



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

LAURA ABREU DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
HEMATITA E DE FERRO ZEROVALENTE SINTETIZADAS A
PARTIR DE CLORETO FÉRRICO**

**FLORIANÓPOLIS
2015**

LAURA ABREU DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE
HEMATITA E DE FERRO ZEROVALENTE SINTETIZADAS A
PARTIR DE CLORETO FÉRRICO**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Florianópolis
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Da Silva, Laura Abreu

Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Hematita e de Ferro Zerovalente Sintetizadas a Partir de Cloreto Férrico / Laura Abreu da Silva ; orientador, Humberto Gracher Riella – Florianópolis, SC, 2015

128 p.

Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. nanopartículas de ferro. 3. nanopartículas de hematita. 4. nanopartículas de ferro zero-valente. I. Riella, Humberto Gracher. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE HEMATITA E DE FERRO ZEROVALENTE SINTETIZADAS A PARTIR DE CLORETO FÉRRICO

Laura Abreu da Silva

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de Doutor em Engenharia Química e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 20 de Março de 2015.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Ricardo Antonio Francisco Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Prof^a. Dr^a. Elita Fontenele Urano de Carvalho

Florianópolis, 15 de junho de 2015.

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Francisco e Sueli, por todo amor,
apoio, incentivo e pelos valores que
me ensinaram.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela oportunidade e orientação.

Aos Professores Alexandre Da Cas Viegas (UFSC) e João Batista da Cunha (UFRGS) pela realização das análises magnéticas.

Aos Professores Elita Urano de Carvalho, Mara Gabriela Novy Quadri, Nivaldo Cabral Kuhnen e *Adriano Michael Bernardin*, membros da banca examinadora, por gentilmente terem aceitado o convite.

Em especial ao Professor Márcio Antônio Fiori pelas excelentes recomendações na etapa de qualificação do projeto.

À Deise (LCME - UFSC) pela realização das análises de MEV e MET e à Patrícia (LABMAT - UFSC) pela realização das análises de DRX.

A todos os integrantes do LABMAC pela amizade e agradável convívio, em especial aos amigos Marivone Gusatti, Janaína Nones e Raphael Linhares pelas sugestões durante a realização do trabalho e as amigas Leidiani Müller e Jarina Moreira pelos momentos de descontração.

À minha amada irmã Viviane e ao Eduardo pelos ensinamentos e pelo meu sobrinho Victor, que com o sorriso mais lindo e o abraço mais sincero torna meus dias iluminados.

Ao meu amado irmão Heverton e ao Thiago pelo incentivo mesmo que de longe.

Ao Johan Holmér, meu noivo, meu amor, minha alma gêmea, por todo o companheirismo e paciência. Nossa jornada juntos está apenas começando.

À Raquel e à Daiane, amadas amigas desde o curso de Química, que trilharam caminhos parecidos e hoje são exemplos na vida científica.

As amadas amigas Gabriela e Isadora, da vida escolar para toda a vida.

Aos meus amados pais, Francisco e Sueli, por serem meus exemplos, por me darem todo o suporte na vida escolar e toda a liberdade nas escolhas da vida acadêmica.

A todos os que, de alguma maneira, estiveram envolvidos na realização deste trabalho.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial ao secretário Edevilson Silva, por seu cuidado, respeito com os alunos e eficiência.

Ao Centro Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo suporte
ceiro.

“Se a educação sozinha não transformar a sociedade, sem ela tampouco a sociedade muda.”

Paulo Freire

RESUMO

Neste trabalho foi sintetizado cloreto férrico a partir do subproduto proveniente do processo de mineração de ferro e nanopartículas de hematita e de ferro zero-valente a partir do cloreto férrico obtido e do cloreto férrico comercial. Os métodos utilizados na produção das nanopartículas de hematitas e das nanopartículas de ferro zero-valente foram a aplicando a rota sonoquímica e o método de precipitação em meio aquoso por redução dos íons Fe^{3+} , respectivamente a caracterização das nanopartículas de hematita foi realizada aplicando as técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia de transmissão eletrônica (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises térmicas de termogravimetria (TG) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise de área superficial específica (BET) e por análises magnéticas, com espectroscopia Mössbauer e magnetometria de amostra vibrante (MAV). As análises das caracterizações das nanopartículas de hematita mostraram que as amostras sintetizadas com ambos os cloretos férricos apresentaram fase majoritária de hematita, tamanho nanométrico de partículas, elevada estabilidade térmica, presença de nanoporos e características magnéticas compatíveis à fase de hematita. Para a caracterização das nanopartículas de ferro zerovalente foram realizadas as análises de DRX, MET, MEV e BET. As análises das caracterizações para as amostras de nanopartículas de ferro zero-valente mostraram que as nanopartículas sintetizadas com o cloreto férrico comercial apresentam menor resistência à oxidação quando comparadas com as nanopartículas sintetizadas com cloreto férrico sintetizado com o subproduto da mineração. Os sinais característicos de material amorfo obtidos nas análises de DRX de algumas amostras são resultados da provável formação de revestimentos de óxidos de ferro dos aglomerados das nanopartículas. Entretanto, todas as amostras apresentaram tamanho de partícula nanométrico, perfil morfológico esférico e área superficial das nanopartículas de ferro zero-valente correspondente à apresentada por literaturas científicas.

Palavras-chaves: nanopartículas de ferro, nanopartículas de hematita, nanopartículas de ferro zero-valente.

ABSTRACT

This work was synthesized ferric chloride from by-product of iron mining and nanoparticles of hematite and zerovalent iron obtained from synthesized ferric chloride and commercial ferric chloride. The methods used in producing the nano-hematites and zerovalent iron nanoparticles were sonochemical and the precipitation method in aqueous medium by reduction of the Fe^{3+} ions. The characterization of hematite nanoparticles was performed by means of X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), thermal analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), analyzes of specific surface area (BET) and magnetic analysis, Mössbauer spectroscopy and vibrating sample magnetometry (VSM). Analyses of characterization of nano-hematites showed that the samples synthesized with both types of ferric chloride exhibited major phase of hematite, nano-sized particles, high thermal stability, presence of nanopores and magnetic characteristics consistent with hematite phase. For the characterization of zerovalent iron nanoparticles XRD, TEM, SEM and BET analyzes was conducted. The characterization analyzes for samples of synthesized zerovalent iron nanoparticles showed that the samples with the commercial ferric chloride had low oxidation resistance as compared to the samples synthesized with the ferric chloride produced from the mining by-product. The characteristic signs of amorphous material obtained in XRD analysis probably results of a formation of the peel of iron oxides which involves agglomeration of nanoparticles. However, all samples showed nanometer size, morphology profile spherical and surface area corresponding to that found in the literature for zerovalent iron nanoparticles.

Keywords: iron nanoparticles, hematite nanoparticles, zerovalent iron nanoparticles

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - BIF recuperado da região de Ontário (Canadá) com camadas de óxido de ferro e chert.....	31
Figura 2 - Área explorada pela mineração de ferro no Estado de Minas Gerais - MG.....	34
Figura 3 - Bacia de rejeitos proveniente da mineração de ferro em Mariana - MG.....	35
Figura 4 - Estruturas cristalinas da (a) magnetita e (b) maghemita.....	40
Figura 5 - Célula cristalina da hematita.....	42
Figura 6 - Representação esquemática da formação de superestruturas de nanocristais de hematita.....	43
Figura 7 - Esquema do processo de cavitação acústica.....	46
Figura 8 - Ilustração de uma NFVZ com estrutura núcleo-revestimento.....	48
Figura 9 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI.....	54
Figura 10 - Diferentes tipos de comportamentos magnéticos.....	57
Figura 11 - Resíduo da mineração em solução pastosa.....	61
Figura 12 - Sistema de filtração à vácuo utilizado para o subproduto de mineração.....	62
Figura 13 - Planta de produção do $FeCl_3$ instalada no IPEN a partir do resíduo de mineração de ferro.....	63
Figura 14 - Sistema experimental utilizado para a produção de nanopartículas de $\alpha-Fe_2O_3$	65
Figura 15 - Suspensão contendo nanopartículas de hematita.....	65
Figura 16 - Unidade experimental para produção de NFVZ.....	68
Figura 17 - Suspensão contendo NFVZ.....	69
Figura 18 - Difratoograma obtido para o resíduo de minério de ferro.....	74
Figura 19 - Curva da distribuição do tamanho de partícula do subproduto.....	75
Figura 20 - Difratoogramas obtidos para o cloreto férrico produzido a partir do resíduo de mineração do ferro ($FeCl_{3(sub.)}$) e do cloreto férrico comercial ($FeCl_{3(com.)}$).....	76
Figura 21 - Difratoogramas das amostras S301 e C301 comparados com o difratogramas padrão do $\alpha-Fe_2O_3$ (JCPDS 01-087-1166).....	77
Figura 22 - Difratoogramas das amostras S601 e C601 comparados com o difratogramas padrão do $\alpha-Fe_2O_3$ (JCPDS 01-	

087-1166).....	78
Figura 23 - Difratomogramas das amostras S302, C302 comparados com o difratogramas padrão do α -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃ (JCPDS 01-087-1166).....	79
Figura 24 - Difratomogramas das amostras S602, C602 comparados com o difratogramas padrão do α -Fe ₂ O ₃ α -Fe ₂ O ₃ (JCPDS 01-087-1166).....	79
Figura 25 - Imagens de MET para nanopartículas de hematita sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (amostra S301).....	81
Figura 26 - Imagens de MET para nanopartículas de hematita sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (amostra S601).....	82
Figura 27 - Imagens de MET para nanopartículas de hematita sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (amostra C301).....	83
Figura 28 - Imagens de MET para nanopartículas de hematita sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (amostra C601).....	84
Figura 29 - Micrografia de MEV e análise de EDS da amostra S301.....	86
Figura 30 - Micrografia de MEV e análise de EDS da amostra S601.....	86
Figura 31 - Micrografia e análise de EDS da amostra C301.....	87
Figura 32 - Micrografia e análise de EDS da amostra C601.....	87
Figura 33 - Termogramas de TG (em preto) e termogramas de DSC (em azul) obtidos para as nanopartículas de hematita sintetizadas com FeCl _{3(sub.)}	88
Figura 34 - Termogramas de TG (em preto) e termogramas de DSC (em azul) das nanopartículas de ferro sintetizadas com FeCl _{3(com.)}	91
Figura 35 - Isoterma de adsorção de N ₂ por análise de BET para amostra S301 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.....	93
Figura 36 - Isoterma de adsorção de N ₂ por análise de BET para amostra S601 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.....	94
Figura 37 - Isoterma de adsorção de N ₂ por análise de BET para amostra C301 com distribuição do diâmetro médio do poro	

