



Caracterização de nanopartículas magnéticas para remediação ambiental

Nulliany C. S. Silva¹, Minos M. Adão Neto¹, Gabriela C. Silva², Isabel C.S. Dinlória³

Resumo

Nanotecnologia é uma área multidisciplinar e cujo pleno conhecimento vem se demonstrando fundamental para o desenvolvimento de novos materiais e aplicações. É considerável citar que o tamanho do material tem relevância, uma vez que ao diminuí-lo, novas propriedades são observadas, propriedades essas que podem se demonstrar úteis. A água descontaminada é essencial para a saúde humana e também é matéria-prima essencial em uma variedade de indústrias incluindo eletrônica, produtos farmacêuticos e alimentos. Uma das principais promessas da nanotecnologia e que será o principal foco desse trabalho será a sua utilização para remediação ambiental. Seu uso tem se tornado uma ferramenta importante em atividades de saneamento, como também de controle e monitoramento da água. No presente trabalho, foi sintetizada a magnetita, com uma rota alternativa e através de medidas de difração de raio X (DRX) e magnetização, através das curvas de histerese, verificou-se qual amostra é a mais adequada para a aplicação no tratamento de águas residuais.

Palavras-chaves: nanotecnologia, magnetismo, superparamagnetismo, magnetita, magnetita, DRX.

Characterization of magnetic nanoparticles for environmental remediation.

Nanotechnology is a multidisciplinary area and whose full knowledge is proving to be fundamental for the development of new materials and applications. It is significant to mention that the size of the material has relevance, since when diminishing it, new properties are observed, properties that can prove useful. Decontaminated water is essential for human health and is also essential raw material in a variety of industries including electronics, pharmaceuticals and food. One of the main promises of nanotechnology and that will be the main focus of this work will be its use for environmental remediation. Its use has become an important tool in sanitation activities, as well as water control and monitoring. In the present work, the magnetite was synthesized with an alternative route and through measurements of X-ray diffraction (XRD) and magnetization through the hysteresis curves, it was verified which sample is the most suitable for the application in water treatment.

Key-words: nanotechnology, magnetism, superparamagnetism, magnetite, magnetite, XRD.

¹ Universidade Federal do Amazonas – (UFAM) Manaus - AM - Brasil

² Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET) Belo Horizonte — MG — Brasil

³ Fundação Centro de Análise, Pesquisa e Inovação Tecnológica - (FUCAPI) Manaus - AM – Brasil

1 Introdução

A água descontaminada é vital para a saúde humana. Também é matéria-prima essencial em uma variedade de indústrias estratégicas incluindo eletrônica, produtos farmacêuticos, alimento, dentre outros. Segundo o Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2018), o planeta vem enfrentando desafios: de um lado está a crescente demanda por qualidade e quantidade de água limpa; de outro está a

carência cada vez maior de fontes disponíveis de água doce.

Aliado a este cenário, as leis ambientais têm estimulado o desenvolvimento de materiais e métodos para o tratamento de água. Com esse propósito, um compósito nanométrico foi produzido para ser utilizado em meio aquoso (SILVA, 2012). Um esquema do funcionamento nas nanopartículas pode ser observado na Figura 1

