

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo  
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

**Victor Costa de Mello Vasconcelos**

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE  
FERRO E DE ESTRUTURAS HÍBRIDAS COM GRAFENO**

**São Paulo  
2019**

**Victor Costa de Mello Vasconcelos**

**SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE ÓXIDO DE  
FERRO E DE ESTRUTURAS HÍBRIDAS COM GRAFENO**

Trabalho de conclusão de curso  
apresentado à Escola Politécnica da  
Universidade de São Paulo para  
obtenção do título de Engenheiro de  
Materiais.

Área de Concentração:  
Engenharia de Materiais

Orientador:  
Prof. Dr. Guilherme Frederico Bernardo  
Lenz e Silva

**São Paulo**  
**2019**

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

**Catalogação-na-publicação**

Costa de Mello Vasconcelos, Victor  
Síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro e de estruturas híbridas com grafeno / V. Costa de Mello Vasconcelos -- São Paulo, 2019.  
79 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.Nanomateriais 2.Nanopartículas magnéticas 3.Fotocatálise do gás carbônico I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

## Agradecimentos

Um dos maiores aprendizados que tive em minha graduação foi que ninguém faz nada sozinho. Algumas pessoas foram essenciais para a realização desse trabalho, dentre as quais gostaria de destacar meus agradecimentos:

Ao professor Guilherme Frederico B. Lenz e Silva, por sempre me conceder todo o apoio necessário com relação às dúvidas, ideias, materiais e ensaios para a realização do trabalho.

Ao Vitor Ferreira Bindo, por toda a ajuda no dia a dia do laboratório e no suporte com relação à execução de alguns ensaios.

À Beatriz Moreira Petito, pelo apoio incondicional e toda motivação para seguir em frente com o trabalho nos momentos mais difíceis.

Ninguém faz um trabalho de formatura sozinho, mas, mais que isso, ninguém se forma na Poli sozinho. Por isso, gostaria de usar esse espaço para agradecer a todos que de alguma forma cruzaram meu caminho nesses cinco anos, mas em especial:

Ao Centro Moraes Rêgo e todos que estiveram ao meu lado nesse Centro Acadêmico que carregarei para sempre na memória.

À minha família, que sempre me deu todo o suporte necessário ao longo da graduação.

À todos os professores e professoras que tiraram uns momentos de suas vidas para me passarem um pouco de seus conhecimentos ao longo desses cinco anos e que, assim, contribuíram para a minha formação acadêmica, profissional e pessoal.

## Resumo

O objetivo desse trabalho é estudar a síntese de nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro quanto ao precursor metálico utilizado e ao tempo de reação, através de sínteses simples com reagentes comuns. As partículas sintetizadas foram caracterizadas quanto à morfologia, estrutura cristalina, tamanho de cristalito e oxidação. Foram levantadas questões hipóteses para interpretação dos resultados obtidos, a fim de iniciar um maior entendimento da reação em questão.

As nanopartículas magnéticas foram, então, utilizadas para a síntese de estruturas híbridas  $Fe_{(3-y)}O_4$ /Grafeno a fim de formar compostos base a serem combinados, em futuros estudos, com outros óxidos para aplicações em fotocatálise. Os híbridos formados foram caracterizados quanto aos seus comportamentos magnéticos e térmicos e quanto às suas morfologias. Novamente, mente foram formuladas hipóteses para elucidar os resultados observados.

## Abstract

This project aims to study the influence of metallic precursor and reaction time on the synthesis of iron oxide magnetic nanoparticles through versatile procedures with simple and inexpensive reagents. The synthesized nanoparticles were characterized regarding their morphology, crystalline structure, crystalline size and oxidation. Hypothesis were formulated for interpretation of the obtained results, so to start a better understanding of this reaction.

The magnetic nanoparticles were then used to produce  $Fe_{(3-y)}O_4$ /Graphene hybrid materials in order to form base structures to be, in future works, combine with other oxides to photocatalytic applications. The synthesized hybrids were characterized regarding their magnetic and thermal behavior and their morphology. Once again, hypothesis were formulated to elucidate the observed results.

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

**MEV:** Microscópio Eletrônico de Varredura

**DRX:** Difração de Raios X

**NP:** Nano partículas

**NPM:** Nano partículas magnéticas

**CFC:** Estrutura cristalina Cúbica de Face Centrada

**HCP:** Estrutura cristalina Hexagonal Compacta

## **Lista de Figuras**

- Figura 1 - Esquema indicando a formação das estruturas catalíticas, separada em (1) etapa abordada nesse trabalho e (2) etapa para estudos posteriores. Fonte: autoria própria. ----- 3
- Figura 2 - Representação dos spins de átomos de ferro para os diferentes tipos de magnetismo: (a) ferromagnético (b) antiferromagnético e (c) ferrimagnético. Fonte: Adaptado de (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). ----- 9
- Figura 3 – Energia magnética anisotrópica em função do ângulo de orientação do momento com o eixo vertical com indicação da barreira energética para alteração na orientação dos momentos. Fonte: adaptado de (LAURENT et al., 2008). ----- 12
- Figura 4 - Algumas aplicações dos óxidos de ferro em diferentes áreas do conhecimento. Fonte: Adaptado de (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). ----- 14
- Figura 5 - Estrutura cristalina e informações cristalográficas dos principais óxidos de ferro. Bolas pretas são  $Fe^{2+}$ , bolas verdes são  $Fe^{3+}$  e bolas vermelhas são  $O^{2-}$ . Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015). ----- 16
- Figura 6 - Possíveis configurações para as bandas de valência (cinza) e de condução (vermelho). Fonte: adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2014). 17
- Figura 7 - Difração de Raios X obtida para amostra de (a) magnetita e (b) maghemita. Fonte: adaptado de (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013).- 23
- Figura 8 - Picos de DRX padrões para amostras de hematita (33-0664), magnetita (19-0629) e maghemita (39-1346). Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).----- 24

Figura 9 - Curvas de TGA e DSC para amostras de (a) magnetita e (b) maghemita. Fonte: Adaptado de (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013). 25

Figura 10 - Curva de histerese clássica, com a indicação dos principais parâmetros possíveis de serem obtidos. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).27

Figura 11 - Curva M x H para amostra de maghemita obtida por calcinação da magnetita a 200 °C. Fonte: Adaptado de (MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015). 28

Figura 12 - Curvas ZFC/FC para maghemita com aplicação de diferentes campos externos. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015). ----- 29

Figura 13 - Curvas clássicas de FTIR para os principais óxidos de ferro, com número de onda variando de (a) 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e (b) 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: Adaptado de (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). ----- 31

Figura 14 - Comparaçāo das bandas eletrônicas de um semicondutor convencional e as do grafeno, mostrando a ocorrência de um band gap praticamente nulo. Fonte: (SEGUNDO; VILAR, 2016).----- 32

Figura 15 - Curva de Keeling: indicação da concentração de dióxido de carbono na atmosfera em Mauna Loa, no Hawaí, ao longo dos anos. Fonte: (PINA; SILVA; OLIVEIRA JÚNIOR, 2011). ----- 35

Figura 16 - Esquema da fotocatálise do gás carbônico, indicando (A) a excitação do elétron e formação das cargas superficiais e (B) as reações ocorridas devido às cargas superficiais. Fonte: autoria própria.----- 37

Figura 17 - Reações de (2 a 7) redução do gás carbônico e (8) recombinação. Fonte: (CORMA; GARCIA, 2013). ----- 38

Figura 18 - Vantagens de se utilizar a nanocatálise em comparação com as técnicas tradicionais de catálise homogênea ou heterogênea. Fonte: Adaptado de (TANDON; SINGH, 2014). -----	40
Figura 19 - Experimento de decantação que era objetivado. Fonte: Adaptado de (SVAROVSKY, 2000).-----	48
Figura 20 - Ensaio visual de decantação das amostras de óxido de ferro produzidas. (A) Mag 3; (B) Mag 3.1; (C) Mag 4; (D) Mag 4.1; (E) Mag 5 -----	49
Figura 21 - Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra (A) Mag 4 com aumento de (1) 100.000 vezes (2) 5.000 vezes e (3) 500 vezes e (B) Mag 4.1 com aumentos de (1) 200.000 vezes (2) 5.000 vezes e (3) 1.000 vezes.-----	52
Figura 22 - Análise química por EDS das (A) partículas irregulares observadas nas imagens de MEV das amostras Mag 4 e 4.1 e (B) das regiões escuras entre essas partículas.-----	53
Figura 23 - Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra (A) Mag 3 com aumento de (1 e 2) 200.000 vezes e (3) 100.000 vezes e (B) Mag 3.1 com aumentos de (1) 400.000 vezes (2) 300.000 vezes e (3) 1.000 vezes. 54	
Figura 24 - Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra Mag 5 com aumento de (1) 300.000 vezes, (2) 200.00, (3) 150.000 vezes e (4) 100.000 vezes.-----	56
Figura 25 - Difratograma das amostras (A) Mag 3 (B) Mag 3.1 (C) Mag 4 (D) Mag 4.1 e (E) Mag 5. -----	58

Figura 26 - Gráficos de diâmetro de partícula obtidos por espalhamento de luz para as amostras (A) Mag 3 (B) Mag 3.1 e (C) Mag 5. -----	62
Figura 27 - Comportamento das estruturas híbridas óxido de ferro-grafeno na presença de um imã. Amostras (A) MagGraf 1 (B) MagGraf 2 (C) MagGraf 3 para amostras (1) na presença do imã e (2) após a retirada do imã. -----	64
Figura 28 - Ensaio de decantação das estruturas híbridas óxido de ferro-grafeno, mostrando (1) a decantação das amostras e (2) as amostras após as 3 horas de ensaio, sendo (A) MagGraf 1, (B) MagGraf 2 e (C) MagGraf 3. -----	65
Figura 29 - Ensaio de estabilidade das amostras (A) MagGraf 1 (B) MagGraf 2 e (C) MagGraf 3 na presença de um imã. -----	67
Figura 30 - Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra (A) MagGraf 1 com aumento de (1) 300.000 vezes (2) 200.000 vezes e (3) 100.000 vezes, (B) MagGraf 2 com aumentos de (1) 200.000 vezes (2) 100.000 vezes e (3) 50.000 vezes e (C) MagGraf 3 com aumentos de (1) 300.000 vezes (2) 200.000 vezes e (3) 100.000 vezes. -----	68
Figura 31 - (a) TGA e (b) DSC de amostras (I) grafeno puro (II) Fe3O4-Grafeno com adesão intensa (III) Fe3O4-Grafeno com adesão fraca e (IV) grafeno puro após retirada do Fe3O4 fortemente ligado com uso de HCl. Fonte: Adaptado de (ZHOU et al., 2011). -----	70
Figura 32 - Termogravimetria das amostras MagGraf 2 e MagGraf 3. ---	71

# Sumário

1	Introdução .....	1
2	Objetivos .....	4
3	Revisão Bibliográfica .....	5
3.1	Nanopartículas magnéticas .....	5
3.1.1	Conceitos básicos de magnetismo .....	5
3.1.2	Tipos de magnetismo .....	6
3.1.3	Influência da nanoescala .....	10
3.2	Óxido de Ferro .....	13
3.2.1	Estrutura cristalina .....	14
3.2.2	Organização eletrônica .....	16
3.2.3	Propriedades magnéticas .....	19
3.2.4	Síntese de óxidos de ferro em escala nanométrica .....	20
3.2.5	Caracterização de óxidos de ferro .....	22
3.3	Grafeno .....	31
3.4	Estabilidade de soluções .....	33
3.5	Fotocatálise para redução do CO <sub>2</sub> .....	35
3.5.1	Fotocatalisadores bidimensionais .....	39
4	Materiais e Métodos .....	42
4.1	Sínteses .....	42
4.1.1	Nanopartículas magnéticas (NPM) .....	42
4.1.2	Estruturas híbridas NPM/Grafeno .....	44
4.2	Caracterizações .....	45
4.2.1	Análises visuais .....	45
4.2.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .....	46
4.2.3	Difração de Raios X (DRX) .....	46
4.2.4	Termogravimetria (TG) .....	46
4.2.5	Espalhamento de luz .....	47
5	Resultados e Discussões .....	47
5.1	Óxido de Ferro .....	47
5.1.1	Análise visual – Estabilidade .....	47
5.1.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .....	51
5.1.3	Difração de Raios X (DRX) .....	57
5.1.4	Espalhamento de luz .....	61
5.2	Estruturas híbridas Óxido de Ferro-Grafeno .....	63
5.2.1	Análise visual .....	63
5.2.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) .....	68
5.2.3	Análise de Termogravimetria (TG) .....	70
6	Conclusões .....	73
7	Referências .....	75

## 1 Introdução

Os óxidos de ferro atraem grande atenção da comunidade científica internacional devido às suas inúmeras possíveis aplicações. Síntese e caracterização desses compostos estão sendo vastamente estudadas atualmente para otimizar suas aplicações na Medicina, Biologia, Química, Geologia, Mineralogia, entre muitas outras áreas do conhecimento (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Dentre os óxidos de ferro, merecem destaque aqueles que apresentam propriedades magnéticas, como a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e a maghemita ( $\gamma-Fe_2O_3$ ), o que lhes garante uma vasta gama de potenciais aplicações, como em fluídos magnéticos (TAKETOMI et al., 1987), catalisadores (ROSSI et al., 2014), remediação ambiental (SIMONSEN; STRAND; ØYE, 2018) e na Medicina, na qual se destacam transporte de medicamentos, imagens de ressonância magnética, tratamento de câncer por hipertermia, bioseparação, biosensores (WU et al., 2015), entre outras.

Inúmeras estratégias pra síntese desses compostos já foram desenvolvidas ao longo dos anos, mas a efetiva aplicação desses materiais depende de suas estabilidades em diversos meios, além da otimização de questões mais técnicas como métodos de produção industriais, redução de custos, etc.

Como fora supracitado, uma possível aplicação de interesse para nanopartículas de óxido de ferro é na constituição de catalisadores. Inúmeros processos industriais são dependentes de catálises e o uso de óxidos de ferro pode aprimorar alguns processos que ainda apresentam rendimentos baixos.

Dentre esses processos destaca-se a fotorredução do gás carbônico. Gás com efeito nocivo para o equilíbrio ambiental do planeta por aumentar o efeito estufa, a crescente nas emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera vem se tornando uma preocupação cada vez maior para a sociedade e para os governos. Torna-se, portanto, imperativa a atuação da comunidade científica no sentido de combater essa questão.

Uma estratégia bastante promissora é a redução do gás carbônico através de fotocatalisadores, em um processo chamado fotossíntese artificial, que visa imitar o intrincado fenômeno ocorrido nas plantas. A hematita e a maghemita são potenciais candidatos a serem usados diretamente na reação, devido aos seus band gaps de 2,2 eV e 2,03 eV, respectivamente (como abordado na seção 3.2.2), enquanto a magnetita apresenta uma função mais estrutural na catálise, por ter um band gap muito estreito.

O comportamento magnético da magnetita e da maghemita é de grande interesse para o processo, uma vez que facilita a orientação dos catalisadores para aumentar a eficiência e a sua separação ao final da reação. Assim, o objetivo desse trabalho é sintetizar nanopartículas magnéticas e utilizá-las na construção de estruturas híbridas Fe<sub>3-y</sub>O<sub>4</sub>/Grafeno para serem usadas, em estudos futuros, como suporte para nanopartículas com potencial catalítico para a reação de interesse, de modo a unir as vantagens de catalisadores bidimensionais (seção 3.5.1) e das propriedades magnéticas dos óxidos de ferro com o potencial catalítico de outras partículas.

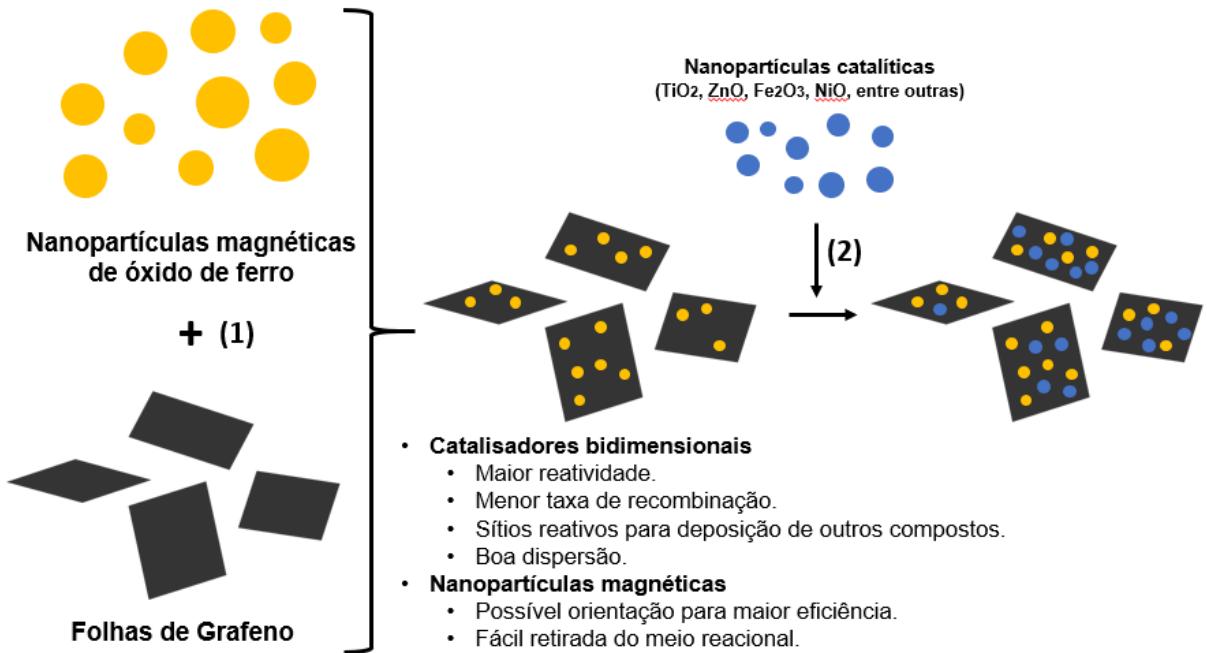


Figura 1 - Esquema indicando a formação das estruturas catalíticas, separada em (1) etapa abordada nesse trabalho e (2) etapa para estudos posteriores. Fonte: autoria própria.

## 2 Objetivos

O objetivo desse trabalho é obter nanopartículas magnéticas (NPM) para aplicações na produção de catalisadores a serem usados para fotocatálise da redução de CO<sub>2</sub>, bem como a síntese de estruturas híbridas NPM-Grafeno para o mesmo fim.

### 3 Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Nanopartículas magnéticas

##### 3.1.1 Conceitos básicos de magnetismo

Toda essa seção utilizou como referência bibliográfica o trabalho (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003), além das demais referências especificadas quando usadas.

Os principais parâmetros para analisar as propriedades magnéticas de um material sólido são a susceptibilidade magnética, a permeabilidade magnética e o momento magnético.

A susceptibilidade magnética pode ser expressa em termos de volume ( $\text{m}^3/\text{m}^3$  ou  $\text{J/T}^2\text{m}^3$ ) ou de massa ( $\text{m}^3/\text{kg}$  ou  $\text{J/T}^2\text{kg}$ ) e consiste na relação entre a intensidade da magnetização  $J$  (momento magnético por volume) e o campo magnético aplicado  $H$ :

$$J = \chi H$$

Essa grandeza indica o quanto os domínios magnéticos do material se alinham a aplicação de um campo externo. A susceptibilidade magnética relaciona-se, também, com o momento magnético  $m$ , segundo a equação

$$\chi = \frac{\mu_0 N m^2}{3kT} \rightarrow m = 2,83\sqrt{\chi T}$$

Sendo  $N$  o número de Avogadro,  $k$  a constante de Boltzman e  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo. A permeabilidade magnética, por sua vez, relaciona-se com a indução magnética, que consiste no fluxo magnético no interior do material, ou seja, na quantidade de linhas de campo magnético que passam

pelo material. A indução magnética  $B$  depende tanto das linhas provenientes do campo externo como do fluxo gerado pela própria magnetização do material:

$$B = \mu (H + J)$$

Sendo  $\mu = \mu_0 (1 + \chi)$

### **3.1.1.1 Origem dos momentos magnéticos**

Para entender os tipos de magnetismo, essencial ao estudo das propriedades magnéticas de óxidos de ferro, é necessário entender a origem do momento magnético dos materiais. Esse momento é uma consequência dos momentos magnéticos dos elétrons individuais que compõe os átomos do material.

Cada elétrons possui dois momentos magnéticos: um orbital, originado pelo movimento que realiza ao redor do núcleo, e um de spin, resultado da rotação da partícula sob seu próprio eixo. O momento magnético resultante será, portanto, a soma de todos os momentos de todos os elétrons que constituem o material.

É importante constatar que a soma desses momentos depende do emparelhamento dos elétrons, ou seja, do preenchimento dos orbitais no átomo estudado. Isso ocorre porque acontece o cancelamento de momentos magnéticos opostos gerados por dois elétrons diferentes, o que irá determinar os tipos de magnetismo existentes.

### ***3.1.2 Tipos de magnetismo***

Toda essa seção utilizou como referência bibliográfica o trabalho (CALLISTER; RETHWISCH, 2014), além das demais referências especificadas quando usadas.

### **3.1.2.1 Diamagnetismo**

Materiais cujos átomos estão emparelhados apresentam cancelamento do momento magnético individual dos elétrons, resultando em um momento magnético total nulo. Assim, quando submetidos a um campo magnético externo, ocorrerá um alinhamento dos momentos eletrônicos, mas no sentido contrário ao do campo aplicado.