correspondente.....	95
Figura 38 - Isoterma de adsorção de N ₂ por análise de BET para amostra C601 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.....	96
Figura 39 - Espectros de Mössbauer (a) e curvas de magnetização (b) para as amostras C301 e S301.....	97
Figura 40 - Espectros de Mössbauer (a) e curvas de magnetização (b) para as amostras C601 e S601.....	98
Figura 41 - Difratogramas de DRX obtidos para as amostras (a) ZS305 e (b) ZS605 Comparação com o cartão JCPDS - 01-087-0721.....	100
Figura 42 - Difratogramas de DRX obtidos para as amostras (a) ZS301 e (b) ZS601 Comparação com o cartão JCPDS - 01-087-0721.....	101
Figura 43 - Difratogramas de DRX obtidos para as amostras (a) ZC305 e (b) ZC605 Comparação com o cartão JCPDS - 01-087-0721.....	101
Figura 44 - Difratogramas de DRX das amostras (a) ZC301 e JCPDS - 01-087-0721 e (b) ZC601 e JCPDS - 01-087-0721.....	103
Figura 45 - Imagens de MET para NFVZ (amostra ZS305).....	105
Figura 46 - Imagens de MET para NFVZ (amostra ZS 601).....	105
Figura 47 - Imagens de MET para NFVZ (amostra ZC305).....	106
Figura 48 - Imagens de MET para NFVZ (amostra ZC601).....	107
Figura 49 - Micrografia e análise de EDS da amostra ZS305.....	109
Figura 50 - Micrografia e análise de EDS da amostra ZS601.....	109
Figura 51 - Micrografia e análise de EDS da amostra ZC305.....	110
Figura 52 - Micrografia e análise de EDS da amostra ZC601.....	110
Figura 53 - Isoterma de adsorção de N ₂ para amostra ZS305 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.....	111
Figura 54 - Isoterma de adsorção de N ₂ para amostra ZS601 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.....	112
Figura 55 - Isoterma de adsorção de N ₂ para amostra ZC305 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.....	113
Figura 56 - Isoterma de adsorção de N ₂ para amostra ZC601 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reserva e produção mundial de minério de Ferro 2014 (ano base 2013).....	32
Tabela 2 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro.....	54
Tabela 3 - Nomenclatura das amostras de nanopartícula de hematita.....	66
Tabela 4 - Codificação das amostras de NFVZ.....	67
Tabela 5 - Resultados da análise química por FRX do resíduo de mineração do ferro.....	73
Tabela 6 - Tamanho do cristalito das amostras de nanohematita.....	85
Tabela 7 - Tamanho do cristalito das amostras de NFVZ.....	108

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	25
2. OBJETIVOS.....	27
2.1. Objetivo Geral.....	27
2.2. Objetivos Específicos.....	27
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
3.1. Nanotecnologia e nanopartículas.....	29
3.2. Ferro: características e mineração.....	30
3.3. Os impactos ambientais da mineração do ferro.....	33
3.4. Cloreto férrico.....	37
3.5. Óxidos de ferro.....	38
3.5.1. Hematita.....	41
3.5.1.1. Aplicações das nanopartículas de hematita.....	44
3.5.2 Método Sonoquímico.....	46
3.6. Nanopartículas de ferro zerovalente.....	47
3.6.1. Aplicações das nanopartículas de ferro zerovalente.....	49
3.7. Aplicação de nanohematitas e NFVZ na adsorção de metais pesados.....	52
3.7.1 Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET).....	53
3.8. Magnetismo.....	55
3.8.1. Magnetismo nos materiais.....	57
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
4.1. Materiais.....	61
4.1.1. Resíduo da mineração de ferro.....	61
4.2. Métodos.....	61
4.2.1. Características e pré-tratamento do resíduo de ferro.....	61
4.2.2. Síntese do Cloreto Férrico.....	62
4.2.3. Síntese das nanopartículas de hematita.....	64
4.2.4. Síntese das nanopartículas de ferro zerovalente.....	67
4.2.5. Caracterização.....	69
4.2.5.1. Fluorescência de Raios-X.....	69
4.2.5.2. Difração de Raios-X.....	69
4.2.5.3. Tamanho do cristalito das nanopartículas de hematita e de NFVZ.....	70
4.2.5.4. Distribuição do tamanho de partícula.....	70
4.2.5.5. Microscopia de Transmissão Eletrônica e Microscopia Eletrônica de Varredura.....	70
4.2.5.6. Análises termogravimétricas.....	71

4.2.5.7. Análises de área superficial (BET).....	71
4.2.5.8. Espectroscopia Mössbauer.....	71
4.2.5.9. Magnetometria de Amostra Vibrante.....	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	73
5.1. Caracterização do resíduo de minério de ferro.....	73
5.1.1. Análise química do resíduo de minério de ferro.....	73
5.1.2. Análise mineralógica do resíduo de minério de ferro.....	74
5.1.3. Análise da distribuição do tamanho de partícula do resíduo de mineração.....	75
5.2. Caracterização do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	76
5.2.1. Análises de DRX do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	76
5.3. Caracterização das nanopartículas de hematita.....	77
5.3.1. Análises de DRX das nanopartículas de hematita.....	77
5.3.2. Análises de MET das nanopartículas de hematita.....	80
5.3.3. Tamanho de cristalito das amostras de nanopartículas de hematita.....	85
5.3.4. Análises de MEV-EDS das nanopartículas de hematita.....	86
5.3.5. Análises termogravimétricas das nanopartículas de hematita.....	88
5.3.6. Isotermas de BET das nanopartículas de hematita.....	93
5.3.7. Análises magnéticas das nanopartículas de hematita.....	96
5.4. Caracterização das nanopartículas de ferro zerovalente (NFVZ).....	100
5.4.1. Análises de DRX das amostras de NFVZ.....	100
5.4.2. Análises de MET das amostras de NFVZ.....	104
5.4.3. Tamanho de cristalito das amostras de NFVZ.....	108
5.4.4. Análises de MEV-EDS das amostras de NFVZ.....	108
5.4.5. Isotermas de BET das amostras de NFVZ.....	110
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	115
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	119

INTRODUÇÃO

A indústria mineradora é de grande importância para o desenvolvimento socioeconômico do país e, ao mesmo tempo, é responsável por grandes danos ao meio ambiente devido ao seu caráter exploratório. Seja com relação ao solo, à vegetação, à fauna, ao ar ou aos recursos hídricos, a atividade de mineração está associada ao processo destrutivo dos recursos naturais e a danos cumulativos, provocados pela grande quantidade de poluentes disponibilizados ao meio ambiente, oriundos dos seus processos de extração e beneficiamento dos minérios.

A grande maioria das indústrias de mineração no Brasil, há tempos, tem investido em inovações, com ações que viabilizam o aumento da exploração e da produção. Porém, associado com o aumento produtivo e com o desenvolvimento de novas tecnologias a intensa atividade industrial provoca o aumento dos impactos ambientais e principalmente da geração de resíduos, e despertam a preocupação com a poluição do meio ambiente. Neste sentido, os órgãos públicos responsáveis com o meio ambiente intensificaram a fiscalização com relação ao cumprimento de normas ambientais, obrigando as indústrias a implantar soluções imediatas, principalmente para o setor de gerenciamento de resíduo (NASCIMENTO e MOTHÉ, 2007).

A exploração de metais como o alumínio, chumbo, prata e ferro gera quantidades significativas de resíduo. Em particular, o processo de exploração do ferro gera aproximadamente 50% da massa total de descartes (MOTHÉ, 2007). Com relação aos impactos ambientais, são diversas as áreas prejudicadas. Considerando o solo, o impacto se dá no momento da extração do minério; no ar, com a alta concentração de partículas finas; no sistema aquífero pelas bacias de rejeito e também no transporte da polpa de minério via tubulações de um mineroduto e no momento do seu beneficiamento, que também põe em constante risco os rios e lagos.

Uma das alternativas adotadas por empresas mineradoras para minimizar os problemas ambientais têm como base o reaproveitamento e também o desenvolvimento de novos materiais com o uso do subproduto gerado na mineração do ferro, o qual é basicamente formado por óxidos de ferro (PIRES et al., 2003).

Os compostos de ferro nanoparticulados sempre foram muito investigados por conta da sua propriedade magnética, que potencializa a sua aplicação em diversas áreas, tais como, fluidos magnéticos, processos de catálise, obtenção de elementos para armazenamento

magnético, compostos com potencial biotecnológico, em biomedicina e em sistemas de ressonância magnética.

Atualmente, estudos relacionados ao uso de compostos de ferro nanoparticulados como material adsorvente de metais pesados ganharam destaque para o tratamento de águas e efluentes, devido à facilidade da sua aplicação *in situ* e em uma amplo intervalo de valores de pH, baixa toxicidade e variados estados de oxidação (CHEN e LI, 2010, AHMED et al., 2013, HAO et al., 2014).

Várias técnicas de síntese de nanopartículas de óxido de ferro têm sido avaliadas como alternativa ao método tradicional de moagem, que não permite a obtenção de partículas menores do que 100 nm. Entre estas técnicas estão o método sol-gel, a coprecipitação, o aerossol, a combustão, a microemulsão e o processo sonoquímico. Cada um destes métodos tem vantagens e desvantagens e resultam materiais de baixa homogeneidade em relação à composição química, tamanho e forma das partículas (JIANG et al., 2014 *apud* FERNANDES e KAWACHI, 2010).

Esta proposta consiste da síntese do cloreto férrico ($\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$) a partir do resíduo proveniente do processo de mineração e da síntese e caracterização de nanopartículas de hematita e de ferro com valência zero (NFVZ) adotando como precursor de ferro o cloreto de ferro obtido a partir do subproduto de mineração ($\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$) e do cloreto férrico comercial ($\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$), empregando as rotas sonoquímicas e de precipitação em meio aquoso por redução dos íons Fe^{3+} .

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese de nanopartículas de hematita através do método sonoquímico e de nanopartículas de ferro com valência zero através do método de redução do Fe^{3+} com precipitação em meio aquoso empregando como precursor o cloreto férrico produzido a partir do subproduto da mineração.

2.2. Objetivos Específicos

Obter e caracterizar, através do processo de lixívia ácida do subproduto da mineração, o composto $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ para aplicação como precursor nos processos de síntese das nanopartículas de hematita e de ferro com valência zero.

Sintetizar nanopartículas de hematita pelo método sonoquímico utilizando como precursor o $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$.

