

UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA

KANANDA SILVEIRA DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTICULADO MAGNÉTICO DE Fe_3O_4
INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO COM O GLIFOSATO

CERRO LARGO
2021

KANANDA SILVEIRA DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTICULADO MAGNÉTICO DE Fe₃O₄
INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO COM O GLIFOSATO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação
apresentado ao título da Universidade Federal da
Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do
título de Bacharela em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientador. Prof. Dr. Ildemar Mayer

CERRO LARGO

2021

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS

Silva, Kananda Silveira da Síntese e
Caracterização de Particulado de Fe_3O_4 :
Investigação da interação com o Glifosato /
Kananda Silveira da Silva. -- 2021.
52 f.:il.

Orientador: Doutor em Química Inorgânica pela
Universidade de São Paulo, Brasil (2005) Ildemar Mayer

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro
Largo, RS, 2021.

1. Meio Ambiente. 2. Águas. 3. Contaminantes. I.
Mayer, Ildemar, orient. II. Universidade Federal da
Fronteira Sul. III. Título.

KANANDA SILVEIRA DA SILVA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTICULADO DE Fe₃O₄
INVESTIGAÇÃO DA INTERAÇÃO COM O GLIFOSATO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como requisito para obtenção do grau de Bacharela em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi defendido e aprovado pela banca em: 12/05/2021.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Ildemar Mayer
Orientador



Prof.^a. Dr.^a. Manuela Gomes Cardoso
Membro Titular



Prof. Dr. Fernando Borba
Membro Titular

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Clóvis e Mara, por me proporcionarem condições onde eu pudesse me dedicar inteiramente aos estudos.

Agradeço ao meu namorado Alessandro, que sempre me acompanhou durante toda a jornada de graduação.

Agradeço minha sobrinha Rayssa, pelo companheirismo e apoio, estando presente e contribuindo para que eu desenvolvesse minhas atividades acadêmicas em tempo integral.

Agradeço a Universidade pelo espaço cedido, pelo corpo docente e ao meu orientador Ildemar Mayer, que sempre se fez presente auxiliando na escrita e contribuindo com sugestões que foram indispensáveis para execução desta pesquisa.

Agradeço aos meus colegas de classe Lucas B, Lucas K., Gabriel, Timóteo, Matheus, Eduardo, Júlia, Letícia, Eduarda e Maria pela amizade e parceria durante toda a graduação.

Agradeço a Prof^ª Manuela que além de professora, se tornou amiga.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

O emprego da tecnologia de nanopartículas vem sendo utilizado progressivamente na remoção de contaminantes da matriz aquática. Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi sintetizar, caracterizar e investigar a interação de um material (nano)particulado de óxido misto de ferro II e III – Fe_3O_4 – magnetita, com o glifosato ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$). A metodologia empregada para a obtenção do material (nano)particulado de magnetita foi a técnica de coprecipitação de íons ferrosos Fe^{2+} e férricos Fe^{3+} com íons hidróxido em meio aquoso. A caracterização do material formado se deu por meio de técnicas espectroscópicas de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e no infravermelho (IR), por difração de Raios-X (DRX) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Considerando a pandemia mundial da Covid-19 que vivenciamos no momento, não foi realizada a análise de interação da magnetita-glifosato, visto que o uso dos laboratórios da universidade estava restrito e a locomoção até os laboratórios também foi atingida. Para adequar as rotas de estudo, parte da pesquisa foi realizada de maneira teórica, investigando trabalhos publicados nas plataformas Google Acadêmico, SciELO e Periódicos Capes, a fim de apresentar a aplicação das NPM's, bem como apresentar alguns materiais que estão sendo analisados na interação com a magnetita. A partir das técnicas de caracterização morfológica e estrutural foi possível observar a presença de cristalitos internos com diâmetro médio em torno de 30 nm. O material apresentou uma granulometria variada, com presença de impurezas de contra-íons que não foram eliminadas por completo na coprecipitação e lavagens. Na literatura não foi encontrado registros de pesquisas que analisam a interação direta da magnetita-glifosato. As publicações que englobam NPM's apresentam o emprego dessas na remoção de contaminantes como metais pesados, fármacos e corantes presentes nas águas residuárias.

Palavras-chave: Óxidos de ferro. Coprecipitação. Contaminantes.

ABSTRACT

The use of nanoparticle technology has been progressively used to remove contaminants from the aquatic matrix. Thus, the objective of this work was to synthesize, characterize and investigate the interaction of a mixed iron oxide II and III (nano)structured - Fe_3O_4 - magnetite with Glyphosate ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$). The methodology used to obtain the material (nano)particulate of magnetite was the technique of coprecipitation of ferrous Fe^{2+} and ferric Fe^{3+} with hydroxide ions in aqueous medium. The characterization of the material formed was carried out by spectroscopic absorption techniques in ultraviolet-visible (UV-Vis) and infrared (IR), by X-ray diffraction (XRD) and by scanning electron microscopy (SEM). Considering the world pandemic of Covid-19 that we are experiencing at the moment, the interaction analysis of magnetite-glyphosate was not performed, since the use of the university's laboratories was restricted and locomotion to the laboratories was also achieved. To adapt the study routes, part of the research was carried out in a theoretical way, investigating works published on Google Scholar platforms SciElo and Periódicos Capes, in order to present the application of NPM's, as well as to present some materials that are being analyzed in the interaction with magnetite. From the techniques of morphological and structural characterization it was possible to observe the presence of internal crystallites with an average diameter around 30 nm. The material presented a varied granulometry, with the presence of impurities from counter ions that were not completely removed in coprecipitation and washes procedures. No research records were found in the literature that analyze the direct interaction of magnetite and glyphosate. The publications that include NPM's present the use of these in the removal of contaminants such as heavy metals, drugs and dyes present in wastewater.

Key words: Iron oxides. Coprecipitation. Contaminants.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura cristalina de Fe_3O_4	16
Figura 2 - Explicação da Lei de Bragg na difração de raios X.....	20
Figura 3 - Esquema do layout de um microscópio eletrônico de varredura.....	22
Figura 4 - Volume de interação dos elétrons com a amostra.....	23
Figura 5 - Poços de energia potencial, onde são mostrados os níveis vibracionais.....	25
Figura 6 - (a) Representação do método de absorção de uma radiação incidente P_0 em uma amostra (a), fazendo com que ocorram transições eletrônicas do estado fundamental para estados excitados (b), cujo resultado gráfico é obtido como absorbância em função do comprimento de onda da radiação (c).....	26
Figura 7 - Perdas em uma solução contida em uma célula de vidro típica.....	28
Figura 8 - Atenuação da potência inicial (P_0) por uma solução contendo c mol L^{-1} de soluto absorvente e um caminho óptico de b cm ($P < P_0$).....	28
Figura 9 - Representação da equação de reta de uma curva de calibração para descobrir a concentração (ou a absorbância) de uma amostra via de absorção no UV/Vis.....	29
Figura 10 - Fórmula estrutural do glifosato.....	30
Figura 11 - Esquema de remoção da magnetita-glifosato da matriz aquosa.....	32
Figura 12 - Esquema da metodologia de síntese do material precipitado.....	34
Imagem 1 - (a) Processo de lavagem do material precipitado; (b) Material sob ação magnética de um ímã; (c) material sólido enviado para análises.....	35
Figura 13 - Espectros de absorção UV-Vis na faixa de 250 a 800 nm de uma solução aquosa e etanólica do material particulado formado por Fe_3O_4	37
Figura 14 - Espectro na região do infravermelho (%transmitância vs. número de onda / cm^{-1}) do material particulado formado por Fe_3O_4 e disperso em KBr e na forma de pastilha prensada.....	38
Figura 15 - Imagem de MEV da amostra particulada numa área de 500 μm x 500 μm . Em destaque se apresenta a numeração dos locais de análise pontual cujos resultados são apresentados na Figura 18.....	39
Figura 16 - Mapa de distribuição elementar da amostra particulada apresentada na Figura 15.....	39
Figura 17 - Imagem de MEV da amostra particulada.....	40
Figura 18 - Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa de elementos químicos presentes na amostra.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EED	Espectroscopia de Energia Dispersiva
E _P	Elétrons Primários
E _S	Elétrons Secundários
IR	Infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
NP	Nanopartículas
NPM's	Nanopartículas Magnéticas
UV-VIS	Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVO GERAL	12
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES NA MATRIZ AQUÁTICA	13
2.2 PANORAMA HISTÓRICO DOS NANOMATERIAIS	14
2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NA ESCALA NANOMÉTRICA	15
2.4 MAGNETITA (Fe ₃ O ₄)	15
2.5 FORMAS DE OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe ₃ O ₄	16
2.6 REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS	18
2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE Fe ₃ O ₄	19
2.7.1 Difração De Raios-X (DRX)	20
2.7.2 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)	21
2.7.3 Espectroscopia No Infravermelho (IR)	24
2.7.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV/VIS)	26
2.8 GLIFOSATO	30
3 METODOLOGIA	32
3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS DE Fe ₃ O ₄	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS	36
4.2 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO	37
4.3 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)	38
4.4 APLICAÇÃO DE NPM's APRESENTADAS NA LITERATURA	41
4.5 PERSPECTIVAS FUTURAS	44
5 CONCLUSÃO	45

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos recursos mais valiosos para a humanidade, mas sua disponibilidade para consumo humano é limitada, além de sua potabilidade ser comprometida em diversos lugares do mundo (SALDANHA et al, 2016). No estudo realizado por Montagner, Vidala e Acayaba, (2017) é abordado a presença de contaminantes emergentes em águas superficiais do Brasil, que totalizaram 193 compostos de diferentes classes em aproximadamente 75 corpos d'água de 9 dos 26 estados brasileiros. Dentre os compostos, foram quantificados em pelo menos uma amostra incluindo fármacos, produtos de higiene pessoal, cafeína, hormônios, drogas ilícitas, compostos de uso industrial e pesticidas.

Na tentativa de reverter o quadro de contaminação dos corpos hídricos, os órgãos públicos e a comunidade científica testam o emprego de novas tecnologias com a capacidade de detectar, quantificar e remediar a contaminação da água, diversas vezes, oriundas de águas residuárias geradas nos processos industriais. No Brasil, recentemente foi aprovada a Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021, que altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2021).

Algumas das técnicas mais recentes para realizar o monitoramento da qualidade da água envolvem nanotecnologia (MAGALHÃES; CAMPOS, 2011). O emprego da tecnologia de nanopartículas vem sendo utilizado progressivamente na remoção de contaminantes de efluentes, visando a potabilidade da água com uma técnica de remoção eficaz e de baixo custo. De acordo com Qu, Alvarez e Li, (2013) a nanotecnologia possui um grande potencial no tratamento de água e efluentes para aumentar a eficiência do tratamento e para ampliar o suprimento de água por meio do uso seguro de fontes de água não convencionais.

Os materiais nanoestruturados apresentam suas dimensões em tamanho nanométrico, em escala 1/1.000.000.000 ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, como por exemplo a tolerância à temperatura, variedade de coloração, alterações da reatividade química e a condutividade elétrica, bem como catalíticas devido ao aumento de sua área superficial (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Conforme Silva, Pineda e Bergamasco (2015), nanopartículas de óxido de ferro misto II e III têm sido utilizadas em diversos estudos para a remoção de contaminantes de efluentes a fim de buscar a adequação do efluente à legislação, que diversas vezes necessitam de tratamentos auxiliares, direcionados a remoção de contaminantes mais específicos. Relatam

também que a tecnologia utilizada deve considerar as seguintes condições: flexibilidade de tratamento e eficiência final, reutilização dos agentes de tratamento, segurança ambiental e baixo custo.

Quimicamente a magnetita é um óxido de ferro misto, sua composição corresponde a 27,6% de oxigênio e 72,4% de ferro. Cristaliza-se em um sistema cúbico de face centrada (FCC de oxigênio, $a = 8,40 \text{ \AA}$) com uma estrutura espinélica reversa. Sua relação estequiométrica de cátions pode ser expressa na forma $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}.\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$, com um grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (GAWANDE, BRANCO e VARMA, 2013). A magnetita apresenta-se como um promissor agente no tratamento de águas residuárias devido à possibilidade de oferecer as condições consideradas como necessárias, apresentando baixa toxicidade ao meio ambiente e ampla capacidade de adsorção (consequência da elevada razão entre área superficial e volume). Além destas propriedades, a reutilização do óxido de ferro misto é facilitada devido à possibilidade de separação deste material, devido a suas propriedades magnéticas (SILVA, PINEDA E BERGAMASCO, 2015).

Um dos agrotóxicos mais utilizado devido a eficácia de controle ervas daninhas é o glifosato ($\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$), principalmente devido a relação custo benefício, que, juntamente com o acelerado crescimento agrícola acarretaram no aumento de sua utilização (MORAES; ROSSI, 2010; AMARANTE Jr. et al., 2002). O glifosato (N-(fosfonometil)glicina) é um herbicida não-seletivo, sistêmico e pós-emergente que representa mais da metade do mercado mundial de herbicidas não-seletivos. Em diversos tipos de cultivo, o glifosato costuma ser pulverizado sendo, em geral, absorvido na planta por meio de suas folhas e dos caulículos (AMARANTE Jr. et al, 2002).

As moléculas do glifosato são pequenas e seu tempo de meia vida é considerado longo (47 a 70 dias no solo e na água) e a alta solubilidade em água (12 g.L^{-1}) auxilia o seu transporte de ambientes terrestres para os ambientes aquáticos, podendo contaminar águas superficiais e subterrâneas (POLO et al., 2011). Em decorrência da diversa aplicação desse herbicida, sua presença na matriz aquática tem sido discutida visando reverter a contaminação das águas, visto que o tratamento convencional não abrange os contaminantes emergentes (MARIA et al., 2018).

Com a problemática da contaminação das águas, emerge a busca de tecnologias para remoção e quantificação de contaminantes emergentes na matriz aquática. Nesse sentido, o objetivo desta pesquisa foi sintetizar e caracterizar de um material particulado derivado de Fe_3O_4 , bem como investigar na literatura a forma de interação de materiais (nano)particulados com pesticidas.