Assim, o fluxo magnético através do material é menor do que no vácuo, de modo que a permeabilidade magnética seja menor que no vácuo e, portanto, a permeabilidade relativa seja menor que a unidade. Além disso, o alinhamento contrário ao campo resulta em uma susceptibilidade magnética extremamente baixa (devido ao alinhamento bem pequeno) e negativa.

Esses materiais são chamados de diamagnéticos e, quando colocados em um campo magnético forte, tendem a sair do campo.

### **3.1.2.2 Paramagnetismo**

Materiais que possuem elétrons desemparelhados e, consequentemente, a não anulação dos momentos magnéticos eletrônicos e distribuição aleatória desses momentos são chamados de paramagnéticos. Sob a ausência de campo externo eles não apresentam magnetização, uma vez que a ordenação aleatória dos momentos eletrônicos faz com que eles se anulem, mas sob a ação de um campo magnético externo ocorre o alinhamento dos momentos no sentido do campo, de modo a intensificá-lo no interior do material.

Assim, o fluxo magnético no interior do material torna-se maior que no vácuo e, portanto, a permeabilidade magnética é maior que a unidade. O

alinhamento dos momentos internos com o campo externo culmina em uma susceptibilidade positiva, porém pequena.

### **3.1.2.3 Ferromagnetismo**

O ferromagnetismo ocorre em alguns materiais que apresentam elétrons desemparelhados e naturalmente alinhados, sem necessidade de um campo externo para ocorrência desse alinhamento. Assim, eles apresentam magnetizações extremamente elevadas, com uma permeabilidade magnética bastante superior a unidade e uma susceptibilidade magnética positiva e elevada.

Quando todos os dipolos magnéticos do material estão alinhados ao campo externo, nós temos a máxima magnetização, chamada de magnetização de saturação. Exemplos de materiais ferromagnéticos são o ferro, o cobalto, o níquel e algumas terras-raras.

É importante frisar a forte dependência desse comportamento com a temperatura. À medida que a temperatura aumenta, o alinhamento dos domínios magnéticos se contrapõe ao aumento da vibração térmica, até que, a partir de determinada temperatura, o material não é mais capaz de manter o alinhamento natural dos momentos magnéticos e, consequentemente, perde sua magnetização. Essa temperatura é chamada de Temperatura de Curie.

### **3.1.2.4 Antiferromagnetismo**

Antiferromagnetismo ocorre em materiais que apresentam momentos eletrônicos resultantes e alinhamento natural desses momentos, mas de maneira antiparalela. Ou seja, os momentos se anulam macroscopicamente, de modo que o material apresente permeabilidade pequena, susceptibilidade positiva e baixa e zero magnetização natural.

### 3.1.2.5 Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é uma forma de magnetização permanente ocorrida em materiais do tipo  $MFe_2O_4$ , as chamadas ferritas (materiais cerâmicos com estrutura cristalina cúbica que apresentam a fórmula dada). A magnetita e a maghemita, objetos de estudo desse trabalho, apresentam ferrimagnetismo e, portanto, a compreensão desse fenômeno é de vital importância.

A origem da magnetização de materiais ferrimagnéticos é semelhante à dos materiais ferromagnéticos: existência de momentos magnéticos eletrônicos permanentes e naturalmente alinhados. A diferença para os materiais ferromagnéticos consiste no fato de que parte desses domínios estão alinhados de maneira antiparalela, de modo a promover uma anulação dos momentos. Essa anulação, contudo, é apenas parcial, de modo a, diferentemente dos materiais antiferromagnéticos, restar magnetização resultante natural.

A magnetita e a maghemita são grandes exemplos de compostos ferrimagnéticos, de modo que seu comportamento magnético será exemplificado melhor futuramente.

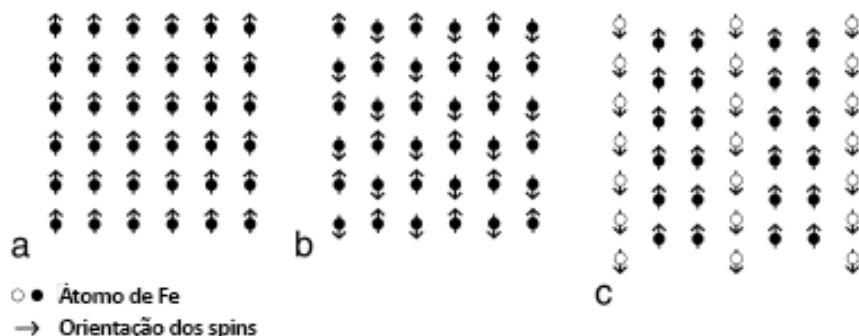


Figura 2 - Representação dos spins de átomos de ferro para os diferentes tipos de magnetismo: (a) ferromagnético (b) antiferromagnético e (c) ferrimagnético. Fonte: Adaptado de (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

### **3.1.3 *Influência da nanoscal***

As propriedades magnéticas em materiais nanométricos são influenciadas por dois tipos de efeitos principais: os efeitos de tamanho finito e os efeitos de superfície (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007).

Os efeitos de tamanho finito, que serão melhor abordados nesse trabalho, são constituídos, principalmente, pelos limites de domínio único e pelo limite de superparamagnetismo.

#### **3.1.3.1 *Limite de domínio único***

Materiais macroscópicos apresentam sua estrutura subdividida em domínios magnéticos, que consistem em regiões dentro das quais os momentos magnéticos estão alinhados, mas que possuem direção de alinhamento distinta de domínios magnéticos adjacentes. Essas regiões de alinhamentos distintos são separadas pelos contornos de domínio.

A formação dos contornos de domínio baseia-se em um balanço energético entre a energia magnetoestática (energia potencial gerada quando um corpo magnético está em um campo magnético), que aumenta com o volume do domínio, e a energia do contorno de domínio, que aumenta com a área interfacial entre os domínios. Com a diminuição do tamanho das partículas, chega um momento em que a energia para criação de domínios supera a energia magnetoestática, de modo que requer mais energia para criar o domínio do que para manter o domínio único.

Para partículas esféricas, o diâmetro abaixo do qual elas apresentam um único domínio magnético é alcançado quando a energia magnetoestática iguala a energia de contorno de domínio e é dado por

$$D = \frac{18\sqrt{AK_{eff}}}{\mu_0 M^2}$$

Sendo A a constante de troca,  $K_{eff}$  a constante de anisotropia,  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo e M a magnetização de saturação. Valores típicos de D para alguns materiais estão indicados na Tabela 1.

*Tabela 1 - Diâmetro crítico para existência de partículas esféricas de domínio único para alguns materiais. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).*

Material	Co HC	Co CFC	Fe	Ni	SmCo5	Fe3O4
D <sub>c</sub> (nm)	15	7	15	55	750	128

### 3.1.3.2 Limite de superparamagnetismo

Como visto na seção anterior, a anisotropia das partículas tem grande influência na formação de partículas de domínio único. A relevância desse parâmetro no estudo do limite de superparamagnetismo também é bastante significativa. Esse efeito pode ser entendido considerando uma partícula de domínio único.

A energia magnética anisotrópica, responsável por manter o momento magnético da partícula em uma determinada direção mais favorecida, é dada por  $E(\theta) = K_{eff}V\sin^2\theta$ , onde V é o volume da partícula. Como a função seno varia de 0 a 1, nós temos que a barreira energética entre o estado mais energético e o estado menos energético é dado por  $K_{eff}V$ .

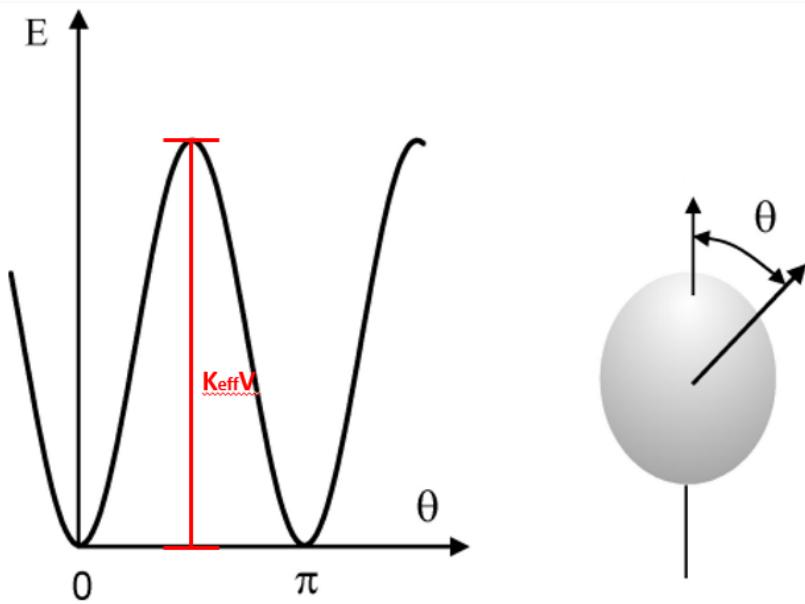


Figura 3 – Energia magnética anisotrópica em função do ângulo de orientação do momento com o eixo vertical com indicação da barreira energética para alteração na orientação dos momentos. Fonte: adaptado de (LAURENT et al., 2008).

Portanto, a redução do volume das partículas, derivado da redução de seus tamanhos, culmina na diminuição da barreira energética que, a partir de um determinado volume, será superada pela energia térmica,  $k_B T$ . A partir desse ponto, as partículas apresentam comportamento superparamagnético, ou seja, cada partícula possui um intenso momento magnético, resultante do fato de ter um domínio único, e que se alinha rapidamente a campos externos, por não ter restrições energéticas para rotação do momento magnético.

A temperatura a partir da qual as partículas apresentam comportamento superparamagnético é chamada Temperatura de Bloqueio ( $T_B$ ) e depende da escala de tempo utilizada pelo equipamento de medição. Para medições com um magnetômetro, por exemplo,  $T_B = \frac{K_{eff}V}{30k_B}$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

A identificação do comportamento superparamagnético depende, então, do equipamento usado: se o tempo de relaxação do momento da partícula, dado por

$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_{eff}V}{K_b T}}$ , sendo  $\tau_0 = 10^{-9}$  s, for menor do que a escala de tempo do equipamento, será identificado um comportamento superparamagnético.

É importante frisar, contudo, que a análise feita, que utiliza  $K_{eff}V$  como a barreira energética, é válida para o estudo do limite superparamagnético, mas é uma análise simplificada, pois considera que não há aplicação de campo externo. Sob a aplicação de campo externo, a análise torna-se mais complexa, pois um novo termo é adicionado à equação da barreira energética. Análises mais aprofundadas do assunto mostram que a barreira energética é uma função do campo aplicado e da temperatura e apresenta um equacionamento mais complexo que foge do escopo desse trabalho, mas pode ser encontrado em (KAUL, [s.d.]).

### 3.2 Óxido de Ferro

Os óxidos de ferro são compostos bastante presentes na natureza e facilmente sintetizados em laboratório. Diante de sua fácil disponibilidade, foi amplamente estudado, de modo a possuir, nos dias de hoje, aplicações em diversas áreas do conhecimento: Medicina, Mineração, Biologia, Química, estudo do solo, entre outras.

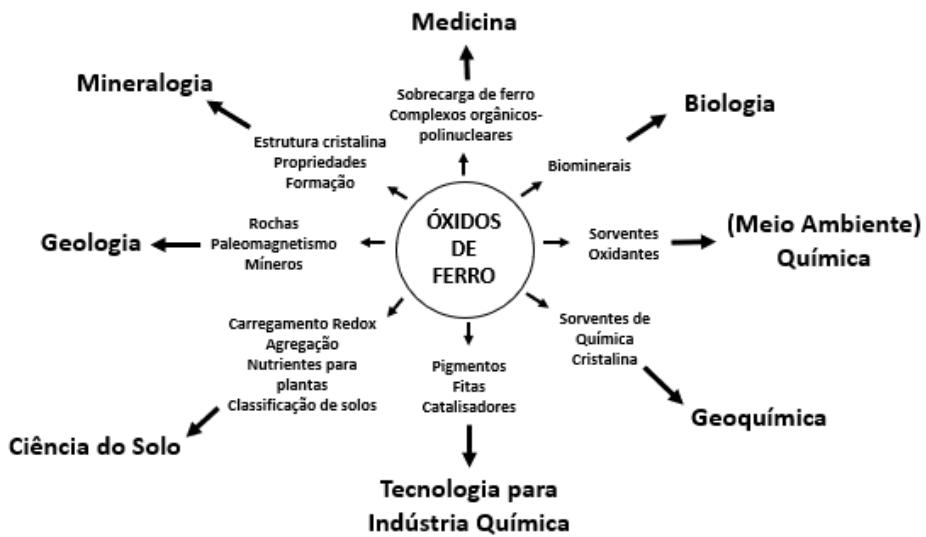


Figura 4 - Algumas aplicações dos óxidos de ferro em diferentes áreas do conhecimento. Fonte: Adaptado de (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Esses compostos podem, contudo, serem formados em diversas estruturas e composições distintas, culminando em uma ampla gama de características e propriedades para os óxidos de ferro. Assim, para estudo da utilização prática desses materiais, é preciso o estudo e a compreensão do comportamento de cada fase.

O ferro pode formar tanto óxidos como óxidos-hidróxidos, mas somente a primeira categoria será tema de interesse desse relatório.

### 3.2.1 *Estrutura cristalina*

Óxidos de ferro consistem, basicamente, de íons de  $\text{Fe}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{O}^{2-}$ , de modo que, como os ânions são muito maiores (raio de 0,14 nm, contra 0,065 para o  $\text{Fe}^{3+}$  e 0,085 para o  $\text{Fe}^{2+}$ ), a estrutura cristalina é controlada pelo ânion. Assim, há duas principais maneiras de representar a estrutura cristalina de óxidos de ferro: com relação ao empacotamento dos íons  $\text{O}^{2-}$  ou referente a posição desses ânions ao redor de um cátion central. Os cátions de ferro se posicionam

nos interstícios octaédricos e/ou tetraédricos entre as folhas de oxigênio, de modo a não ocuparem todos os interstícios, devido à necessidade de balanceamento das cargas. Assim, há uma grande variação de posicionamento possível para esses cátions. Assim, as diferentes fases dos óxidos de ferro ocorrem devido a localizações distintas dos átomos de ferro e por diferenças no empacotamento dos ânions de oxigênio.

- Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ): célula unitária hexagonal ou ortorrômbica, com camadas de  $\text{O}^{2-}$  em empacotamento HCP na direção [001]. Dois terços dos interstícios são ocupados por íons  $\text{Fe}^{3+}$ , formando octaedros  $\text{Fe}(\text{O})_6$ . Pelo balanceamento de cargas, pode incorporar ânions  $\text{OH}^-$ , juntamente com vacâncias de íons férrico, formando a hidrohematita.
- Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): célula unitária cúbica de face centrada, com camadas de  $\text{O}^{2-}$  em empacotamento CFC na direção [111]. Diferentemente da maioria dos demais óxidos de ferro, possui tanto cátions  $\text{Fe}^{3+}$  (interstícios octaédricos e tetraédricos) como  $\text{Fe}^{2+}$  (interstícios octaédricos). A magnetita estequiométrica apresenta razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = \frac{1}{2}$ , mas normalmente é não esquiométrica, de modo a ter menos íons férricos.
- Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ): estrutura bastante similar ao observado na magnetita, mas com cátions predominantemente  $\text{Fe}^{3+}$ . Os interstícios tetraédricos são ocupados e os cátions restantes distribuem-se nas vacâncias octaédricas, de modo que pode ser interpretada como uma magnetita completamente oxidada.
- Wustita ( $\text{FeO}$ ): fase estável somente acima de  $567^\circ\text{C}$  (se resfriado lentamente abaixo dessa temperatura, desproporciona em ferro metálico e magnetita. Pode, contudo, manter-se metaestável diante de um

resfriamento rápido), possui uma estrutura similar ao do NaCl, com planos de ânions e de cátions se alternando para formar estruturas cúbicas compactas.

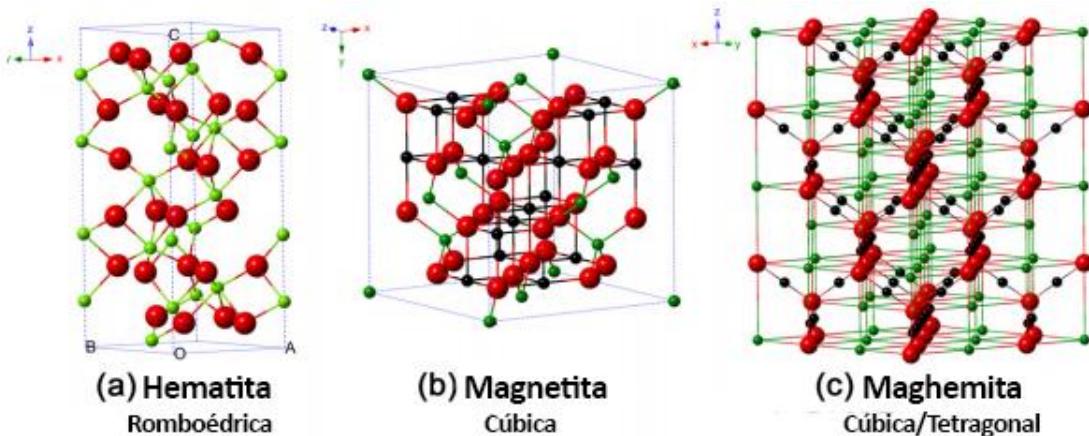


Figura 5 - Estrutura cristalina e informações cristalográficas dos principais óxidos de ferro. Bolas pretas são  $Fe^{2+}$ , bolas verdes são  $Fe^{3+}$  e bolas vermelhas são  $O^{2-}$ . Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).

### 3.2.2 Organização eletrônica

As propriedades elétricas e magnéticas dos íons de ferro são determinadas pelos orbitais 3d, que são os orbitais de valência desses compostos ( $3d^5$  para o  $Fe^{3+}$  e  $3d^6$  para o  $Fe^{2+}$ ), tendo forte influência da estrutura atômica.

Existem 5 orbitais 3d disponíveis, com diferentes orientações no espaço:  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ , localizados entre os eixos coordenados, e  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ , localizados na direção dos eixos. Nos átomos isolados, todos os orbitais possuem a mesma energia, mas isso deixa de ser verdadeiro nos compostos óxidos, nos quais os íons de ferro estão rodeados por ânions  $O^{2-}$ , que promovem repulsões maiores em alguns orbitais, levando a uma maior energia desses. Assim, os orbitais se dividem em dois níveis de energia: o  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$ ) e o  $e_g$  ( $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$ ). Para interstícios octaédricos, os orbitais  $t_{2g}$  possuem a menor energia, configuração contrária ao observado para os interstícios tetraédricos.

A formação de níveis de energia em cada átomo de Fe leva, em um sólido, a formação das bandas de energia, pela interação e combinação dos níveis individuais (SWART, [s.d.]). E são essas bandas que determinam o comportamento elétrico dos compostos.

A banda de maior energia preenchida, total ou parcialmente, com elétrons no estado padrão é chamada de banda valência, enquanto a banda seguinte a ela é denominada banda de condução. Existem quatro principais disposições dessas bandas, indicadas na Figura 6 (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

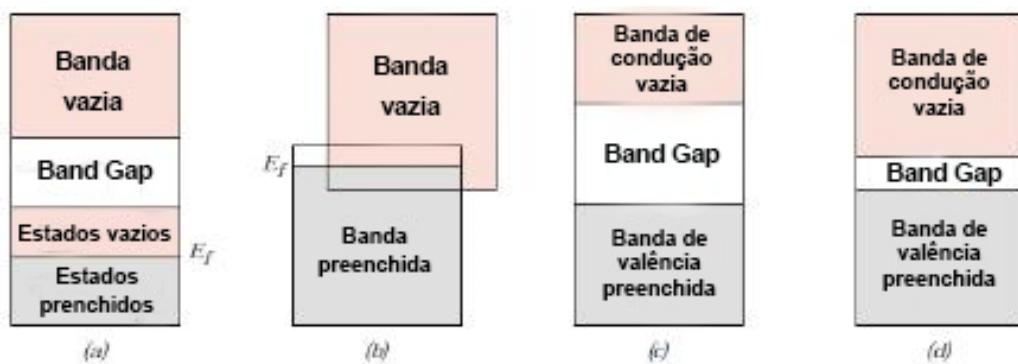


Figura 6 - Possíveis configurações para as bandas de valência (cinza) e de condução (vermelho).  
Fonte: adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH, 2014).

O nível energético do elétron com maior energia da banda de valência é denominado nível de Fermi. Acima desse nível, os elétrons passam a ser elétrons livres, com mobilidade para condução elétrica. Para os metais, o espaçamento entre as bandas é praticamente nulo, de modo que os elétrons tornam-se elétrons livres muito facilmente, configurando os materiais como condutores. Em semicondutores, por outro lado, os elétrons precisam receber energia para serem excitados acima do band gap para que se tornem elétrons livres, portanto a condutividade depende de um estímulo externo adequado. Para um composto ser um semicondutor, o bandgap deve ser de, no máximo, 5eV; acima desse valor, torna-se um isolante.

Hematita, magnetita, maghemita e wustita são semicondutores, de modo que é necessário estímulo externo para a excitação dos elétrons para a banda de condução. Para os óxidos de ferro, esse estímulo é feito por irradiação de luz com comprimentos de onda adequados, de modo a levar elétrons à banda de condução, com a formação de um buraco positivo na banda de valência. Muitas vezes, a formação de elétrons livres e buracos é impulsionada pela não-estequiometria ou pela dopagem do material, uma vez que a adição de compostos com diferente número de elétrons de valência gera um excesso ou uma fala de elétrons no composto. Semicondutores que possuem condução principalmente por buracos são denominados do tipo p, enquanto os que apresentam condução majoritária por elétrons são do tipo n.

