizadas a 200°C por diferentes períodos de tempo (Mn1, Mn3, Mn4 e Mn5) por DRX e por TEM.

Percebe-se que os valores obtidos por DRX são sistematicamente maiores do que os obtidos por TEM. No entanto, há uma maior discrepância entre os resultados para a o último ponto, que corresponde à amostra Mn5. Isto pode ser justificado pelo mecanismo da medição das eletromicrografias de transmissão e a característica das partículas desta amostra: para proceder à medição é necessário visualizar claramente os limites da partícula, e evitar os aglomerados. Especificamente para esta amostra, parece haver uma tendência de distribuição bimodal, em que as partículas maiores tendem a apresentar-se em meio a aglomerados, impossibilitando a medição e gerando um resultado com diâmetro médio das partículas e polidispersão menores do que os reais.

Observa-se que além de maior discrepância entre os resultados de TEM e DRX para a última amostra, há uma aparente diminuição do tamanho médio das partículas quando analisadas somente por TEM. Isto sugere que teve início o processo de envelhecimento de Ostwald, e uma vez que as partículas passíveis de contagem tendem a ser as menores e não-aglomeradas, são medidas as partículas sendo consumidas, levando a um resultado numericamente menor para o diâmetro médio (Figura 5). Isto, além de dados de trabalhos anteriores[23, 26], sugere que o mecanismo de crescimento para a ferrita de manganês é dominado pelo crescimento agregativo, e começa a sofrer envelhecimento de Ostwald a partir de tempos reacionais da ordem de 4h.

A figura 53 demonstra a similaridade de comportamento do volume médio das partículas ao longo do tempo entre os sistemas analisados neste trabalho e o proposto por Richards (2010)[10].

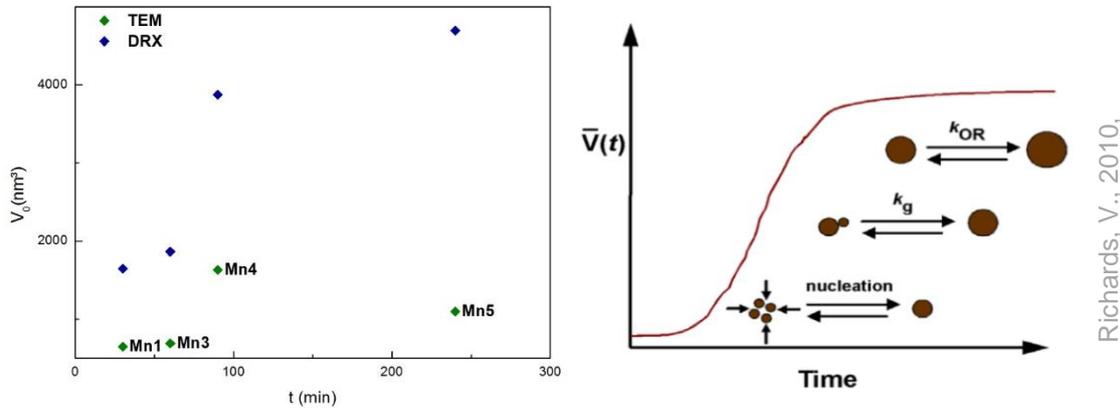


Figura 54 - Comportamento do volume médio das partículas de ferrita de manganês em função do tempo reacional para 200°C e comparação com o modelo proposto por Richards, V. (2010).

Analisando os resultados obtidos em função das mudanças na temperatura e no tempo de reação, tem-se que o incremento no diâmetro médio das partículas causado por um aumento de 50°C na temperatura (de 200°C para 250°C), é maior do que o gerado por um aumento de 210 minutos no tempo reacional (de 30 min para 240 min). Ou seja, dentro das faixas de variação analisadas, a ferrita de manganês mostrou-se mais sensível a variações de temperatura do que do tempo reacional em relação ao diâmetro médio das partículas.

Desta maneira, pode-se propor uma ilustração qualitativa da influência de diferentes modelos de nucleação e crescimento sobre o aspecto de cada uma das amostras com núcleo de ferrita de manganês sintetizadas a 200°C. Para um tempo curto de reação, entre 30 e 60 minutos (amostra Mn1, Mn3); tem-se que não houve tempo suficiente para um crescimento pronunciado das NPs, predomina o processo de nucleação e o modelo clássico de LaMer é suficiente para descrever este comportamento. A partir de 1h e 30 minutos de reação, começam a ter relevância processos de crescimento cristalino que fogem à descrição clássica. Neste ponto, passa a ser necessário descrever o sistema em termos de crescimento agregativo. Quando processada por períodos mais longos de tempo, a síntese passa a sofrer o efeito do envelhecimento de Ostwald.

Este panorama de comportamento das NPs de ferrita de manganês oferece a oportunidade de direcionar os parâmetros reacionais e favorecer seletivamente os processos de nucleação, crescimento e envelhecimento de modo a obter sistemas com características específicas de tamanho e polidispersão de acordo com a necessidade.

