

Estelle Silva Diorato

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS À BASE DE FERRO REVESTIDAS
POR SÍLICA**

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

BRASÍLIA – DF

2016



UnB - Universidade de Brasília

Instituto de Química - Laboratório de Catálise



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS À BASE DE FERRO REVESTIDAS POR SÍLICA

Estelle Silva Diorato

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como parte do requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Alves Dias

Brasília - DF

2016

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Estelle Silva Diorato**, matrícula nº **14/0106189**, intitulada "*Síntese e Caracterização de Nanopartículas à Base de Ferro Revestidas por Sílica*", apresentada no (a) sala PADCT do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 22 de fevereiro de 2016.

Prof. Dr. José Alves Dias
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof^a Dr^a Patrícia Regina Sobral Braga
Membro Titular (FGA / UnB)

Prof. Dr. Juliano Alexandre Chaker
Membro Suplente (FCE/UnB)

Em 22 de fevereiro de 2016.

Ao meu companheiro, Jorge Henrique Mendonça,
pelo amor incondicional, carinho, proteção,
compreensão e por acreditar que juntos podemos
tornar todos os nossos sonhos possíveis.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota.” Madre Teresa de Calcutá

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida e sua perfeição, e por ter me ajudado a chegar até aqui; ao meu anjo da guarda por ser tão abnegado e continuar ao meu lado mesmo diante de tantos erros, me avisando dos perigos e me protegendo sempre.

Agradeço ao meu orientador, José Alves Dias, pela incrível paciência, pelos conselhos, por ter me acolhido com muito carinho ao LabCat-UnB, pela imensa contribuição a este trabalho. Sem ele não seria possível. Muito obrigada! À Professora Sílvia Dias, pela doçura, carinho e por estar sempre disposta a ajudar, pelo abraço e sorriso, verdadeira definição de mãe. Ao professor Júlio Lemos, pela enorme ajuda científica, por dar esperança ao meu coração quando eu achava que algo não ia funcionar, por ser a luz em meio à personalidade temperamental dos equipamentos.

Ao Professor José Huamaní Coaquira pelas análises de propriedades magnéticas e auxílio na interpretação, ao professor Juliano Chaker pelas Microscopias Eletrônicas de Varredura e contribuição ao trabalho. Ao professor Sebastião William e ao Físico Hermano Farias pela utilização do equipamento de FT-IR. À banca de qualificação, Grace Ghesti e Patrícia Sobral pela enorme contribuição ao trabalho. À professora Heloysa Andrade e ao professor Artur Mascarenhas, por torcerem pelo meu sucesso e me indicar o LabCat-UnB, onde estou muito feliz.

A Elon, Júlia, Luciana e Mateus pelas infinitas ajudas científicas. Obrigada pela paciência e por transmitirem o conhecimento de vocês. A Carol e Giovana pela ajuda e dedicação ao trabalho. A Lorryne, Rafael, Munique, Nádia e Amanda pelos almoços e risadas. Às minhas LabCat's girl, Mayara Resende e Mariane Henz, por sempre estarem apostos para me ajudar, por torcerem por mim, pelos conselhos e companhia. Aos meus eternos e queridos avós, *in memoriam*, Estelina e Arnoldo, às minhas tias Aidil, Aidê, Adêmis e Nena, aos primos Ester e Denísio, à minha irmã Ravena, às queridas D. Mirian, Fátima Teixeira, Suely Santana, Rose Maia, Rita, a Deco, Seu Henrique, ao meu pai Adenor, meu marido Jorge Henrique Mendonça, às amigas Clarissa Lima, Jamile Gil, Janine, Ana Mesquita, Daniela Vilas Boas, Clarissa Zinato e a todas as outras pessoas não menos importantes cujos nomes estão lapidados no livro da minha vida por torcerem por mim e por me fazerem sentir amada.

A Capes pela bolsa de mestrado e aos patrocinadores do LabCat: DPP/IQ/UnB, CAPES, MCT/CNPq, FINATEC, FAPDF, FINEP-CTPetro, FINEP-CTInfra e Petrobras.

Resumo

Estudos envolvendo a síntese de nanopartículas magnéticas (NPM) a base de ferro, tais como a magnetita, têm se intensificado por ser estável e poder ser revestido com diversos materiais. Entre as várias aplicações, a magnetita pode ser utilizada como suporte catalítico, uma vez que possui grupos superficiais disponíveis para formar ligações de modo a revesti-la e apresenta elevada susceptibilidade magnética para ser separada do meio reacional com eficiência. No presente trabalho, a magnetita foi sintetizada pelo processo de co-precipitação dos precursores Fe(III) e Fe(II) em uma proporção de 2:1 em meio alcalino amoniacal, sob refluxo por 6 h. A fim de observar a reprodutibilidade da preparação, o método foi realizado em triplicata, mostrando que a metodologia é adequada para a síntese da magnetita com alta aproximação entre os domínios cristalinos. Para manter o material estável em condições reacionais específicas, o mesmo foi revestido com diferentes proporções de tetraetilortosilicato (TEOS), tendo a proporção real de sílica agregada à magnetita analisada por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX). Observou-se que, a NPM não sofre degradação quando revestida com sílica. As NPM foram também caracterizadas por: difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), termogravimetria (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), análise textural por adsorção de nitrogênio a -196°C , adsorção gasosa com piridina e propriedades magnéticas por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM).

Abstract

Research involving synthesis of magnetic nanoparticles (MNP) based on iron, such as magnetite, has intensified in the literature, because it is a stable material and can be coated with different materials. Among the applications, magnetite may be used as a support for catalysts, because it has available surface functional groups that may form bonds to a coating layer, whereas the material presents itself high magnetic susceptibility turning it easily separable from the reaction medium. In the present work, the magnetite was synthesized by co-precipitation of Fe(III) and Fe(II) precursors in a proportion of 2:1 respectively, in alkaline ammoniacal medium under reflux for 6 h. In order to observe the reproducibility of the preparation, the method was performed in triplicate, showing that it is suitable for the synthesis of magnetite with high proximity between the crystalline domains. To maintain the stability of the material in specific reaction conditions, it was coated with different proportions of tetraethylorthosilicate (TEOS). The real ratio of the silica aggregated to magnetite was analyzed by energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (XRF/EDX). It was observed that, MNP coated with silica did not undergo degradation when exposed to the reaction medium. The MNP were also characterized by: X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG/DTG), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), textural analysis by nitrogen adsorption at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, gas adsorption with pyridine and magnetic properties by a vibrating sample magnetometer (VSM).

Sumário

Folha de rosto.....	ii
Folha de aprovação	iii
Dedicatória	iv
Folha de Citação.....	v
Agradecimentos.....	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Sumário	ix
Lista de Abreviaturas e Acrônimos.....	xi
Lista de Tabelas	xii
Lista de Figuras	xiii
1. Introdução.....	2
1.1. Revisão Bibliográfica	3
1.1.1. A Magnetita.....	3
1.1.2. Preparação da magnetita.....	6
1.1.3. Revestimento da magnetita.....	8
1.1.4. A superfície da sílica e a acidez	11
1.2. Revisão Bibliográfica sobre Magnetismo	13
1.2.1. Propriedades magnéticas	13
1.2.2. Propriedades magnéticas em nanopartículas	19
2. Objetivos.....	26
3. EXPERIMENTAL.....	27
3.1. Materiais	27
3.2. Metodologia.....	28
3.2.1. Preparação das Nanopartículas.....	28
3.2.2. Revestimento das Nanopartículas com Sílica	28
3.3. Técnicas de Caracterização.....	30
3.3.1. Termogravimetria (TG/DTG).....	31
3.3.2. Difração de raios X (DRX)	32
3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	
32	

3.3.4.	Análise Elementar (EDX/FRX)	33
3.3.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	33
3.3.6.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	33
3.3.7.	Medidas de Propriedades Magnéticas (VSM- Vibrating Sample Magnetometer)	33
3.3.8.	Análise Textural	34
3.3.9.	Adsorção Gasosa com Piridina	35
4.	RESULTADOS & DISCUSSÃO	38
4.1.	Síntese e revestimento da magnetita	38
4.2.	Análise Estrutural, Morfológica e Textural dos Materiais NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 56	
4.3.	Análise da acidez dos materiais NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2	64
4.3.	Efeito do álcool na síntese dos materiais NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2	67
5.	CONCLUSÕES	71
6.	REFERÊNCIAS	75

Lista de Abreviaturas e Acrônimos

(ordem alfabética)

DRX – difração de raios X

FRX/EDX – fluorescência de raios X por energia dispersiva

FT-IR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

IUPAC – “International Union of Pure and Applied Chemistry”

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MET – microscopia eletrônica de transmissão

NPM – nanopartículas magnéticas

Py- piridina

TEOS - tetraetilortosilicato

Lista de Tabelas

Tabela 1. Comparação entre os ângulos de difração (2θ) e dimensão média do domínio cristalino (D_m) por índice de Miller nas amostras em triplicata da NPM-Fe ₃ O ₄	40
Tabela 2. Análise elementar por FRX/EDX.....	44
Tabela 3. Magnetização de saturação em função da quantidade de sílica agregada. 52	
Tabela 4. Análise elementar por FRX/EDX para avaliação da reprodutibilidade da preparação do material sintetizado.	57
Tabela 5. Área superficial específica (S_{BET}), área de microporos (A_M), Área total (A_t) da NPM-Fe ₃ O ₄ e das NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2.	59
Tabela 6. Volume médio de poro (V_P) e diâmetro médio de poro (D_P) da NPM-Fe ₃ O ₄ e das NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2.	60
Tabela 7. Quantidade de sílica agregada ao material – efeito do álcool na síntese de revestimento.	67
Tabela 8. Área superficial específica (S_{BET}), área de microporos (A_M), Área total (A_t) da NPM-Fe ₃ O ₄ e das NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -3.	68
Tabela 9. Volume de poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) da NPM-Fe ₃ O ₄ e das NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -3.	68

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura cristalina da magnetita	3
Figura 2. Ilustração da célula unitária de uma ferrita cúbica onde: (a) representação de um sítio tetraédrico; (b) representação de um sítio octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção composta por $\frac{1}{4}$ da célula unitária	4
Figura 3. Representação esquemática do cancelamento de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos de $\frac{1}{4}$ de uma célula unitária da magnetita	5
Figura 4. Representação esquemática da transição sol para um gel.....	10
Figura 5. Distribuição eletrônica do átomo de zinco.	14
Figura 6. Comportamento admitido para os materiais paramagnéticos (Fe) e diamagnéticos (Zn) diante de um campo magnético aplicado (H)	16
Figura 7. Distribuição eletrônica do átomo de ferro.	16
Figura 8. Diferentes arranjos dos dipolos magnéticos devido aos spins: a) Ferromagnetismo, b) Antiferromagnetismo e c) Ferrimagnetismo.....	18
Figura 9. Representação de um laço de histerese em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos	19
Figura 10. Variação gradual das orientações Norte (N) e Sul (S) dos momentos magnéticos no entorno das paredes de domínio.....	20
Figura 11. Dependência da barreira de energia com o ângulo na ausência de H (linha sólida) e H \neq 0 (linha tracejada).	22
Figura 12. Representação esquemática para o sistema de adsorção gasosa com piridina.....	36
Figura 13. Curvas TG/DTG da NPM-Fe ₃ O ₄	39
Figura 14. DRX das NPM-Fe ₃ O ₄ sintetizadas em triplicata (a, b e c).....	40
Figura 15. DRX: a) NPM-Fe ₃ O ₄ ; b) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 125; c) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 200; d) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 250; e) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 300; f) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 400; g) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 500; h) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 1000.	42
Figura 16. Espectros de FT-IR: a) NPM-Fe ₃ O ₄ ; b) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 125 c) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 200; d) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 250; e) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 300; f) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 400; g) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 500; h) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 1000 μ L; i) SiO ₂ puro.	43
Figura 17. Microscopia Eletrônica de Varredura: a) NPM-Fe ₃ O ₄ b) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 250 NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 1000. Barra de escala = 500 nm.	46
Figura 18. Microscopia eletrônica de transmissão: a) amostra 1a da NPM-Fe ₃ O ₄ ; b) mistura física das amostras 1b e 1c sintetizadas na triplicata da NPM-Fe ₃ O ₄	47
Figura 19. Magnetização em função de um alto campo magnético a 300 K; a) NPM-Fe ₃ O ₄ b) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 125.....	48
Figura 20. Magnetização em função de um alto campo magnético a 5 K; a) NPM-Fe ₃ O ₄ b) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 125.....	49
Figura 21. Magnetização de saturação em função do campo magnético a 300 K: a) NPM-Fe ₃ O ₄ ; b) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -1 125.....	50
Figura 22. Laço de histerese de curvas M versus H para as amostras, em 5 K; a) NPM-Fe ₃ O ₄ b) Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 125.....	51

Figura 23. Laço de histerese de curvas M versus H para a amostra NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 250 em 300 K e 5 K.	53
Figura 24. Laço de histerese de curvas M versus H para a amostra NPM- Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ 1000 em 300 K e 5 K.	54
Figura 25. DRX das NPM-Fe ₃ O ₄ para a sínteses 1 e 2.	56
Figura 26. Microscopia Eletrônica de Varredura: a) NPM-Fe ₃ O ₄ b) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 200; c) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 250 d) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 300. Barra de escala = 1µm e 400 nm.....	59
Figura 27. Isotermas de adsorção/dessorção dos materiais sintetizados.	63
Figura 28. Isotermas do tipo I ao VI, conforme classificação IUPAC	63
Figura 29. Espectros de FT-IR na região 2000-1300 cm ⁻¹ : (a) NPM-Fe ₃ O ₄ puro; e com piridina adsorvida: (b) NPM-Fe ₃ O ₄ ; (c) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 125; (d) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 200; (e) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 250; (f) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 400; (g) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 500; (h) NPM-Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -2 1000 µL.	64
Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras revestidas com sílica utilizando menor quantidade de álcool.....	68

Introdução

1. Introdução

Os catalisadores tornaram possível a utilização comercial de diversas reações que ocorriam muito lentamente na ausência desses materiais, inviabilizando as suas aplicações e conseqüentemente a obtenção de seus produtos, sendo, portanto, de grande importância para o desenvolvimento social e econômico.

Dentro desta perspectiva, a catálise está voltada para o estudo e desenvolvimento de materiais que preencham alguns requisitos como: seletividade, vida útil, estabilidade térmica e mecânica, dupla função de atividade do suporte, ação de promotores, entre outras.^{1,2} Sendo assim, uma nova classe de suporte começou a ser estudada nos últimos anos: nanopartículas magnéticas (NPM), as quais, além de aumentar a área superficial do catalisador, podem conferir a este uma separação eficiente a partir do sistema reacional empregando-se um processo magnético.^{3,4}

Rafiee e colaboradores⁵ reportaram que o desenvolvimento de novas estratégias para a reciclagem de catalisadores é uma tarefa de grande importância econômica e ambiental na indústria química. Os catalisadores suportados em vários materiais insolúveis em meio aquoso, especialmente aqueles porosos com áreas superficiais elevadas, podem simplificar a reciclagem do catalisador via filtração ou centrifugação. No entanto, uma diminuição na atividade do catalisador é frequentemente observada devido à perda do catalisador nos processos de separação. Portanto, no momento, as NPM são candidatas atraentes como suportes sólidos para a imobilização de catalisadores homogêneos de estrutura definida.⁶

1.1. Revisão Bibliográfica

1.1.1. A Magnetita

Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) com 70% em massa de ferro; goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) com 63% em massa de ferro; e magnetita (Fe_3O_4) que também apresenta altos teores de ferro com 72% em massa.⁷ Esses óxidos representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico.

A magnetita (Figura 1) é uma ferrita, que têm o que é conhecido por estrutura de espinélio. Tal classificação engloba uma grande classe de óxidos metálicos que apresentam a estrutura cristalina do mineral espinélio, MgAl_2O_4 .⁸

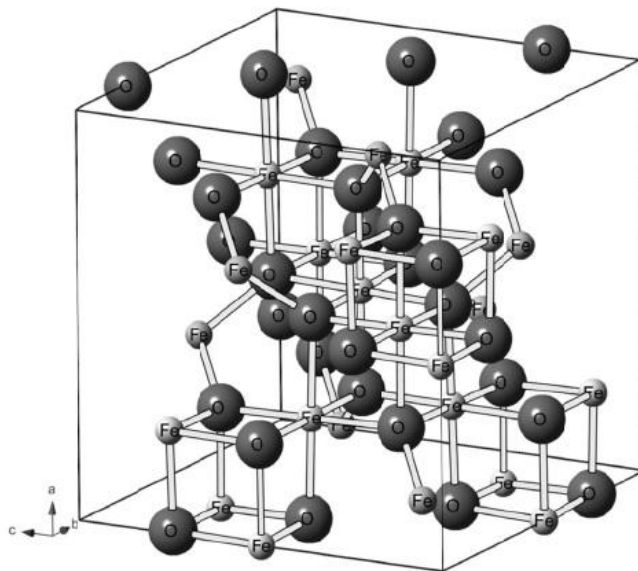


Figura 1. Estrutura cristalina da magnetita.⁹

A grande abundância destes óxidos é um sinal de que a estrutura cristalina apresentada por eles possui alta estabilidade. As ferritas espinélio são óxidos metálicos duplos que contêm, obrigatoriamente, o íon Fe^{3+} , e um íon metálico divalente representado por M^{2+} (por exemplo, Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e Zn^{2+}). A fórmula geral de uma ferrita é representada por MFe_2O_4 .¹⁰

A célula unitária de espinélio contém 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, porém, apenas 8 e 16 sítios desses são ocupados por íons metálicos, respectivamente. Se metade dos íons metálicos trivalentes ocuparem o sítio A que representa a geometria tetraédrica, e a outra metade dos íons trivalentes mais os íons metálicos divalentes ocuparem o sítio B que representa a geometria octaédrica, esta ferrita será classificada como espinélio inverso (Figura 2).