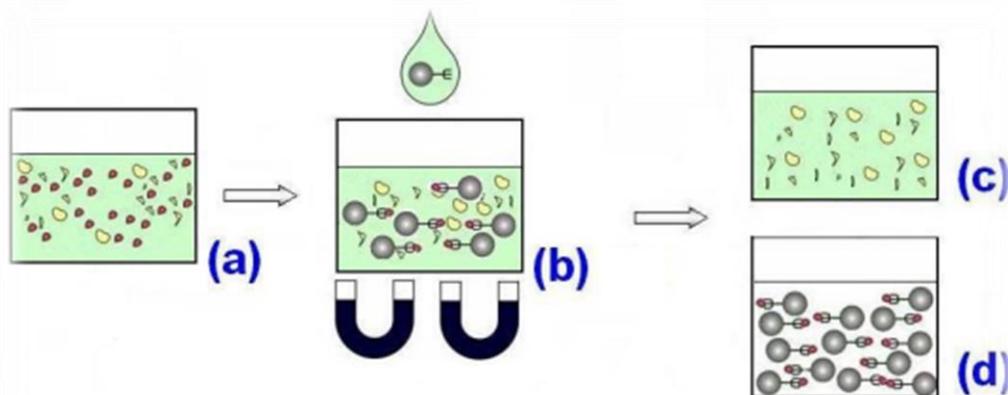


Figura 1 – Esquema da ação de nanopartículas magnéticas na remoção de metais pesados em meio aquoso. Adaptado de Camilo (2006).

O processo de descontaminação segue os seguintes passos:

- (a) Solução contaminada com metais pesados;
- (b) O mecanismo tem início quando as nanopartículas magnéticas são introduzidas na solução contendo metais pesados, que deverão ser removidos da solução.
- (c) Em seguida, ocorre a separação das partículas magnéticas utilizando um ímã, ou seja, quando um campo magnético externo é aplicado.

As partículas superparamagnéticas que contêm íons metálicos adsorvidos na sua superfície podem ser imobilizadas e armazenadas como rejeito, ou podem ser reutilizadas após a remoção de íons metálicos da sua superfície.

Materiais podem ser utilizados para a fabricação desses nanocompósitos, dentre eles, pode-se destacar o uso de magnetita (Fe_3O_4), já que estas podem ser produzidas

com baixo custo e com disponibilidade no mercado, além de não apresentar substâncias tóxicas em sua composição. Segundo Rodrigues (2014), entretanto, é incomum encontrar nanopartículas magnéticas completamente formadas por magnetitas. Dependendo do objetivo da aplicação, é normal haver mistura com outro material de forma que novas características sejam geradas, mas de forma que a particularidade magnética seja mantida. Se o objetivo for aplicá-la no meio ambiente, as nanopartículas podem ser compostas por magnetita e óxido de manganês, já que esta substância material consegue facilmente se atrair e se ligar com diversos poluentes.

2 Referencial Teórico

2.1 Nanotecnologia

Em 1959, o físico Richard Feynman em sua palestra intitulada “Há mais espaços lá embaixo” (FEYNMAN, 1960), sugeriu a manipulação dos átomos como forma de construir novos materiais. Esta palestra é considerada o ponto inicial da nanociência.

A nanotecnologia está ligada à manipulação da matéria em escala manométrica, nessa escala, os átomos revelam novas características, podendo apresentar tolerância à temperaturas, cores, reatividade química, condutividade elétrica, propriedades ópticas (N. A. de Souza, 2013).

2.2 Magnetismo - Domínios Magnéticos

Todo material apresenta características próprias quando submetido a um campo

magnético externo, logo, o magnetismo é uma característica intrínseca de todos os átomos.

As propriedades magnéticas dos materiais têm sua origem na estrutura eletrônica dos átomos. Do ponto de vista clássico, são de dois tipos os movimentos, associados ao elétron que podem explicar a origem dos momentos magnéticos: o momento angular orbital do elétron, e o momento angular do “spin” (Figura 2).

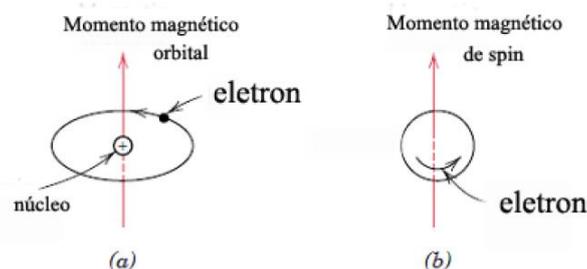


Figura 2 - (a) Momento angular orbital do elétron; (b) Momento angular do spin. Fonte: Cornell e Schwertmann (2003).