Sintetizar nanopartículas de ferro com valência zero através da redução de Fe^{3+} pelo método de precipitação em meio aquoso utilizando como precursor o $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Nanotecnologia e nanopartículas

Segundo Quina (2004), a nanotecnologia pode ser definida como a ciência que estuda, sintetiza e caracteriza materiais compostos por partículas ou interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de 1 a 100 nm. As partículas deste tamanho, comumente chamadas de nanopartículas, apresentam grande área superficial e com frequência demonstram propriedades mecânicas, magnéticas e químicas distintas das partículas e superfícies macroscópicas. Uma grande parte da comunidade científica nos últimos anos tem realizado estudos destas propriedades visando à fabricação e aplicação dos materiais nanométricos para diversas áreas. Dentre alguns dos grandes benefícios da nanotecnologia é possível listar ações que favorecem a prevenção de poluição ou de danos indiretos ao meio ambiente. Exemplo destas aplicações é o uso de nanomateriais catalíticos para aumentar a eficiência e seletividade de determinados processos industriais, que resulta no aproveitamento melhor da matéria prima, menor consumo de energia e menor produção de resíduos.

Atualmente a variedade de nanopartículas obtidas é grande e a sua aplicação é ampla, como em cosméticos, materiais de aplicação eletrônica, tintas, plásticos, e alimentos e saúde. Em relação ao tratamento ou remediação direta da poluição, a grande área superficial das nanopartículas confere, na maioria dos casos, excelentes propriedades de adsorção de materiais e substâncias orgânicas. As propriedades de redução e oxidação de semicondutores nanoparticulados podem ser aproveitadas em processos de tratamento de efluentes industriais, de águas e solos contaminados, utilizando a técnica de degradação química ou fotoquímica (QUINA, 2004 *apud* BOTTERO et al., 2015).

No campo de detecção e monitoramento de poluentes, a nanotecnologia já permite a fabricação de sensores cada vez menores e mais seletivos e sensíveis a poluentes orgânicos e inorgânicos. O avanço nessa área implica diretamente no melhor controle dos processos industriais, bem como na detecção precoce da existência de contaminação, viabilizando a implementação de normas ambientais e de controle mais rígidas e efetivas. Atualmente, diversos produtos contendo nanopartículas são objetos de estudos pré-clínicos e clínicos em países desenvolvidos e em desenvolvimento. Confirmando a grande promessa dos últimos anos de pesquisa, os medicamentos nanotecnológicos vêm

oferecendo maior eficiência e comodidade terapêutica aos pacientes (DIMER et al., 2013).

Os investimentos em nanotecnologia estão presentes em todas as áreas do conhecimento e representam investimentos globais da ordem de bilhões de dólares, por parte de órgãos e agências de fomento em pesquisa e desenvolvimento e empresas. Países como os Estados Unidos, Japão, China e Coreia do Sul têm atualmente o destaque na área da nanociência. No Brasil, os investimentos trabalhos científicos relacionadas com a nanociência e com a nanotecnologia têm aumentado, porém há ainda muito campo o crescimento desta recente área no país (FERREIRA e RANGEL, 2009).

Pesquisas envolvendo o uso de nanopartículas de hematita e de ferro com valência zero têm sido muito realizadas, tendo como focos principais a aplicação em técnicas de remediação ambiental na forma de nanoadsorventes. Estas partículas, por possuírem propriedades magnéticas, são utilizadas na remoção de diversos poluentes de água subterrâneas e com resultados significativos para metais pesados, corantes, pesticidas e outros (ZHOU et al., 2014).

3.2. Ferro: características e mineração

O ferro é um dos elementos mais abundantes na Terra, compondo 35% da massa total do planeta. Uma pequena fração de ferro é encontrada no estado livre e tem origem meteorítica, mas a maior parte do elemento está combinada com o oxigênio, silício e enxofre (OLIVEIRA et al., 2013).

Existem muitas áreas no planeta com grandes concentrações de ferro na forma de compostos, porém devido ao baixo valor destes compostos a análise da porcentagem de metal no minério torna-se essencial para a sua classificação diante ao grau de pureza e para definir o valor da comercialização. Normalmente, uma jazida mineral deve conter pelo menos 25% de ferro recuperável para que sua exploração seja viável. Esta porcentagem pode ser menor no caso de grandes jazidas e com baixo valor de transporte.

Aproximadamente 95% de todo o metal utilizado pela sociedade moderna e mais de 300 minerais contêm o ferro. Cinco minerais são considerados as principais fontes do minério de ferro: magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), siderita (FeCO_3) e pirita (FeS_2), sendo os três primeiros de grande importância devido à sua ocorrência em quantidades viáveis economicamente para a exploração (YELLISHETTY et al., 2010).

Os minérios de ferro estão hospedados em formações de ferro bandado (*Banded Iron Formations – BIF*), localmente chamadas de itabiritos. O termo BIF é uma nomenclatura internacionalmente usada para designar sedimentos e metassedimentos químicos finamente bandados constituídos por alternância de **CHERT** (rocha sedimentar composta por sílica microcristalina) ou quartzo e óxidos de ferro (Figura 1).

Figura 1 - BIF recuperado da região de Ontário, no Canadá com camadas de óxido de ferro e **CHERT** vermelho.



Fonte: Enciclopédia Britânica: <http://www.britannica.com/> (acesso em 13/03/2015)

As maiores reservas de minério de ferro estão localizadas na Austrália, Rússia, China e no Brasil (HIPPERTT et al., 2001; VILELA et al., 2004; YELLISHETTY et al., 2010; ATKINS e JONES, 2001). Segundo o Sumário do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM 2014), as reservas mundiais em exploração de minério de ferro totalizam 170 bilhões de toneladas, sendo que as reservas lavráveis brasileiras, com teor médio de 49,0% de ferro correspondem a 13,6% das reservas mundiais.

Os principais estados brasileiros detentores de reservas de minério de ferro são: Minas Gerais (72,5%), Mato Grosso do Sul (13,1%) e Pará (10,7%). A produção mundial de ferro em 2013 foi estimada em 3,0 bilhões de toneladas (praticamente a mesma quantidade do ano anterior) e a produção brasileira representou 13,1% deste número, ficando na terceira posição na produção mundial. Na Tabela 1, apresentada a seguir, estão descritos os dados acerca da reserva e da produção mundial de 2014.

Tabela 1 - Reserva e produção mundial de minério de Ferro - 2014 (ano base 2013)

Discriminação	Reservas (10 ⁶ t)		Produção (10 ³ t)	
	2013 ^(e)	2012 ^(e)	2013 ^(e)	%
Países				
Brasil ⁽¹⁾	23.126	400.627	386.270	13,1
China ⁽²⁾	23.000	1.330.000	1.320.000	44,7
Austrália	35.000	521.000	530.000	18,0
Índia	8.100	144.000	150.000	5,1
Rússia	25.000	105.000	102.000	3,5
Ucrânia	6.500	82.000	80.000	2,7
Outros Países	49.274	367.373	381.730	12,9
TOTAL	170.000	2.930.000	2.950.000	100,0

Fonte: DNPM/DIPLAM; USGS – Mineral Commodity Summaries - 2014.

(1) Reserva lavrável; (2) Estimativa de produção da China baseada em minério bruto; (e) dados estimados exceto Brasil.

A produção brasileira de minério de ferro em 2013 atingiu 386,3 milhões de toneladas, com um teor de 63,3% de ferro. Cerca de 99,0% do minério de ferro produzido no Brasil é utilizado na produção de aço e ferro fundido, tendo aplicação também na indústria de cimento e ferroliga. Em 2013, o consumo aparente de minério de ferro (produção + importação - exportação) foi de 104,1 milhões de toneladas. O consumo efetivo (consumo na indústria siderúrgica somado ao consumo nas usinas de pelotização) está estimado em 102,7 milhões de toneladas.

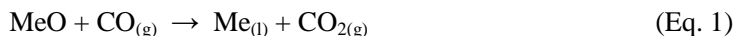
A maioria do minério de ferro é extraída, no Brasil e no mundo, de minas a céu aberto e encaminhado para as plantas de fabricação de aço. Todo o ciclo de produção de ferro é bastante nocivo ao meio ambiente: a lavra é feita em bancadas com desmonte por explosivos, escavadeiras, carregamento em pás carregadeiras, seguida do peneiramento, lavagem, classificação, concentração e pelotização.

No caso das mineradoras de Minas Gerais, o minério de ferro sai da mina por meio de correntes transportadoras que alimentam a usina de britagem e peneiramento. Em seguida, o material passa por um processo de flotação em que parte do minério é decantada e parte fica suspensa. O processo de flotação utilizado pelas mineradoras utiliza um coletor catiônico (eteraminas ou eterdiaminas) e um depressor, neste caso o amido. Os dois compostos possuem características hidrofílicas e hidrofóbicas. O coletor por sua vez adsorve o quartzo presente no material em sua superfície e torna-se hidrofóbico promovendo assim a

formação dos flocos. O quartzo é retirado do sistema através de bolhas de ar. Na etapa de depressão ocorre a decantação do minério de ferro de interesse, a hematita e a separação da goethita que é adsorvida ao açúcar presente no amido.

A preocupação com a retirada da goethita vem ao encontro da necessidade de redução do teor de fósforo no minério de ferro – este elemento quando presente no produto da mineração está ligado principalmente a goethita e bauxita – os níveis de fósforo devem estar abaixo de 0,1% para que o minério seja utilizado na produção do aço ou pode acarretar num produto final quebradiço e com fissuras (PIRES et al., 2013).

Com relação à produção de ferro, a partir do minério, a principal tecnologia aplica é a redução carbotérmica sob temperatura elevada, onde origina um produto de ferro fundido. O processo pode ser descrito através da Equação 1:



Para a realização da redução carbotérmica é necessária à construção de grandes instalações de sinterização e fornos de coque. Grande atenção deve ser dada ao subproduto oriundo do processo de mineração que é normalmente composto por óxidos e pode conter metais pesados como o chumbo, altamente poluentes e tóxicos. Em maior quantidade geralmente encontra-se o óxido de ferro III ou hematita. Devido a sua elevada concentração, o óxido de ferro pode ser utilizado para outros fins, uma vez que o seu reaproveitamento e purificação ao retorno no processo de mineração é inviável economicamente (YELLISHETTY et al., 2010 *apud* BATTLE et al., 2014).

3.3. Os impactos ambientais da mineração do ferro.

Os significados dos termos poluição e contaminação na linguagem do dia-a-dia são confundidos, mas cientificamente possuem conceitos distintos. O termo contaminação é utilizado para definir uma substância química em uma amostra, mas sem evidenciar que esta substância seja nociva, já o termo poluição é utilizado quando existe a presença de uma substância danosa ao ambiente. Poluentes são então definidos como substâncias que causam algum dano ao meio ambiente (PIRES et al., 2003).