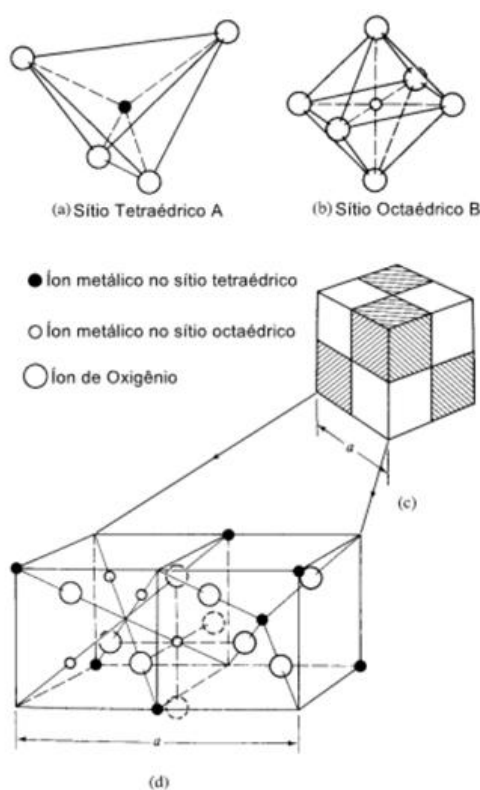


Figura 2. Ilustração da célula unitária de uma ferrita cúbica onde: (a) representação de um sítio tetraédrico; (b) representação de um sítio octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção composta por $\frac{1}{4}$ da célula unitária.¹¹

A preferência de ocupação de um dos sítios por íons metálicos depende do raio iônico dos íons metálicos, do tamanho dos interstícios, da temperatura no momento da ocupação e da preferência para coordenação específica.⁹

Sendo assim, a magnetita é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} , tendo composição FeOFe_2O_3 . Os íons O^{2-} coordenam tanto os íons Fe^{2+} quanto o Fe^{3+} nos interstícios octaédricos e os íons Fe^{3+} nos interstícios tetraédricos. As propriedades magnéticas nesta ferrita estão baseadas no fato de que os momentos de spin dos oito átomos de Fe^{3+} estão divididos entre as posições tetraédricas e octaédricas e então não existe momento magnético resultante de presença destes íons, pois são opostos e se cancelam. Desse modo os oito átomos de Fe^{2+} determinarão a propriedade (Figura 3), pois residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material.^{9, 12}

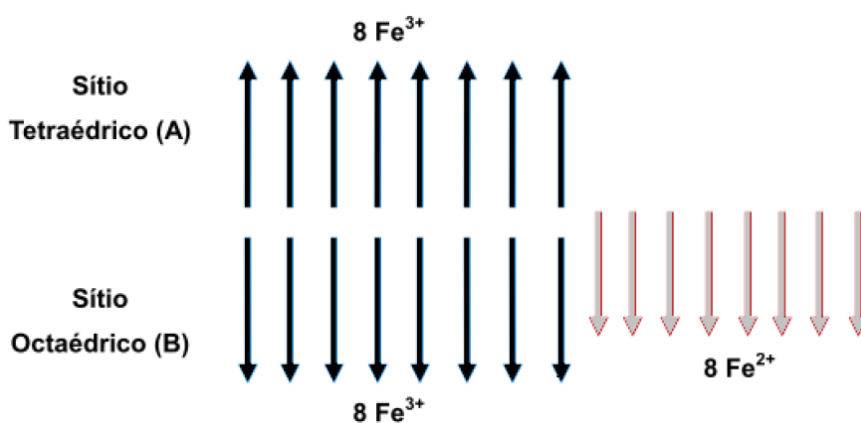


Figura 3. Representação esquemática do cancelamento de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos de $\frac{1}{4}$ de uma célula unitária da magnetita.¹³

1.1.2. Preparação da magnetita

A síntese de nanopartículas de metal com propriedades específicas é uma área de pesquisa recém-criada e que tem atraído muita atenção. Numerosas rotas têm sido desenvolvidas e classificadas quanto ao método: i) métodos físicos e ii) métodos químicos.

Dentro dos métodos físicos estão inclusos aqueles como: condensação do vapor, pirólise, deformação mecânica, processos aerossóis associados a fontes de energia que fornecem temperatura elevada durante a conversão gás-partícula, entre outros.¹⁴

Com relação aos métodos químicos, estes se baseiam na redução de íons ou decomposição de precursores de metal para formar átomos, seguido de agregação dos mesmos, podendo-se citar a síntese por microemulsão, síntese pelo método sol-gel, reações hidrotérmicas e co-precipitação. O método de síntese mais utilizado é a co-precipitação de sais de ferro divalentes e trivalentes em presença de base forte devido à simplicidade e eficiência da técnica^{15, 16}

O método químico da co-precipitação, que consiste na precipitação simultânea de dois ou mais íons metálicos em solução, tiveram seus princípios descritos por Courty e Marcilly,¹⁷ no qual co-precipitados podem ser obtidos fisicamente, por meio da variação da temperatura da solução ou pela evaporação do solvente, e quimicamente pela adição de compostos que diminuem a solubilidade, como um íon comum, por modificações do pH, entre outros ou pela mistura de soluções formando sais insolúveis que precipitam.

Neste processo de co-precipitação, o crescimento do cristal é determinado por fatores cinéticos que dificultam o controle da distribuição de tamanho. O processo ocorre em duas etapas: a nucleação e o subsequente crescimento das partículas. A nucleação é um processo rápido que ocorre quando a concentração dos íons alcança uma supersaturação crítica. Posteriormente, ocorre o crescimento lento dos núcleos por difusão na superfície dos cristais.

As taxas relativas de nucleação e crescimento das partículas controlam o tamanho e a polidispersão das partículas. Quando o processo de nucleação predomina são obtidas partículas pequenas em grande quantidade, porém, se o processo de crescimento for predominante, será obtido um pequeno número de partículas com grande tamanho. ^{15,18}

Os co-precipitados obtidos podem diferir em termos de sua morfologia, textura, homogeneidade, tamanho, estrutura, etc., sendo estas características dependentes de alguns parâmetros tais como natureza do agente precipitante utilizado (uma base, em geral), pH, temperatura, ordem da adição dos reagentes, precursores utilizados, razão entre estes precursores, etc., que por conseguinte terá um impacto na aplicação do material. ¹⁹

As nanopartículas de óxido de ferro, como mostradas, despertam grande interesse tecnológico devido às suas propriedades magnéticas, catalíticas, óticas e outras. Tais propriedades possibilitam uma série de aplicações nas mais diversas áreas da nanotecnologia, como em processos magnéticos de gravação e armazenamento de informações,^{20,21} fluidos magnéticos,^{22,23} agentes de contraste para Imagem por Ressonância Magnética (IRM),^{24,25} liberação controlada de drogas e tratamento de câncer por hipertermia,^{26,27,28}

adsorventes na remoção de Hg(II) em águas,²⁹ nas reações tipo Fenton^{9,30} e como suportes catalíticos magnéticos.^{31, 32}

1.1.3. Revestimento da magnetita

Na área da catálise, no desenvolvimento de suportes catalíticos magnéticos, faz-se necessário o revestimento das nanopartículas magnéticas por materiais resistentes ao meio reacional. Materiais como a sílica podem ser usados com a finalidade de prevenir a corrosão e a sinterização, além de aumentar a estabilidade das NPM em condições de alta temperatura e valor baixo de pH.

A superfície da magnetita tem átomos de ferro que além de ligados aos átomos de oxigênio na rede, podem agir como ácidos de Lewis coordenando as moléculas que podem doar pares de elétrons (bases de Lewis). Em sistemas aquosos, os átomos de ferro coordenam-se com moléculas de água, que se dissociam deixando a superfície do óxido de ferro funcionalizada com grupos hidroxila. A superfície da magnetita pode ser positiva ou negativa em dispersões aquosas dependendo do pH da solução. O pH no qual a superfície tem o mesmo número de cargas positivas e negativas é o chamado ponto isoelétrico, que é 6,8 para a magnetita.³³

NPM de magnetita podem ser estabilizadas por modificação do ponto isoelétrico com revestimentos diversos como, por exemplo, a sílica.^{19,33} A superfície da sílica possui uma abundância de grupos silanóis, fazendo com que a NPM revestida possa ainda ser facilmente ativada com vários grupos funcionais.

Em geral, existem quatro principais métodos para a preparação de NPM revestidas com sílica:

- i) processo sol-gel, o qual depende da utilização dos alcóxidos de silício como a fonte matriz de sílica;³⁴
- ii) formação in situ de nanopartículas magnéticas no interior dos poros de sílica previamente sintetizadas;³⁵
- iii) pirólise aerossol, em que nanopartículas magnéticas revestidas com sílica são preparadas a partir de uma mistura precursora contendo compostos de silício, alcóxidos e compostos de metal em um ambiente de chama;³⁶
- iv) método da microemulsão, no qual tensoativos aniônicos são utilizados na preparação da suspensão de nanopartículas magnéticas, com o objetivo de que a sílica seja formada em torno das nanopartículas magnéticas.³⁷

Entre estes métodos, o processo sol-gel tem sido mais amplamente adotado para a preparação de NPM revestidas com sílica. Entre as vantagens estão as condições reacionais mais suaves, baixo custo e ausência da necessidade do emprego de surfactantes.³⁸⁻⁴⁵

Sol-gel é uma denominação aplicada a qualquer processo que envolve uma solução que passa por uma transição chamada sol-gel. Nessa transição, a suspensão de partículas coloidais ou sol transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações químicas entre as partículas ou entre as espécies moleculares, levando à formação de uma rede sólida tridimensional.⁴⁶⁻⁴⁸

A transição sol-gel começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que se estendam por todo o sol. A Figura 4 representa esquematicamente este processo.⁴⁹ Inicialmente o sistema é

constituído por partículas coloidais (sol), que resultam da polimerização do monômero (a). Estas partículas se ligam formando pequenas cadeias ramificadas tridimensionais (b) e regiões de microgel, onde o índice de refração e a densidade são próximos aos da dispersão e, portanto, não decantam (c). O sistema passa a apresentar um comportamento elástico quando o crescimento destas regiões estruturadas atinge aproximadamente a metade do volume total, ou seja, a viscosidade tende ao infinito e o sol alcança o ponto de gel (d). A partir deste ponto as regiões estruturadas crescem conjuntamente, culminando na formação de uma rede que ocupa todo o volume do sistema (e-f).

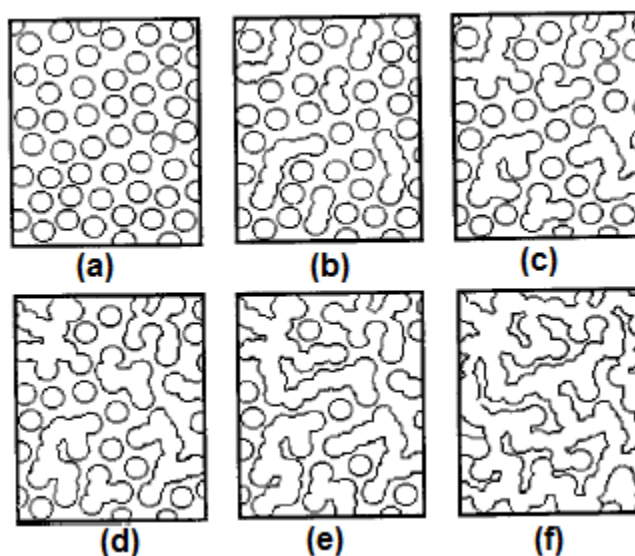
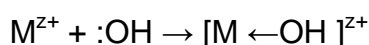


Figura 4. Representação esquemática da transição sol para um gel.⁵⁰

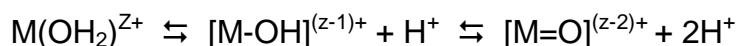
Duas reações importantes ocorrem com os precursores durante a preparação sol: hidrólise e condensação. Como as amostras no presente trabalho são produzidas a partir de precursores inorgânicos, estas reações são discutidas deste ponto de vista.

Quando precursores, tais como cátions metálicos (M^{Z+}), são dissolvidos em água pura, eles são solvatados por moléculas de água de acordo com a Equação 1. Para transições de cátions metálicos, ocorre transferência de carga de orbitais de ligação da água para orbitais vazios do metal de transição, causando um aumento da carga parcial sobre o H tornando a molécula de água mais ácida.⁵¹



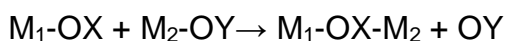
Equação 1

Dependendo desta acidez da água e a intensidade da transferência de carga, o equilíbrio é estabelecido, sendo definido como hidrólise, através da Equação 2:

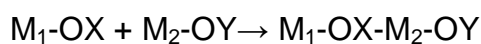


Equação 2

Já as reações de condensação durante o processo sol-gel, podem ocorrer pelos mecanismos nucleofílicos (SN), dependendo do número de coordenação do metal (Equação 3) ou por Condensação por adição (Equação 4).⁵²



Equação 3



Equação 4

1.1.4. A superfície da sílica e a acidez

A acidez em sólidos ácidos pode ser investigada por diversos métodos. Entre as técnicas existentes, a adsorção de moléculas sonda como NH_3 , piridina (Py), CH_3CN , NO e CO, aliada a técnicas como espectroscopia de

infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microcalorimetria, análise termogravimétrica e dessorção por temperatura programada (TPD), têm sido empregadas com frequência como uma importante ferramenta na determinação da natureza e do número de sítios ácidos em sólidos.⁵³⁻⁵⁷

A espectroscopia no infravermelho é uma das técnicas mais comuns para se avaliar a natureza da acidez em sólidos porosos. Regularmente, utiliza-se a quimissorção da molécula de piridina como molécula sonda, uma vez que esta interage com os sítios ácidos de Brønsted ou de Lewis para gerar espécies com frequências de vibração características, que são correlacionadas à natureza e força dos sítios. Além disso, é mais seletiva que NH_3 , mais fortemente adsorvida que CO e CH_3CN e relativamente mais sensível à força dos sítios de Lewis que o NO .^{55, 58-60}

A superfície da sílica (SiO_2), praticamente não produz sítios ácidos de Lewis, pois forma com facilidade silanóis (Si-OH) que são considerados sítios ácidos de ligação de hidrogênio, os quais em termos de força, são avaliados normalmente como fracos a moderados.^{60,61}

A caracterização das propriedades ácidas de catalisadores é essencial no levantamento dos padrões de atividade em reações que ocorrem via mecanismo ácido-base. Neste caso, a própria reação catalítica pode ser utilizada como técnica de caracterização, ou seja, reações modelo são escolhidas de modo a fornecerem as informações desejadas.⁶²

1.2. Revisão Bibliográfica sobre Magnetismo

1.2.1. Propriedades magnéticas

Vários estudos já evidenciaram empiricamente que o magnetismo é a manifestação de cargas elétricas em movimento, culminando no momento magnético nos diferentes *domínios* – regiões do sólido em que todos os dipolos atômicos são paralelos entre si.⁶³

O momento magnético, μ , é um parâmetro utilizado para quantificar as propriedades magnéticas de um material. Este, por sua vez, em um átomo ou íon livre, pode ser originado a partir: i) do movimento orbital do elétron em torno do núcleo, m_l e ii) do movimento de spin do elétron em torno do seu eixo de rotação, m_s .⁶⁴

As funções de onda obtidas pela resolução da equação de Schrodinger para um átomo hidrogenoide são especificadas por um conjunto de três inteiros chamados números quânticos: n , l e m_l . O número quântico principal, n , indica o tamanho do orbital, especificando a energia; o número quântico momento angular orbital, l , indicando a forma angular do orbital, com o número de lóbulos aumentando à medida que l aumenta e, o número quântico magnético, m_l , se encarrega de indicar a orientação do momento angular orbital. Além dos três números quânticos necessários para especificar a distribuição espacial de um elétron em um átomo hidrogenoide, mais um número quântico (m_s) é necessário para definir o estado total de um elétron.⁶⁵

O número quântico magnético de spin, m_s , assume somente dois valores, $+ \frac{1}{2}$ e $- \frac{1}{2}$, representando uma rotação no sentido anti-horário e sentido horário respectivamente.⁶⁴ Sendo assim, é razoável esperar que elétrons circulando

em torno do núcleo de um átomo produzirão efeitos magnéticos. Este tipo de magnetismo é chamado de diamagnetismo, o qual é utilizado para designar um comportamento característico de todos os materiais, que se caracterizam por serem ligeiramente repelidos por campos magnéticos fortes, de forma que, somente pode ser observado quando não existem outros tipos de comportamento magnético superpostos.³¹ Este comportamento ocorre devido aos elétrons tenderem a se agrupar em pares com spins orientados em direções opostas, de forma que o seu momento angular total será nulo. O átomo de zinco (Zn) é um exemplo de diamagnetismo, pois possui 30 elétrons, todos emparelhados, como mostrado na Figura 5.

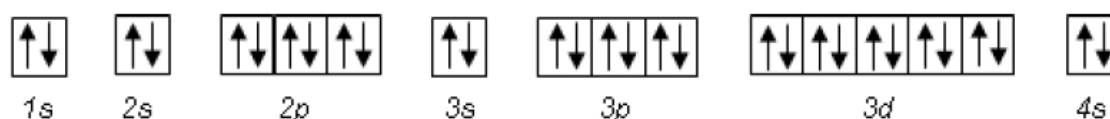


Figura 5. Distribuição eletrônica do átomo de zinco.

O diamagnetismo ainda se caracteriza pela susceptibilidade magnética (χ_m) negativa e da ordem de $\sim 10^{-5}$. Segundo Ribeiro⁶⁶, o valor negativo é justificado pela Lei de Lenz: um circuito submetido a um campo magnético externo variável cria um campo contrário opondo-se à variação deste campo externo, tendo o efeito de diminuir o módulo do campo no interior do material. Segundo Nussbaum⁸, um material diamagnético não possui polarização permanente, mas pode-se induzir no mesmo uma polarização através do mecanismo de precessão de Larmor e esta polarização induzida tende a reduzir o campo interno total e a susceptibilidade magnética é, portanto, negativa.

Os átomos que possuem suas camadas eletrônicas incompletas têm momentos permanentes e são altamente magnéticos. Agora, existe uma situação em que os movimentos orbitais dos elétrons e o desemparelhamento de spin geram um momento magnético total diferente de zero. Portanto, deve-se considerar um material que é permanentemente polarizado, isto é, que têm dipolos atômicos, mesmo em ausência de campo magnético aplicado.⁸ Esses dipolos, entretanto, interagem fracamente ou mesmo não interagem entre si, de modo que estão orientados ao acaso e a magnetização resultante é muito fraca. Estes materiais quando colocados na presença de um campo magnético têm seus dipolos sujeitos a um momento que os alinha com o campo, como mostrado no exemplo da Figura 6, tendo como consequência uma susceptibilidade magnética positiva, com ordem entre 10^{-5} e 10^{-3} . O átomo de ferro (Fe) é um exemplo de paramagnetismo, uma vez que apresenta quatro de seus 26 elétrons desemparelhados (Figura 7).

A tendência ao alinhamento encontra oposição na agitação térmica, assim a susceptibilidade paramagnética deve depender da temperatura (T), diminuindo quando esta aumenta. A dependência com a temperatura é o resultado da competição entre a tendência que alinha os momentos magnéticos paralelos ao campo e a tendência da agitação térmica em romper este alinhamento.⁶⁶

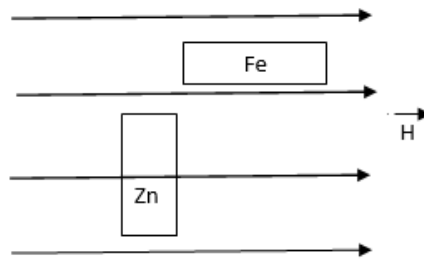


Figura 6. Comportamento admitido para os materiais paramagnéticos (Fe) e diamagnéticos (Zn) diante de um campo magnético aplicado (H). Modificada da ref.8

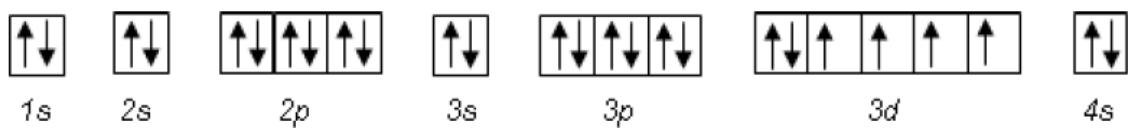


Figura 7. Distribuição eletrônica do átomo de ferro.