Os materiais podem ter momentos de dipolo magnéticos intrínsecos ou podem ter momentos de dipolos magnéticos induzidos pela aplicação de um campo de indução magnética externo. Na presença de um campo de indução magnética, os dipolos magnéticos elementares, tanto permanentes quanto induzidos, reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o campo original. Os momentos de dipolo magnético, que podem ser considerados como correntes microscópicas (por exemplo, nos átomos), são fontes de indução magnética \mathbf{B} exatamente como as correntes macroscópicas (por exemplo, no enrolamento de um eletroímã). Podemos escrever na verdade

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (1)$$

Onde \mathbf{M} , denominada magnetização, é a densidade volumétrica de momento de dipolo magnéticos e \mathbf{H} que desempenha o papel no magnetismo análogo ao deslocamento elétrico na eletricidade, também pode ser escrito como $\mathbf{H} = (\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{M}) / \mu_0$, já que este provém somente de cargas livres e não de cargas de polarização.

O vetor magnético \mathbf{M} , que pode ser escrito como μ/V , o momento de dipolo magnético por unidade de volume, tem a mesma dimensão \mathbf{H} .

Em certos materiais magnéticos, observa-se empiricamente que a magnetização \mathbf{M} é proporcional a \mathbf{H} . Assim, pode-se escrever

$$\mathbf{M} = \mathbf{X} \mathbf{H}. \quad (2)$$

Onde a grandeza adimensional \mathbf{X} é chamada de susceptibilidade magnética. O principal problema no estudo das propriedades magnéticas de tais materiais consiste na determinação de \mathbf{X} e de sua dependência, se houver, com a temperatura T e o valor do campo \mathbf{H} . A magnetização \mathbf{M} pode ser expressa em termos de \mathbf{X} e \mathbf{B} como segue

$$\mathbf{M} = \mathbf{X} \mathbf{B} / \mu_0 (1 + \mathbf{X}) \quad (3)$$

É fácil ver que se a susceptibilidade magnética for muito menor que um, então $\mathbf{M} \cong \mathbf{X} \mathbf{B} / \mu_0$, a contribuição dos momentos magnéticos para \mathbf{B} , isto é, $\mu_0 \mathbf{M}$ será pequena. (EISBERG, 1979).

Na natureza existem materiais que na presença de um campo magnético são capazes de se tornar um ímã, podendo ser



fraco ou não, de acordo sua capacidade de atração, e são classificados como:

- Paramagnético;
- Diamagnético;
- Ferromagnéticos.

Segundo Eisberg (1979), quando um material é classificado como paramagnético, isto significa que na presença de um campo magnético, têm a capacidade de provocar uma leve alteração no valor do campo magnético. Como seus elétrons são desemparelhados, ao aplicar o campo, os elétrons irão se alinhar, surgindo um ímã de baixa intensidade. Estes materiais são dificilmente atraídos por ímãs, como por exemplo: alumínio, magnésio, sulfato de cobre, etc.

No diamagnetismo, o material é ligeiramente repellido na presença de um campo magnético. Podemos classificar todo material existente como diamagnético, mas é muito fraco e difícil de ser observado, comparando com os outros dois tipos, paramagnéticos e ferromagnético, o material diamagnético é o tipo mais fraco de resposta magnética de um sistema.

Quando se aplica um campo magnético em um material dito ferromagnético, este tem a capacidade de ser atraído por ímãs, e continua tendo mesmo após retirarmos este campo. Materiais deste tipo são chamados de ímãs permanentes. (EISBERG, 1979).