Existem variados tipos de poluição em diversos sistemas: poluição do ar, da água, do solo, entre outros. Os impactos ambientais ocasionados por estes poluentes são, quase que exclusivamente, advindos da atividade humana, principalmente na realização das chamadas atividades econômicas, que acabam por alterar as condições naturais do meio ambiente.

Os maiores responsáveis pela poluição e conseqüentemente pelos impactos ambientais relacionados à atividade mineradora são, principalmente, os despejos industriais, que são originados dos resfriamentos, lavagens, descargas, impregnações, tratamentos químicos e principalmente de extrações. Infelizmente, os receptores finais destes lançamentos são quase sempre em rios, lagos, solos e na atmosfera.

A atividade mineradora causa um impacto considerável ao meio ambiente, pois altera a área minerada e as áreas vizinhas com os seus depósitos do material residual e estéril, sendo que na fase de beneficiamento do minério também existem graves problemas do ponto de vista ambiental (PIRES et al., 2003 *apud* SILVA, 2007).

No Brasil, o estado de Minas Gerais sofre com grandes impactos ambientais causados pelo processo de extração, que podem ser visualizados na Figura 2, seguido pelos despejos do processamento da mineração, além do rejeito proveniente do tratamento do minério de ferro.

Figura 2 - Área explorada pela mineração de ferro no Estado de Minas Gerais - MG



Fonte: Google Earth®

No processo de extração seguido do beneficiamento a quantidade considerável de resíduo gerado é periodicamente tratada por processos que envolvem sedimentação simples e é posteriormente é lançada em bacias de rejeitos, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3 - Bacia de rejeitos proveniente da mineração de ferro em Mariana - MG



Fonte: Google Earth®

Atualmente existem equipamentos de alta capacidade para os tratamentos dos resíduos e dos efluentes gerados no processo de mineração de ferro. Estes sistemas chegam a atingir valores incríveis de 99% de eficiência no tratamento dos gases e do ar atmosférico, mas com resultados ainda questionáveis com relação à hidrografia. Segundo Beato (2006), mananciais de extrema importância na região do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais são comprometidos por impactos de diversas naturezas, como o rebaixamento dos níveis de água, diminuição de vazões livres, drenagem ácida e contaminação por metais pesados.

Prado Filho e Souza publicaram em 2004 uma análise para implementação de medidas de controle ambiental formulada com base

em Estudos de Impacto Ambiental (EIA) e Relatório de Impacto Ambiental (RIMA), na região do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais. A escolha dessa região considerou que a área de aproximadamente 7.160 km² é de grande importância do ponto de vista econômico e do ponto de vista ambiental. Trata-se de uma das mais importantes e mais conhecidas províncias minerais em termos geológicos, pois além de minério de ferro, a região abriga vastas reservas de ouro, manganês, bauxita, argila e caulim.

Considerando estes fatos e o intenso impacto ambiental verificado na região, provocado pelo carreamento de sólidos para os rios e lagos e a degradação da paisagem natural, foi realizado um minucioso estudo envolvendo todos os EIAs e RIMAs protocolados na Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) do Estado de Minas Gerais. O estudo propôs averiguar se ações mitigadoras indicadas nos relatórios de 8 empreendimentos mineradores estavam sendo aplicadas durante o processo de extração e produção. Dentre as principais medidas mitigadoras apresentadas constam:

- Remoção e utilização da camada orgânica do solo;
- Regularização e conformação topográfica;
- Construção e operação de barragens de rejeitos e sedimentos;
- Deposição de estéril em pilhas;
- Instalação de sistemas de tratamento de efluentes sanitários;
- Instalação de sistemas de retenção de óleos e graxas;
- Revegetação de áreas degradadas e vias de acesso;
- Arborização e implementação de barreiras vegetais;
- Preenchimento de cavas exauridas com estéril;
- Controle de poeiras fugitivas;
- Adoção de sistemas de impermeabilizantes na prevenção da poluição do solo;
- Controle de ruídos e detonações
- Controle de efluentes industriais.

Neste estudo, os autores obtiveram resultados positivos, constatando que as principais medidas apresentadas eram executadas de acordo com a legislação ambiental brasileira em vigor naquele momento (CONAMA Resoluções n^o 001/86 e n^o 237/97), e confirmando que o licenciamento ambiental prévio dos empreendimentos resulta em grandes benefícios com relação à proteção e gestão ambiental. Em contrapartida os autores constataram que algumas das medidas

apresentadas nos estudos estariam sendo tratadas como menos importantes do ponto de vista das mineradoras e apenas constavam no documento por necessidade de formalização da licença ambiental.

Sabe-se que os impactos ambientais da mineração do ferro e de outros minérios não serão descontinuados, porém podem ser minimizados através da aplicação das ações de gestão de recursos hídricos, de resíduos, de emissões atmosféricas, da preservação da biodiversidade, da educação ambiental, do uso racional dos recursos naturais e da regulamentação de todas essas medidas através de normas internacionalmente aceitas, como é o caso da ISO 14001 – que define os requisitos para estabelecer e operar um Sistema de Gestão Ambiental visando além do lucro à diminuição dos impactos ambientais – com a implantação de sistema de gerenciamento que prevê auditorias externas e prestação de contas públicas do desempenho do empreendimento.

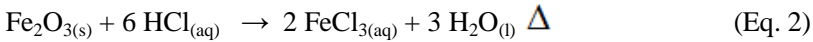
Cabe também aos empreendedores firmar parcerias com universidades e centros de pesquisa, provendo o uso de recursos no desenvolvimento de novas tecnologias para minimização dos impactos e reaproveitamento dos resíduos em geral através de pesquisas científicas.

3.4. Cloreto férrico

O cloreto férrico é amplamente utilizado no tratamento de efluentes industriais e de esgotos sanitários como agente coagulante. É utilizado com maior eficiência aos coagulantes tradicionais de alumínio podendo ser empregado em meios com grandes variações de pH e de temperatura. Sua aplicação na purificação de água diminui drasticamente a turbidez, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e também a presença de fosfatos e trihalometanos (CARAVELLI et al., 2012 *apud* LEE et al., 2011). A aglomeração das partículas em meio aquoso ocorre devido ao processo de hidrólise do FeCl_3 , que por sua vez faz com que os íons de ferro com carga positiva neutralizem as partículas com carga negativa, ocorrendo então a etapa de floculação. Segundo Shi et al. (2004), o cloreto férrico em sua função como coagulante apresenta outras vantagens aparentes quando comparado aos homólogos à base de alumínio, sendo a mais importante delas o menor risco à saúde, tendo em vista a suspeita de serem carcinogênicos e mutagênicos.

O FeCl_3 pode ser obtido com alto índice de pureza através da reação de cloração a quente do minério de ferro (hematita) seguido do resfriamento e filtração (Equação 2). A cloração é feita através de um processo de lixiviação com ácido clorídrico dando origem a um produto

líquido de coloração castanha e altamente corrosivo. O cloreto férrico está disponível comercialmente nas formas sólida e líquida, hidratada ($\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou anidra (FeCl_3), e possui alta solubilidade em água.



O cloreto férrico também é utilizado como oxidante e complexante em processos industriais de dissolução metálica do cobre, pois é fonte de íons cloreto (Cl^-) que por sua vez aceleram a dissolução do metal. Sua forma acidificada é aplicada no tratamento e recuperação de metais na fundição de escória, como agente condicionador na gravação de metais como cobre, alumínio, níquel e ferro e na indústria fotoquímica (LEE et al. 2011; SHI, et al., 2004; ADHARVANA CHARI e SYAMASUNDA, 2005).

3.5. Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro ocorrem no meio ambiente em uma rica variedade de estruturas e estados de hidratação. São comumente formados de grãos finos (nanofase) e possuem baixo grau de cristalinidade. Atualmente, vários estudos das propriedades termodinâmicas das várias fases de óxidos de ferro e oxi-hidróxido de ferro têm sido realizados no sentido de elucidar a sua ocorrência em diferentes formas nos ambientes naturais e antrópicos, bem como a respeito da sua estabilidade destes compostos. Os óxidos de ferro são empregados em muitos processos – industriais, como na fabricação de pigmentos, catalisadores, dispositivos médicos, elementos sensores, mídias de gravação, micronutrientes e recentemente em muitos processos nanotecnológicos (XU et al., 2011 *apud* NAVROTSKY et al., 2008).

Os óxidos de ferro são encontrados com diferentes estruturas cristalinas e diferentes composições químicas. Os óxidos de ferro anidros incluem a hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e a maghemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, e os menos comuns $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que possuem a mesma composição química, mas diferentes organizações espaciais da sua microestrutura. O Fe_3O_4 (magnetita) e FeO (wustita) possuem tanto o íon férrico (Fe^{3+}) como o ferroso (Fe^{2+}). Os oxi-hidróxidos, nominalmente FeOOH , incluem a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e ferroxihita ($\delta\text{-FeOOH}$) e vários outros polimorfos, geralmente com excesso de água. Algumas outras formas hidratadas, tais como a

ferridrita, nominalmente $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tem quantidade de água ainda mais variável.

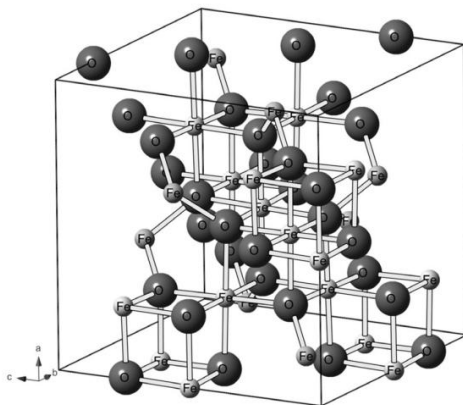
Atualmente, a caracterização dos óxidos de ferro nanoparticulados tem sido bastante explorada, pois a estrutura nanométrica acaba por ser uma complicação adicional tanto na natureza como em laboratório para a descrição do material. Essa complexidade limitou até recentemente o conhecimento dos detalhes estruturais e da termodinâmica dos processos de obtenção e da reatividade dos óxidos de ferro. Limitou também o entendimento e previsões das condições em que as fases foram formadas e quais polimorfos possuem maior estabilidade ou metaestabilidade (NAVROTSKY et al., 2008).

A estrutura cristalina dos óxidos de ferro é bem conhecida e apresenta formato hexagonal ou cúbico de oxigênio com íons de ferro ocupando os interstícios octaédricos. As exceções são a estrutura de akaganeita, com base em um cubo de corpo centrado com arranjo de oxigênios, e entre os óxidos mais comuns, a da maghemita e magnetita, que possuem forma de um tetraedro de íons ferro e diferem apenas na presença do Fe^{3+} como único cátion presente na maghemita (OLIVEIRA et al., 2013 *apud* NAVROTSKY et al., 2008).