As propriedades diamagnéticas e paramagnéticas são características de átomos individuais. Quando temos as interações entre os spins dos elétrons de muitos átomos, origina-se o comportamento cooperativo de muitas células unitárias de um cristal ⁶⁴; existindo três tipos de ordenamentos:

i) Ferromagnetismo: é exibido por materiais contendo elétrons desemparelhados em orbitais d ou f que se acoplam com elétrons desemparelhados em orbitais semelhantes nos átomos vizinhos. Nestes materiais, os dipolos interagem de tal maneira a produzir altos campos internos, sendo esta a diferença essencial em relação a materiais paramagnéticos. O momento magnético total pode ser muito grande porque os momentos magnéticos dos spins individuais reforçam-se mutuamente. No entanto, isto é somente possível abaixo de uma temperatura crítica,

chamada temperatura de Curie (T_c), dada pela Equação 5. A magnetização persiste porque os spins permanecem em conjunto. Acima desta temperatura, as forças mútuas de acoplamento de spin são destruídas e o material passa a ser paramagnético.

$$\chi = C / (T - T_c)$$

Equação 5

em que C é a constante de Curie, T_c é a temperatura de Curie, χ é a susceptibilidade magnética e T a temperatura em K.

ii) Antiferromagnetismo: os spins permanecem em um alinhamento antiparalelo e a amostra possui um pequeno momento magnético, fenômeno que se dá abaixo de uma temperatura crítica, temperatura de Néel (T_N), dada pela Equação 6. Acima desta temperatura, o material passa a ser paramagnético. O acoplamento de spin responsável pelo antiferromagnetismo geralmente ocorre por meio da polarização de spin em um orbital ocupado de um ligante, induzido pelo spin de um átomo metálico. E esta polarização de spin resulta no alinhamento antiparalelo do spin no átomo metálico adjacente; sendo este mecanismo chamado de supertroca.

$$\chi = C / (T + T_N)$$

Equação 6

em que T_N é a temperatura de Néel, C é a constante de Curie.

iii) Ferrimagnetismo: é também um ordenamento magnético observado abaixo da temperatura de Curie (T_c), mas difere dos materiais ferromagnéticos porque estão presentes íons com diferentes momentos locais. Estes íons apresentam-se com spins antiparalelos como no

antiferromagnetismo, mas pela existência de diferentes magnitudes dos momentos de spin individuais, haverá um cancelamento incompleto e a amostra apresenta um momento magnético resultante.

A Figura 8 mostra uma representação esquemática, relacionada ao arranjo e cancelamento dos momentos dos spins, resultando em materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos.

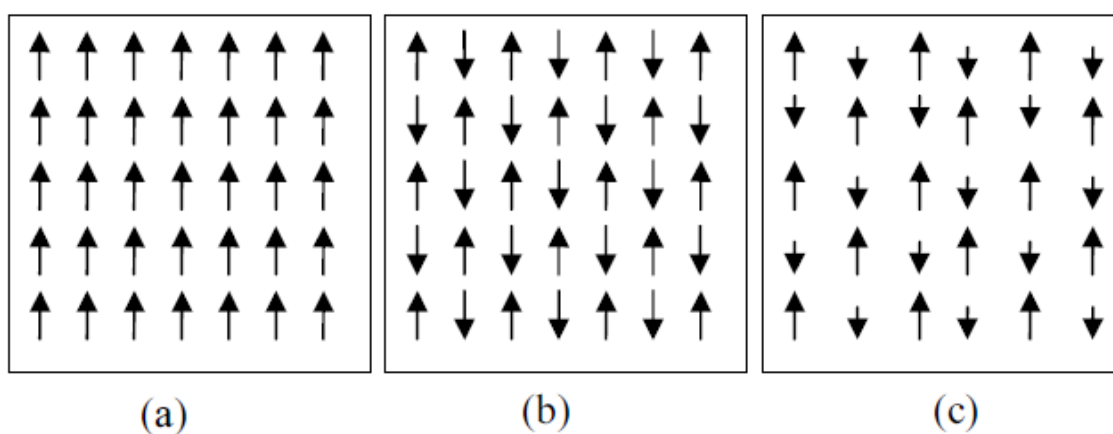


Figura 8. Diferentes arranjos dos dipolos magnéticos devido aos spins: a) Ferromagnetismo, b) Antiferromagnetismo e c) Ferrimagnetismo. Modificada da ref. 31.

No que se refere à magnetização destes materiais, dada pela Equação 3, quando os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos são submetidos a um campo magnético aplicado (H), observa-se que estes materiais atingem uma magnetização de saturação (M_s) e quando é retirado este campo magnético aplicado, apresentarão um magnetismo residual que permanece no circuito magnético, chamado de magnetização remanente (M_r), apresentando então um laço de histerese, representado pela Figura 9. O campo que deve ser

aplicado, por sua vez, para anular a magnetização remanente, é, portanto, o campo coercivo (H_c).

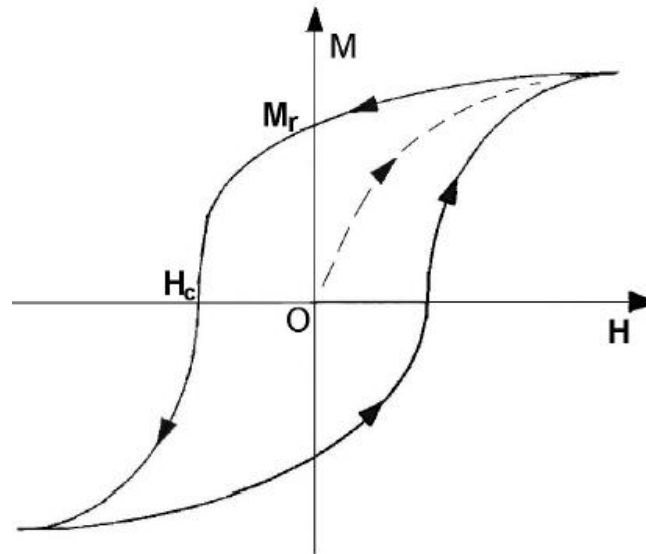


Figura 9. Representação de um laço de histerese em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos.¹¹

$$M = \chi \cdot H$$

Equação 7

em que M é a magnetização (soma dos momentos magnéticos dos átomos da amostra por unidade de volume), χ é a susceptibilidade magnética molar e H é o campo magnético aplicado.

1.2.2. Propriedades magnéticas em nanopartículas

Não há uma definição internacional consensual do que é uma nanopartícula. Contudo, um resumo do documento PAS71, documento padrão sobre terminologias desenvolvido no Reino Unido, menciona: "Uma nanopartícula é um corpo tendo uma dimensão da ordem de 100 nm ou menor". Como visto anteriormente, no magnetismo cooperativo, existe uma interação dos

momentos magnéticos de muitos átomos e, a fim de reduzir a instabilidade energética que existe diante desta forte interação, são formados multidomínios separados por paredes de domínio, ou parede de Bloch, onde a orientação dos momentos magnéticos varia gradualmente, minimizando a energia de interação necessária para manter tal configuração, Figura 10.

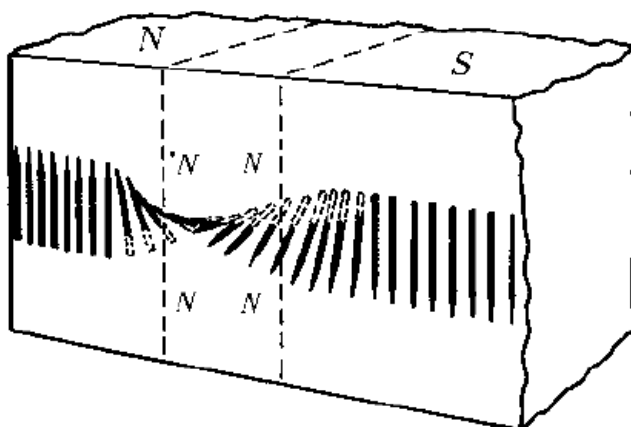


Figura 10. Variação gradual das orientações Norte (N) e Sul (S) dos momentos magnéticos no entorno das paredes de domínio. Modificada da ref. 67.

Contudo, observa-se que, com a diminuição do tamanho de uma partícula a um volume crítico, os domínios magnéticos são forçados a se concentrarem em um volume reduzido. A partir deste momento, o gasto energético para a formação de multidomínios é superior à sustentação de um estado de monodomínio.⁶⁵

Essas partículas com monodomínios magnéticos apresentam seus momentos alinhados em uma única direção, sendo o momento magnético resultante desta partícula da ordem de $10^3 - 10^4 \mu_B$; em que, μ_B é o momento magnético associado ao movimento orbital de um elétron, girando na primeira órbita de Bohr, sendo denominado assim, magnéton de Bohr,¹¹ dado pela Equação 8.

$$\mu_B = eh/4\pi m_e c = 9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$$

Equação 8

onde e é a carga do elétron; m_e é a massa do elétron; c é a velocidade da luz; e h é a constante de *Planck*.

Segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth,⁶⁸ a energia total da partícula, em um estado de monodomínio, é devido à contribuição da energia anisotrópica (energia para o alinhamento dos momentos magnéticos em uma direção, E_A) e da aplicação de um campo externo não nulo ($H \neq 0$), dado pela Equação 9:

$$E_A = KV \text{ sen}^2 \Theta - \mu H \cos (\alpha - \Theta)$$

Equação 9

em que, Θ é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o momento da partícula (μ), α é o ângulo entre o eixo de fácil magnetização e o campo magnético externo (H), K é a constante de anisotropia efetiva e V é o volume da partícula.

Na ausência do campo externo, isto é, $H = 0$ (linha sólida na Figura 11), o momento da partícula tem dois estados estáveis, sendo que em um deles a magnetização está no sentido oposto ao outro (sentido de μ para baixo e sentido de μ para cima), separados por uma barreira de energia de magnitude equivalente ao produto KV . Dessa forma, tem-se que, quanto maior a constante de anisotropia e/ou volume, maior será o tamanho desta barreira energética. Assim para que o momento μ faça uma transição de um estado estável a outro é preciso que ele tenha energia superior à da barreira de energia E_A . Logo

quanto maior o volume da partícula mais difícil será a inversão da magnetização.⁶⁸

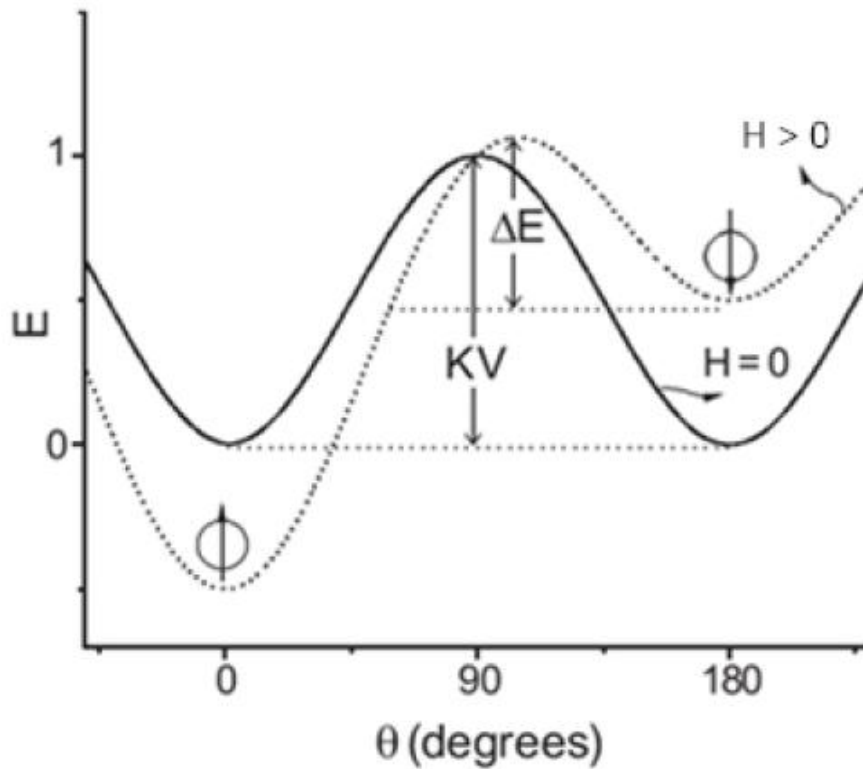


Figura 11. Dependência da barreira de energia com o ângulo na ausência de H (linha sólida) e $H \neq 0$ (linha tracejada). Modificada da ref. 68.

Agora, considerando a partícula ainda em um estado de monodomínio na presença de um campo magnético externo ($H \neq 0$), tem-se que os estados de mínima energia não são mais equivalentes (linha tracejada na Figura 11), e então a partícula está em um estado bloqueado, pois a barreira energética é alta e a oscilação de um estado de equilíbrio a outra é dificultada.¹¹

Quando se aumenta a temperatura o suficiente para que a energia térmica seja superior à energia de barreira, ocorrerá uma inversão espontânea do sentido do momento magnético da partícula, sem necessidade de aplicação de

campo magnético externo; isto é, o sentido do momento magnético estará oscilando continuamente de um estado de equilíbrio a outro.

Então, como visto anteriormente, se a partícula for reduzida a um tamanho crítico esta estará sujeita, devido ao efeito de tamanho, a um novo fenômeno que não é observado em sua contrapartida volumétrica. Tal fenômeno está relacionado com a inversão espontânea do momento magnético.⁶⁹

Além da reversão da magnetização da partícula considerando o tamanho da partícula associada à barreira energética, é necessário considerar o modelo que descreve esta flutuação da magnetização das partículas com tamanho reduzido a um volume menor que o volume crítico. Este é conhecido por modelo Néel-Brown e é descrito pela Equação 10, como:

$$\tau = \tau_0 \exp (E_A/k_B T)$$

Equação 10

em que, τ é o tempo médio de relaxação da partícula, E_A é a barreira de energia que separa as diferentes configurações angulares do momento magnético da partícula, $k_B T$ é a energia térmica (onde k_B é a constante de Boltzmann com valor de $1,38 \times 10^{-16}$ ergs/K e T a temperatura em K) e τ_0 é uma frequência com valores entre 10^{-9} e 10^{-12} s.¹³

Se o tempo médio de relaxação da partícula τ é maior que o tempo de medida, τ_m , o sistema se encontrará bloqueado, ou seja, a partícula não poderá reverter seu momento magnético durante a medida. Mas, se $\tau < \tau_m$, o momento magnético de cada partícula oscilará rapidamente entre os estados de equilíbrio e a partícula exibirá comportamento superparamagnético. A temperatura na qual ocorre a passagem do comportamento

superparamagnético para o bloqueado, que corresponde ao comportamento ferrimagnético, é chamada de Temperatura de Bloqueio T_B .¹¹

É importante enfatizar que, o tempo de relaxação da partícula não é um processo desconexo tanto do diâmetro ou volume da partícula quanto da temperatura empregada durante o processo de magnetização da mesma. Sendo assim, é possível representar o processo pela Equação 11:

$$\tau = \tau_0 \exp (k_a V / k_B T)$$

Equação 11

Em que o produto $k_a V$ fornece a barreira de energia (E) que separa os dois estados de equilíbrio, sendo k_a a densidade da energia anisotrópica e V o volume da partícula.²⁶

Objetivos

2. Objetivos

O objetivo principal do presente trabalho foi o desenvolvimento de um material contendo NPM a base de ferro encapsuladas por sílica, sendo este capaz de atuar como suporte catalítico, de forma que possa ser isolado facilmente da mistura reacional pelo emprego da separação magnética.

Como objetivos específicos, foram:

- i) realizar um estudo da influência do recobrimento da NPM-Fe₃O₄, com sílica;
- ii) estudar a reprodutibilidade do método de preparação utilizado;
- iii) avaliar o efeito da quantidade de álcool na reação de recobrimento da NPM-Fe₃O₄;
- iv) avaliar as propriedades estruturais, morfológicas e texturais do material.

Experimental

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

- Sulfato ferroso heptahidratado, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, PA, Merck
- Cloreto de ferro (III) hexahidratado, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Vetec

- Água deionizada (DI)
- Etanol, P.A., C₂H₅OH, 99,8%, Vetec
- Hidróxido de amônio, NH₄OH, 27%, Synth
- Tetraetilortosilicato, Si(OC₂H₅)₄, 98%, Aldrich

3.2. Metodologia

3.2.1. Preparação das Nanopartículas

As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação. Foi adicionado 1,251 g de FeSO₄·7H₂O e 2,433 g de FeCl₃·6H₂O a 30 mL de H₂O deionizada (DI) sob agitação à temperatura ambiente, e em seguida 6 mL de NH₄OH 27% gota-a-gota. Então a mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 6 h. Foi obtido um precipitado preto, o qual foi lavado com água deionizada até pH neutro. O precipitado foi separado do solvente com o auxílio de um ímã e seco a 60 °C. A amostra foi denominada: NPM-Fe₃O₄. Além disso, a síntese foi realizada em triplicata, referindo-se às amostras como: 1a, 1b e 1c.

3.2.2. Revestimento das Nanopartículas com Sílica

Síntese 1

As nanopartículas magnéticas de ferro (NPM-Fe₃O₄) foram revestidas posteriormente com sílica pelo método de Stober⁷⁰ com algumas modificações. 0,1 g de NPM-Fe₃O₄ foi redisperso em uma solução contendo 20 mL de DI, 80 mL de etanol e uma quantidade de NH₄OH 27% (5:1 em relação ao TEOS). O

sistema foi submetido à agitação vigorosa, e, em seguida, adicionou-se a devida quantidade de TEOS, mantendo a reação por 6 h à temperatura ambiente.¹ O precipitado foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C. A quantidade de TEOS selecionada para a preparação das amostras foi 33 µL, 125 µL, 200 µL, 250 µL, 300 µL, 400 µL, 500 µL e 1000 µL.

As amostras foram denominadas: NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 33, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 125, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 200, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 250, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 300, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 400, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 500, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 1000.

Síntese 2

0,3 g de NPM-Fe₃O₄ foi redisperso em uma solução contendo 60 mL de DI, 240 mL de etanol e uma quantidade de NH₄OH 27% (5:1 em relação ao TEOS). O sistema foi submetido à agitação vigorosa, e, em seguida, adicionou-se a devida quantidade de TEOS, mantendo a reação por 6 h à temperatura ambiente. O precipitado foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C. A quantidade de TEOS selecionada para a preparação das amostras foi 375 µL, 600 µL, 750 µL, 900 µL, 400 µL, 1500 µL e 3000 µL.

As amostras foram denominadas: NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 125, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 200, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 250, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 300, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 400, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 500, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 1000.

Síntese 3

0,3 g de NPM-Fe₃O₄ foram redispersos em uma solução contendo 30 mL de DI, 120 mL de etanol e uma quantidade de NH₄OH 27% (5:1 em relação ao TEOS). O sistema foi submetido à agitação vigorosa, e, em seguida, adicionou-se a devida quantidade de TEOS, mantendo a reação por 6 h à temperatura ambiente. O precipitado foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C. A quantidade de TEOS selecionada para a preparação das amostras foi 375 µL, 600 µL, 750 µL, 900 µL, 400 µL, 1500 µL e 3000 µL.