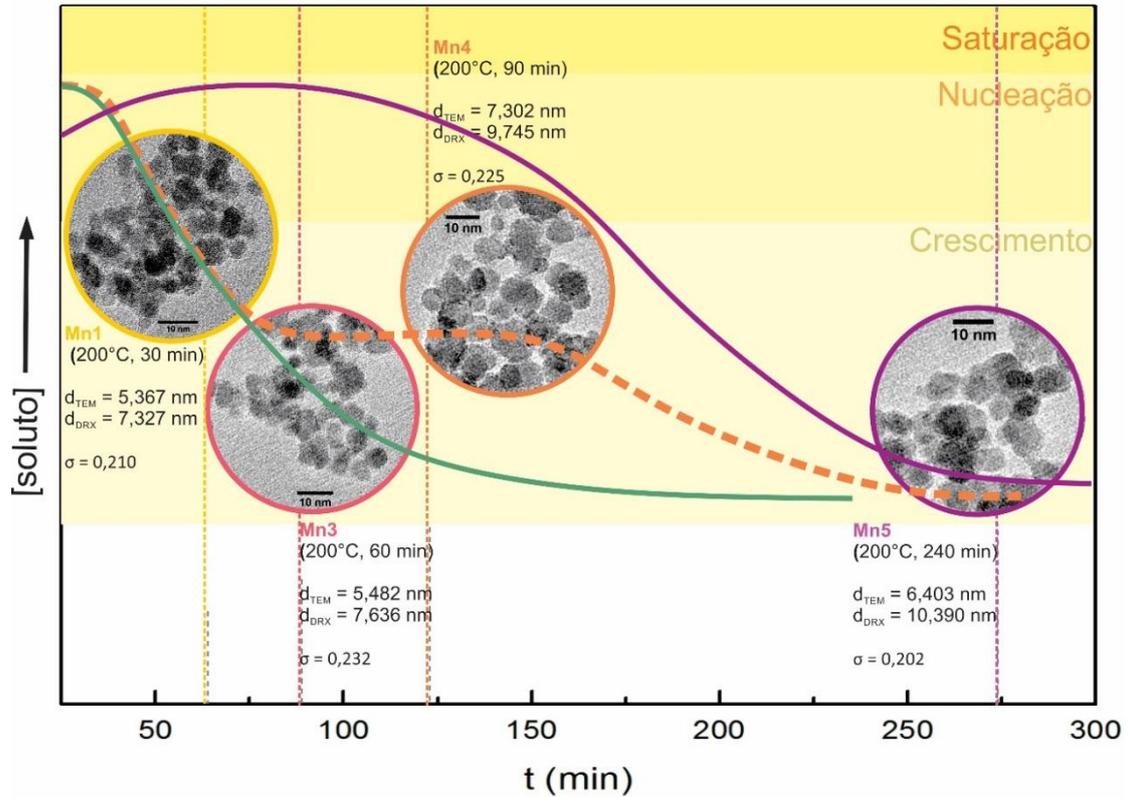


Figura 55 - Proposição de correlação entre os mecanismos de nucleação e crescimento e os resultados obtidos para as amostras de ferrita de manganês sintetizadas a 200°C (Mn1, Mn3, Mn4 e Mn5).

4.3.3 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR TEM)

Para analisar a morfologia e a tipicidade da estrutura cristalina das NPs sintetizadas, foram feitas análises das imagens de alta resolução adquiridas no microscópio eletrônico.

Para todas as amostras foi evidenciada uma boa morfologia, com partículas de aspecto aproximadamente esférico e boa estrutura cristalina, correspondente à esperada para o espinélio.

As figuras a seguir (54-56) são composições de três imagens para cada amostra: a eletromicrografia original, a partícula escolhida para análise (com contorno e planos cristalinos em destaque) e a imagem resultante da transformada de Fourier de seus planos cristalinos com a distância interplanar obtida e o plano cristalino a que corresponde.

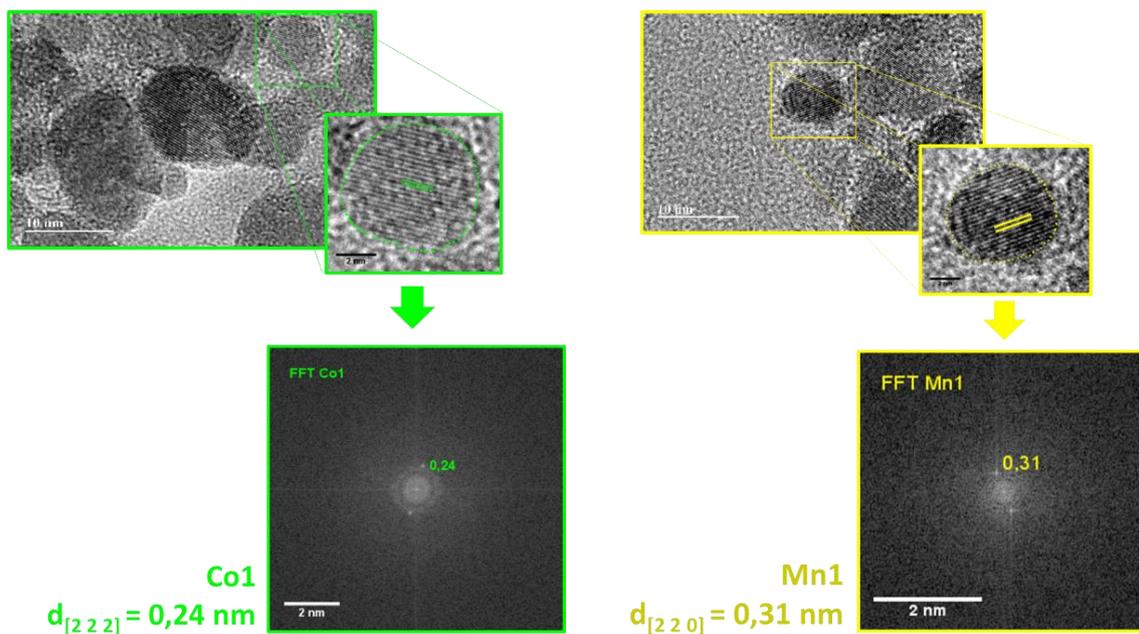


Figura 56 - Imagem de HR TEM, destaque da distância interplanar em partícula selecionada e transformada de Fourier aplicada a esta partícula. Amostras Co1 e Mn1.