A formação de pares elétron/buraco são vitais para a realização da fotossíntese artificial, de modo que todo o entendimento prévio dessa seção era necessário. Um problema comum a óxidos de ferro e de grande preocupação para a fotossíntese artificial é a recombinação dos pares, bastante frequente nesses compostos e bastante dependente do pH.

- Hematita: semicondutor do tipo n, o bandgap é aceito como sendo 2,2 eV, com banda de condução formada por orbitais d vazios do Fe<sup>3+</sup> e a banda de valência é constituída por orbitais 3d ocupados do Fe<sup>3+</sup> e dos orbitais 2p não ligados do O. Apresenta baixa mobilidade para os buracos, mas a sua estabilidade contra a dissolução em pH>4 e o fato de 29% da luz visível ter energia suficiente para excitar os elétrons acima do bandgap atrai atenção para utilização do composto para reações fotoassistidas.

- Magnetita: eletricamente, apresenta um comportamento muito próximo ao de metais, com um bandgap de 0,1 eV e uma elevada condutividade. Pode ser tanto um semicondutor do tipo p como do tipo n.
- Maghemita: semicondutor do tipo n com bandgap de 2,03 eV.
- Wustita: semicondutor do tipo p com bandgap de 2,3 eV.

### 3.2.3 *Propriedades magnéticas*

#### 3.2.3.1 Magnetita

À temperatura ambiente a magnetita apresenta comportamento ferrimagnético, com temperatura de Curie de 850K (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). O comportamento ferrimagnético está intrinsecamente ligado com a sua composição química e a organização atômica.

Como já supracitado, a magnetita é constituída por íons  $Fe^{2+}$  em interstícios octaédricos e íons  $Fe^{3+}$  em interstícios octaédricos e tetraédricos. Os átomos de cada tipo de sítio apresentam um momento magnético naturalmente alinhado entre si, com um comportamento semelhante ao de um material ferromagnético. Contudo, o alinhamento existente entre os dois tipos de interstício é semelhante ao de materiais antiferromagnéticos, ou seja, antiparalelo.

A magnetização permanente desses compostos surge, então, do fato de que o preenchimento de orbitais octaédricos é distinto do de orbitais tetraédricos, de modo que o momento magnético gerado pelos átomos em cada tipo de sítio se cancela somente parcialmente, havendo uma resultante. Assim, a magnetita apresenta comportamento ferrimagnético.

Partículas abaixo de 15 nm tendem a apresentar comportamento superparamagnético e a coercividade é fortemente influenciada pela morfologia das partículas, de modo que o aumento da anisotropia promove um aumento da coercividade.

### **3.2.3.2 Maghemita**

Assim como a magnetita, a maghemita é um material ferrimagnético a temperatura ambiente, devido ao mesmo raciocínio que o feito para a magnetita (com a diferença que, na maghemita, há apenas os íons  $Fe^{3+}$ ). A sua temperatura de Curie é estimada entre 820 K e 986 K, mas sua medição exata é bastante difícil devido à transformação em hematita entre 700 K e 800 K.

Abaixo de 10 nm de tamanho apresenta comportamento superparamagnético a temperatura ambiente. Assim como para a magnetita, sua coercividade é fortemente influenciada pela anisotropia e suas propriedades magnéticas dependem das condições superficiais: a saturação de magnetização específica decresce linearmente com o aumento da área superficial específica e também é influenciado pela morfologia.

### **3.2.4 Síntese de óxidos de ferro em escala nanométrica**

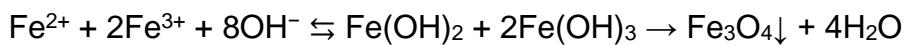
Existe uma grande variedade de técnicas para obtenção de nano óxidos de ferro: co-precipitação, CVD (Chemical Vapor Deposition) (VOSSEN; KERN, 1978), microemulsões (BUMAJDAD; ALI; MATHEW, 2011; FERNANDES et al., 2013; GUPTA; GUPTA, 2005), método Pechini (MIRZAEI et al., 2016; WU; WANG, 2011), síntese químicomecânica (SEYEDI; HARATIAN; KHAKI, 2015), hidrotermal (GE et al., 2009; T. J. DAOU et al., 2006; TAKAMI et al., 2007), entre

muitos outros. Diante da situação a ser estudada nesse trabalho, focou-se na síntese através da co-precipitação.

### **3.2.4.1 Método de síntese através de co-precipitação**

O processo consiste, basicamente, na adição de base como agente redutor em soluções contendo íons de ferro. Na maioria dos casos, é usada uma solução precursora contendo íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na razão 1:2, que consiste na razão da magnetita estequiométrica. O tamanho, morfologia e composição química das partículas obtidas dependem dessa razão, bem como do tipo de sal usado como fonte dos íons de ferro, a temperatura, o pH e a força iônica do meio (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007).

O mecanismo da reação pode ser dado por (WU et al., 2015):



Em (DAREZERESHKI, 2010; MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015; NURDIN et al., 2014) foram utilizadas soluções de cloreto ferroso e de cloreto férrico para se obter a solução com  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  para redução do sistema. Os artigos variam, contudo, na temperatura utilizada (70 °C ou temperatura ambiente), na proporção de íons ferroso para férrico (1:2 ou 2:3) e na atmosfera do ambiente (com proteção com  $\text{N}_2$  ou sem proteção).

A maghemita é obtida, então, através da oxidação da magnetita. Esse processo pode ser feito tanto através da calcinação do produto como da oxidação através de outros compostos químicos adicionados em solução. Em (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013) a maghemita é obtida através de calcinação da magnetita a 300 °C, enquanto em (MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015) é feito um estudo da influência de temperatura de calcinação, que é feita em 200°C, 250°C

e 300°C. Já em (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007) é sugerido que a oxidação da magnetita a maghemita é feita pela adição de nitrato férrico após acidificação da solução, que é o procedimento utilizado por (NURDIN et al., 2014).

Partindo do raciocínio da oxidação da magnetita através de agentes químicos adicionados a solução ácida, (DAREZERESHKI, 2010) conseguiu sintetizar essas nanopartículas diretamente, sem ter a magnetita como intermediário. O procedimento foi a dissolução dos cloretos férrico e ferroso diretamente em um ácido (ácido clorídrico), com adição do amônio diretamente na solução ácida sob intensa agitação até atingir um pH final de 9,73.

Existem registros na literatura, contudo, nos quais a solução de precursor metálico utilizado consistia apenas em íons  $Fe^{2+}$ . Em (MAHMED et al., 2011), por exemplo, foram testados dois métodos de síntese, ambos utilizando apenas  $Fe^{2+}$  como precursor.

Um dos principais desafios na síntese de nanopartículas magnéticas através de co-precipitação é o controle do tamanho das partículas. Esse método tende a gerar uma distribuição de tamanhos bastante ampla, o que gera grandes prejuízos para a aplicação prática desses materiais.

### **3.2.5 Caracterização de óxidos de ferro**

#### **3.2.5.1 DRX**

A caracterização por Difração de Raios X (DRX) é de extrema importância no estudo de óxidos de ferro, pois permite a determinação da fase de ferro formada na síntese. A técnica baseia-se na emissão de Raios X na amostra, de

modo que, através da reflexão da radiação nos diferentes planos cristalinos, é possível obter informações sobre a estrutura cristalina da amostra.

Além da determinação da fase presente através da indexação dos picos obtidos com uso de bases de dados, outro parâmetro bastante importante que pode ser obtido do ensaio de DRX é a cristalinidade da amostra. Qualitativamente, ela pode ser avaliada pela espessura dos picos: picos mais estreitos indicam maior cristalinidade. Quantitativamente, a cristalinidade pode ser estudada pelo uso da equação de Scherrer, que fornece o tamanho do cristalito:

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda usado na difração,  $\theta$  o ângulo de incidência do pico usado e  $\beta$  a largura do pico na metade de sua altura máxima.

Um ensaio de DRX para amostras de magnetita e de maghemita está apresentado abaixo, retirado de (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013).

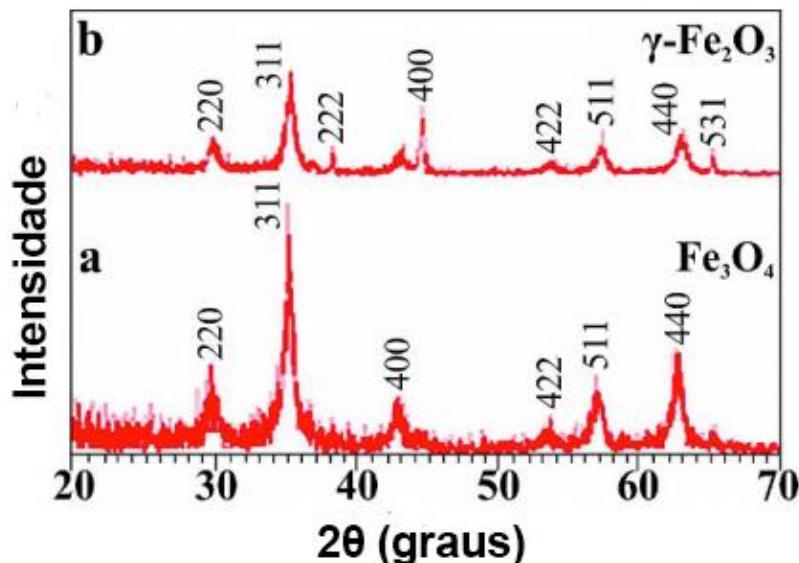


Figura 7 - Difração de Raios X obtida para amostra de (a) magnetita e (b) maghemita. Fonte: adaptado de (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013).

Os pontos específicos dos picos esperados para a magnetita, maghemita e hematita estão indicados abaixo, em gráfico retirado de (WU et al., 2015):

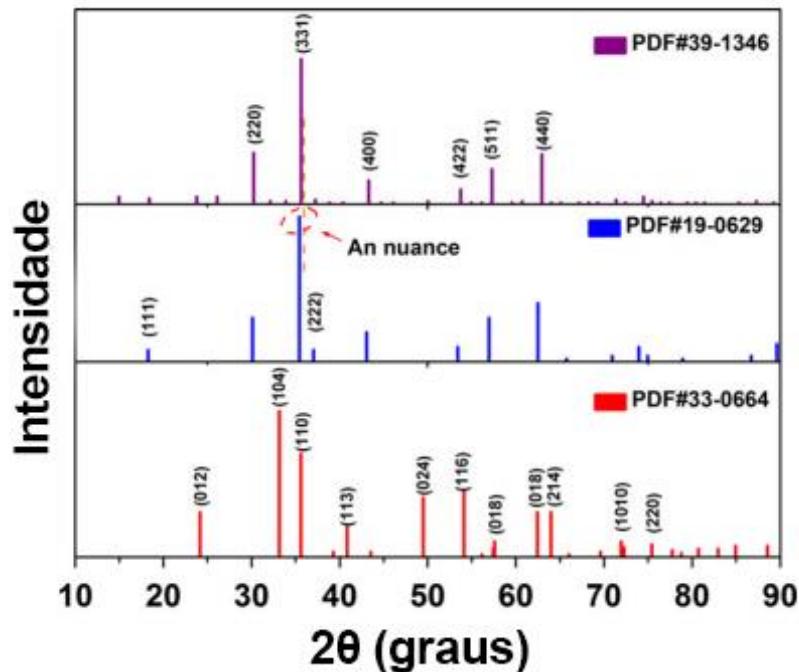


Figura 8 - Picos de DRX padrões para amostras de hematita (33-0664), magnetita (19-0629) e maghemita (39-1346). Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).

### 3.2.5.2 Influência do tempo e da temperatura

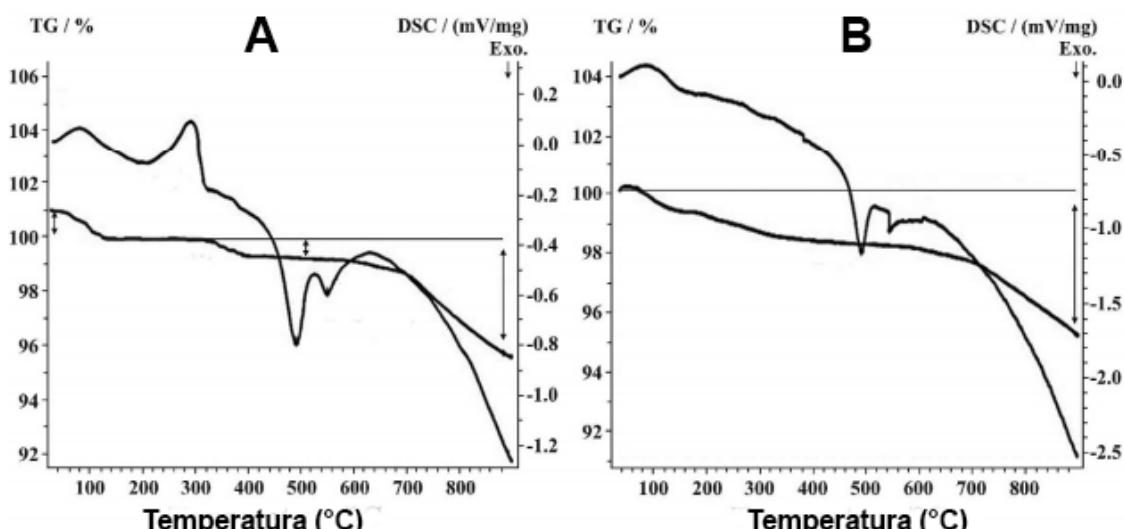
Em (MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015), a maghemita foi obtida sob diferentes condições de calcinação da magnetita, com relação ao tempo e à temperatura do processo. A tabela de resultados obtidos por Múzquiz-Ramos está indicada abaixo.

*Tabela 2 - Resultados obtidos para calcinação da magnetita a diferentes tempos e temperaturas.*  
 Fonte: Adaptado de (MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015).

Tempo (horas)	Temperatura (°C)	Tamanho de cristalito (nm)	Coercividade Hc (Oe)	Magnetização Ms (meu/g)	Remanescência Mr (meu/G)
3	200	12,5	0,06	64,6	1,15
5	200	10,6	0,08	63,9	1,01
8	200	11,0	0,06	63,2	0,54
3	250	12,1	0,07	62,0	1,72
5	250	10,6	0,10	63,0	1,17
8	250	10,1	0,02	63,4	0,48
3	300	10,3	0,07	64,2	0,09
5	300	10,4	0,05	61,8	1,41
8	300	11,2	0,03	63,3	1,17

O tamanho do cristalito, a coercividade e a magnetização máxima não apresentaram tendência de variar com a temperatura e o tempo de calcinação. Já a remanescência apresentou certa correlação, com diminuição significativa de mais de 50% com aumento do tempo de calcinação para 200 °C e 250 °C.

Além de influenciar nas propriedades finais do material, a temperatura tem grande influência nas fases resultantes de cada processo. Em (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013) os autores realizam uma análise de DSC e de TGA para amostras de magnetita e de maghemita.



*Figura 9 - Curvas de TGA e DSC para amostras de (a) magnetita e (b) maghemita. Fonte: Adaptado de (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013).*

O pico endotérmico a 270°C no DSC da magnetita não apresenta perda de massa nessa temperatura no TGA, de modo que, pelo balanço de massas, é possível concluir que o pico deve-se à transformação da magnetita em maghemita. Assim, foi determinada a temperatura exata na qual ocorre a transição, muito importante para o método a ser utilizado nesse trabalho. A temperaturas mais altas, contudo, dois picos exotérmicos indicam novamente uma mudança de fase, primeiramente para  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e então para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

### **3.2.5.3 Propriedades magnéticas**

Existem dois principais ensaios de avaliação das propriedades magnéticas: a curva de histerese e o ensaio zero-field cooled/field cooled (ZFC/FC).

#### **3.2.5.3.1 Curva de histerese**

Na curva de histerese, a magnetização é medida em função do campo externo explicado. Inicialmente, um aumento do campo gera um aumento linear da magnetização (sendo o coeficiente angular a susceptibilidade magnética inicial), seguido por um regime de aumento não linear até alcançar a magnetização de saturação. Se, então, o campo for reduzido, a magnetização não irá retornar para zero (com exceção de materiais superparamagnéticos). A variação da magnetização com o campo aplicado, medida com um magnetômetro, gera, portanto, curvas de histerese, como a representada abaixo.

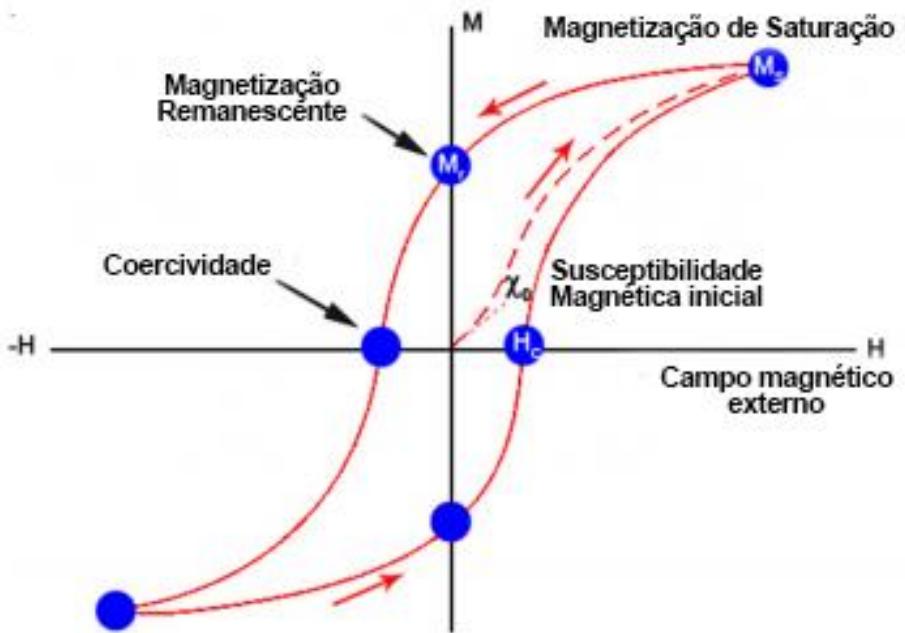


Figura 10 - Curva de histerese clássica, com a indicação dos principais parâmetros possíveis de serem obtidos. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).

Existem quatro importantes parâmetros indicados na imagem acima: a magnetização de saturação, que consiste na máxima magnetização possível, como será abordado futuramente; a remanescência magnética, que é a magnetização restante após eliminação do campo magnético; a coercividade, que é o campo magnético externo necessário de ser aplicado para zerar a magnetização do material e a susceptibilidade magnética inicial, que consiste na capacidade do material de alinhar seus spins com um campo externo e é o coeficiente angular do inicial linear da curva.

Para materiais superparamagnéticos, contudo, não ocorre *loop* de histerese, uma vez que eles apresentam zero remanescência e coercividade. Uma curva  $M \times H$  foi medida por (MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015) para a maghemita:

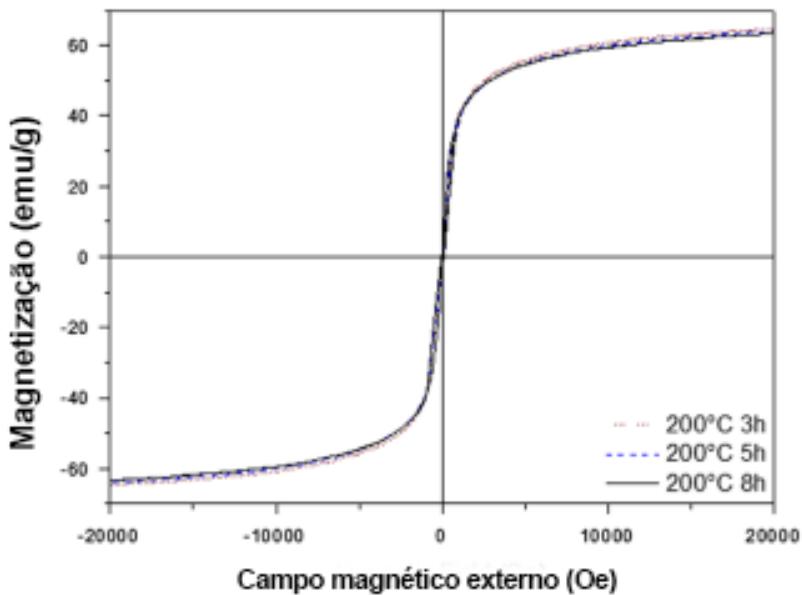


Figura 11 - Curva  $M \times H$  para amostra de maghemita obtida por calcinação da magnetita a 200 °C.  
Fonte: Adaptado de (MÚZQUIZ-RAMOS et al., 2015).

### 3.2.5.3.2 Zero-field cooled/Field cooled

O ensaio ZFC/FC é utilizado para avaliar a influência da temperatura na magnetização dos materiais. O experimento consiste na medição da magnetização em função da temperatura em duas situações distintas: com resfriamento sem aplicação de campo externo e resfriamento com aplicação de campo externo. O resfriamento ocorre até temperaturas extremamente baixas, da ordem de 10 K. Então, o campo externo é aplicado e a magnetização é medida ao longo do aquecimento do material.

Quando o resfriamento é feito na ausência de campo externo (ZFC), não há nenhum alinhamento prévio dos momentos magnéticos do material. Assim, quando o campo é aplicado, os momentos se orientam na direção preferencial e não conseguem se alinhar completamente com o campo externo, gerando uma magnetização mais baixa do que para o FC, no qual os domínios haviam sido

alinhados previamente com a aplicação do campo externo em temperaturas mais elevadas.