As amostras foram denominadas: NPM-Fe₃O₄@SiO₂-3 125, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-3 200, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-3 250, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-3 300, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-3 400, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-3 500, NPM-Fe₃O₄@SiO₂-3 1000.

3.3. Técnicas de Caracterização

As nanopartículas a base de ferro e as revestidas com sílica sintetizadas foram caracterizadas por diferentes técnicas. Termogravimetria e termogravimetria derivada (TG/DTG) para avaliar a estabilidade do presente material, quanto às variações de temperatura. Difração de raios X (DRX) para verificar a estrutura e cristalinidade do material, uma vez que a magnetita e outras ferritas cristalinas possuem padrões cristalográficos característicos. Sendo assim, se torna possível utilizar DRX de forma a detectar a estrutura cristalina sintetizada e para avaliar qualitativamente a existência de variação da cristalinidade quando o material é revestido. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) para verificar estruturalmente as bandas referentes à ligação Si-O acopladas ao material e

Fe-O do material original. Análise elementar por espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRX/EDX) para obtenção da composição das amostras, principalmente para se determinar a proporção $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nas amostras. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) para análise morfológica dos materiais. Medidas de propriedades magnéticas foram realizadas através de um magnetômetro de amostras vibrantes (VSM-Vibrating Sample Magnetometer). Análise textural por adsorção de N_2 a baixa temperatura (-196 °C) com o propósito de determinar a área superficial específica e distribuição, diâmetro e volume médio de poros dos materiais sintetizados. Adsorção de piridina gasosa como molécula sonda e posterior análise por FT-IR, com o objetivo de investigar a natureza dos sítios ácidos na superfície dos materiais.

Os programas computacionais utilizados para análise dos espectros de infravermelho e para os difratogramas foram: GRAMS, SPECMANAGER, OPUS-NT (Bruker, versão 3.1) e OriginPro 8.1. Para o tratamento dos dados de análises térmicas foi utilizado o programa Universal Analysis (TA Instruments, versão 3.1E).

3.3.1. *Termogravimetria (TG/DTG)*

As curvas de termogravimetria (TG/DTG) foram obtidas em um analisador térmico modelo 2960, Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments. As análises foram obtidas com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, variando da temperatura ambiente até $600\text{ }^\circ\text{C}$, em fluxo de nitrogênio de 100 mL min^{-1} , em cadinhos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, empregando aproximadamente 10 mg de amostra.

3.3.2. *Difração de raios X (DRX)*

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios X Bruker D8 FOCUS com radiação Cu-K α = 1,5418 Å a 40 kV e 30 mA, coletada na faixa de $2\theta = 18$ a 70° a $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. O diâmetro médio do domínio cristalino das nanopartículas foi calculado a partir da largura a meia altura (β) e do ângulo de Bragg (θ) de cada uma das reflexões [220], [311], [400], [422], [511], [440] e com o auxílio da equação 12:

$$D_m = k \lambda / \beta \cos \theta$$

Equação 12

onde D_m é o diâmetro médio do domínio cristalino das partículas; k é a constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (assumida como esférica, $k = 0,9$); λ é o comprimento de onda utilizado da radiação X do Cu (1,5406 Å) e θ o ângulo de Bragg.

3.3.3. *Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)*

Os espectros no infravermelho (FT-IR) da região estrutural da ferrita contendo sílica e após o experimento de adsorção gasosa de piridina foram obtidos em um espectrômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific, equipado com detector DTGS, utilizando-se uma mistura de 1% da amostra diluída em KBr para a verificação estrutural da ferrita e 30% da amostra diluída em KBr para a verificação da natureza dos sítios ácidos após o experimento de adsorção gasosa com piridina. Os espectros foram adquiridos com 4 cm^{-1} de resolução após o acúmulo de 128 aquisições abrangendo a região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3.4. *Análise Elementar (EDX/FRX)*

A análise elementar dos materiais foi realizada utilizando um espectrômetro de fluorescência de raios X da Shimadzu (modelo EDX 720) sob vácuo (45 MPa) e fonte de raios X de ródio a 15 kV (Na-Sc) e 50 kV (Ti-U), analisando, portanto, a faixa de elementos do sódio ($_{11}\text{Na}$) ao urânio ($_{92}\text{U}$).

3.3.5. *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

As imagens por MEV foram obtidas utilizando-se um microscópio de varredura Quanta FEG 250 operando a 7,5 kV. Para preparação das amostras, as nanopartículas foram depositadas sobre uma fita de carbono adesiva, sobre o porta amostra (“stub”), seguida de metalização com platina.

3.3.6. *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

As imagens por MET foram obtidas utilizando-se um microscópio de transmissão JEOL 1011 operando a 80 kV. Para preparação das amostras, as nanopartículas foram dispersas em álcool isopropílico com auxílio de um banho de ultrassom, depositadas em tela de cobre de 300 malhas cobertas com Formvar 0,4% e secas a temperatura ambiente por 24 h em papel filtro.

3.3.7. *Medidas de Propriedades Magnéticas (VSM- Vibrating Sample Magnetometer)*

As propriedades magnéticas das amostras foram obtidas a temperatura ambiente, e em regime quase estático, aplicando campos de até 90 kOe, por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) em um sistema de medidas de propriedades físicas (PPMS), modelo M6000, da Quantum Design. Os valores de magnetização de

saturação (M_S) e magnetização remanente (M_R) foram obtidos graficamente utilizando o software OriginPro 8.

3.3.8. *Análise Textural*

As propriedades texturais foram avaliadas utilizando o equipamento ASAP 2020C (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) da Micromeritics. Foi determinada a área superficial específica pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), e a distribuição, diâmetro e volume de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (77 K). O tratamento prévio da amostra (degaseificação) foi realizado por meio de aquecimento a pressão reduzida (pressão alvo de $20\text{ }\mu\text{mHg}$) à temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h para retirada de substâncias adsorvidas na superfície do material.

Os dados das propriedades de superfície e porosidade investigadas pelo processo de sorção com nitrogênio a 77 K basearam-se na interpretação da curva de adsorção de nitrogênio com o auxílio da equação de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Equação 13). Para a obtenção da área superficial específica, S_{BET} ($\text{m}^2\text{ g}^{-1}$), foi utilizada a Equação 14, calculada pelo programa fornecido pelo equipamento. Também foram analisadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e o tipo de histerese resultante da diferença entre elas.^{71,72}

$$\left[\frac{P}{X(P-P_0)}\right] = (1-X_m C) + \left[\frac{(C-1)}{(X_m C)}\right] \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Equação 13

Em que P é a pressão parcial do gás, P_0 é a pressão de vapor de saturação do gás, X é a quantidade de gás adsorvido, X_m é a quantidade de gás correspondente à monocamada de moléculas adsorvidas e C é a constante relacionada com a energia de interação entre o adsorbato (gás) e o adsorvente (sólido).

$$S_{\text{BET}} = X_m a_m N$$

Equação 14

onde X_m é a quantidade de gás adsorvido quando a monocamada é completa (mol m^{-2}), a_m é a área ocupada por uma molécula de gás ($0,162 \text{ nm}^2$ por molécula de nitrogênio, N_2) e N é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1}).^{71, 73}

3.3.9. Adsorção Gasosa com Piridina

Foi utilizado um sistema desenvolvido no Laboratório de Catálise – LabCat/UnB (Figura 12), o qual permitiu a adsorção gasosa de piridina das amostras de forma simultânea.

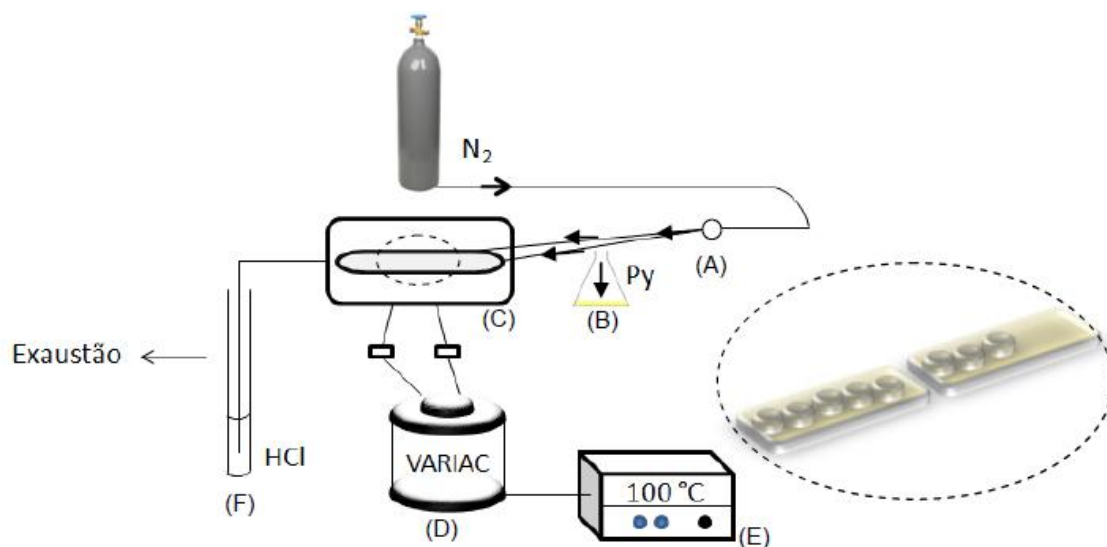


Figura 12. Representação esquemática para o sistema de adsorção gasosa com piridina. (A) representa a torneira que direciona a passagem de N_2 diretamente para a amostra ou pelo reservatório de piridina líquida; (B) representa o reservatório de piridina líquida (Py); (C) o tubo de vidro envolto em manta de aquecimento; (D), o gerador tipo Variac; (E), o controlador de temperatura; (F) o trap contendo HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. O detalhe mostra os cadinhos, onde os materiais estão inseridos, enfileirados em cápsulas de porcelana para facilitar seu manuseio dentro do tubo de vidro.⁵³

As amostras foram colocadas separadamente em cadinhos de alumínio (aproximadamente 30 mg de amostra), os quais foram, em seguida, dispostos em uma cápsula de porcelana. A cápsula de porcelana foi inserida no tubo de vidro que é envolto por uma manta de aquecimento, a qual é conectada a um gerador de aquecimento do tipo Variac e este, por sua vez, conectado a um controlador de temperatura. Por meio de conexões de vidro, o N_2 é capaz de passar por dois caminhos: i) na ausência de piridina, permitindo uma secagem prévia dos materiais, ii) na presença de piridina líquida, carregando-a pelo tubo de vidro onde estão as amostras. Na saída do tubo, conectou-se uma armadilha (“trap”) contendo HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para neutralizar o excesso de base, além de poder verificar a velocidade do fluxo de gás que está passando pelo tubo. Dessa forma, o experimento pode ser resumido nas seguintes etapas:

- As amostras foram primeiramente tratadas a 200 °C sob fluxo de N₂ (100 mL min⁻¹) por 1 hora;
- Resfriou-se o sistema para 150 °C com contínua passagem de N₂;
- Após o sistema estabilizar-se a 150 °C, as amostras foram tratadas com fluxo de N₂ contendo piridina por 1 hora;
- Tratamento das amostras com fluxo de N₂ para a remoção da piridina fisicamente adsorvida;
- Resfriamento do sistema sob fluxo de N₂ até a temperatura ambiente.

Após o processo, as amostras foram analisadas por meio dos espectros obtidos por FT-IR utilizando 30% de amostra em KBr.

Resultados e Discussão

4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

4.1. Síntese e revestimento da magnetita

A curva termogravimétrica do material NPM-Fe₃O₄ (Figura 13) mostrou perda de água fisissorvida na faixa de temperatura até aproximadamente 170 °C e

um máximo de perda de massa em aproximadamente 277 °C (faixa de aproximadamente 190 a 400 °C), sendo atribuída à perda de grupos OH superficiais na estrutura da magnetita pela reação de desidroxilação⁷⁴ (Equação 15), sendo estas as reações que ocorrem na faixa de temperatura até 600 °C.



Equação 15

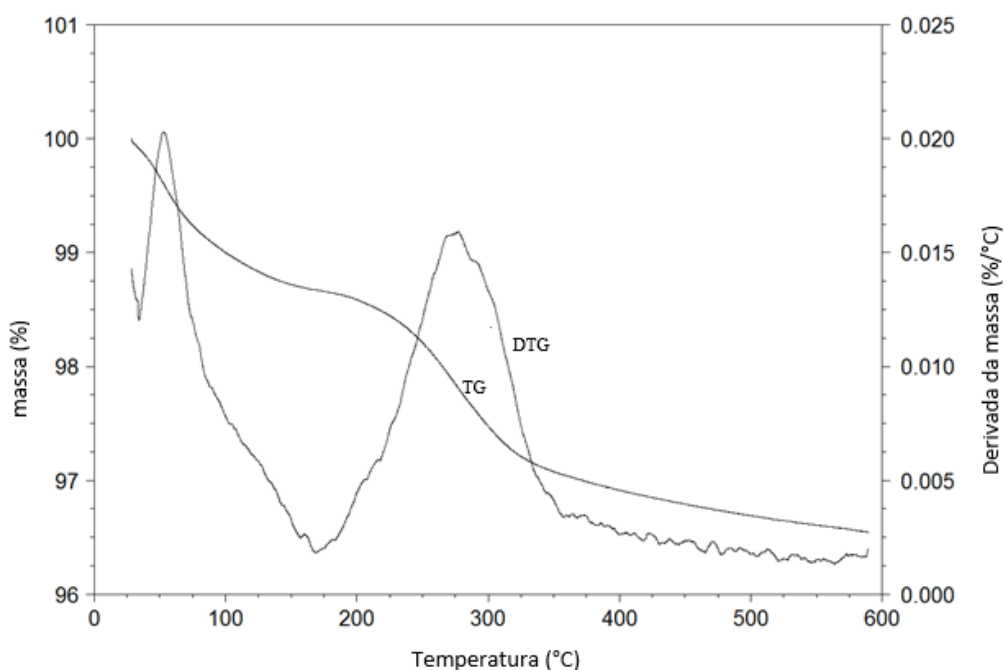


Figura 13. Curvas TG/DTG da NPM-Fe₃O₄.

A síntese da magnetita foi realizada em triplicata (Figura 14) e por meio dos difratogramas de raios X, observou-se notória presença de um pico em $2\theta = 30,27^\circ$ e um pico intenso em $2\theta = 35,71^\circ$, além de outros 4 picos característicos, revelando uma alta concordância com os picos da magnetita no padrão cristalográfico de número 01-71-6337 da base de dados Power Diffraction File (PDF), podendo assim, indexar os mesmos como tal.¹⁷

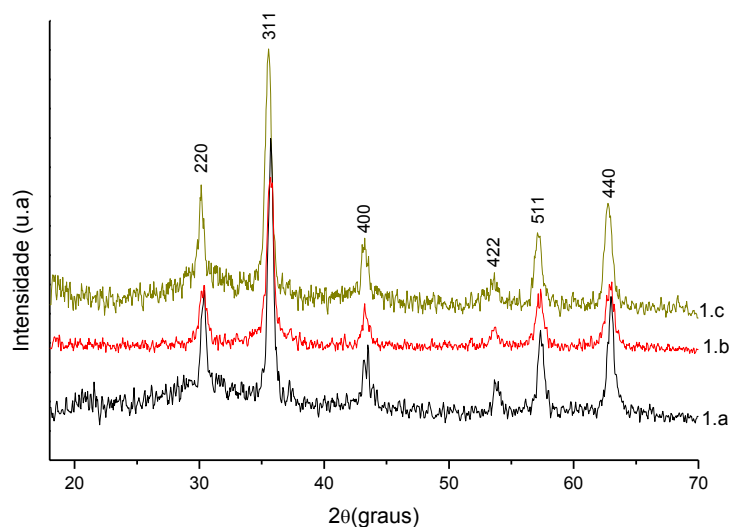


Figura 14. DRX das NPM-Fe₃O₄ sintetizadas em triplicata (a, b e c).

Além disso, pela equação de Scherrer (Equação 12), as dimensões médias do domínio cristalino (D_m) das nanopartículas foram calculadas⁶³ e apresentaram um tamanho na mesma ordem de grandeza e baixa variação, obtendo uma média de $16,3 \pm 2,3$ nm, utilizando todos os índices de Miller. Foi ainda possível observar uma significativa reprodutibilidade dos ângulos de difração (2θ) entre as amostras para todos os índices de Miller (Tabela 1).

Tabela 1. Comparação entre os ângulos de difração (2θ) e dimensão média do domínio cristalino (D_m) por índice de Miller nas amostras em triplicata da NPM-Fe₃O₄.

Amostra	Índice de Miller	2θ	D_m (nm)	Média do D_m (nm)
1 a	220	30,36	19,4	16,9
1 b	220	30,36	12,3	
1 c	220	30,35	19,1	
1 a	311	35,83	12,4	

1 b	311	35,70	15,3	16,1
1 c	311	35,70	20,6	
1 a	400	43,44	14,5	
1 b	400	43,31	20,3	18,3
1 c	400	43,35	20,0	
1 a	422	53,93	13,3	
1 b	422	53,91	10,3	13,3
1 c	422	53,90	16,3	
1 a	511	57,40	16,7	
1 b	511	57,35	15,5	16,9
1 c	511	57,37	18,4	
1 a	440	62,98	18,6	
1 b	440	62,96	12,4	16,5
1 c	440	62,97	18,5	

Diante do fato de que, as NPM-Fe₃O₄ quando submetidas a um meio reacional podem sofrer degradação, há a necessidade de revestir esta NPM com material apropriado para evitar tal limitação. Assim, as NPM foram revestidas com sílica, empregando uma série de quantidades de TEOS.

A partir do aumento do teor de TEOS na síntese da NPM-Fe₃O₄ com revestimento, foi possível observar, analisando a Figura 15, que existe a presença característica de sílica no material devido a uma contribuição de um pico amorfo com máximo em aproximadamente $2\theta = 30^\circ$, além da diminuição gradativa da intensidade dos picos característicos do material. Contudo não

houve a perda total da cristalinidade, inferindo que a estrutura interna da NPM- Fe_3O_4 foi mantida.

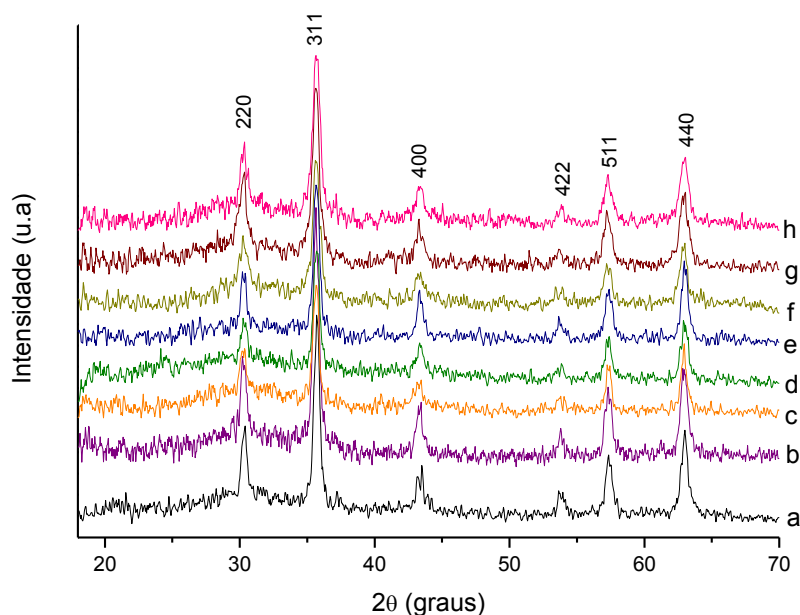


Figura 15. DRX: a) NPM- Fe_3O_4 ; b) NPM- Fe_3O_4 @SiO₂-1 125; c) NPM- Fe_3O_4 @SiO₂-1 200; d) NPM- Fe_3O_4 @SiO₂-1 250; e) NPM- Fe_3O_4 @SiO₂-1 300; f) NPM- Fe_3O_4 @SiO₂-1 400; g) NPM- Fe_3O_4 @SiO₂-1 500; h) NPM- Fe_3O_4 @SiO₂-1 1000.