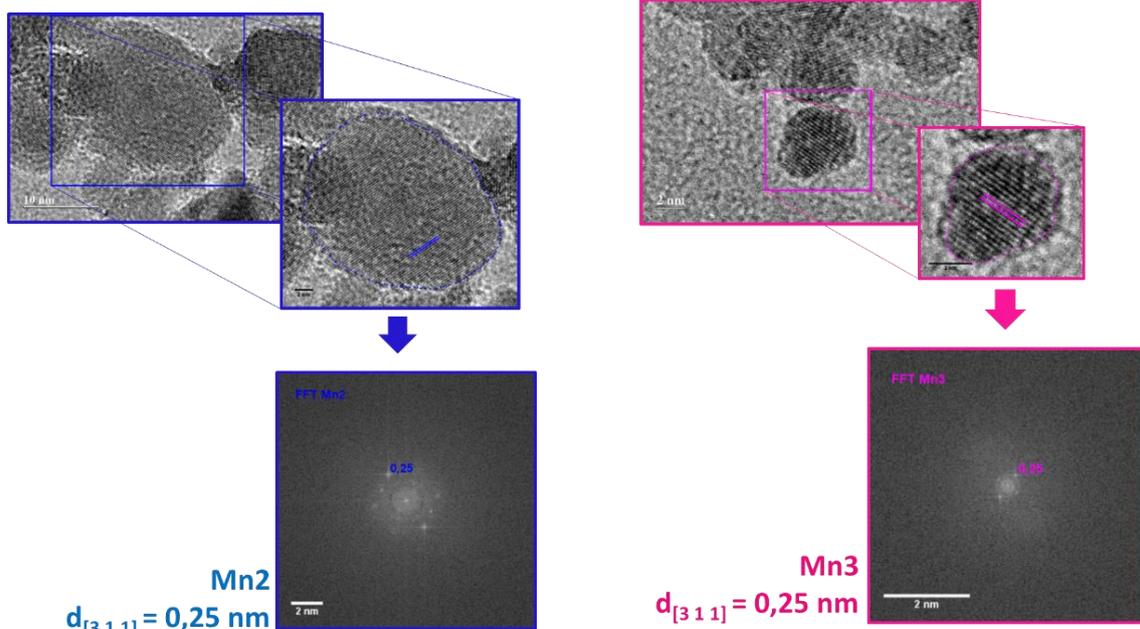


Figura 58 - Imagem de HR TEM, destaque da distância interplanar em partícula selecionada e transformada de Fourier aplicada a esta partícula. Amostras Mn2 e Mn3.

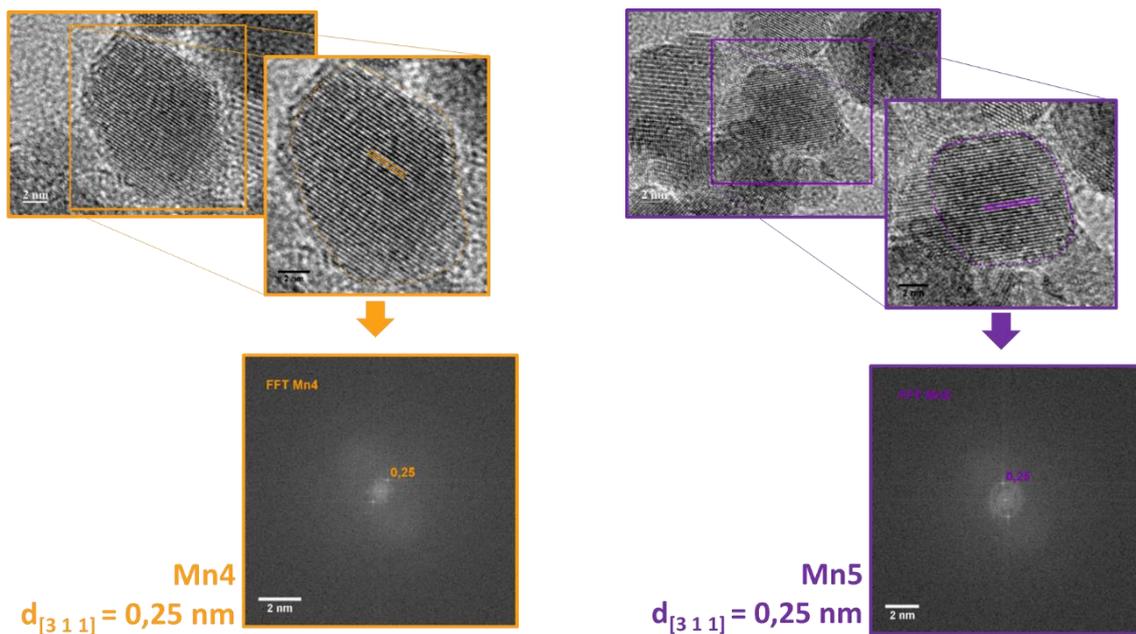


Figura 57 - Imagem de HR TEM, destaque da distância interplanar em partícula selecionada e transformada de Fourier aplicada a esta partícula. Amostras Mn4 e Mn5.

