

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da Influência dos Parâmetros de Síntese na
Preparação de Nanopartículas de Óxidos Magnéticos de
Ferro por Rota Solvotérmica**

Fernando Barbosa de Freitas Silva

**São Carlos – SP
2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Estudo da Influência dos Parâmetros de Síntese na
Preparação de Nanopartículas de Óxidos Magnéticos de
Ferro por Rota Solvotérmica**

Fernando Barbosa de Freitas Silva*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira

*bolsista Capes

São Carlos – SP
2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

S586ei

Silva, Fernando Barbosa de Freitas.

Estudo da influência dos parâmetros de síntese na
preparação de nanopartículas de óxidos magnéticos de ferro
por rota solvotérmica / Fernando Barbosa de Freitas Silva. --
São Carlos : UFSCar, 2014.
66 f.

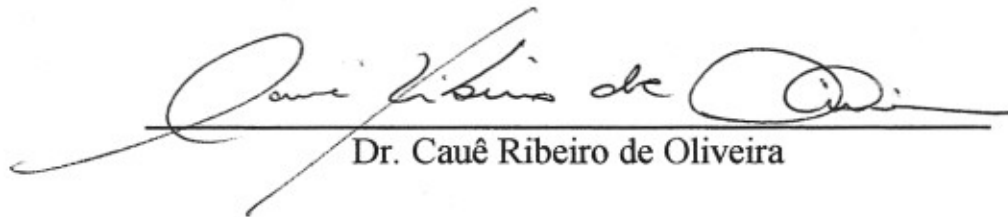
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2013.

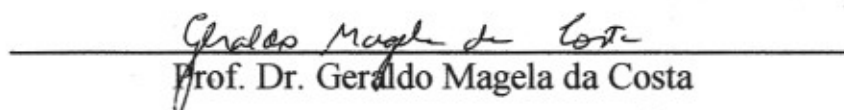
1. Síntese de nanopartículas. 2. Magnetita. 3. Óxido de
ferro. 4. Síntese solvotérmica. I. Título.

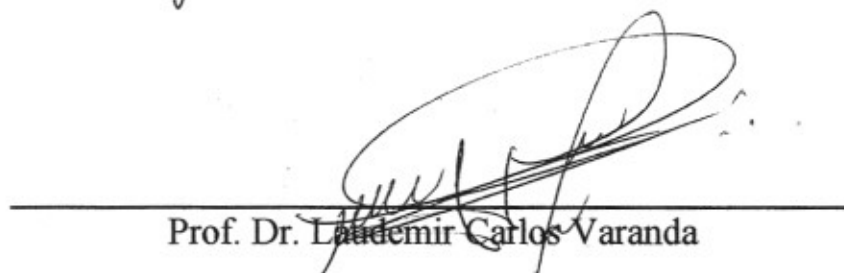
CDD: 541.393 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Fernando Barbosa de Freitas Silva, realizada em 24 de setembro de 2013:


Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira


Prof. Dr. Geraldo Magela da Costa


Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

Dedico este trabalho:
Aos meus pais, Marcos e Maristela,
que fizeram de seu amor por mim
a minha maior certeza, o meu alicerce.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida e por ter me precedido e abençoado em todos meus dias, antes e durante este período de mestrado. Por me dar força e esperança frente às dificuldades.

A toda minha família, pelo apoio e amor incondicional. A confiança em mim depositada sempre me manteve seguro e disposto a continuar buscando novos desafios. Em especial, aos meus pais Marcos e Maristela, meu irmão Marcos, minha cunhada Carina. Amo vocês!

Ao Dr. Caue Ribeiro, pela orientação, amizade, compreensão e pela contribuição para meu crescimento pessoal e profissional.

A todos da Embrapa Instrumentação que fizeram parte desta etapa da minha vida, me ajudando ou simplesmente fazendo meus dias aqui mais alegres. Em especial: Edilson, Elaine Paris, Henrique, Isabela e Vagner.

À Amanda e ao Osmando, meus grandes amigos e companheiros de mestrado, por tudo o que vivemos juntos nesses dois anos, que se valorizaram muito mais para mim só por tê-los conhecido.

Aos amigos do IQSC que fazem parte da minha “família são-carlense”. Os jantares, as conversas jogadas fora, os filmes até altas horas, as risadas sem motivo e os trabalhos intermináveis nunca serão esquecidos. Especialmente, em ordem alfabética: Fernando L., Gabriela, Gabriel “Perdigueiro”, Juliana, Mariana “Chun Li”, Mayra, Nádia, e Ricardo “Rolinha”.

Ao Lucas e ao Fernando, pela amizade, companheirismo, paciência e generosidade, que fizeram a convivência com vocês ser sempre agradável e muito especial.

À Embrapa Instrumentação pela infraestrutura para a realização deste trabalho e à CAPES pela bolsa concedida.

Lista de tabelas

TABELA 4.1 - Índices finais dos refinamentos pelo método de Rietveld.	41
TABELA 4.2 - Quantificação das fases pelo método de refinamento de Rietveld e por espectroscopia Mössbauer.	42
TABELA 4.3 - Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para as reflexões dos planos (220) e (400) do padrão de difração da magnetita e para o plano (104) da hematita.	44

Lista de Figuras

FIGURA 1.1 -Diagrama de fases do sistema Fe-O em função da concentração de oxigênio e da temperatura (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003)	3
FIGURA 1.2 - Estrutura da hematita: a) Arranjo de octaedros (faces compartilhadas). b) Modelo de bola e bastão com a célula unitária compartilhada. c) Tripletos O3-Fe-O3-Fe-O3 (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).	4
FIGURA 1.3 - Estrutura da magnetita. a) Modelo de poliédrico com as camadas de octaedros e octaedros-tetraedros alternando-se. b) Modelo de bolas e bastões com a célula unitária pontilhada. c) Modelo de bolas e bastões para os octaedros e tetraedros (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). d) Representação da estrutura e dos spins de acordo com a coordenação do metal.....	5
FIGURA 3.1 - Representação esquemática do roteiro de síntese.	17
FIGURA 3.2 - Aparato utilizado nos tratamentos hidrotérmicos (MOURÃO et al., 2008).....	17
FIGURA 4.1 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir dos cloretos de ferro (III) e (II) hidratados.	25
FIGURA 4.2 - Difrátograma da amostra sintetizada a partir de Cloreto de Ferro(III) anidro: frações pesada e leve	26
FIGURA 4.3 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir de Cloreto de Ferro (III) hexahidratado e Cloreto de Ferro (II) tetra hidratado (50/50)% em 2,8 e 24 horas.....	27
FIGURA 4.4 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir de Cloreto de Ferro (III) hexahidratado e Cloreto de Ferro (II) tetra hidratado (70/30)% em 8 e 24 horas.....	28
FIGURA 4.5 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir de Cloreto de Ferro (III) hexahidratado e Cloreto de Ferro (II) tetra hidratado (70/30)% a 220°C em 48 horas e a 250°C em 24 horas.....	29
FIGURA 4.6 - Difrátograma das amostras sintetizadas a partir de cloreto de ferro (III) hexahidratado, cloreto de ferro (II) tetra hidratado e ferro metálico	

(70/20/10)% e a partir de cloreto de ferro (III) hexahidratado e Ferro metálico (70/30)% em 24 horas a 250°C.....	30
FIGURA 4.7 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir de cloreto de ferro (III) hexahidratado e ferro metálico variando-se a concentração de ferro metálico.	31
FIGURA 4.8 - Difratomogramas das amostras sintetizadas com 25% de ferro metálico em 2 e 12 horas.	33
FIGURA 4.9 - Difrátograma das amostras sintetizadas a partir de cloreto de ferro (III) hexahidratado e Ferro metálico (70/30)% sem e com adição de ureia.	35
FIGURA 4.10 - Difrátograma das amostras sintetizadas a partir de cloreto de ferro (III) hexahidratado e Ferro metálico (70/30)% com adição de ureia.nos tempos de 24, 48 e 96 horas	36
FIGURA 4.11 - Espectros Mössbauer das amostras Ur24h e Ur48h.....	38
FIGURA 4.12 - Representação gráfica do refinamento de Rietveld da amostra Ur24h.....	39
FIGURA 4.13 - Representação gráfica do refinamento de Rietveld da amostra Ur48h.....	40
FIGURA 4.14 - Representação gráfica do refinamento de Rietveld da amostra Ur96h.....	40
FIGURA 4.15 - Imagens de MET das amostras: a) Ur24h. b) Ur48h. c) Ur96h.	43
FIGURA 4.16 - Amostra Ur96h: a) Padrão de difração de elétrons. b) Imagem MET em campo escuro.....	43
FIGURA 4.17 - Análises Termogravimétricas. Gráficos de TG e DTG das amostras: a) Ur24h. b) Ur48h. c) Ur96h	46
FIGURA 4.18 - Difratomogramas da amostra Ur24h antes e depois do aquecimento até 800°C (Ur24h calcinada).	47
FIGURA 4.19 - Difratomogramas da amostra Ur48h antes e depois do aquecimento até 800°C (Ur48h calcinada).	47

- FIGURA 4.20 - Difractogramas da amostra Ur96h antes e depois do aquecimento até 800°C (Ur96h calcinada). 48
- FIGURA 4.21 - Energias livres padrão de formação de alguns óxidos de ferro. 49
- FIGURA 4.22 - Espectros na região do infravermelho (FTIR) do solvente (BA), do solvente polimerizado (BA polim.) e das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h.. 52
- FIGURA 4.23 - Espectros na região do infravermelho (FTIR) do solvente (BA), do solvente polimerizado (BA polim.) e das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h: a) de 3750 a 2750cm⁻¹ b) de 1800 a 400cm⁻¹ 53
- FIGURA 4.24 - Proposta do mecanismo de polimerização do solvente..... 54
- FIGURA 4.25 - Espectro de Ressonância Magnética nuclear de ¹H do álcool benzílico puro (BA) e das frações polimerizadas BApolim- e BApolim+..... 56
- FIGURA 4.26 - Espectro de Ressonância Magnética nuclear de ¹H do álcool benzílico puro (BA) e das frações polimerizadas BApolim- e BApolim+ nas regiões de 8,2 a 6,7ppm e de 4,1 a 1,4ppm. 57

Resumo

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS DE SÍNTESE NA PREPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS MAGNÉTICOS DE FERRO POR ROTA SOLVOTÉRMICA. Este trabalho apresenta o desenvolvimento e a otimização da síntese de nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro pelo método solvotérmico com álcool benzílico utilizando-se o cloreto de ferro como precursor metálico em substituição ao acetilacetonato de ferro(III), um reagente organometálico de alto custo e normalmente menos disponível nos laboratórios. Os parâmetros de síntese foram estudados e variados a fim de se obter o maior rendimento possível de magnetita. Durante a otimização da síntese ficou clara a necessidade de um agente redutor para viabilizar o balanço de cargas da estrutura da magnetita, e ferro metálico, em concentrações definidas, foi utilizado para este fim. Além disso, a utilização da ureia como agente precipitante foi determinante para o aumento do rendimento de magnetita, uma vez que diminuiu a acidez do meio e induziu a precipitação dos íons Fe^{2+} . O tempo de tratamento solvotérmico também foi avaliado e observou-se que maiores tempos de tratamento solvotérmico levam ao aumento no rendimento de magnetita, cujo processo de formação segue a regra de Ostwald, considerando-se a estabilidade das fases nas condições aplicadas. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão comprovam o tamanho das partículas em escala nanométrica. A polimerização do solvente durante a síntese também foi estudada para uma melhor compreensão da síntese.

Abstract

STUDY OF INFLUENCE OF THE SYNTHESIS PARAMETERS ON THE PREPARATION OF MAGNETIC IRON OXIDE NANOPARTICLES BY SOLVOTHERMAL ROUTE. This work presents the development and the optimization of the synthesis of magnetic nanoparticles of iron oxides by the solvothermal method with benzyl alcohol using iron chlorides as metallic precursors in substitution to the iron (III) acetylacetonate, an expensive organometallic reagent an usually less available in laboratories. The synthesis parameters were studied and varied in order to obtain the higher possible yield of magnetite. During the synthesis optimization the necessity of a reducing agent to provide the charge balance of the magnetite's structure and the metallic iron, in a defined concentration, was used for this purpose. Furthermore, the use of urea as a precipitation agent was crucial to the increase in yield of magnetite once it decreased the acidity of the medium and induced the precipitation of the Fe^{2+} ions. The time of solvothermal method was also evaluated and it could be noticed that bigger times of solvothermal treatment lead to the increase in yield of magnetite, whose formation process follows the Ostwald rule, considering the stability of the phases in the set of conditions applied. Images of transmission electronic microscopy confirmed the nanometric scale of the particles. The polymerization of the benzyl alcohol was also studied to a better comprehension of the synthesis.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Óxidos de ferro	1
1.2	Nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro	6
1.3	Métodos de síntese de nanopartículas de óxido de ferro	8
2	Objetivos.....	15
3	Procedimento Experimental	16
3.1	Metodologia de síntese.....	16
3.2	Métodos de Caracterização	18
3.2.1	Difração de raios-X.....	18
3.2.2	Espectroscopia Mössbauer	20
3.2.3	Análise Termogravimétrica.....	21
3.2.4	Espectroscopia no Infravermelho	21
3.2.5	Espectroscopia de Ressonância magnética Nuclear de ^1H	22
3.2.6	Microscopia Eletrônica de Transmissão	22
4	Resultados e Discussão	24
4.1	Desenvolvimento e Otimização da Síntese	24
4.1.1	Avaliação dos cloretos de ferro (II) e (III).....	24
4.1.2	Avaliação da utilização do ferro metálico como agente redutor	29
4.1.3	Avaliação da ureia como agente precipitante e do tempo de reação	33

4.1.4	Considerações acerca da formação da magnetita.....	48
4.2	Polimerização do Álcool Benzílico.....	51
5	Conclusões.....	59
6	Sugestões Para Trabalhos Futuros.....	60
7	Referências Bibliográficas.....	61

1 Introdução

1.1 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro são compostos comuns na natureza e estão presentes em quase todos os compartimentos das esferas globais: nos solos, nas rochas, nas águas e nos seres vivos, fazendo parte de suas múltiplas interações. Devido à sua alta disponibilidade na superfície terrestre, os óxidos de ferro estão presentes nas atividades humanas há milênios, tendo sido utilizados pelos homens pré-históricos de diversas regiões do mundo como corantes, observados nas pinturas rupestres (OSPITALI et al., 2006). Com o passar do tempo, o homem passou a manipular esses corantes em processos de calcinação e redução para produzir uma maior gama de pigmentos, que foram utilizados na confecção de diversos materiais artísticos, de uso doméstico e até em cosméticos. Após muito tempo sendo utilizados como pigmentos, o homem descobriu, entre 4000 e 2000 a.C., como fundir os óxidos de ferro e passou a produzir o ferro na forma metálica, que desde então tem sido utilizado na produção de utensílios, ferramentas, armas e na construção civil; e teve papel fundamental no advento da indústria e nos hábitos de consumo modernos. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003)

Atualmente as mais importantes aplicações dos óxidos de ferro são como minério nas indústrias de ferro e aço, pigmentos, catalisadores e também como pigmentos magnéticos em dispositivos de gravação eletrônica. Em catálise são aplicados em importantes processos de síntese, tais como os processos Haber de síntese de amônia, Fischer-Tropsch de síntese de hidrocarbonetos a partir de H_2 e CO, desidrogenação de etilbenzeno a estireno, e oxidação de álcoois. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Além das citadas anteriormente, outras importantes e novas aplicações para os óxidos de ferro são continuamente desenvolvidas e aplicadas em vários segmentos da indústria e da pesquisa científica, utilizando-se as

propriedades características desses materiais na solução de diversas demandas, tais como a purificação e a descontaminação de águas, separação e purificação de minerais, produção de ferrofluidos, baterias, retardantes de chamas, entre outras. A capacidade de manipulação de materiais em escala nanométrica também abre uma nova fronteira na utilização dos óxidos de ferro, que nesta escala apresentam propriedades novas ou potencializadas, em especial as magnéticas, que têm uma vasta gama de aplicações, e despertam interesse em várias áreas do conhecimento.

Os óxidos de ferro distribuem-se em seis compostos de acordo com o número de oxidação do ferro e estrutura cristalina: hematita (α -Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), maghemita (γ -Fe₂O₃), wustita (FeO), que ocorrem naturalmente e estão presentes em solos e rochas, β -Fe₂O₃ e ϵ -Fe₂O₃ são raros e obtidos em laboratório. O diagrama de fases do sistema Fe-O apresentado na FIGURA 1.1 como um sistema de valência variável no qual FeO e Fe₂O₃ representam as espécies finais. Nele podem ser observadas os diferentes compostos de ferro e sua distribuição de acordo com o estado de oxidação do metal (eixo da coordenadas) em função da concentração de oxigênio e da temperatura (eixo das abscissas).

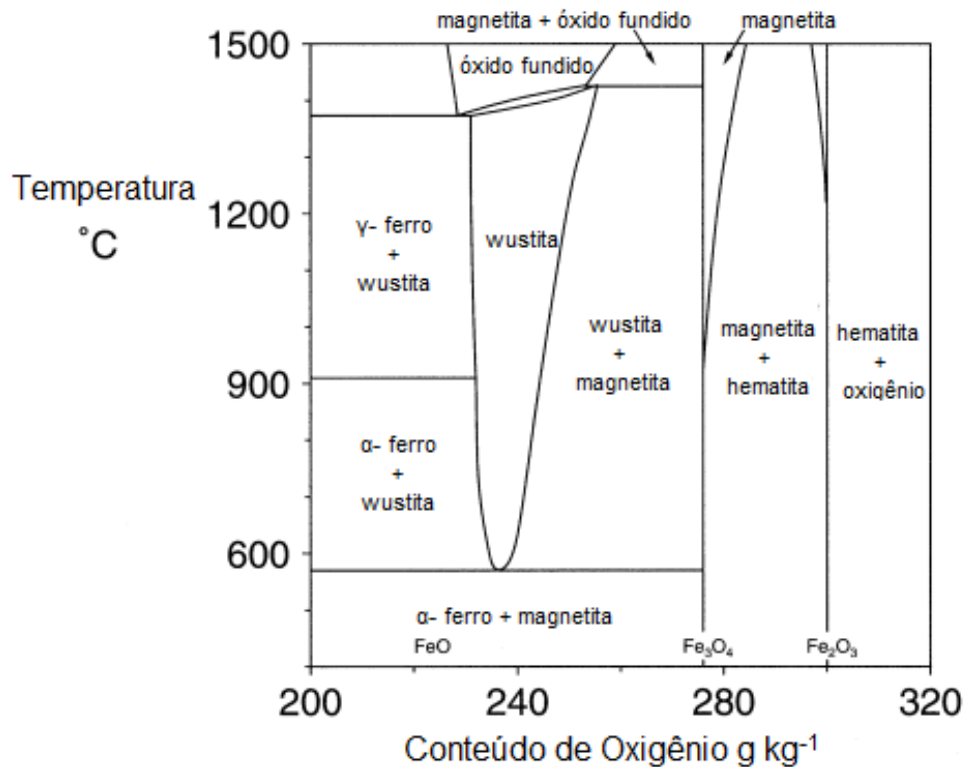


FIGURA 1.1 -Diagrama de fases do sistema Fe-O em função da concentração de oxigênio e da temperatura (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003)

A hematita é o óxido de ferro conhecido há mais tempo e está presente em solos e rochas. Seu nome deve-se à sua coloração vermelha (*haima* = vermelho em grego) quando finamente dividida, ou cinza cintilante quando grosseiramente cristalina. Apresenta estrutura romboédrica corundum com parâmetros de rede de $a=5,034 \text{ \AA}$ e $c=13,752 \text{ \AA}$, e cada célula unitária hexagonal contém 6 unidades de fórmula química Fe_2O_3 (FIGURA 1.2). Os ânions de oxigênio formam um empacotamento hexagonal compacto com os íons Fe^{3+} em coordenação exclusivamente octaédrica ocupando dois terços dos sítios octaédricos (KETTELER et al., 2001) (WYCKHOFF, 1982). É bastante estável nas condições atmosféricas sendo frequentemente a fase final de transformações de outros óxidos de ferro. O comportamento magnético da hematita varia com a temperatura, a cristalinidade, o tamanho da partícula e com a substituição

catiônica. Abaixo de 260K é antiferromagnética, a temperatura ambiente ela é fracamente ferromagnética e acima de 956K é paramagnética.