Os espectros de FT-IR (Figura 16) das NPM à base de ferro revestidas com sílica, NPM- Fe_3O_4 @SiO₂, apresentaram bandas em 600 cm^{-1} (estiramento da ligação Fe-O) na estrutura da ferrita; bandas na faixa entre 1000 e 1100 cm^{-1} , as quais se intensificaram com o aumento do teor de sílica conforme o revestimento, referentes à vibração da ligação Si-O. Estas bandas estão deslocadas para menores comprimentos de onda em relação à sílica pura, indicando que ocorreu uma interação com as NPM- Fe_3O_4 .

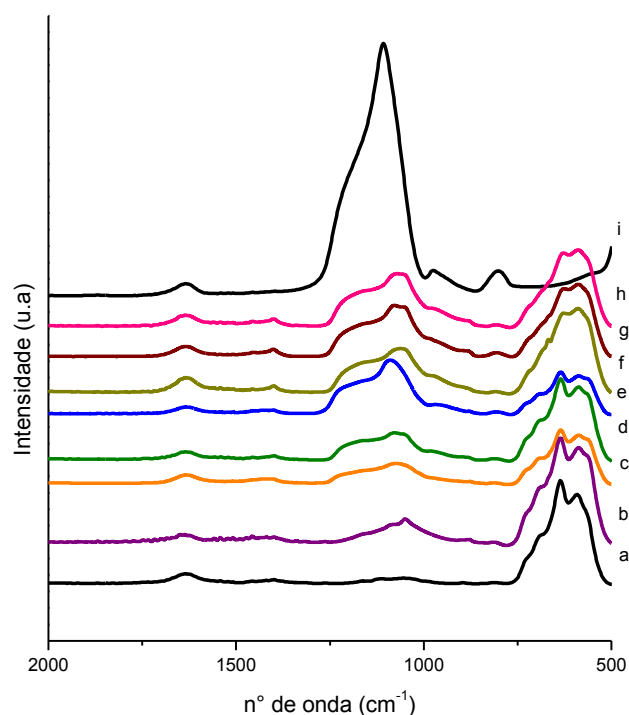


Figura 16. Espectros de FT-IR: a) NPM-Fe₃O₄; b) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 125 c) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 200; d) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 250; e) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 300; f) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 400; g) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 500; h) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 1000 μL; i) SiO₂ puro.

O espectro ainda apresenta absorções em outras regiões (não mostrado) em aproximadamente 2350 cm⁻¹ que se deve ao modo de estiramento assimétrico do dióxido de carbono proveniente da atmosfera e duas outras bandas em aproximadamente 3750 e 1600 cm⁻¹ que se devem ao modo de estiramento e dobramento de moléculas de água adsorvidas no material.⁷⁹

A análise por FRX/EDX (Tabela 2) corroborou com o inferido anteriormente que, à medida que aumentou o volume de TEOS na síntese, houve um

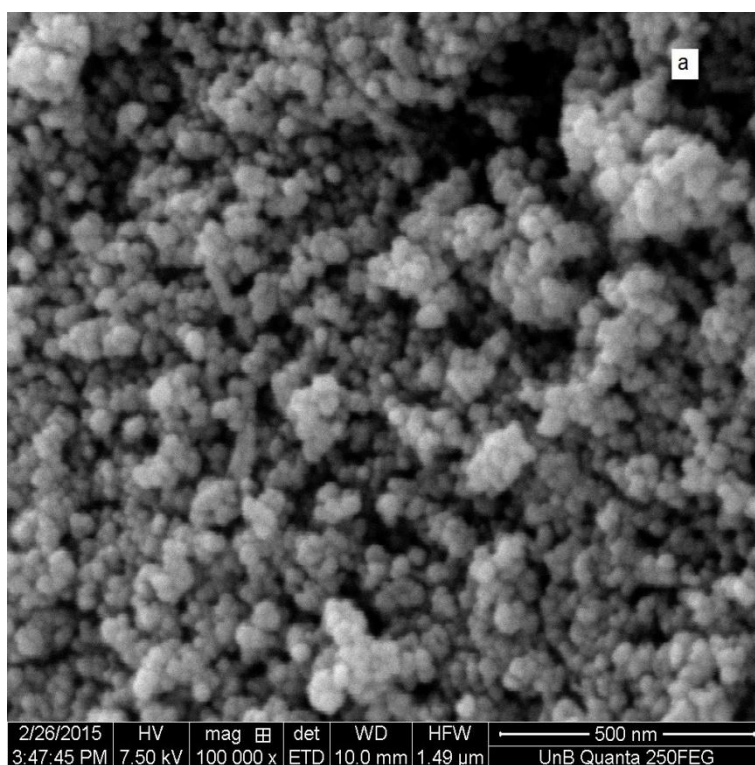
aumento do teor de sílica agregada ao material; mantendo um revestimento aproximadamente constante nas amostras contendo entre 250 μL e 400 μL . Também foram detectadas moléculas SO_4^{2-} em níveis traço oriundos do reagente precursor de ferro (sulfato ferroso heptahidratado), conforme informado pelo fabricante. Além disso, para a amostra sem revestimento com sílica, foi identificado uma porcentagem de SiO_2 , podendo estar relacionada a contaminação a partir da vidraria utilizada em contato com solução contendo hidróxido de amônio sob aquecimento.

Tabela 2. Análise elementar por FRX/EDX

TEOS (μL)	Fe_3O_4 (%)	SiO_2 (%)
0	99,1	0,4
33	97,0	2,6
125	97,5	2,2
200	92,0	7,9
250	89,1	10,6
300	88,9	10,9
400	89,6	10,3
500	92,0	7,8
1000	78,1	21,8

As amostras foram submetidas a análise morfológica por meio de microscopia eletrônica de varredura (Figuras 17, 18 e 19) mostrando que existe homogeneidade no material, porém com significativa quantidade de aglomerados em todas as amostras. Nas amostras em que existe somente as NPM- Fe_3O_4 , sem revestimento por sílica, pode ter ocorrido a formação de

aglomerados devido à atração dipolar anisotrópica presentes em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro não modificadas.¹² Já nas amostras revestidas por sílica, a formação dos aglomerados pode ocorrer por meio da ligação entre grupos hidroxila de superfície (Si-OH) acoplados aos diversos cristálitos.⁷⁶ A amostra NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 1000 (Figura 19) mostrou um aspecto não muito promissor, uma vez que as partículas coalesceram, dispondo de menor área de contato para futura impregnação de uma fase ativa no material.



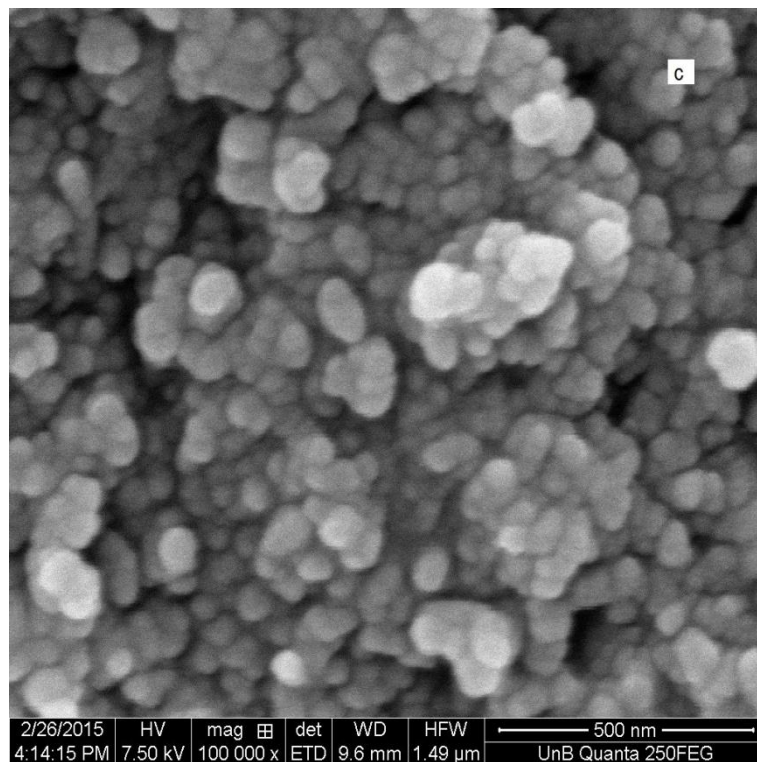
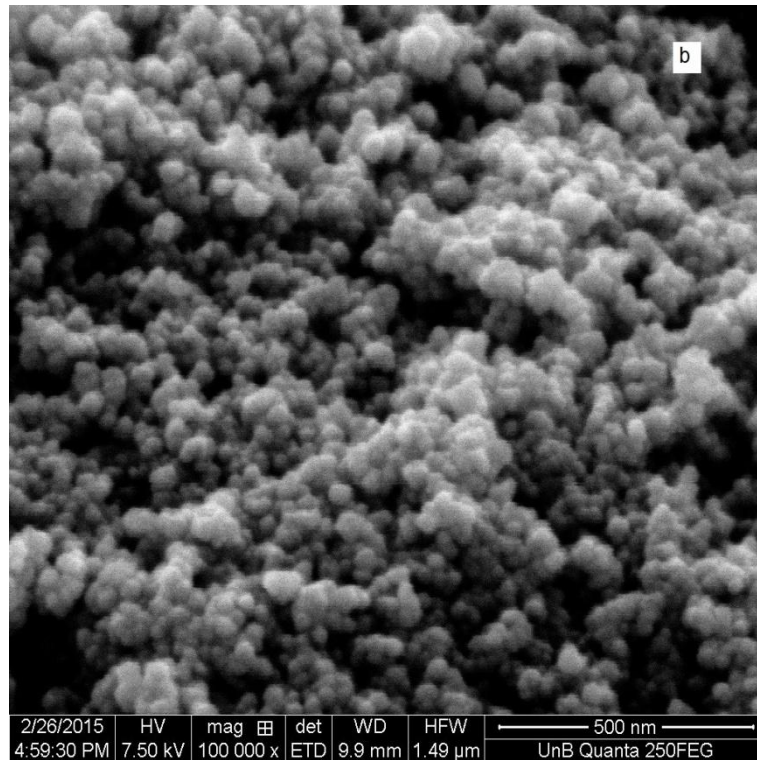


Figura 17. Microscopia Eletrônica de Varredura: a) NPM-Fe₃O₄ b) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 250 NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 1000. Barra de escala = 500 nm.

Os materiais também tiveram sua morfologia investigada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 18).

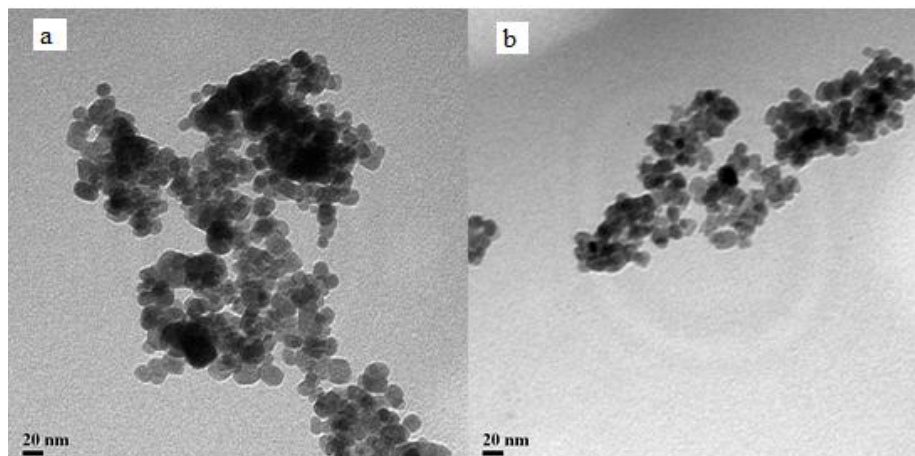


Figura 18. Microscopia eletrônica de transmissão: a) amostra 1a da NPM-Fe₃O₄; b) mistura física das amostras 1b e 1c sintetizadas na triplicata da NPM-Fe₃O₄.

A Figura 18a refere-se à primeira síntese da magnetita sem revestimento e a Figura 18b à combinação de duas outras sínteses (referentes à triplicata) de magnetita sem revestimento, mostrando que existe uma reprodutibilidade na preparação do material. Além disso, as imagens mostraram um formato esférico para as nanopartículas de todas as amostras, as quais não variaram quando redispersas em meio básico e alcóolico para revestimento das NPM-Fe₃O₄. Ainda no que se refere à morfologia, há vários estudos na literatura⁷⁷⁻⁷⁹ que consideram o tempo e os contra-íons na síntese da magnetita, os principais responsáveis pelo formato da nanopartícula, uma vez que, a depender da combinação destes fatores, a formação da magnetita pode passar por diferentes intermediários. No entanto, no presente trabalho, foi possível deduzir que o principal fator determinante é a utilização da base. Por exemplo, Drummond¹⁷ sintetizou nanopartículas nas mesmas condições (mesmos

contra-íons, proporções e tempo de reação), utilizando ureia e obteve nanopartículas com formato acicular.

As propriedades magnéticas das amostras foram obtidas aplicando-se um campo magnético H . Foi possível notar que a sua magnetização M aumentou com o aumento da força do campo aplicado até um valor máximo, denominado magnetização de saturação, M_s . As curvas M vs H das nanopartículas obtidas (Figura 19) mostraram que ambas as amostras atingiram a saturação magnética. Os valores de M_s foram 71,97 emu/g e 67,13 emu/g para a amostra sem revestimento e para a amostra NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 125 (revestida com 2,2% de sílica conforme dados obtidos a partir da técnica de fluorescência de raios X), respectivamente, evidenciando a existência de uma pequena queda de M_s quando o material é revestido, não afetando o objetivo de preparar um suporte que seja facilmente isolado do meio reacional, através de um emprego magnético.

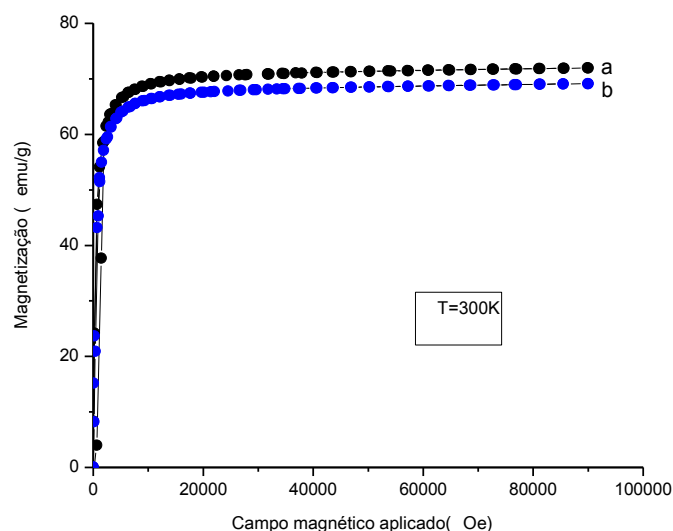


Figura 19. Magnetização em função de um alto campo magnético a 300 K; a) NPM-Fe₃O₄ b) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 125.

As mesmas amostras foram submetidas a regime quase-estático, empregando uma temperatura de 5 K, apresentando uma curva M vs H com o mesmo perfil para a mesma situação em temperaturas ambientes (Figura 20), porém apresentaram diferentes valores de magnetização de saturação. Os novos valores foram 82,27 emu/g e 78,51 emu/g para a amostra sem revestimento e para a mesma amostra revestida com 2,2% de sílica, respectivamente. Pode-se inferir que os valores de M_s mais baixos para a situação a 300 K foi devido ao não alinhamento dos momentos magnéticos de todos os domínios em virtude da agitação magnética.

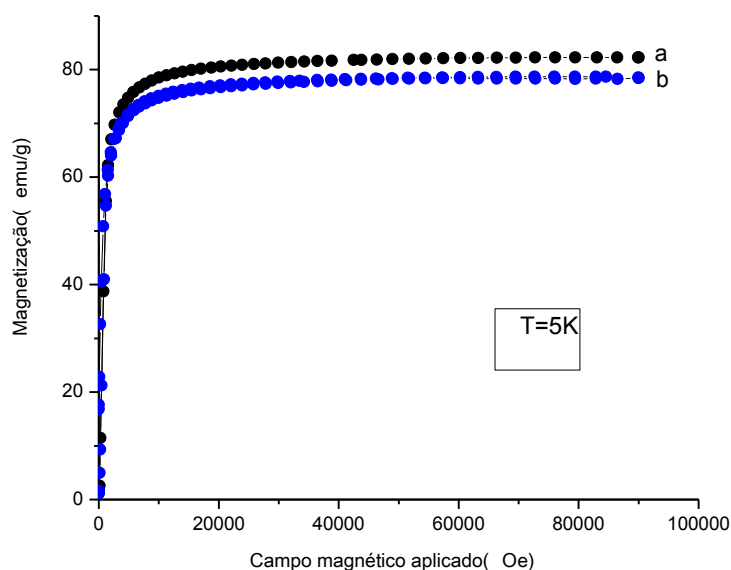


Figura 20. Magnetização em função de um alto campo magnético a 5 K; a) NPM-Fe₃O₄ b) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 125

As amostras foram também submetidas a um campo magnético variando de -5000 a 5000 Oe em 300 K (Figura 21). Sabendo-se que quando um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos tendem a se orientar na

direção desse campo, e que a partir de certo valor, conduz todos os momentos magnéticos a se alinharem paralelamente à sua direção, atingindo a magnetização de saturação. Na medida em que o campo é reduzido, não há magnetização remanente e, portanto, não há laço de histerese.⁸

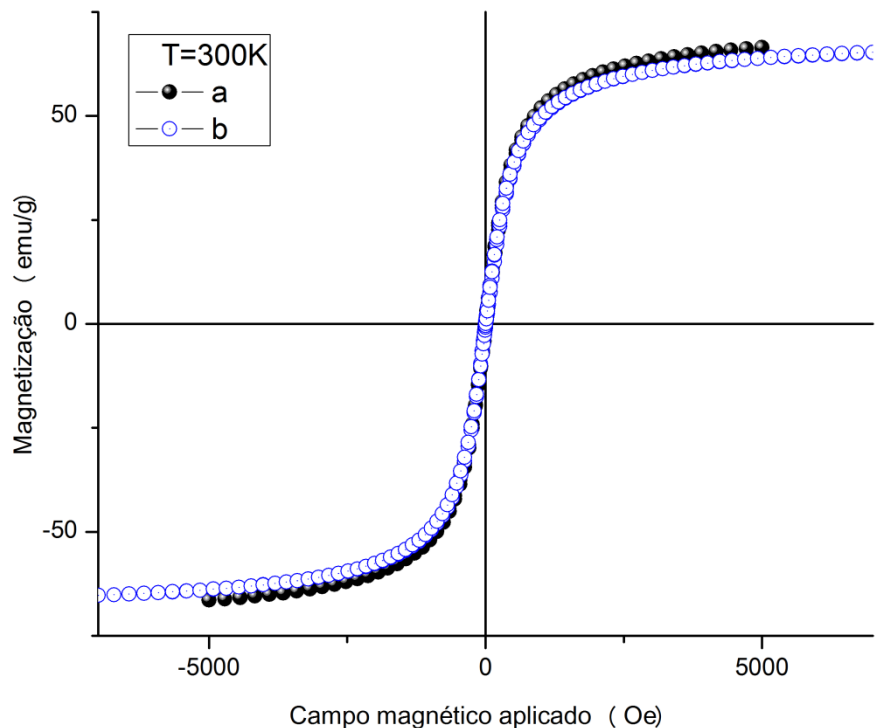


Figura 21. Magnetização de saturação em função do campo magnético a 300 K: a) NPM-Fe₃O₄; b) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 125.