Para a amostra Co1 foi obtida a distância interplanar de 024 nm, que corresponde ao plano [2 2 2] para a ferrita de cobalto. Para a amostra Mn1 foi obtida a distância de 0,31 nm, que corresponde ao plano [2 2 0] para a ferrita de manganês. Para as amostras Mn2, Mn3, Mn4 e Mn5 foram obtidas distâncias de 0,25 nm, que correspondem ao plano [3 1 1] para a ferrita de manganês.

4.4 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

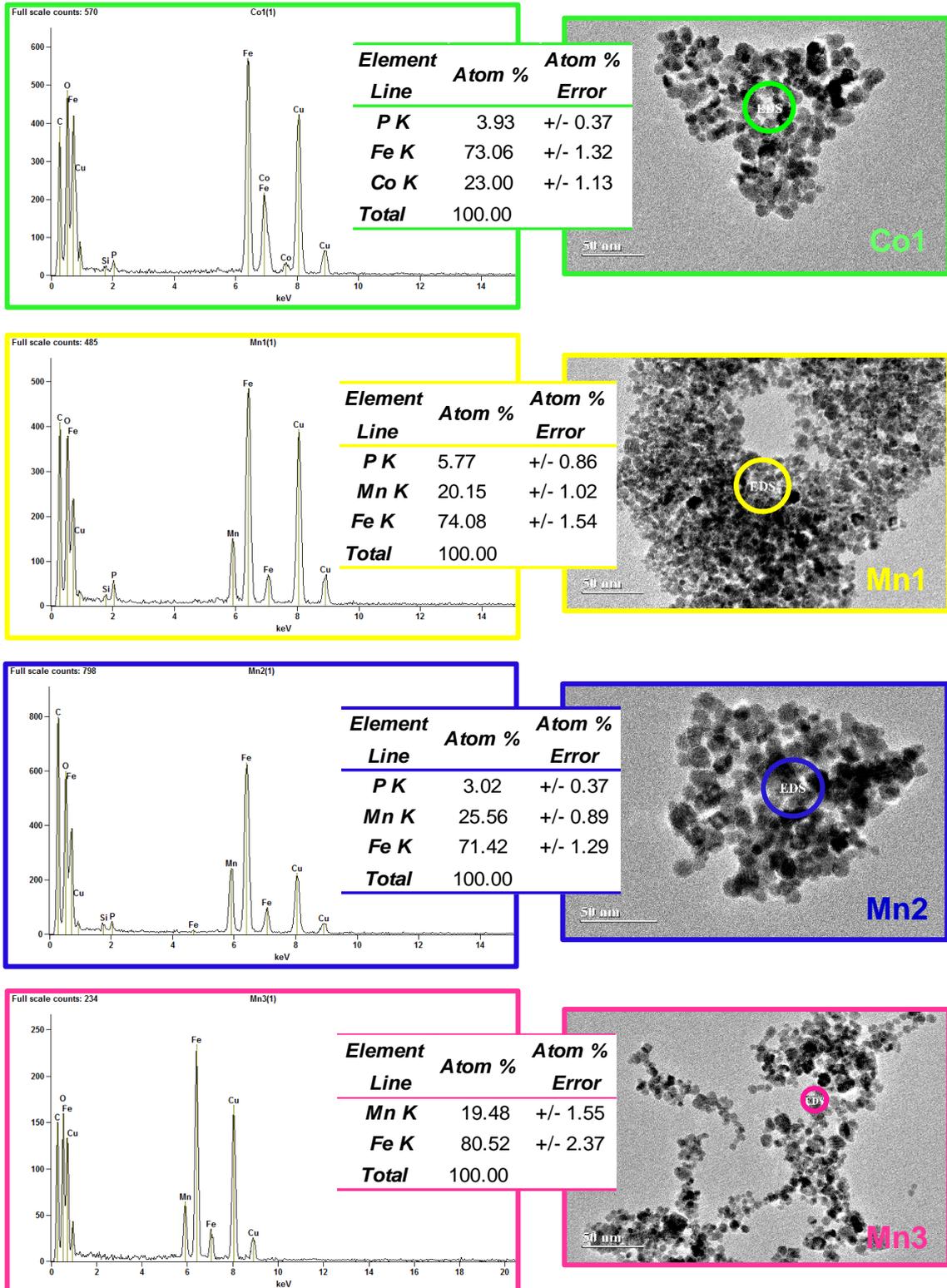


Figura 59 - Espectro de EDS, dados obtidos pelo software de análise e eletromicrografia de transmissão da amostra com destaque na área submetida à EDS para amostras Co1, Mn1, Mn2 e Mn3

Constam nas imagens a eletromicrografia de transmissão que destaca a área submetida à EDS, bem como os resultados obtidos para todas as amostras sintetizadas.