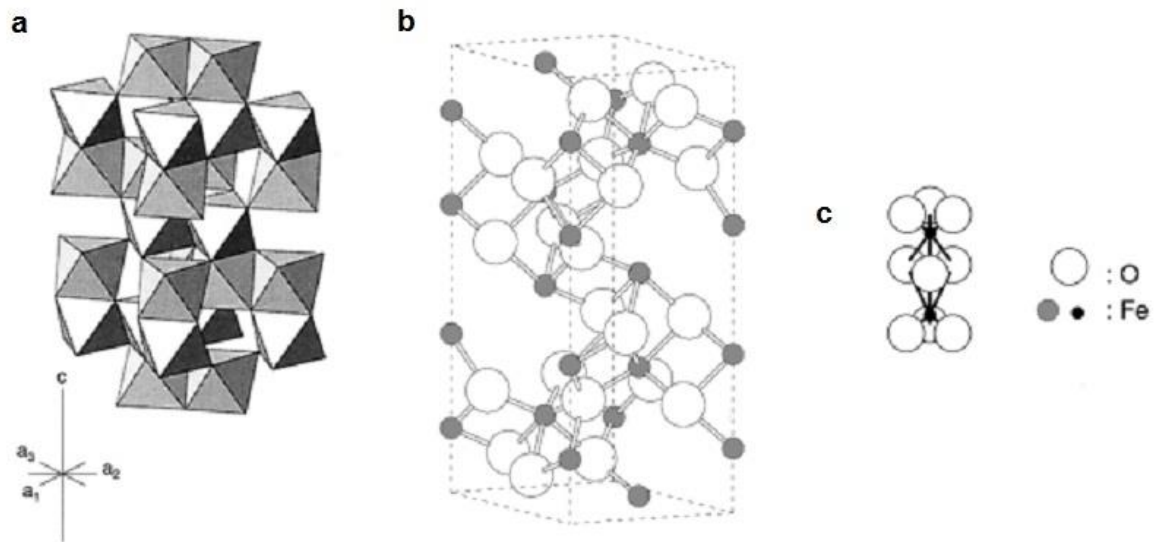


FIGURA 1.2 - Estrutura da hematita: a) Arranjo de octaedros (faces compartilhadas). b) Modelo de bola e bastão com a célula unitária compartilhada. c) Tripletos O₃-Fe-O₃-Fe-O₃ (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A hematita é um importante mineral na extração de ferro e também é muito utilizada como pigmento vermelho em vários segmentos industriais, da indústria automobilística à de cosméticos. Por ser um semicondutor e poder catalisar reações de oxidação/redução, a hematita é utilizada em processos como as sínteses de Fischer-Tropsch (SHROFF et al., 1995), desidrogenação de etilbenzeno a estireno (MUHLER et al., 1992), e oxidação de álcoois a aldeídos em fase de vapor. (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Dentre todos os óxidos de ferro, a magnetita (Fe₃O₄) destaca-se por conter átomos de ferro em dois estados de oxidação, Fe^(II) e Fe^(III), e por ser o mineral de ocorrência natural mais magnético. É um importante mineral de ferro e está presente em diversos processos industriais como a purificação de carvão mineral (KOZANOGLU e RAMOS, 1998) e catálise nos processos Haber-Bosh de obtenção de amônia (ERTL, 1983) e Fischer-Tropsch de conversão de

monóxido de carbono e hidrogênio em hidrocarbonetos líquidos. A magnetita apresenta estrutura de espinélio (FIGURA 1.3) inverso e tem a célula unitária cúbica de face centrada baseada em 32 ânions O^{2-} que são regularmente empacotadas ao longo da direção $[111]$. Sua fórmula pode ser escrita como $Y[XY]O_4$, em que $X = Fe^{2+}$, $Y = Fe^{3+}$ e os colchetes denotam oito sítios octaédricos, que são ocupados por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . A Estrutura consiste em camadas octaédricas e mistas tetraédricas/octaédricas empacotadas ao longo de $[111]$ (CHIANG et al., 1997) (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

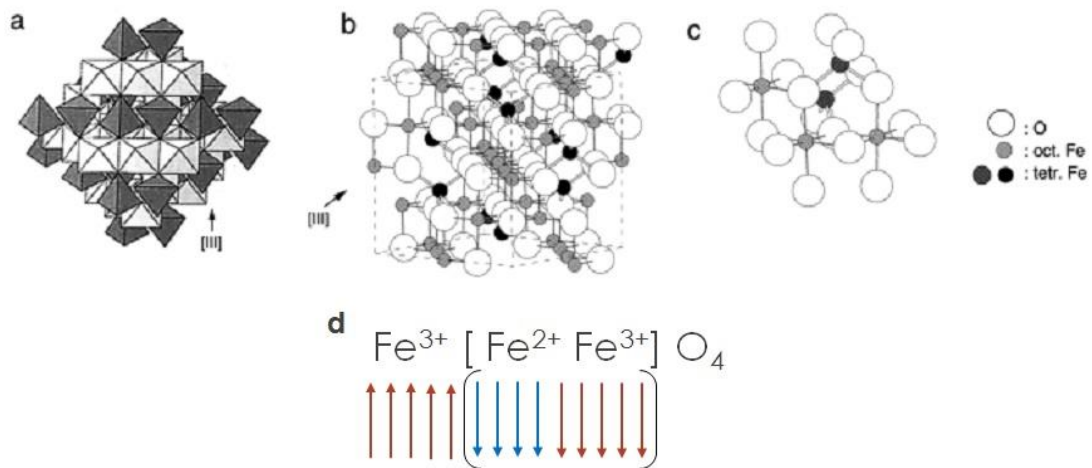


FIGURA 1.3 - Estrutura da magnetita. a) Modelo de poliédrico com as camadas de octaedros e octaedros-tetraedros alternando-se. b) Modelo de bolas e bastões com a célula unitária pontilhada. c) Modelo de bolas e bastões para os octaedros e tetraedros (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). d) Representação da estrutura e dos spins de acordo com a coordenação do metal.

Junto com a titanomagnetita, é responsável pelas propriedades magnéticas de rochas e é matéria prima para a fabricação de magnetos. De cor negra e brilho metálico pode ser encontrada em grandes quantidades na areia de praias ou em depósitos naturais espalhados pelo mundo. Está presente também em vários seres vivos e lhes servem como ferramenta de orientação quanto à polaridade ou inclinação do campo magnético da Terra, como na bússola, que foi

desenvolvida há séculos e utiliza um pequeno cristal alongado de magnetita fixado em seu centro de massa para indicar o polo norte do planeta (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

A maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é um óxido isoestrutural à magnetita e fortemente magnético, diferindo das outras fases de Fe_2O_3 por possuir natureza cúbica e estrutura espinélio defeituoso, na qual faltam íons Fe^{3+} para preencher todos os sítios octaédricos. A interconversão desses materiais é conhecida como um fácil processo de oxidação/redução. Cada célula unitária cúbica contém 32 ânions O^{2-} , 21,33 cátions Fe^{3+} e 2,67 vacâncias catiônicas, tal que 8 cátions ocupam os sítios tetraédricos e os outros cátions são distribuídos randomicamente pelos sítios octaédricos. As vacâncias são confinadas em sítios octaédricos. A fórmula pode então ser escrita como: $\text{Fe}_8[\text{Fe}_{13,3}\square_{2,67}]\text{O}_{32}$, em que \square representa as vacâncias (KETTELER et al., 2001). As propriedades magnéticas da maghemita devem-se à existência de duas subredes com momentos de spin antiparalelos, correspondentes aos Fe^{3+} localizados em sítios octaédricos e em sítios tetraédricos. Devido às suas intensas propriedades magnéticas, a maghemita, assim como a magnetita, é aplicável a vários tipos de tecnologias que necessitam tais propriedades, como a produção de pigmentos magnéticos para gravação de dados desde a década de 40 (DRONSKOWSKI, 2001).

1.2 Nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro

Nanopartículas de óxido de ferro são provavelmente os nanomateriais magnéticos mais estudados devido à sua atoxicidade e biocompatibilidade, que permitem a sua utilização em numerosas aplicações *in vivo*, tais como a utilização como contraste na obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear, reparação de tecidos, imunoenaios, desintoxicação de fluidos biológicos, hipertermia, liberação controlada de drogas e separação de células. No entanto, a efetiva utilização dessas partículas em

aplicações biomédicas e em catálise, onde a propriedade de superparamagnetismo é requerida, depende de que as partículas tenham um tamanho menor que 100nm e uma estreita distribuição de tamanhos (LAURENT et al., 2008).

Os recentes avanços em síntese coloidal nos permitiram explorar e manipular as propriedades magnéticas de materiais sólidos na escala nanométrica e permitiram uma gama de novas aplicações de grande interesse para pesquisadores de diversas áreas, tais como armazenamento de dados, fluidos magnéticos, catálise, biotecnologia/biomedicina, obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear, aplicações em biossensores e remediação ambiental (SCHÜTH et al., 2007) (JEONG et al., 2007).

As nanopartículas magnéticas têm, devido aos efeitos quânticos de tamanho e a grande razão área de superfície/volume, algumas de suas propriedades magnéticas drasticamente alteradas, podendo exibir fenômenos de superparamagnetismo e tunelamento quântico de magnetização, visto que abaixo de um diâmetro crítico, considerando-se que a partícula tenha formato esférico, cada partícula pode ser considerada como um monodomínio magnético. (KIM et al., 2001)

Partículas magnéticas grandes apresentam estruturas de múltiplos domínios magnéticos, onde as regiões de magnetização uniforme são separadas pelas paredes de domínio. A formação dessas paredes é um processo impulsionado pelo balanço entre a energia magnetostática (ΔE_{MS}), que aumenta proporcionalmente ao volume, e a energia da parede de domínio (E_{dw}), que aumenta proporcionalmente com a área interfacial entre os domínios. Com a redução do tamanho da partícula as paredes de domínio têm sua estrutura e espessura alteradas até atingirem um volume crítico abaixo do qual há um maior custo energético para se criar uma parede de domínio do que suportar a energia magnetostática de um monodomínio. O diâmetro crítico de uma partícula esférica, é definido pela situação em que $\Delta E_{MS} = E_{dw}$ e abaixo dele o estado de monodomínio passa a existir. O valor do diâmetro crítico varia de acordo com o

material e tipicamente corresponde a algumas dezenas de nanômetros. Para a magnetita o diâmetro crítico estimado é de 128 nm. Uma partícula de domínio único é magnetizada uniformemente com todos os spins alinhados na mesma direção e a magnetização pode ser revertida com a simples rotação dos spins, uma vez que não há paredes de domínio (SCHÜTH et al., 2007).

Quando funcionalizadas, as nanopartículas magnéticas podem ser muito promissoras em aplicações nas quais, sendo tão pequenas e magneticamente separáveis, podem ter ação de sistemas homogêneos, combinando alta reatividade, alta dispersão e fácil separação. Tais características são especialmente interessantes em catálise e muitas publicações descrevem a aplicação de nanopartículas magnéticas assistindo uma efetiva separação e a reciclagem de catalisadores de alto custo (LIN et al., 2005). Alguns processos enzimáticos tecnológicos também podem ser favorecidos por meio da imobilização das enzimas na superfície das nanopartículas magnéticas, uma vez que isso possibilita a recuperação e a reutilização de enzimas solúveis (JORDAN et al., 2011). Podem ser encontrados trabalhos na literatura que tratam da imobilização de celulasas em suportes magnéticos desde o final da década de 80, por exemplo, com a imobilização de celulase em partículas de magnetita de 45µm (GARCIA III et al., 1989) e em nanopartículas magnéticas de Fe₂O₃/PVA (LIAO et al., 2010).

1.3 Métodos de síntese de nanopartículas de óxido de ferro

O processo de formação de nanopartículas de óxido de ferro é complexo devido à sua natureza coloidal e ainda não é muito claro para muitos sistemas, prevenindo a obtenção racional de partículas estáveis e monodispersas, nos tamanhos e formatos desejados. Diante disso, diferentes métodos de síntese desses materiais e a racionalização dos métodos existentes têm sido extensivamente estudados a fim de se compreender os fatores que influenciam a obtenção das características desejadas e a reprodutibilidade, sem a necessidade de

processos de purificação complexos como a ultracentrifugação, cromatografia por exclusão de tamanho ou a filtração magnética (LAURENT et al., 2008)

O método de coprecipitação é um caminho prático e eficiente para a síntese de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Baseia-se na precipitação simultânea de dois componentes solúveis da mesma solução devido à formação de cristais mistos sob condições controladas de pH e temperatura. A principal vantagem do processo de coprecipitação, além da praticidade, é a possibilidade de se sintetizar grandes quantidades de nanopartículas. No entanto, é necessário um rígido controle dos parâmetros reacionais, a fim de se evitar a produção de partículas grandes e não estequiométricas e também a polidispersividade. O controle do tamanho e do formato das partículas pode ser feito com relativo sucesso ajustando-se o pH, a força iônica, a temperatura, a natureza dos sais (percloratos, cloretos, sulfatos e nitratos) e a razão da concentração $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. O crescimento dos cristais pode também ser controlado pela adição de citrato (BEE et al., 1995), surfactantes e polímeros como a quitosana à solução (WANG et al., 2008). A obtenção do produto desejado depende de um controle rígido da estequiometria da reação e, para isto, os precursores devem apresentar valores de produtos de solubilidade próximos (SCHÜTH et al., 2007) (LAURENT et al., 2008).

O processo sol-gel também é utilizado na síntese de nanopartículas de óxidos de ferro e baseia-se na conversão de uma solução precursora a um sólido inorgânico via reações de polimerização inorgânica induzidas pela água, sendo o precursor, usualmente, um sal metálico inorgânico ou um composto metalorgânico, normalmente um alcóxido. Nanopartículas de maghemita com tamanhos entre 6 e 15 nm obtidas após o aquecimento de géis à temperatura de 400°C , podem ser dispersas em matrizes inorgânicas e formar diretamente nanocompósitos por este método (LAURENT et al., 2008). O processo sol-gel, no entanto, é bastante complexo devido à alta reatividade entre a água e os precursores metálicos e ao papel duplo da água como ligante e solvente, que

levam ao crescimento da partícula, e devido ao grande número de parâmetros que devem ser estritamente controlados (taxa de hidrólise e condensação, pH, temperatura, método de mistura, taxa de oxidação, natureza e concentração dos ânions, etc) a fim de se manter a reprodutibilidade do protocolo (NIEDERBERGER e PINNA, 2009).

O processo poliol pode ser entendido como uma método sol-gel e é muito versátil na síntese de nanopartículas metálicas e de óxidos metálicos com tamanhos e formatos bem definidos. Os solventes polióis, devido à sua alta constante dielétrica, agem como solventes capazes de dissolver compostos inorgânicos e apresentam um largo intervalo de temperatura de trabalho. Eles agem como agentes redutores e como estabilizantes no controle do crescimento das partículas e na prevenção de agregação. Nanopartículas de magnetita bem dispersas foram sintetizadas por esse método por Cai e Wan utilizando-se diferentes tipos de polióis e $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (CAI e WAN, 2007).

A decomposição térmica é uma reação química na qual um composto é quebrado em dois ou mais compostos simples quando aquecido. Nanopartículas são sintetizadas por este método aquecendo-se compostos organometálicos ou complexos metálicos em solventes orgânicos com alto ponto de ebulição a temperaturas altas o suficiente para a degradação da parte orgânica dos precursores. O controle do tamanho e da forma das nanopartículas é definido pela razão dos reagentes iniciais (precursores metálicos, surfactantes estabilizadores e solventes), pela temperatura e pelo tempo de reação (SCHÜTH et al., 2007). Nanopartículas de óxido de ferro praticamente monodispersas podem ser obtidas pela decomposição térmica de precursores orgânicos de ferro tais como o oleato de ferro, sintetizado a partir de cloreto de ferro (III) e oleato de sódio (PARK et al., 2004), e também do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (HYEON et al., 2001) ou $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (MAITY et al., 2009), utilizando-se solventes orgânicos e surfactantes.

Os métodos hidrotérmico e solvotérmico baseiam-se nos mesmos princípios e são definidos por Byrappa e Yoshimura como uma reação química

heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não-aquoso) acima da temperatura ambiente e a pressão superior a 1 atm em um sistema fechado (BYRAPPA e ADSCHIRI, 2007). A diferença entre eles encontra-se no fato de que, no processo hidrotérmico o solvente utilizado é aquoso, e no solvotérmico utiliza-se solventes orgânicos. Tais técnicas podem ser consideradas como importantes ferramentas no processamento de materiais nanoestruturados, pois, além de permitirem a síntese de nanopartículas monodispersas e altamente homogêneas, são atrativas para a produção de materiais nanocompósitos (MOURÃO et al., 2008). Nas condições de temperatura e pressão citadas, a solubilidade das partículas amorfas é significativamente aumentada e a cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação no núcleo cristalino e a etapa de cristalização das estruturas a temperaturas elevadas pode ser evitada (BYRAPPA e YOSHIMURA, 2001).

Li, Y. et al. reportaram a síntese de nanopartículas monodispersas hidrofílicas e monocristalinas de Fe_3O_4 , por meio de redução hidrotérmica, utilizando uma mistura de FeCl_3 , etilenoglicol, acetato de sódio e polietileno glicol que, após o tratamento hidrotérmico a 200°C por 8-72 horas, produziu partículas esféricas com tamanhos entre 200 e 800nm (LI, Y. et al., 2005). Partículas com diâmetro ainda menor, em torno de 27nm, foram obtidas por Zheng et al. por meio da redução de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ por hidrazina na presença do surfactante bis-(2-etilhexil)-sulfosuccinato de sódio em um tratamento hidrotérmico de 160°C por 10 horas (ZHENG et al., 2006). Como pode ser observado nos dois exemplos, em quase todos os casos a síntese hidrotermal é realizada na presença de um agente redutor e de um surfactante para o controle do crescimento das partículas e prevenção da aglomeração.

Dentre os métodos citados, o método solvotérmico se destaca na obtenção de magnetita e/ou maghemita, pela sua capacidade de produção em larga escala, modificação da superfície com moléculas orgânicas e consequente dispersão das partículas em solventes orgânicos, tais como álcoois e óleos

(GRABS et al., 2012). Na síntese solvotérmica o solvente orgânico atua não somente como o solvente da solução, mas também como ligante orgânico e surfactante, e pode ser fonte de oxigênio para a formação de óxidos. Outro ponto relevante é o fato de a química da ligação carbono-oxigênio ser bem conhecida pela química orgânica. Isto possibilita o estudo dos mecanismos de reação das sínteses por meio da análise dos produtos secundários (NIEDERBERGER e GARNWEITNER, 2006) (VIOUX, 1997) . A reatividade moderada da ligação carbono-oxigênio somada à ação surfactante dos solventes orgânicos, permitem a obtenção de partículas menores que as obtidas por sínteses aquosas, com formas cristalinas uniformes e complexas, e com boa dispersibilidade em solventes orgânicos (NIEDERBERGER et al., 2009).

Em sínteses livres de surfactantes o próprio solvente orgânico pode atuar no controle do crescimento das partículas sem o aumento da quantidade de impurezas orgânicas, que podem ser tóxicas, na superfície das partículas (NIEDERBERGER et al., 2006). Trabalhos apresentando diferentes rotas solvotérmicas para a síntese de magnetita e maghemita podem ser encontrados na literatura, no entanto a maior parte deles faz uso de surfactantes para o controle do crescimento das partículas (SI et al., 2005) (YU et al., 2006) (LI, G. et al., 2008).

O $\text{Fe}(\text{acac})_3$ é um precursor de ferro organometálico versátil e muito utilizado na síntese de nanopartículas de magnetita pelos método solvotérmico (SUN e ZHENG, 2002) (HOU et al., 2003) e por outros que utilizam solventes de alto ponto de ebulição como a decomposição térmica (LI, Z. et al., 2004) (MAITY et al., 2009) e o poliol (CAI e WAN, 2007), utilizando-se surfactantes para estabilizar as partículas e controlar seu crescimento. Diante das desvantagens da utilização de surfactantes, processos não-aquosos em que o próprio solvente age como reagente e no controle do crescimento das partículas tem sido desenvolvidos, permitindo a obtenção de nanomateriais de alta pureza e em meios livres de surfactantes (NIEDERBERGER et al., 2005).

Solventes atóxicos como o álcool benzílico, que reage rapidamente como os precursores metálicos, tem alto ponto de ebulição e agem no controle de crescimento das partículas, foram utilizados por Garnweitner e Niederberger na síntese de diversos materiais, entre eles perovskitas e óxidos de metais de transição, entre eles a magnetita, com alta pureza e controle de morfologia (NIEDERBERGER et al., 2005) (GARNWEITNER e NIEDERBERGER, 2006). A síntese desses materiais e seus mecanismos de formação são discutidos em outros trabalhos dos mesmos autores (MASABUCHI et al., 2011).

Pinna et al. obtiveram nanopartículas de magnetita a partir da dissolução de acetilacetonato de ferro(III) em álcool benzílico, seguida de solvotermalização em temperaturas que variaram de 175 a 200°C, sem a adição de surfactantes. Estes autores obtiveram nanopartículas de Fe₃O₄ monofásicas e com tamanho médio na ordem de 12 a 25 nm, as quais apresentaram dispersão eficiente, tanto em solventes polares como apolares, após o recobrimento da superfície com ácido undecanóico ou dopamina (PINNA et al., 2005).

No entanto, todos os trabalhos identificados na literatura utilizando o álcool benzílico como solvente em rotas solvotérmicas, produziram a magnetita a partir do acetilacetonato de ferro, um reagente complexo e caro. Não há uma discussão clara do papel do contraion acetilacetonato na formação da fase (GRABS et al., 2012), nem foram identificados trabalhos na rota solvotérmica com o álcool benzílico utilizando-se os reagentes mais comuns da síntese sol-gel, tais como cloretos, sulfatos ou nitratos de Fe²⁺ e Fe³⁺ ou ainda o próprio ferro metálico, que possibilitariam a síntese desses materiais por um menor custo e com reagentes de maior disponibilidade em laboratórios.