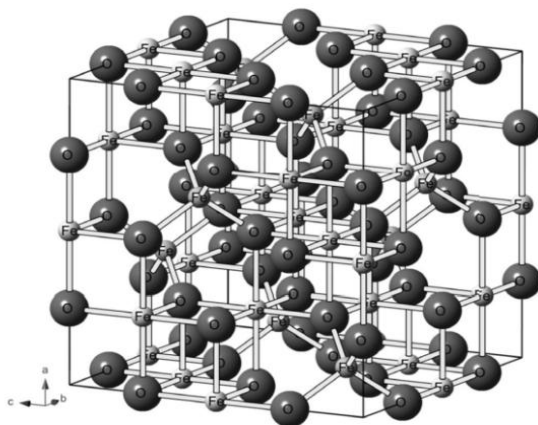
Características como a estrutura cristalina, composição química, tamanho de partícula e o estado de hidratação podem variar de acordo com a técnica utilizada na síntese dos óxidos de ferro. Estas situações comprovam que a caracterização completa dos óxidos é um processo bastante minucioso, uma vez que um material bem caracterizado deve ter suas propriedades químicas, físicas, espectroscópicas e estruturais bem conhecidas. A Figura 4 apresenta os arranjos cristalinos para as células cristalinas da magnetita e da maghemita.

Figura 4 - Estruturas cristalinas da (a) magnetita e (b) maghemita

(a)



(b)



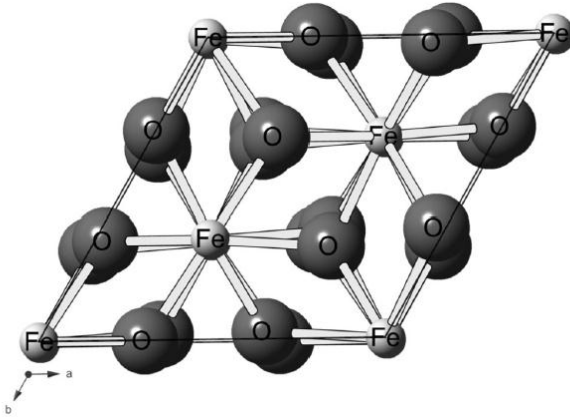
Fonte: OLIVEIRA et al., 2013

Os oxi-hidróxidos são normalmente obtidos por precipitação a partir de solução aquosa, sendo o tamanho da partícula controlado pela concentração inicial de ferro, aditivos orgânicos, pH e temperatura. Métodos úmidos para a síntese de óxidos de ferro anidro, tais como Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 incluem o processo sol-gel, técnicas que utilizam surfactantes para impedir a aglomeração e também o método sonoquímico, que vem sendo bastante utilizado na produção de óxidos nanoestruturados. (NAVROTSKY et al., 2008 *apud* HASSANJANI-ROSHAN et al., 2011).

3.5.1. Hematita

Um dos óxidos mais estáveis em condições ambientais é a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que também é o segundo óxido de ferro mais encontrado na natureza e normalmente resultado da última etapa na transformação dos óxidos de ferro. Seu nome vem do grego *haimatites*, que significa cor de sangue, certamente associado à coloração vermelha intensa que o mineral apresenta. A cor varia de acordo com o tamanho de partículas e vai do vermelho vívido até o violeta e cinza. As hematitas formam minerais macrocristalinos, geralmente em regiões tropicais e intertropicais, de clima quente e úmido e em solos de drenagem livre, geralmente presentes nas posições mais estáveis do relevo (plano a suave ondulado) e são derivados de diferentes materiais de origem (PEREIRA, 2010).

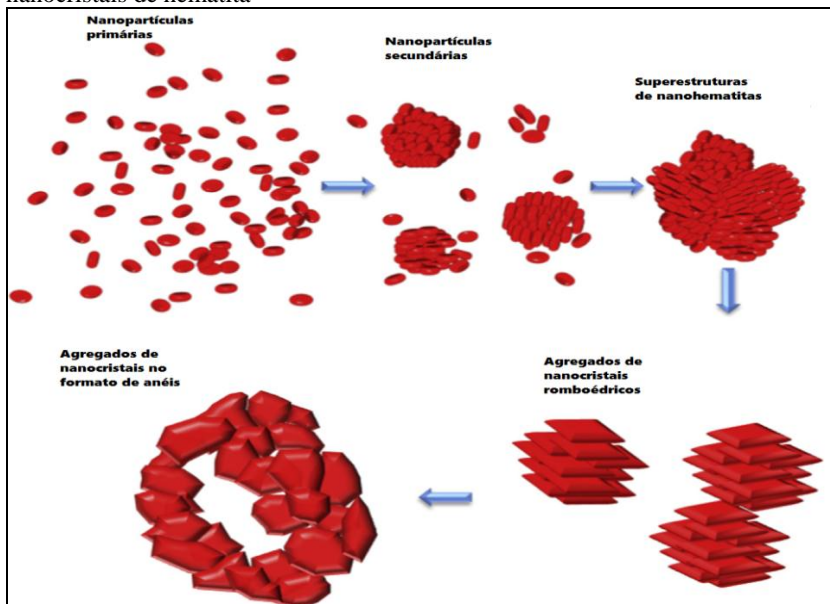
A hematita consiste em lâminas de octaedros compartilhando arestas, com dois terços dos sítios ocupados por Fe^{3+} e o restante forma um arranjo regular, com anéis hexagonais e octaedros, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 - Célula cristalina da hematita

Fonte: OLIVEIRA et al., 2013

Segundo Luna et al. (2014), as nanopartículas de hematitas tendem a seguir um mecanismo de formação de superestruturas tridimensionais quando estão suspensas em líquido. Este fenômeno ocorre por diversos processos de auto-organização que são ilustrados esquematicamente na Figura 6.

Figura 6 - Representação esquemática da formação de superestruturas de nanocristais de hematita



Fonte: Adaptado de Luna et al., 2014

Os cristais de nanopartículas hematita são produzidos pela nucleação e crescimento em processos sonoquímicos. Os nanocristais se ajustam em partículas secundárias que, por sua vez, se agregam espontaneamente em superestruturas complexas, que podem ser observadas por MEV e MET.

Quando as nanopartículas de hematita atingem o formato de superestruturas a energia de superfície é reduzida pela eliminação das interfaces entre os nanocristais. Portanto, o estado agregado torna-se o mais estável quando as partículas estão em solução.

Sua morfologia, baixa toxicidade, baixo custo, resistência à corrosão, tamanho da partícula e o fato de ser o óxido de ferro mais estável em condições ambientais tem atraído um crescente interesse nas áreas de nanociência e de nanotecnologia por causa de suas potenciais aplicações na biomedicina, em pigmentos, em sensores de gás, como transistor de efeito de campo, na fabricação de baterias de lítio recarregáveis, reatores de foto-eletrólise, reagentes de contraste, na degradação de contaminantes em meio aquosos, e também como catalisadores (HAN et al., 2011).

3.5.1.1. Aplicações das nanopartículas de hematita.

Por ser um material extremamente estável e resistente em um amplo intervalo de valores de pH, muitas pesquisas têm sido dedicadas à fabricação de hematita nanoestruturada para melhorar o desempenho nas suas aplicações. Até o momento, várias nanoestruturas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ já foram desenvolvidas, com diferentes dimensões e morfologias tais como nanopartículas, nanoesferas, nanotubos e nanobastões. Essa variação é devido à utilização de diferentes métodos utilizado na síntese (HAN et al., 2011; OLIVEIRA et al., 2013; XU et al., 2011).

Para Chen e Li (2010), a técnica utilizada na preparação das nanopartículas foi através da co-precipitação em meio aquoso e os testes de adsorção foram realizados com íons de Cu (II). Utilizando dados baseados nas isotermas de adsorção, foi possível confirmar o alto potencial adsorptivo do material. Existem inúmeros outros estudos envolvendo a adsorção de metais pesados. Ahmed et al. (2013) estudaram a adsorção do chumbo e cádmio e também obtiveram um excelente resultado. Neste caso, o material adsorvente tratava-se de uma mistura de partículas nanométricas de hematita e magnetita.

Quando utilizadas por Hao et al. (2014), as nanopartículas de hematita apresentaram excelentes resultados na adsorção de corante Vermelho do Congo ($\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$) – muito utilizado na indústria têxtil – e íons Cr (VI). As nanopartículas de óxido de ferro foram preparadas através de um simples processo de hidrólise a 75°C considerado de baixo custo e pouco nocivo ao meio ambiente. Os resultados positivos da remoção por adsorção foram comprovados pela técnica de espectroscopia UV-visível e descritos pela equação de Langmuir baseado na formação de uma monocamada. O material também apresentou boa capacidade de reutilização.

No âmbito da geração de energia limpa, Singh et al., em 2012 visaram a utilização das nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – devido a sua alta estabilidade – na produção de hidrogênio através da energia solar. A produção de H_2 através da fotoeletroquímica ocorre pela quebra de moléculas de água estimulada por radiação solar e representa uma fascinante área de pesquisa com alto potencial de contribuição para a futura necessidade de energia e sustentabilidade em sua geração. Neste estudo foram produzidos filmes finos de nanopartículas de hematita pela deposição de vapor químico de plasma reforçado (PE-CVD) que foram utilizados com sucesso como fotoânodos na divisão fotoeletroquímica da água revelando-se um material promissor na captação de energia solar e sua transformação em hidrogênio.

Em 2006, Marinović-Cincović et al., fizeram uso da hidrólise térmica de soluções de cloreto férrico e sintetizaram nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que foram utilizadas em nanocompósitos de poliestireno com um significativo aumento da estabilidade térmica do polímero, cerca de 100°C com a presença de 3,6% em massa do óxido nanoestruturado.

O uso da hematita como pigmento vermelho inorgânico e não tóxico é conhecido desde os tempos pré-históricos, sendo o único fato desfavorável a instabilidade da cor com o aumento de temperatura. Com o intuito de evitar a mudança da tonalidade do material, Hosseini-Zori e Taheri-Nassaj (2012) estudaram um método de co-precipitação da nanohematita em matrizes de sílica para aplicação como pigmento em cerâmica vermelha. Os autores puderam observar que a morfologia e dimensões das partículas podem afetar a coloração dos pigmentos vermelhos obtidos, sendo de essencial importância o controle desse parâmetro, que é obtido pela escolha correta do método de síntese. As nanopartículas de hematita vêm sendo amplamente estudadas, pois a morfologia varia muito de acordo com o tipo de síntese, mas devido a sua alta estabilidade química e térmica possuem excelente aplicabilidade na indústria cerâmica.