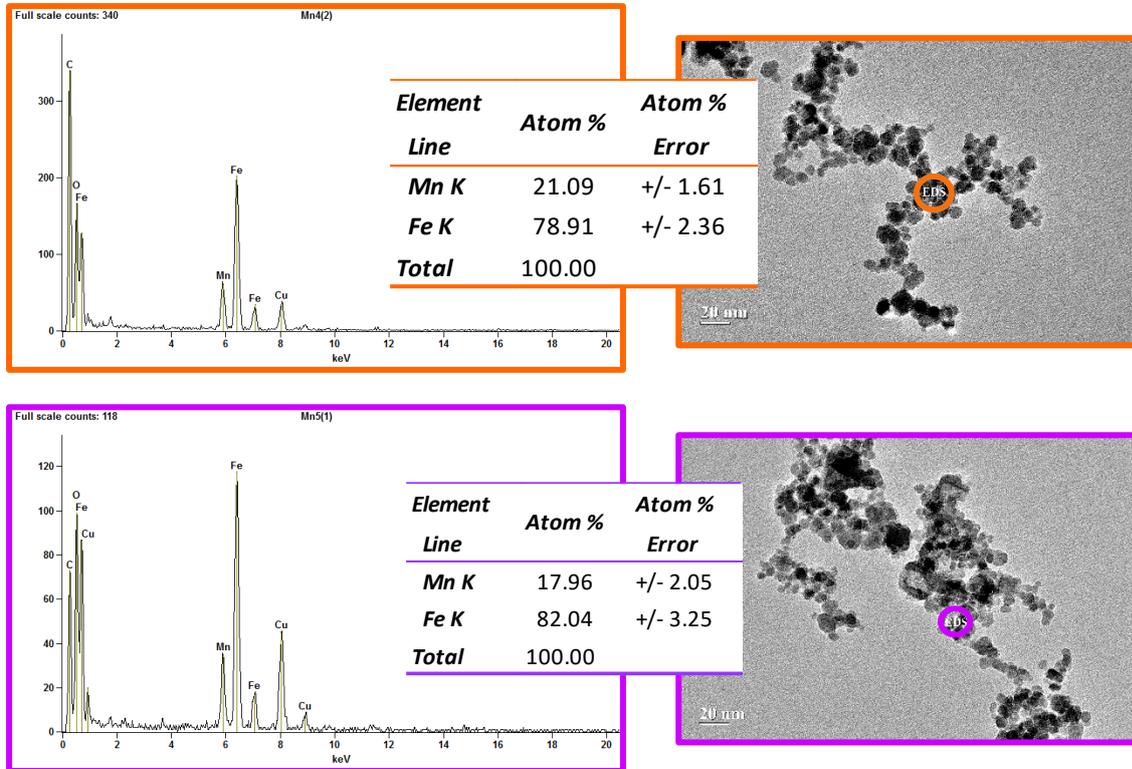


Figura 60 - Espectro de EDS, dados obtidos pelo software de análise e eletromicrografia de transmissão da amostra com destaque na área submetida à EDS para as amostras Mn4 e Mn5

A partir dos percentis obtidos foi calculada a fração molar (χ_M) de metal divalente (Co ou Mn) para cada amostra.

	Co1	Mn1	Mn2	Mn3	Mn4	Mn5
χ_M	0,239	0,214	0,264	0,195	0,211	0,180
d_0 (nm)	9,315	5,367	9,670	5,482	7,302	6,403

Tabela 9 - Frações molares do metal divalente, obtidas por EDS, para cada amostra.

A fração molar esperada para as ferritas de manganês ou de cobalto é de 0,33; obtida a partir da razão estequiométrica em MFe_2O_3 , em que o metal divalente (neste caso, Mn ou Co) representa um terço do total de átomos metálicos para a ferrita. Para todas as amostras a fração molar obtida por EDS foi menor do que 0,33. Nota-se que há uma tendência de que a fração molar seja mais próxima de 0,33 nas partículas de maior diâmetro médio (d_0) e menor nas

partículas de menor diâmetro. Levando em consideração que quanto menores as partículas, maior é a razão entre área superficial e volume; esta diferença na fração molar em função do tamanho das NPs indica que o enriquecimento em ferro ocorre na superfície das partículas, ou seja, indica a presença do *shell* de maguemita.

4.5 Dicromatometria

Os resultados obtidos para cada titulação encontram-se na tabela abaixo. A última coluna apresenta a concentração de Fe calculada para cada amostra, tanto em mol/L quanto em mg/L. A partir destes dados foi calculado o fator de diluição para o preparo das amostras para AAS, conforme protocolo anteriormente citado.

	V_{dicromato}	Média	Qtde Fe titulado	[Fe] amostra
Co1	2,00 mL	1,88 mL	0,23 mmol	2,26 mol/L
	2,00 mL			126,21 g/L
	1,65 mL			
Mn1	1,80 mL	2,27 mL	0,27 mmol	2,72 mol/L
	2,30 mL			151,90 g/L
	2,70 mL			
Mn2	1,70 mL	1,70 mL	0,20 mmol	2,04 mol/L
	1,70 mL			113,92 g/L
	1,70 mL			
Mn3	2,00 mL	2,30 mL	0,28 mmol	2,76 mol/L
	3,00 mL			154,13 g/L
	1,90 mL			
Mn4	0,70 mL	0,67 mL	0,08 mmol	0,80 mol/L
	0,70 mL			44,68 g/L
	0,60 mL			
Mn5	0,70 mL	0,70 mL	0,08 mmol	0,84 mol/L
	0,70 mL			46,91 g/L
	0,70 mL			

Tabela 10 - Resultados obtidos para a determinação titulométrica do teor de ferro em cada amostra.