Resta explicar a origem dos domínios. A magnetização de um material ferromagnético só é observada se for aplicado previamente um campo magnético externo. Diz-se que, embora exista a magnetização espontânea, a magnetização de uma pequena região, ou domínio, de um material ferromagnético pode estar orientada em uma direção diferente da de outro domínio, de modo que a magnetização macroscópica resultante será zero. Os domínios aparecem porque a energia de um cristal grande não é mínima quando ele está magnetizado uniformemente. O tamanho específico e a forma de um domínio é determinado por um processo que minimiza um total de três tipos diferentes de energias. Existe em primeiro lugar a energia do campo

magnético. Se, por exemplo, todo espécime sólido formasse um único domínio, haveria um campo externo intenso e uma grande energia magnética associada ao campo. O campo magnético externo pode ser fortemente reduzido, e, conseqüentemente, diminuindo a energia, dividindo-se a amostra em domínios cujas magnetizações tendem a se cancelar mutuamente. As paredes, os limites dos domínios, entretanto, são sítios de campos magnéticos altamente localizados e não uniformes de intensidade considerável e um segundo tipo de energia é necessário para criá-los. A terceira energia é a diferença de energia entre uma situação em que a amostra se encontra magnetizada numa dada direção em relação ao eixo do cristal e uma situação onde ela se encontra magnetizada em outra direção (EISBERG, 1979)

Pode-se investigar o comportamento magnético de um material através de medidas de magnetização que fornecem uma curva chamada de histerese magnética. Ela mostra a tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades magnéticas na ausência de um estímulo que as gerou.

Quando o campo magnético aplicado em um material ferromagnético for aumentado até a saturação e em seguida for diminuído, a densidade de fluxo B não diminui tão rapidamente quanto o campo H . Dessa forma quando H chega a zero, ainda existe uma densidade de fluxo remanescente, B_r . Para que B chegue a zero, é necessário aplicar um campo negativo, chamado de força coercitiva. Se H continuar aumentando no sentido negativo, o material é magnetizado com polaridade oposta. Desse modo, a magnetização inicialmente será fácil, até quando se aproxima da saturação, passando a ser difícil. A redução do campo novamente a zero deixa uma densidade de fluxo remanescente, $-B_r$, e, para reduzir B a zero, deve-se aplicar uma força coercitiva no sentido positivo. Aumentando-se mais ainda o campo, o material fica novamente saturado, com a polaridade inicial.

Aproveitando-se desse fato, a nanotecnologia tem ganhado cada vez mais destaque em aplicações ambientais, uma vez que se utiliza das reações dos materiais para gerar um efeito desejado.

2.3 Superparamagnetismo

Ao diminuir o tamanho da matéria, percebeu-se que o material apresentava

novas características. Então, os cientistas decidiram estudar o que ocorreria se diminuíssem a matéria para o menor tamanho possível.

O momento em que a matéria foi reduzida até o ponto em que perderia suas propriedades magnéticas é denominado monodomínio magnético (Figura 3).

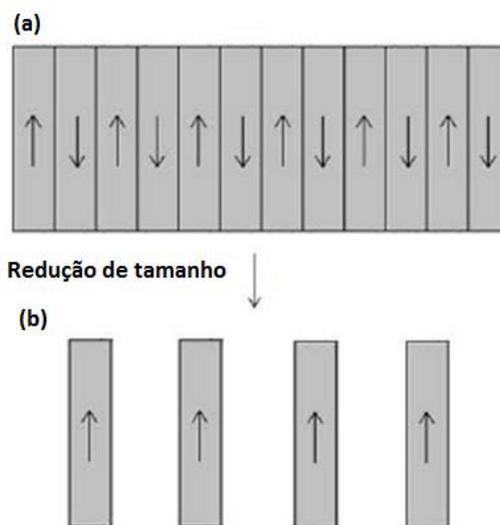


Figura 3 – Monodomínios magnéticos. (a) Acima do tamanho crítico. (b) Abaixo do tamanho crítico.
Fonte: próprio autor.