1.1 OBJETIVO GERAL

Investigar um material particulado (nano)estruturado derivado de magnetita, aplicando-o como suporte de interação com o glifosato.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Sintetizar Fe_3O_4 a partir do FeCl_3 , FeSO_4 e KOH .
- ii) Caracterizar o material obtido quanto às propriedades químicas, estruturais e morfológicas, a fim de relacionar com o exposto na literatura
- iii) Analisar a estrutura e o particulado do material sintetizado.
- iv) Pesquisar na literatura a interação de materiais (nano)particulados com pesticidas.
- v) Apresentar estratégias do emprego da nanotecnologia na remoção de contaminantes emergentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fim de conceder embasamento teórico e contextualizar a pesquisa, nesta seção serão abordados os estudos referentes aos contaminantes emergentes na matriz aquática, panorama histórico dos nanomateriais, caracterização dos materiais em escala nanométrica, caracterização das NPM's de magnetita, possibilidades e aplicações dos nanomateriais, formas de obtenção do Fe_3O_4 e especificidades do glifosato.

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES NA MATRIZ AQUÁTICA

Diversas substâncias têm sido consideradas contaminantes emergentes, tais como: fármacos, produtos de estética e higiene pessoal, hormônios, drogas ilícitas, pesticidas (principalmente derivados de herbicidas), entre outros. A maioria desses contaminantes químicos presentes em águas subterrâneas e superficiais estão relacionada às fontes industriais e agrícolas. Os agrotóxicos assumem caráter destacado enquanto contaminantes pela intensidade, frequência e indiscriminação que caracterizam seu consumo no país. Sua presença nos mananciais pode trazer divergências para o tratamento da água em virtude da eventual necessidade de tecnologias mais complexas do que aquelas normalmente usadas para atingir a potabilidade (FERNANDES NETO; SARCINELLI, 2009; MONTAGNERA, VIDALA e ACAYABA, 2017).

Com o avanço da utilização dos nanomateriais foi possível produzir nanopartículas de ferro, as quais apresentam características físico-químicas diferenciadas quando comparadas às características apresentadas em micro/macroescala. Dentre as nanopartículas metálicas, as de óxido de ferro se destacam no mercado devido às suas características físico-químicas, como sua grande capacidade cinética, grande área de superfície em relação ao volume, alta reatividade e possíveis propriedades magnéticas. Atualmente diversas pesquisas de NPs de óxidos de ferro na área ambiental estão direcionadas à nanorremediação, que consiste na utilização das nanopartículas para a descontaminação da água e solo (BATISTA-GALLEP et al., 2018).

Os corpos d'água são as matrizes mais vulneráveis à contaminação indireta a qual podem compreender níveis de microgramas a nanogramas por litro, o que justifica o maior número de trabalhos sobre a contaminação por essa classe de compostos no Brasil, que é hoje o maior consumidor de pesticidas do mundo. Atualmente, o herbicida glifosato representa 60% do mercado mundial de herbicidas não-seletivos, possuindo elevada eficiência na eliminação de ervas daninhas. A partir de 1971, quando foi relatado primeiramente como herbicida, três tipos

de glifosato vêm sendo comercializados: glifosato-isopropilamônio, glifosato-sesquisódio (patenteados por Monsanto e vendido como Round-up®), e glifosato-trimesium (patenteado por ICI, atual Syngenta) (MONTAGNERA, VIDALA e ACAYABA, 2017; AMARANTE et al., 2002).

2.2 PANORAMA HISTÓRICO DOS NANOMATERIAIS

O termo “Nanociência” foi proposto pela primeira vez em 1959 por Richard Feynman no Instituto de Tecnologia da Califórnia, onde, em uma palestra intitulada “*There is plenty of room at the bottom*” (“Tem muito espaço lá embaixo”), Feynman se referia ao fato de que, na dimensão atômica, se está trabalhando com leis diferentes e, assim, devem ser esperados novos efeitos e novas possibilidades (MARQUES, 2014).

Contudo, o termo nanotecnologia só foi criado em 1974 pelo pesquisador da Universidade de Tóquio, Norio Taniguchi, se referindo à habilidade de materiais serem manipulados no nível nanométrico. Nos Estados Unidos da América, cientistas já manipulavam nanoestruturas e dispositivos da ordem de 40 a 70 nanômetros no início da década de 1970 (BARBOSA, 2017).

Esta nova tecnologia apresenta um enorme potencial no mercado mundial, sendo que os países que mais investem na nanotecnologia são os Estados Unidos da América, Europa e Japão. Porém, países como a Rússia, China, Índia e Brasil têm realizado investimentos relevantes no setor da nanotecnologia. No Brasil, trabalhos científicos relacionados à nanotecnologia vêm sendo incentivados pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT), desde 2001. Porém, em relação ao depósito de patentes em nanotecnologia, apesar do Brasil ter demonstrado um grande potencial para desenvolvimento na área, o número de patentes registradas no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) relacionado a outros países ainda não é expressivo, caracterizando o Brasil como um país em estágio intermediário de desenvolvimento nanotecnológico (SANT’ANNA; ALENCAR; FERREIRA, 2013).

2.3 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NA ESCALA NANOMÉTRICA

Em termos tecnológicos, a primeira motivação para o desenvolvimento de material na escala nanométrica está associada à possibilidade de sintetizar uma grande quantidade desses e que, possam ser reunidos em dispositivos de dimensões muito pequenas, aumentando assim a sua superfície de contato (FERNANDES; FILGUEIRAS, 2008).

A relevância da ciência na dimensão nanométrica reside no fato de que, à medida que a escala do objeto que se aproxima do intervalo de 0,1 a 100 nanômetros, esse passa a se comportar com base na física quântica. Propriedades térmicas, ópticas, magnéticas e elétricas, por exemplo, podem ser atingidas quando certos materiais são submetidos à nanoescala, mantendo-se a mesma composição química. Porém, há possibilidade de ocorrer reações químicas entre diferentes elementos químicos em proporções muito menores, dado que partículas nanométricas apresentam uma maior superfície de contato (TONET; LEONEL, 2019).

Em um estudo proposto por Alves (2010), é abordado questões de propriedades associadas ao tamanho de uma partícula. A nanoescala não implica apenas uma questão de ser pequeno, trata-se de “um tipo especial de pequeno”. Essa consideração é relevante na medida em que nos leva ao entendimento de que existem propriedades fundamentais, químicas e físicas, dos materiais, que dependem do tamanho, ou uma “cumplicidade” com ele, cumplicidade essa que se constitui na chave de toda a nanociência.

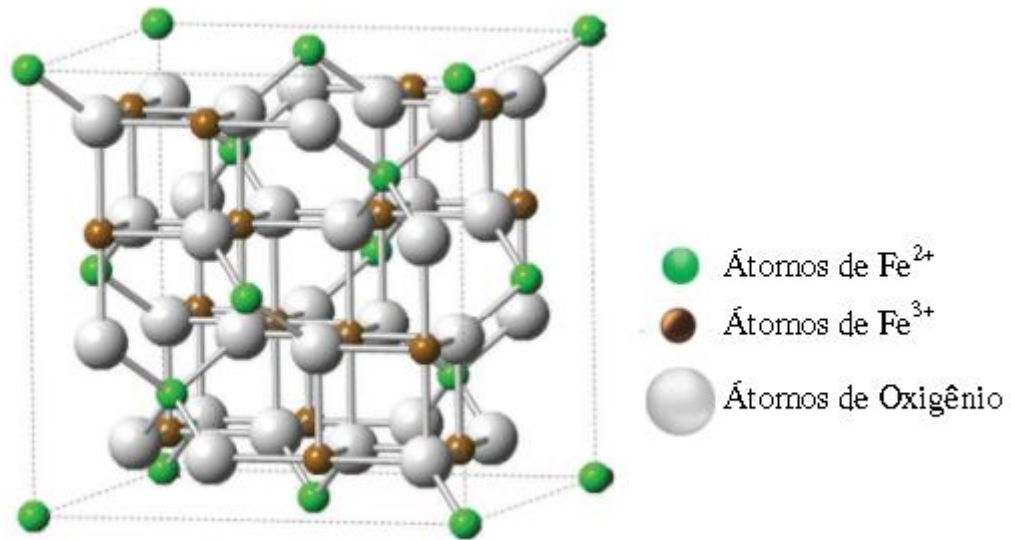
Para facilitar o entendimento sobre a ligação de propriedade e tamanho, Fernandes e Filgueiras (2008) relatam que, o alumínio, por exemplo, em nanoescala exposto ao ar, sofre combustão imediata. No macromundo isso não acontece, porque o alumínio, em contato com o oxigênio, origina um óxido protetor que impede a continuidade da reação. Logo, para ser nanotecnológico, não basta ter dimensões nanométricas, deve-se explorar novas propriedades associadas à nanoescala.

2.4 MAGNETITA (Fe_3O_4)

A magnetita é o óxido de ferro misto mais estável, tem a fórmula química Fe_3O_4 e é encontrado entre os materiais ferrimagnéticos. Este óxido misto de ferro II e III tem uma temperatura Curie de 858K e forma uma sub-rede de ferro, um terço da qual é de íons Fe^{2+} e dois terços de íons Fe^{3+} . Apresenta estrutura do tipo espinélio inverso constituída de íons Fe^{2+} ocupando 8 sítios tetraédricos e íons Fe^{3+} ocupando 16 sítios octaédricos numa célula

unitária, como ilustrado na Figura 1. Apresenta comportamento ferromagnético, devido ao arranjo dos momentos magnéticos, onde os momentos originados pelos sítios octaédricos e tetraédricos contendo Fe^{3+} são antiparalelos e se cancelam mutuamente, enquanto que o momento resultante é devido somente aos sítios octaédricos contendo Fe^{2+} (SILVA, PINEDA E BERGAMASCO, 2015).

Figura 1 – Estrutura cristalina de Fe_3O_4



Fonte: Adaptado de Yang, Wu e Hou, 2011.

Em sua célula unitária de 56 átomos, 32 são de oxigênio e 24 são cátions de ferro, dos quais 16 são na forma férrica (Fe^{3+}) e 8 na forma ferrosa (Fe^{2+}). Os átomos de oxigênio formam uma célula unitária cúbica centrada nas faces e os cátions de ferro são alojados nos espaços intersticiais. As posições tetraédricas correspondem especificamente aos cátions Fe^{3+} e os cátions Fe^{3+} e Fe^{2+} estão alojados nas posições octaédricas (COSTA, 2013).

2.5 FORMAS DE OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4

Na natureza, a magnetita (Fe_3O_4) é encontrada incrustada em rochas na forma de cristais octaédros isométricos ou pó de coloração escura. Devido sua forma sua forma maciça, é necessário realizar sua síntese, a partir de reagentes, para obtenção do material em nanoescala (HOLLAND; YAMAURA, 2010).

Nesta seção serão abordados três métodos de síntese de nanopartículas magnéticas, como o método hidrotérmico, a decomposição térmica e o método utilizado neste estudo, método de coprecipitação.

A síntese de nanopartículas com propriedades magnéticas desejadas, tamanho e forma controlados tem sido um desafio científico e tecnológico. A magnetita pode ser obtida em diferentes morfologias, dependendo do método de sua síntese, como poliedros, flocos, esferas, cubos, entre outros. Outras propriedades importantes, como a área superficial, também são dependentes da metodologia de síntese utilizada. (FERREIRA, 2009; SILVA, PINEDA E BERGAMASCO, 2015).

Dentre os métodos frequentemente utilizados, encontra-se o método hidrotérmico, onde as reações ocorrem em meio aquoso e são conduzidas em autoclaves ou reatores, onde a temperatura pode chegar a 200°C e a pressão a 135 atm. Ao contrário da magnetita, que forma sua fase cristalina a temperatura ambiente, algumas ferritas do tipo espinélio como por exemplo: CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 e BaFe_2O_4 não formam o cristal a baixas temperaturas. Logo, uma grande quantidade de calor é necessária durante longos períodos (GALVÃO, 2014; COSTA, 2013).

Outro método utilizado frequentemente para obtenção de nanopartículas é a decomposição térmica, sendo um método alternativo que permite o controle do tamanho da partícula formada. As NPMs obtidas a partir da decomposição em alta temperatura (aproximadamente 250 °C) exibem propriedades superiores, uma vez que apresentam boa distribuição de tamanho e alta cristalinidade. Esse método consiste na decomposição térmica de complexos metálicos na presença de um solvente orgânico de alto ponto de ebulição. Dessa forma, é possível produzir NPs com baixa dispersão de tamanho e, conseqüentemente, com propriedades uniformes, porém apresenta a desvantagem pelo uso de altas temperaturas, que torna o processo de síntese em larga escala mais complexo (BARBOSA, 2019).

O método de coprecipitação é um método relativamente simples e eficiente para obter partículas com um largo espectro de tamanho de 5-180 nm. A síntese por coprecipitação consiste na mistura de sais de ferro II e III em solução aquosa ocasionando a precipitação com hidróxido. Esse processo apresenta como vantagens a homogeneidade química, baixas temperaturas de reação, obtenção de partículas finas, produtos com boa uniformidade, pouca aglomeração, tempo de reação relativamente pequeno, baixo custo e possibilidade de processamento em grande escala (FERREIRA, 2009).

A coprecipitação tem-se demonstrado ser um método satisfatório quando se leva em consideração somente a qualidade do material obtido, devido a grande homogeneidade da mistura e tamanho de partícula, como também em relação ao grau de pureza e reatividade. A

eliminação de poros na microestrutura ocorre durante a sinterização, que também promove o crescimento de grão, o que limita o emprego de altas temperaturas de sinterização. Nesse processo alguns parâmetros influenciam no tamanho da partícula, tais como, o estado de oxidação do íon, por exemplo o Fe^{3+} com outro íon divalente obtêm-se partículas da ordem de 5 a 25 nm. Utilizando o íon de Fe^{2+} obtêm-se partículas maiores da ordem de 150 nm (CABRAL; ASSIS, 2013; RIBEIRO, 2008).

Propriedades importantes, como a área superficial, também são dependentes do método de síntese empregado. No estudo realizado por Silva, Pineda e Bergamasco (2015) a magnetita com área superficial de $12,12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ foi obtida pelo método da oxidação de solução de sais de ferro, enquanto áreas de $28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e $350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ foram obtidas pelo método da coprecipitação. Devido aos aspectos de morfologia e custo-benefício, a coprecipitação foi o método utilizado neste estudo para síntese e obtenção do particulado (nano)estruturado de óxido de ferro II e III.