Niederberger et al., observando a versátil reação entre álcool benzílico e TiCl₄ na produção de nanopartículas de titânia com alto controle de tamanho, cristalinidade e de formação da fase (NIEDERBERGER et al., 2002a); provaram que a utilização do álcool benzílico e de cloretos de metal de transição poderia ser aplicada como uma rota geral na produção de nanomateriais de óxidos

de metais de transição sintetizando também óxidos de vanádio e de tungstênio (NIEDERBERGER et al., 2002b).

Apesar da viabilidade da utilização de cloretos metálicos na síntese solvotérmica com álcool benzílico de nanopartículas de óxidos metálicos, não são reportadas na literatura sínteses que utilizem cloretos de ferro na síntese de nanopartículas de óxidos de ferro, apesar de serem reagentes de baixa toxicidade, baixo custo e serem bastante utilizados no método sol-gel.

2 Objetivos

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento e a otimização da síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro pelo método solvotérmico utilizando-se cloretos de ferro como precursores metálicos, reagentes de baixo custo, não tóxicos, e normalmente disponíveis em laboratórios de pesquisa; sem utilização de surfactantes, sendo o próprio solvente, o álcool benzílico, o agente de controle de crescimento das partículas.

As condições de síntese (temperatura, tempo, concentração dos precursores e adição de agente precipitante) foram estudadas e ajustadas a fim se propiciar a formação da fase de maior interesse, a magnetita. A polimerização do solvente durante o tratamento solvotérmico foi também estudada a fim de se compreender melhor o processo de síntese e a interação entre o solvente e as nanopartículas.

3 Procedimento Experimental

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas adaptando-se a metodologia proposta por Pinna et al. (PINNA et al., 2005) substituindo-se o acetilacetonato de ferro (III) por precursores inorgânicos de ferro e utilizando-se ureia como agente precipitante do Fe^{2+} .

3.1 Metodologia de síntese

Todos os procedimentos de síntese foram realizados sob atmosfera inerte de N_2 em glovebox MBRAUN modelo UNIlab, disponível na Embrapa Instrumentação, com concentrações de H_2O inferior a 0,1ppm. A representação esquemática do roteiro de síntese pode ser observada na FIGURA 3.1. Em cada síntese os precursores de ferro foram devidamente pesados em balança analítica, totalizando sempre uma quantidade molar fixa de ferro de 4,5 mmol, e adicionados a uma cápsula de borosilicato contendo 30mL de álcool benzílico (temperatura de ebulição: 205°C), onde foram homogeneizados sob agitação magnética.

Em alguns casos, 1,0g de ureia em pó foi adicionado ao solvente antes dos precursores como agente precipitante do Fe^{2+} . Após a homogeneização das soluções a cápsula foi transferida a um reator do tipo autoclave e vedada no interior da glovebox. O reator solvotérmico (FIGURA 3.2) foi conectado a um controlador de temperatura para o controle dos parâmetros de temperatura, taxa de aquecimento e do tempo de solvothermalização. Durante os processos de solvoltermalização, as suspensões foram mantidas sob agitação por intermédio de uma placa e barra magnética. Após o aquecimento o reator foi resfriado naturalmente à temperatura ambiente. Os produtos das reações foram separados por meio de centrifugação a 10000 rpm por 10 minutos. Os precipitados foram lavados sucessivamente com acetona e etanol, e secos em estufa a 70°C . Os

precursores metálicos e suas proporções foram variados para a verificação das melhores condições de síntese. Além dos precursores, avaliou-se também o papel da ureia, os tempos de reação, a temperatura final e a taxa de aquecimento das sínteses a fim de se maximizar o rendimento de magnetita.

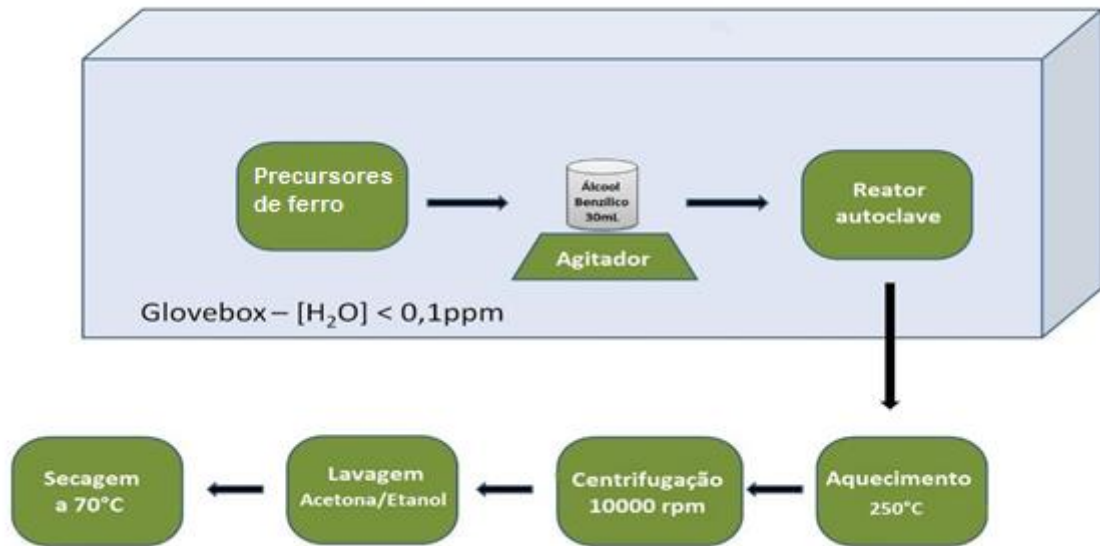


FIGURA 3.1 - Representação esquemática do roteiro de síntese.

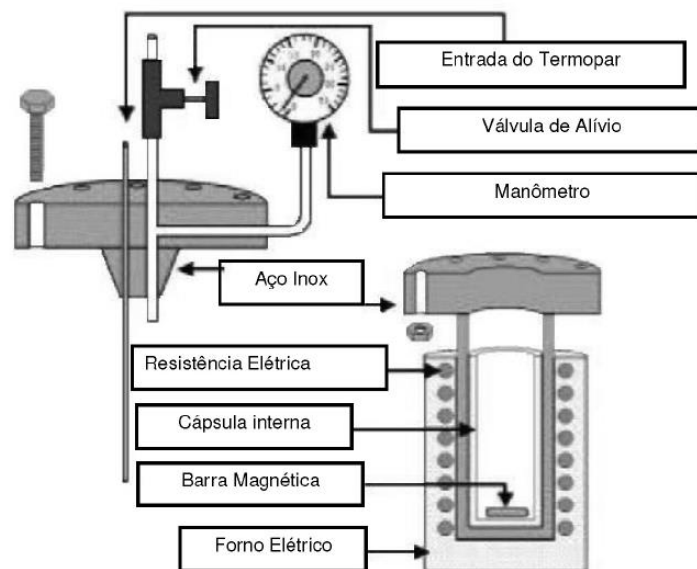


FIGURA 3.2 - Aparato utilizado nos tratamentos hidrotérmicos (MOURÃO et al., 2008)

3.2 Métodos de Caracterização

3.2.1 Difração de raios X

A principal técnica utilizada na caracterização dos materiais obtidos foi a difratometria de raios X, uma vez que esta é a técnica mais utilizada na caracterização de sólidos cristalinos e forneceu as informações necessárias para a identificação dos produtos de cada síntese durante a otimização dos parâmetros para o favorecimento da formação de magnetita. Os dados obtidos por esta técnica permitiram também a determinação indireta do tamanho dos cristalitos analisando-se o alargamento dos picos de difração pela equação de Scherrer. Além disso, com os difratogramas foi possível quantificar as fases obtidas aplicando-se o método de refinamento de Rietveld. Estas medidas foram feitas no difratômetro Shimadzu, modelo XRD 6100, com radiação Cu K α , monocromador de grafite, anodo selado e potência de 900 W, disponível na Embrapa Instrumentação.

Os difratogramas para a verificação das fases obtidas em cada síntese foram obtidos em modo de varredura contínua com velocidade de 1°/min e passo angular de 0,02°, no intervalo de 2 θ entre 20 e 80°. Para os refinamentos de Rietveld e para os cálculos do tamanho de cristalito pela equação de Scherrer, foram obtidos difratogramas em varreduras passo-a-passo (*step scan – fixed time*) com tempo de integração de 4 segundos no intervalo de 2 θ entre 15 e 110° com passo angular de 0,02°.

O método de Rietveld, utilizado para quantificar as fases nas misturas de fases obtidas, é um método de refinamento de estruturas cristalinas em forma de pó a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons em processos de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. Por meio do método matemático dos mínimos quadrados, o método de Rietveld varia os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre as intensidades

observada (y_{io}) e calculada (y_{ic}) atinja o menor valor possível, tal que a quantidade a ser minimizada é dada pela equação M a seguir, chamada função minimização,

$$M = \sum_j w_j (y_{oi} - y_{ic})^2 = \sum_j w_j (\varepsilon_i)^2 \quad (3.1)$$

com o peso $w_i = 1/y_{oi}$, onde a intensidade calculada é escrita em função dos parâmetros como:

$$y_{ic} = \phi_{rsi} S J_h L_{p_h} |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad (3.2)$$

sendo que ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, J_h é a multiplicidade da reflexão h , L_{p_h} é o fator de Lorentz e de polarização, F_h é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são, respectivamente, os valores da função de perfil e da função assimetria no i° ponto; P_h é a função para corrigir a orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo no i° ponto. A aplicação real dessa equação no método de Rietveld, no entanto, considera também a superposição de picos e a presença de várias fases, tal que a equação utilizada atualmente no método é:

$$y_{ic} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (3.3)$$

onde a superposição de picos é considerada pela somatória das reflexões h (\sum_h) envolvendo todas os fatores que contribuem para a intensidade do ponto; e a superposição devida à presença de várias fases é representada por outra somatória (\sum_{ϕ}). A correção da rugosidade superficial é considerada como uma característica da amostra, e não da fase, considerando-se que as partículas de todas as fases devem estar distribuídas aleatoriamente pela amostra.

Quando se obtém os menores valores de M para cada ponto, ou seja, o melhor ajuste possível entre o difratograma calculado e o observado, o Método Rietveld fornece, simultaneamente, informações precisas acerca da célula unitária, da estrutura cristalina, da análise de microestrutura, da quantificação de fases e da determinação de crescimento preferencial (ANTONIO, 2006) .

Os refinamentos foram realizados por meio do programa GSAS (*General Structure Analysis System*) (LARSON e VON DREELE, 2001) com a interface gráfica EXPGUI (TOBY, 2001).

Os tamanhos de cristalitos foram estimados utilizando-se os dados de difração de raios X por meio da equação (3.1) de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.4)$$

Onde, D_{hkl} , λ , β , θ são, respectivamente, o tamanho de coerência cristalográfica, o comprimento da radiação eletromagnética utilizada, largura a meia altura do ângulo de difração, e o ângulo de difração de interesse. Os valores das larguras dos picos à meia altura foram obtidos com o ajuste não linear dos picos pela função de perfil Pseudo Voigt.

3.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas para complementar os resultados obtidos por difração de raios X na caracterização e na quantificação das fases obtidas. As análises foram realizadas em colaboração com o professor Geraldo Magela da Costa, do Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto. Os espectros Mössbauer (EM) foram obtidos a temperatura ambiente com um espectrômetro usando uma unidade com aceleração constante e sinal de referência triangular, 1024 canais, e em um

intervalo de velocidades de -11 a 11 mm/s (incremento de ~0,09 mm/s). A velocidade foi calibrada a partir do EM de um padrão de α -Fe a temperatura ambiente. Os deslocamentos isoméricos são relatados em relação ao α -Fe a temperatura ambiente e os espectros foram ajustados computacionalmente com os sextetos e doubletos Lorentzianos.

3.2.3 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas a fim de se observar a perda de massa devida à degradação térmica do recobrimento orgânico das partículas e também o ganho de massa decorrente da oxidação da fração de magnetita a hematita em atmosfera oxidante. As análises foram realizadas em um equipamento TGAQ500 (TA Instruments), onde as amostras foram aquecidas de 30 a 800°C a 10°C/min em um fluxo de ar sintético de 40mL/min.

3.2.4 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com o intuito de se investigar a superfície dos óxidos obtidos, visto que, sendo sintetizados em solvente orgânico, deveriam apresentar estruturas orgânicas adsorvidas e/ou ligadas à sua superfície após a síntese; e também na investigação do subproduto resultante da polimerização do álcool benzílico a fim de se inferir sobre o mecanismo global de formação das partículas. Os espectros de FTIR das partículas foram obtidos pelo método de refletância difusa (DRIFTS - *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*). Nesta técnica, o comprimento de onda da luz refletida pela superfície do material é modificado após interagir com uma fina camada do material refletor, portanto a distribuição de comprimentos de onda e de intensidades da luz refletida detectados

irão conter informações estruturais do substrato e, mais especificamente, de sua superfície. Foi utilizado um espectrofotômetro modelo Bruker/Equinox 55 com módulo de refletância difusa, disponível no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e cerâmica – UFSCar, e foram realizadas 100 varreduras entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} . As amostras foram preparadas misturando-se alíquotas de 1 mg de cada amostra a 100 mg de brometo de potássio (KBr).

Os espectros de FTIR do solvente e do subproduto resultante da polimerização do solvente durante a síntese foram obtidos pelo modo de transmitância no espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo Paragon 1000, disponível na Embrapa Instrumentação. As amostras foram preparadas depositando-se um filme do analito líquido puro ou diluído, quando necessário, sobre pastilhas de KBr.

3.2.5 Espectroscopia de Ressonância magnética Nuclear de ^1H .

A polimerização do solvente foi investigada também por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN- ^1H), cujos resultados foram complementares aos obtidos por FTIR. O solvente puro e duas amostras de solvente polimerizado com diferentes graus de polimerização foram diluídos em clorofórmio deuterado em tubos de 5 mm e analisados em um espectrômetro Bruker de 600MHz e campo de 14,1T. Os deslocamentos químicos em relação ao tetrametilsilano foram expressos em ppm.

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia e o tamanho das partículas foram observados por meio de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio Philips CM-120, disponível no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar. As amostras foram dispersas em etanol com

o auxílio de um equipamento de ultrassom de ponteira e algumas gotas foram depositadas em grades de cobre.

4 Resultados e Discussão

4.1 Desenvolvimento e Otimização da Síntese

4.1.1 Avaliação dos cloretos de ferro (II) e (III)

Os cloretos de ferro foram utilizados na substituição do acetilacetonato de ferro(III) como precursor metálico da síntese devido à sua alta disponibilidade, à sua utilização já bem estabelecida em outros métodos de síntese, como o da co-precipitação (BEE et al., 1995), e à descrição na literatura da versatilidade da reação entre cloretos metálicos e álcool benzílico na síntese de óxidos por via solvotérmica (NIEDERBERGER et al., 2002a).

Inicialmente, a fim de se testar a viabilidade da utilização do cloretos de ferro na produção de óxido de ferro, as sínteses foram realizadas em condições mais brandas e com cloretos de ferro em diferentes condições de hidratação e de estado de oxidação. Foram testados o cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), o cloreto de ferro(III) anidro (FeCl_3) e o cloreto de ferro(II) tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), separadamente e combinados.

Dentre os cloretos de ferro testados isoladamente, somente o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi eficaz na produção de óxido de ferro (hematita) com pureza e rendimento em massa consideráveis na síntese realizada a 200°C por duas horas. O $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sob as mesmas condições, não reagiu para a formação de óxido de ferro e o produto obtido foi uma mistura do próprio precursor com uma fração de akaganeita ($\beta\text{-FeO(OH)}$), um oxihidróxido de ferro formado normalmente em ambientes de corrosão ricos em ânions cloreto (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003). Os difratogramas dos produtos obtidos nas duas sínteses estão apresentados na FIGURA 4.1, a seguir.

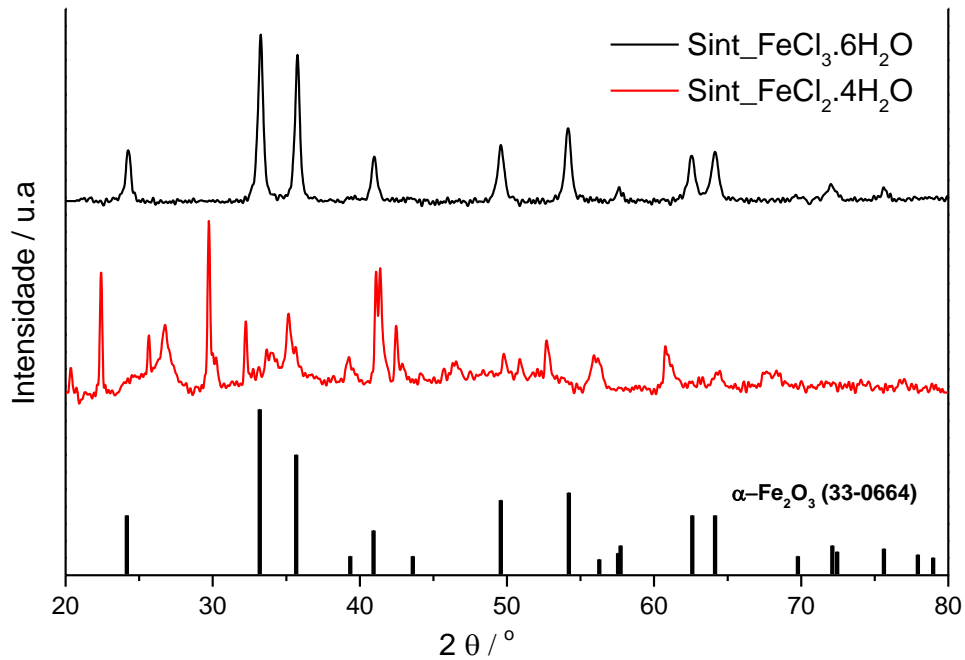


FIGURA 4.1 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir dos cloretos de ferro(III) e (II) hidratados.

Na síntese realizada com o FeCl₃ anidro, sob as mesmas condições das sínteses anteriores, observou-se pela primeira vez a formação de água como subproduto devido à polimerização do solvente, que será discutida mais à frente no texto. Observou-se durante a centrifugação do produto a presença de duas frações sólidas, que puderam ser separadas devido às suas diferentes densidades. As duas frações sólidas, denominadas leve e pesada, respectivamente, devido às diferentes densidades, foram analisadas por difratometria de raios X. A fração leve, presente em menor quantidade, apresentou os picos de difração característicos da hematita, como pode ser observado no difratograma da FIGURA 4.2. A fração pesada não apresentou nenhuma fase de óxido de ferro e não pode ser identificada.

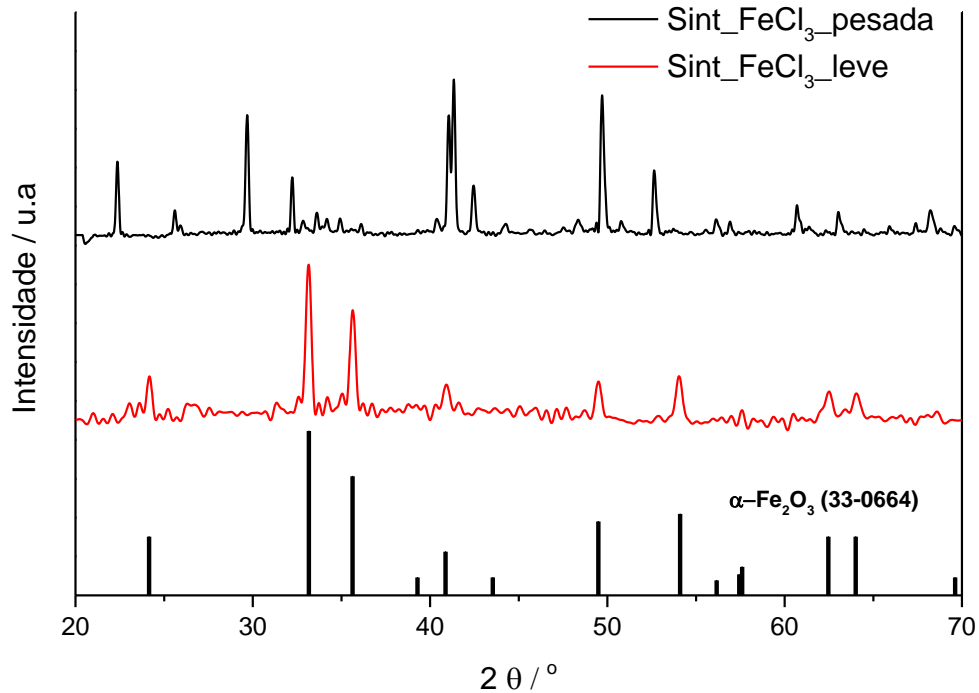


FIGURA 4.2 - Difratoograma da amostra sintetizada a partir de Cloreto de Ferro(III) anidro: frações pesada e leve.