Com o aumento da temperatura, contudo, a energia térmica cresce e a barreira energética para rotação dos momentos magnéticos diminui até que o material consegue alinhar seus domínios com o campo externo, de modo que a magnetização do material cresce até alcançar um valor máximo no qual se alinha com o campo. Nesse ponto, a magnetização de ZFC e FC é igual e passa a diminuir com a temperatura, devido à dificuldade de se alinhar os momentos com a crescente vibração térmica. A temperatura na qual as curvas de ZFC e FC se encontram é a Temperatura de Bloqueio abordada na seção 3.2.1.2.

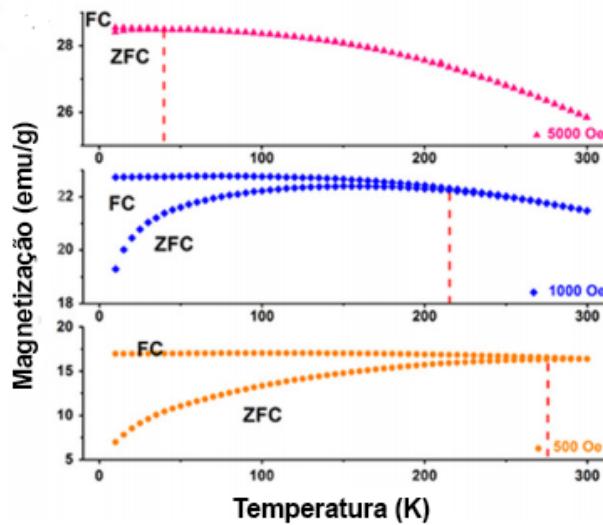


Figura 12 - Curvas ZFC/FC para maghemita com aplicação de diferentes campos externos. Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).

A Figura 12 acima mostra a existência de uma teoria mais complexa por trás da relação entre magnetização e anisotropia das partículas, como abordado no final da seção 3.2.1.2, pois os gráficos apresentados para as curvas ZFC/FC evidenciam a relação entre o campo aplicado e a barreira energética. O aumento do campo aplicado diminui a temperatura necessária para alcançar a  $T_B$ , indicando uma barreira energética menor; com o campo de 5000 Oe, a barreira

era tão baixa que mesmo no início do experimento já foi possível o alinhamento dos momentos magnéticos.

### 3.2.5.3.3 Outros parâmetros de caracterização

Em (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003) há diversas outras possíveis formas de caracterização das propriedades magnéticas, cuja abordagem mais aprofundada foge do escopo desse trabalho. Variação da susceptibilidade magnética, da coercividade e da remanescência com o tamanho das partículas e análises gráficas para determinação do tipo de domínio existente são alguns dos cálculos existentes na referência para mais profunda análise.

Outra caracterização também interessante refere-se ao fator de tempo necessário para a magnetização dos corpos. Chamada de viscosidade magnética, essa grandeza é definida como  $S(T, H) = \left[ \frac{\partial M(t)}{\partial \ln(t)} \right]_{T, H}$  e também não será extensamente abordada nesse trabalho, de modo que mais informações podem ser encontradas em (KAUL, [s.d.]).

### 3.2.5.4 Espectroscopia no Infravermelho

A Espectroscopia no Infravermelho baseia-se na incidência de radiação eletromagnética de comprimento de onda de 1 a 300  $\mu\text{m}$  (número de onda entre 10.000 e 33  $\text{cm}^{-1}$ ) na amostra de interesse, induzindo excitações de vibrações e rotações da molécula. Esses fenômenos de vibração e rotação relacionam-se com as energias das ligações químicas, com destaque para o estiramento e a deformação angular dessas ligações.

Esse método é bastante importante no estudo de óxidos de ferro, pois é uma interessante estratégia de identificação da fase presente quando não há

amostra suficiente para realização de um ensaio de DRX. Além disso, esse ensaio pode ser usado para se obter informações referentes à morfologia do cristal, ao grau de cristalinidade e grau de substituição metálica (principalmente por Al). Também é muito usado para o estudo da adsorção de espécies na superfície, fornecendo informações sobre complexos superficiais e/ou água/ $\text{OH}^-$  adsorvidos na superfície.

Para se melhorar a resolução e a sensitividade, bem como acelerar a coleta de dados, é utilizado a Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, na sigla em inglês). Curvas clássicas obtidas para os principais óxidos de ferro em ensaios de FTIR estão indicadas abaixo.

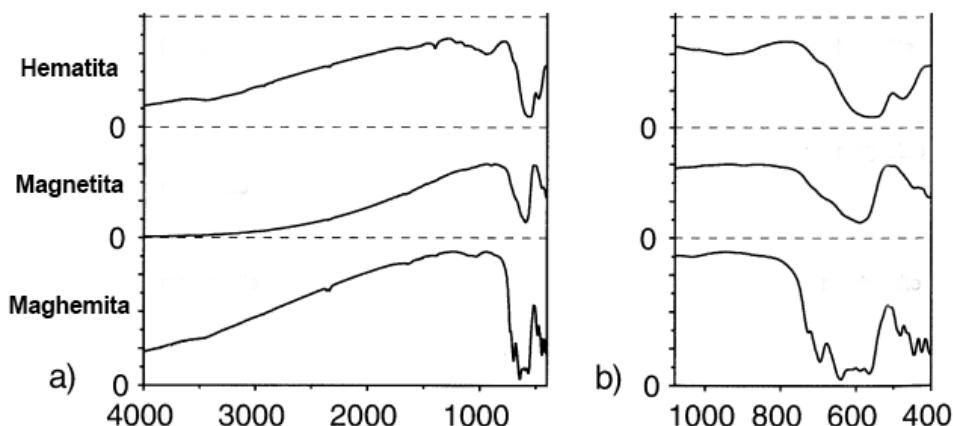


Figura 13 - Curvas clássicas de FTIR para os principais óxidos de ferro, com número de onda variando de (a) 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  e (b) 400 a 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Fonte: Adaptado de (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

### 3.3 Grafeno

O grafeno consiste em uma monocamada de átomos de carbono, organizados em padrões hexagonais em uma estrutura plana. Laureados com o Nobel de Física em 2010, o holandês Andre Geim e o russo-britânico Konstantin Novoselov (NOVOSELOV et al., 2004), pesquisadores da Universidade de

Manchester, obtiveram a estrutura do grafeno pela primeira vez. Desde então, o interesse da comunidade científica nesse composto cresceu vertiginosamente, devido à sua vasta gama de propriedades diferenciadas. Com destaque nas propriedades mecânicas (WEI; KIVIOJA, 2013), térmicas (HOU et al., 2011), elétricas e ópticas, o grafeno é um material bastante promissor para diversas aplicações. Para o estudo desse trabalho, merecem destaque os comportamentos elétricos e ópticos.

A hibridização  $sp^2$  dos átomos de carbono nessa estrutura, aliada ao band gap praticamente nulo (Figura 14), garantem propriedades elétricas extremamente elevadas ao grafeno, que apresenta condutividade elétrica de até  $2 \times 10^4$  S/cm e mobilidade eletrônica de até  $2 \times 10^5$  cm<sup>2</sup>/V.s – valor mais de 100 vezes superior ao do silício (SEGUNDO; VILAR, 2016). Essa estrutura eletrônica dita, também, o comportamento óptico do material, que apresenta uma transparência quase total, com absorção de até 2,3% da luz branca (SEGUNDO; VILAR, 2016).

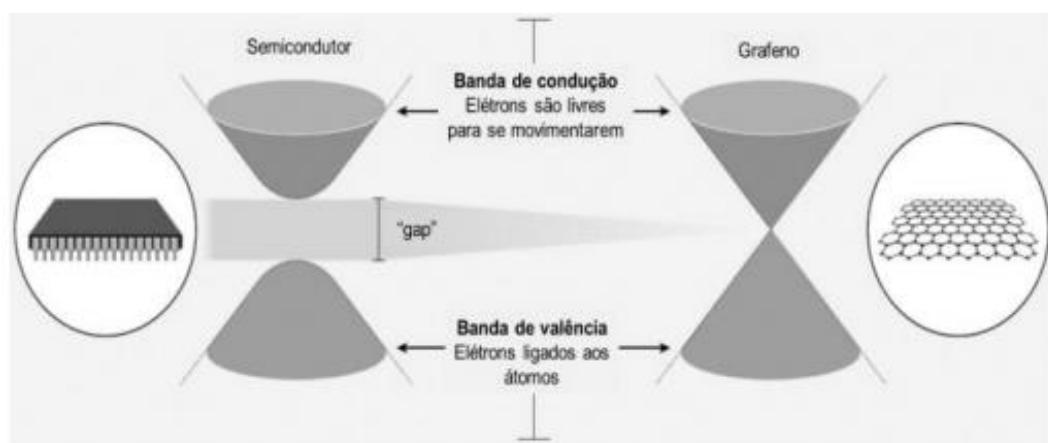


Figura 14 - Comparação das bandas eletrônicas de um semicondutor convencional e as do grafeno, mostrando a ocorrência de um band gap praticamente nulo. Fonte: (SEGUNDO; VILAR, 2016).

### 3.4 Estabilidade de soluções

Uma análise inicial da estabilidade das soluções pode ser feita simplesmente em função do tamanho das partículas. Nessa interpretação, o balanço entre as forças peso (P), empuxo (E) e atrito da partícula com o meio ( $F_{at}$ ), dado por  $P = E + F_{at}$ , resulta em uma velocidade de sedimentação que depende, entre outros fatores, do tamanho da partícula. Essa abordagem, denominada Lei de Stokes, se contrapõe ao Movimento Browniano, que tende a promover a movimentação aleatória das partículas devido à Energia Cinética Translacional, que é função da temperatura.

Há um constante embate entre a Lei de Stokes e o Movimento Browniano que determina se as partículas se mantêm dispersas em solução ou se irão decantar, de modo que o tamanho das partículas apresenta grande influência nessa disputa. Caso os diâmetros sejam muito pequenos, a Lei de Stokes mostra uma velocidade de sedimentação baixa, que não consegue vencer o movimento browniano e, assim, as partículas se mantêm em suspensão.

Essa análise, contudo, é uma visão bastante simplista da situação. Apesar de ser válida para análises preliminares e entendimentos iniciais sobre o sistema, é importante frisar que as cargas superficiais têm grande influência na estabilidade de soluções. Como partículas em solventes polares apresentam carga superficial e a água é um dos solventes mais comuns é imprescindível o conhecimento sobre métodos de estabilização das soluções.

Existem duas principais estratégias para estabilização das soluções. O primeiro consiste na estabilização eletroestática, que baseia-se na repulsão das duplas camadas elétricas (DCE). A DCE é formada pela atração que as partículas

carregadas superficialmente exercem nos íons do meio, de modo a formar uma camada compacta, denominada Camada de Stern, e outra mais espaçada, chamada de Camada Difusa. Contudo, a Teoria DLVO<sup>1</sup>, que explica a estabilização desse sistema através do balanço entre atração pelas forças de Van der Walls e a repulsão das DCEs, não é foco desse trabalho e não será abordada em detalhes.

A segunda estratégia, bastante comum para nanopartículas, especialmente as magnéticas, é a estabilização estérica. Esse processo consiste na adsorção de polímeros na superfície das partículas para impedir fisicamente a aproximação delas e, assim, evitar a agregação e consequente sedimentação.

Quando se fala de nanopartículas, a estabilidade é tópico que merece atenção, uma vez que, devido ao reduzido tamanho das partículas, uma grande quantidade dos átomos é superficial. Ou seja, a razão área/volume é maior que em compostos *bulk*. Assim os efeitos da superfície são bastante pronunciados nesses materiais.

Além da agregação e consequente perda de estabilidade das partículas, em (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007) temos um compilado de algumas influências dos efeitos de superfície também nas propriedades magnéticas das nanopartículas, como redução da magnetização, aumento da anisotropia magnética, entre outros.

Para solucionar essas questões, recorre-se à diferentes revestimentos para as nanopartículas, tanto orgânicos como inorgânicos. Um dos principais

---

<sup>1</sup> Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey e Theodoor Overbeek

compostos usados para nano partículas de óxido de ferro é o ácido oleico, pela sua grande afinidade pela superfície da magnetita e da maghemita.

### 3.5 Fotocatálise para redução do CO<sub>2</sub>

Desde a Revolução Industrial, as emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera cresceram vertiginosamente, tanto pela geração de energia elétrica pela queima de combustíveis fósseis como pela utilização de máquinas também baseadas em combustíveis fósseis. A concentração desse gás na atmosfera pode ser ilustrada pela famosa curva de Keeling: em 1958, Charles Keeling iniciou as medições da concentração de CO<sub>2</sub> no topo do vulcão Mauna Loa (Havaí), que foram continuadas por seu filho, Ralph Keeling.

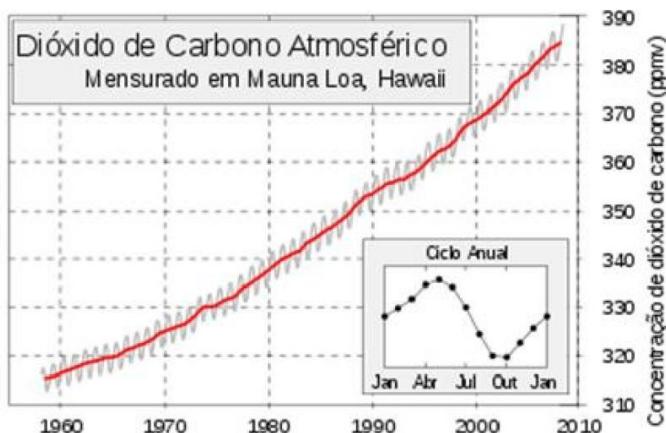


Figura 15 - Curva de Keeling: indicação da concentração de dióxido de carbono na atmosfera em Mauna Loa, no Havaí, ao longo dos anos. Fonte: (PINHA; SILVA; OLIVEIRA JÚNIOR, 2011).

A curva é formada por diversas oscilações, resultantes da variação das estações do ano: a concentração de CO<sub>2</sub> apresenta um aumento no outono e no inverno, pela queda das folhas das árvores e consequente gás carbônico liberado por decomposição, além de ocorrer uma queda no verão e na primavera pela retomada da fotossíntese com a rebrota. Apesar das pequenas oscilações, contudo, é evidente o grande crescimento da concentração do gás na atmosfera.

No início das medições, havia 315 ppm de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Em 2016, já foi ultrapassada a barreira dos 400 ppm. A taxa de aumento da concentração do gás na atmosfera era de 2,1 ppm/ano até 2016, que apresentou uma taxa maior, de 3,15 ppm, devido às emissões humanas e ao fenômeno El Niño mais acentuado ocorrido naquele ano (“CO<sub>2</sub> na atmosfera ultrapassa barreira simbólica de 400 ppm. - GGN”, [s.d.]).

A concentração de gás carbônico na atmosfera tornou-se uma grande preocupação ambiental nas últimas décadas, uma vez que o CO<sub>2</sub> é um dos principais gases que intensificam o efeito estufa. Esse efeito, natural e essencial à manutenção da temperatura da Terra, gera problemas quando intensificado pelos gases de emissões humanas, uma vez que culmina na maior retenção de calor na atmosfera e consequente aumento da temperatura mundial, prejudicando inúmeras espécies de plantas e animais e promovendo o aumento do nível dos oceanos.

Mesmo se as taxas dos anos seguintes tenham sido menores e mantenham-se abaixo do registrado em 2016, é possível que se ultrapasse o limite de 450 ppm em cerca de 25 anos. Esse é o limite que separa o mundo de um aquecimento potencialmente catastrófico (“CO<sub>2</sub> na atmosfera ultrapassa barreira simbólica de 400 ppm. - GGN”, [s.d.]). Assim, muitos esforços estão sendo voltados, nas últimas décadas, para diminuição das emissões de CO<sub>2</sub>.

Atualmente, existem diversas estratégias em estudo com relação à redução das emissões de CO<sub>2</sub>. Dentre elas, destaca-se a fotocatálise para redução do gás, também chamado de fotossíntese artificial. Esse nome advém da semelhança entre o processo sintético objetivado e o intrincado processo feito pelas plantas:

utilização de água e energia solar para produção de moléculas orgânicas, água e oxigênio.

Na fotocatálise do CO<sub>2</sub>, a ideia é irradiar luz em semicondutores para gerar cargas superficiais nesses materiais. De acordo com o esquema de bandas de semicondutores da Figura 6, esses compostos absorvem comprimentos de onda com energias maiores que seus band gaps. Quando essa absorção ocorre, os elétrons, excitados, vão para a Banda de Condução, deixando para trás, na Banda de Valência, uma vacância, denominada de buraco, que funciona como uma partícula positiva.

Essa separação de cargas ocorrida pela existência do band gap permite que as reações de interesse ocorram, então, nessas superfícies: nas regiões positivas ocorre a oxidação da água, formando O<sub>2</sub> gasoso e prótons H<sup>+</sup>, enquanto nas partes negativas acontece a redução do gás carbônico a CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, que irá reagir com o próton da etapa de oxidação para formar compostos orgânicos. O esquema da fotocatálise está ilustrado na Figura 16.

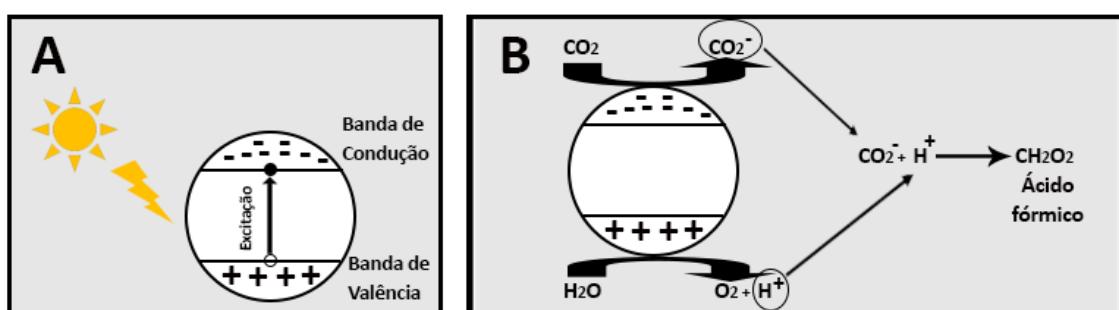


Figura 16 - Esquema da fotocatálise do gás carbônico, indicando (A) a excitação do elétron e formação das cargas superficiais e (B) as reações ocorridas devido às cargas superficiais. Fonte: autoria própria.

Um dos pontos interessantes dessa técnica para abatimento do gás carbônico atmosférico é a obtenção de produtos com interesse comercial a partir do ácido fórmico formado, como o metanol e o etanol. Na realidade, a reação

exemplificada na Figura 16 está simplificada, uma vez que já foi constatada a obtenção direta de outros compostos orgânicos nesse processo.

O processo de redução do CO<sub>2</sub> depende do potencial de redução dos elétrons excitados, de modo que essa grandeza deve ser maior que o potencial de redução do gás carbônico. Isso é um grande empecilho ao processo, devido ao elevado potencial do CO<sub>2</sub>. Uma análise termodinâmica, contudo, mostra que em um sistema no qual são fornecidos prótons juntamente aos elétrons para estabilizar o intermediário CO<sub>2</sub><sup>-</sup> necessita de um potencial de redução menor, que reduz com cada vez mais com o aumento do número de pares elétron/prótons, como evidenciado nas reações da Figura 17.

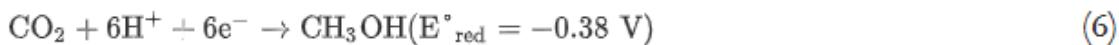
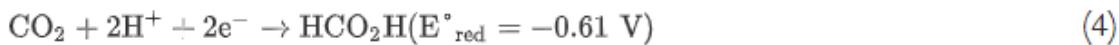


Figura 17 - Reações de (2 a 7) redução do gás carbônico e (8) recombinação. Fonte: (CORMA; GARCIA, 2013).

Como a transferência de vários elétrons e prótons parece cineticamente improvável de ocorrer em apenas uma etapa é necessário que o catalisador tenha diferentes sítios reativos para transferências simultâneas. Além disso, esses sítios precisam ter um certo espaçamento, para evitar a recombinação evidenciada na Equação 8 da Figura 17.

Outra preocupação que deve receber atenção para se alcançar resultados satisfatórios é a competição com a redução da água. Como as reações normalmente ocorrem em meio aquoso, a quebra da água, resultando na formação de hidrogênio e oxigênio gasosos, é um processo sempre presente nas fotocatálises para redução de gás carbônico, uma vez que o primeiro necessita de condições muito menos severas para ocorrer.

### **3.5.1 *Fotocatalisadores bidimensionais***

A catálise é um fenômeno extremamente importante para inúmeros processos industriais. Através da alteração do mecanismo da reação, os catalisadores diminuem a energia de ativação necessária para as reações e, assim, aceleram o seu processo. Com a utilização de espécies catalisadoras, reações que durariam dias podem ocorrer em algumas horas ou até mesmo minutos.

Existem dois principais tipos de catálise: a homogênea, na qual o catalisador e os reagentes estão no mesmo estado da matéria, e a heterogênea, que possui catalisador e reagentes em estados diferentes. Cada uma apresenta suas vantagens e defeitos, de modo que a seleção de qual usar depende do processo a ser catalisado (TANDON; SINGH, 2014):

- Catálise Homogênea: apresenta elevada atividade e boa seletividade, devido ao bom contato e interação entre catalisador e reagentes, mas a recuperação do catalisador é bastante complicada e, consequentemente, a purificação do produto desejado é difícil.