2.6 REVESTIMENTO DE NANOPARTÍCULAS

Após a síntese, pode-se preparar o fluido magnético, sendo constituído pela suspensão de partículas magnéticas de óxido de ferro em escala nanométrica. Por tratar-se de nanoescala, as NPM's apresentam uma grande área superficial. Uma das características indesejáveis do nanomaterial precipitado destaca-se a tendência de formar aglomerados. Logo, faz-se necessário minimizar as aglomerações por meio do processo de estabilização do fluido, realizando o revestimento das partículas. Nesse processo, as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro são revestidas em sua superfície com tensoativos, surfactantes ou polímeros biocompatíveis, de modo a manter a estabilidade coloidal do fluido. Os surfactantes favorecem uma repulsão eletrostática no fluido contribuindo para a não aglomeração das partículas (SOUZA; GUILHERME, 2015).

As NP magnéticas são materiais com núcleo a base de ferro e, caso essas partículas sem revestimento sejam usadas diretamente, sua superfície quando exposta a um meio biológico pode, por exemplo, oxidar. As nanopartículas devem ser revestidas com material biocompatível para aumentar a bioafinidade e reduzir possível toxicidade. Polímeros e surfactantes são usualmente utilizados como material de revestimento para nanopartículas. Isto é devido a sua habilidade em reduzir a formação de agregados (PANTA, 2013).

Os polímeros são capazes de aumentar as forças repulsivas e balancear as forças de atração magnética e Van der Waals que atuam sob as partículas. Os materiais utilizados para

revestir a superfície das NP de óxido de ferro têm como principais funcionalidades evitar a agregação/aglomeração das partículas, melhorar a proteção contra toxicidade, e proporcionar estabilidade química, superfície quimicamente apropriada e propriedades superficiais para determinadas aplicações (SILVA, CAMPOS e ROJAS, 2014).

Logo, devido à grande área superficial e as fortes interações dipolo-dipolo apresentadas pelas nanopartículas magnéticas tornam-se imprescindíveis que suas superfícies sejam funcionalizadas, realizando o revestimento, visando melhorar a estabilização, evitar sua aglomeração, bem como aumentar o tempo de circulação no sistema. Na literatura os polímeros mais comuns são o Dextrano, Polietileno Glicol (PEG), Álcool Polivinílico (PVA) e Poloxâmicos. Esses polímeros favorecem uma maior biocompatibilidade para a partícula, como por exemplo, o dextrano que facilita a ligação da partícula com grupamentos amino das proteínas, aumentam o tempo de circulação das NPMs como o PEG, previnem aglomeração e deixam a partícula monodispersa como o caso do PVA (PARESQUE; OLIVEIRA; CASTRO, 2019. CICOLIN, 2020).

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS DE Fe_3O_4

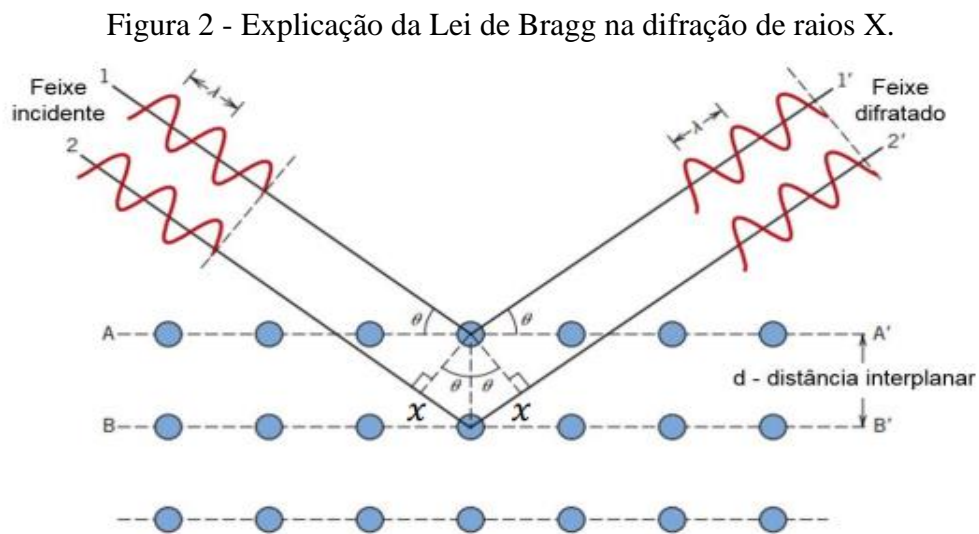
As técnicas microscópicas e espectroscópicas são amplamente utilizadas na caracterização dos diversos materiais, disponibilizando informações complementares, importantes para comprovação dos resultados obtidos em ensaios laboratoriais. A "caracterização do material" é uma área da ciência responsável por prever o comportamento ou elucidar fenômenos físicos, químicos ou biológicos característicos de cada material. Tais informações são produzidas através de um sensor que capta sinais (elétron, vibração química, radiação) absorvidos ou emitidos pelo material, ocasionados pela colisão de um feixe primário (elétron, luz visível, raios X, infravermelho, etc.) direcionado à superfície, podendo revelar detalhes da estrutura química como composição, informação do estado químico, identificação de fases, além de apresentar a topografia e estrutura da superfície (QUEIROZ et al., 2012).

Neste tópico serão abordadas as técnicas utilizadas para apresentar as informações do material precipitado, a fim de evidenciar suas características, correlacionando com a identidade do material descrita na literatura. A caracterização do material formado foi realizada por meio de técnicas espectroscópicas de absorção no UV-Vis e IR, por difração de Raios-X de pó e microscopia eletrônica de varredura.

2.7.1 Difração De Raios-X (DRX)

A técnica de DRX foi usada para determinar os parâmetros estruturais dos materiais. A difração de raios-X é um dos métodos mais utilizados para estudar a estrutura interna de materiais cristalinos por ser uma radiação com comprimento de onda da ordem do tamanho do espaçamento atômico numa estrutura cristalina, além de ser um ensaio não-destrutivo, ou seja, não é necessário retirar uma amostra da estrutura para fazer a quantificação (MEDEIROS, 2007). Albers e colaboradores (2002) descrevem que a DRX representa o fenômeno de interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos componentes de um material, relacionado ao espalhamento coerente.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, este interage com os átomos presentes, ocorrendo o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, onde estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, conforme a figura a seguir.



Fonte: Callister; Rethwischs, 2016.

A lei de Bragg prevê em que condições os raios X difratados por um cristal produzem um máximo de intensidade. Esta é uma evidência direta da periodicidade dos cristais. De acordo com esta lei, a interferência construtiva acontecerá, sempre que:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

onde d representa a distância entre os planos atômicos de um cristal, λ é o comprimento de onda incidente, θ corresponde ao ângulo de incidência e n é um número inteiro.

A Lei de Bragg considera que os raios incidentes estão em fase e são paralelos, porém na prática existe um intervalo em torno do ângulo de Bragg em que o feixe incide no cristal. Existe também um intervalo onde a intensidade possui uma magnitude máxima na posição central do pico de difração e cai pela metade no ponto chamado de medida de largura de pico a meia altura. Este alargamento pode ser utilizado para medir o tamanho médio do cristalito, que está relacionado com a largura do pico a meia altura e o ângulo de difração. A equação de Debye-Scherrer (Eq.2), relaciona essas grandezas, sendo largamente utilizada na avaliação do tamanho de grão de materiais e apresenta êxito quando utilizada como uma primeira aproximação para o cálculo do tamanho médio de um cristalito (ANDRADE et al., 2016).

$$\beta(2\theta) = \frac{k\lambda}{L\cos\theta} \quad (2)$$

Onde L é o tamanho médio de cristalito, k é o fator forma, λ o comprimento de onda, β é largura do pico à meia altura e θ o ângulo de difração de Bragg.

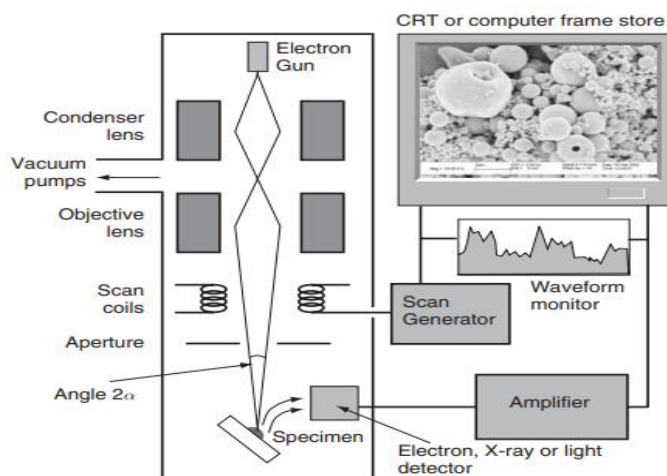
A partir destas imagens geradas no equipamento são obtidos diagramas, conhecidos como difratogramas, onde as posições angulares das linhas de intensidade máxima de difração estão relacionadas, de acordo com a lei de Bragg, com os espaçamentos entre os planos atômicos e, portanto, com a estrutura cristalina do material analisado. Já as intensidades dessas linhas estão relacionadas com a sua composição química (MARTINS, 2007).

2.7.2 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

A técnica de MEV é largamente utilizada na caracterização de materiais do ponto de vista morfológico-estrutural. O uso desta técnica fornece informações de detalhes, com aumentos de até 300.000 vezes. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura é extremamente útil para imagens de superfície e microestrutura em profundidade da amostra. O layout básico da instrumentação MEV é mostrado na Figura 3. O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra (MALISKA, 2014).

Figura 3 - Esquema do layout de um microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: KELSALL; HAMLEY; GEOGHEGAN, 2005.

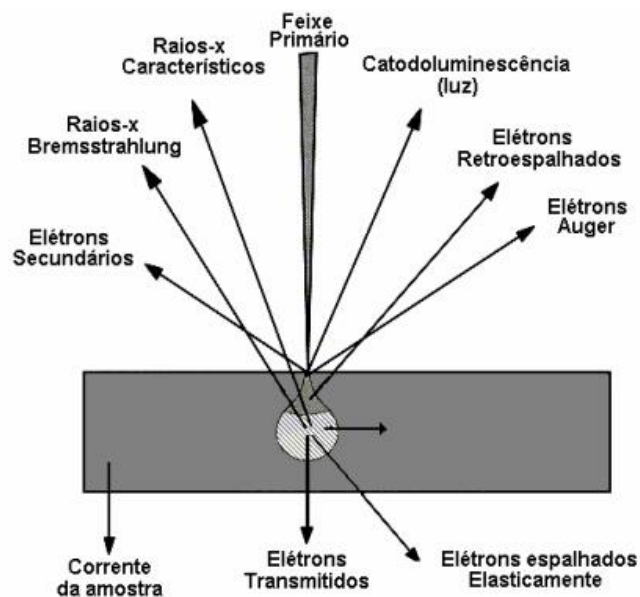
O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de tensão de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A interação do feixe de elétrons - elétrons primários (E_p) - com a amostra resulta na liberação de elétrons (secundários, retroespalhados, Auger, dentre outros), raios-X característicos e fótons que podem ser coletados por detectores adequados, gerando um sinal através do qual será formada a imagem. Para a técnica de MEV há interesse na detecção dos elétrons secundários, que permitem maior resolução da imagem e a observação de variações de relevo da superfície - topografia - analisada (responsável pela noção de tridimensionalidade), e os elétrons retroespalhados, que possibilitam a característica de composição da amostra, identificada pelo contraste na imagem (COSTA, 2016).

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação, onde os elétrons e as ondas eletromagnéticas são utilizados para formar as imagens possibilitando efetuar análises físico-químicas. Contudo, o sinal que fornece a imagem de maior resolução é a dos elétrons secundários (E_s). Isso é resultado da profundidade de onde esses sinais são originados, ou seja, do volume de interação. Uma das características

dos elétrons secundários é a sua baixa profundidade de escape, resultado direto da baixa energia com que são produzidos. Os Es são formados em todo o volume de interação do feixe eletrônico com a amostra, mas somente aqueles gerados numa distância em que possa haver escape é que trarão informações para a análise da microscopia. Resumidamente, os elétrons secundários são gerados pelos elétrons do feixe primário, à medida que o mesmo vai penetrando na amostra, e também pelos elétrons retroespalhados quando estes vão deixando a amostra. A imagem de elétrons secundários é, portanto, o sinal geral mais útil para nanoestruturas de imagem na MEV devido ao alto nível de sinal combinado com a alta resolução lateral e de profundidade. (KELSALL; HAMLEY; GEOGHEGAN, 2005; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). O volume de interação pode ser descrito como tendo a forma de uma pêra (ou de uma gota), conforme pode ser visto na figura a seguir.

Figura 4 - Volume de interação dos elétrons com a amostra.



Fonte: MALISKA, 2014.

A imagem obtida a partir dos elétrons secundários é originada das interações inelásticas (perda de energia com pequena mudança de direção) entre os elétrons incidentes e a amostra. Este tipo de imagem é o mais utilizado em medidas no MEV, fornecendo imagens de melhor resolução, com grande profundidade de campo, impressão tridimensional e fácil interpretação. Já a imagem por elétrons retroespalhados originam-se de colisões elásticas (mudança de direção sem perda de energia – ocorre pela interação entre um elétron e um núcleo atômico) entre o feixe e a amostra (MEDEIROS, 2007).

A ação dos feixes eletrônicos permite identificar a emissão de raios-X pela amostra, identificando-se a composição da amostra com até 1 μm de diâmetro em regiões escassas, com até 1%, de determinados elementos que constituem a amostra. Essa detecção dos raios emitidos da amostra pode ser executada pela medida de suas energias, ou ainda, pelo seu comprimento de onda. A detecção a partir da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) é a mais recorrida por possuir maior rapidez na quantificação dos elementos. A análise de amostras desconhecidas via EED é realizada partindo da identificação dos elementos que a compõem, caracterizada como análise qualitativa. Para determinações no âmbito quantitativo o procedimento é equivalente, porém, feito em seguida, pois sem a devida identificação dos reais elementos presentes a análise final torna-se duvidosa (COSTA, 2016).