Os cloretos de ferro(II) e (III) foram combinados em diferentes proporções buscando-se alcançar a proporção de Fe^{2+} e Fe^{3+} característica da magnetita. Nas sínteses em que foi empregado o cloreto de ferro(III) anidro também observou-se a formação de duas frações sólidas e a presença de fases não desejadas, e portanto, sua utilização foi descartada.

O $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, que isolado levou à formação de hematita pura, apresentou melhores resultados que o FeCl_3 quando combinado com o $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Inicialmente foi testada a proporção de 50% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 50% $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em porcentagem molar de ferro. As sínteses foram realizadas a 200°C e em diferentes tempos de solvotermalização de duas, oito e vinte e quatro horas; a fim de se avaliar também o efeito do tempo de tratamento na formação das fases de óxido de ferro.

Os difratogramas dos produtos obtidos podem ser observados na FIGURA 4.3 e apresentaram nas três sínteses o padrão de difração da hematita

pura. No entanto, na síntese em 24 horas foi possível observar uma mudança na intensidade relativa do pico em $35,7^\circ$, coincidente nos padrões de difração da hematita e das fases magnéticas, magnetita e maghemita, indicando o possível início de formação dessas fases em maiores tempos de tratamento.

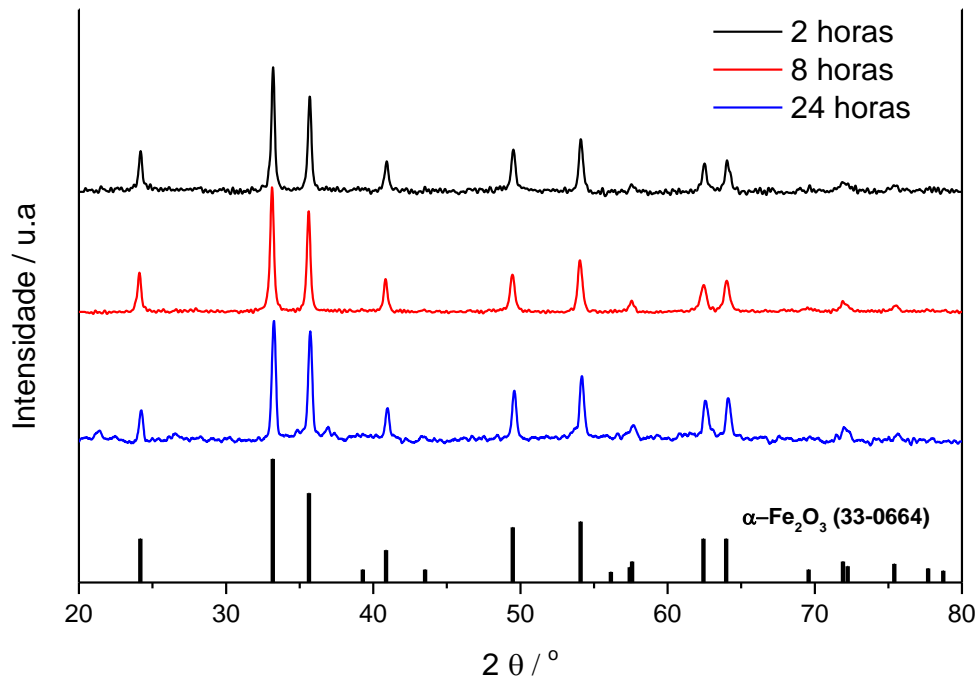


FIGURA 4.3 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir de Cloreto de Ferro (III) hexahidratado e Cloreto de Ferro (II) tetrahidratado (50/50)% em 2,8 e 24 horas.

A proporção de 70% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 30% $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e em mols de ferro, que representa uma situação próxima ao balanço de carga dos íons de ferro na estrutura da magnetita, foi utilizada nas próximas sínteses. Mantida a temperatura de 200°C , as sínteses foram realizadas com tempos de tratamento de 8 e 24 horas. Os difratogramas dos produtos obtidos nos dois tempos de tratamento estão apresentados na FIGURA 4.4, onde é possível observar a formação de hematita pura na síntese de 8 horas e de uma mistura de hematita e magnetita/maghemita na síntese de 24 horas. A presença dos picos característicos de magnetita/ maghemita no produto da síntese de 24 horas sugeriu que o tempo

de tratamento solvotérmico é um fator determinante no favorecimento da fase de interesse, bem como a utilização de uma fração específica de Fe(II) entre os precursores. A identificação exata das fases obtidas como magnetita ou maghemita não é possível somente pela técnica de difração de raios X, visto que ambas as fases tem a mesma estrutura cristalina, espinélio inverso, e apresentam padrões de difração muito parecidos.

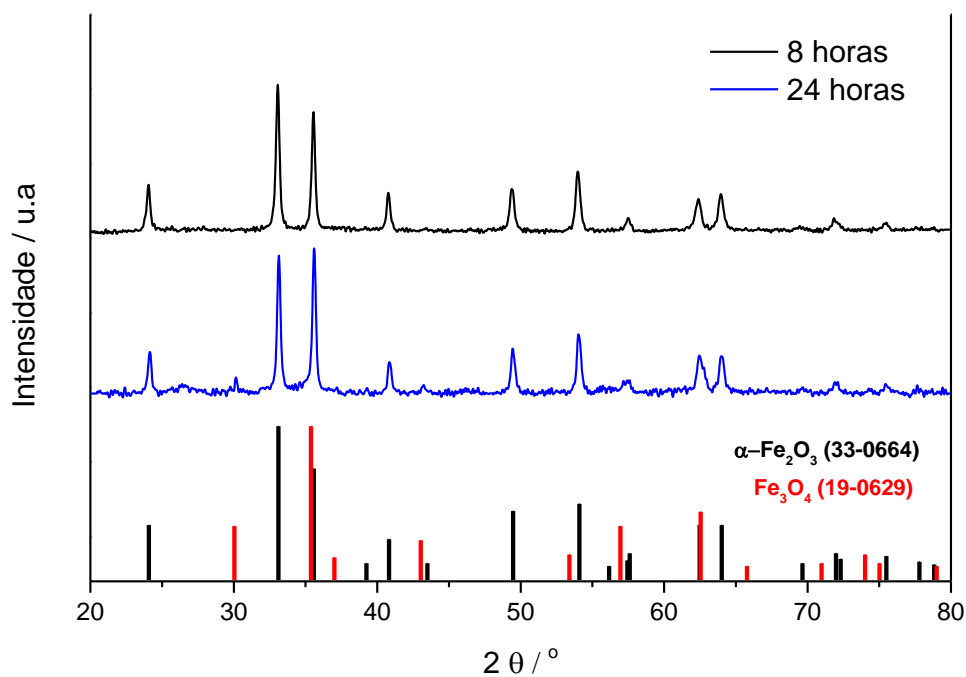


FIGURA 4.4 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir de Cloreto de Ferro(III) hexahidratado e Cloreto de Ferro(II) tetrahidratado (70/30)% em 8 e 24 horas

Nos passos seguintes, mantendo-se a mesma composição, variou-se a temperatura final para 250°C e o tempo de tratamento para 48 horas, a fim de se verificar o efeito desses parâmetros no rendimento das fases. Os difratogramas dos produtos obtidos estão apresentados na FIGURA 4.5, e é possível observar que, em ambos os casos não houve aumento significativo no rendimento da fase de interesse e que houve a recristalização do $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e o aparecimento de um

pico não identificável em $48,2^\circ$, indicando a presença de alguma outra fase ou de um intermediário.

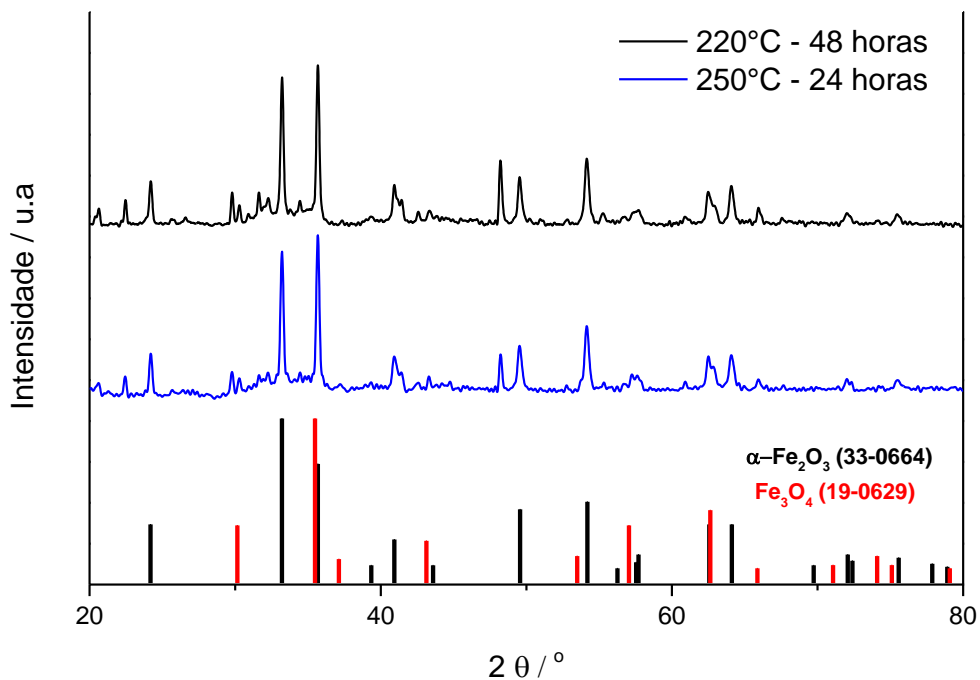


FIGURA 4.5 - Difratomogramas das amostras sintetizadas a partir de Cloreto de Ferro(III) hexahidratado e Cloreto de Ferro(II) tetrahidratado (70/30)% a 220°C em 48 horas e a 250°C em 24 horas.

4.1.2 Avaliação da utilização do ferro metálico como agente redutor

Uma outra alternativa, utilizada por Li et al. (LI, Y. et al., 2005) e por Yitai et al. (YITAI et al., 1994) para se induzir no meio reacional a formação e a estabilização dos íons Fe(II) e Fe(III) na proporção específica da magnetita é a utilização de ferro metálico em pó (Fe^0), cuja oxidação poderia levar à formação da fração de Fe(II) necessária via redução do Fe(III) proveniente do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Inicialmente uma pequena quantidade de ferro metálico (10%) foi adicionada à composição de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20%) e de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (70%) a fim de se avaliar o efeito do ferro metálico na formação da fase de interesse na presença

dos íons de ferro nos estados de valência. Após o fim da reação de 24 horas a 250°C, observou-se que o ferro metálico adicionado não havia sido totalmente consumido, mas sua separação do produto final foi possível devido à sua maior densidade e tamanho. O produto foi identificado pelo difratograma (FIGURA 4.6) como uma mistura de hematita e magnetita/maghemita, sendo a hematita a fase principal. Observou-se também a presença de picos não identificados em 31,5 e 48,2. Outra alternativa, foi a substituição do cloreto de ferro(II) pelo ferro metálico, apresentada por Li et al, onde a presença do ferro metálico em hexano e ácido oleico foi eficiente na redução do Fe^{3+} do $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a Fe^{2+} , em quantidade estequiométrica, para a formação de magnetita (LI, Y. et al., 2005). Utilizando-se a proporção de 70% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 30% de Fe^0 em mols de ferro, a reação ocorreu a 250°C por 24h, e rendeu uma mistura de magnetita/maghemita e hematita identificada pelo difratograma (FIGURA 4.6), em que observou-se o maior rendimento de magnetita/maghemita.

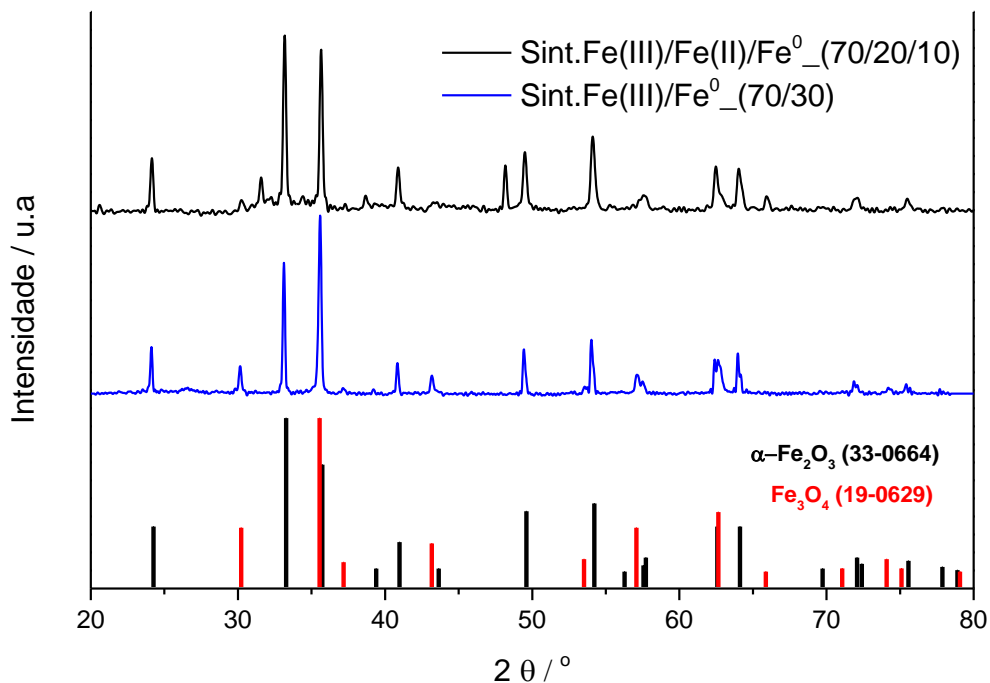


FIGURA 4.6 - Difratograma das amostras sintetizadas a partir de cloreto de ferro(III) hexahidratado, cloreto de ferro(II) tetrahidratado e ferro metálico

(70/20/10)% e a partir de cloreto de ferro(III) hexahidratado e ferro metálico (70/30)% em 24 horas a 250°C.

Visto que a utilização de ferro metálico foi favorável na formação de magnetita/maghemita, o seu efeito como precursor e agente redutor foi avaliado fixando-se a temperatura em 250°C e o tempo de reação em 24 horas. A fração de ferro metálico foi variada de 0 a 100% do número de mols total de ferro na síntese com o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nas seguintes frações: 0, 25, 33, 50, 66, 75 e 100%. Os difratogramas dos produtos obtidos estão apresentados na FIGURA 4.7, onde é possível observar a formação de uma mistura de fases em todos os casos, exceto na síntese com 100% de Fe^0 , cujo produto é o próprio Fe^0 , indicando que o álcool benzílico nas condições do tratamento solvotérmico utilizadas, não tem papel oxidativo durante os procedimentos de síntese.

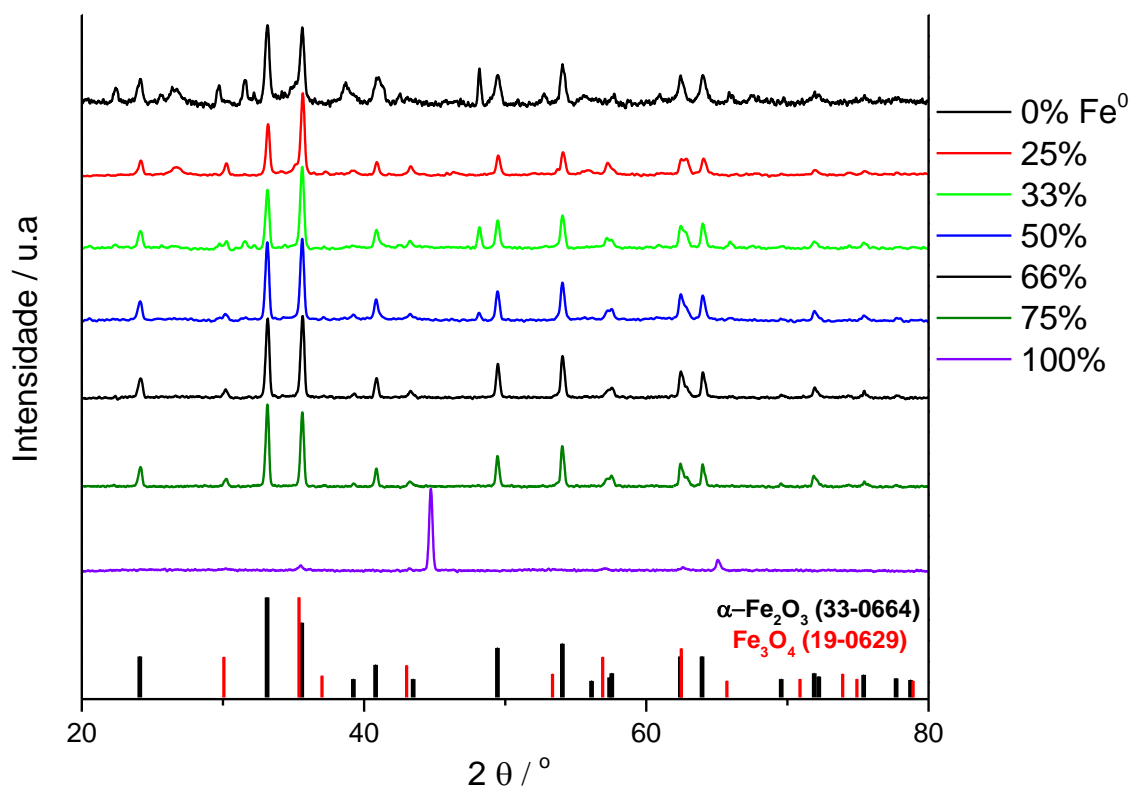


FIGURA 4.7 - Difratogramas das amostras sintetizadas a partir de cloreto de ferro (III) hexahidratado e ferro metálico variando-se a concentração de ferro metálico.

Considerando-se as intensidades relativas do pico em $35,5^\circ$ em relação às do pico em $33,2^\circ$, os mais intensos da magnetita e da hematita, respectivamente; é possível observar que o maior rendimento de magnetita/maghemita foi obtido com 25% de Fe^0 e que a quantidade formada diminuiu com o aumento da fração de Fe^0 , como pode ser observado no produto da síntese com 75% de ferro metálico, cujo padrão de difração apresenta poucos sinais da presença de magnetita/maghemita. A síntese realizada com 33% de Fe^0 apresentou rendimento próximo ao do obtido com 25% de Fe^0 e isso sugere que a concentração ideal para o processo está em torno de 25% e, portanto, essa concentração foi utilizada nas próximas sínteses. O efeito do ferro metálico nos processos de oxidoredução que favoreceram a formação da fase serão discutidos no subcapítulo 4.1.4.

Estabelecida a melhor concentração de ferro metálico, duas sínteses foram realizadas sob as mesmas condições de composição e temperatura, mas com tempos de tratamento solvotérmico de 2 e 12 horas. Os difratogramas dessas sínteses podem ser observados na FIGURA 4.8, onde observa-se que em ambas o produto é a hematita. A partir de tais resultados foi possível concluir que a formação de magnetita é um processo que depende de maiores tempos de reação.

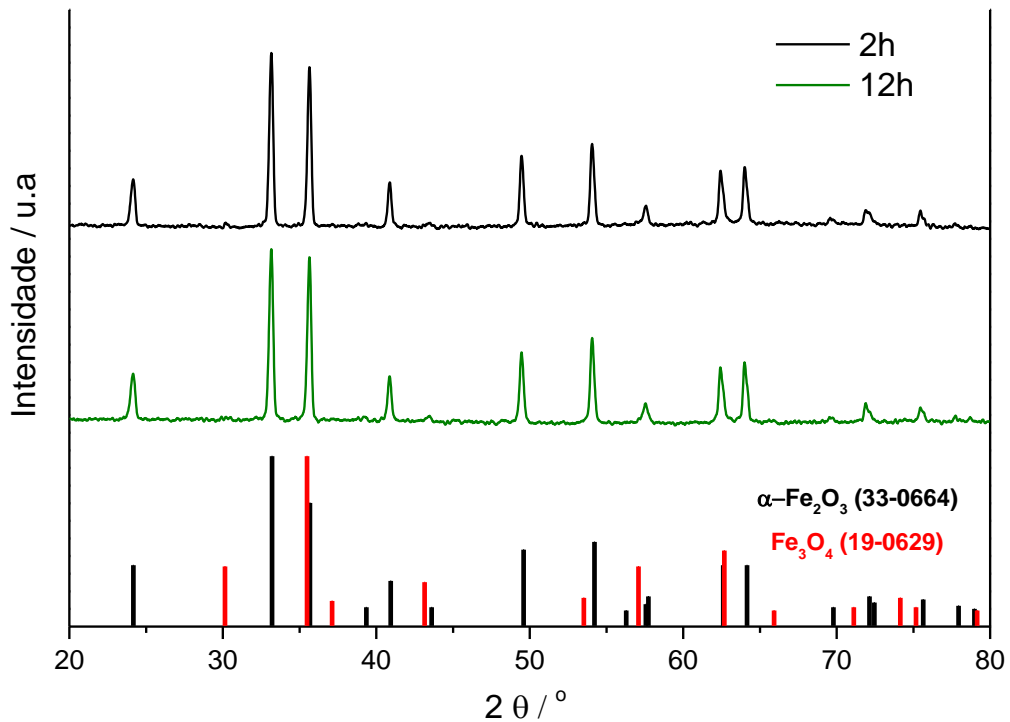
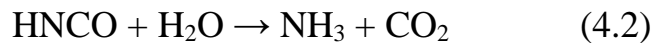
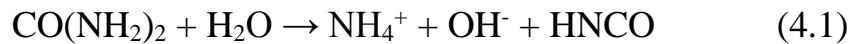


FIGURA 4.8 - Difractogramas das amostras sintetizadas com 25% de ferro metálico em 2 e 12 horas.