Alguns desses materiais começaram a apresentar um comportamento que foi chamado de "superparamagnetismo". As partículas superparamagnéticas apresentam magnetização, ou seja, respondem apenas na presença de um campo magnético externo. Quando retirado o campo magnético a partícula não permanece magnetizada e não é observado nenhum tipo de resíduo. Esta propriedade está diretamente ligada ao tamanho da nanopartícula magnética. O controle do tamanho das nanopartículas durante a síntese é extremamente importante para aplicações tecnológicas.

2.4 Material magnético: Magnetita

Como o objetivo é produzir nanopartículas magnéticas, para sua criação, é necessário manipular um material com processos químicos de tal forma que, ao serem reduzidos a essa escala, apresentem a

propriedade do superparamagnetismo. Muitos materiais podem ser utilizados para a fabricação dessas partículas, dentre eles, podemos destacar o uso da magnetita (Fe_3O_4 , Figura 4), já que podem ser produzidas com baixo custo e disponibilidade no mercado, além de não apresentarem substâncias tóxicas em sua composição. Outras características importantes das partículas de óxido de ferro magnéticas são as baixas toxicidades para os seres humanos, biocompatibilidade, injetabilidade e o alto nível de acumulação no tecido ou órgão alvo (ITO, 2005).

2.5 Difração de Raios X (DRX)

Com o método podem-se refinar parâmetros de estruturas cristalinas, usando para isso dados de difração de raios-X ou nêutrons. O refinamento de forma simplificada consiste no ajuste dos parâmetros estruturais de um determinado material cristalino a partir de um padrão de

difração da amostra. O padrão de difração observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento 2θ constante.

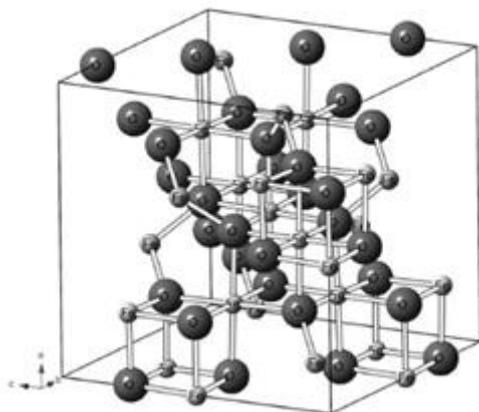


Figura 4 – Estrutura cristalina da magnetita, do tipo espinel inversa, onde se encontram distribuídos Fe (II) e Fe (III). Fonte: Oliveira et al. (2013).

3 Metodologia

Com o auxílio de uma balança analítica e 5 béqueres, adicionaram-se aproximadamente, 1,0 g de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 0,50 g de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e respectivamente, 0,25 g, 0,50 g, 0,75 g, 1,0 g e 1,25 g de sulfato de níquel II ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Em seguida foram adicionados 100 ml de água destilada em cada béquer sendo os mesmos agitados por cinco minutos, em seguida, aqueceu-se a solução por trinta minutos a uma temperatura de 80°C onde se formaram precipitados e houve mudança na sua coloração.

Após esse processo, foram adicionados em cada solução 10 mL de NaOH a 10% e as soluções foram agitadas por mais cinco minutos. Com o auxílio de uma pipeta graduada, realizou-se a primeira lavagem, que consiste na remoção da parte líquida da solução, novamente foram adicionados 100 mL de água destilada agitando-se novamente a solução por cinco minutos. Para a repetição do procedimento, esperou-se que a parte sólida da solução se

depositasse no fundo do recipiente, procedimento conhecido como decantação. Na terceira e última lavagem, a água destilada fora substituída pela acetona.

Após esse procedimento, as amostras foram colocadas por uma hora na estufa de secagem a uma temperatura de 80°C . Em seguida, as amostras foram raspadas e maceradas.

3 Resultados

Após a técnica de difração de raio X, as amostras foram analisadas e suas fases foram quantificadas onde seus diferentes picos foram ajustados com magnetita (Fe_3O_4), sulfato de sódio (Thenardite - Sodium sulfate) e algum sulfato hidróxido de níquel que não está no banco de dado (Carrboydite – nickel aluminum sulfate hydroxide hydrate), conforme Figura 5.