Conforme discutido anteriormente, após a ionização de átomos em uma amostra por um feixe de elétrons, um possível processo de desexcitação é a emissão de raios-X. A energia do fóton de raio-X emitido quando um único elétron externo cai no buraco da camada interna é dado pela diferença entre as energias dos dois estados excitados envolvidos. Um conjunto de dipolo determina quais transições são observadas. Devido à natureza bem definida dos vários níveis de energia atômica, no equipamento as energias e comprimentos de onda associados do conjunto de raios-X emitidos terão valores característicos para cada uma das espécies presentes já estabelecidas no equipamento. Medindo as energias ou comprimentos de onda dos raios X emitidos da superfície superior da amostra, é possível determinar quais elementos estão presentes na posição particular da sonda de elétrons; esta é a base para análise de raios-X por dispersão de energia e dispersiva de comprimento de onda. (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

No presente trabalho foi utilizada a técnica de MEV acoplada com a técnica EED, considerando que os raios-X característicos em microscopia eletrônica podem ser utilizados também para a formação de imagens, que apresenta uma aplicação do mapeamento por elementos.

2.7.3 Espectroscopia No Infravermelho (IR)

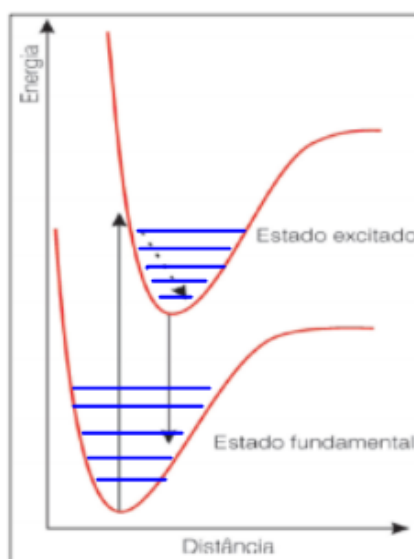
A espectroscopia se desenvolve a partir da ideia de que podemos identificar um elemento a partir do seu espectro. Imagine uma pequena amostra de uma gota de óleo que se deseja saber sua composição e estrutura (qual ou quais os elementos que a constituem e como os átomos desses elementos estão ligados). Antes de colocar fogo na amostra para tentar produzir um espectro de emissão, que tal fazer incidir um feixe de luz infravermelha sobre ela

para determinar quais frequências atravessam e quais frequências são absorvidas pela amostra? Isso impediria de ocorrer a destruição da amostra. A espectroscopia no infravermelho produz espectros de absorção (e/ou transmissão) conforme sugerido no exemplo da gota de óleo: fazendo um feixe de luz na região do infravermelho incidir sobre a amostra e determinando as frequências absorvidas por ela, medindo diretamente o quanto de cada comprimento de onda (ou frequência) da radiação eletromagnética incidente é absorvido ou transmitido (LEITE; PRADO, 2012).

Quando a matéria interage com a radiação eletromagnética, sua energia muda e essa mudança pode ser observada por meio da detecção dos fótons absorvidos ou emitidos pela matéria. Essa técnica pode fornecer informações relevantes sobre a amostra, não somente quanto à sua identificação, mas também em relação às substituições isomórficas, grau de cristalinidade, bem como propriedades superficiais (TEIXEIRA et al., 2017).

A técnica de IR (IR: *Infrared*) consiste em incidir sobre uma molécula a radiação IR, que por sua vez, altera os modos rotacionais e vibracionais da mesma. No estado fundamental os elétrons dos átomos de um determinado elemento possuem valores de energia característicos, relacionados às órbitas às quais pertencem. Para que os elétrons passem do seu estado fundamental para excitado, ou seja, de maior energia, é necessário que eles absorvam a quantidade de energia certa, que correspondem à diferença entre níveis de energia tanto inicial quanto final. Porém quando retorna as órbitas de menor energia os elétrons podem emitir a energia correspondente na forma de radiação eletromagnética, denominada luz de determinada frequência (TOLENTINO; ROCHA FILHO, 1996; LUIZ et al., 2014).

Figura 5 – Poços de energia potencial, onde são mostrados os níveis vibracionais.



Fonte: Adaptado de TEIXEIRA et al., 2017.

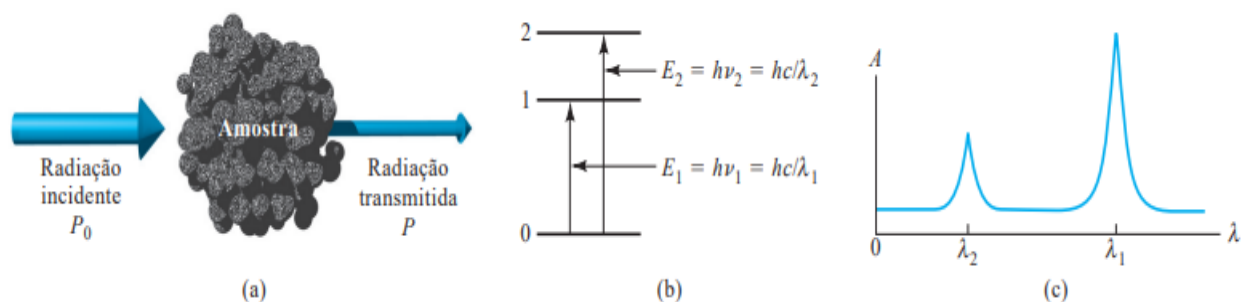
O IR proporciona um aumento na amplitude de vibração (utilizando a radiação infravermelha para excitar as moléculas) das ligações covalentes entre átomos e grupos de átomos de compostos orgânicos. Uma vez que os grupos funcionais possuem arranjos específicos, a absorção de energia IR por uma molécula orgânica ocorrerá de modo característico para cada tipo de ligação e de átomos presentes nos grupos funcionais específicos. Como essas vibrações são quantizadas, os compostos absorvem energia IR em regiões particulares do espectro (FERRARESI, 2012).

A Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho foi utilizada neste trabalho como uma técnica de análise qualitativa visando a identificação de grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados.

2.7.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV/VIS)

Os espectroscopistas empregam as interações da radiação com a matéria para obter informações sobre uma amostra. Muitos elementos químicos foram descobertos por meio da espectroscopia. Quando uma amostra é estimulada pela aplicação de uma fonte de radiação eletromagnética externa, muitos processos são possíveis de ocorrer. Por exemplo, uma parte da radiação incidente pode ser absorvida e promover algumas das espécies do analito para um estado excitado, como apresentado na Figura 6 (SKOOG et al., 2006).

Figura 6 - (a) Representação do método de absorção de uma radiação incidente P_0 em uma amostra (a), fazendo com que ocorram transições eletrônicas do estado fundamental para estados excitados (b), cujo resultado gráfico é obtido como absorbância em função do comprimento de onda da radiação (c).



Fonte: Skoog et al., 2006.

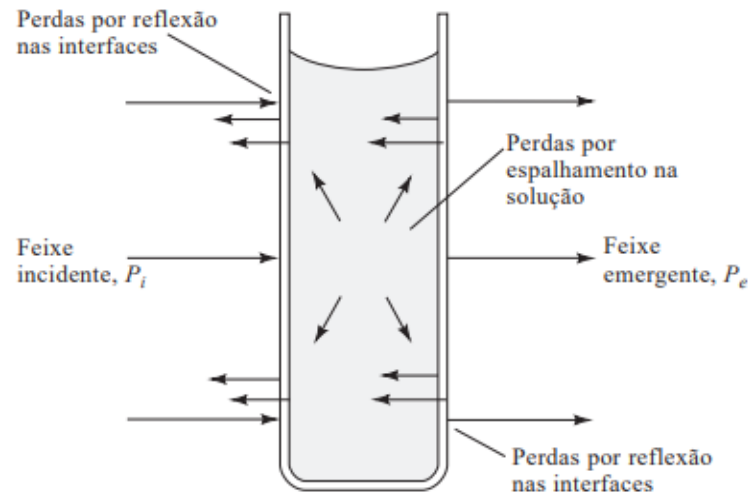
A radiação com potência radiante incidente igual a P_0 pode ser absorvida pelo analito, resultando em um feixe transmitido de menor potência P . Para que a absorção ocorra, a energia do feixe incidente deve corresponder a uma das diferenças de energia, inversamente proporcionais ao comprimento de onda, mostradas em (b). O resultado deste processo de absorção é comumente expresso como um gráfico (ou espectro) da absorbância em função do comprimento de onda.

A técnica utilizada neste trabalho baseia-se na espectroscopia de absorção, que é quando medimos a quantidade de luz absorvida em função do comprimento de onda. Isso pode fornecer tanto as informações qualitativas como quantitativas sobre a amostra. Inicialmente o analito se encontra predominantemente em seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental. Quando a amostra é estimulada aplicando-se algum tipo de estímulo energético (energia na forma de calor, energia elétrica, luz, partículas ou por uma reação química, por exemplo), faz-se com que algumas das espécies do analito sofram uma transição para um estado de maior energia ou estado excitado. A partir disso, obtemos informações sobre tal analito medindo-se a radiação eletromagnética emitida quando este retorna ao estado fundamental, ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação (SKOOG et al., 2006).

A técnica de espectroscopia de absorção UV/VIS baseia-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro. Mede-se a quantidade de luz absorvida pela amostra e relaciona-se a mesma com a concentração do analito. Uma quantidade de luz é passada por uma amostra, enquanto uma quantidade é absorvida pela amostra. Assim, é possível se calcular a transmitância (SKOOG; LEARY, 2009).

Johann Heinrich Lambert observou que a intensidade da luz transmitida por um meio observador era proporcional à espessura do meio pelo qual a luz passava. Posteriormente, August Beer observou que a intensidade da luz transmitida por um meio absorvedor era proporcional à concentração da espécie absorvedora. A transmitância T da solução é a fração da radiação incidente transmitida pela solução, como pode-se observar na Figura 7. Em virtude das interações entre os fótons e as partículas absorventes, a potência radiante do feixe decresce de P_0 a P .

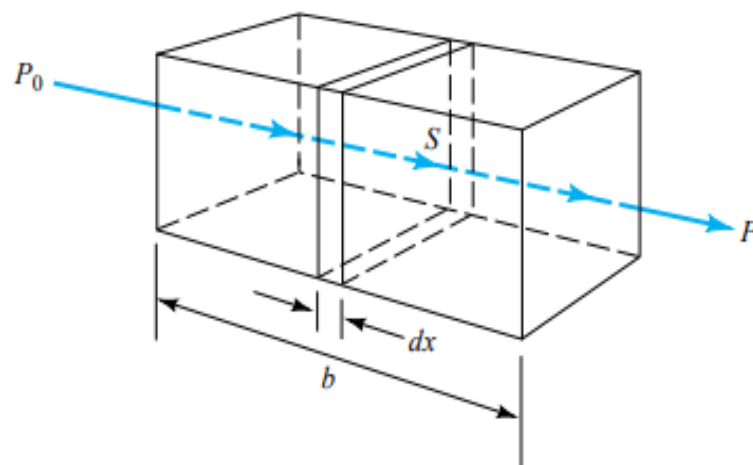
Figura 7 – Perdas em uma solução contida em uma célula de vidro típica.



Fonte: Skoog et al., 2006.

As perdas por reflexão podem ocorrer em todas as fronteiras entre os diferentes materiais. Nesse exemplo, a luz passa pelas seguintes fronteiras, denominadas interfaces, ar-vidro, vidro-solução, solução-vidro e vidro-ar. A partir das observações citadas, a Lei de Lambert-Beer, ou conhecida apenas por Lei de Beer, conclui-se que a absorvância é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente $[C]$ e ao caminho óptico (b) do meio absorvente, como ilustrada na figura a seguir (SKOOG et al., 2006).

Figura 8 - Atenuação da potência inicial (P_0) por uma solução contendo $c \text{ mol L}^{-1}$ de soluto absorvente e um caminho óptico de $b \text{ cm}$ ($P < P_0$).



Fonte: Skoog et al., 2006.

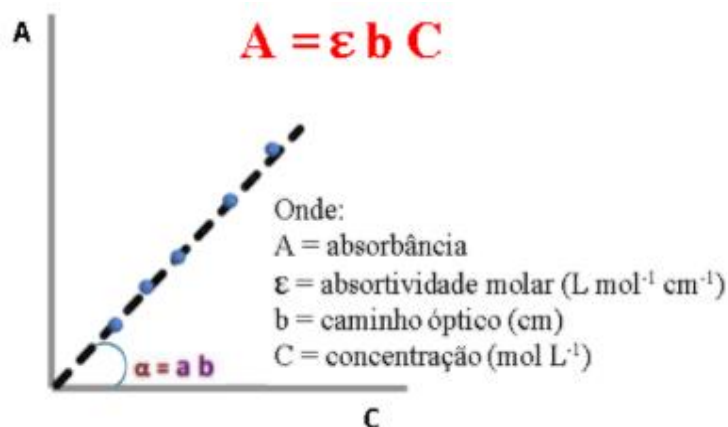
Quando a caracterização da espécie absorvente está expressa em mols por litro e a largura da cela em centímetros, a absorptividade é chamada de absorptividade molar e é representada por ϵ . A absorbância de uma solução está relacionada com a transmitância de forma logarítmica, como apresentado na Equação 3.

$$A = -\log T = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = \epsilon \cdot b \cdot [C] \quad (3)$$

A relação entre A e $[C]$ é linear se as medidas são realizadas em caminhos ópticos constantes. A Figura 9 apresenta a equação de reta a partir das amostras realizadas no espectro UV-Vis, visando determinar a absorbância ou a concentração.

A lei de Beer pode ser empregada para calcular as absorptividades molares das espécies se a concentração for conhecida. Podemos utilizar o valor medido de absorbância para obter a concentração se a absorptividade e o caminho óptico forem conhecidos. As absorptividades, no entanto, são funções de variáveis como o tipo de solvente, a composição da solução e a temperatura. Portanto, uma solução padrão do analito no mesmo solvente e à temperatura similar é empregada para se obter a absorptividade no momento da análise (SKOOG; LEARY, 2009).

Figura 9 – Representação da equação de reta de uma curva de calibração para descobrir a concentração (ou a absorbância) de uma amostra via de absorção no UV/Vis.



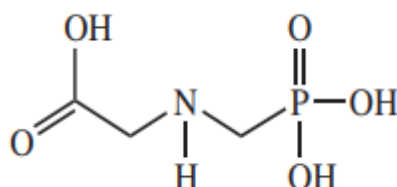
Fonte: Elaborado pela autora, 2020.