4.1.3 Avaliação da ureia como agente precipitante e do tempo de reação

A literatura geralmente descreve a formação de magnetita em meios neutros a alcalinos tanto em condições naturais (BELL et al., 1987) quanto em síntese pois em tais condições a precipitação do Fe^{2+} é favorecida visto que a sua oxidação procede via formação do $\text{Fe}(\text{OH})_2$, que é descrito como intermediário na formação da magnetita (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003) (CHALEAWLERT-UMPON et al., 2012). Apesar de a síntese não ser realizada em meio aquoso e de não ser possível avaliar a acidez do meio por medidas de pH, sabe-se que o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é um ácido de Lewis e a acidificação causada por ele pode influenciar na precipitação dos íons Fe^{2+} . Uma alternativa para se contornar o efeito da acidez do precursor foi a adição de uma base, a ureia, cuja decomposição térmica poderia promover a alcalinização do meio. A reação de

decomposição da ureia em álcool benzílico não é trivial, mas considerando-se a água gerada na reação de polimerização, a decomposição da ureia pode ser escrita como.



O efeito da adição da ureia como agente precipitante foi avaliado adicionando-se um excesso de ureia em pó (16,6mmol) ao álcool benzílico em uma reação com 75% de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 25% de Fe^0 a 250° por 24 horas. Observou-se um considerável aumento na pressão, que chegou a 60 bar, durante o tratamento devido à formação de CO_2 na decomposição da ureia. O produto formado nessa síntese foi lavado conforme descrito no procedimento experimental e durante a lavagem com acetona houve a precipitação de uma grande quantidade de um sólido branco que posteriormente foi identificado como cloreto de amônio e separado do produto de interesse por meio de lavagens com etanol em banhos de ultrassom.

O rendimento de magnetita aumentou significativamente com a adição de ureia, como pode ser observado na FIGURA 4.9, que apresenta os difratogramas dos produtos das sínteses com e sem ureia, sob as mesmas condições. A utilização de ureia como agente de precipitação de óxidos foi reportada em outros trabalhos (LIAN et al., 2004) (CHALEAWLERT-UMPON et al., 2012) (BRUCE et al., 2004), que a consideraram fundamental para garantir a formação dos produtos. Além disso, Tamaura et al. sugeriram que os íons cloreto livres em solução retardam a formação de magnetita impedindo formação de ligações Fe-O-Fe pela condensação de grupos OH vizinhos (TAMAURA et al., 1981), e os íons NH_4^+ formados na decomposição da ureia foram capazes de

capturar os Cl^- livres formando o NH_4Cl , que é insolúvel no meio reacional e pode ser separado facilmente.

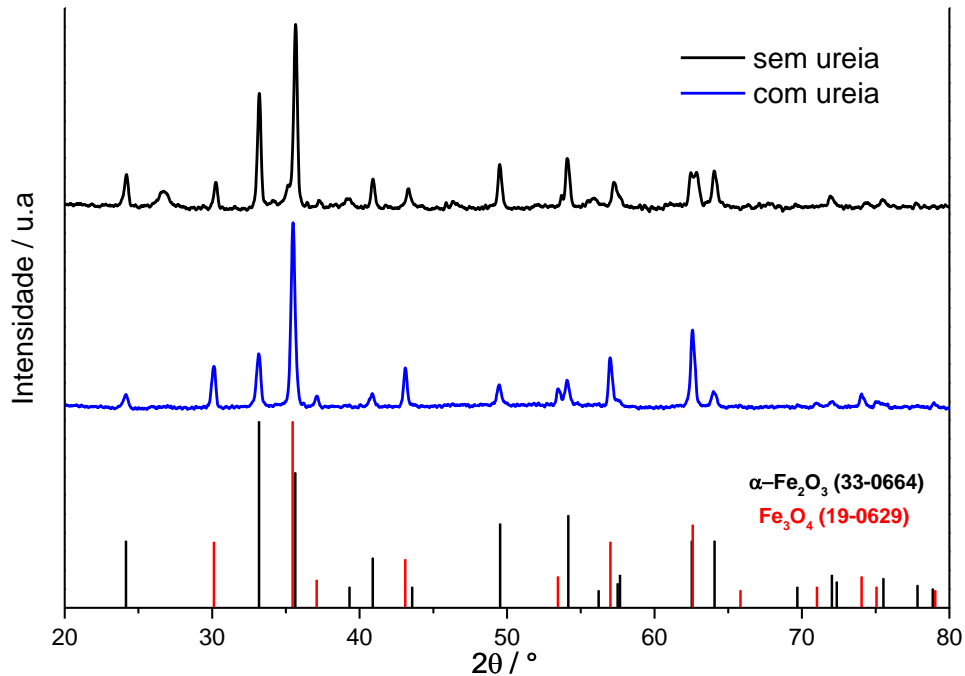


FIGURA 4.9 - Difratoograma das amostras sintetizadas a partir de cloreto de ferro(III) hexahidratado e ferro metálico (70/30)% sem e com adição de ureia.

Definidas a melhor concentração de Fe^0 entre as testadas e a utilização de ureia, o tempo de síntese foi avaliado sendo estendido de 24 para 48 e 96 horas a fim de se avaliar o efeito cinético da reação nas condições aplicadas. O rendimento de magnetita aumentou significativamente com o aumento do tempo de reação, como pode ser observado nos difratogramas dos produtos das sínteses realizadas nos diferentes tempos (FIGURA 4.10). O aumento no rendimento de magnetita/maghemita foi mais representativo de 24 para 48 horas mas pouca diferença foi observada de 48 para 96 horas e isto sugere que, nas condições aplicadas, não é possível esperar um aumento de rendimento viável após as 96 horas de tratamento.

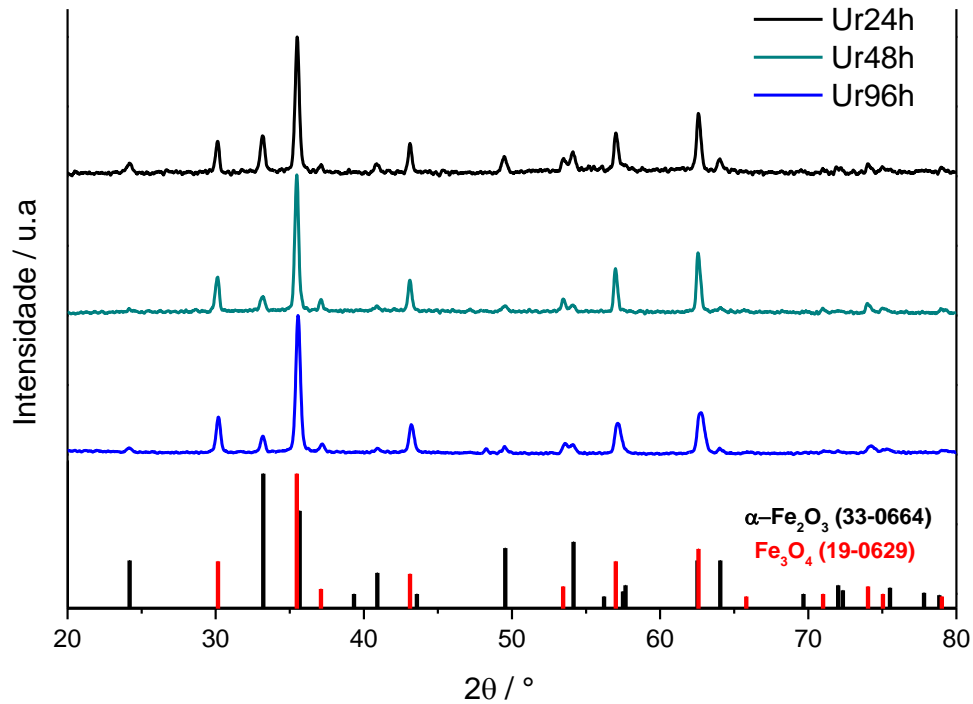


FIGURA 4.10 - Difratoograma das amostras sintetizadas a partir de cloreto de ferro(III) hexahidratado e ferro metálico (70/30)% com adição de ureia nos tempos de 24, 48 e 96 horas.

Por meio da difração de raios X é possível distinguir facilmente a hematita presente nas misturas de fase obtidas, mas a distinção entre magnetita e maghemita não pode ser realizada confiavelmente por esta técnica, visto que as duas fases possuem a mesma estrutura cristalina, o espinélio inverso, que diferem apenas na segunda casa decimal dos valores de parâmetro de rede e apresentam, portanto, padrões de difração de raios X semelhantes, com apenas pequenas variações nas posições em 2θ e nas intensidades, que não são significativas para a completa diferenciação das mesmas.

Este problema foi elucidado por meio da técnica de espectroscopia Mössbauer, que a princípio permite a diferenciação dessas estruturas fornecendo informações acerca dos estados de oxidação dos átomos de ferro presentes nas estruturas cristalinas da amostra (NIEMANTSVERDIET, 2007). Uma vez que a magnetita possui átomos de ferro nos estados de oxidação $2+$ e $3+$ e que a

maghemita possui somente átomos de ferro no estado de oxidação 3+, sendo a estrutura estabilizada por vacâncias em sítios octaédricos, as duas estruturas podem ser diferenciadas por esta técnica (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Os espectros Mössbauer obtidos das amostras sintetizadas com ureia em 24 e 48 horas estão apresentados na FIGURA 4.11. Em ambos os espectros observa-se a presença de hematita bem cristalizada, representada pelo sexteto mais externo em vermelho, com campo de saturação de 516KOe, sendo o valor de referência 517KOe. Os outros dois sextetos, presentes nos espectros das duas amostras em azul claro e azul escuro, são característicos da magnetita, correspondentes ao Fe^{3+} de spin alto nos sítios tetraédricos e ao $\text{Fe}^{2,5+}$ nos sítios octaédricos, respectivamente. Os campos de saturação observados nas amostras para a magnetita, de aproximadamente 491KOe e 460KOe, indicam boa cristalinidade da fase. No entanto, as razões das áreas dos sextetos correspondentes à magnetita apresentaram valores inferiores a 1,88, característico da magnetita pura; a amostra Ur24h apresentou a razão de 1,65 e a amostra Ur48h apresentou a razão de 1,71. Tais desvios são geralmente associados a magnetita não-estequiométrica ou à presença de uma pequena fração de maghemita. Observou-se também em ambos os espectros a presença de um dubleto central que pode ser devido a várias substâncias e somente a obtenção do espectro em baixas temperaturas poderia solucioná-lo. Uma possível resposta ao aparecimento desses dubletos é a existência de uma pequena fração de goethita, uma vez que esta pode se apresentar como um dubleto no espectro a temperatura ambiente.

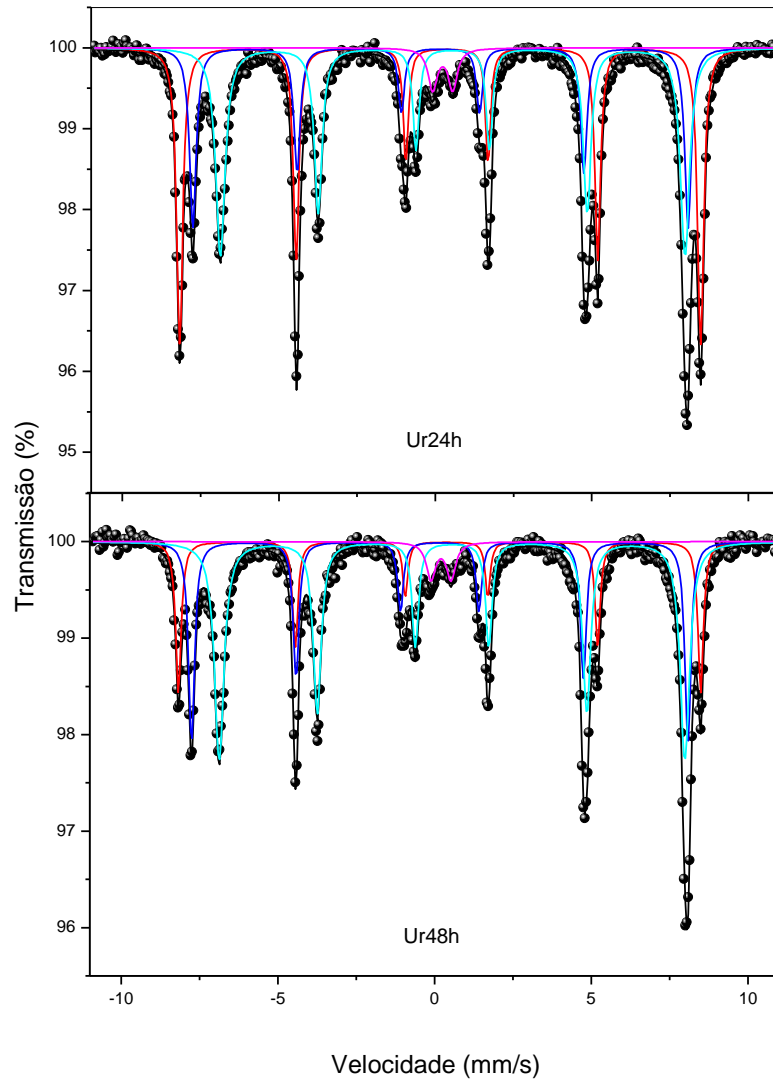


FIGURA 4.11 - Espectros Mössbauer das amostras Ur24h e Ur48h

Apesar de a maghemita apresentar Fe^{3+} em dois sítios diferente da estrutura, observa-se apenas um sexteto no espectro Mössbauer a qualquer temperatura, indicando que os parâmetros hiperfinos dos sítios octaédricos e tetraédricos são muito parecidos, e portanto, dificilmente distinguíveis (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Além de confirmar a presença de magnetita, foi possível quantificar as fases presentes na amostra considerando-se a área relativa dos espectros correspondentes a cada estrutura. Na amostra Ur24h a área relativa do sexteto da hematita é de 35% e na amostra Ur48h é de 20%. As áreas relativas aos sextetos

da magnetita são de 61% na amostra Ur24h e de 76% na amostra Ur48h. Em ambas as amostras o dubleto central apresentou área relativa de 4%.

As fases foram quantificadas também por meio do método de refinamento de Rietveld, utilizando-se os dados de difração de raios X das amostras, obtidos em processos de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante. Os refinamentos foram realizados considerando-se a hematita e a magnetita como as únicas fases das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h. A seguir estão as representações gráficas dos refinamentos de Rietveld realizado para as amostras Ur24h (FIGURA 4.12), Ur48h (FIGURA 4.13) e Ur96h (FIGURA 4.14).

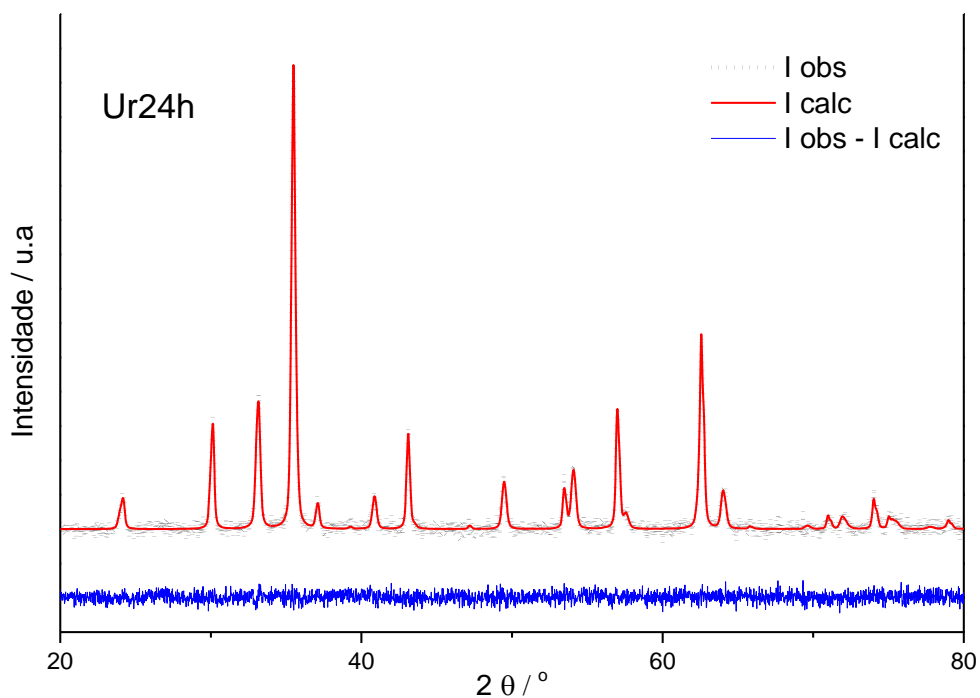


FIGURA 4.12 - Representação gráfica do refinamento de Rietveld da amostra Ur24h.

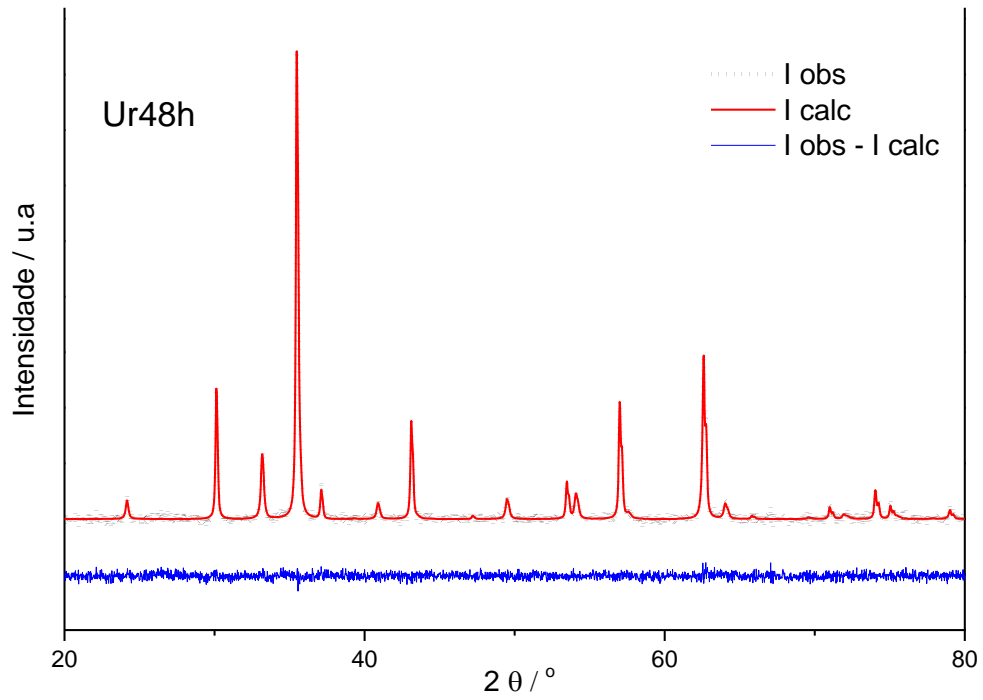


FIGURA 4.13 - Representação gráfica do refinamento de Rietveld da amostra Ur48h.

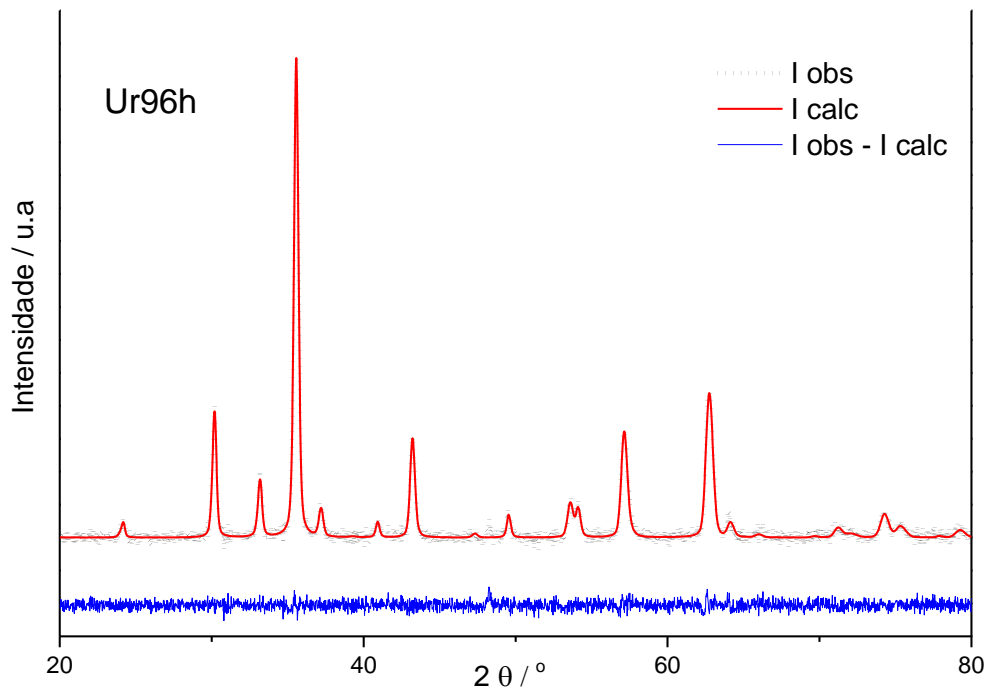


FIGURA 4.14 - Representação gráfica do refinamento de Rietveld da amostra Ur96h.