Os pigmentos perolados são amplamente empregados atualmente em diversos ramos da indústria. Estes materiais devem apresentar estabilidade térmica e química para que possam ser utilizados no processamento de polímeros e para resistirem ao intemperismo. Já a indústria automobilística preza pela alta qualidade do pigmento nacarado e com isso tende a buscar materiais com excelente estabilidade. Em outro estudo, envolvendo a síntese de nanocompósitos de mica/hematita, as nanopartículas de hematita foram testadas para aplicação como pigmento e ofereceram uma significativa melhora do efeito perolado (TOHIDIFAR et al., 2008).

Além de possuir um número de atributos desejáveis para as aplicações em adsorção de metais pesados e corantes, em pigmentos, e em muitas outras aplicações a nanohematita também tem sido aplicada como um material de suporte para o ouro em catalisadores, como catalisadores na degradação de copolímeros em óleo comestível, em aplicações biológicas tal como a adsorção de rotavírus em águas (GUTIERREZ et al., 2009).

A gama de aplicações para a nanopartícula de hematita é bastante extensa, sendo que o método empregado na sua síntese desempenha um papel fundamental. Os parâmetros de síntese determinam o tamanho, a forma da partícula, as propriedades de superfície e, portanto elucidam as melhores áreas para aplicações do material. Além disso, o processo de

síntese também está relacionado aos defeitos ou impurezas presentes na partícula e à sua distribuição de tais defeitos.

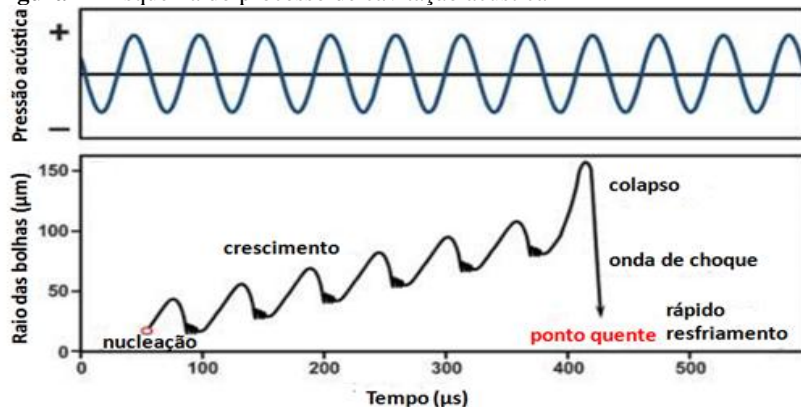
Com isso, muitas rotas foram desenvolvidas para definir um controle adequado do tamanho, da polidispersão, da forma, da cristalinidade e das propriedades magnéticas. Para as nanopartículas de hematita o método sonoquímico vem se destacando como uma proposta rápida, simples e com obtenção de resultados satisfatórios com relação à morfologia da partícula (TEJA e KOH, 2009).

3.5.2 Método Sonoquímico

Enquanto outros métodos necessitam de condições especiais para ocorrer, tais como a existência de espécies polares (micro-ondas), meio condutor (eletroquímica), ou a presença de espécies cromóforas (fotoquímica), a sonoquímica necessita apenas de um meio líquido para que seja possível produzir resultados.

No método sonoquímico a irradiação de ultrassom em um líquido produz uma série de fenômenos físicos no sistema, criando as condições necessárias para ocorrer uma reação química. Os efeitos provocados ocorrem principalmente devido ao fenômeno de cavitação acústica, apresentada na Figura 7. O processo é composto pela nucleação e pelo crescimento seguido do colapso de bolhas transientes em líquidos expostos às ondas ultrassônicas de baixa frequência (< 1 MHz) (MESQUITA, 2012; BORGES e KORN, 2002; SAFARIFARD e MORSALI, 2014).

Figura 7 - Esquema do processo de cavitação acústica



Fonte: Adaptado de MESQUITA, 2012

Basicamente, as ondas ultrassônicas se propagam através de um líquido com ciclos alternados de compressão e expansão. Porém, caso a onda acústica tenha pressão suficientemente alta, pode vencer as forças intermoleculares em um ponto do líquido, criando uma cavidade para a qual podem se difundir durante a etapa de expansão os gases e vapores presentes no líquido. Na etapa de compressão esses gases e vapores não retornam completamente para o líquido, resultando no aumento efetivo do tamanho da cavidade durante os ciclos seguintes de compressão e expansão até que seja atingido seu diâmetro crítico, entrando em violento colapso. Esse colapso das bolhas transientes provoca a liberação de grande quantidade de energia, gerando temperaturas locais instantâneas muito elevadas (5000K) e pressões de cerca de aproximadamente 1000 bar (MESQUITA, 2012).

O processo de cavitação e as temperaturas geradas no colapso são fortemente dependentes da pressão de vapor do solvente. Sendo assim, moléculas de solventes com altas pressões de vapor podem penetrar nas cavidades e, no momento do colapso, sofrem a sonólise, resultando na formação de novos produtos, bem como a diminuição do tamanho dos compostos. Quando utilizados na preparação de materiais nanoestruturados, os métodos sonoquímicos podem levar a um processo de nucleação homogêneo e com uma redução substancial do tempo de cristalização em comparação ao aquecimento em fornos convencionais (BORGES e KORN, 2002 *apud* SAFARIFARD e MORSALI, 2014).

A síntese das nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ através da rota sonoquímica tem a vantagem de ser um método rápido, eficaz, de baixo custo, com o uso de aparelhagem laboratorial simples e também ecologicamente viável, visto que dispensa o uso de solventes tóxicos e superaquecimento do sistema (HASSANJANI-ROSHAN et al., 2011; BORGES e KORN, 2002; SAFARIFARD e MORSALI, 2014). A síntese de Hassanjani-Roshan et al. (2011) para produção de nanohematitas foi realizada com diferentes intensidades ultrassônicas que promoveram a formação de partículas com diferentes tamanhos, sendo que quanto maior a intensidade da irradiação menor foi o tamanho do cristalito e das partículas.

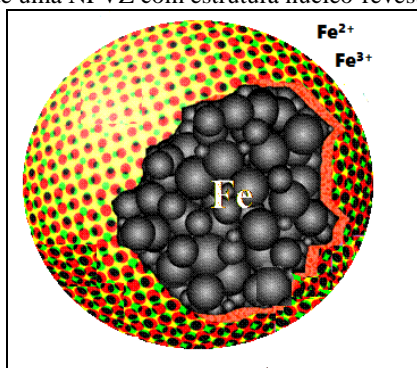
3.6. Nanopartículas de ferro com zerovalente

Por ser o ferro um elemento abundante, de baixo custo, fácil produção e de baixa toxicidade, tecnologias envolvendo a produção de partículas de ferro com valência zero estão entre as primeiras técnicas ambientais realizadas em nanoescala. Ao longo da última década foram

ultrapassadas barreiras para a síntese e hoje, fazendo uso de sistemas convencionais e de baixo custo, cientistas confirmam a produção do material nanoparticulado com alta efetividade. As nanopartículas de ferro com valência zero geralmente possuem uma estrutura típica de núcleo-revestimento, como é ilustrado na Figura 8.

O núcleo é constituído primariamente por ferro com valência zero ou ferro metálico, enquanto a “casca” que forma o revestimento possui o metal com valência mista (Fe^{2+} e Fe^{3+}), resultado da oxidação do ferro metálico.

Figura 8 - Ilustração de uma NFVZ com estrutura núcleo-revestimento.



Fonte: Adaptada de ZHANG, 2002

As NFVZ são utilizadas principalmente no tratamento de águas subterrâneas contaminadas com diferentes compostos orgânicos, incluindo fenóis, nitroaromáticos, organometálicos, corantes orgânicos e também espécies inorgânicas e íons metálicos como arsênio, cromo, chumbo e níquel. O mecanismo de remoção diz respeito à transferência direta de elétrons do ferro aos contaminantes orgânicos, transformando uma ampla variedade de compostos em espécies não tóxicas ou menos nocivas (FU et al., 2014 *apud* SUN et al., 2006).

Quando sintetizado em nanoescala, o ferro tem sua capacidade de adsorção melhorada, devido ao aumento da área superficial e dos sítios ativos. O ferro nanoparticulado possui uma gama de aplicações *in situ* e sua grande capacidade para reduzir e estabilizar diferentes tipos de íons atribui a este material uma enorme flexibilidade na sua utilização (ÜZÜM et al., 2008). Ainda segundo Fu (2014), inúmeros artigos publicados nos últimos anos investigaram a tecnologia de remediação de águas com o uso das nanopartículas de ferro, explorando diferentes

aspectos da ciência e tecnologia neste campo. O foco de Kharisov et al. (2012) foi específico para síntese, propriedades e aplicações, já Crane et al. (2011) da Universidade de Bristol tiveram o trabalho direcionado para o aumento da reatividade, mobilidade e estabilidade da partícula voltados para remediação de efluentes contaminados por urânio. Outros estudos estão relacionados com os problemas recorrentes da aglomeração e dificuldade na remoção das nanopartículas da solução tratada, porém esta desvantagem vem sendo remediada com a técnica de suporte do material em sólidos porosos, tais como resinas, bentonitas, caulim e zeólitas, tendo mantida sua eficiência com altas taxas de remoção (95-99%) quando aplicados em efluentes contendo inúmeros compostos orgânicos e outros contendo arsênio, chumbo e cromo.

De acordo com Sun et al. (2006) nos últimos anos, vários métodos sintéticos foram desenvolvidos para produzir as nanopartículas de ferro, modificar as propriedades de superfície e também melhorar a eficiência nas aplicações, mas muitas das técnicas não têm sido bem documentadas, principalmente as que revelam detalhes da síntese e da caracterização, acarretando em poucas publicações em revistas científicas renomadas e o impedimento do uso do material pelos setores de controle de qualidade de muitas indústrias.

Os métodos comumente utilizados para a produção da nanopartícula de ferro com valência zero são: i) através da decomposição do pentacarbonilferro ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) em solventes orgânicos ou em argônio; ii) a partir da redução de óxidos de ferro em atmosfera de hidrogênio; iii) ou ainda através da redução dos íons Fe^{3+} ou Fe^{2+} com borohidreto de sódio (NaBH_4), sendo a principal vantagem deste último método a simplicidade, segurança do sistema e o uso de reagentes simples.

3.6.1. Aplicações das nanopartículas de ferro zerovalente

Um grande desafio para as aplicações ambientais dos nanomateriais reativos é sua forte tendência de aglomeração, rápida sedimentação e mobilidade limitada. Neste sentido, pesquisas envolvendo a utilização de tensoativos, a diminuição do tamanho médio da partícula, a redução do potencial zeta (ζ) e o deslocamento do ponto isoelétrico têm sido testadas em nanopartículas de ferro com valência zero (SUN et al. 2006).