A lei de Beer é válida apenas para soluções diluídas ($\leq 0,01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$). Em altas concentrações a distância média entre as moléculas ou íons responsáveis pela absorção é pequena, de forma que cada partícula afeta na distribuição de carga da partícula vizinha (ALMEIDA; SILVA, 2018).

2.8 GLIFOSATO

O desenvolvimento acelerado da agricultura tem aumentado a necessidade do uso de herbicidas. O glifosato por ser tratar de um herbicida sistêmico e de amplo espectro de ação, mostra-se vantajoso em relação a vários métodos de controle de plantas daninhas. Nos últimos anos, os herbicidas formulados à base de glifosato têm ganhado importância, devido ao crescimento na área semeada com culturas geneticamente modificadas e a relação do custo-benefício do herbicida. O organofosforado Roundup® é um dos herbicidas mais utilizados no Brasil, sendo que seu princípio ativo é o glifosato N-(fosfonometil)glicina, de fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ (Figura 02) e sua massa molar é $169,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (ARMILIATO, 2014).

Figura 10 – Fórmula estrutural do glifosato.



Fonte: COUTINHO; MAZO, 2005.

Em condições ambientais, tanto o glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos e são considerados muito solúveis em água ($12 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C), sendo quase insolúveis em solventes orgânicos comuns, como acetona e etanol. O glifosato funde a 200°C , possui densidade aparente de $0,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e se apresenta bastante estável em presença de luz e em temperaturas superiores a 60°C (AMARANTE Jr. et al., 2002; ARMILIATO, 2014).

Para o glifosato as principais vias de dissipação na água são por degradação microbológica e a união com sedimentos – sorção. Visto que ele não se degrada rapidamente na água, em presença da microflora o glifosato se decompõe em AMPA (aminometilfosfônico) que é o seu principal metabólito. A meia-vida de biodegradação do glifosato em solo é muito variável de alguns dias até vários meses, enquanto que na água a meia vida está entre 1,5 a 130 dias. É considerado ligeiramente tóxico, mas não apresenta bioconcentração, já o AMPA é considerado um produto de toxicidade menor que o glifosato (MORAES e ROSSI, 2010).

A presença do glifosato nos corpos d'água é preocupante, pois tanto afeta os organismos aquáticos, como compromete a sua utilização para o consumo humano (ARMILIATO, 2014). No Brasil, a Resolução CONAMA 357/05 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água

e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, regulamenta diversas substâncias, estabelecendo a concentração máxima permitida das mesmas, de acordo com as diferentes classes de água. Nas águas das classes 1 e 2, a concentração máxima permitida de glifosato é de $65 \mu\text{g.L}^{-1}$. Nos corpos hídricos de classe 3 o valor máximo permitido é de $280 \mu\text{g.L}^{-1}$ (BRASIL, 2005). Já a Portaria da Consolidação nº05/2017, que dispõe sobre Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde, estabelece o limite máximo do glifosato + AMPA de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Entretanto, poucos dados disponíveis na literatura quantificam as concentrações de glifosato em corpos d'água brasileiros. Em poucas ocasiões o herbicida tem sido detectado em amostras de águas. Isso pode estar relacionado ao fato de que o glifosato é um composto polar, sendo extraído das amostras aquosas juntamente com cátions e ânions inorgânicos, o que pode dificultar sua análise (AMARANTE Jr. et al., 2002; ARMILIATO, 2014).

De acordo com Centro Brasileiro de Estudo em Saúde (CEBS), o glifosato não foi originalmente desenvolvido para ser usado como herbicida. Patentado pela Stauffer Chemical Company em 1964, foi introduzido como um agente quelante, porque se liga aos metais com avidéz. Sua primeira função foi na remoção de depósitos minerais da tubulação das caldeiras e de outros sistemas de água quente. Essa propriedade quelante permite que o glifosato forme complexos com o arsênio, o cádmio e outros metais pesados.

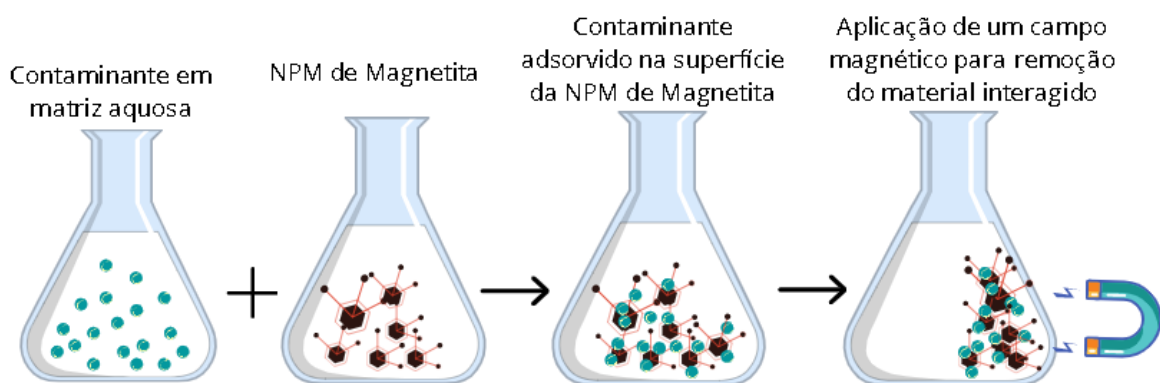
3 METODOLOGIA

A síntese do material particulado de Fe_3O_4 foi realizada pelo método de coprecipitação, por meio da mistura do cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) com a solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH).

A parte experimental de síntese e a caracterização espectroscópica UV-Vis foram realizados no Laboratório de Química Geral da UFFS, localizado no campus de Cerro Largo/RS. A caracterização morfológica e estrutural por MEV/EED foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Prof. Israel Baumvol (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS)/RS, enquanto a caracterização espectroscópica na região do IR e estrutural por DRX foi realizada na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)/RS.

Um dos objetivos iniciais do presente trabalho fora analisar a interação do material particulado de Fe_3O_4 com o glifosato, para posteriormente investigar técnicas de remoção desse contaminante da matriz aquática. A partir da interação do material sintetizado com o herbicida, seriam estudadas as formas de interação, para que, diante as propriedades magnéticas da magnetita fosse realizada a remoção desses materiais da água, como ilustrado na figura a seguir.

Figura 11 – Esquema de remoção da magnetita-glifosato da matriz aquosa.



Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

Contudo, considerando a pandemia mundial da Covid-19 que vivenciamos no momento, visando a prevenção e não disseminação do vírus, foi possível a síntese e caracterização do material particulado, porém, não foram realizadas as análises de interação da magnetita-glifosato, visto que o uso dos laboratórios da universidade estava restrito e a locomoção até os laboratórios também foi atingida.

Para dar continuidade a pesquisa, foi necessário adequar as rotas de estudos, direcionando uma fração do presente trabalho para forma teórica, abordando os trabalhos existentes na literatura que se relacionam com o estudo em questão. Foram investigados artigos, teses e dissertações que se relacionam com a temática proposta, abordando o emprego de NPM's ou materiais particulados (nano)estruturados. Buscou-se trabalhos publicados nas plataformas Google Acadêmico, SciELO e Periódicos Capes, a fim de apresentar a aplicação das NPM's, bem como investigar quais materiais já foram analisados interagindo com a magnetita.

3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS DE Fe₃O₄

A síntese de coprecipitação foi realizada no laboratório 102 da Universidade Federal Fronteira Sul – *campus* Cerro Largo/RS. Os equipamentos utilizados foram: chapa aquecedora, agitador magnético, centrífuga e estufa. As quantidades dos reagentes utilizados, descritas na tabela a seguir, bem como o tempo e temperatura de reação empregadas na obtenção do particulado foram empregados a partir de descrições da literatura.

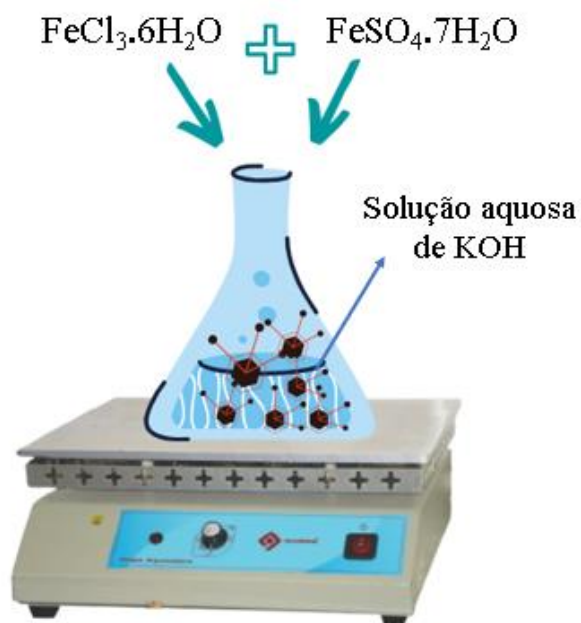
Tabela 1 – Reagentes utilizados na síntese de coprecipitação

Reagente (fórmula química)	Nomenclatura	Quantidade utilizada
FeCl ₃ .6H ₂ O	cloreto férrico hexahidratado	2,50 g
FeSO ₄ .7H ₂ O	sulfato ferroso heptahidratado	2,00 g
KOH	hidróxido de potássio	12,60 g
H ₂ O	Água	100 mL

Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

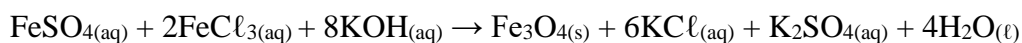
A massa de KOH foi dissolvida em 100 mL de água em um erlenmeyer e, posteriormente, sob agitação, foram adicionadas as massas dos outros dois reagentes. Foi realizado o aquecimento a uma temperatura de 60°C, mantendo a agitação constante, durante aproximadamente três horas.

Figura 12 - Esquema da metodologia de síntese do material precipitado.



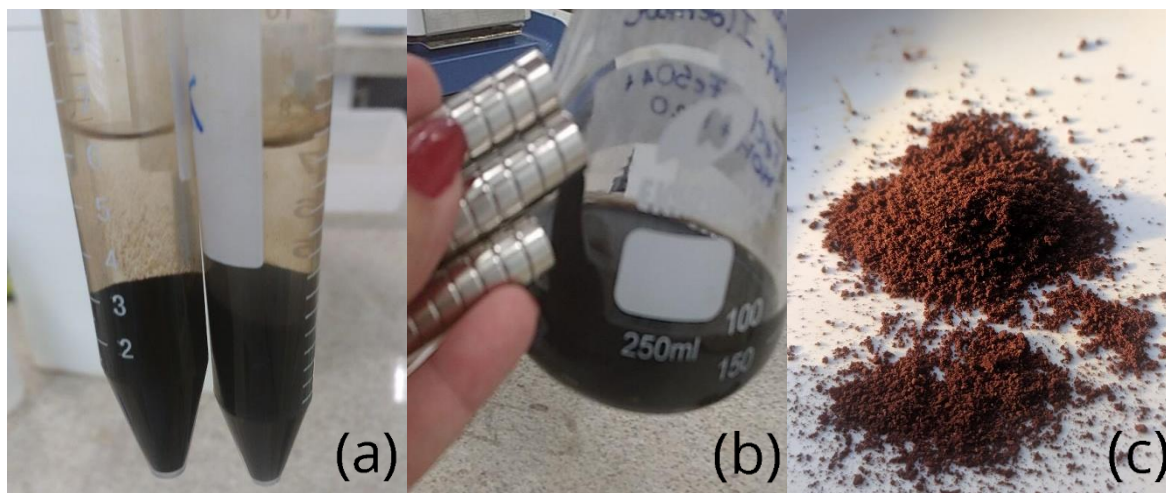
Fonte: Elaborado pela autora, 2021.

A fórmula da magnetita é FeO.Fe₂O₃ e, conseqüentemente, a reação requer um mol de íons Fe²⁺ e dois mols de íons Fe³⁺ para a conversão estequiométrica. A conversão química que ocorre a partir desta mistura de reagentes é dada pela seguinte reação:



Após o tempo de agitação e formação de um precipitado, cessou-se o aquecimento e deixou-se a solução em repouso 24 horas sob refrigeração, de modo que, após este período de repouso, o material sólido decantasse. O sobrenadante foi aspergido e inserido 50 mL de água para realizar a lavagem. A solução contendo todo o material foi levado à centrífuga por 10 minutos a uma rotação de 500 rpm.

Imagem 1 – (a) Processo de lavagem do material precipitado; (b) Material sob ação magnética de um ímã; (c) material sólido enviado para análises.



Fonte: Elaborado pela autora, 2019.

Posteriormente ao processo de lavagem, o material foi levado ao dessecador, a fim de remover totalmente a umidade. Na síntese do particulado não foram adicionados nenhum tipo de material para realizar revestimento das NP. A amostra então foi acondicionada em tubos *ependorf* e enviado para análise. A caracterização dos materiais particulados de Fe_3O_4 foi realizada utilizando diferentes métodos, a fim de obter a sua identificação estrutural, morfológica e espectroscópica. A partir das diferentes técnicas de caracterização é possível conhecer a identificação química do precipitado, bem como o tamanho da estrutura, que é diretamente dependente da rota de síntese.