Em todos os refinamentos obteve-se um bom ajuste entre os difratogramas observado e calculado, representados nos gráficos pela linha pontilhada e pela linha contínua (vermelha), respectivamente. Os gráficos correspondentes à função $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$, representados pela linha contínua azul, indicam visualmente o quanto os difratogramas observado e calculado estão próximos.

Os parâmetros foram refinados de acordo uma ordem adequada para se evitar fontes de divergência (ANTONIO, 2006). Inicialmente os parâmetros de radiação de fundo e fator de escala foram refinados simultaneamente a fim de se adequar a escala do difratograma calculado à do observado e de se estabelecer uma radiação de fundo coerente com a do difratograma observado. Após o refinamento desses parâmetros foram refinados os relacionados à célula unitária e ao deslocamento da amostra para a correção dos deslocamentos dos picos calculados em relação aos observados. Posteriormente os parâmetros relacionados ao perfil dos picos, como o parâmetro Lorentziano LX, que está relacionado ao tamanho do cristalito, assimetria do pico, anisotropia; e por fim os parâmetros de rugosidade superficial, de posições atômicas e do deslocamento atômico (Uiso). Após o refinamento de todos esses parâmetros foram obtidos índices de χ^2 e RF^2 satisfatórios, listados na TABELA 4.1 para cada refinamento, e os refinamentos foram encerrados.

TABELA 4.1 - Índices finais dos refinamentos pelo método de Rietveld.

Amostra	χ^2	RF^2
Ur24h	1,155	0,1058
Ur48h	1,153	0,0863
Ur96h	1,147	0,0451

Após os refinamento o programa forneceu as frações de cada fase nas amostras, como pode ser observado na TABELA 4.2, em comparação com as frações calculadas pela espectroscopia Mössbauer. Os resultados obtidos pelas duas técnicas nas amostras Ur24h e Ur48h são coerentes e garantem a confiabilidade do refinamento. Os pequenos desvios observados devem-se, provavelmente, ao fato de se ter considerado somente duas fases nos refinamentos sendo que a espectroscopia Mössbauer considera a presença de, aproximadamente, 4% de alguma outra fase, que consideramos ser a goethita.

TABELA 4.2 - Quantificação das fases pelo método de refinamento de Rietveld e por espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Rietveld		Mössbauer		
	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Fe_3O_4	Fe_2O_3	$FeO(OH)^*$
Ur24h	61,9	38,1	60,9	35,4	3,6
Ur48h	76,0	24,0	76,5	19,5	4,0
Ur96h	83,5	16,5	-----	-----	-----

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão evidenciam a formação de partículas cristalinas com formatos esférico e facetados e variação de tamanho entre 50nm e 250 nm. A FIGURA 4.15 apresenta as imagens das amostras Ur24h (a), Ur48h (b) e Ur96h (c), onde é possível observar partículas aglomeradas com diâmetro médio de 100nm.

A amostra Ur96h apresentou uma maior variação no tamanho de partículas e também uma maior aglomeração. A FIGURA 4.16 apresenta o padrão de difração de elétrons (a) e a imagem da amostra Ur96h em campo escuro (b). Na imagem em campo escuro é possível observar com maior destaque uma única partícula, que corresponde a uma das fases da mistura obtida. Por meio do padrão de difração de elétrons foi possível identificar a fase dessa partícula como sendo

da hematita, uma vez que a distância calculada do *spot* selecionado para a obtenção da imagem corresponde à do plano (024) da hematita.

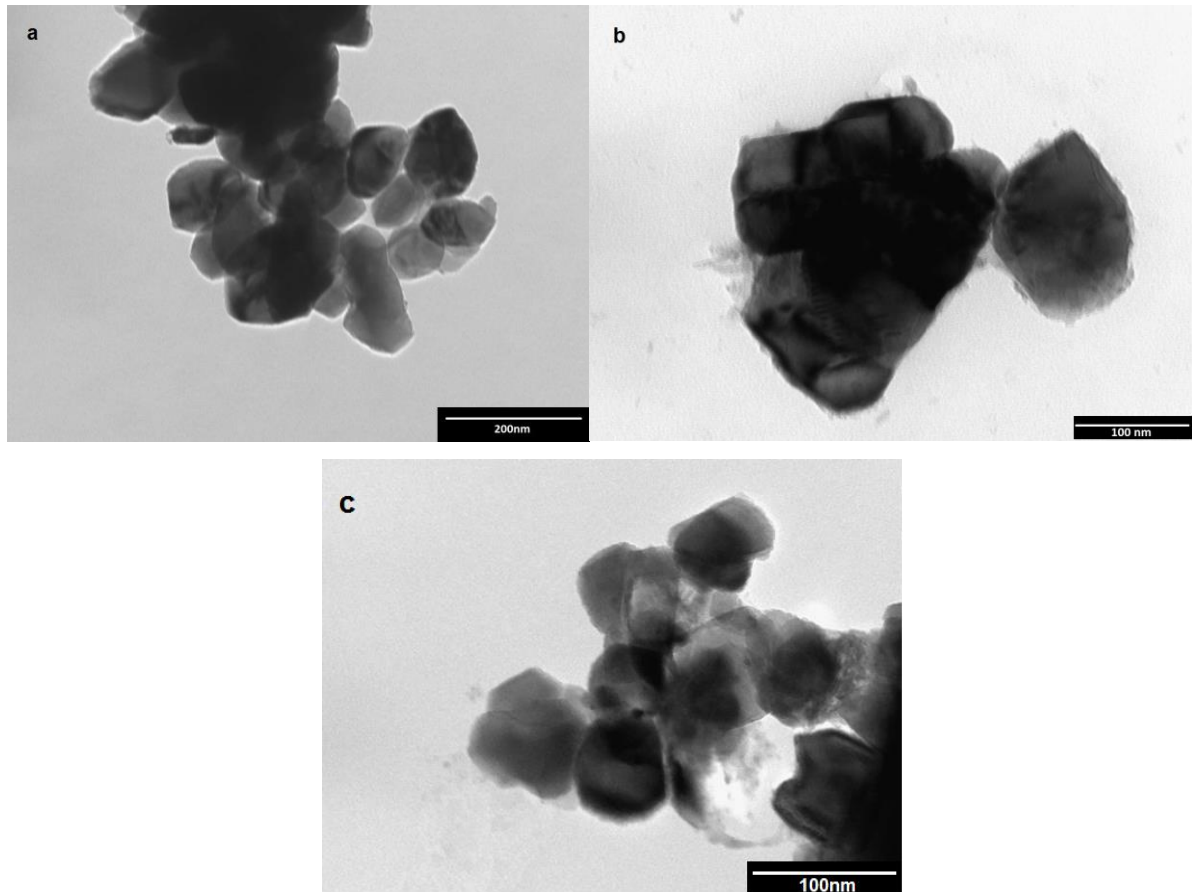


FIGURA 4.15 - Imagens de MET das amostras: a) Ur24h. b) Ur48h. c) Ur96h.

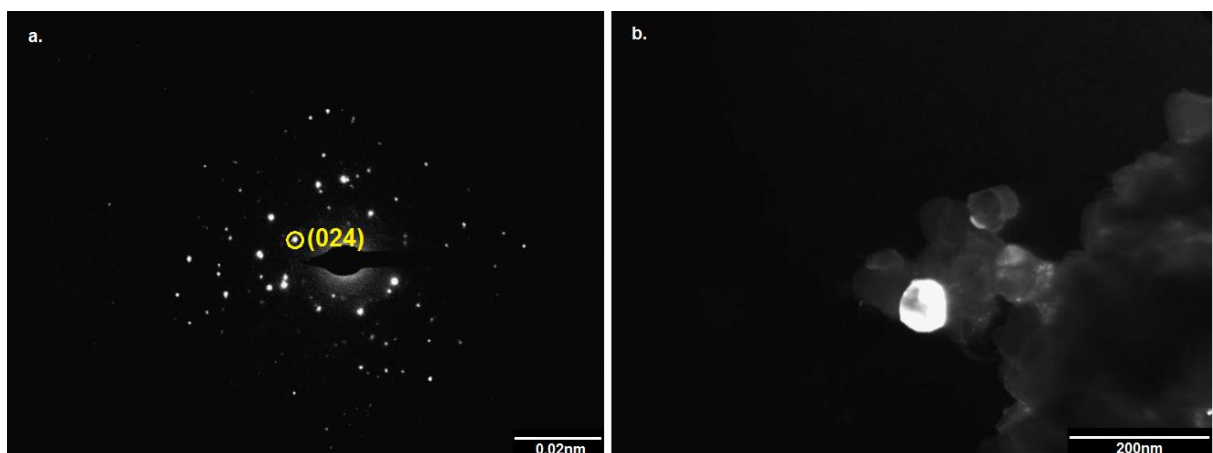


FIGURA 4.16 - Amostra Ur96h: a) Padrão de difração de elétrons. b) Imagem MET em campo escuro.

Os tamanhos de partículas observados na microscopia eletrônica de transmissão podem ser comparados aos tamanhos de cristalitos estimados pela equação de Scherrer (TABELA 4.3), considerando-se os erros da medida na faixa de tamanhos das partículas. A proximidade entre os valores de tamanhos de partícula observados na microscopia e os tamanhos de cristalitos estimados pela equação de Scherrer é um indício de que as partículas são, predominantemente, monocristalinas.

TABELA 4.3 - Tamanhos de cristalitos calculados pela equação de Scherrer para as reflexões dos planos (220) e (400) do padrão de difração da magnetita e para o plano (104) da hematita.

2θ/° (h k l)	Tamanho de cristalito / nm		
	Ur24h	Ur48h	Ur96h
30,1 (220)	50	55	50
43,1 (400)	60	60	50
33,2 (104)	55	45	50

A presença de espécies orgânicas na superfície das partículas e a oxidação da magnetita a hematita (SANDERS e GALLAGHER, 2003) foram verificadas de forma qualitativa nas amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h por meio de análises termogravimétricas (FIGURA 4.17). A perda de massa característica da liberação de água adsorvida e da degradação das espécies orgânicas foi observada nas três amostras, mas em intervalos de temperatura diferentes. Tais diferenças são devidas, provavelmente, à variação na quantidade de material orgânico adsorvido na superfície das partículas e a diferenças no grau de polimerização do solvente e de adesão à superfície. Observa-se nas três amostras duas regiões diferentes no intervalo de perda de massa, evidenciadas pelo gráfico da DTG, tal

que a primeira pode ser relacionada à água adsorvida e liberação de espécies voláteis e a segunda à degradação do material orgânico mais termicamente estável, proveniente da polimerização do solvente. Na amostra Ur96h observa-se que a segunda região de perda de massa ocorre em uma temperatura maior que nas outras amostras e de forma mais pronunciada, sugerindo que, devido ao maior tempo de reação, o recobrimento orgânico apresentava um maior grau de polimerização ou uma maior adesão que nas outras amostras. O ganho de massa também é observado nas três amostras em intervalos diferentes de temperatura em função das diferentes composições de fases e também das diferentes condições de acesso do oxigênio à superfície do óxido, que é favorecida após a degradação do material orgânico da superfície.

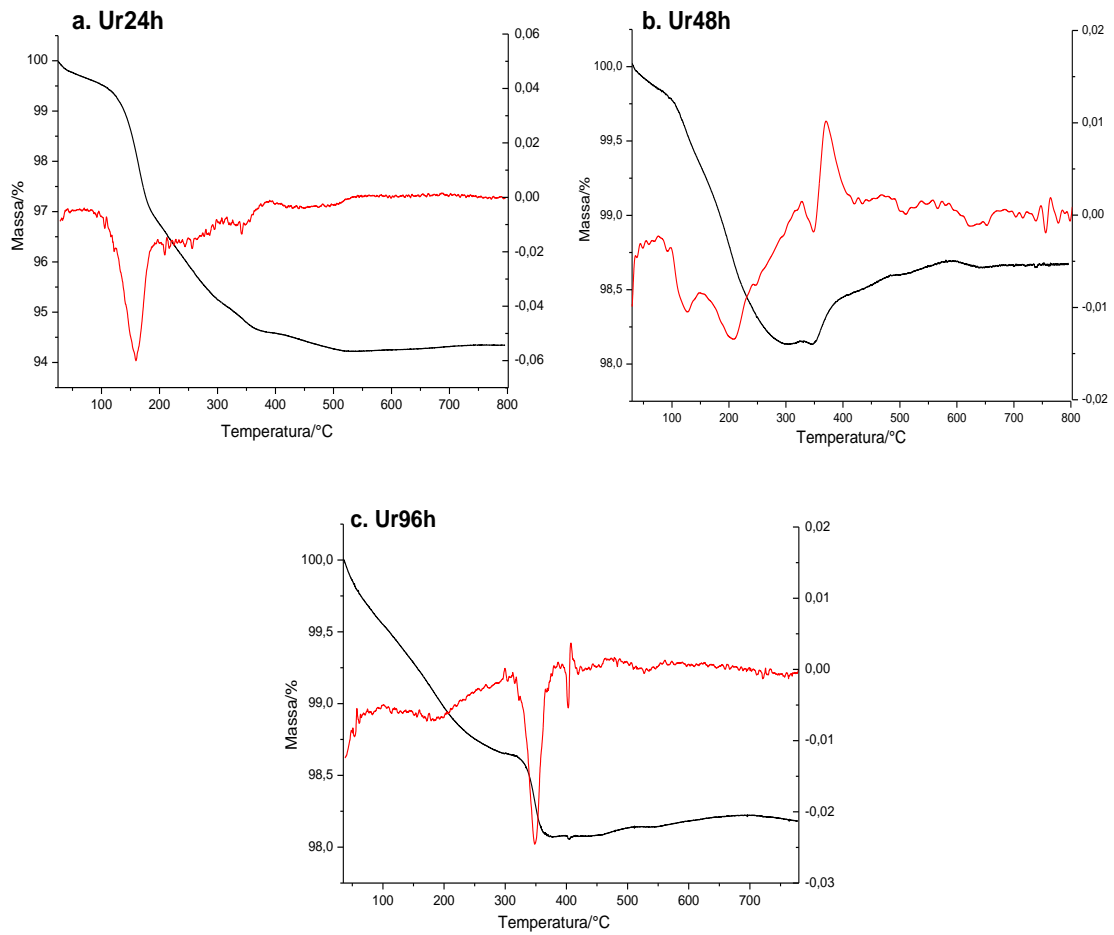


FIGURA 4.17 - Análises termogravimétricas das amostras: a) Ur24h. b) Ur48h. c) Ur96h

Para se avaliar o processo de oxidação das partículas, as mesmas amostras foram levadas a um forno, onde foram aquecidas sob a mesma taxa de aquecimento, $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, até a temperatura final aplicada nas análises termogravimétricas. Apesar de a composição dos gases presentes ser diferente nas duas condições, foi possível comprovar pela difratometria de raios X que o aquecimento até altas temperaturas na presença de oxigênio provoca a oxidação da magnetita a hematita (FIGURA 4.18, FIGURA 4.19 e FIGURA 4.20)

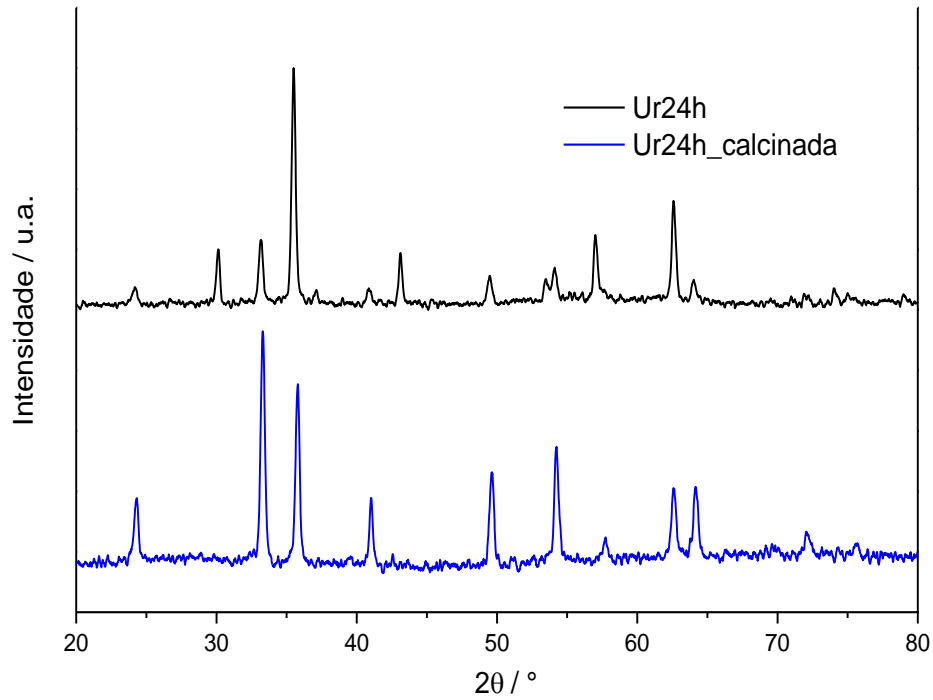


FIGURA 4.18 - Difratoogramas da amostra Ur24h antes e depois do aquecimento até 800°C (Ur24h calcinada).

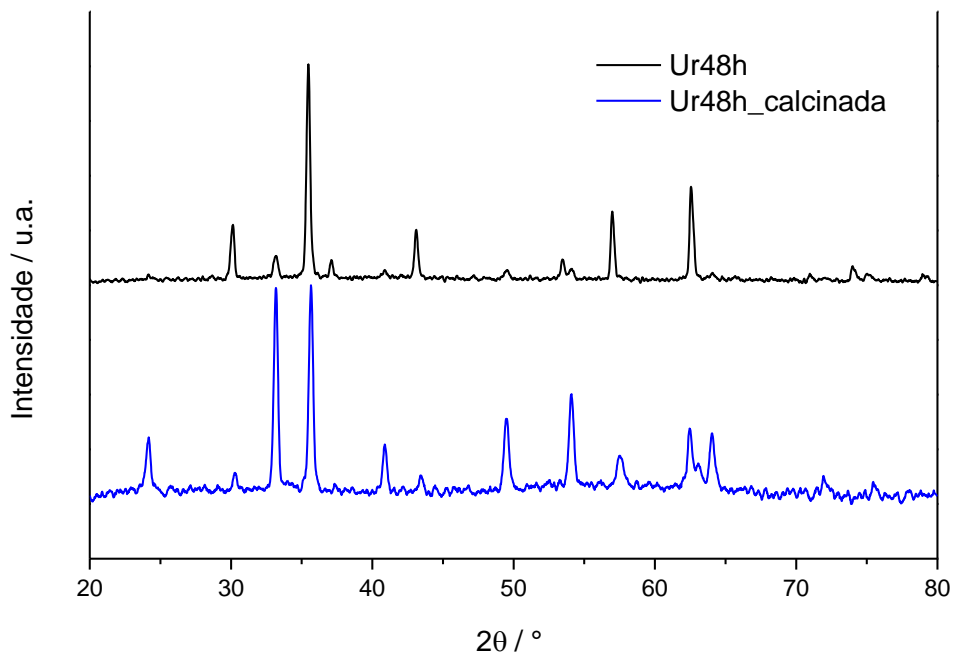


FIGURA 4.19 - Difratoogramas da amostra Ur48h antes e depois do aquecimento até 800°C (Ur48h calcinada).