- Catálise Heterogênea: apresenta ótima estabilidade, fácil acessibilidade e separação, por estar em outro estado físico. Contudo, o menor contato com as moléculas reagentes resulta em uma pior atividade catalítica e necessidade de maiores tempos de reação.

Uma alternativa para unir as vantagens de ambas as técnicas é a utilização de nanocatalisadores. Como esses compostos estão no estado sólido apresentam as vantagens da catálise heterogênea, mas o pequeno tamanho das partículas garante boa interação com as moléculas reagentes, conferindo-lhes, também, as vantagens da catálise homogênea.

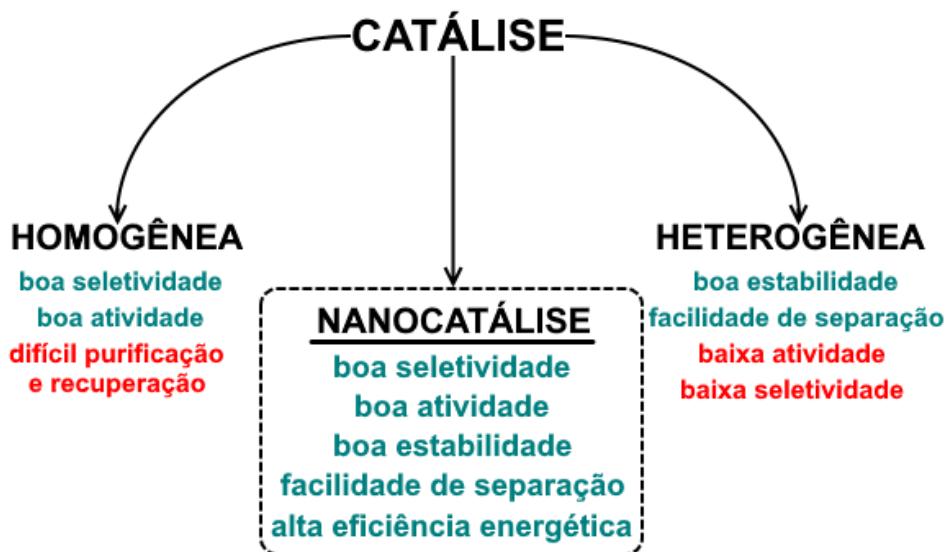


Figura 18 - Vantagens de se utilizar a nanocatálise em comparação com as técnicas tradicionais de catálise homogênea ou heterogênea. Fonte: Adaptado de (TANDON; SINGH, 2014).

Dentre os nanocatalisadores existe, ainda, uma gama extremamente vasta de composições e morfologias possíveis. Para o caso da fotorredução do CO<sub>2</sub>, que utiliza os semicondutores como catalisadores, destaca-se a utilização de compostos bidimensionais (2D). Esses materiais apresentam diversas vantagens para o processo, dentre as quais destacam-se (SUN et al., 2018):

- Em materiais bidimensionais a fração de átomos que são superficiais é maximizada, o que garante maior reatividade (por maior contato com os reagentes) e maior absorção de luz.
- As distâncias que os elétrons excitados (e os buracos consequentemente formados) precisam percorrer para alcançar a superfície e, assim, participar das reações é menor. Desse modo, aumenta-se a eficiência do catalisador devido à diminuição das recombinações entre elétrons e buracos.
- A elevada quantidade de átomos superficiais presentes em compostos 2D apresentam coordenação incompleta, de modo a formar sítios bastante reativos. Esses sítios aumentam a atividade catalítica do composto, bem como facilitam a deposição de outras espécies no material ou auxiliam na estabilização de compostos intermediários.

Diante do apresentado sobre o funcionamento da fotorredução do gás carbônico e das características necessárias para os catalisadores dessa reação é possível concluir, em um primeiro momento, que as estruturas híbridas óxido de ferro/grafeno não são a melhor escolha de catalisador.

De fato, esse composto não seria, sozinho, funcional para a reação objetivada, devido ao band gap extremamente baixo tanto do grafeno como da magnetita, de modo que a formação dos elétrons livres e os buracos não seria eficiente.

A estrutura híbrida proposta, contudo, tem como objetivo atuar como suporte para uma futura adição de compostos cataliticamente ativos. A

magnetita/maghemita foi adicionada para garantir uma mais fácil separação do composto, algo essencial para produções em escala para aplicações reais. Já o grafeno foi usado para, além de servir como suporte para unir as nanopartículas magnéticas com semicondutores com band gaps mais apropriados, permitir uma rápida movimentação dos elétrons (devido à sua elevada condutividade elétrica) para que seja possível a liberação de vários elétrons em um curto intervalo de tempo para, assim, diminuir o potencial de redução necessário para a reação, sem que se perca eficiência devido à recombinação.

## 4 Materiais e Métodos

Para realização das sínteses desse trabalho foram utilizados: Sulfato de Ferro II Heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) da Neon Comercial, Sulfato de Ferro III ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ ) da Dinâmica Química Contemporânea e Hidróxido de Amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 27-30% da Química Moderna. O grafeno utilizado foi obtido pelo professor orientador através de fabricantes parceiros.

### 4.1 Sínteses

#### 4.1.1 *Nanopartículas magnéticas (NPM)*

##### 4.1.1.1 Óxido de Ferro 3 (Mag 3)

Em um balão volumétrico, 11,12 gramas de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos com água destilada em 100 mL para formar uma solução 0,4 mol/L. Retirou-se, então, 25 mL da solução, no qual foram adicionados 25 mL de água destilada para obtenção de 50 mL com concentração 0,2 mol/L. O precursor metálico preparado foi, então, adicionado à solução redutora formada por 50 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 50 mL

de H<sub>2</sub>O destilada. A adição ocorreu da seguinte maneira: 10 mL do precursor foram adicionados, gota a gota, a cada 10 minutos, sob vigorosa agitação e à temperatura ambiente. Após a quinta adição, o sistema foi deixado para reagir sob agitação por uma hora.

Por fim, o sólido preto obtido foi lavado diversas vezes com água destilada com o auxílio de um imã de neodímio. Cerca de 10 mL da amostra foram separados e o restante foi secado em estufa à 95 °C durante a noite.

#### **4.1.1.2 Óxido de Ferro 3.1 (Mag 3.1)**

Foi utilizado o mesmo procedimento que o realizado para obtenção da amostra Mag 3, mas com 20 minutos de reação após a quinta adição (ao invés da 1 hora ocorrida para a Mag 3).

#### **4.1.1.3 Óxido de Ferro 4 (Mag 4)**

Em um balão volumétrico, 11,12 gramas de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O foram dissolvidos com água destilada em 100 mL para formar uma solução 0,4 mol/L (Solução 1). Em outro balão, 15,99 gramas de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> foram dissolvidos com água destilada em 100 mL, formando uma solução também 0,4 mol/L (Solução 2). Em um bêquer, foram misturados 12,5 mL da Solução 1, 12,5 mL da solução 2 e 25 mL de H<sub>2</sub>O destilada. O precursor metálico preparado foi, então, adicionado à solução redutora formada por 50 mL de NH<sub>4</sub>OH e 50 mL de H<sub>2</sub>O destilada. A adição ocorreu da seguinte maneira: 10 mL do precursor foram adicionados, gota a gota, a cada 10 minutos, sob vigorosa agitação e à temperatura ambiente. Após a quinta adição, o sistema foi deixado para reagir sob agitação por uma hora.

Por fim, o sólido preto obtido foi lavado diversas vezes com água destilada com o auxílio de um imã de neodímio. Cerca de 10 mL da amostra foram separados e o restante foi secado em estufa à 95 °C durante a noite.

#### **4.1.1.4 Óxido de Ferro 4.1 (Mag 4.1)**

Foi utilizado o mesmo procedimento que o realizado para obtenção da amostra Mag 4, mas com 20 minutos de reação após a quinta adição (ao invés da 1 hora ocorrida para a Mag 4).

#### **4.1.1.5 Óxido de Ferro 5 (Mag 5)**

Foi utilizado o mesmo procedimento que o realizado para obtenção da amostra Mag 4.1, mas o precursor metálico foi todo adicionado, gota a gota, todo de uma vez, ao invés do sistema de 10 mL a cada 10 minutos.

### **4.1.2 Estruturas híbridas NPM/Grafeno**

#### **4.1.2.1 Óxido de Ferro/Grafeno 1 (MagGraf 1)**

Essa amostra foi obtida através da técnica de impregnação. Em um béquer, 1 mL da amostra Mag 3 foi diluída com 3 mL de água destilada. Dessa solução, 2 mL foram adicionados a 15 mL de água destilada e 1 mL de uma solução de grafeno (0,2% em massa). A solução obtida foi mantida sob agitação, sem aquecimento, por treze horas e 30 minutos.

#### **4.1.2.2 Óxido de Ferro/Grafeno 2 (MagGraf 2)**

Essa amostra foi obtida através da síntese in situ das nanopartículas magnéticas. Em um balão volumétrico, 11,12 gramas de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  foram dissolvidos com água destilada em 100 mL para formar uma solução 0,4 mol/L.

Retirou-se, então, 5 mL da solução, no qual foram adicionados 5 mL de água destilada para obtenção de 10 mL com concentração 0,2 mol/L. O precursor metálico preparado foi, então, adicionado gota a gota, sem aquecimento e sob vigorosa agitação, à solução redutora formada por 10 mL de NH<sub>4</sub>OH e 10 mL de H<sub>2</sub>O destilada e 1 mL de solução de grafeno (0,2% em massa). Após 1 hora, o sólido preto obtido foi lavado diversas vezes com água destilada com o auxílio de um imã de neodímio.

#### **4.1.2.3 Óxido de Ferro/Grafeno 3 (MagGraf 3)**

Foi utilizado o mesmo procedimento que o realizado para obtenção da amostra MagGraf 2, mas o 1 mL da solução de grafeno foi adicionada na solução de precursor, ao invés de na solução redutora, como ocorreu na amostra MagGraf 2.

## **4.2 Caracterizações**

### **4.2.1 Análises visuais**

Quando se trata de nanopartículas magnéticas, uma análise visual prévia pode indicar algumas informações relevantes. O sucesso na obtenção do produto desejado pode ser indicado pelo comportamento do material sob ação de um imã: se desejava-se um produto magnético e o obtido não reage ao imã, já tem-se uma boa indicação de que algo não ocorreu corretamente. Outra questão que pode ser avaliada, qualitativamente, de maneira visual é a estabilidade das suspensões, algo bastante relevante para as nanopartículas e, principalmente, para a aplicação no processo de fotocatálise.

#### **4.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)**

O microscópio eletrônico de varredura utilizado era da marca FEI, modelo Inspect F50. As amostras foram analisadas com diferentes aumentos, tanto pela técnica de elétrons secundários como com elétrons retroespalhados. Para uma visualização adequada do material, as amostras de óxido de ferro foram recobertas com uma fina camada de ouro, a fim de evitar que as partículas ficassem carregadas com os elétrons do equipamento.

#### **4.2.3 Difração de Raios X (DRX)**

O equipamento utilizado foi um difratômetro de Raios X da marca Panalytical, modelo X'Pert PRO MPD. Foi utilizada a radiação Cu K $\alpha$  (40 kV / 40 mA). Os difratogramas obtidos foram comparados com as fichas padrões difratométricas fornecidas pelo Crystallography Open Database (COD) através do software Panalytical X-Pert HighScore Plus (versão 2.2). A obtenção do comprimento da célula unitária e do tamanho de cristalito também foi realizada com auxílio do mesmo software.

#### **4.2.4 Termogravimetria (TG)**

A termogravimetria foi realizada em um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 409. Para condução das medidas, cerca de 30 mg das amostras foram adicionados no cadinho do equipamento e, então, sucedeu-se um aquecimento até 1500 °C sob atmosfera inerte de argônio.

#### **4.2.5 Espalhamento de luz**

A técnica de espalhamento de luz foi realizada em um equipamento da marca Malvern, modelo Zetasizer versão 7.11. O ensaio foi utilizado para obtenção do diâmetro das partículas, sendo que as medições foram feitas em soluções aquosas retiradas diretamente das sínteses das amostras Mag 3, 3.1 e 5 após as lavagens. A temperatura do ensaio foi 25 °C.

## **5 Resultados e Discussões**

### **5.1 Óxido de Ferro**

#### **5.1.1 Análise visual – Estabilidade**

A estabilidade é uma característica bastante importante para nanopartículas, uma vez que, por seu tamanho reduzido, elas apresentam forte tendência a aglomerar. Esse fenômeno seria bastante prejudicial para a aplicação das nanopartículas na reação de interesse.

Portanto, foi feito, inicialmente, um estudo visual da estabilidade das nanopartículas magnéticas obtidas. O objetivo inicial era a obtenção de curvas da altura do sólido em decantação ao longo do tempo, como indicado na Figura 19.

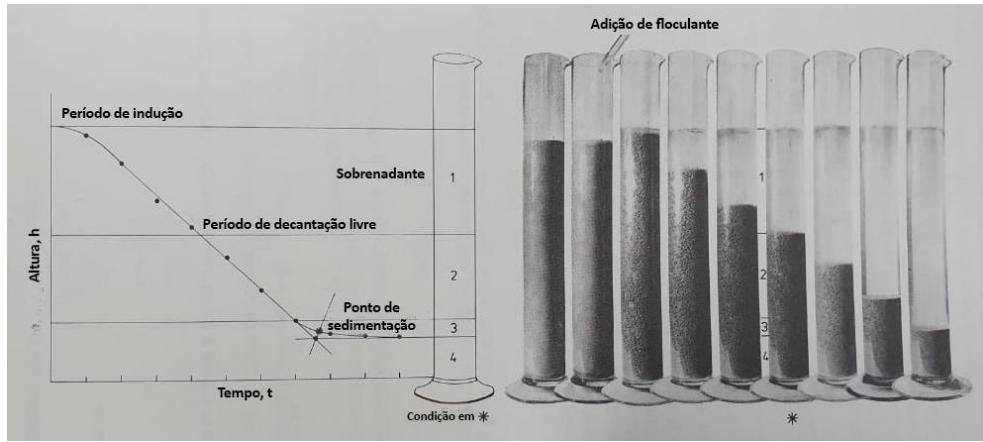


Figura 19 - Experimento de decantação que era objetivado. Fonte: Adaptado de (SVAROVSKY, 2000).

Contudo, não foi possível obter imagens como as indicadas na Figura 19, pois não foi constatada uma clara divisão da região com sólido e da região com apenas o solvente. Isso ocorreu porque, durante a decantação, a solução não foi regida pela Lei de Stokes, de modo que, devido ao reduzido tamanho das partículas, o Movimento Browniano teve importante atuação na dinâmica de decantação da solução.

Assim, as partículas não decantaram de maneira uniforme, de modo que enquanto havia partículas já no fundo do bêquer, outras mantinham-se em suspensão no topo do recipiente. Desse modo, o que se observou foi uma diminuição da intensidade da cor da solução ao longo do tempo, indicando a decantação das partículas.

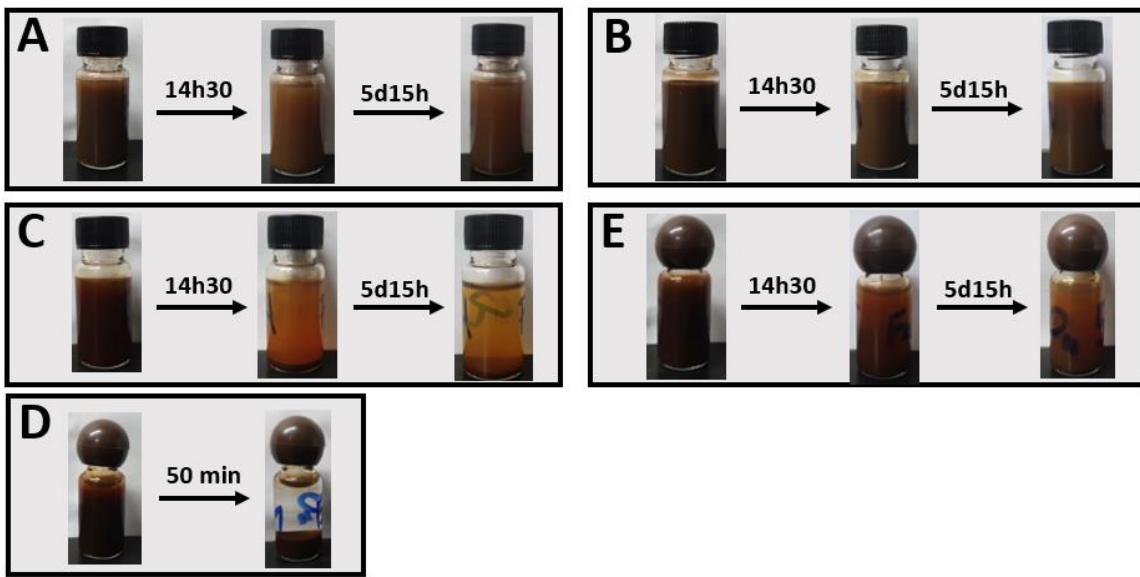


Figura 20 - Ensaio visual de decantação das amostras de óxido de ferro produzidas. (A) Mag 3; (B) Mag 3.1; (C) Mag 4; (D) Mag 4.1; (E) Mag 5

Pela análise da Figura 20, fica evidente a baixa estabilidade da amostra Mag 4.1, que decantou completamente em apenas 50 min. Sintetizada pelo mesmo método, mas com um maior tempo de reação, a Mag 4 apresentou maior estabilidade, uma vez que após 14h30 ainda possuía partículas em suspensão, apesar da intensa decantação. Já as amostras Mag 3 e 3.1 apresentaram boa estabilidade, não mostrando decantação visível após 5 dias e 15 horas (na realidade, ambas mantiveram a coloração após várias semanas, mesmo após o fim do ensaio). Uma análise mais atenta permite a observação de uma lenta formação de uma fina película de sólido na base dos recipientes, mas a decantação não é significativa e generalizada.

A síntese da Mag 4 e 4.1, na qual são utilizados tanto íons  $\text{Fe}^{2+}$  como  $\text{Fe}^{3+}$ , é o método de síntese mais comum na literatura. Contudo, ao se utilizar os íons já na proporção desejada para obtenção da magnetita, na maioria dos casos é usada alguma estratégia para evitar a oxidação dos íons ferrosos e, assim, manter a razão determinada: retirada de oxigênio da solução com borbulhamento de  $\text{N}_2$

e realização da síntese sob atmosfera inerte de nitrogênio (ALIAHMAD; NASIRI MOGHADDAM, 2013), dissolução dos precursores metálicos em ácido clorídrico para manter o pH baixo (DAREZERESHKI, 2010), entre outras. Contudo, foram encontrados casos nos quais não foram realizadas nenhuma dessas estratégias, apesar da utilização de ambos os cátions de ferro, como em (NURDIN et al., 2014). Para se entender a diferença, então, da utilização de dois íons precursores contra o uso de apenas  $\text{Fe}^{2+}$ , deve-se comparar as amostras Mag 4 e 4.1 com as Mag 3 e 3.1.

A Figura 20 mostra, então, que as nanopartículas obtidas com a utilização apenas de íons ferrosos apresentaram maior estabilidade que as partículas obtidas com uso conjunto dos íons férricos.

Para explicar tal situação, foi elaborada a seguinte hipótese: nas sínteses que usam  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  como precursores o sistema já está, inicialmente, na condição necessária para formação das nanopartículas. Assim, a adição tão lenta do precursor seguido por um período tão longo de síntese permitiu que as reações ocorressem por um período maior que o necessário, de modo que, após passar do ponto ótimo, as partículas continuaram a reagir entre si, sofrendo, assim, intensa aglomeração. As sínteses Mag 3 e 3.1, por sua vez, necessitavam de tempos mais longos de reação, uma vez que primeiro era necessário que parte do  $\text{Fe}^{2+}$  adicionado se oxidasse para  $\text{Fe}^{3+}$  para, então, as duas espécies formarem a magnetita.

Para validar a hipótese foi feita a síntese da amostra Mag 5, na qual foram utilizados tanto íons ferrosos como férricos, mas com um tempo de reação reduzido pela adição de todo precursor de uma vez. O resultado observado na

Figura 20 mostra, então, uma maior estabilidade da Mag 5 quando comparada com a 4 e a 4.1, indicando uma possível validade da hipótese. Para maiores confirmações são necessárias, contudo, maiores análises, que serão feitas nas próximas seções.

É importante frisar, também, que a dispersão de todas as amostras, após a decantação, é bastante difícil. Após a aglomeração, a adesão entre as partículas foi bastante intensa, de modo que processos de dispersão em sonicador geravam amostras com estabilidades bastante inferiores que o observado inicialmente.

### **5.1.2 *Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)***

As imagens feitas no microscópio eletrônico de varredura podem ser usadas para corroborar as hipóteses levantadas na análise visual. As imagens das amostras Mag 4 e 4.1, de fato, mostram uma intensa agregação das partículas, que perderam suas morfologias e formaram grandes partículas na ordem de micrometros, como mostrado na Figura 21.