A caracterização do material formado foi realizada por meio de técnicas espectroscópicas de absorção no UV-Vis e IR, por difração de Raios-X de pó e microscopia eletrônica de varredura. A interpretação dos dados obtidos nas técnicas de análise de estrutura química e morfológica é indispensável para definir a viabilidade de aplicação do material, bem como aprimorar a metodologia de síntese.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

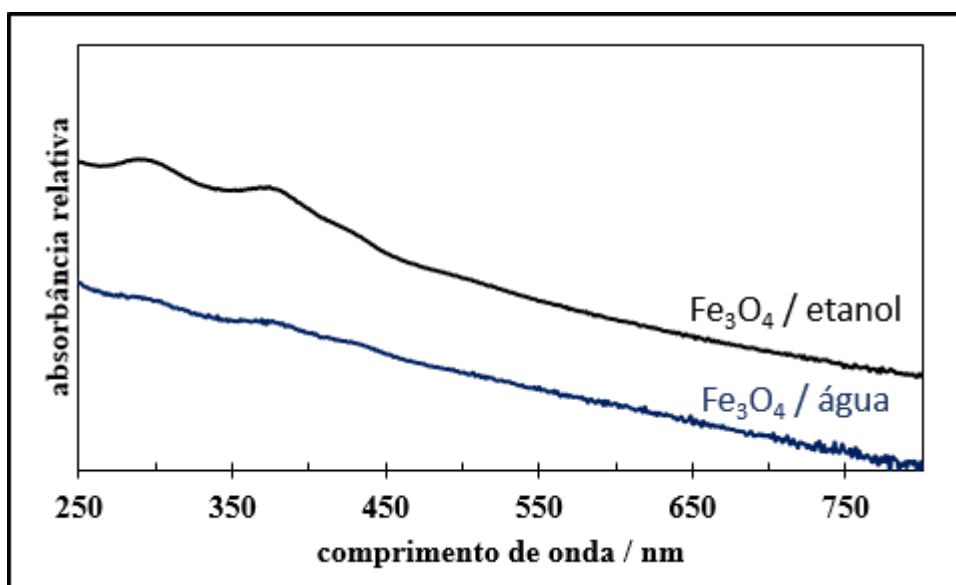
Neste tópico serão apresentados, a partir das técnicas de caracterização citadas anteriormente, a estrutura química e morfológica do material sintetizado, as aplicações e interações desse material abordadas na literatura, bem como as perspectivas futuras, visando a continuidade da pesquisa.

4.1 ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VIS

De acordo com a Imagem 1 observa-se que foi possível a obtenção de um material particulado e suspenso em solução aquosa ou etanólica e que, ao ser deixado em repouso, decanta-se espontaneamente, demonstrando a sua maior densidade em relação à solução. Tal particulado também pode ser separado magneticamente (ou concentrado) da solução usando-se um ímã do tipo neodímio composto por dez discos em forma circular (40 x 5 mm). Como apresentado anteriormente a característica magnética é evidenciada juntamente com o tamanho do material, visto que a caracterização em nanoescala deve apresentar novas características, sendo uma delas o magnetismo. O magnetismo advém do movimento das partículas elétricas, que ocorre tanto para cargas em movimento dado pelo momento angular orbital, quanto para elétrons girando em torno do núcleo de um átomo. Essa propriedade confere as partículas grande facilidade de isolamento e separação de meios multifásicos pela aplicação de um ímã permanente.

O material particulado de óxido de ferro misto Fe_3O_4 em solução aquosa apresenta um perfil espectral similar àquele em solução etanólica, conforme mostrado na Figura 13. Observa-se a presença de duas bandas de absorção de baixa intensidade, sendo uma em torno de 290 nm e outra em torno de 373 nm, melhor definidas em etanol. A baixa definição dos picos observados na solução aquosa pode ser atribuída à polaridade da água, ocasionando espalhamento, bem como maior probabilidade de ocasionar aglomerados. Tal comportamento espectral está de acordo com a estrutura da magnetita e suas bandas de transferência de carga Fe-O, não sendo de espécies iônicas solvatadas, ou presentes em solução, derivadas de $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ e nem de $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ como destacado na literatura (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; GOETZ; KRUGER, 2006; LOURES et al., 2013; BASAVEGOWDA et al., 2014).

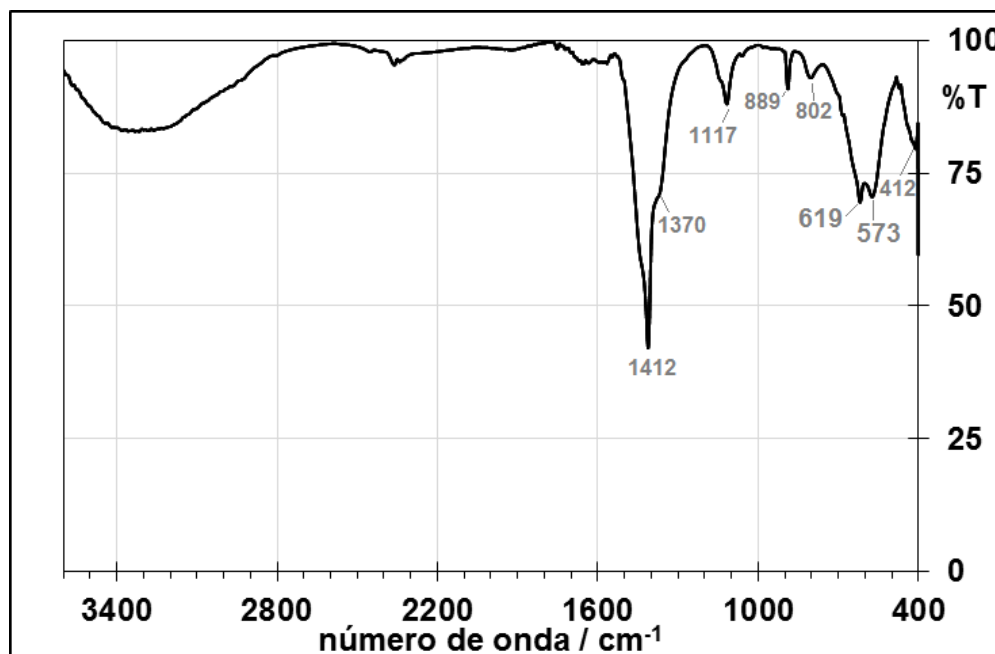
Figura 13 - Espectros de absorção UV-Vis na faixa de 250 a 800 nm de uma solução aquosa e etanólica do material particulado formado por Fe_3O_4 .



4.2 ESPECTRO DE INFRAVERMELHO

O espectro de infravermelho deste material particulado apresenta os picos de absorção característicos na faixa de 400 a 3600 cm^{-1} como mostrado na Figura 14. A absorção da radiação infravermelha característica da magnetita relacionado às frequências vibracionais das ligações Fe-O e Fe-OH ocorrem em 412 , 573 e 619 cm^{-1} , enquanto o estiramento da ligação O-H superficial aparece na região alargada em torno de 3350 cm^{-1} . Este sinal também pode estar correlacionado a presença de moléculas de água adsorvidas no particulado. A ausência de picos de absorção no infravermelho em torno de 430 e/ou 450 e 550 cm^{-1} , bem como na faixa de 620 a 740 cm^{-1} sugerem a inexistência de derivados de óxido férrico conhecido como *maghemita* ($\delta\text{-Fe}_2\text{O}_3$), enquanto a ausência de picos em torno 460 e 540 cm^{-1} sugere a inexistência da *hematita* ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Características similares também indicam a ausência de derivados de óxido ferroso *wustita* (FeO) que possui um pico em 490 cm^{-1} . Outros derivados de oxihidróxidos de ferro como a *goetita* ($\alpha\text{-FeOOH}$) são improváveis de serem formadas por este método de síntese usado. Os sinais em torno de 802 , 889 e 1117 cm^{-1} estão relacionados a deformações angulares do tipo Fe-O-H e Fe-O (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). O pico que ocorre em 1370 (ombro em 1412 cm^{-1}) possivelmente está relacionado a presença de traços residuais do contra-íon sulfato ainda restantes do processo de síntese. Tal fato também pode ser explicado e atribuído a presença do pico complementar em 1117 cm^{-1} (NAKAMOTO, 2009).

Figura 14 - Espectro na região do infravermelho (%transmitância vs. número de onda / cm^{-1}) do material particulado formado por Fe_3O_4 e disperso em KBr e na forma de pastilha prensada.



4.3 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)

A partir das imagens de MEV numa área de $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$, conforme apresentado na Figura 15, observa-se que o material particulado do óxido de ferro misto apresentou um perfil granulométrico e morfológico variado. Este fato observado para uma diversidade de tamanhos no material particulado pode ser atribuído a metodologia de síntese, onde a formação do material particulado pode ter ocorrido de forma acelerada, juntamente com a possibilidade de não se ter usado um agente protetor de superfície para formar um revestimento nas partículas, fazendo com que essas ficassem mais estabilizadas, impedindo um maior efeito de agregação.

A análise de caracterização qualitativa e semiquantitativa por EED mostrou a presença dos elementos majoritários ferro e oxigênio e dos elementos minoritários de carbono, potássio e cloro, tanto na análise pontual sobre as partículas (Figura 18), quanto no mapeamento elementar por contraste de toda esta área de $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ mostrado na Figura 16. O carbono presente nos espectros se deve a composição da fita de carbono usada como adesivo para inserção do material no equipamento, tendo em vista que não foi usada fonte de carbono no processo sintético em nenhum reagente. Observa-se que este contraste mostrado em cor azul para o carbono destaca-se nas regiões onde o oxigênio (contraste na cor verde) e o ferro

(contraste na cor vermelha) não se destacam, sugerindo que este carbono não faz da composição estrutural do material analisado. Ainda, notou-se a presença minoritária de potássio e cloro, o que indica possivelmente que tais elementos estão como impurezas de origem nos contra-íons usados dos reagentes de partida na síntese (KOH e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Figura 15 - Imagem de MEV da amostra particulada numa área de $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$. Em destaque se apresenta a numeração dos locais de análise pontual cujos resultados são apresentados na Figura 18.

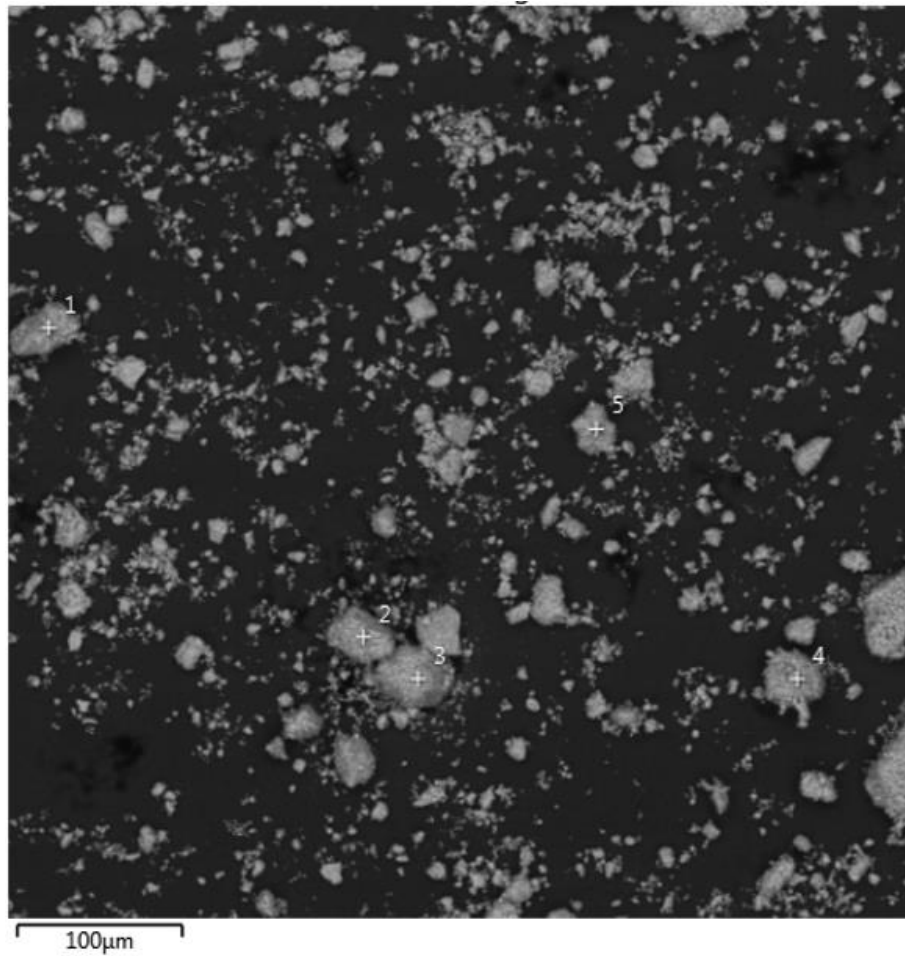
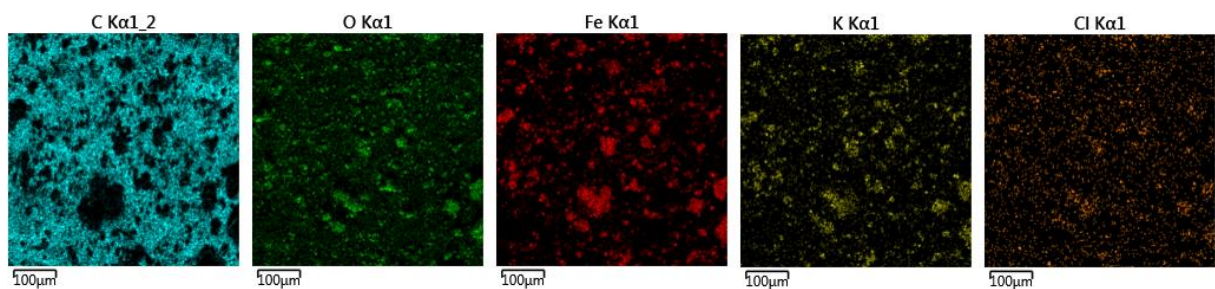


Figura 16 - Mapa de distribuição elementar da amostra particulada apresentada na Figura 15.



A presença deste óxido de metálico de transição também foi confirmada nos experimentos de difração de raios-X, onde se observou os picos característicos em 2θ , cujos resultados analisados pela correlação de Debye-Scherrer sugerem a presença de cristalitos de tamanho médio em torno de 30 nm. Tal fato também foi observado por MEV e que indica a presença de nanoestruturas internas, como mostrado na Figura 17.

Figura 17 - Imagem de MEV da amostra particulada.