Chowdhury et al.(2012), confirmou em seu estudo a dificuldade na mobilidade do ferro de valência zero em nano escala e propôs o uso da técnica de eletroforese para melhorar o transporte das NFVZ e

usufruir do excelente potencial de reparação *in situ* para uma vasta gama de compostos orgânicos clorados e de metais pesados que este material possui. O impacto do campo elétrico externo acerca da melhoria da mobilidade foi investigado em dois meios porosos distintos (areia grossa e areia fina) e diferentes correntes foram aplicadas. A aplicação do referido campo elétrico externo aumentou a migração das NFVZ através dos meios porosos estudados com reação diretamente proporcional à corrente aplicada, tendo resultados considerados bons nos solos com maior granulação, sendo que em solos finos a permeabilidade ainda é considerada um desafio.

Uma das aplicações das nanopartículas de ferro com valência zero foi estudada por Dong et al. (2012), onde ele confirma que as NFVZ oferecem uma abordagem promissora para a remediação de arsênio. Neste artigo foi estudado o processo dinâmico de adsorção e dessorção com base em parâmetros que pudessem interferir nele, tais como pH, presença de íons concorrentes e mudanças estruturais na fase sólida, sendo que a mobilidade após a reação também mostrou-se pouco clara. A grande preocupação do estudo foi com relação à liberação do complexo As-NFVZ para que na aplicação ampla, seja evitada uma contaminação generalizada. O processo de dessorção pode ser influenciado pela presença de íons comuns nas águas subterrâneas, como por exemplo, o fosfato, pois As(V) e fosfato, possuem características semelhantes e competem por sítios de adsorção. Estudos anteriores descrevem que o As(V) é especificamente absorvido, formando diferentes complexos (monodentado e bidentado) de superfície interna esférica com o ferro. Os complexos monodentados foram mais facilmente dessorvidos, devido à força de ligação mais fraca. Tendo em vista o processo de dessorção, faz-se necessária a compreensão dos riscos potenciais, visto que, dependendo o tempo de contato, o As (III) (muito mais tóxico) pode ser gradualmente produzido a partir do arsênio (V) adsorvido, o que representa uma ameaça séria ao meio ambiente.

Além do tratamento de água subterrânea contendo arsênio, Taha e Ibrahim (2014) citam que as NFVZ também têm sido usadas para remover nitratos de águas residuais, como barreira permeável reativa em águas subterrâneas poluídas, como catalisador no processo de tratamento de águas residuais e como catalisador no processo Fenton combinado com ultrassom para descolorir corantes e no tratamento de lodo oleoso na remoção de hidrocarbonetos do petróleo. Em seu estudo, os autores substituíram o FeSO_4 , comumente utilizado como fonte de Fe^{2+} , por nanopartículas de ferro com valência zero para aplicação na remoção da demanda química de oxigênio (DQO) de efluentes oriundos

da produção do óleo de palma. Os efeitos do pH e da intensidade da irradiação ultrassônica foram estudados e comprovaram que em meios com pH menores ou iguais a 3 e com maior intensidade e maior tempo de sonificação os resultados aplicando as NFVZ eram superiores com relação a formação de íons Fe^{2+} , provavelmente devido à boa dispersão das partículas no meio. Considerando o fato de que a remoção da DQO é maior em maiores concentrações de Fe^{2+} , os autores obtiveram resultados positivos da ordem de 80% de remoção em 2 horas de degradação.

Yun et al. (2013) obteve bons resultados quando impregnaram partículas de NFVZ em matrizes formadas por nanotubos de óxido de titânio (TiO_2), para intensificar a oxidação e degradação do alaranjado de metila.

Utilizando uma diferente técnica, Xiao et al. (2011) mostrou ser bastante promissora a imobilização de nanopartículas de ferro com valência zero em esteiras de nanofibras poliméricas para remoção de íons Cu(II) . Segundo os autores, provavelmente muitos outros metais pesados em meio aquoso podem ser adsorvidos com a referida tecnologia, por ser um adsorvente de fácil utilização, com alta durabilidade mecânica, possibilidade de utilização como meio filtrante, e de ser um material que pode ser facilmente separado da água. A forte sorção de Cu^{2+} ocorreu por via química com redução e deposição.

A remoção de cromo foi estudada por Wang et al., em recente estudo publicado em 2014, e apresentava testes de remediação de solo contaminado pelo metal utilizando as NFVZ estabilizadas por um polímero aniônico, a carboximetilcelulose, obtendo resultados bastante positivos. Já Qiu et al. (2013), além dos testes de adsorção de íons Cr(VI) em solução – avaliados pelo método colorimétrico através de análise por espectroscopia UV-Vis – investigaram também efeitos sobre a salinidade e pH da solução, bem como impacto sobre microrganismos presentes no meio. Os testes foram realizados a fim de constatar um provável risco ambiental causado pelo uso de NFVZ e os resultados foram bastante animadores, tanto com relação às propriedades químicas do meio quanto para o contato com microrganismos, pois o material mostrou-se estável mesmo após longo período de contato.

Como as nanopartículas de hematita, as NFVZ também possuem inúmeras aplicabilidades, principalmente relacionadas à adsorção, sendo estas inteiramente dependentes da morfologia e tamanho da partícula. Assim, torna-se de extrema importância o cuidado na escolha do método

de síntese para que os efeitos sejam convenientes às aplicações pré-estabelecidas.

3.7. Aplicação de nanohematitas e NFVZ na adsorção de metais pesados

O aumento da poluição, em especial quando relacionado à contaminação da água, tem gerado enormes danos ao meio ambiente e ameaçado a saúde humana. Este problema tem atraído a atenção de cientistas para o desenvolvimento de métodos eficazes no tratamento de água. Quando a contaminação da água é dada por metais pesados, a técnica de adsorção vem sendo amplamente investigada para remediação devido à disponibilidade de vários tipos de adsorventes, simplicidade e garantia de processos pouco nocivos ao meio ambiente.

Os metais pesados são encontrados em vários efluentes industriais e o tratamento, que inclui a adsorção a partir de um fluxo de água, tem se mostrado eficaz e econômico, principalmente, quando os adsorventes denotam baixo custo de produção, como no caso dos derivados de um material residual. Muitos adsorventes são largamente conhecidos como o carvão ativado, areia, alumina ativada, quartzo, zeólitas, etc., mas com o avanço da nanotecnologia nas últimas décadas os nanomateriais têm apresentado resultados positivos na área em virtude de suas características peculiares.

A extensa área superficial das nanopartículas e os vários estados de valência agregam um melhor desempenho aos processos de adsorção de contaminantes em meios aquosos. Segundo Zhang (2003), as partículas de ferro e óxidos de ferro em nanoescala representam uma nova geração de tecnologias de remediação ambiental pelo processo de adsorção, pois fornecem soluções de baixo custo para alguns dos mais desafiadores problemas de tratamento de água. A grande área superficial e sua alta reatividade fornecem também a enorme flexibilidade para aplicações *in situ* na adsorção de inúmeros compostos, dentre eles: solventes orgânicos clorados, metais pesados e pigmentos.

A garantia de bons resultados no método de adsorção é concedida por diversos fatores, tais como porosidade do adsorvente que proporciona a extensa área superficial, a alta interação entre o soluto e os sítios ativos, controle do pH da solução e outros. Com isso, faz-se necessária a caracterização prévia do material. Feita a caracterização, a quantidade adsorvida e as taxas de adsorção passam a ser os mais importantes índices de desempenho de qualquer sistema de adsorção (HAO et al., 2014, CHEN e LI, 2010 e LIU e LEE, 2014).

3.7.1. Isoterma de Brunauer–Emmett–Teller (BET)

As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever a capacidade de adsorção através da relação entre a quantidade adsorvida por unidade de peso do adsorvente sólido e a quantidade de soluto que permanece em equilíbrio na solução. O modelo de isoterma de adsorção está relacionado ao tipo de estrutura dos adsorventes, bem como as interações intermoleculares entre o fluido e sua superfície.

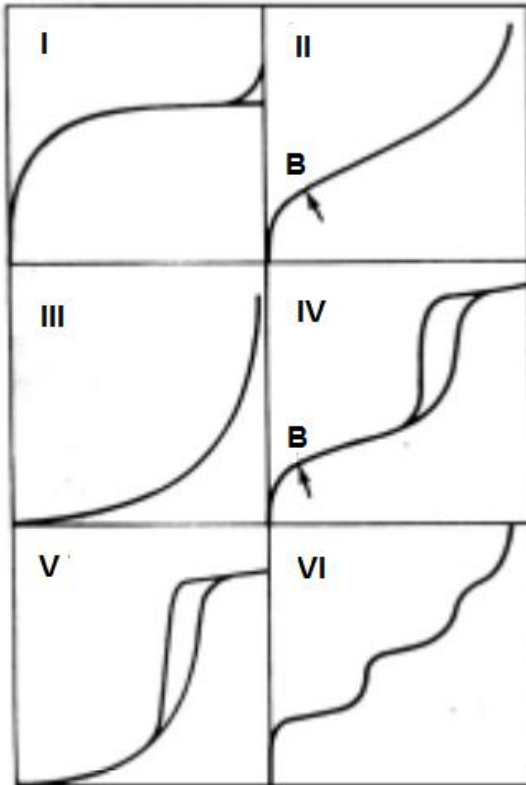
O conceito da teoria de BET é uma extensão da teoria de Langmuir (monocama) para a adsorção em camadas sobrepostas assumindo que elas não interagem entre si. A equação para o modelo de BET é a seguinte (Equação 3):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{B(p/p_s)}{(1-p/p_s)(1-p/p_s+Bp/p_s)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde q_m é a cobertura da primeira camada, B é a constante de equilíbrio de adsorção e p_s é a pressão de saturação do adsorvato na temperatura do sistema (BRUNAUER, et al., 1938).

O formato da isoterma BET é função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas, porém todas são variações de seis tipos principais que são apresentados na Figura 9. Os cinco primeiros tipos foram inicialmente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde.

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade. As isotermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas de adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma de tipo VI, é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

Figura 9 - Isotermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI

Fonte: Adaptado de TEIXEIRA et al. 2001.

De acordo com as curvas conhecidas, foi estabelecida uma classificação dos poros em função do diâmetro (Tabela 2), já que este é o principal parâmetro dimensional.

Tabela 2 - Classificação dos poros segundo seu diâmetro.

Classificação	Diâmetro do Poro (nm)
Microporo	Poros < 2
Mesoporo	2 < poro < 50
Macroporo	Poros > 50

Nas isotermas do tipo IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são características de sólidos mesoporosos e macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro (TEIXEIRA et al., 2001).