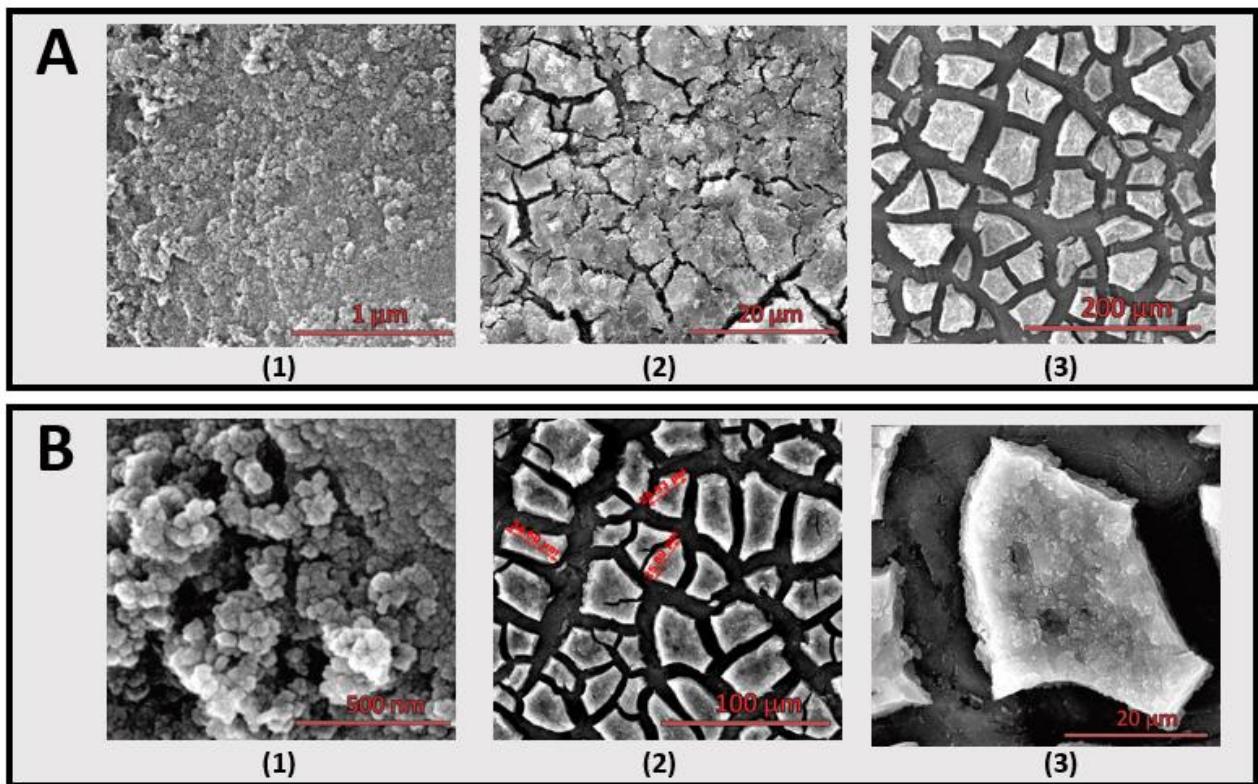


Figura 21 - Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra (A) Mag 4 com aumento de (1) 100.000 vezes (2) 5.000 vezes e (3) 500 vezes e (B) Mag 4.1 com aumentos de (1) 200.000 vezes (2) 5.000 vezes e (3) 1.000 vezes.

Ambas as amostras secaram da mesma maneira, formando partículas irregulares da com tamanhos na ordem de 20 a 40  $\mu\text{m}$ , como mostrado nas imagens B2 e A3 acima. A imagem B1, por sua vez, mostra a existência, em algumas regiões, de partículas extremamente pequenas, evidenciando que a formação das NPM ocorreu, mas elas acabaram sofrendo intensa aglomeração, corroborando com a teoria de que as partículas se formaram, mas o longo tempo de reação fez com que, passada a formação adequada das partículas, elas continuassem a reagir, levando à aglomeração observada.

A morfologia formada foi confirmada por uma análise de EDS, para atestar que o óxido de ferro estava contido somente nas partículas irregulares observadas. A Figura 22 abaixo mostra os resultados obtidos para uma análise

da composição química das partículas e das regiões escuras da imagem A3 na Figura 21.

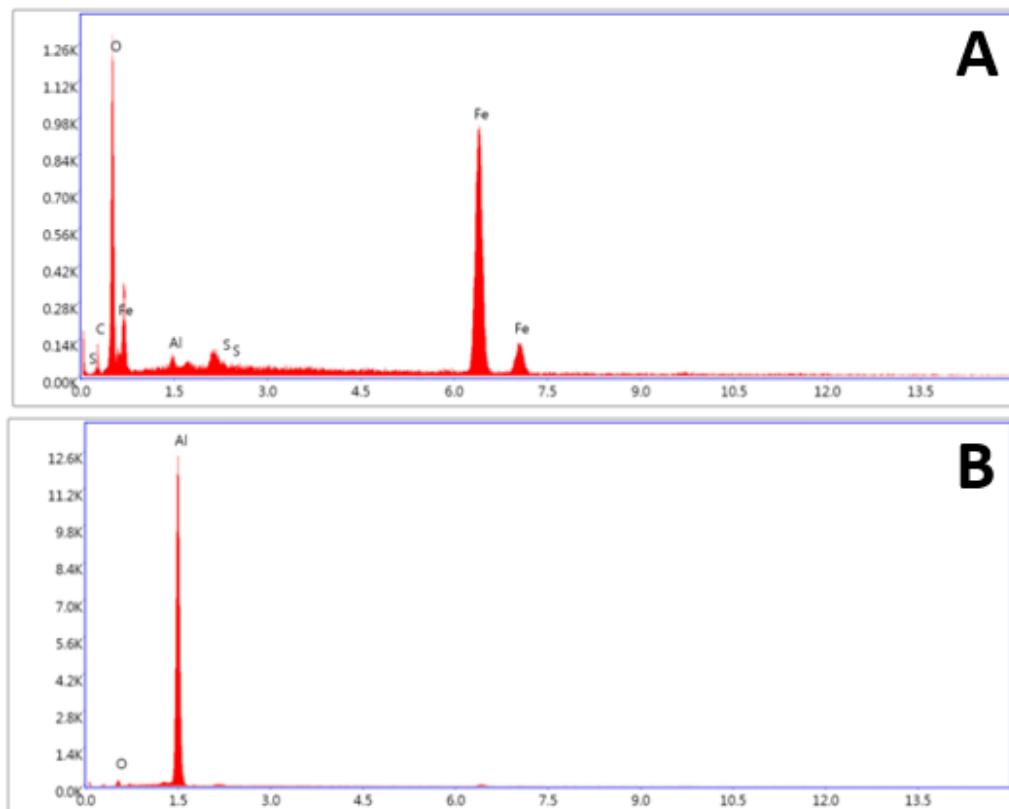


Figura 22 - Análise química por EDS das (A) partículas irregulares observadas nas imagens de MEV das amostras Mag 4 e 4.1 e (B) das regiões escuras entre essas partículas.

Realmente, as partículas consistem basicamente de óxidos de ferro, com pequenas quantidades de alumínio (captados do porta amostra) e de enxofre (provavelmente remanescentes dos precursores metálicos de sulfatos), enquanto as regiões escuras possuem quase em sua totalidade alumínio, evidenciando que consistem no porta amostras.

Já as amostras Mag 3 e 3.1 mostraram, como esperado pela análise visual, uma estrutura menos aglomerada, quando comparadas com as Mag 4 e 4.1. Na Figura 23 pode-se constatar a ocorrência de uma aglomeração, mas que pode ser considerada natural do comportamento de nanopartículas magnéticas e, principalmente, do processo de secagem de materiais com pequenas dimensões.

Essa afirmação advém do fato que, apesar da aglomeração, ainda é possível constatar a existência de partículas isoladas, sem a formação de estruturas maiores e com morfologias irregulares, como ocorreu com as amostras Mag 4 e 4.1.

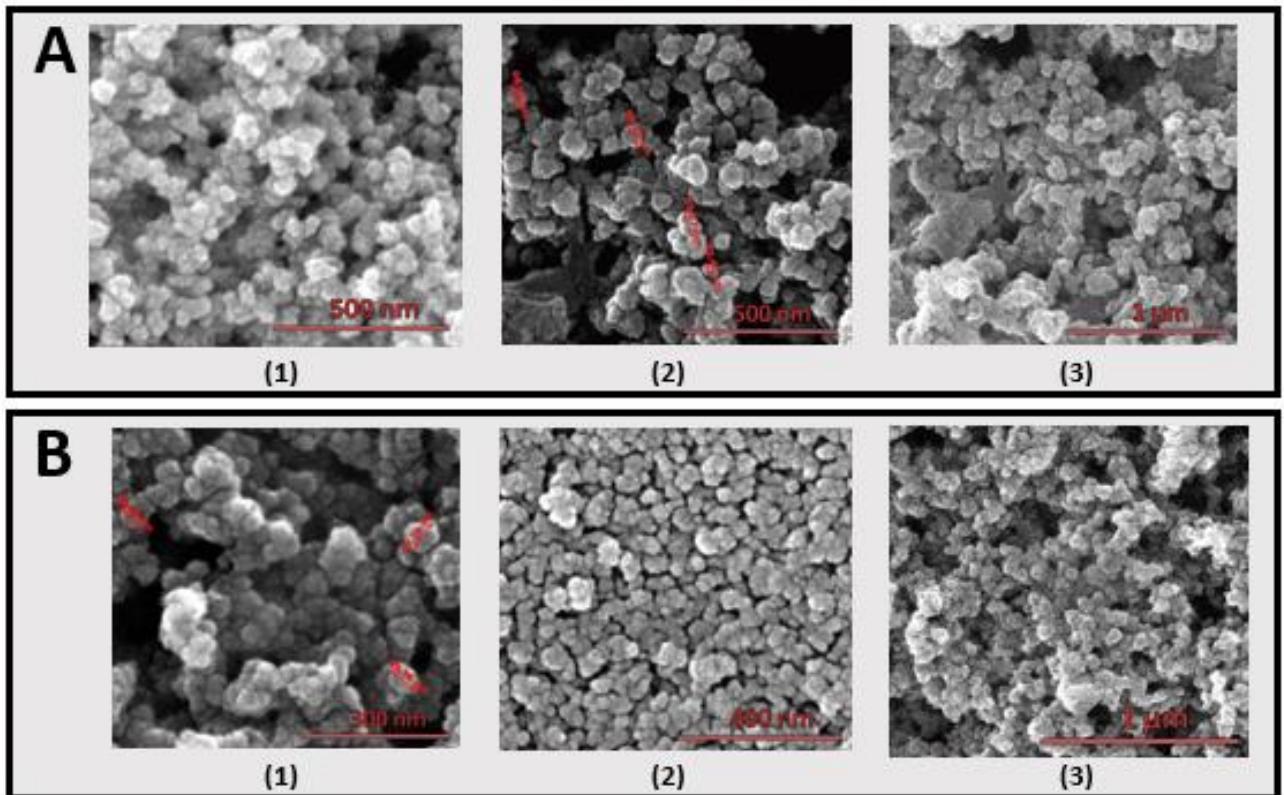


Figura 23 - Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra (A) Mag 3 com aumento de (1 e 2) 200.000 vezes e (3) 100.000 vezes e (B) Mag 3.1 com aumentos de (1) 400.000 vezes (2) 300.000 vezes e (3) 1.000 vezes.

Apesar da diferença nos tempos de reação, ambas as amostras apresentam imagens bastante semelhantes no MEV. A morfologia das partículas formadas não foi muito bem controlada, de modo que as nanopartículas apresentam formato aproximadamente esférico, mas com bastante irregularidade. Como fora supracitado, é possível constatar uma certa aglomeração, mas ainda é possível distinguir a existência de partículas isoladas, o que sugere que a aglomeração não foi algo inteiramente da síntese, podendo ter grande contribuição do processo de secagem.

Com relação ao tamanho, as nanopartículas apresentaram, também, comportamento semelhante, com partículas na escala dos nanômetros e uma dispersão de tamanhos visualmente larga. As partículas medidas no MEV apresentaram entre 40 e 60 nanômetros, mas esses valores devem ser usados somente para se ter uma noção do tamanho. Nas imagens apresentadas na Figura 23 é possível constatar a existência de partículas maiores e menores do que as medidas, de modo que para se ter uma medida mais precisa da distribuição de tamanhos é necessário a realização de ensaios específicos, como espalhamento de luz, ou medição de uma maior quantidade de partículas nas amostras do MEV.

Por fim, as imagens obtidas para a amostra Mag 5 também corroboram com a hipótese levantada na seção 5.1.1 referente ao tempo excessivo de reação das sínteses que utilizavam tanto íons  $Fe^{2+}$  como  $Fe^{3+}$ . Isso porque a redução do tempo de reação da síntese que apresenta esses precursores metálicos, como feito na amostra Mag 5, gerou partículas semelhantes às amostras Mag 3 e 3.1, mostradas na Figura 23.

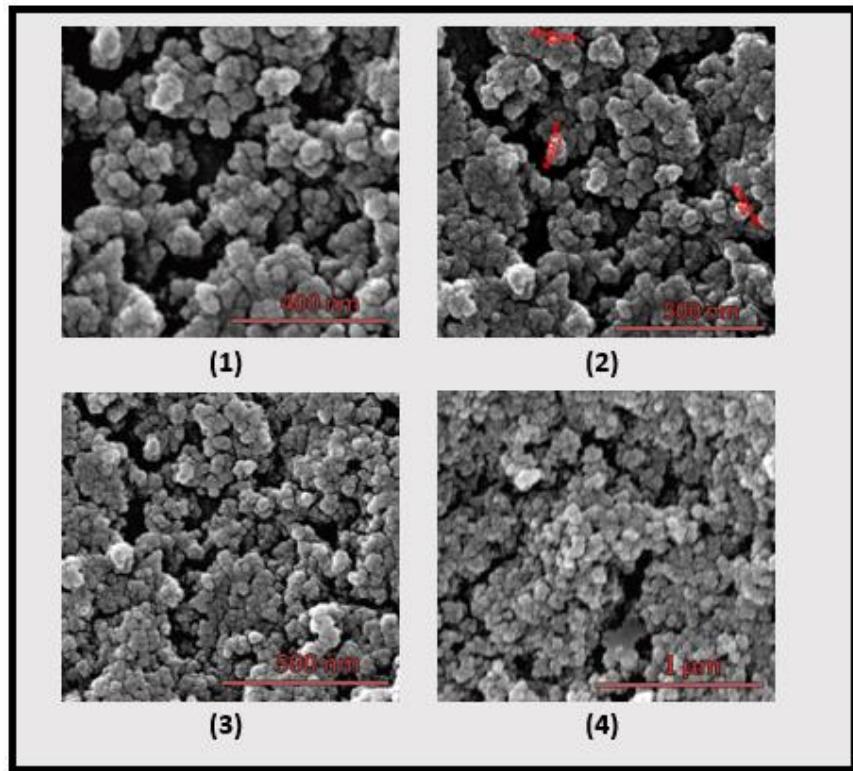


Figura 24 - Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra Mag 5 com aumento de (1) 300.000 vezes, (2) 200.00, (3) 150.000 vezes e (4) 100.000 vezes.

Apesar da forte agregação apresentada pela amostra Mag 5, essa aglomeração não ocorreu como nas amostras Mag 4 e 4.1, de modo que se assemelha bastante com as Mag 3 e 3.1. Além da aglomeração, a morfologia, o tamanho (na ordem de 40 a 60 nm, dentre as partículas medidas) e a distribuição de tamanhos são bastante semelhantes entre as amostras Mag 3, 3.1 e 5.

As imagens do Microscópio Eletrônico de Varredura, aliadas às análises visuais de estabilidade das nanopartículas, mostram, então, que a hipótese levantada aparenta ser válida: ao se utilizar tanto íons  $\text{Fe}^{2+}$  como  $\text{Fe}^{3+}$  como precursores metálicos a formação das nanopartículas magnéticas ocorre mais rapidamente, uma vez que o sistema já está, inicialmente, na configuração necessária para formar a magnetita. Assim, a utilização desses reagentes requer uma adição mais rápida e um menor tempo de reação total.

Além disso, as imagens evidenciam a necessidade de estratégias para estabilizar as nanopartículas magnéticas a fim de reduzir a aglomeração. O tamanho estimado das partículas para as amostras Mag 3, 3.1 e 5 está superior do que o encontrado na literatura para reações semelhantes. *Mahmed et al.* utilizou somente  $\text{Fe}^{2+}$  para obter nanopartículas magnéticas com tamanhos entre 9 e 36 nm (MAHMED et al., 2011), enquanto Nurdin et al. sintetizou partículas com tamanhos entre 3 nm e 17 nm utilizando precursor ferroso e férrico (NURDIN et al., 2014). Para se obter uma distribuição de tamanhos mais precisa para as amostras sintetizadas seria preciso a contagem de mais partículas ou a realização de ensaios específicos, mas as poucas partículas medidas já são maiores do que o observado na literatura.

Uma estratégia muito comum para a estabilização de nanopartículas de óxido de ferro é a adsorção de polímeros, como o ácido oleico (MOREIRA LANA, [s.d.]). Nesse trabalho, não foi adicionado nada para estabilização das nanopartículas, uma vez que a intenção é estabilizá-las pela adesão nas folhas de grafeno, como será discutido posteriormente.

### **5.1.3 Difração de Raios X (DRX)**

A análise do difratograma obtido por análises de difração de Raios X é imprescindível para a caracterização de óxidos de ferro, uma vez que esse material pode apresentar diferentes fases com propriedades bastante distintas entre si. Os resultados de DRX obtidos para as amostras Mag 3,3.1, 4, 4.1 e 5 estão mostrados na Figura 25.

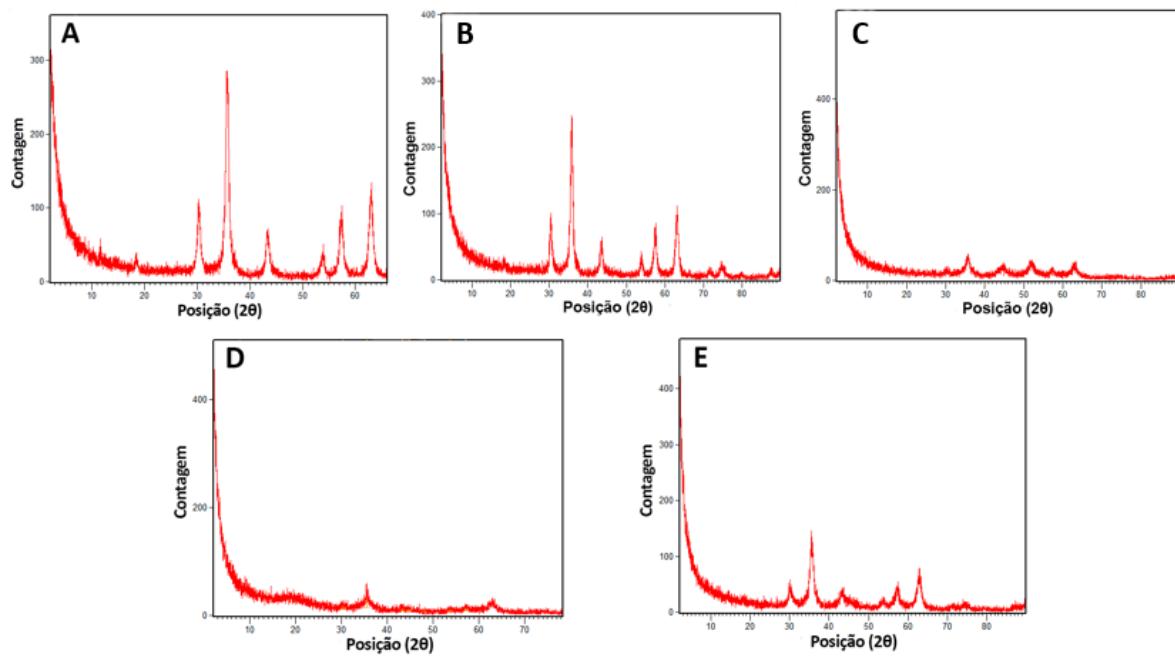


Figura 25 - Difratograma das amostras (A) Mag 3 (B) Mag 3.1 (C) Mag 4 (D) Mag 4.1 e (E) Mag 5.

Os picos de todas as amostras coincidem com o padrão da magnetita/maghemita, indicando a formação somente dos óxidos magnéticos. Não há, portanto, hematita presente nas amostras. As sínteses que, segundo as análises visuais e as imagens do MEV, foram bem-sucedidas (Mag 3, 3.1 e 5) apresentam estrutura cristalina, com picos bastante definidos. A comparação entre a Mag 3 e a Mag 5 mostra uma possível influência dos precursores metálicos utilizados na estrutura cristalina do material, uma vez que a primeira apresenta picos mais estreitos e proeminentes, com maiores contagens, o que pode indicar uma maior cristalinidade ou presença de cristais maiores. Utilizando a equação de Scherrer apresentada na seção 3.2.5.1 nos picos de maior intensidade para obtenção do tamanho de cristalito é possível constatar que a amostra Mag 5 apresenta menor tamanho de cristalito, o que está de acordo com a menor contagem observada. A Tabela 3 mostra o tamanho dos cristalitos calculados para cada amostra com auxílio do software HighScore Plus.

*Tabela 3 - Tamanho de cristalito de cada amostra obtido pela Equação de Scherrer, com auxílio do software HighScore Plus.*

Amostra	Tamanho de cristalito pela Equação de Scherrer (Å)
Mag 3	122
Mag 3.1	197
Mag 4	-
Mag 4.1	-
Mag 5	74

Com relação ao tempo de reação, a comparação entre as amostras Mag 3 e 3.1 mostram uma grande semelhança nos principais picos. A diferença entre seus difratogramas está nos picos referentes a maiores valores de  $2\theta$ , que são muito mais proeminentes para a amostra Mag 3. Isso pode ser justificado por alterações na coleta dos dados, como um menor tempo de coleta, por exemplo, uma vez que as medições para a amostra 3.1 foram dificultadas por problemas no equipamento.