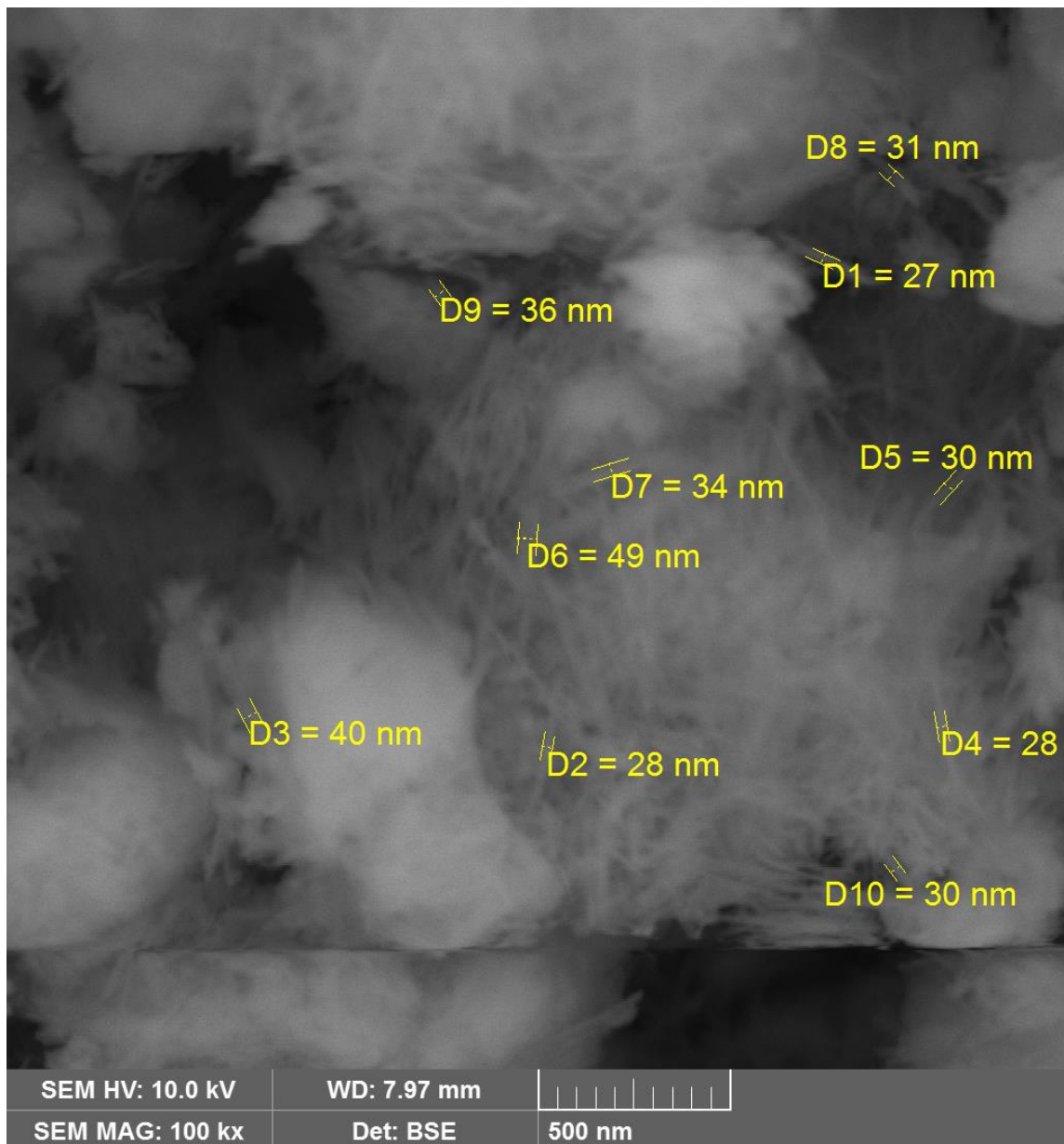
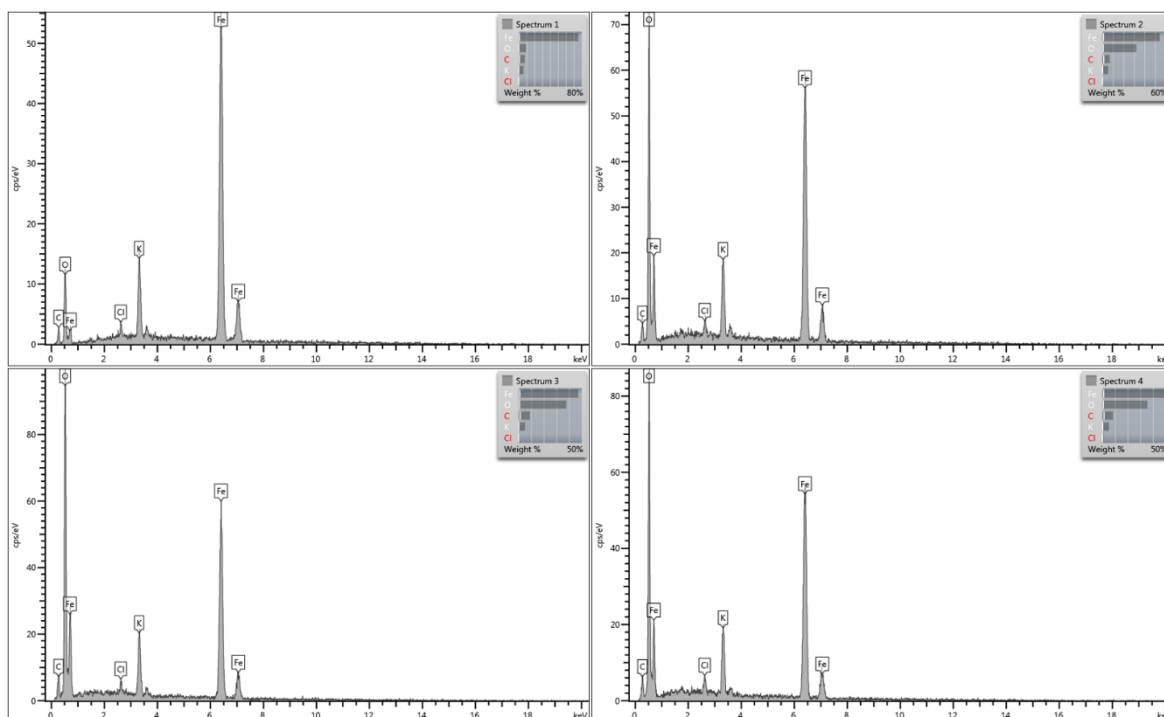


Figura 18 - Microanálise qualitativa (espectro) e semi-quantitativa de elementos químicos presentes na amostra.



Portanto, observa-se que mesmo utilizando um método simples e de baixo custo foi possível obter um material particulado com características nanoestruturadas desejáveis. A partir dos resultados obtidos na técnica de MEV emerge a discussão de adaptação do método de síntese, priorizando a uniformidade, remoção das impurezas e, conseqüentemente, atingir a máxima conversão dos reagentes. Conforme apresentado anteriormente pela Figura 18, mesmo com pequenas quantidades de contra-íons como impurezas, a análise pontual revela e reforça a presença majoritária de ferro e oxigênio e minoritária de potássio e cloro no material obtido.

4.4 APLICAÇÃO DE NPM'S APRESENTADAS NA LITERATURA

Recentemente, a utilização de óxidos de ferro nanoestruturados com novas propriedades e funções têm sido amplamente investigadas em decorrência de seu tamanho na escala nanométrica resultar em alta razão entre área superficial e volume, além de apresentar propriedades como o superparamagnetismo. A facilidade das sínteses, do recobrimento das superfícies e a possibilidade de controlar e manipular os materiais na escala atômica pode prover uma versatilidade, além de manifestar novas propriedades. Além disso, os óxidos de ferro são quimicamente inertes e biocompatíveis, apresentando imenso potencial em aplicações biotecnológicas (SILVA, PINEDA E BERGAMASCO, 2015).

Nos últimos anos a nanotecnologia tem sido amplamente aplicada em diversas áreas científicas e tecnológicas, como biomedicina, biotecnologia, catálise, ressonância magnética, bem como no tratamento de águas residuárias. Devido às características diferenciadas dos óxidos de ferro, emerge uma potencial aplicação destes voltadas para o tratamento de águas residuárias, na operação de adsorção, por apresentarem baixa toxicidade, biocompatibilidade, baixo custo e alta eficiência de remoção para íons metálicos (MATOS, 2016).

As atuais aplicações de óxidos de ferro no tratamento de águas contaminadas podem ser divididas em duas classes: para adsorção ou imobilização de poluentes e como fotocatalisador, convertendo contaminantes em compostos menos tóxicos. No entanto, deve-se salientar que muitas tecnologias utilizam ambas as funções (SILVA, PINEDA E BERGAMASCO, 2015).

A adsorção é um método empregado largamente na remoção de contaminantes, um dos materiais mais utilizados como adsorvente é o carvão ativado, tendo uma área superficial aproximadamente de $700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Contudo, nanomateriais de base metálica estão sendo explorados para remover uma variedade de metais pesados como arsênio, chumbo, mercúrio, cobre, cádmio, cromo, níquel e têm demonstrado grande potencial para competir com o carvão ativado. Entre eles, a aplicação na remoção de arsênio recebeu uma atenção especial, visto que o carvão ativado tem capacidade limitada de arsênio. Diversos nanomateriais de óxido de metal, incluindo magnetita e TiO_2 em escala nanométrica, mostraram um maior desempenho na adsorção de arsênio, comparadas com o carvão ativado (QU; ALVAREZ; LI, 2013).

Dentre os óxidos de ferro, a magnetita vem sendo estudada para aplicações de remoção de metais pesados e corantes presentes em águas residuárias. Porém, também apresenta potencial de utilização na quantificação e remoção de herbicidas presentes nos corpos hídricos. Ortiz e colaboradores (2003) abordam que estudos anteriores confirmam que a velocidade de adsorção dos íons de chumbo pela magnetita varia entre 92.10^{-3} e $115.10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$, e está dentro do intervalo das velocidades obtidas para outros adsorvedores não convencionais citados em literatura.

As nanopartículas magnéticas apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas. As partículas em escala nanométrica podem ser manuseadas usando um campo magnético, e que usualmente são compostas por elementos magnéticos, como cobalto, níquel, ferro e seus compostos. As propriedades físico-químicas dessas nanopartículas dependem diretamente do método de síntese, da sua estrutura química e morfológica (QUINA, 2004; BEDÊ, 2010; SCHÄFER, 2017).

Além da diversa aplicação na biomedicina, na área de tratamento de águas residuárias foram encontradas publicações que abordam o emprego do nanomaterial de óxido de ferro misto na remoção de corantes como Vermelho Eritrosina, tendo uma vasta utilização no ramo alimentício. Foram identificadas na literatura valores de capacidade máxima de adsorção de Ni (II) na faixa de 209,205 a 362,318 mg.g⁻¹, onde nanopartículas de Fe₃O₄ superparamagnéticas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação e utilizadas para a remoção de Ni (II) a partir de soluções aquosas (SANTOS et al., 2019).

Para remoção de corantes presentes nas águas residuárias de indústrias têxteis, estudos apresentam nanopartículas magnéticas de óxido de ferro misto sintetizadas pelo método de coprecipitação química assistida por ultrassom em meio alcalino. Abordam que as NPM's de Fe₃O₄ podem ser classificadas como adsorventes vantajosos por possuírem adequada área superficial em torno de 120-220 m².g⁻¹(DAMASCENO; ARAÚJO, 2018).

As nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas, como a magnetita, apresentam grande potencial de aplicação, além da remoção de contaminantes emergentes, diversos autores pesquisam a aplicação do material como carreadores de fármacos, catalisadores, bem como na remoção de corantes de águas residuárias (ASSIS et al., 2017).

No que se refere ao tipo de interação, as publicações investigadas apresentam o tipo de adsorção física entre adsorvente e adsorvato, onde as substâncias são adsorvidas por interações fracas, semelhante a força de Van Der Waals. O processo de adsorção é influenciado pelos seguintes fatores: natureza do adsorvente, natureza do adsorvato e condições nas quais ocorrem o processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Em comparação com outros materiais adsorventes reportados na literatura, a magnetita se destaca por diversas razões. Primeiramente, pela propriedade magnética do nanomaterial, pois ela facilita a recuperação do material após a interação com os contaminantes em meio aquoso, permitindo sua fácil remoção pela aplicação de um campo magnético, sem que haja necessidade de um processo extra de filtração, por exemplo. Além de apresentar um baixo custo de obtenção, as diversas formas de síntese do material permitem estudar o controle do tamanho, visando uma grande área superficial, aliado com técnicas de revestimento, evitando a formação de aglomerados (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015; ASSIS et al., 2017).

Referente ao exposto na literatura não foram encontrados artigos ou publicações que abordassem a interação das NPMs diretamente com o glifosato, mas com outros contaminantes emergentes como o herbicida atrazina (ATZ) e na remoção de metais pesados da matriz aquática, como o Pb²⁺ (MATOS, 2016; CAMPOS et al., 2017; REIS, 2020).

4.5 PERSPECTIVAS FUTURAS

Considerando que a pesquisa é um trabalho vagaroso e contínuo, espera-se que o presente trabalho sirva para fomentar a pesquisa na área da nanotecnologia, investigando novas rotas de síntese do material particulado aliado com possibilidades de revestimento, visando a estabilidade das NPM's.

Sugere-se que em trabalhos futuros utilizando este tema, sejam abordados os seguintes itens:

- i. Analisar a potencialidade de adsorção do material sintetizado com o glifosato
- ii. Analisar a influência de outros contaminantes com as NPM's, em sistemas multicomponentes;
- iii. Avaliar a possibilidade de regeneração do adsorvente realizando ciclos de dessorção e adsorção do adsorvato a fim de se considerar o reuso e viabilidade econômica deste material.
- iv. Utilizar efluente real nas análises de interação com corantes comparando os resultados com o efluente sintético com concentração conhecida, visando aplicações industriais;
- v. Investigar a capacidade de dessorção do material, visto que alguns estudos apresentam uma ligeira dessorção com a alteração do pH;
- vi. Investigar possibilidades de tratamento do material, visto que a remoção de contaminantes da matriz aquática, bem como nas águas residuárias com a aplicação de NPM's irá resultar na geração de um resíduo sólido.

5 CONCLUSÃO

Os materiais (nano)particulados de óxido de ferro misto tem sido amplamente estudados por possuírem propriedades magnéticas e por serem de fácil obtenção, apresentando assim, aplicações promissoras em diferentes áreas. O material derivado deste óxido de ferro misto foi obtido com êxito pelo método de coprecipitação de forma bastante simples, rápida, de baixo custo e com insignificante geração de resíduos, tornando esta técnica viável sob o ponto de vista ambiental e econômico. Neste trabalho o principal foco foi a produção de material particulado magnético nanoestruturado a base de óxido de ferro misto sem uso de protetores/estabilizadores de superfície, visando avaliar suas características morfológicas e estruturais em função da rota sintética adotada.