Dessa forma, observou-se que para as amostras estudadas, à temperatura ambiente, as mesmas não apresentam laço de histerese e sendo assim se comportam como superparamagnéticas.

Ao aplicar um campo magnético variando de -5000 Oe a 5000 Oe em 5 K, a curva de M vs H mostrou um laço de histerese correspondente à magnetização

e desmagnetização (Figura 22), porque nem todos os domínios magnéticos da amostra retornaram às suas orientações originais, quando o campo magnético aplicado é reduzido, após ter atingido a M_s . Nessa situação, quando aplicado o campo magnético, os momentos magnéticos de todos os domínios estão alinhados e quando H retorna a zero, há uma magnetização remanente, M_r , que pode ser removida pela aplicação de um campo magnético reverso, denominado campo coercivo, H_c . Dessa forma, se conclui que elas apresentaram comportamento ferrimagnético em baixas temperaturas.

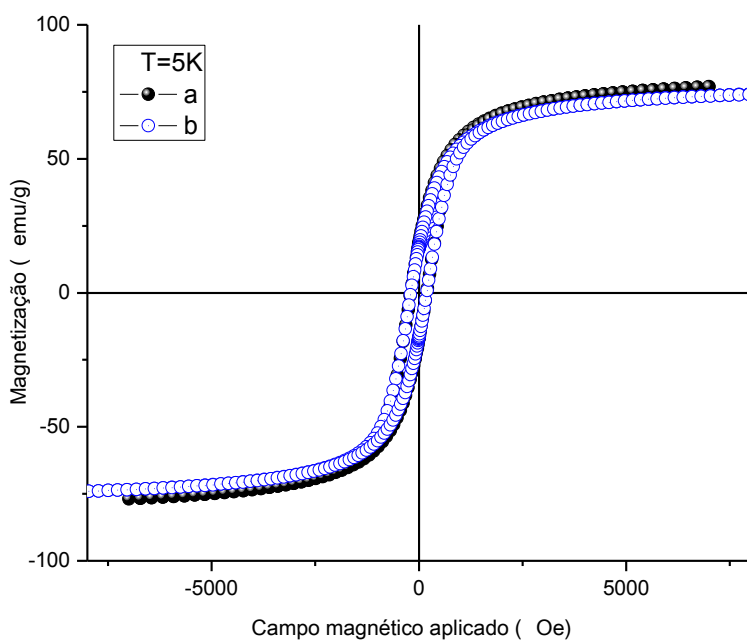


Figura 22. Laço de histerese de curvas M versus H para as amostras, em 5 K; a) NPM- Fe_3O_4 b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ 125.

As amostras NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -1 250 e NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -1 1000 (Figura 23 e 24) contendo 10,6% e 21,8% de SiO_2 , respectivamente agregada ao material, também tiveram suas propriedades magnéticas investigadas. Foi possível

perceber que elas possuem o mesmo perfil de comportamento em relação às amostras anteriormente investigadas (NPM-Fe₃O₄ e NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 125). A 300 K possuem comportamento superparamagnéticos e em baixas temperaturas possuem comportamento ferrimagnético, como pode ser visto a partir da magnetização remanente dos quadros internos nas Figuras 23 e 24 a temperatura de 5K.

Através da Tabela 3, correlacionou-se a quantidade de SiO₂ agregada ao material à magnetização de saturação das amostras acima investigadas; utilizando-se os dados a 5 K, uma vez que os dados a 300 K possui a contribuição da agitação térmica, cuja influencia o alinhamento do domínio magnético, foi possível perceber que a magnetização de saturação para todas as amostras decresce com o aumento da deposição de SiO₂ do material.

Tabela 3. Magnetização de saturação em função da quantidade de sílica agregada.

Quantidade de TEOS (μL)	%Fe ₃ O ₄	%SiO ₂	300 K*	5 K*
0	99,1	0,4	71,97	82,27
125	97,5	2,2	67,13	78,51
250	89,1	10,6	69,40	78,49
1000	78,1	21,8	67,80	78,31

*Dados de magnetização de saturação normalizados em função da massa de Fe₃O₄.

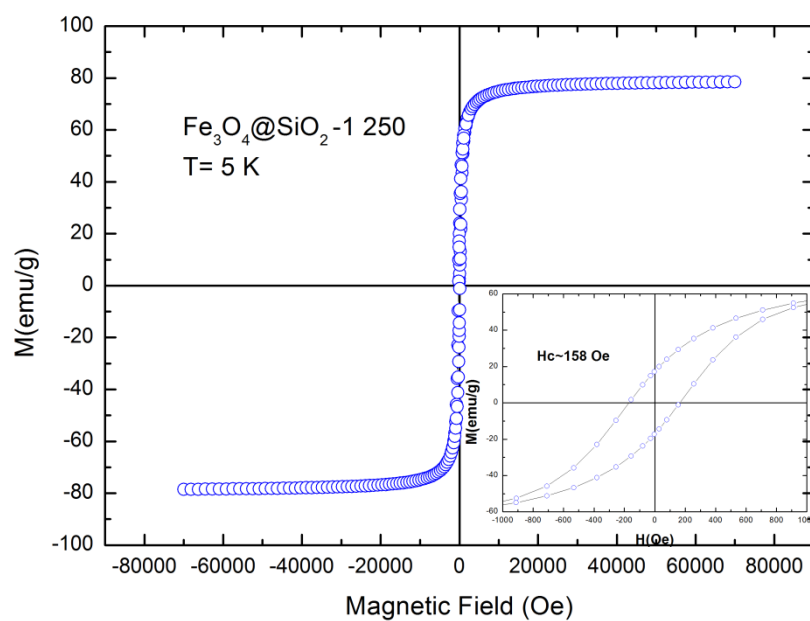
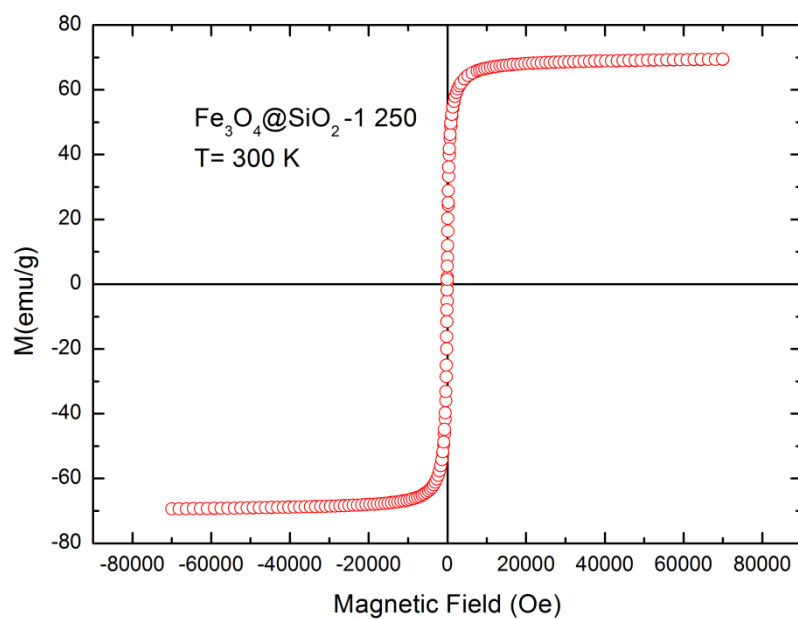


Figura 23. Laço de histerese de curvas M versus H para a amostra NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 250 em 300 K e 5 K.

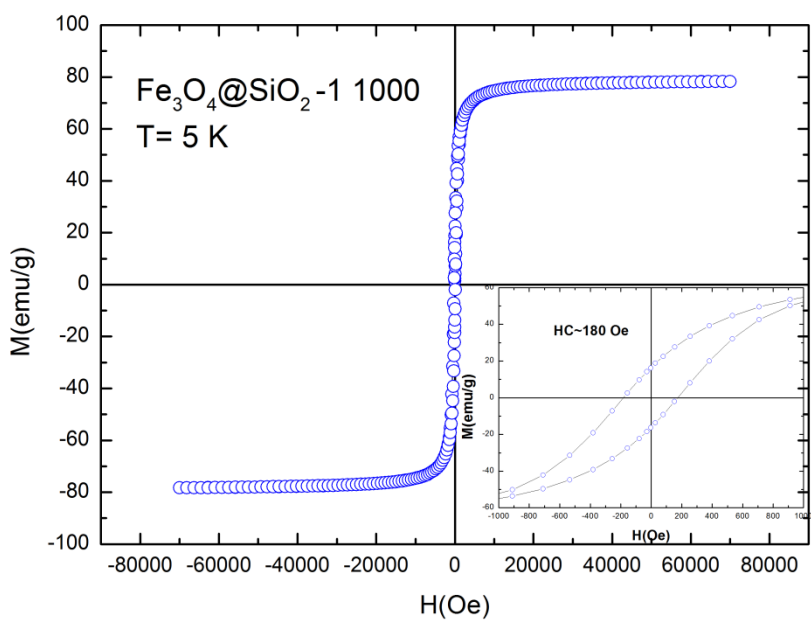
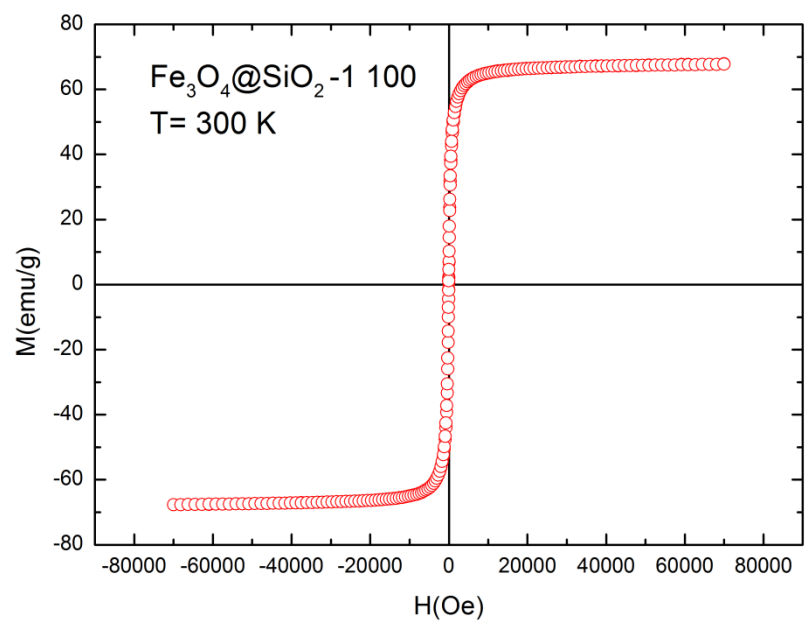


Figura 24. Laço de histerese de curvas M versus H para a amostra NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 1000 em 300 K e 5 K.

Assim, a partir dos dados de magnetização acima, foi possível inferir a existência de uma parcial oxidação da magnetita a maghemita, uma vez que a literatura descreve um M_s para a magnetita de 90-100 emu/g enquanto para a maghemita 60 – 80 emu/g⁶³ ou ainda, a probabilidade de que essa diminuição nos valores de M_s se refira à reação de revestimento no material, uma vez que a reação de condensação também é uma reação de oxidação. O mais importante é que foi demonstrado que não houve prejuízo das propriedades magnéticas em função do revestimento do material com sílica.

4.2. Análise Estrutural, Morfológica e Textural dos Materiais NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2

Foi realizada uma nova síntese de revestimento, aumentando em 3 vezes todas as quantidades em relação à síntese 1. As amostras resultantes desta nova síntese (síntese 2) foram investigadas pela técnica de DRX, mostrando que podem ser indexadas como magnetita (Figura 25) e por FRX/EDX (Tabela 4) e, com exceção da amostra contendo 500 µL de TEOS, as outras se mostraram aproximadamente reproduzíveis na mesma ordem de medida quando comparadas à análise elementar da síntese 1.

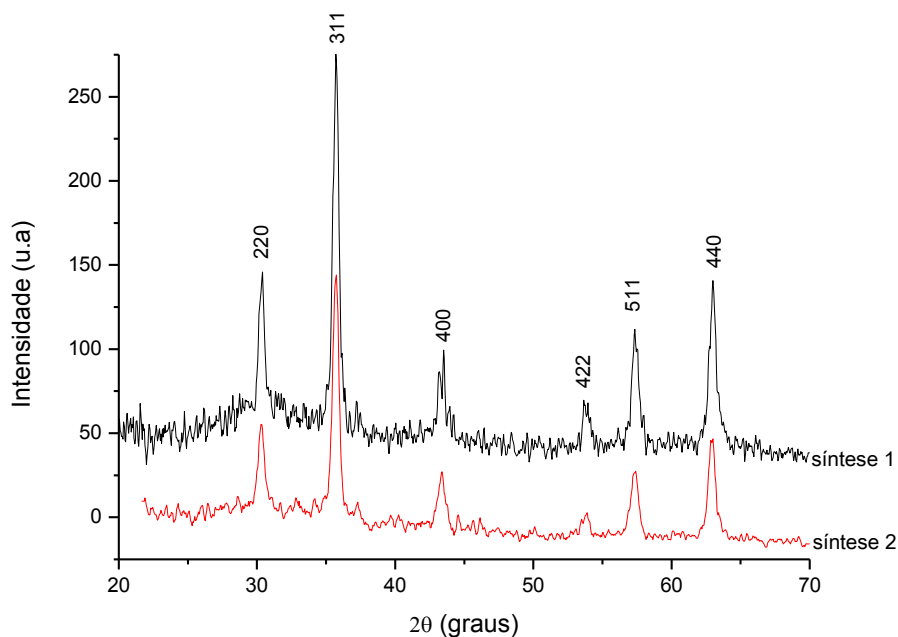
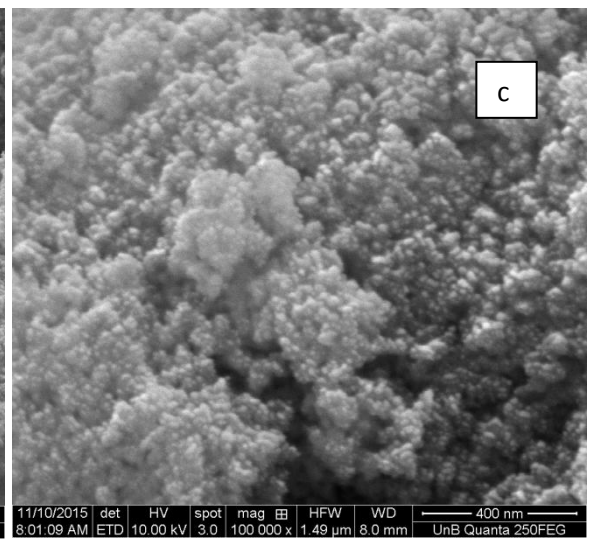
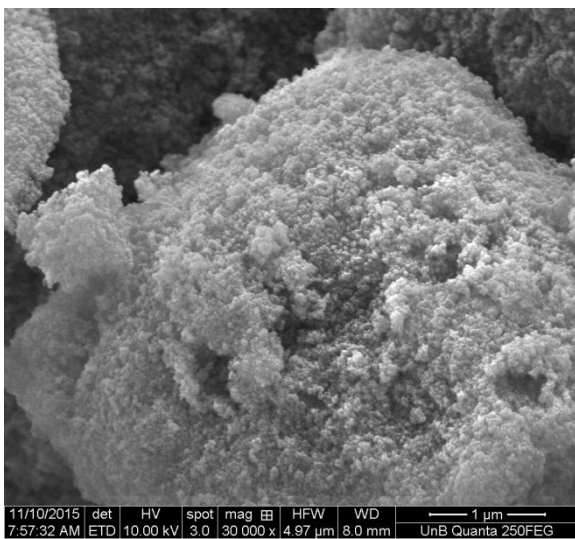
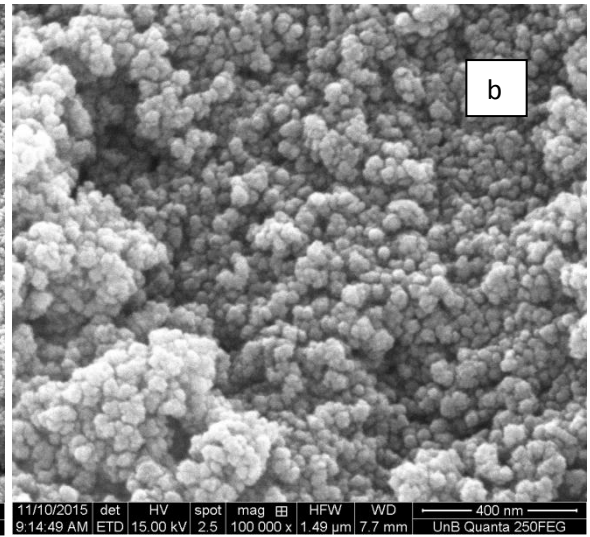
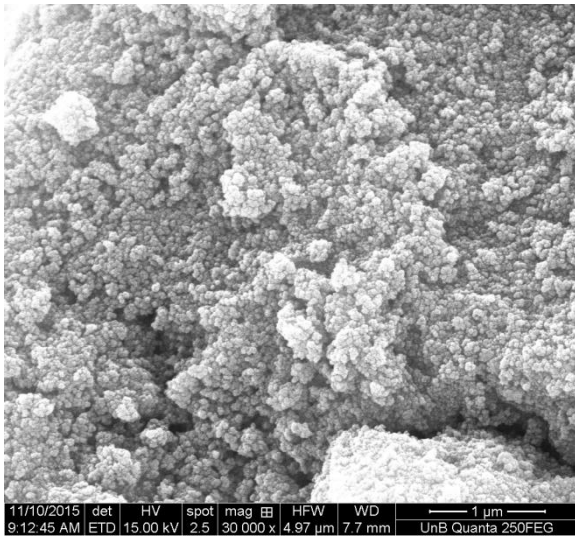
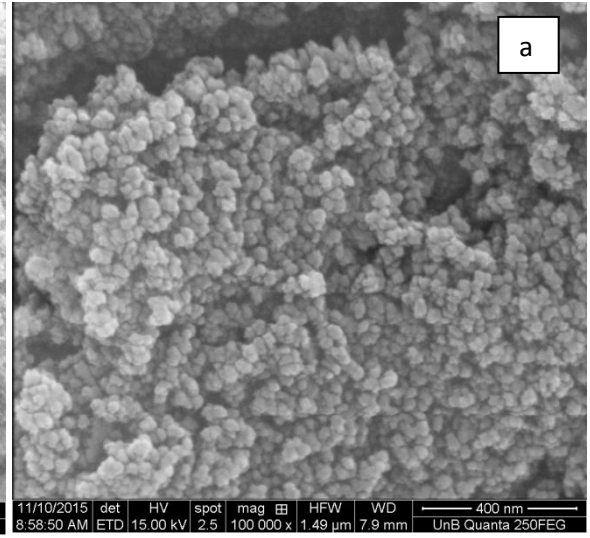
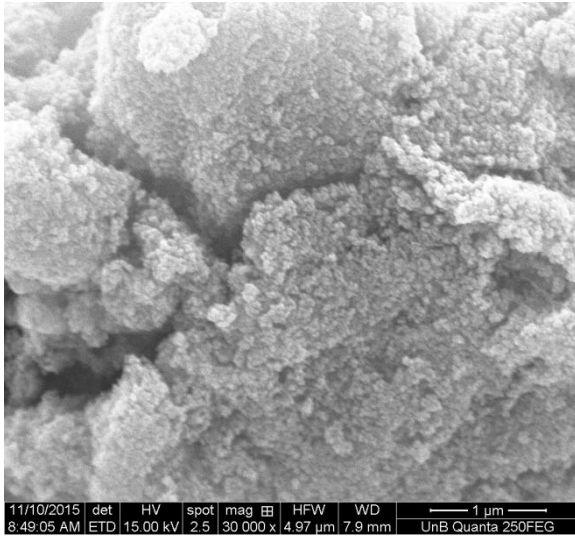


Figura 25. DRX das NPM-Fe₃O₄ para a sínteses 1 e 2.