Já para o tamanho de cristalito, um maior tempo de reação resultou em um menor tamanho de cristalito, sugerindo a possibilidade de um mecanismo de cristalização contrário ao crescimento das partículas.

Já as amostras Mag 4 e 4.1 apresentam uma estrutura bastante amorfa, com picos quase imperceptíveis, e presença de halo amorfo (pico bastante largo) entre  $15^\circ$  e  $25^\circ$  na Mag 4.1. Portanto, não foi possível obter os valores para o tamanho de cristalito dessa amostra.

Além das fases presentes e a cristalinidade das amostras, a difração de Raios X permite obter outras informações de interesse para caracterização de óxidos de ferro. Nesse trabalho, a técnica será utilizada para fazer uma análise da oxidação das nanopartículas produzidas.

Todas as sínteses foram realizadas sem a utilização de atmosferas protetoras, como, por exemplo, atmosferas de nitrogênio. Assim, uma questão bastante relevante no processo é a oxidação da magnetita formada, resultando em maghemita.

Como apresentado na seção 3.2.1, a magnetita apresenta o sistema cristalino cúbico com íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto a maghemita também é cúbica com íons predominantemente  $\text{Fe}^{3+}$ . Desse modo, a realização da síntese ao ar permite a oxidação dos íons ferrosos, bastante instáveis fora de pH ácidos, a íons férricos, de modo a mudar gradativamente a fase da amostra de magnetita para maghemita.

Devido à similaridade nas estruturas cristalinas dessas duas fases os picos observados no DRX são bastante similares (vide Figura 8). Contudo, o comprimento da célula unitária da maghemita (parâmetro *a*) é ligeiramente menor que o observado para a magnetita (8,33 contra 8,4 Å). Assim, a medida da célula unitária do composto relaciona-se com a razão  $x = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .

Gorski e Scherer determinaram uma relação linear entre a razão *x* e o comprimento da célula unitária com um  $R^2 = 0,8897$ , dada por  $a = 8,34134 + 0,10512x$  (GORSKI; SCHERER, 2010). A fórmula química dos óxidos de ferro pode ser escrita, então, como  $\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$ , sendo que *y* varia de 0, para magnetita pura, a 0,33, para pura maghemita. Essa variação de *y* corresponde a uma variação de 0,5 a 0 na razão  $x = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (MAHMED et al., 2011). Os valores de *x*, *y* e a fórmula química final obtidas para as amostras Mag 3, 3.1 e 5 estão indicadas na Tabela 4.

*Tabela 4 - Valores calculados para as amostras Mag 3, 3.1 e 5 do comprimento da célula unitária, da razão entre íons ferrosos e férricos e a fórmula química final.*

Amostra	a (Å)	x	y	Fórmula Química
Mag 3	8,3487	0,0700	0,2838	Fe <sub>2,71</sub> O <sub>4</sub>
Mag 3.1	8,2872	-0,584	0,4666	Fe <sub>2,53</sub> O <sub>4</sub>
Mag 5	8,3667	0,2415	0,1706	Fe <sub>2,83</sub> O <sub>4</sub>

As amostras Mag 4 e 4.1 apresentaram picos muito baixos, de modo que a análise não foi possível.

A primeira constatação a ser feita é de que a amostra Mag 3.1 não seguiu o modelo proposto, uma vez que seu y fugiu do intervalo supracitado de  $0 < y < 0,33$ . Isso pode ter ocorrido por imprecisões nas medidas, que foram difíceis de serem executadas devido à problemas com o equipamento. Essa amostra não será considerada, portanto, para efeitos de análises da oxidação.

Dentre as amostras Mag 3 e Mag 5, há uma maior oxidação da Mag 3, indicando que o processo realizado a partir somente de íons Fe<sup>2+</sup> apresenta um menor controle da oxidação desses íons para Fe<sup>3+</sup>.

#### **5.1.4 Espalhamento de luz**

A aglomeração observada no Microscópio Eletrônico de Varredura é corroborada pelas medições de diâmetro das partículas realizadas pelo ensaio de espalhamento de luz. Os gráficos obtidos para as amostras Mag 3, 3.1 e 5 estão reproduzidos na Figura 26.

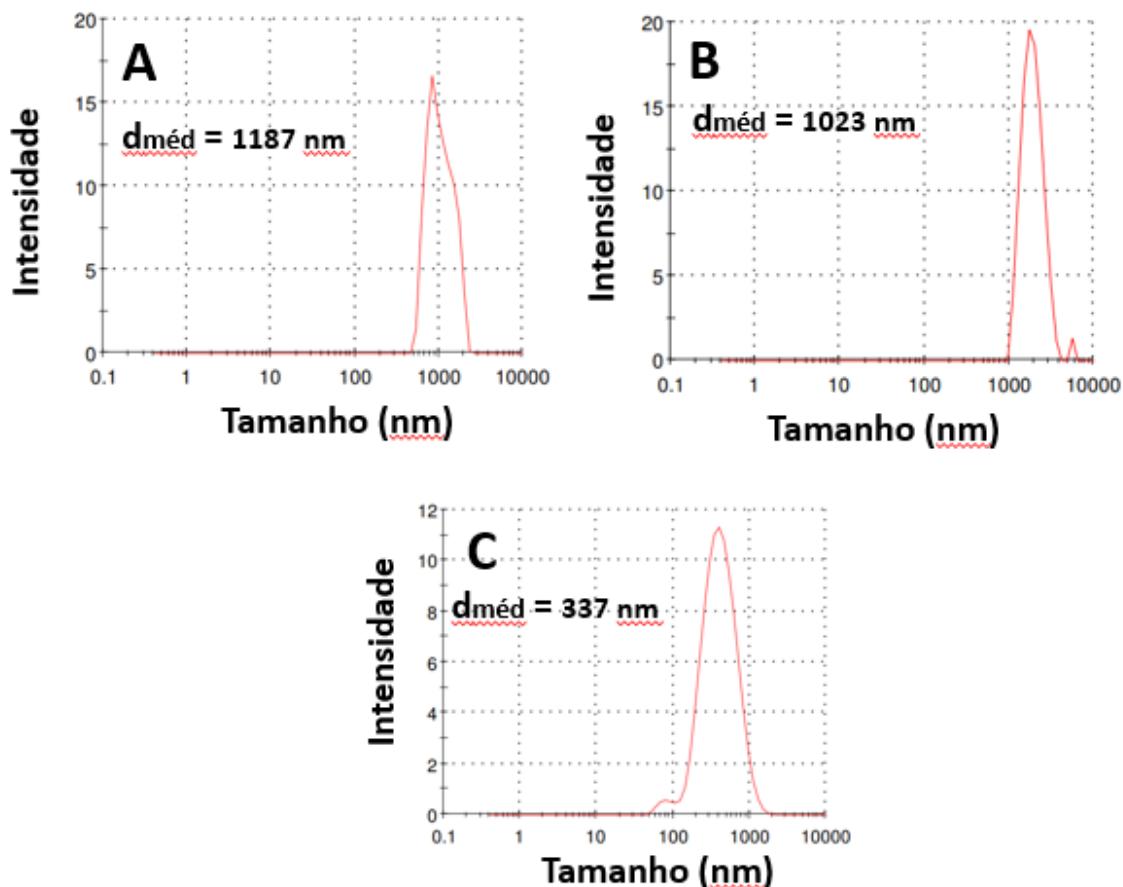


Figura 26 - Gráficos de diâmetro de partícula obtidos por espalhamento de luz para as amostras (A) Mag 3 (B) Mag 3.1 e (C) Mag 5.

Como o ensaio foi realizado cerca de três semanas após a síntese das partículas, os resultados obtidos evidenciam a ocorrência de uma intensa aglomeração nesse período, uma vez que os tamanhos são muito maiores do que os observados no MEV.

As amostras obtidas somente com íons ferrosos apresentaram maior estabilidade no ensaio visual, mas maior aglomeração após três semanas segundo o espalhamento de luz, indicando uma variação não linear na velocidade da agregação e uma menor estabilidade dessas partículas para longos períodos.

## 5.2 Estruturas híbridas Óxido de Ferro-Grafeno

### 5.2.1 Análise visual

Como abordado na seção 5.1.2, as nanopartículas magnéticas sintetizadas necessitam de alguma estratégia para evitar aglomeração e, neste trabalho, a abordagem escolhida foi a deposição das partículas nas folhas de grafeno, a fim de formar nanocatalisadores estáveis e funcionais.

Algumas informações importantes sobre as estruturas híbridas formadas podem ser obtidas em uma análise visual preliminar, como a adesão das nanopartículas ao grafeno e a estabilidade do composto final.

#### 5.2.1.1 Adesão das nanopartículas magnéticas ao grafeno

As propriedades das estruturas híbridas formadas são fortemente dependentes da efetiva adesão das espécies constituintes. Devido ao magnetismo das partículas magnéticas sintetizadas, é possível averiguar visualmente essa adesão: caso a solução fique límpida ao aproximar um imã, conclui-se que o óxido de ferro aderiu à superfície do grafeno, pois todo o grafeno está sendo puxado para o imã.

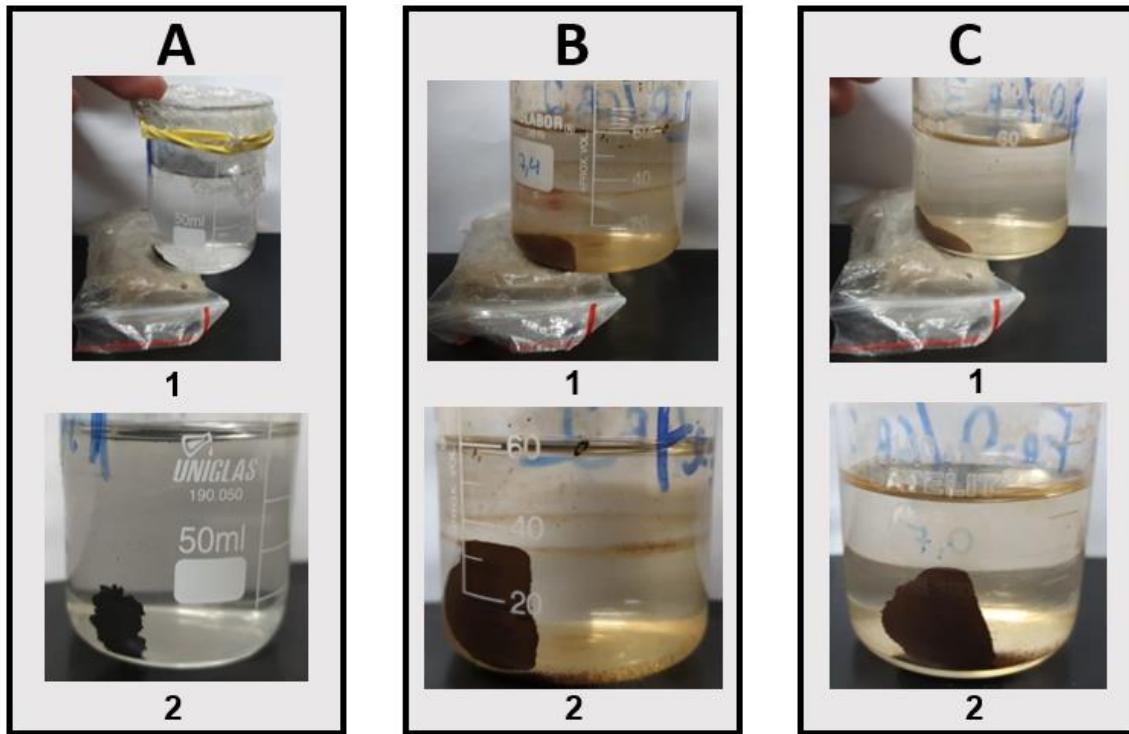


Figura 27 - Comportamento das estruturas híbridas óxido de ferro-grafeno na presença de um imã. Amostras (A) MagGraf 1 (B) MagGraf 2 (C) MagGraf 3 para amostras (1) na presença do imã e (2) após a retirada do imã.

Na Figura 27 é possível constatar que todas as amostras tiveram adesão das nanopartículas magnéticas no grafeno, uma vez que, na presença do imã, todas formaram soluções límpidas, de modo que todo grafeno foi atraído pelo campo magnético.

É possível constatar, também, que as amostras MagGraf 1 e MagGraf 2 não apresentaram comportamento superparamagnético, uma vez que as partículas não se dispersaram após retirada do imã. Já a amostra MagGraf 3 mostrou ter uma pequena dispersão, mas a grande maioria das partículas também manteve sua posição na ausência do campo magnético. Segundo a Tabela 1, as partículas magnéticas sintetizadas devem apresentar domínio magnético único, mas não alcançaram o limite de superparamagnetismo. Ao se unir as partículas como grafeno, ainda, esse efeito tornou-se muito mais improvável, devido ao grande tamanho das folhas de grafeno.

### 5.2.1.2 Estabilidade das estruturas híbridas óxido de ferro-grafeno

Assim como para as amostras de óxido de ferro, a estabilidade das soluções das estruturas híbridas foi avaliada por ensaios de decantação, como mostrado na Figura 28.

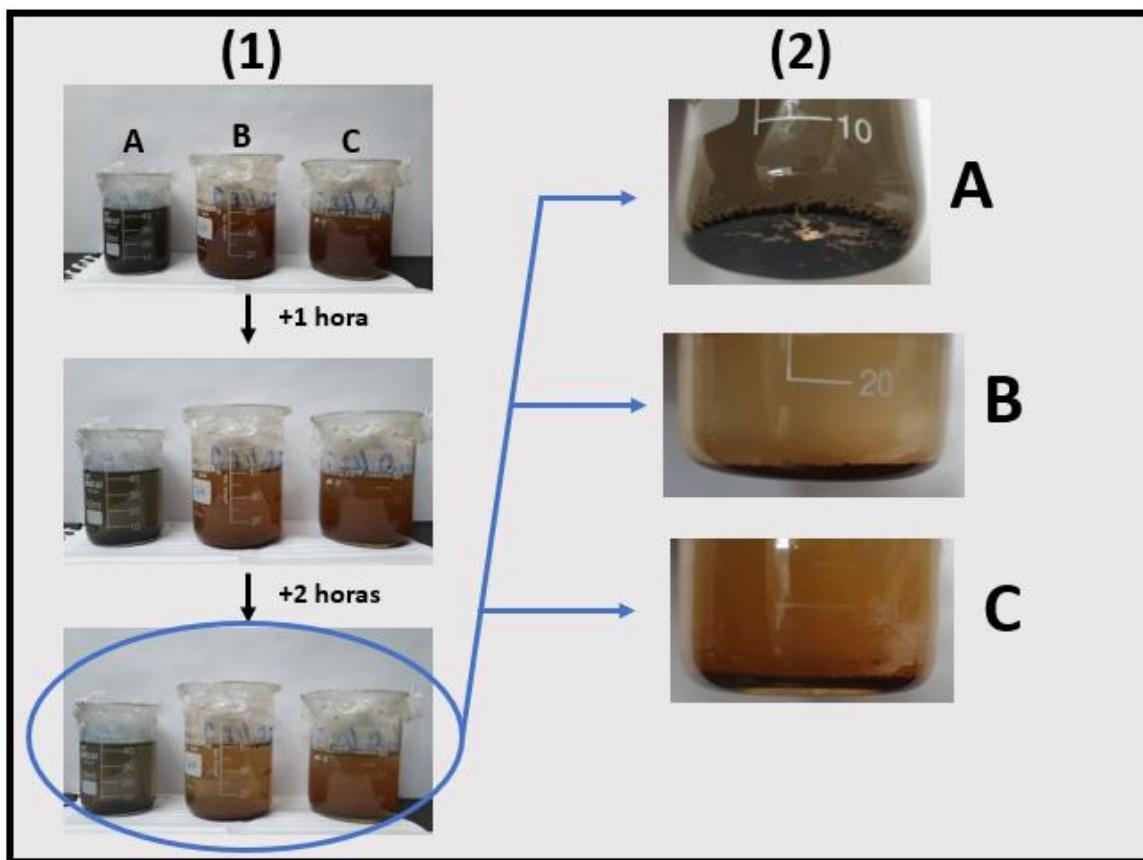


Figura 28 - Ensaio de decantação das estruturas híbridas óxido de ferro-grafeno, mostrando (1) a decantação das amostras e (2) as amostras após as 3 horas de ensaio, sendo (A) MagGraf 1, (B) MagGraf 2 e (C) MagGraf 3.

Todas as amostras começam a decantar rapidamente. Após 3 horas de ensaio é possível constatar uma significativa alteração de coloração para as três soluções, mas nenhuma mostrou decantação completa, com uma solução límpida.

Novamente não foi possível realizar a curva de decantação indicada na Figura 19, pois as amostras não apresentaram uma clara distinção entre as

partículas e a solução límpida durante o processo, devido ao reduzido tamanho das partículas e, consequentemente, grande relevância do Movimento Browniano.

Apesar do comportamento bastante semelhante das amostras, na região (2) da Figura 28 é possível constatar uma maior decantação para a amostra MagGraf 2, uma vez que, após o período do ensaio, essa amostra apresentou uma coloração mais fraca, com precipitação quase total das partículas híbridas.

As estruturas híbridas apresentaram, então, estabilidade menor do que as suas partes separadas, uma vez que a solução de grafeno está estável, sem nenhuma decantação, há meses e as nanopartículas utilizadas na MagGraf 1 e que possuem o mesmo método de síntese que as abordagens in-situ (MagGraf 2 e MagGraf 3) – a Mag 3 – apresentou boa estabilidade por semanas (como abordado na seção 5.1.1).

Para estruturas magnéticas, é importante, também, o comportamento das partículas na presença de um campo magnético externo. Para avaliar a resposta das partículas sintetizadas à um campo magnético o ensaio de decantação foi repetido na presença de um imã. Os resultados estão reproduzidos na Figura 29.

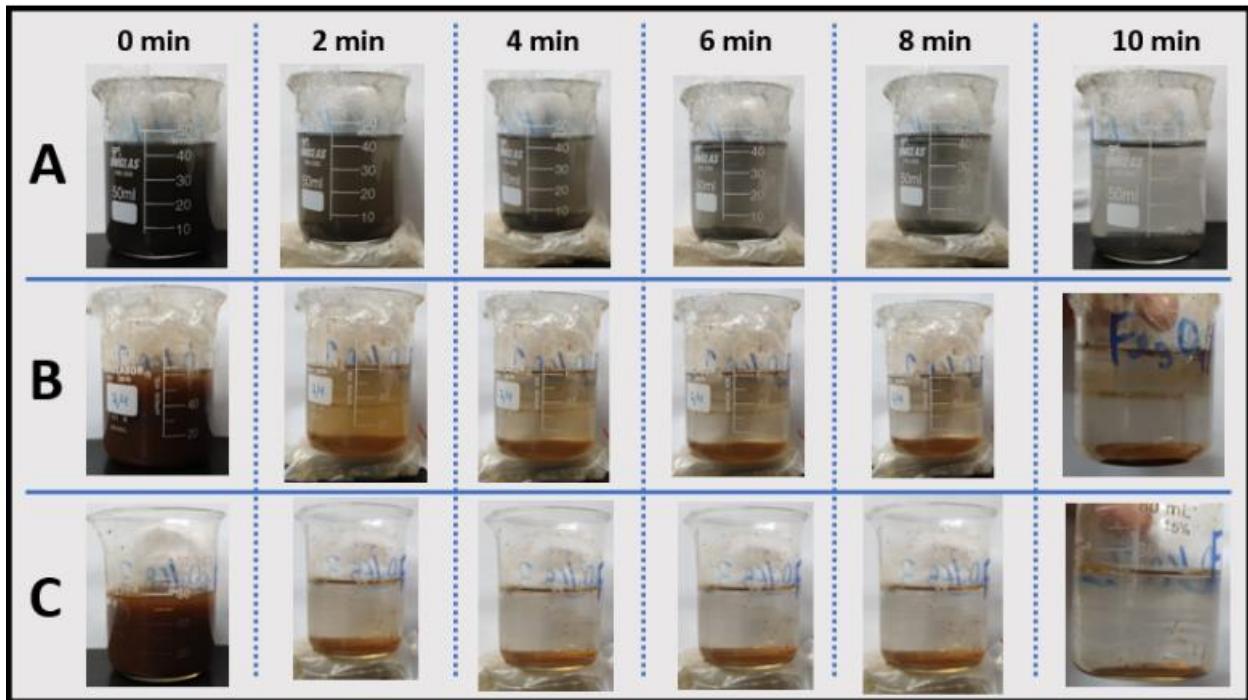


Figura 29 - Ensaio de estabilidade das amostras (A) MagGraf 1 (B) MagGraf 2 e (C) MagGraf 3 na presença de um imã.

A primeira constatação é a grande influência do imã, mostrando o considerável magnetismo das amostras, uma vez que em um intervalo de 10 minutos todas estavam completamente decantadas, enquanto sem o imã as amostras não decantaram totalmente mesmo após 3 horas de ensaio (Figura 28).

É interessante, também, comparar os métodos de síntese com relação ao comportamento magnético. A amostra MagGraf 1, feita por impregnação, decantou completamente entre os 6 e 8 minutos de ensaio, enquanto as amostras MagGraf 2 e 3, feitas por métodos de síntese in-situ, responderam mais intensamente ao imã e decantaram totalmente mais rápido: entre 4 e 6 minutos para a MagGraf 2 e menos de 2 minutos para a MagGraf 3.