4.6 Espectroscopia de absorção atômica (AAS)

A tabela a seguir mostra as leituras obtidas para Fe e Co ou Mn em cada amostra, a concentração calculada a partir dos fatores de diluição e as frações molares de metal divalente. χ_M indica a fração molar do metal divalente para cada amostra.

	Metal	Leitura	[] na amostra	χ_M
Co1	Co	1,839 mg/L	0,656 mol/L	0,338
	Fe	3,603 mg/L	1,286 mol/L	
Mn1	Mn	1,421 mg/L	0,610 mol/L	0,184
	Fe	6,283 mg/L	2,699 mol/L	
Mn2	Mn	1,856 mg/L	0,598 mol/L	0,244
	Fe	5,752 mg/L	1,853 mol/L	
Mn3	Mn	1,259 mg/L	0,549 mol/L	0,208
	Fe	4,785 mg/L	2,086 mol/L	
Mn4	Mn	1,342 mg/L	0,170 mol/L	0,225
	Fe	4,629 mg/L	0,585 mol/L	
Mn5	Mn	1,353 mg/L	0,180 mol/L	0,212
	Fe	5,034 mg/L	0,668 mol/L	

Tabela 11 - Resultados obtidos por AAS para cada amostra.

À exceção da amostra Co1, as frações molares obtidas por AAS estão em bom acordo com os valores esperados e os obtidos por EDS. Eventuais discordâncias podem ser atribuídas a erros experimentais (ao longo do preparo para a AAS), falhas pontuais de homogeneidade da amostra (no caso da análise por EDS) ou à interferência entre os próprios analitos.

A Figura 61 relaciona as frações molares de cobalto ou manganês obtidas por EDS e por AAS. Observa-se no geral boa concordância entre os dois valores obtidos para uma mesma amostra. Nota-se também que há uma tendência de que a fração molar seja maior para partículas de diâmetro maior.

Isto deve-se ao tamanho das partículas: uma vez que a quantidade de ferrita de cobalto disponível em cada experimento manteve-se constante, o sistema composto por partículas menores terá, proporcionalmente a seu tamanho, uma maior área superficial disponível para o tratamento com o nitrato férrico. Com mais superfície disponível para o enriquecimento em ferro, a fração molar do metal divalente (cobalto ou manganês) será menor.

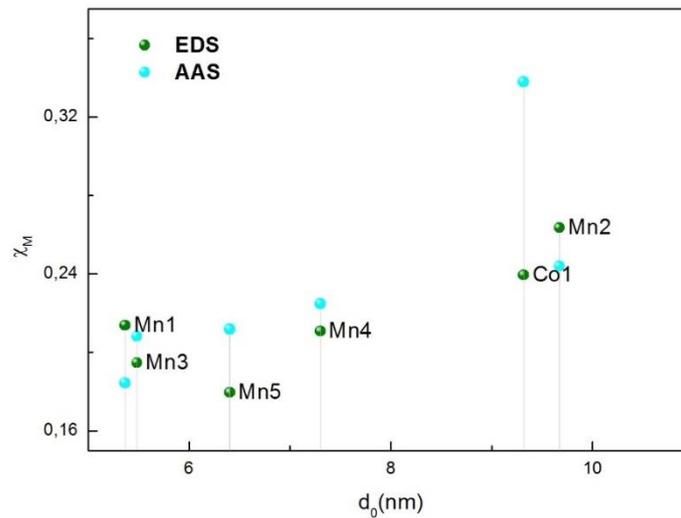


Figura 61 - Comparação entre as frações molares obtidas para cada amostra por EDS e por AAS, em função do diâmetro médio, d_0 da partícula.

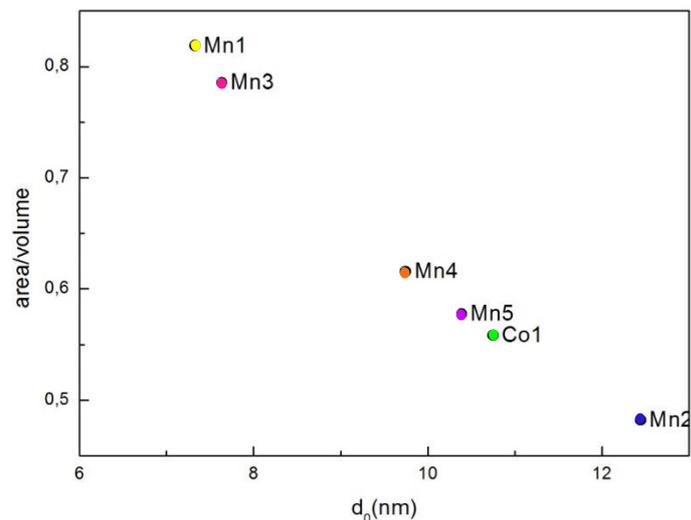


Figura 62 - Aproximação da relação área superficial/volume para cada amostra em função do diâmetro médio, d_0 , da partícula.

A figura 62 demonstra a razão entre área superficial e volume para cada tamanho de partícula obtido (aproximando a forma das partículas para uma

esfera). Nota-se que quanto maior o diâmetro da partícula, menor é esta razão. Isto resulta em uma menor proporção do enriquecimento de ferro, logo, uma maior fração molar (de Co ou Mn) para partículas maiores.