Tabela 4. Análise elementar por FRX/EDX para avaliação da reprodutibilidade da preparação do material sintetizado.

TEOS (μL)	Síntese 2		Síntese 1	
	Fe_3O_4 (%)	SiO_2 (%)	Fe_3O_4 (%)	SiO_2 (%)
0	99,7	0,3	99,1	0,4
125	97,6	2,4	97,5	2,2
200	95,3	4,7	92,0	7,9
250	88,7	11,3	89,1	10,6
300	88,7	11,3	88,9	10,9
400	84,2	15,8	89,6	10,3
500	76,9	23,1	92,0	7,8
1000	72,2	27,8	78,1	21,8

A partir da Figura 26 abaixo, podem ser visualizadas as imagens das amostras submetidas à análise morfológica, em uma barra de escala de $1\ \mu\text{m}$ e a mesma amostra em uma barra de escala de 400nm . É possível perceber uma homogeneidade no material e um formato praticamente esférico decorrente do método de síntese utilizado.



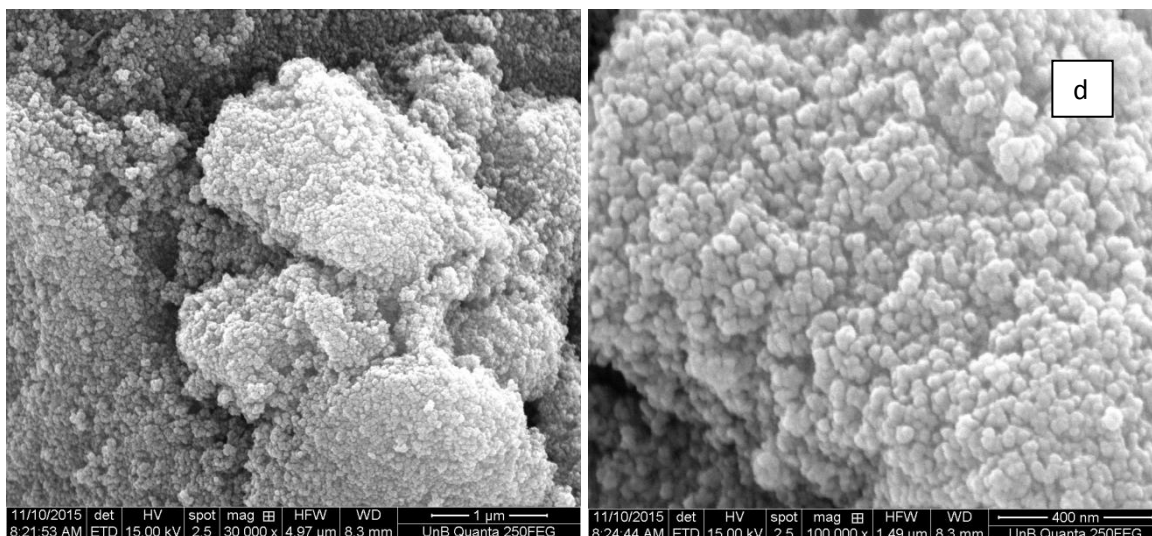


Figura 26. Microscopia Eletrônica de Varredura: a) NPM-Fe₃O₄ b) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 200; c) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 250 d) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 300. Barra de escala = 1 μm e 400 nm.

As amostras também tiveram suas propriedades de superfície e porosidades investigadas e assim, de acordo com os parâmetros utilizados dados pelas Equações 9 e 10, foram obtidos os dados da área BET e consequente área de microporos e área total, do volume de poros e do diâmetro de poros mostrados nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5. Área superficial específica (S_{BET}), área de microporos (A_M), Área total (A_t) da NPM-Fe₃O₄ e das NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2.

Amostra/ teor TEOS (μL)	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	A_M (m ² g ⁻¹)	A_t (m ² g ⁻¹)
0	63,0	1,0	62,0
125	57,0	11,0	46,0
200	57,2	16,0	41,2
250	54,0	7,2	46,8
300	51,7	4,8	46,9
400	48,1	8,2	39,9
500	44,0	5,4	38,6
1000	44,9	10,9	34,0

Tabela 6. Volume médio de poro (V_p) e diâmetro médio de poro (D_p) da NPM-Fe₃O₄ e das NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2.

Amostra/ teor TEOS (μL)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
0	0,29	14,5
125	0,23	14,5
200	0,22	14,0
250	0,22	14,0
300	0,24	14,5
400	0,21	14,1
500	0,19	13,6
1000	0,17	13,9

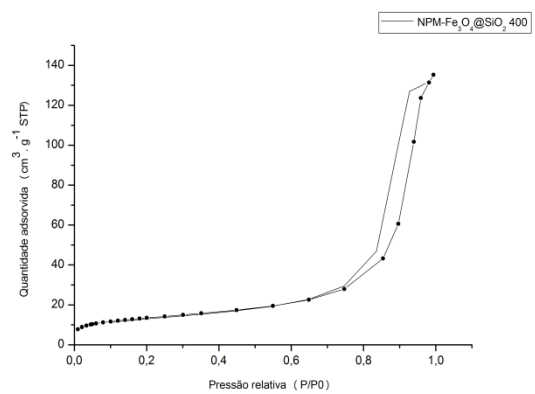
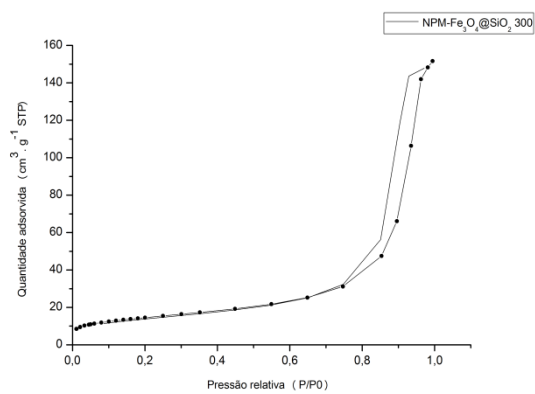
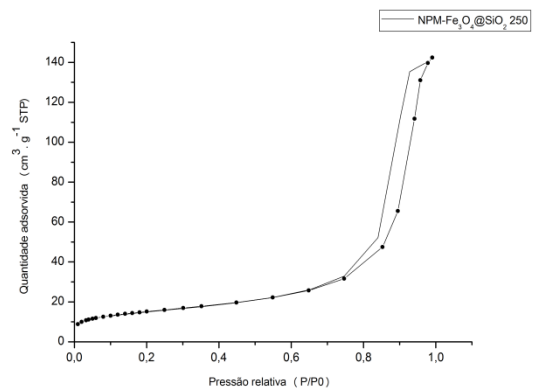
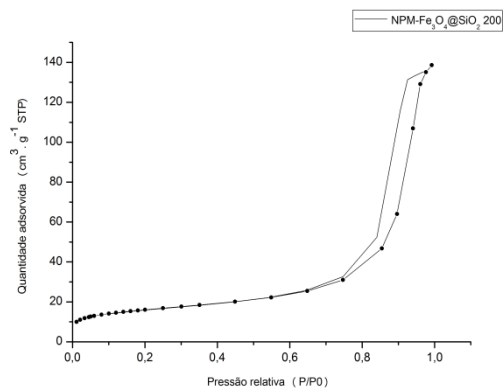
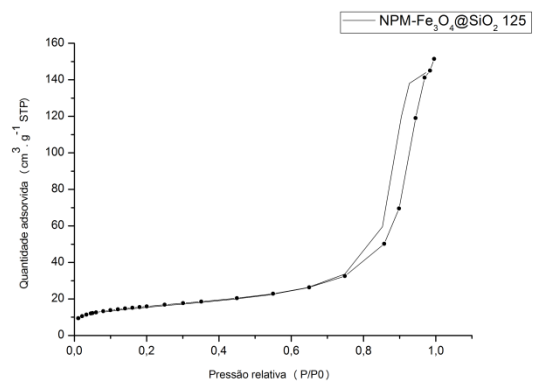
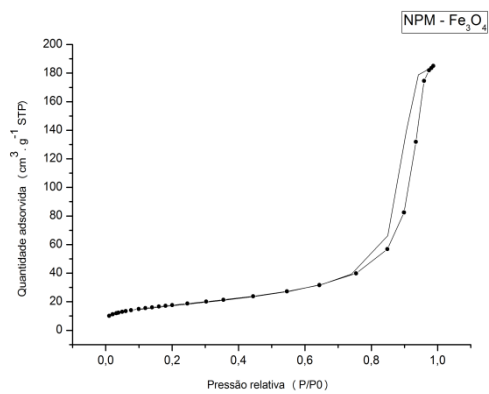
Foi possível verificar que o revestimento com a sílica não modificou a forma e estrutura dos poros do material, pois as isotermas das amostras revestidas mostraram-se muito semelhantes à amostra da NPM-Fe₃O₄ sem revestimento, conforme pode ser visto na Figura 27. O formato da isoterma é consequência do tipo de porosidade do sólido e a histerese, fenômeno que é consequência da diferença no mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido no interior dos poros, explicado satisfatoriamente pela teoria da condensação capilar. Esta teoria está usualmente associada com a condensação capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas, trazendo consigo informações importantes sobre a geometria dos poros.⁸⁰

Com relação aos dados de volume e diâmetro de poros, observou-se que ocorreu uma diminuição gradativa da ordem de 20% da sua capacidade de adsorção de nitrogênio, enquanto o diâmetro manteve-se praticamente constante, resultando apenas em um material com menor volume de poros.

A IUPAC classifica as isotermas em 6 tipos e propõe 4 tipos básicos de histerese^{80,81}; a isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns. Pode-se perceber que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção.^{82,83}

Assim, os materiais sintetizados apresentaram isotermas do tipo IV, embora não exiba uma forte proeminência na região em que a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente, conforme indicado nas ilustrações da Figura 28, indicando poros largos e rasos.⁸²

Ainda de acordo com a IUPAC, é possível classificar a histerese como do tipo H1, característico de materiais mesoporosos e representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme, caracterizando-se como partículas esféricas de tamanho uniforme com modelo de poro cilíndrico aberto nas extremidades.⁸⁴



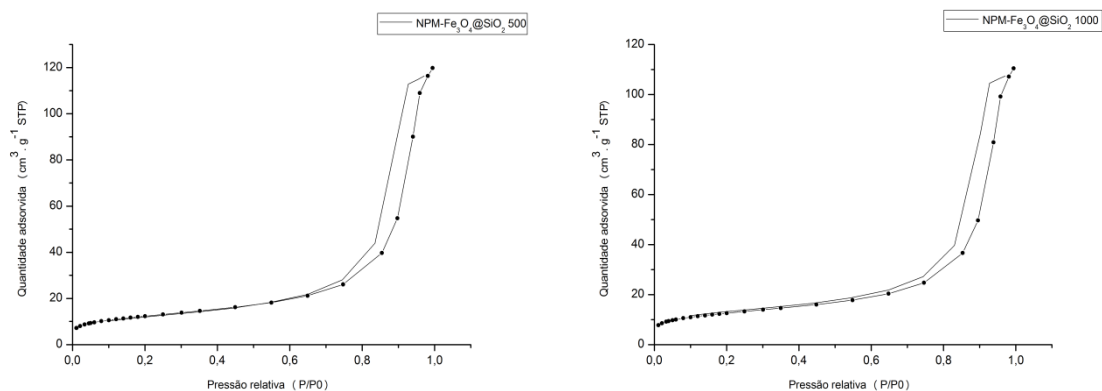


Figura 27. Isotermas de adsorção/dessorção dos materiais sintetizados.

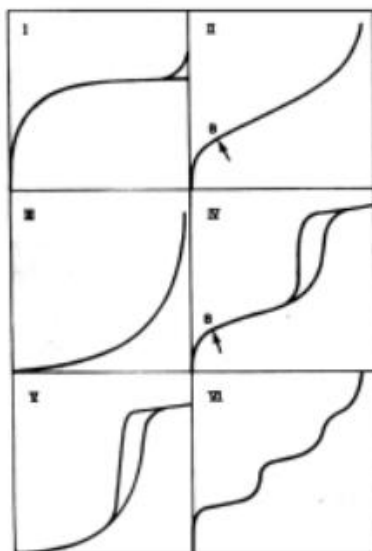


Figura 28. Isotermas do tipo I ao VI, conforme classificação IUPAC.^{28,82}

4.3. Análise da acidez dos materiais NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2

Foi realizada uma análise preliminar para determinar a natureza dos sítios ácidos utilizando piridina como molécula sonda, usando FT-IR. A partir da Figura 28 foi possível observar algumas bandas na região entre 1800 - 1300 cm⁻¹ referentes à piridina adsorvida em sítios ácidos.

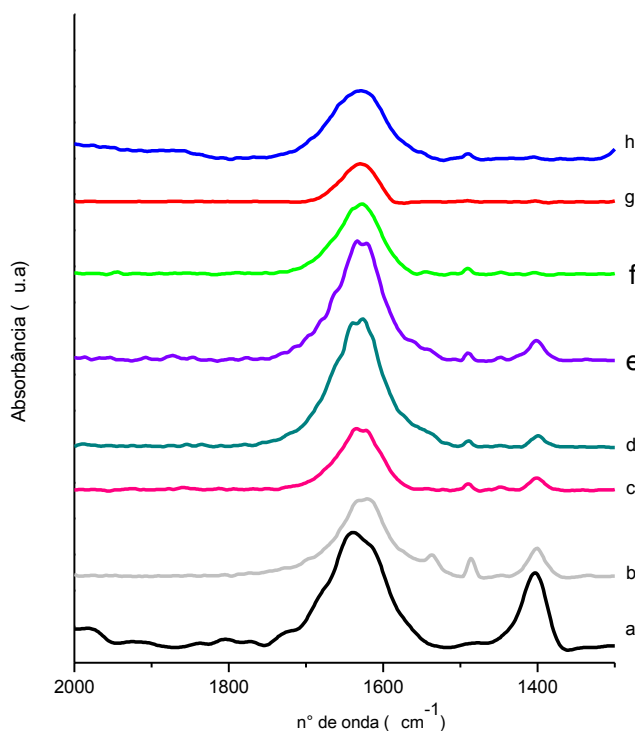


Figura 29. Espectros de FT-IR na região 2000-1300 cm⁻¹: (a) NPM-Fe₃O₄ puro; e com piridina adsorvida: (b) NPM-Fe₃O₄; (c) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 125; (d) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 200; (e) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 250; (f) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 400; (g) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 500; (h) NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2 1000 µL.

Comparando-se o espectro da NPM-Fe₃O₄ puro (a) com aquela adsorvida com piridina (b) observa-se a presença de uma banda em aproximadamente 1537 cm⁻¹, podendo ser indexada como deformação N-H⁺ da presença de íons

piridínio, demonstrando a presença de sítios de Brønsted⁸⁵ (característico na região entre 1540 -1640 cm^{-1}) na superfície da magnetita. Para as amostras recobertas com SiO_2 , não foi observada tal banda. Assim, é possível inferir que existe um recobrimento efetivo no material a medida que aumenta o teor de sílica, de modo que os sítios de Brønsted não puderam mais ser detectados utilizando a técnica empregada.

Para todas as amostras com piridina adsorvida existe uma banda em aproximadamente 1490 cm^{-1} referente à piridina coordenada a sítios de Lewis⁸⁶ (característico na região entre 1450 – 1620 cm^{-1}). As bandas nessa região vão ficando menos intensas à medida que uma maior quantidade de sílica é recoberta na NPM, evidenciando uma reação quase que total destes sítios ácidos do material com a piridina. É provável que estes sítios de Lewis estejam associados a íons de ferro insaturados coordenativamente na superfície da magnetita. Estes íons de ferro não foram totalmente cobertos pela sílica e vão reagindo gradativamente, à medida que a espessura do recobrimento aumenta. Esta inferência é também baseada no fato da sílica apresentar apenas sítios de ligação de hidrogênio em sua superfície.⁸⁷

A banda em aproximadamente 1400 cm^{-1} , para todas as amostras, pode estar relacionada a impurezas oriundas do método de preparação e consequente adsorção de compostos; para este caso específico, existe a probabilidade de que essas bandas se refiram à deformação N-O (característico na região de 1400 cm^{-1} de nitratos acoplados a óxido de ferro) em decorrência do material ter sido sintetizado na presença de hidróxido de amônio e não ter sido tratado em temperatura maior que 200 °C.⁶³

A banda em aproximadamente 1630 cm^{-1} pode estar relacionada à vibração de deformação das moléculas de água fisicamente adsorvida ao material e/ou sítios de Brønsted, sendo, portanto, não conclusiva no que se refere à natureza de sítios ácidos.

4.3. Efeito do álcool na síntese dos materiais NPM-Fe₃O₄@SiO₂-2

Foi realizada uma nova síntese de revestimento contendo três vezes as quantidades em relação à síntese 1, reduzindo em 50% a quantidade de álcool em relação à síntese 2, com o objetivo de avaliar o efeito do álcool no processo.