Uma possível hipótese que possa explicar esse comportamento é a menor adesão das nanopartículas de óxido de ferro ao grafeno da impregnação, de modo que as estruturas formadas tenham menos partículas magnéticas que as

abordagens in-situ e, consequentemente, menor resposta à aplicação de campo magnético externo. A análise, contudo, consiste apenas em uma hipótese, a qual necessita de testes mais aprofundados para determinar sua validade.

### 5.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Todas as amostras obtidas de estruturas híbridas óxido de ferro-grafeno foram observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura e as imagens obtidas estão reproduzidas na Figura 31.

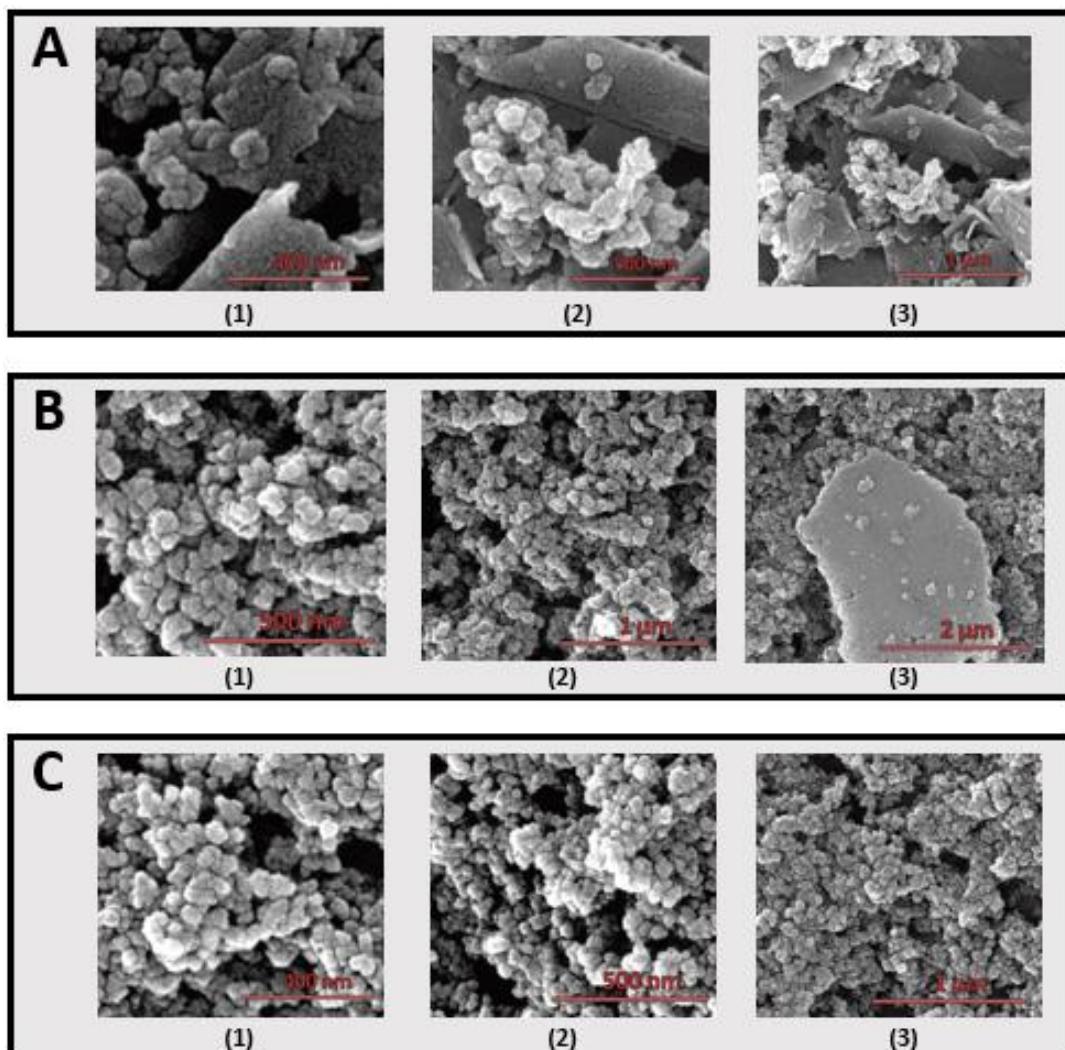


Figura 30 - Imagens de Microscópio Eletrônico de Varredura da amostra (A) MagGraf 1 com aumento de (1) 300.000 vezes (2) 200.000 vezes e (3) 100.000 vezes, (B) MagGraf 2 com aumentos de (1) 200.000 vezes (2) 100.000 vezes e (3) 50.000 vezes e (C) MagGraf 3 com aumentos de (1) 300.000 vezes (2) 200.000 vezes e (3) 100.000 vezes.

As imagens mostram uma intensa aglomeração das partículas de óxido de ferro em comparação com as imagens da Figura 23. Na amostra MagGraf 1 é possível perceber a aglomeração das partículas em morfologias placoides, que podem ser atribuídas às folhas de grafeno, que serviram como base para adesão das partículas magnéticas.

Já nas amostras MagGraf 2 e 3 a detecção de estruturas que podem ser atribuídas ao grafeno é mais dificultada. As imagens B1 e B2 são bastante semelhantes ao observado para as nanopartículas sozinhas, sendo que somente na B3 que há uma estrutura de aglomeração que possivelmente consiste nas nanopartículas aderidas no grafeno. Na MagGraf 3, contudo, não foi encontrada nenhuma morfologia que sugerisse a existência do grafeno.

A intensa aglomeração evidenciada nas três amostras explica a menor estabilidade delas com relação às partes separadas. Essa observação pode ser explicada pela adição excessiva de nanopartículas de óxido de ferro, de modo que as folhas de grafeno foram completamente preenchidas e, assim, ficaram muito pesadas, não resistindo à decantação. Além disso, as imagens sugerem um maior excesso nas MagGraf 2 e 3 do que na 1. A amostra MagGraf 1 é a única que apresenta várias morfologias placoides, indicando que há menos partículas, de modo a ser possível ver as estruturas formadas nas folhas de grafeno, enquanto na MagGraf 2 e 3 há tantas nanopartículas que essas morfologias não são facilmente identificáveis.

Com relação à hipótese levantada na seção 5.2.1.2 com relação à adesão das nanopartículas no grafeno, as imagens de MEV não trouxeram novas informações que a corroboraram, uma vez que não é possível detectar folhas de

grafeno que não esteja completamente preenchidas. A avaliação da adesão entre as partes será feita por meio de análises de TG, a seguir.

### 5.2.3 Análise de Termogravimetria (TG)

O comportamento térmico do material pode ser usado para comparações qualitativas da adesão das nanopartículas magnéticas nas folhas de grafeno. Uma maneira de fazer esse estudo é através do aquecimento do material em atmosfera de oxigênio, pois a intensidade da adesão entre as partes é um fator determinante na reação de oxidação do grafeno a CO e CO<sub>2</sub> (NEEFT et al., 1997; NEEFT; MAKKEE; MOULIJN, 1996). Assim, quanto maior a adesão entre as partículas, mais o óxido de ferro contribuirá para a oxidação do carbono e, portanto, menor será a temperatura do pico exotérmico indicativo dessa reação. A Figura 31 mostra um exemplo da redução na temperatura de oxidação causado pela forte adesão da magnetita no grafeno (ZHOU et al., 2011).

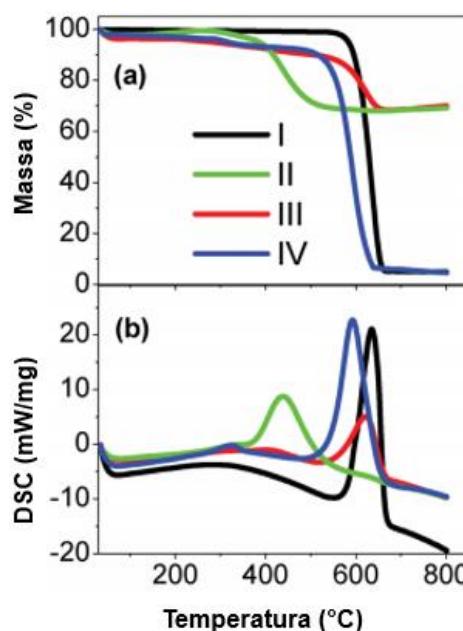


Figura 31 - (a) TGA e (b) DSC de amostras (I) grafeno puro (II) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Grafeno com adesão intensa (III) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Grafeno com adesão fraca e (IV) grafeno puro após retirada do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fortemente ligado com uso de HCl. Fonte: Adaptado de (ZHOU et al., 2011).

Outra opção para o estudo da adesão entre nanopartículas de ferro e o grafeno é o aquecimento em atmosfera inerte, como argônio. Nesse caso não ocorrerá a oxidação do grafeno, devido à ausência de oxigênio, mas sim a redução carbotérmica do óxido de ferro. No mesmo trabalho que o da Figura 31, *Zhou et al.* realiza o experimento a atmosfera inerte, constatando uma grande diminuição na temperatura de redução carbotérmica entre as estruturas com forte e com fraca adesão (964 °C com adesão fraca para 680 °C com adesão intensa).

Nesse trabalho, foi realizada uma análise termogravimétrica em gás inerte (argônio) das amostras MagGraf 2 e MagGraf 3 (a MagGraf 1 não apresentou rendimento suficiente para realização do ensaio). O resultado obtido está indicado na Figura 32.

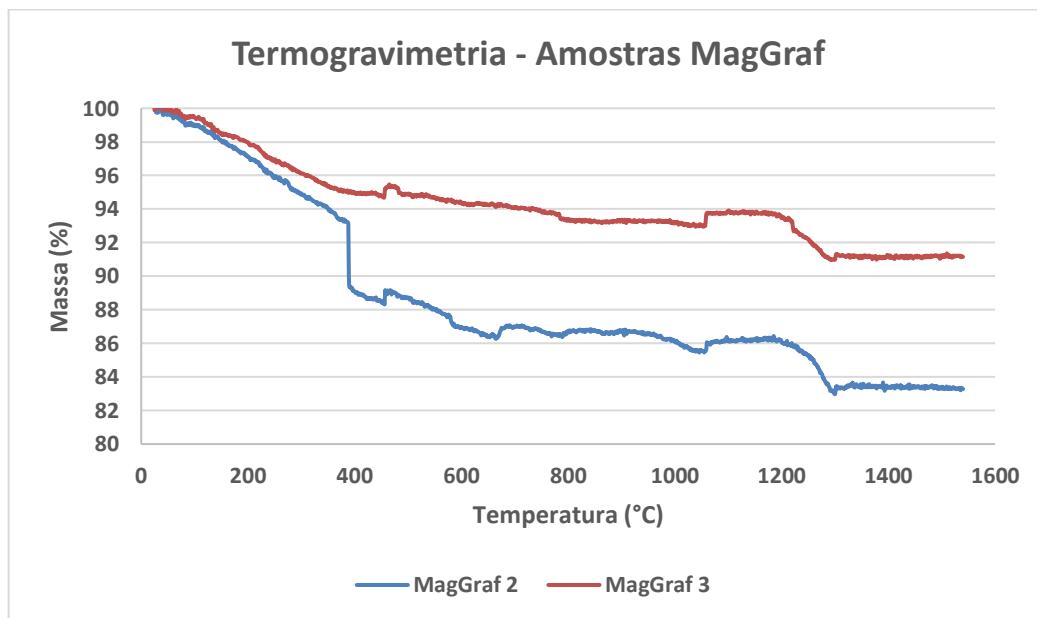


Figura 32 - Termogravimetria das amostras MagGraf 2 e MagGraf 3.

As curvas obtidas são bastante semelhantes, com exceção de uma queda acentuada de massa observada na amostra MagGraf 2 e ausente na MagGraf 3. Para interpretação dos dados, foram formuladas duas possíveis hipóteses:

1) A perda de massa da MagGraf 2 deve-se à oxidação do grafeno, que ocorreu devido à uma flutuação na concentração de O<sub>2</sub> do argônio utilizado. De fato, a temperatura de 400°C é bastante característica para a oxidação do grafeno, por isso a possibilidade foi levantada.

2) A perda de massa da MagGraf 2 deve-se à redução carbotérmica do óxido de ferro. Nesse caso, há duas conclusões: primeiro, há uma ótima adesão entre nanopartículas e grafeno para esse método, uma vez que a temperatura de redução carbotérmica seria bastante reduzida se comparada com as obtidas por *Zhou et al.* descritas acima. Segundo, os exames visuais iniciais estavam incorretos e, na realidade, não ocorreu adesão entre as nanopartículas e o grafeno para a amostra MagGraf 3, de modo que o grafeno possa ter sido retirado na lavagem após a síntese, uma vez que essa perda de massa não é observada em nenhuma outra temperatura para a amostra, indicando a não ocorrência da redução dos óxidos. Além disso, a menor queda, quando comparada a observada na Figura 31, pode ser interpretada como uma corroboração da teoria de que havia pouco grafeno, de modo que ele foi o reagente limitante da reação, uma vez que ambas as amostras foram retiradas do equipamento ainda magnéticas após os ensaios.

## 6 Conclusões

Foram sintetizadas nanopartículas magnéticas de óxido de ferro através de uma síntese simples com reagentes comuns e os produtos obtidos foram avaliados quanto ao tempo de reação e quanto aos precursores metálicos utilizados.

Avaliações visuais e de Microscópio Eletrônico de Varredura indicaram que, dentre as sínteses iniciais, as com maiores tempos foram bem sucedidas para precursores somente de íons ferrosos e, a partir desse resultado, foi formulada a hipótese de, quando já haviam os dois íons de ferro em solução, era preciso um menor tempo de reação. A síntese com  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  com um menor tempo de reação foi, então, bem sucedida com relação a formação do produto desejado. Todas, contudo, apresentaram excessiva agregação das partículas, como corroborado pelo espalhamento de luz, indicando a inviabilidade de se trabalhar com nanopartículas magnéticas sem que haja algum revestimento nas estruturas para evitar aglomerações.

As amostras foram caracterizadas, ainda, através de difração de Raios X, que indicou boa cristalinidade das amostras Mag 3, 3.1 e 5 (que apresentavam a morfologia correta), com tamanhos de cristalito de 122, 197 e 74 ângstrons, respectivamente, enquanto as amostras agregadas (Mag 4 e 4.1) mostraram-se amorfas. Quanto à oxidação sofrida durante o processo, a síntese utilizando íons férricos e ferrosos (Mag 5) apresentou maior controle da oxidação da magnetita à maghemita, que foi mais pronunciada nas amostras provenientes apenas de íons  $Fe^{2+}$  (Mag 3).

Após obtenção e caracterização das nanopartículas foram sintetizadas estruturas híbridas  $\text{Fe}_{(3-y)}\text{O}_4$ -Grafeno. A caracterização visual das amostras indicou a bem-sucedida adesão entre os dois componentes, mas as imagens de MEV não trouxeram mais conclusões, uma vez que não foi possível detectar as folhas de grafeno devido à grande quantidade de nanopartículas. Conclui-se, portanto, que as sínteses foram feitas com uma proporção errada entre as duas estruturas, hipótese que é reforçada pela perda de estabilidade das partículas que, separadas, apresentavam boa dispersão.

As amostras também foram caracterizadas quanto ao comportamento térmico através de ensaios de TG, que indicaram uma queda de massa considerável em torno de 400 °C para a amostra MagGraf 2 e que não foi identificada na MagGraf 3. Essa observação levou à duas possíveis hipóteses: houve uma flutuação na concentração de oxigênio em um dos ensaios, o que gerou a oxidação do grafeno da amostra MagGraf 2, ou as análises visuais iniciais estavam incorretas e, na realidade, não ocorreu devida adesão entre nanopartículas e grafeno para a MagGraf 3.

## 7 Referências

ALIAHMAD, M.; NASIRI MOGHADDAM, N. Synthesis of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles by thermal-decomposition of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles. **Materials Science-Poland**, v. 31, n. 2, p. 264–268, 20 abr. 2013.

BUMAJDAD, A.; ALI, S.; MATHEW, A. Characterization of iron hydroxide/oxide nanoparticles prepared in microemulsions stabilized with cationic/non-ionic surfactant mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 355, n. 2, p. 282–292, 15 mar. 2011.

CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Materials Science & Engineering**. [s.l.: s.n.]. v. 3

**CO<sub>2</sub> na atmosfera ultrapassa barreira simbólica de 400 ppm. - GGN.**  
Disponível em: <<https://jornalgn.com.br/noticia/co2-na-atmosfera-ultrapassa-barreira-simbolica-de-400-ppm/>>. Acesso em: 7 nov. 2019.

CORMA, A.; GARCIA, H. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> for fuel production: Possibilities and challenges. **Journal of Catalysis**, v. 308, p. 168–175, 2013.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **Introduction to the Iron Oxides**. 2. ed. [s.l.: s.n.].

DAREZERESHKI, E. Synthesis of maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1471–1472, 15 jul. 2010.

FERNANDES, M. T. C. et al. The competing effect of ammonia in the synthesis of iron oxide/silica nanoparticles in microemulsion/sol–gel system.

**Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 422, p. 136–142, 5 abr. 2013.

GE, S. et al. Facile Hydrothermal Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles with Tunable Magnetic Properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 31, p. 13593–13599, 6 ago. 2009.

GORSKI, C. A.; SCHERER, M. M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. **American Mineralogist**, v. 95, n. 7, p. 1017–1026, jul. 2010.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995–4021, 1 jun. 2005.

HOU, J. et al. **Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: Fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries** **Physical Chemistry Chemical Physics**, 14 set. 2011.

KAUL, S. N. **Prof. S.N. Kaul - Magnetic phenomena at low temperatures and High magnetic fields - YouTube**. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=LgmZHJyGzHc>>. Acesso em: 16 jun. 2019.

LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. **Chemical Reviews**, 2008.

LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 12 fev. 2007.

MAHMED, N. et al. **Room temperature synthesis of magnetite (Fe<sub>3</sub>-δO<sub>4</sub>) nanoparticles by a simple reverse co-precipitation method.** IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...** Institute of Physics Publishing, 2011

MIRZAEI, A. et al. Highly stable and selective ethanol sensor based on α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by Pechini sol-gel method. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 6136–6144, 1 abr. 2016.

MOREIRA LANA, G. **Síntese, caracterização e funcionalização de partículas magnéticas para aplicação biomédica.** [s.l: s.n.].

MÚZQUIZ-RAMOS, E. M. et al. Synthesis and characterization of maghemite nanoparticles for hyperthermia applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 397–402, 1 jan. 2015.

NEEFT, J. P. A. et al. Catalysts for the oxidation of soot from diesel exhaust gases. II. Contact between soot and catalyst under practical conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 12, n. 1, p. 21–31, 16 maio 1997.

NEEFT, J. P. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Metal oxides as catalysts for the oxidation of soot. **Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal**, v. 64, n. 2, p. 295–302, 1996.

NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 22 out. 2004.

NURDIN, I. et al. Synthesis, characterisation and stability of superparamagnetic maghemite nanoparticle suspension. **Materials Research Innovations**, v. 18, n. sup6, p. S6-200-S6-203, 8 dez. 2014.

PINA, A. P.; SILVA, L. F.; OLIVEIRA JÚNIOR, Z. T. Mudanças Climáticas: reflexões para subsidiar esta discussão em aulas de Física doi: 10.5007/2175-7941.2010v27n3p449. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, v. 27, n. 3, 1 mar. 2011.

ROSSI, L. M. et al. Magnetic nanomaterials in catalysis: Advanced catalysts for magnetic separation and beyond. **Green Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 2906–2933, 2014.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2016.

SEYEDI, M.; HARATIAN, S.; KHAKI, J. V. Mechanochemical Synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 11, p. 309–313, 1 jan. 2015.

SIMONSEN, G.; STRAND, M.; ØYE, G. Potential applications of magnetic nanoparticles within separation in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 488–495, 1 jun. 2018.

SUN, Z. et al. Catalysis of Carbon Dioxide Photoreduction on Nanosheets: Fundamentals and Challenges. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 57, n. 26, p. 7610–7627, 25 jun. 2018.

SVAROVSKY, L. **Solid-liquid separation**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2000.

SWART, J. W. **Conceitos Básicos para Semicondutores**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ccs.unicamp.br/cursos/ee941/download/cap02.pdf>>. Acesso em: 31 mar. 2019.

T. J. DAOU, \*,† et al. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Magnetite Nanoparticles. 2006.

TAKAMI, S. et al. Hydrothermal synthesis of surface-modified iron oxide nanoparticles. **Materials Letters**, v. 61, n. 26, p. 4769–4772, 1 out. 2007.

TAKETOMI, S. et al. Magnetooptical Effects of Magnetic Fluid. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 56, n. 9, p. 3362–3374, 1987.

TANDON, P. K.; SINGH, S. B. **Catalysis: A brief review on Nano-CatalystJournal of Energy and Chemical**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/284727255>>. Acesso em: 8 nov. 2019.

VOSSEN, J. L.; KERN, W. **Thin film processes**. [s.l.] Academic Press, 1978.

WEI, D.; KIVIOJA, J. **Graphene for energy solutions and its industrializationNanoscale**, 7 nov. 2013.

WU, W. et al. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 023501, 28 abr. 2015.

WU, Y.; WANG, X. Preparation and characterization of single-phase  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders by Pechini sol–gel method. **Materials Letters**, v. 65, n. 13, p. 2062–2065, 15 jul. 2011.

ZHOU, J. et al. Magnetite/graphene nanosheet composites: Interfacial interaction and its impact on the durable high-rate performance in lithium-ion batteries. **RSC Advances**, v. 1, n. 5, p. 782–791, 7 out. 2011.