4.7 Panorama de resultados

A tabela 13 traz um resumo dos resultados obtidos no presente trabalho. As colunas sob o rótulo “Parâmetros” indicam a temperatura e tempo de reação determinados para cada experimento. T_r indica o tempo de rampa (do início do aquecimento até que o sistema atinja a temperatura T desejada), T' indica o tempo total (tempo de rampa mais tempo reacional) e P , a pressão atingida pelo sistema durante o período de reação na temperatura máxima.

As demais colunas indicam as informações obtidas a respeito das amostras, sob o rótulo da técnica que forneceu as informações. d_0 corresponde ao diâmetro médio das NPs, σ representa a polidispersão e χ_M indica a fração molar do metal divalente na amostra.

Amostra	Parâmetros			DRX		Microscopia		EDS		AAS			
	t(°C)	T(min)	T _r (min)	T'(min)	P(PSI)	d _o (nm)	d _o (nm)	σ	Circularidade	%M ²⁺	%Fe ³⁺	χ _M	χ _M
Min1	200	30	34	64	180	7,327	5,367	0,21	0,936	20,15	74,08	0,214	0,184
Min2	250	30	65	95	438	12,445	9,67	0,18	0,938	25,56	71,42	0,264	0,244
Min3	200	60	29	89	198	7,636	5,482	0,232	0,95	19,48	80,52	0,195	0,208
Min4	200	90	33	123	201	9,745	7,302	0,225	0,943	21,09	78,91	0,211	0,225
Min5	200	240	34	274	205	10,39	6,403	0,202	0,943	17,96	82,04	0,18	0,212
Co1	250	30	85	115	446	10,75	9,315	0,22	0,94	23	73,06	0,239	0,338

Tabela 12 - Resumo dos resultados obtidos para as diferentes técnicas utilizadas.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos dados apresentados conclui-se que a coprecipitação hidrotérmica em reator de hidrometalurgia é um método viável para a síntese de nanopartículas do tipo core/shell à base de ferrita de manganês ou cobalto com capa de maguemitita. O resultado mais satisfatório no sentido de obter partículas monodispersas, para o caso do núcleo de ferrita de manganês ocorreu à temperatura de 200°C. Contudo, trabalhos anteriores[6] mostram que para a ferrita de cobalto a 200°C verifica-se uma elevada mistura de fases, com baixo rendimento em ferrita de cobalto, indicando que a termodinâmica do processo ainda não foi totalmente favorecida.

Por outro lado, ao comparar o resultado para ferrita de manganês em relação à de cobalto sob mesmas condições a 250 °C, ambas tendem a apresentar comportamento similar em tamanho, morfologia e polidispersão.

O tratamento da amostra com ácido nítrico previamente à elaboração do *shell* mostrou-se eficaz no sentido de eliminar interferentes e subprodutos, gerando uma amostra de elevado grau de pureza. Por outro lado, a presença de interferentes anteriormente a este tratamento indica que há pontos a otimizar no decorrer da síntese para maximizar seu rendimento.

Foi verificada a eficácia do tratamento em nitrato férrico na proteção contra a dissolução em meio ácido, bem como a formação da camada de maguemitita com estrutura cristalina equivalente à do núcleo da partícula. Este enriquecimento em ferro foi proporcional à razão entre a área superficial e o volume das partículas.

O método utilizado para a peptização das nanopartículas foi eficiente e gerou EDL-MFs estáveis para todas as amostras.

Os dois métodos utilizados para a medição do diâmetro médio das partículas obtidas apresentam boa concordância graças à forma predominantemente esférica das partículas.

Aumentar o tempo ou a temperatura de reação gera partículas maiores e mais polidispersas. O aumento de temperatura gera um impacto muito

maior sobre o resultado final do que o aumento do tempo. É importante ressaltar que o aumento da temperatura-alvo gera obrigatoriamente um aumento no tempo que o sistema reacional leva para atingir esta temperatura, bem como um aumento na pressão gerada no interior do sistema.

A partir dos resultados deste trabalho tem-se que há margem para a continuidade dos estudos destas mesmas amostras com mais profundidade: pode-se submeter as amostras a novas medidas (como caracterizações de suas propriedades magnéticas) ou obter uma constante cinética a partir dos dados apresentados para descrever o tamanho da ferrita de manganês ao longo do tempo. É promissora também a perspectiva de abranger o estudo do panorama de comportamento de tamanho e polidispersão do sistema em faixas mais amplas de variação de tempo ou temperatura, ou mesmo com variações de outros parâmetros experimentais. Outro aspecto ainda passível de ser explorado é o de observar ou mesmo induzir alterações na morfologia das partículas (agora quantificáveis, por meio da medição de sua circularidade) e relacionar estas alterações a mudanças em suas propriedades magnéticas.

Além disto, há a possibilidade de realizar estudos comparativos para nanopartículas magnéticas de diferentes composições sob as mesmas condições ou para diferentes métodos de síntese e dispersão, avaliando diferenças e semelhanças em relação a tamanho, polidispersão, mecanismo de crescimento cristalino e morfologia das nanopartículas resultantes.