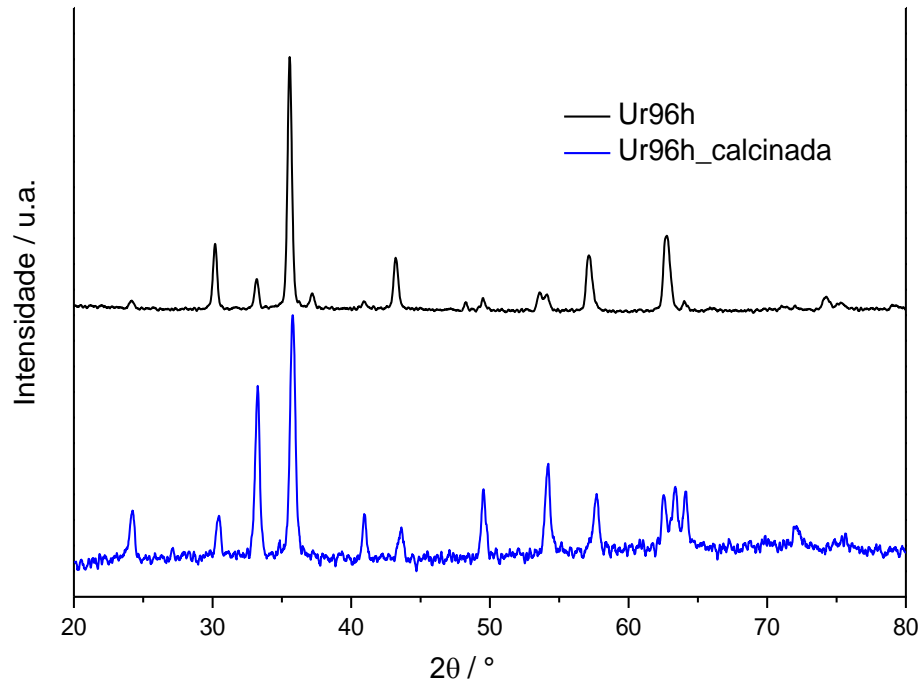


FIGURA 4.20 - Difratoogramas da amostra Ur96h antes e depois do aquecimento até 800°C (Ur96h calcinada).

4.1.4 Considerações acerca da formação da magnetita

A partir dos resultados obtidos pudemos supor que o processo de síntese é governado pela regra de Ostwald (VAN SANTEN, 1984), ou seja, que a formação de fases metaestáveis antecede a formação das estáveis. A pequena fração de goethita, observada pela espectroscopia Mössbauer, é provavelmente o primeiro passo na cristalização a partir da solução, seguido pela conversão a hematita, cuja formação é observada já nas primeiras horas de síntese. A formação da magnetita é o último estágio na conversão das fases, uma vez que esta apresenta o menor valor de energia livre de formação (ΔG°_f) (ROBIE et al., 1978) (FIGURA 4.21) e que a magnetita tende a ser mais estável em condições redutoras e em meios alcalinos.

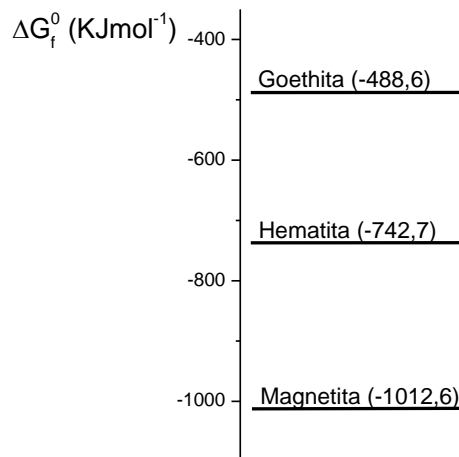


FIGURA 4.21 - Energias livres padrão de formação de alguns óxidos de ferro.

A regra de Ostwald pode ser racionalizada considerando-se que as fases metaestáveis são de alguma forma mais parecidas estruturalmente com o seu precursor direto e que, portanto, sua nucleação é mais rápida. O argumento termodinâmico é que o sistema visita uma série de fases metaestáveis no caminho à fase mais estável, diminuindo sua energia livre por uma série de pequenos passos ao invés de um grande salto. A progressão por pequenos passos é favorecida cineticamente assumindo-se que pequenos rearranjos envolvendo pequenas mudanças na energia livre ocorrem mais rápido, envolvendo normalmente menores energias de ativação e que tais rearranjos são determinantes da velocidade do processo (NAVROTSKY, 2004).

De fato, a estabilidade de um polimorfo cristalino é definida por um conjunto de condições (temperatura, pressão, presença de oxigênio e água, acidez) e polimorfos menos estáveis podem ser acessados por caminhos específicos variando-se o conjunto de condições de formas específicas, sendo a metaestabilidade nesses casos governada principalmente pelo termo da entalpia, que pode variar inclusive com a área de superfície das partículas. Se os valores de ΔG e ΔH forem pequenos, a ordem de estabilidade pode ser invertida facilmente devido a diferentes fatores, inclusive o tamanho de partícula (NAVROTSKY,

2004). A estabilidade do par hematita/magnetita em relação à pO_2 , à pressão e ao pH pode ser compreendida nesse contexto. Enquanto a hematita é mais estável em atmosferas ricas em oxigênio e por um largo intervalo de pH em condições oxidantes, a magnetita é predominante em meios alcalinos em condições redutoras.

Rendimentos significativos de magnetita foram obtidos em tempos de tratamento superiores a 48 horas e a temperaturas superiores a 200°C . Pinna et al. obtiveram magnetita pura com 48 horas de tratamento, no entanto observaram que temperaturas superiores a 175°C favoreciam a formação de hematita (PINNA et al., 2005), e isso pode ser compreendido devido às diferenças nos mecanismos de formação das fases e no meio reacional. A formação de magnetita a partir de somente Fe(III) na reação entre o $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e o álcool benzílico só é possível devido à redução parcial do centro metálico a Fe(II) viabilizada por reações de oxidação da 4-fenil-2butanona, formada durante a síntese (NIEDERBERGER et al., 2006).

Acredita-se que ferro metálico adicionado, sob as condições do tratamento solvotérmico, tem a capacidade de reduzir parte dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , convertendo os núcleos de hematita (ou goethita) a magnetita (LI, Y. et al., 2005). Matthews estudou a formação de magnetita a partir da redução de hematita com ferro metálico em condições hidrotérmicas e observou a ocorrência de dois processos simultâneos, que levam à formação da magnetita: a oxidação do ferro metálico e a redução da hematita a magnetita, sendo a oxidação do ferro metálico a etapa lenta da equação global (MATTHEWS, 1976). No entanto, os mecanismos da formação da magnetita e das reações de oxidorredução envolvidas no sistema estudado são incertos, pois não há referências que tratam de tais processos em meio orgânico e uma melhor elucidação de todo o processo dependeria de análises em função do tempo de todos os produtos e subprodutos das sínteses.

4.2 Polimerização do Álcool Benzílico.

A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para se investigar as espécies orgânicas na superfície das partículas. Para isto foram obtidos espectros pelo modo de refletância difusa das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h; e estes foram comparados aos espectros do álcool benzílico puro e de uma amostra do solvente polimerizado obtido como subproduto de uma das sínteses (FIGURA 4.22 e FIGURA 4.23). Os espectros do álcool benzílico puro e do sobrenadante polimerizado apresentaram bandas similares atribuídas aos estiramentos C-H do anel aromático de 3100 a 3000 cm^{-1} , torção C-H fora do plano a 726 cm^{-1} , estiramento C=C do anel em 1494 e 1452 cm^{-1} e torção C=C do anel em 698 cm^{-1} . As bandas atribuídas à torção O-H em 1028 cm^{-1} e ao estiramento C-O em 1020 cm^{-1} , características da função álcool primário, praticamente desapareceram no espectro do subproduto polimerizado, indicando a redução do número de grupos O-H na sua estrutura em decorrência da polimerização. A banda característica do estiramento O-H, centrada em 3456 cm^{-1} , permanece no espectro do subproduto polimerizado, no entanto, aparece com menor intensidade e deslocada para maiores números de onda. Esse deslocamento é característico do efeito de diminuição da densidade dos grupos O-H (SILVERSTEIN, et al., 2005). As bandas de estiramento C-H do grupo metileno aparecem em 2916 e 2846 cm^{-1} , deslocadas para menores números de onda se comparadas às mesmas bandas do espectro do álcool benzílico. Comparando-se os espectros do álcool benzílico e do subproduto polimerizado é possível inferir que os anéis aromáticos se mantêm inalterados com o processo de polimerização, visto que as bandas atribuídas às ligações do anel coincidem em ambos os espectros. A diminuição da intensidade das bandas relacionadas às ligações com o oxigênio está em concordância com a hipótese de polimerização do solvente e as ligações O-H remanescentes devem-se ao fato de a polimerização não ter sido completa.

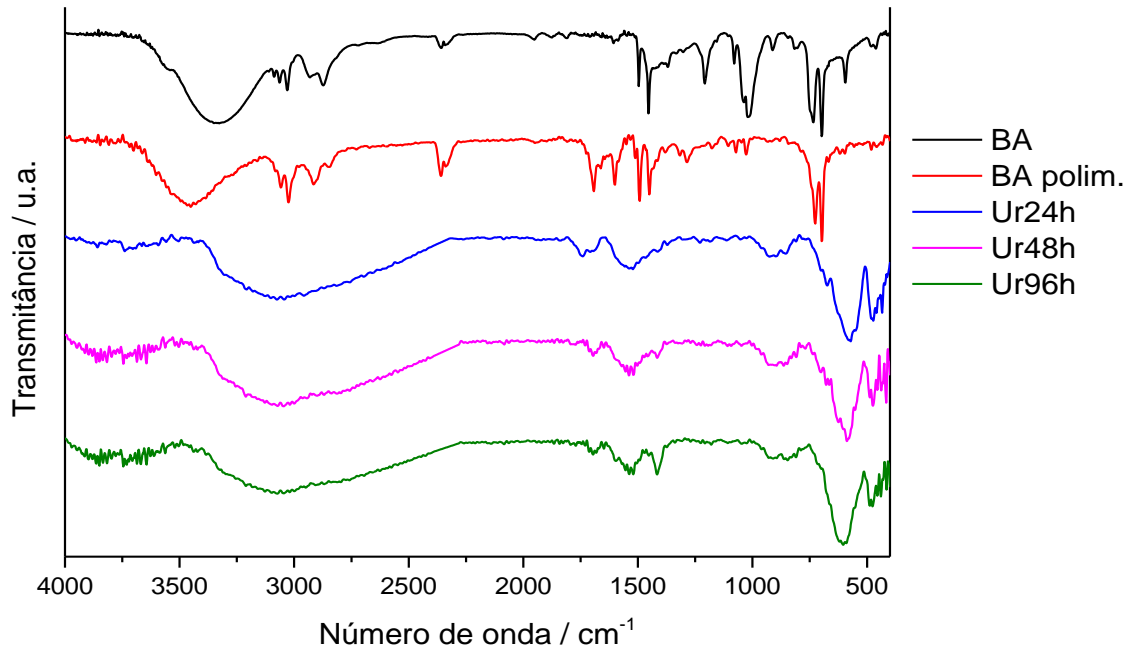


FIGURA 4.22 - Espectros na região do infravermelho (FTIR) do solvente (BA), do solvente polimerizado (BA polim.) e das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h.

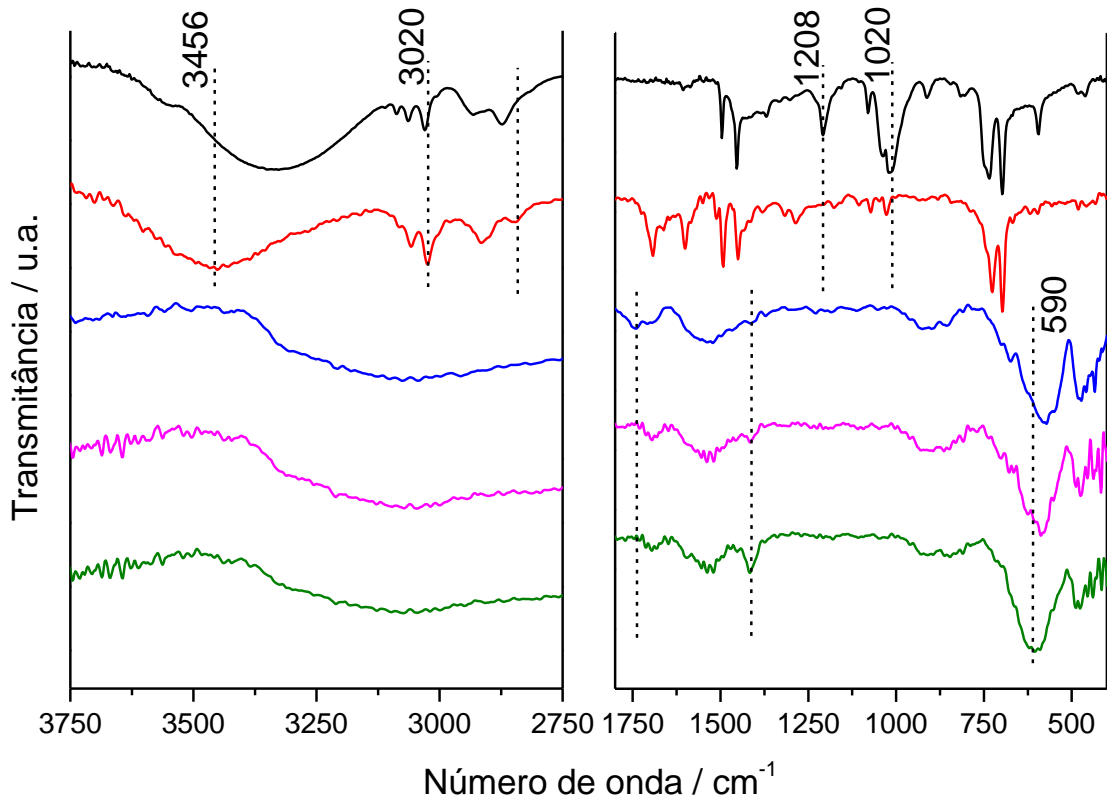


FIGURA 4.23 - Espectros na região do infravermelho (FTIR) do solvente (BA), do solvente polimerizado (BA polim.) e das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h: a) de 3750 a 2750 cm^{-1} b) de 1800 a 400 cm^{-1} .

Os espectros das amostras Ur24h, Ur48h e Ur96h exibiram a banda característica da ligação Fe-O para a magnetita em torno de 580 cm^{-1} . É possível notar também que essa banda é deslocada para menores números de onda de acordo com o aumento da concentração de hematita, uma vez que sua principal banda é centrada em 550 cm^{-1} . Os resíduos orgânicos foram observados nos espectros formando uma região de sobreposição de bandas entre 1770 e 1380 cm^{-1} , atribuídas aos estiramentos C=C do anel aromático e cujos deslocamentos são atribuídos à interação com as partículas. Uma banda em 1415 cm^{-1} , atribuída ao estiramento C=C do anel, pode ser observada separadamente nos espectros das amostras Ur48h e Ur96h, sugerindo uma ligação mais efetiva das espécies orgânicas à superfície das partículas à medida que o tempo de tratamento solvotérmico e o grau de polimerização do solvente aumentam.

A polimerização do álcool benzílico ocorrida durante o tratamento solvotérmico levou à formação de um sobrenadante escuro e de alta viscosidade, com liberação de água, e ocorreu por meio de reações do tipo alquilação de Friedel-Crafts, uma vez que o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é um catalisador para este tipo de reação e que o álcool benzílico é suscetível a ela (BELLER et al., 2005). De acordo com a literatura e com as observações dos espectros de FTIR um possível mecanismo dessa reação é proposto na FIGURA 4.24.

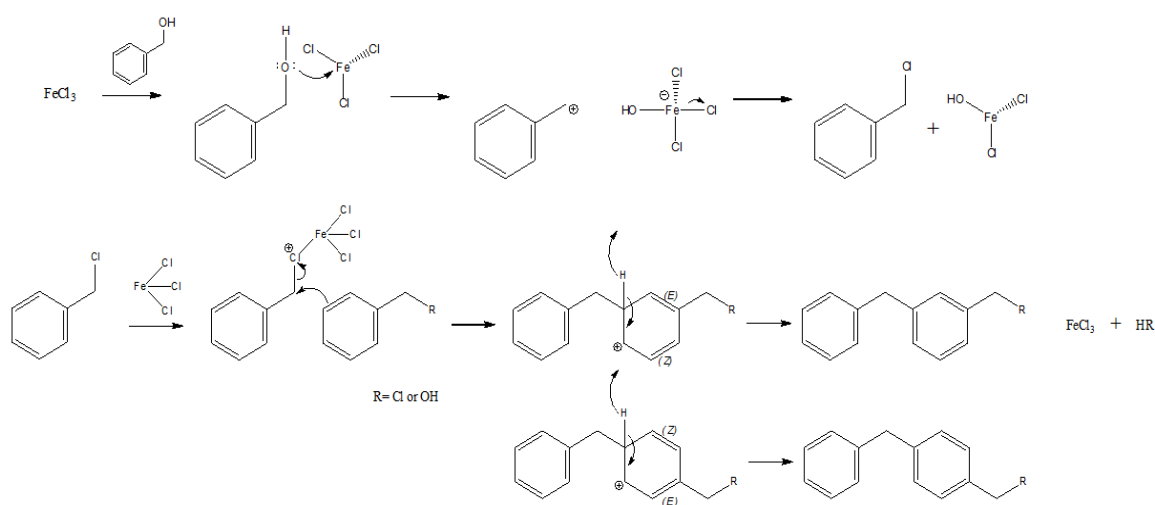


FIGURA 4.24 - Proposta do mecanismo de polimerização do solvente.

O primeiro passo é a reação de eliminação de haleto de alquila, descrita por Niederberger e Pinna (NIEDERBERGER e PINNA, 2009), que é uma reação de substituição de nucleofílica, que leva à formação do cloreto de benzila e de espécies Fe-OH e representa o ponto inicial de formação dos óxidos. Nesta reação considera-se a formação direta do cloreto de benzila ao invés da formação de um alcóxido de ferro, visto que o grupo benzila é capaz de estabilizar a carga positiva, sendo um carbocátion estável para reações $\text{SN}1$. A reação de polimerização sucede a formação do cloreto de benzila, que reage com outra molécula de cloreto de benzila ou, menos provável, de álcool benzílico, seguindo

o mecanismo da reação de alquilação de Friedel-Crafts. O cloreto de benzila reage com o catalizador ligando-se ao ferro e deixando o carbono do grupo metileno mais eletrofílico. Os elétrons π da outra molécula de cloreto de benzila (ou de álcool benzílico) agem como nucleófilos, atacando o carbono eletrofílico. A liberação de um próton do carbono sp^3 reforma o anel aromático e leva à formação de HCl e à regeneração do catalisador. A segunda etapa do mecanismo mostra uma reação do tipo SN2, mas também neste caso uma reação SN1 seria possível, uma vez que o cátion benzílico é estável (SOLOMONS e FRYHLE, 2011).

Apesar de o mecanismo apresentado não compreender todo o processo de formação dos óxidos de ferro e de as reações de formação do cloreto de benzila e de polimerização serem competitivas - uma vez que o $FeCl_3$ participa de ambas - ele possibilita uma melhor compreensão do processo global. A polimerização do cloreto de benzila foi observada primeiramente por Friedel e Crafts, e depois estudada por Jacobson (JACOBSON, 1932), Dermer e Hooper (DERMER e HOOPER, 1941), que reportaram a formação de uma resina escura como produto principal da reação entre cloreto de ferro e cloreto de benzila, com fórmula empírica C_7H_6 . O polímero formado durante as sínteses e o mecanismo proposto estão em concordância com as observações de Jacobson e com o espectro de FTIR, onde as bandas relacionadas ao anel aromático permanecem, mas as relacionadas às ligações com o oxigênio quase desaparecem.

A polimerização do álcool benzílico foi verificada também por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, utilizando-se o álcool benzílico puro (BA) e duas amostras do subproduto polimerizado, uma com menor grau de polimerização (BApolim-) e outra com maior grau de polimerização (BApolim+), mais viscosa. No espectro do álcool benzílico puro (FIGURA 4.25 e FIGURA 4.26) é possível observar os picos relativos aos prótons nos diferentes ambientes químicos. Em $\delta=1,5$ ppm observa-se o pico atribuído ao hidrogênio do grupo álcool, em $\delta=4,5$ ppm o pico relativo aos hidrogênios do grupo metileno e em $\delta=7,2 - 7,4$ ppm observa-se a região onde se sobrepõem os

picos atribuídos aos prótons do anel aromático. O pico atribuído ao hidrogênio do grupo álcool não é observado na mesma posição nos espectros das frações polimerizadas, no entanto, é possível que estejam deslocadas, visto que a posição dos picos dos prótons hidroxílicos é dependente da concentração desses grupos e da interação com o solvente (SILVERSTEIN et al., 2005). O pico relativo aos prótons do grupo metileno também não aparecem na mesma posição para as frações polimerizadas, e podem ser atribuídos, possivelmente, aos picos entre 3,8 e 4,0 ppm. A região entre 8,2 e 6,8 nos espectros das frações polimerizadas compreendem os picos atribuídos aos prótons dos anéis aromáticos, e apresentam-se num intervalo maior que no álcool benzílico devido aos diferentes ambientes químicos gerados pela polimerização, como as substituições no anel em diferentes posições no anel.