A análise elementar, Tabela 7, mostrou que houve uma maior quantidade de sílica agregada ao material quando comparado à primeira síntese, e um aumento aproximadamente linear no que se refere ao teor de TEOS durante o revestimento na presente síntese.

Tabela 7. Quantidade de sílica agregada ao material – efeito do álcool na síntese de revestimento.

TEOS (μL)	125	200	250	300	400	500	1000
Fe ₃ O ₄ (%)	84,7	80,8	77,6	78,6	78,9	78,4	76,1
SiO ₂ (%)	15,17	19,0	22,3	21,2	20,8	21,4	23,8

Foi efetuada uma avaliação preliminar das análises texturais e observou-se uma diminuição gradativa da área específica à medida que a sílica é agregada ao material, como pode ser visto por meio da Tabela 8, havendo uma queda do volume de poro da ordem de 10%, enquanto o diâmetro de poro continua praticamente constante, Tabela 9. Conforme discutido anteriormente, as isotermas (Figura 30) podem ser indexadas como do tipo IV e histerese do tipo H1, segundo descrição IUPAC, característico de materiais mesoporosos e

representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme.⁸⁴

Tabela 8. Área superficial específica (S_{BET}), área de microporos (A_M), Área total (A_t) da NPM- Fe_3O_4 e das NPM- $Fe_3O_4@SiO_2-3$.

Amostra/teor TEOS (μL)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	A_M ($m^2 g^{-1}$)	A_t ($m^2 g^{-1}$)
125	73,7	28,6	45,1
250	69,7	29,0	40,7
500	54,7	12,7	42,0

Tabela 9. Volume de poro (V_P) e diâmetro de poro (D_P) da NPM- Fe_3O_4 e das NPM- $Fe_3O_4@SiO_2-3$.

Amostra TEOS (μL)	V_P ($cm^3 g^{-1}$)	D_P (nm)
125	0,24	14,7
250	0,21	14,1
500	0,21	14,0

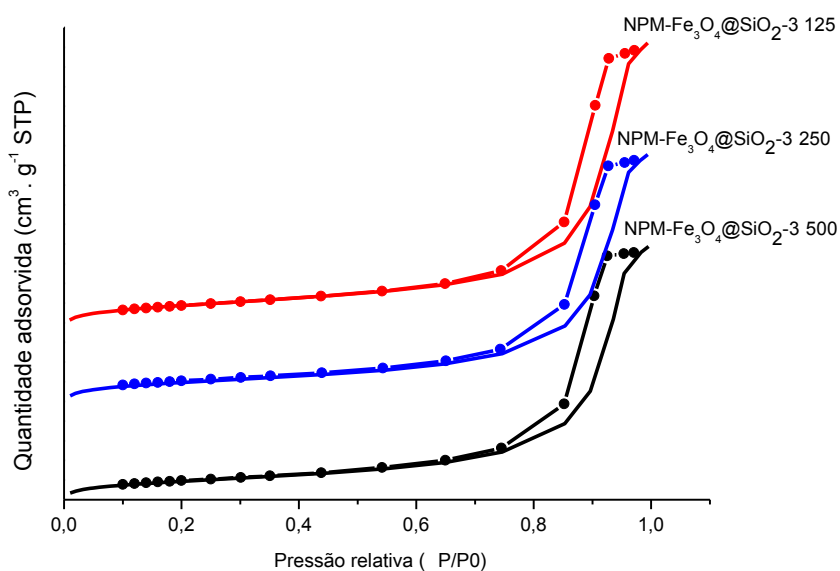


Figura 30. Isotermas de adsorção/dessorção para as amostras revestidas com sílica utilizando menor quantidade de álcool.

Conclusões

5. CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho mostraram que as NPM-Fe₃O₄ se apresentaram com características estruturais e magnéticas da magnetita, podendo ser indexada como tal. O processo sintético foi bastante reproduzível, inclusive quando sintetizado em quantidades de pelo menos três vezes em relação a síntese original (síntese 1). Dados de termogravimetria (TG/DTG) mostraram que até 600 °C o material ainda se mantém estável, havendo apenas perda de água e reações de desidroxilação.

Partindo da necessidade de revestimento do material para expor ao meio reacional, foi possível detectar por DRX que a estrutura ainda se manteve cristalina com uma leve diminuição das intensidades dos picos, podendo inferir que a estrutura não foi alterada durante o revestimento da mesma por sílica com o emprego de TEOS em meio básico e alcóolico. Foi ainda possível perceber que a mesma pode ser revestida de maneira controlada por um método simples e acessível.

As imagens de microscopias demonstraram que o material tem um formato esférico para as NPM-Fe₃O₄ mesmo após serem revestidas com sílica, sendo o formato dependente da utilização dos precursores de Fe(III) e Fe(II) aliados à utilização de hidróxido de amônio concentrado como base durante a síntese do material, de acordo com a literatura.

Os espectros de FT-IR para as NPM-Fe₃O₄@SiO₂ apresentaram bandas em 600 cm⁻¹ referente ao estiramento da ligação Fe-O na estrutura da ferrita; bandas na faixa entre 1000 e 1100 cm⁻¹, as quais se intensificaram com o aumento do teor de sílica conforme o revestimento, referentes às vibrações das

ligações Si-O. Foi possível ainda perceber um deslocamento desta banda referente à ligação Si-O para menores números de onda indicando que o aumento da massa reduzida dos átomos, ou seja, o acoplamento da sílica à superfície da magnetita fez com que a força das ligações diminuísse. Sendo assim, a presença dos grupos silanóis na superfície da NPM-Fe₃O₄ tem um duplo efeito, tanto de revestimento quanto de funcionalização, servindo como alicerce para posterior inserção de sistemas catalíticos ativos.

As propriedades magnéticas das amostras foram obtidas aplicando-se um campo magnético H nas temperaturas de 5K e a 300 K. As curvas de magnetização (M) versus campo aplicado (H) das nanopartículas mostraram que todas as amostras atingiram a saturação magnética. Os valores de M_s foram 82,27 emu/g e 78,51 emu/g a 5 K para a amostra sem revestimento e para a amostra NPM-Fe₃O₄@SiO₂-1 125 (revestida com 2,2% de sílica conforme dados obtidos a partir da técnica de fluorescência de raios X), respectivamente, evidenciando a existência de uma pequena queda de M_s quando o material é revestido, não afetando o objetivo de preparar um suporte que seja facilmente isolado do meio reacional, através de um emprego magnético. Ainda se observou comportamento ferrimagnético para todas as amostras quando submetidas a um campo magnético variando de -5000 a 5000 Oe a 5 K e comportamento superparamagnético para as mesmas amostras submetidas ao mesmo campo, porém a 300 K, demonstrando que a energia térmica superou a energia de barreira KV, possibilitando que o sentido do momento magnético oscile continuamente de um estado de equilíbrio para outro.

Os dados obtidos de área superficial específica pelo método BET, bem como o formato da isoterma, classificaram o material como possuidor de mesoporos com isoterma do tipo IV e histerese do tipo H1, caracterizando-se como partículas esféricas de tamanho uniforme com modelo de poro cilíndrico aberto nas extremidades. Os dados de volume e diâmetro médio de poros pelo método BJH demonstraram que com o aumento do teor de sílica houve uma leve redução da capacidade de adsorção de nitrogênio, enquanto os diâmetros médios mantiveram-se praticamente constantes. Com a redução de álcool em 50% durante a síntese de revestimento, observou-se uma maior quantidade de sílica agregada ao meio, no entanto não foram observadas mudanças drásticas nos dados de análise textural; a área específica, volumes e diâmetros médios de poro tiveram o mesmo comportamento quando comparado às amostras da síntese 2.

Pela caracterização ácida por adsorção/dessorção de piridina foi possível inferir que existe um recobrimento efetivo no material à medida que a sílica foi inserida, de modo que os sítios de Brønsted não puderam mais serem detectados por esta técnica. Além disso, foram detectadas bandas em aproximadamente 1490 cm^{-1} referente à piridina coordenada a sítios de Lewis, as quais se tornaram menos intensas à medida que uma maior quantidade de sílica é recoberta na NPM, evidenciando uma parcial neutralização dos sítios ácidos do material. Estes sítios de Lewis provavelmente estão associados a presença de íons de Fe coordenativamente insaturados na superfície.

Sendo assim, as NPM-Fe₃O₄@SiO₂ se mostraram um material promissor para futuras funcionalizações e incorporações de fases ativas para atuar como

catalisador exercendo além da sua função química, a função física de separação do meio reacional através do emprego de campo magnético.

6. REFERÊNCIAS

1. Deng, Y.; Qi, D.; Deng, C.; Zhang, X.; Zhao, D.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130(1), 28–29.
2. Misono, M.; *Catal. Today.* **2009**, 144, 285–291.
3. Kozhevnikov, I.V.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 305, 104–111.
4. Izumi, Y.; *Catal. Today.* **1997**, 33, 371–409.
5. Rafiee, E.; Eavani, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 373, 30–37.
6. Haber, J.; Pamin, K.; Matachowski, L.; Napruszewska, B.; Połtowicz, J.; *J. Catal.* **2002**, 207, 296–306.
7. Guimaraes, I. R.; Oliveira, L. C. A.; Queiroz, P. F.; Ramalho, T. C.; Pereira, M.; Fabris, J. D.; Ardisson, J. D.; *Appl. Catal. A.* **2008**, 347, 89.
8. Nussbaum, A.; *Comportamento Eletrônico e Magnético dos Materiais*, EdUSP, São Paulo, 1971.
9. Oliveira, L. C. A.; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; *Quim. Nova.* **2013**, 36 (1), 123-130.
10. Navarro, R. M.; Pena, M. A.; Fierro, J. L. G.; *Methane Oxidation on Metal Oxides*. Em FIERRO, J. L. G.; *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press Inc., Boca Raton, 2006.
11. Cullity, B. D.; Graham, C. D.; *Introduction to Magnetic Materials*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2009.
12. Andrade, A. L.; *Cerâmica.* **2009**, 55, 420-424.
13. Silva, F. C.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil 2011.
14. Tavakoli, A.; Sohrabi, M.; Kargari, A. ; *Chem. Pap.* **2007**, 61.

15. Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. ;*Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2064.
16. Gupta, A. K.; Gupta, M. ;*Biomaterials*, **2005**, *26*, 3995.
17. Courty, P.; Marcilly, C.; A scientific approach to the preparation of bulk mixed oxide catalysts – Preparation of Catalysts III, Elsevier Science Publishers B. V.; Amsterdam, 1983, 16, 486.
18. Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R; *Fundamentos de Química Analítica*; Thomson, São Paulo, 2006, 300.
19. Ferreira, R. V., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2009.
20. Wang, J. P.; Proc. IEEE, **2008**, *96*, 1847
21. Guo, B. Q.; Teng, X.; Yang, H.; *Adv. Mater.*; **2004**, *16*, 1337.
22. Slavov, L.; Abrashev, M. V.; Merodiiska, T.; Gelev, Ch.; Vandenberghe, R. E.; Markova-Deneva, I.; Nedkov, I.; *J. Magn. Magn. Mater.*; **2010**, *322*, 1904.
23. Jiang, J-S.; Gan, Z-F.; Yang, Y.; Du, B.; Qian, M.; Zhang, P.; *J Nanopart. Res.*; **2009**, *11*, 1321.
24. Corr, S. A.; Byrne, J.; Tekoriute, R.; Meledandri, C. J.; Brougham, D. F.; Lynch, M.; Kerskens, C.; O'Dwyer, L.; Gun'ko, Y. K.; *J. Am. Chem. Soc.*; **2008**, *130*, 4214.
25. Corr, S. A.; Gun'ko, Y. K.; Tekoriute, R.; Meledandri, C. J.; Brougham, D. F.; *J. Phys. Chem. Lett. C*; **2008**, *112*, 13324.
26. Drummond, A. L.; *Tese de Doutorado*. Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, 2012.

27. Kita, E.; Hashimoto, S.; Kayano, T.; Minagawa, M.; Yanagihara, H.; Kishimoto, M.; Yamada, K.; Oda, T.; Ohkohchi, N.; Takagi, T.; Kanamori, T.; Ikehata, Y.; Nagano, I.; *J. Appl. Phys.*; **2010**,107, 321.
28. Balivada, S.; Rachakatla, R. S.; Wang, H.; Samarakoon, T. N.; Dani, R. K.; Pyle, M.; Kroh, F. O.; Walker, B.; Leaym, X.; Koper, O. B.; Tamura, M.; Chikan, V.; Bossmann, S. H.; Troyer, D. L.; *BMC Cancer*; **2010**, 10, 119.
29. Tong, M.; Shan, C.; Ma, Z.; Ni, J.; *Water Research*, **2015**, 69, 252-260.
30. Lima, S. B.; Borges, S. M. S.; Rangel, M. do C.; Marchetti, S. G. ;*J. Braz. Chem. Soc.* **2013**, 24, 344.
31. Araújo, A. C. V.; *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Brasil, 2011.
32. Zhang, S.; Niu, H.; Hu, Z.; Cai, Y.; Shi, Y. ;*J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 4757.
33. Harris, D. C.; *Análise Química Quantitativa*, 6ª ed., LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002.
34. Van Ewijk, G. A.; Vroege, G. J.; Philipse, A. P. ;*J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 201, 31.
35. Jolivet, J. P.; Chanéac, C.; Prené, P.; Vayssières, L.; Tronc, E. ;*Le J. Phys. IV* **1997**, 07, C1.
36. G.M. Chow, K.E. Gonsalves, in: M.R. Zachariah, R.D. Shull, B.K. McMillin, P. Biswas. *Nanotechnology: Molecularly Designed Materials*, ACS Symposium Series, 622, ACS, Washington, DC, 1996, p. 42.
37. Vestal, C. R.; Zhang, Z. J. ;*Nano Lett.* **2003**, 3, 1739.
38. Ohmori, M.; Matijević, E. ;*J. Colloid Interface Sci.* **1992**, 150, 594.

39. Philipse, A. P.; van Bruggen, M. P. B.; Pathmamanoharan, C. ;Langmuir **1994**, 10, 92.
40. Lu, Y.; Yin, Y.; Mayers, B. T.; Xia, Y. ;Nano Lett. **2002**, 2, 183.
41. Wang, H.; Nakamura, H.; Yao, K.; Maeda, H.; Abe, E. ;Chem. Lett. **2001**, 1168.
42. Klotz, M.; Ayrat, A.; Guizard, C.; Ménager, C.; Cabuil, V. ;J. Colloid Interface Sci. **1999**, 220, 357.
43. Zhang, L.; Papaefthymiou, G. C.; Ziolo, R. F.; Ying, J. Y. ;Nanostructured Mater. **1997**, 9, 185.
44. Bruce, I. J.; Taylor, J.; Todd, M.; Davies, M. J.; Borioni, E.; Sangregorio, C.; Sen, T. ;J. Magn. Magn. Mater. **2004**, 284, 145.
45. Solinas, S.; Piccaluga, G.; Morales, M. .; Serna, C. . ;Acta Mater. **2001**, 49, 2805.
46. Braga, A. N. S.; Duarte-Neto, J. F.; Menezes, R. R.; Lira, H. L.; Neves, G. A.; *REMAP*. **2014**, 2(9) 60-73.
47. Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H.; *Quim. Nova*, **1995**, 18, 171-180.
48. Kakihana, M. *Journal of sol-gel science and technology*, **1996**, 6, 7-55.
49. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
50. Lima, P. T.; Bertran, C. A.; *Quim. Nova*, 1998, 21.
51. Dislich, H.; *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1985**, 73, 599-612.
52. Morais, E. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, São Carlos - SP, Brasil, 2002.

53. Diniz, L. B.; Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, Brasil, 2011.
54. Zaki, M. I.; Hasan, M. A.; Al-Sagheer, F. A.; Pasupulety, L. ; *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2001**, 190, 261.
55. Boehm, H.P.; Knozinger, H.; *Catal. Sci. and Technol.* **1983**, 4, 40-189.
56. Peri, J.B.; Anderson, J.R.; Boudart, M.; *Catal. Sci. and Technol.* **1984**, 5, 171–220.
57. Davydov, A.A.; Rochester, C.H.; *Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on the Surface of Transition Metal Oxides*, Wiley, Chichester, 1984.
58. Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
59. Zaki, M.I. ; Knozinger, H.; Doraswamy, A.; Mashelkar, M.; Ratnasamy, P.; *Proceedings of Second International Conference on Chemical Reaction Engineering*, Wiley-Eastern, vol. 1, New Delhi, 1987.
60. Crépeau, G.; Montouillout, V.; Vimont, A.; Mariey, L.; Cseri, T.; Maugé, F.; *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 15172.
61. Moreno, E. L.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2002.
62. Moreno, E. L.; Rajagopal, K. ; *Quim. Nova* **2009**, 32, 538.
63. Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York, 1996.
64. Shriver, D.; Atkins, P.; *Química Inorgânica*, 4th ed., Bookman, Porto Alegre, 2008.
65. Silva, M. F.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2013.

66. Ribeiro, G. A. P.; *RBEF*. **2000**, 22(3), 299-305.
67. Rezende, S. M.; *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, EdUFPE, Recife, 1996.
68. Macedo, G. L.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2012.
69. Allia, P.; Coisson, M.; Knobel, M.; Tiberto, P.; Vinai, F.; *Phys. Rev. B*. **1999**, 60, 12207.
70. Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. J. *Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62.
71. Amgarten, D. R.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil, 2006.
72. Gregg, S.J.; Sing, K.S.W.; *Adsorption, Surface area and Porosity*, 2nd ed., Academic Press, London, **1982**.
73. Berthod, A.; *J. Chromatogr.* **1991**, 549, 1-28.
74. Drummond, A. L.; Feitoza, N. C.; Duarte, G. C.; Sales, M. J. A.; Silva, L. P.; Chaker, J. A.; Bakuzis, A. F.; Sousa, M. H.; *Nano Sci. Nano Technol.* **2012**, 12 (10), 8061-8066.
75. Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R.; *Introdução à Espectroscopia*, 4^a ed., Cengage Learning, Brasil, **2015**.
76. Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A.G.; Nalbadian, L.; Evmeridis, N.P.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2001**, 47, 369-388.
77. Liu, X. Q.; Ma, Z. Y.; Xing, J. M.; Liu, H. Z.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2004**, 270, 1-6.
78. Musić, S.; Maljković, M.; Czakó-Nagy, I.; *Mater. Lett.* **1997**, 31, 43-48.
79. Sugimoto, T.; Wang, Y.; *J. Coll. Int. Sci.* **1998**, 207(1), 137-149.

80. Gomes, W. A. J.; *Tese de Doutorado*. Universidade Federal da Bahia, Salvador, Brasil, 2008.
81. Teixeira, V. G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A. S.; *Quim. Nova*. **2001**, 24 (6), 808-818.
82. Coutinho, F.M.B.; Gomes, A. S.; Teixeira, V. G.; *Quim. Nova*, **2001**, 6 (24), 808-818.
83. Webb, P. A.; Orr, C.; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instruments Corp.; Norcross, 1997.
84. Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thomes, M.; *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Science Business Media LLC, Florida, 2003.
85. Parry, E.P.; *J. Catal.* **1963**, 2, 371.
86. Santos, J. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasil, 2008.
87. Chronister, C.W.; Drago, R.S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4793–4798.