6. REFERÊNCIAS

1. FREITAS, E.D. "*Primeira Revolução Industrial*". 2016.
2. Xiaowei Teng, D.B., Neil J. Watkins, Yongli Gao, Hong Yang, *Platinum-Maghemite Core-Shell Nanoparticles Using a Sequential Synthesis*. Nano letters, 2002. **3**(2).
3. Ferreira, M.d.A., *Caracterização eletroquímica de coloides magnéticos visando aplicações nanobiotecnológicas*, in *Instituto de química*2008, Universidade de Brasília: Brasília.
4. Cabuil, V., *Ferrofluides a base de maghemite : synthese, proprietes physicochimiques et magneto-optiques*, 1987, Université Pierre et Marie Curie: Paris.
5. SILVA, F.H.M.D., *Estudo da estrutura local de nanopartículas de ferrita de manganês por xanes e difração de nêutrons e raios X*, in *Instituto de Física*2011, Universidade de Brasília: Brasília.
6. Araújo, E.J.N.d., *Síntese em reator de hidrometalurgia de nanopartícula de ferrita de cobalto*, in *Faculdade UnB Planaltina*2015, Universidade de Brasília.
7. S.A. Novopashin, M.A.S., and S.Ya. Khmel *Methods of magnetic fluid synthesis (review)*. Thermophysics and Aeromechanics, 2015. **22**(4).
8. Z. X. TANG, C.M.S., K. J. KLABUNDE, G. C. HADJIPANAYIS, *Preparation of Manganese Ferrite Fine Particles from Aqueous Solution* Journal of Colloid and Interface Science, 1991. **146**(1).
9. DINEGAR, V.K.L.A.R.H., *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*. JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY 1950. **72**(11).
10. Richards, V., *Nucleation Control in Size and Dispersity in Metallic Nanoparticles: The Prominent Role of Particle Aggregation*, in *Graduate School of Arts and Sciences* 2010, Washington University: St. Louis, Missouri.
11. N. Baccan, J.C.d.A., O.E.S. Godinho, J.S. Barone, *Química analítica quantitativa elementar*, ed. E. Blütcher. 1979.
12. W. Pabst, E.G., *Characterization of particles and particle systems*, 2007: Prague.
13. Olson, E., *Particle Shape Factors and Their Use in Image Analysis*. Journal of GXP Compliance, 2011. **15**(3): p. 12.
14. Soares, S.C., *Determinação de Ferro Total em Amostras de Minérios Concentrados por Dicromatometria*, I.J.d.P.d.C.I. CETEM, Editor 2015.
15. <http://www.ufpa.br/quimicanalitica/dicromatometria.htm>.
16. F. James Holler, D.A.S., Stanley R. Crouch, *Princípios de análise instrumental*, ed. Bookman. 2009.
17. Douglas A. Skoog, D.M.W., F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, ed. Thomson. 2006.
18. Aquino, R., *Investigação do Efeito de Concentração Hidroxiônica, Utilizando a Técnica de Difração de Raios X, no Controle do Diâmetro de Nanoestruturas à Base de MnFe₂O₄, na Elaboração de Fluidos Magnéticos*, in *Instituto de Química*1998, Universidade de Brasília.

19. Tourinho, F.A., *Ferrofluides a base de ferrite de cobalt et de ferrite de manganese: elaboration, comportement physicochimique et magnetique*, 1988, L'Universit  Pierre et Marie Curie: Paris.
20. Yuliang Wang, Y.X., *Bottom-Up and Top-Down Approaches to the Synthesis of Monodispersed Spherical Colloids of Low Melting-Point Metals*. Nano letters, 2004. **4**(10).
21. R. Aquino, F.A.T., R. Itri, M.C.F.L. e Lara, J. Depeyrot, *Size control of MnFe₂O₄ nanoparticles in electric double layered magnetic fluid synthesis*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 2002. **252** p. 23-25.
22. A. F. C. Campos, F.A.T., G. J. da Silva, M. C. F. L. Lara, J. Depeyrot, *Nanoparticles superficial density of charge in electric double-layered magnetic fluid: a conductimetric and potenciometric approach*. The European Physical Journal E, 2001. **6**(1): p. 29-35.
23. Tahereh Rohani Bastami, M.H.E., Qiu Hong Hua, Sandy Budi Hartono, Shi Zhang Qiao, *Role of polymeric surfactants on the growth of manganese ferrite nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2012. **210**.
24. Brayner, R.F., Fernand; Coradin, Thibaud, *Nanomaterials: A Danger or a Promise?*, ed. Springer-Verlag. 2013, London.
25. Z. Beiji, M.S., L.S. Smiri, F. Herbst, C. Mangeney, S. Ammar, *Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn-Zn ferrite nanocrystals: structural/microstructural characterization an catalytic application*. Royal Society of Chemistry Advances, 2015. **5**.
26. R. M. Freire, P.G.C.F., T. S. Ribeiro, I. F. Vasconcelos, J. C. Denardin, G. Mele, L. Carbone, S. E. Mazzetto, P. B. A. Fachine, *Effect of solvent composition on the structural and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles obtained by hydrothermal synthesis*. Microfluid Nanofluid 2014(17): p. 11.
27. Peixoto, V.P., *Produ o de nanocoloides magnéticos de ferritas mistas de Zn-Mn e propriedades magnéticas de nanop culas isoladas.*, in *Instituto de F sica2013*, Universidade de Brasília: Brasília.
28. Allen, T., *Particle Size Measurement*. Powder Technology Series, ed. C. Hall. 1990.
29. ISO, *Representation of results of particle size analysis — Part 6: Descriptive and quantitative representation of particle shape and morphology*, <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:9276:-6:ed-1:v1:en>, Editor 2008.