A partir das técnicas de caracterização espectroscópicas, de difração e de microscopia, verificou-se que foi possível sintetizar um material agregado de magnetita na forma de um fino pó, com arranjos internos nanoestruturados. Os resultados apontaram que foi possível a obtenção de cristalitos de tamanho médio em torno de 30 nm. A sua composição elementar determinada via EED permitiram uma análise qualitativa e semiquantitativa dos elementos presentes no precipitado, revelando que os elementos ferro e oxigênio estão majoritariamente, enquanto potássio e cloro minoritariamente, sugerindo também futuras alterações na metodologia experimental utilizada a fim de aperfeiçoar os métodos de obtenção da magnetita nanoestruturada com maior grau de pureza.

As pesquisas bibliográficas com partículas magnéticas inorgânicas nanométricas mostraram-se eficientes para o desenvolvimento de nanomateriais biotecnológicos e biomateriais, tendo como base a nanociência. Suas exclusivas propriedades físicas e ópticas são atribuídas aos fenômenos em nanoescala, onde novas propriedades são exploradas devido ao tamanho. Observou-se que as NPM's são principalmente estudadas na descontaminação de águas residuárias, bem como na remoção de metais pesados e corantes, porém há uma lacuna nas publicações que se referem a remoção de contaminantes emergentes como herbicidas da matriz aquática. Considerando que há uma vantagem no custo-benefício de obtenção de tal material, estudos apontam um potencial emprego como nanomateriais adsorventes, visto que a área superficial é considerada aceitável dentre os materiais adsorventes. Nanopartículas de óxido de ferro misto apresentam propriedades que compreendem sua utilização na descontaminação das águas residuárias, contudo, podem ser direcionadas à utilização no tratamento terciário, removendo agrotóxicos presentes nos corpos na matriz aquática.

REFERÊNCIAS

- ALBERS, A. P. F. et al. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. **Cerâmica**, São Paulo, Vol. 48, p. 34-37, Mar. 2002.
- ALMEIDA, J. M.; SILVA, J. C. J. **Espectrometria UV/Vis**. Juiz de Fora, 2018. (Apostila de Química Analítica)
- ALVES, O. L. **Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo**. São Paulo, p. 23-40, 2010.
- AMARANTE Jr., O. P. et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quim. Nova**, Vol. 25, N°. 4, p. 589-593, São Paulo, 2002.
- ANDRADE, J. L. et al. Modelagem para identificação de parâmetros de fase através da técnica de difração de raio X. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 22., Russas, 2016. **CBECiMat**.
- ARMILIATO, N. **Toxicidade celular e bioquímica do glifosato sobre os ovários do peixe *Danio rerio***. 2014. 109 p. Tese (Doutorando em Biologia Celular e do Desenvolvimento) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014.
- ASSIS, M. B. S. et al. Nanopartículas de óxido de ferro: efeito da síntese e funcionalização sobre o tamanho de partículas. In: Encontro Técnico de Materiais e Química, 9., 2017. Rio de Janeiro, 2017. **Encontro Técnico de Materiais e Química**.
- BARBOSA, D. P. P. **Nanocarreadores baseados em óxidos de ferro: síntese e caracterização**. 2019. 41 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Tecnológica) - Instituto de Química da Universidade de Brasília, 2019.
- BARBOSA, T. C. **Política de inovação em nanotecnologia no brasil: trajetórias e empresas beneficiadas**. 191 p. Dissertação (Mestrando em Políticas Públicas) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.
- BASAVEGOWDA, N et al. Green fabrication of ferromagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their novel catalytic applications for the synthesis of biologically interesting benzoxazinone and benzthioxazinone derivatives. **School of Chemical Engineering**, Yeungnam, University Gyeongsan, p. 712-749, 2014.
- BATISTA-GALLEP, T. B. et al. Efeitos de nanopartículas comerciais de óxido de ferro (Fe₂O₃): citotoxicidade, genotoxicidade e estresse oxidativo. **Quím. Nova**, Vol. 41, N° 9, p. 974-981, São Paulo, 2018.
- BEDÊ, Pedro. M. **Produção e Caracterização de Nanopartículas Poliméricomagnéticas para a Aplicações Biomédicas**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.

BRASIL, **Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

BRASIL, **PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021**. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

CALLISTER, W. D.; RETHWISH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 9ª Ed., Rio de Janeiro, RJ: LTC Editora, 2016.

CABRAL A. J. O.; ASSIS A. M. Síntese de magnetita ultra fina por moagem eletroquimicamente assistida. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, 7., 2013 Itatiaia, 2013. **Associação Brasileira de Engenharia e Ciências Mecânicas**.

CAMPOS, F. A. et al. Degradação fotocatalítica de atrazina na presença de catalisadores nanoparticulados. **Quím. Nova**, São Paulo, Vol. 40, Nº 1, p. 36-41, 2017.

CICOLIN, R. **Avaliação do tempo de circulação e biodistribuição de nanopartículas magnéticas com diferentes tipos de revestimento utilizando a técnica de biosusceptometria AC**. Dissertação (Mestrando em Farmacologia e Biotecnologia) - Universidade Estadual Paulista

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Oxides Iron: Structure, Properties, reactions, Occurrences and Uses**, 2ª Ed.: Wiley VCH, 2003, Weinheim – Alemanha.

COSTA, F. R. T. **Microscopia Eletrônica de Varredura: potencialidades e aplicações**. 2016. 51 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Química Industrial) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

COSTA, T. C. C. **Síntese de nanopartículas de magnetita via decomposição térmica em meio não-aquoso**. 2013. 116 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

COUTINHO, C. F. B; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Quím. Nova**, Vol. 28, Nº. 6, pág. 1038-1045, São Paulo, 2005.

DAMASCENO, S. B.; ARAÚJO, A. C. V. **Produção de nanopartículas magnéticas aplicada ao processo de tratamento de efluentes oriundos das indústrias têxteis**. 19 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Gestão da Produção Industrial) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Cabo de Santo Agostinho, 2018.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura microscopia eletrônica de varredura: Aplicações e preparação de amostras. **IDEA-PUCRS**, 3ª ed. p. 60, Porta Alegre, 2007.

FERNANDES NETO, M. de L.; SARCINELLI, P. de N. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Eng. Sanit. Ambient**, Vol. 14, Nº. 1, p. 69-78, Rio de Janeiro, 2009.

FERNANDES, M. F. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). **Quím. Nova**, Vol. 31, N^o. 8, p. 2205-2213, São Paulo 2008.

FERRARESI, Tatiana Maris et al. Espectroscopia de infravermelho na determinação da textura do solo. **Rev. Bras. Ciênc. Solo**, Viçosa, Vol. 36, N^o. 6, p. 1769-1777, 2012.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Quím. Nova**, Vol. 32, N^o. 7, p. 1860-1870, São Paulo 2009.

GALVÃO, W. S. **Obtenção de nanopartículas superparamagnéticas de nife₂o₄ por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas**. 2014. p. 71. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

GAWANDE, M. B.; BRANCO, P. S.; VARMA, R. S. Nanomagnetita (Fe₃O₄) como suporte para catalisadores recicláveis no desenvolvimento de metodologias sustentáveis. 42 p. 3371-3393 **Chem. Soc. Rev**, São Paulo, 2013.

GOETZ, S. KRUGER P. E. A new twist in anion binding: metallo-helicate hosts for anionic guests. **Royal Society of chemistry**. Vol. 25, N^o. 4, p. 589-593, São Paulo, 2006.
Júlio de Mesquita Filho, Botucatu, 2020.

HOLLAND, H.; YAMAURA, M. "Adsorção de íons urânio em nanopartículas de magnetita obtidas de Fe (II) e irradiadas por micro-ondas." In: Seminário Internacional de Nanotecnologia, Sociedade e Meio Ambiente, 7., 2010. Butantã. **CNPq**, Rio de Janeiro, 2010.

LEITE, D. de O.; PRADO, R. J. Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, Vol. 34, N^o 2, p. 1-9, Jun. 2012.

LOURES, C. et al. Advanced Oxidative Degradation Processes: Fundamentals and Applications, **International Review of Chemical Engineering (IRECHE)**, São Paulo Vol. 5 N 2, p. 102-120, 2013.

LUIZ, L. C. et al. Análise de Resíduos de Diclofenaco Sódico Veterinário em Leite por Espectroscopia no Infravermelho Próximo. p. 219-224. **Revista Brasileira De Ciências Da Saúde**, Juiz de fora, 2014.

MAGALHÃES, L. M. S.; CAMPOS, A. F. C. Aplicação da Nanotecnologia Como Técnica e Controle, Monitoramento e Remediação da Poluição Química da Água. **Pontifícia Universidade Católica de Goiás Programa de Pós-Graduação em Biociências Forenses**. Brasília, 2011.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura e microanálise**. São Paulo, 2014. (Apostila de Caracterização microestrutural e análise de imagens).

MARIA, Marina Andrada et al. Avaliação da concentração de efeito do glifosato para controle de *Eichhornia crassipes* e *Salvinia* sp. **Eng. Sanit. Ambient.**, Vol. 23, N^o 5, p. 881-889, Rio de Janeiro, 2018.

MARQUES, E.F. Da nanociência à nanotecnologia. **Rev. Ciência Elem.**, Vol.2 Nº 3 Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2014.

MATOS, H. L. S. **Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb²⁺**. 2016. 109 p. Dissertação (Mestrando em Engenharia Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

MEDEIROS, A. M. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr₂O₃ através do método sol-gel proteico**. Dissertação (Mestrando em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Quím. Nova**, São Paulo, Vol. 40, Nº. 9, p. 1094-1110. São Paulo, 2017.

MORAES, P.V.D.; ROSSI, P. Comportamento ambiental do glifosato. **Scientia Agraria Paranaensis**, Vol. 9, Nº. 3, pp. 22-35, Marechal Cândido Rondon, 2010.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, 6ª Ed.: John Wiley and Sons, 2009, New Jersey – USA.

NASCIMENTO, F. R. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 256 p. **Imprensa Universitária**, Fortaleza, 2014.

ORTIZ, N. et al. Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. **Cerâmica**, Vol. 49, Nº. 312, p. 216-222, São Paulo, 2003 .

PANTA, P. C. **Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético**. 2013. 105 P. Tese (Doutorando em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PARESQUE, M. C. do C.; OLIVEIRA, E. M.; CASTRO, J. A. Influência do tempo de revestimento no tamanho e estabilidade de nanopartículas de magnetita para tratamentos de hipertermia magnética. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, Vol. 16, Nº. 4, p. 512-517, São Paulo 2019.

POLO, A. M. et al. Comparison of experimental methods for determination of toxicity and biodegradability of xenobiotic compounds. **Biodegradation**, Vol. 22, Nº 4, p. 751-761, 2011.

QU X.; LI, Q. A. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water Res.** 2013.

QU, X.; ALVAREZ, P. J. J.; LI, Q. **Aplicações da nanotecnologia no tratamento de água e águas residuais**. 20 p. Departamento de Engenharia Civil e Engenharia Ambiental, Universidade de Rice, Houston, EUA.

QUEIROZ, J. R. C. et al. Métodos de caracterização de materiais para pesquisa em odontologia. **RFO UPF**. Passo Fundo, Vol.17, Nº1, p. 106-112, 2012.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos. **Química Nova**. vol. 27. nº 6. São Paulo, 2004.

REIS, F. P. **Investigação da capacidade adsorptiva de nanopartículas magnéticas híbridas modificadas com l-cisteína na remoção de chumbo de soluções aquosas**. 2020. 75 p. Dissertação (Mestrando em Ciência de Materiais) - Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2020.

RIBEIRO, T. G. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxidos mistos de MnFe₂O₄ recobertas com quitosana. Estudo da influência da dopagem com Gd³⁺ nas propriedades estruturais e magnéticas**. Dissertação (Mestrando em Ciência na Área de Tecnologia Nuclear) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

SALDANHA, H. G. A. C. et al, A qualidade da prestação de serviços de abastecimento de água para consumo humano: revisão bibliográfica. **INTESA – Informativo Técnico do Semiárido**. Vol. 10, Nº 1, p 18-27. Pombal, 2016.

SANT'ANNA, L. S.; ALENCAR, M. S. M.; FERREIRA, A. P. Patenteamento em nanotecnologia no Brasil: desenvolvimento, potencialidades e reflexões para o meio ambiente e a saúde humana. **Quím. Nova**, Vol. 36, Nº 2, p. 348-353, São Paulo, 2013.

SANTOS, T. R. T. et al. Aplicação da nanotecnologia no tratamento de água: uma revisão. **Revista UNINGÁ Review**. Maringá, Vol. 34, Nº 2, p. 51-72, 2019.

SCHÄFER, T. M. Z. **Síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas de óxido de ferro (Fe₃O₄)**. 84 p. Dissertação (Mestrando em Ciências Ambientais) - a Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/Campus Toledo, 2017.

SILVA, F. A. S. da.; CAMPOS, M. F. de.; ROJAS, E. G. Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe₃O₄ estabilizadas pelo sistema polivinilpirrolidona/polietilenoglicol em proporções mássicas variáveis. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21., 2014, Cuiabá. **Anais Eletrônicos CBECIMAT**. Cuiabá: EEIMVR, 2014.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Quím. Nova**, São Paulo, Vol. 38, Nº 3, p. 393-398, São Paulo, 2015.

SKOOG, D. A., LEARY, J. J. **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª ed., Bookman, Porto Alegre, 2009.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª Edição, Editora Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.

SOUZA, J. F. L.; GUILHERME, L. R. Nanobiomedicina de Nanopartículas Magnéticas de Óxido de Ferro: Considerações e Perspectivas. **Revista Processos Químicos**, p. 65-69, Goiás, 2015.

TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. Manual de métodos de análise de solo. **3ª ed. Revista DF: Embrapa**, pt. 4, cap. 5, p. 486-491. Brasília, 2017.

TOLENTINO, M.; ROCHA-FILHO, R. O átomo e a tecnologia. **Química Nova na Escola**, Nº 3, Porto Alegre, 1996.

TONET, M. D.; LEONEL, A. A.; Nanociência e Nanotecnologia: uma revisão bibliográfica acerca das contribuições e desafios para o ensino de Física. **Caderno Brasileiro de Ensino de Física**, Vol. 36, Nº 2, p. 431-456. Florianópolis, 2019.

YANG, C.; WU, J.; HOU, Y. Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. **Chemical Communications**. p. 47:18. 5130- 5141 Pequim, 2011.