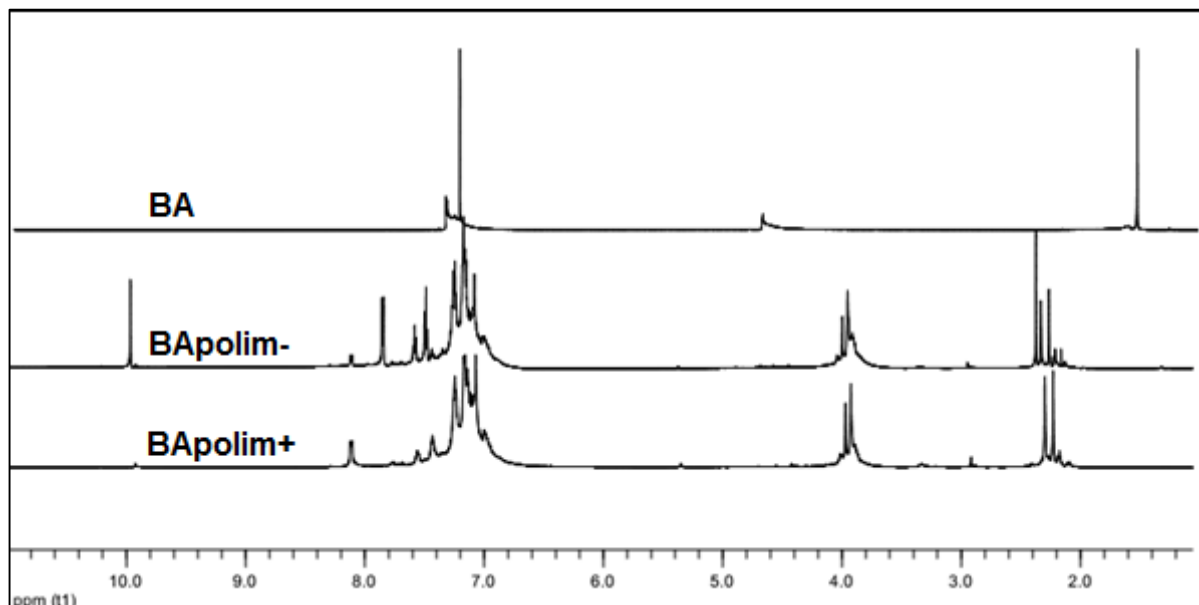


FIGURA 4.25 - Espectro de Ressonância Magnética nuclear de ^1H do álcool benzílico puro (BA) e das frações polimerizadas BApolim- e BApolim+.

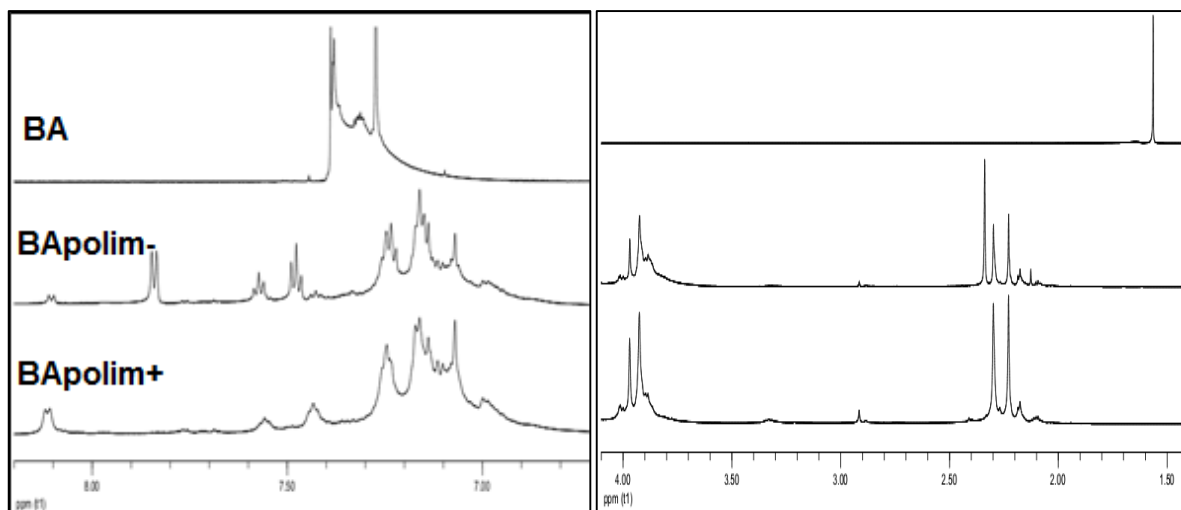


FIGURA 4.26 - Espectro de Ressonância Magnética nuclear de ^1H do álcool benzílico puro (BA) e das frações polimerizadas BApolim- e BApolim+ nas regiões de 8,2 a 6,7ppm e de 4,1 a 1,4ppm.

A polimerização do álcool benzílico em uma reação solvotérmica de síntese de nanopartículas de óxido de tungstênio foi relatada por Olliges-Stadler et al. que obtiveram um polímero escuro sólido e quebradiço como subproduto da reação entre o álcool benzílico e o isopropóxido de tungstênio (OLLIGES-STADLER et al., 2010). Os espectros de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ apresentados por Olliges-Stadler et al. apresentam uma distribuição similar dos picos atribuídos aos átomos dos anéis aromáticos.

No entanto, a reação de polimerização observada por eles não foi catalisada pelo precursor metálico, mas pelo produto, o óxido de tungstênio, que manteve a eficiência após a extração do polímero. O polímero obtido por eles tem a mesma estrutura proposta no mecanismo apresentado na FIGURA 4.24 e as suas características mecânicas, de coloração e solubilidade coincidem com as descritas nos trabalhos de Jacobson (JACOBSON, 1932) e Demmer e Hooper e (DERMER e HOOPER, 1941) nos casos em que apresentam a polimerização formando um sólido com catalisadores de Friedel-Crafts mais efetivos.

O polímero obtido durante a reação de síntese apresentada por este trabalho pode ser classificado, segundo os indícios experimentais e a concordância com a literatura, como uma resina de polibenzileno. Os polibenzilenos ainda não têm aplicações comerciais, apesar de terem sido patenteados pela Bayer na Alemanha por aplicações na produção de poliésteres aromáticos (OLLIGES-STADLER et al., 2010), entretanto, a sua formação durante o procedimento de síntese pode auxiliar na proteção das partículas de magnetita contra a oxidação e agir como ponte na funcionalização das partículas com outras moléculas orgânicas.

5 Conclusões

Considerando-se os objetivos propostos no trabalho e os resultados obtidos e interpretados é possível concluir que:

- A utilização dos cloretos de ferro em substituição ao acetilacetonato de ferro(III) na síntese solvotérmica de óxidos de ferro com álcool benzílico como solvente é viável com a adição de agentes redutores e precipitantes. Dentre os cloretos de ferro avaliados o que apresentou melhores resultados foi o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- O ferro metálico foi um agente redutor, oxidando-se e reduzindo parte dos íons Fe^{3+} a Fe^{2+} , possibilitando a formação da magnetita.
- A ureia diminuiu a acidez do meio e promoveu a precipitação dos íons Fe^{2+} gerados pela redução do Fe^{3+} .
- O tempo de síntese foi determinante no rendimento de magnetita, sendo que maiores tempos de tratamento solvotérmico levaram a maiores rendimentos
- O rendimento máximo de magnetita obtido na mistura de fases foi de 83%.
- O processo de formação da magnetita segue a regra de Ostwald, ou seja, observou-se a transição de uma fase menos estável (hematita) nas condições aplicadas para a fase mais estável (magnetita).
- Foram obtidas partículas aglomeradas, em escala nanométrica e com formatos esféricos e facetados.
- A resina polimérica formada como subproduto da síntese foi avaliada e, de acordo com os dados experimentais e com a literatura, um mecanismo da reação de polimerização foi proposto.

6 Sugestões Para Trabalhos Futuros

A partir dos resultados obtidos das conclusões apresentadas podemos destacar algumas atividades para trabalhos futuros:

- Realizar mais estudos acerca do mecanismo de formação das nanopartículas de magnetita a fim de maximizar o rendimento dessa fase.
- Avaliar o recobrimento das partículas com o polímero formado durante a síntese quanto à proteção contra a oxidação e também a sua influência na dispersão das partículas em diferentes solventes e na funcionalização das partículas.
- Funcionalizar as partículas obtidas pelo método descrito no trabalho com enzimas celulasas para aplicação em processos de hidrólise de celulose a fim de se viabilizar a recuperação e a reutilização das enzimas

7 Referências Bibliográficas.

- ANTONIO, S. G. Aplicações do Método de Rietveld em Caracterização Estrutura e Nanoestrutural do Espinélio $\text{Ni}_{1-\delta}\text{Co}_\delta\text{Fe}_2\text{O}_4$ Preparado por Reação de Combustão. Araraquara, Programa de Pós-Graduação Institucional em Ciência e Tecnologia de Materiais - Unesp, 2006. Dissertação de mestrado, 102p.
- BEE, A.; MASSART, R. & NEVEU, S. "Synthesis of very fine maghemite particles". *J. Magn. Magn. Mater.*, **149**: 6, 1995.
- BELL, P. E.; MILLS, A. L. & HERMAN, J. S. "Biogeochemical conditions favoring magnetite formation during anaerobic iron reduction". *Appl. Environ. Microbiol.*, **53** (11): 2610, 1987.
- BELLER, M.; ZAPF, A.; KISCHEL, J.; MERTINS, K. & IOVEL, I. "An efficient and general iron-catalyzed arylation of benzyl alcohols and benzyl carboxylates". *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (25): 3913, 2005.
- BRUCE, I. J.; TAYLOR, J.; TODD, M.; DAVIES, M. J.; BORIONI, E.; SANGREGORIO, C. & SEN, T. "Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites". *J. Magn. Magn. Mater.*, **284**: 145, 2004.
- BYRAPPA, K. & ADSCHIRI, T. "Hydrothermal technology for nanotechnology". *Prog. Cryst. Growth Ch.*, **53**: 117, 2007.
- BYRAPPA, K. & YOSHIMURA, M. *Handbook of Hydrothermal Technology*. 1a ed. ,Noyes Publications, 2001.
- CAI, W. & WAN, J. "Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols". *J. Colloid Interface Sci.*, **305** (2): 366, 2007.
- CHALEAWLERT-UMPON, S. & PIMPHA, N. "Morphology-controlled magnetite nanoclusters via polyethyleneimine-mediated solvothermal process". *Mater. Chem. Phys.*, **135** (1): 1, 2012.
- CHIANG, Y; BIRNIE, D. P. & KINGERY, W.D. *Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering*. 1a ed. New York : John Wiley, 1997. cap. 1.
- CORNELL, R. M. & SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2a ed. Weinheim : Wiley-VHC, 2003.
- DERMER, O. C. & HOOPER, E. "Catalysts for the polymerization of benzyl chloride". *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (12): 3525, 1941.

- DRONSKOWSKI, R. "The little maghemite story: a classic functional material". *Adv. Funct. Mater.*, **11** (1): 27, 2001.
- ERTL, G. "Primary steps in catalytic synthesis of ammonia". *J. Vac. Sci. Technol A.*, **1** (2): 1247, 1983
- GARCIA III, A.; OH, S. & ENGLER, C. R. "Cellulase immobilization on Fe₃O₄ and characterization". *Biotechnol. Bioeng.*, **33** (3): 321, 1989.
- GARNWEITNER, G. & NIEDERBERGER, M. "Nonaqueous and surfactant-free synthesis routes to metal oxide nanoparticles". *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (6): 1801, 2006.
- GRABS, I.; BRADTMÖLLER, C.; MENZEL, D. & GARNWEITNER, G. "Formation mechanisms of iron oxide nanoparticles in different nonaqueous media". *Cryst. Growth Des.*, **12**: 1469, 2012.
- HOU, Y.; YU, J. & GAO, S. "Solvothermal reduction synthesis and characterization of superparamagnetic magnetite nanoparticles". *J. Mater. Chem.*, **13** (8): 1983, 2003.
- HYEON, T.; LEE, S. S.; PARK, J.; CHUNG, Y. & NA, H. B. "Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process". *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (51): 12798, 2001.
- JACOBSON, R. A. "Polymers from benzyl chloride and related compounds". *J. Am. Chem. Soc.*, **54** (4): 1513, 1932.
- JEONG, U.; TENG, X.; WANG, Y.; YANG, H. & XIA, Y. "Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications". *Adv. Mater.*, **19** (1):3, 2007.
- JORDAN, J.; KUMAR, C. S. S. R. & THEEGALA, C. "Preparation and Characterization of cellulase-bound magnetite nanoparticles". *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **68**: 139, 2011.
- KETTELER, G.; WEISS, W.; RANKE, W. & SCHLÖGL, R. "Bulk and surface phases of iron oxides in an oxygen and water atmosphere at low pressure". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**: 1114, 2001.
- KIM, D. K.; ZHANG, Y.; VOIT, W.; RAO, K. V. & MUHAMMED, M. "Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed nanoparticles". *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**: 30, 2001.
- KOZANOGLU, B. U. & RAMOS, M. Y. "Effect of magnetite size on the coal purification process in a fluidized bed". *Fuel and Energy Abstracts*, **39**: 6, 1998.

- LARSON, A. C. & VON DREELE, R. B. "General structure analysis system (GSAS)". Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 1994.
- LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L. V. & MULLER, R. N. "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications". *Chem. Rev.*, **108** (6): 2064, 2008.
- LI, G.; PENG, W.; LI, X.; FA, X.; LI, X.; ZHANG, G. & ZHANG, F. "Pressure and solvent induced low-temperature synthesis of monodisperse superparamagnetic nanocrystals: the case of Fe₃O₄ in alkanols". *Appl. Surf. Sci.*, **254** (16): 4970, 2008.
- LI, Y.; SI, S.; LI, C.; WANG, X.; YU, D. & PENG, Q. "Magnetic monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles". *Cryst. Growth Des.*, **5** (2): 391, 2005.
- LI, Z.; CHEN, H.; BAO, H. & GAO, M. "One-pot reaction to synthesize water-soluble magnetite nanocrystals". *Chem. Mater.*, **16** (8): 1391, 2004
- LIAN, S.; WANG, E.; KANG, Z.; BAI, Y.; GAO, L.; JIANG, M.; HU, C. & XU, L. "Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods". *Solid State Commun.*, **129** (8): 485, 2004.
- LIAO, H.; CHEN, D.; YUAN, L.; ZHENG, M.; ZHU, Y. & LIU, X. "Immobilized cellulase by polyvinyl alcohol/Fe₂O₃ magnetic nanoparticle to degrade microcrystalline cellulose". *Carbohydr. Polym.*, **82** (3): 600, 2010.
- LIN, W.; YEE, G. T. & HU, A. "Magnetically recoverable chiral catalysts immobilized on magnetite nanoparticles for asymmetric hydrogenation of aromatic ketones". *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (36): 12486, 2005.
- MAITY, D.; KALE, S. N.; KAUL-GHANEKAR, R.; XUE, J. & DING, J. "Studies of magnetite nanoparticles synthesized by thermal decomposition of iron (III) acetylacetonate in tri(ethylene glycol)". *J. Magn. Mater.*, **321** (19): 3093, 2009.
- MASABUCHI, Y.; YAMASHITA, S.; MOTOHASHI, T.; KIKKAWA, S. & NIEDERBERGER, M. "Magnetite/maghemite mixture prepared in benzyl alcohol for the preparation of α -Fe₁₆N₂ with α -Fe". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **31** (14): 2471, 2011.
- MATTHEWS, A. "Magnetite formation by the reduction of hematite with iron under hydrothermal conditions". *Am. Mineral.*, **61**: 927, 1976.

MOURÃO, H. A. J. L. ; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R. & RIBEIRO, C. "Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size". *Quim. Nova*, **32** (8): 2181, 2009.

MUHLER, M.; SCHLÖGL, R. & ERTL, G. "The nature of the iron oxide-based catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene". *J. Catal.*, **138** (2), 1992.

NAVROTSKY, A. "Energetic clues to pathways to biomineralization: precursors clusters and nanoparticles". *PNAS*, **101** (33): 12096, 2004.

NIEDERBERGER, M. & PINNA, N. *Metal Oxide Nanoparticles in Organic Solvents: Synthesis, Formation, Assembly and Application*. 1a ed. London : Springer, 2009. cap. 5.

NIEDERBERGER, M.; BARTL, M. & STUCKY, G. D. "Benzyl alcohol and titanium tetrachloride - a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles". *Chem. Mater.*, **14** (10): 4364, 2002a.

NIEDERBERGER, M.; BARTL, M. H. & STUCKY, G. D. "Benzyl chloride and transition metal chlorides as a versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature synthesis of crystalline nano-objects with controlled dimensionality". *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (46): 13642, 2002b.

NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; PINNA, N. & NERI, G. "Non-aqueous routes to crystalline metal oxide nanoparticles: Formation mechanisms and applications". *Prog. Solid State Ch.*, **33**: 59, 2005.

NIEDERBERGER, M. & GARNWEITNER, G. "Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles". *Chem. Eur. J.*, **12** (28): 7282, 2006.

NIEDERBERGER, M.; GARNWEITNER, G.; BUHA, J.; POLLEUX, J.; BA, J. & PINNA, N. "Nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles: review and indium oxide as case study for the dependence of particle morphology on precursors and solvents". *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **40** (2): 259, 2006.

NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*. 3^a ed. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. cap. 5.

OLLIGES-STADLER, I.; ROSSEL, M. D. & NIEDERBERGER, M. "Co-operative formation of monolithic tungsten oxide-polybenzylene hybrids via polymerization of benzyl alcohol and study of the catalytic activity of the tungsten oxide nanoparticles". *Small*, **6** (8): 960, 2010.

- OSPITALI, F.; SMITH, D. C. & LORBLANCHET, M. "Preliminary investigations by Raman microscopy of prehistoric pigments in the wall-painted cave at Roucadour, Quercy, France". *J. Raman Spectrosc.*, **37** (10):1063, 2006.
- PARK, J.; AN, K.; HWANG, Y.; PARK, J.; NOH, H.; KIM, J.; PARK, J.; HWANG, N. & HYEON, T. "Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals". *Nature Materials*, **3**: 891, 2004.
- PINNA, N.; GRANCHAROV, S.; BEATO, P.; BONVILLE, P.; ANTONIETTI, M. & NIEDERBERGER, M. "Magnetite nanocrystals: nonaqueous synthesis, characterization, and solubility". *Chem. Mater.*, **17** (11): 3044, 2005.
- ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B. S. & FISHER, J. R. Thermodynamics properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. 1^a ed. Washington : United States Government Printing Office, 1978. p. 19.
- SANDERS, J. P. & GALLAGHER, P. K. "Kinetics of the oxidation of magnetite using simultaneous TG/DSC". *J. Therm. Anal. Calorim.*, **72** (3): 777, 2003.
- SCHÜTH, F.; SALABAS, E. L. & LU, A. "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application". *Angew. Chem.*, **46**:1222, 2007.
- SHROFF, M. D.; KALAKKAD, D. S.; COULTER, K. E.; KOHLER, S. D.; HARRINGTON, M. S.; JACKSON, N. B.; SAULT, A. G. & DATYE, A. K. "Activation of precipitated iron Fischer-Tropsch synthesis catalysts". *J. Catal.*, **156** (2): 185, 1995.
- SI, S.; LI, C.; WANG, X.; YU, D.; PENG, Q. & LI, Y. "Magnetic monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles". *Cryst. Growth Des.*, **5** (2): 391, 2005.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X. & KIEMLE, D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7a ed. John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- SOLOMONS, T. W. G. & FRYHLE, C. B. Organic Chemistry. 10a ed. John Wiley & Sons, Inc., 2011. cap. 15.
- SUN, S. & ZHENG, H. "Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles". *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (28): 8204, 2002.
- TAMAURA, Y.; BUDUAN, P. V. & KATSURA, T. "Studies on the oxidation of iron(II) ion during the formation of Fe₃O₄ and α -FeO(OH) by air oxidation of Fe[OH]₂ suspensions". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1807, 1981.
- TOBY, B. H. "EXPGUI, a graphical user interface for GSAS". *J. Appl. Cryst.*, **34**: 210, 2010.

- VAN SANTEN, R. A. "The Ostwald step rule". *J. Phys. Chem.*, **88**: 5768, 1984.
- VIOUX, A. "Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides". *Chem. Mater.*, **9** (11): 2292, 1997.
- WANG, Y.; LI, B.; ZHOU, Y.& JIA, D. "Chitosan-induced synthesis of magnetite nanoparticles via iron ions assembly" *Polym. Advan. Technol.*, **19**: 1256, 2008.
- WYCKHOFF, R. W. G. *Crystal Structures*. 2a ed. New York: Interscience, 1982, vol. I-III
- YITAI, Q.; YI, X.; CHUAN, H.; JING, L. & ZUYAO, C. "Hydrothermal preparation and characterization of ultrafine magnetite powders". *Mater. Res. Bull.*, **29** (9): 953, 1994.
- YU, D.; SUN, X.; ZOU, J.; WANG, Z.; WANG, F.& TANG, K. "Oriented assembly of Fe₃O₄ nanoparticles into monodisperse hollow single-crystal microspheres". *J. Phys. Chem. B.*, **110**(43): 21667, 2006.
- ZHENG, Y.; CHENG, Y.; BAO, F.& WANG, Y. "Synthesis and magnetic properties of Fe₃O₄ nanoparticles". *Mater. Res. Bull.*, **41** (3): 525, 2006.