O ajuste de cor preta tem 0,25 g de sulfato de níquel II em sua composição e desta amostra obteve-se 100% de Fe_3O_4 . O de cor vermelha tem 0,50 g de sulfato de níquel II em sua composição e desta amostra obteve-se 45% de Fe_3O_4 . O verde tem 0,75 g de sulfato de níquel II em sua composição e desta amostra obteve-se 34% de Fe_3O_4 . A cor ciana possui 1,25 g de sulfato de níquel II em sua composição e desta obteve-se 12% de Fe_3O_4 .

Por fim, o ajuste de cor azul tem 1,00 g de sulfato de níquel II em sua composição e desta amostra obteve-se 22% Fe_3O_4 .

4 Conclusões

A metodologia de síntese permitiu a obtenção do pós de óxido de ferro. Os espectros de DRX indicaram que os óxidos de ferro correspondem à magnetita com diferentes tamanhos: 17 nm (amostra 1); 21 nm (amostra 2); 19 nm (amostra 3), 12 nm (amostra 4) e 19 nm (amostra 5). Como todas as amostras estão abaixo de 100 nm, todas apresentarão a propriedade do superparamagnetismo, essencial para a aplicação, pois teremos o total controle sobre o futuro compósito a ser produzido.

O refinamento de Rietveld mostrou uma boa convergência entre os espectros de

DRX obtidos experimentalmente com os descritos anteriormente na literatura.

A variação do reagente sulfato de níquel II influenciou na resposta magnética do produto final. Quanto menor a concentração de sulfato de níquel II usada na síntese, mais magnetita foi obtida. O refinamento indica que com uma

quantidade de 0,25 g de sulfato de níquel II ($\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), 1,0 g de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$) e 0,50 g de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) obteve-se 100 % de magnetita. Estes resultados mostram as quantidades ideais para a nossa aplicação.

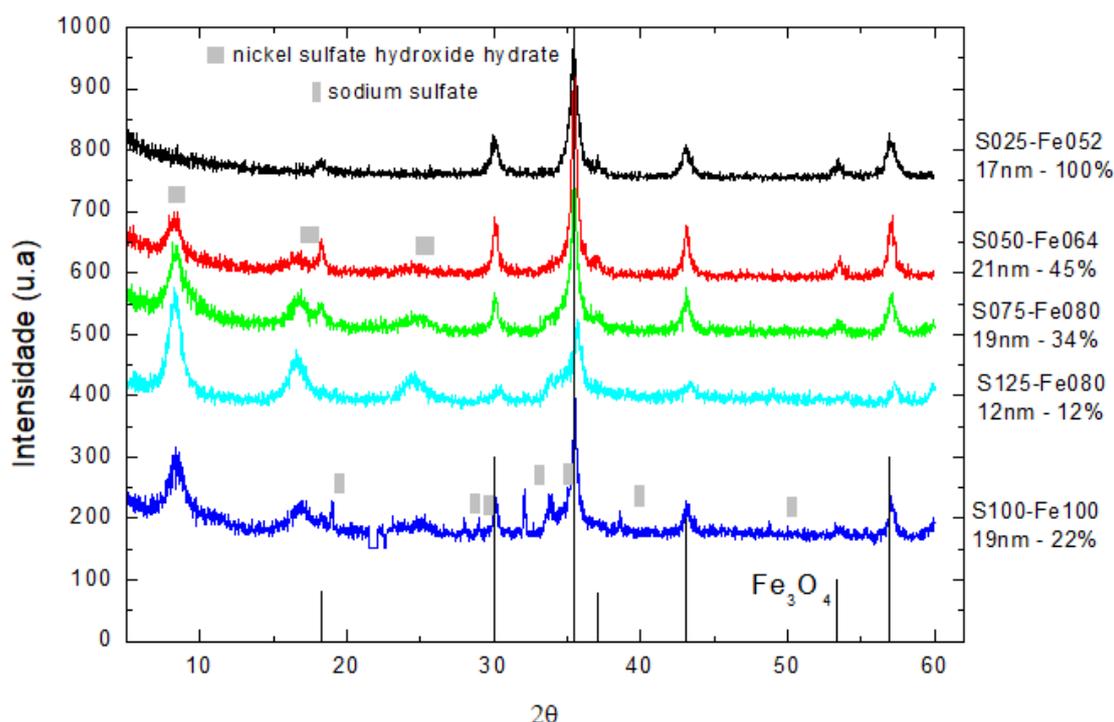


Figura 5 – Difratoformas de raios X das cinco amostras sintetizadas.

Como não temos alumínio na síntese, os picos diferentes dos picos da magnetita foram ajustados com substâncias que estavam disponíveis no banco de dados dos raios-X e possuíam valores de intensidade próximos. O sulfato de sódio pode ter sido formado durante a síntese, pois na mesma é adicionado hidróxido de sódio.

6 Agradecimentos

A realização deste projeto foi possível graças a muitas as pessoas e instituições. Um agradecimento especial aos professores da UFAM, Paulo Rogério da Costa Couceiro e Genilson Pereira Santana pela ajuda com os reagentes. À Kristiane da Silva Magno, técnica responsável pelo laboratório de química da

FUCAPI, pelo auxílio durante a síntese das amostras. Ao Alfredo Alexandrino, técnico do laboratório de técnicas mineralógicas da UFAM, pelo suporte na realização de DRX, por sua disponibilidade e rapidez para a realização das mesmas. Um reconhecimento especial para cada um de vocês. À CNPq pela concessão da bolsa.

Divulgação

Este artigo é inédito e não está sendo considerado para qualquer outra publicação. Os autores e revisores não relataram qualquer conflito de interesse durante a sua avaliação. Logo, a revista Scientia Amazonia detém os direitos autorais, tem a aprovação e a permissão dos



CIÊNCIA EXATAS E DA TERRA
NOTA CIENTÍFICA

Scientia Amazonia, v. 7, n.3, C1-C8, 2018

Revista on-line <http://www.scientia-amazonia.org>

ISSN:2238.1910

autores para divulgação, deste artigo, por meio eletrônico.

Referências

CAMILO, R. L. Tese de Doutorado "Síntese e Caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriétoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia". USP, 2006.

Cornell, M. S. U. R., Schwertmann, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, And Uses. (2003). Doi: <https://doi.org/10.1002/3527602097>.

EISBERG, R., RESNICK, R. Física Quântica. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Campus,. 928 p, 1995.

ESEN, C., Senay, R.H., Feyzioglu, E., Akgol, S.: Poly(hydroxyethyl methacrylate-comethacryloylglutamic acid) nanospheres for adsorption of Cd²⁺ ions from aqueous

FEYNMAN, R. P. *There's Plenty of Room at the Bottom*. **Engineering and Science**, 1960, v. 23, n. 5, p. 22-36.

ITO, A., Shinkai, M., Honda, H., Kobayashi, T., Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. **Journal Bioscience and Bioeng**, 2005, v. 100, n. 1, p. 1-11.

MMA – Ministério do Meio Ambiente. Disponível em <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em 14 de novembro de 2018.

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova**, 2013, v. 36, n.1, p. 123-130.

RODRIGUES, A. P. H. Dissertação de Mestrado. Estudo da adsorção de íon cádmio do meio aquoso utilizando composto magnético Mn₃O₄/Fe₃O₄. 2014.

SILVA, G. C. Tese de Doutorado "Development of nano-sized Mn₃O₄ magnetic composites: application in wastewater treatment". UFMG, 2012.