A técnica de BET vem sendo amplamente utilizada para cálculo de área superficial e determinação da porosidade de sólidos através da adsorção e dessorção de N_2 . Sendo considerada de extrema importância na caracterização de um material com potencial aplicação como adsorvente.

3.8. Magnetismo

O primeiro contato do homem com o magnetismo foi através da magnetita, único material que ocorre naturalmente no estado magnético. Com o passar do tempo, com a redução de minérios de ferro e com a obtenção de ferro metálico, pode-se constatar que a magnetita podia atrair e repelir o ferro. Sendo assim, magnetismo foi inicialmente definido como um fenômeno pelo qual os materiais exercem forças de atração e repulsão uns sobre os outros.

O estudo dos princípios e mecanismos do magnetismo é relativamente recente, mas hoje se sabe que a definição clássica possui diversas limitações. Como por exemplo, o fato de o estado magnético de um material não ser constante e poder ser alterado de diversas maneiras. Além disso, a tendência de os materiais repelirem-se ou atraírem-se poder estar ligada ao caráter eletrostático e não magnético (PADILHA, 1997 *apud* RODRIGUÉZ, 1998).

Atualmente, nanopartículas magnéticas têm mostrado grande potencial nos estudos que envolvem catálise magnética, eletroquímica e biotecnologia. Na área biomédica, as nanopartículas vêm sendo aplicadas na separação magnética, em contrastes utilizados na realização de imagens através da ressonância magnética e em mecanismos de

liberação controlada de fármacos, que são utilizados no combate a determinados tipos de câncer. (VITTA et al., 2011, LEMINE et al., 2010, JACOB e KHADAR, 2010).

Para que o comportamento magnético das nanopartículas e seus devidos desvios, quando este se encontra a granel, sejam compreendidos, é necessário que seja feito um estudo prévio dos fundamentos do magnetismo.

O magnetismo se origina a partir do movimento acelerado de cargas elétricas. Todos os materiais exibem alguma resposta magnética, no entanto na maioria deles os efeitos se manifestam de forma bastante sutil. As configurações dos elétrons e dos núcleos atômicos de um átomo conduzem as propriedades magnéticas da matéria em duas formas diferentes, sendo a propriedade manifestada pela associação dos momentos magnéticos eletrônicos, de spin-órbita e momentos magnéticos nucleares.

O comportamento dos materiais magnéticos em um campo magnético externo é determinado pela interação do momento magnético total do átomo com campo magnético externo.

Macroscopicamente, a grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor de magnetização M , que é definido como o momento de dipolo magnético por unidade de volume (Equação 4).

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde o somatório é feito sobre todos os pontos i nos quais há dipolos de momento $\vec{\mu}_i$, no interior de um volume V . V é escolhido suficientemente grande para que haja uma boa média macroscópica, porém pequeno em relação ao tamanho da amostra para que \vec{M} represente uma propriedade magnética local.

O campo magnético pode ser expresso por duas grandezas: o vetor de indução magnética \vec{B} e o vetor de intensidade de campo magnético \vec{H} . Enquanto \vec{H} é relacionado com a corrente que cria o campo, \vec{B} depende tanto da corrente quanto da magnetização do meio (Equação 5).

No Sistema Internacional de Unidades,

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ N/A}^2$ é a permeabilidade magnética do vácuo.
No sistema CGS a equação é

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}. \quad (\text{Eq. 6})$$

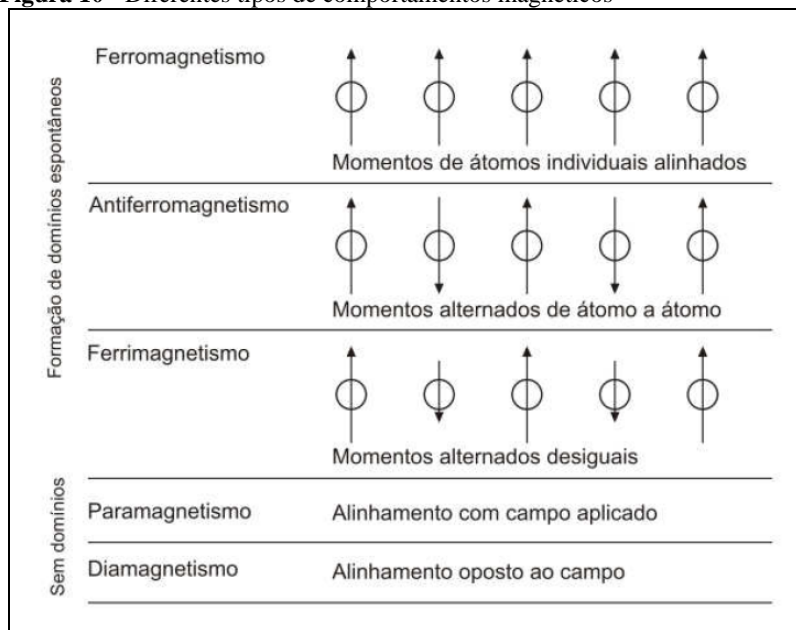
Onde no vácuo $\vec{B} = \vec{H}$ e $\mu = 1$ (RODRIGUÉZ, 1998)

3.8.1. Magnetismo nos materiais

A classificação magnética dos materiais é feita através da resposta ao campo magnético aplicado externamente a materiais.

Os tipos de comportamentos magnéticos mais encontrados na natureza são o diamagnetismo, o paramagnetismo, o ferromagnetismo, o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. A Figura 10 apresenta os diferentes tipos de comportamentos magnéticos.

Figura 10 - Diferentes tipos de comportamentos magnéticos



Fonte: Adaptado de HARRIS, 2002.

O diamagnetismo é uma forma fraca do magnetismo, e só conserva-se enquanto o campo magnético externo estiver sendo aplicado, ou seja, os materiais diamagnéticos não possuem dipolos permanentes (HARRIS, 2002 *apud* PADILHA, 1997). Na presença de um campo magnético externo são induzidos momentos magnéticos nos materiais e orientados na direção oposta ao campo externo. Quando retirado o campo externo o material perde o efeito induzido e não apresenta mais o momento magnético (HARRIS, 2002).

Enquanto o diamagnetismo não possui importância prática, os materiais ferromagnéticos apresentam uma característica marcante, conhecida como magnetização espontânea, ou seja, apresentam uma magnetização não nula mesmo na ausência de campos magnéticos externos. Nos materiais ferromagnéticos os momentos magnéticos do material podem permanecer alinhados numa dada direção, mesmo na ausência de um campo externo. No estado desmagnetizado os momentos magnéticos dos vários domínios estão orientados aleatoriamente e o campo macroscópico pode ser nulo (GUPTA e GUPTA, 2005 *apud* HARRIS, 2002).

O paramagnetismo, como o diamagnetismo, também é uma forma muito fraca de magnetismo e não apresenta muitas aplicações práticas. Nos materiais paramagnéticos, os átomos individuais possuem momentos magnéticos, mas suas orientações ao acaso resultam em magnetização nula para um grupo de átomos. A aplicação de um campo externo H tenderá a alinhar os dipolos na direção do campo magnético, pois esta configuração é energeticamente favorecida. (PADILHA, 1997).

O antiferromagnetismo, como o ferromagnetismo, é originado pela interação entre os momentos magnéticos atômicos, que podem ser alinhados em sentidos opostos aos campos magnéticos externos. O comportamento da magnetização em função do campo é semelhante à de um paramagnético, mas a origem desse comportamento para um antiferromagneto é totalmente diferente, pois este é um estado ordenado de longo alcance, enquanto o paramagnetismo é um estado desordenado e de curto alcance.

Assim como materiais antiferromagnéticos, os materiais ferrimagnéticos também apresentam fortes interações que orientam os momentos atômicos de modo antiparalelo, mas com magnitudes de momentos diferentes. Este tipo de material apresenta uma forte resposta a campos magnéticos externos, como é o caso da magnetita e da maghemita. A magnetita tem em sua estrutura cúbica o cátion Fe^{2+} ocupando os interstícios octaédricos e o cátion Fe^{3+} ocupando os

interstícios tetraédricos e octaédricos. O magnetismo nesta estrutura é permanente e ocorre porque os ânions O^{2-} não apresentam momentos magnéticos e assim os momentos magnéticos atômicos dos dois tipos de íons de ferro não se cancelam totalmente.

A susceptibilidade dos materiais ferrimagnéticos é da mesma ordem de grandeza dos materiais ferromagnéticos e diminui com o aumento de temperatura. As características macroscópicas do ferromagnetismo e ferrimagnetismo são similares e as diferenças estão na origem dos momentos magnéticos atômicos (HARRIS, 2002 *apud* PADILHA, 1997).

A hematita, presente em vários ambientes terrestres, possui característica antiferromagnética, ou fracamente ferrimagnética. A hematita apresenta muitas aplicações no armazenamento magnético de informações. Suas propriedades magnéticas são influenciadas por muitos fatores físicos e químicos, tais como tamanho do grão, temperaturas de síntese, cátion de substituição e morfologia do grão. Contudo, as propriedades magnéticas da hematita sintética com diferentes morfologias ainda não foram minuciosamente examinadas (LIU *et al.*, 2010 e SORESCU *et al.*, 2010).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e as metodologias utilizadas na obtenção do cloreto férrico (FeCl_3) a partir do resíduo da mineração de ferro e para a síntese de nanopartículas de hematita e de nanopartículas de ferro com valência zero. São apresentadas também informações a respeito das técnicas que foram empregadas na caracterização dos materiais obtidos.

4.1. Materiais

4.1.1. Resíduo da mineração de ferro

Foram recebidos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) quatro barris contendo 200 litros de resíduo da mineração de ferro, proveniente da jazida de Minas Gerais, na forma de pasta conforme apresentado na mostra a Figura 11.

Figura 11 – Resíduo da mineração em solução pastosa.



Fonte: IPEN

4.2. Métodos

4.2.1. Características e pré-tratamento do resíduo de ferro

Para a produção do cloreto férrico o resíduo foi lavado em água corrente comum a temperatura ambiente e posteriormente filtrado em

filtro à vácuo, garantindo assim a retirada de prováveis impurezas solúveis em água (Figura 12).

Não foram constatadas dificuldades nas etapas de lavagem e filtração, mesmo se tratando de material com tamanho de partícula muito pequeno.

Figura 12 - Sistema de filtração à vácuo utilizado para o subproduto de mineração.



Fonte: IPEN

Após o procedimento de filtração o resíduo foi seco em estufa a 150 °C e a sua determinada à umidade residual da torta de subproduto que apresentou valor em torno de 22% (± 1). O resíduo não possui propriedade higroscópica e por isso a sua secagem não apresentou maiores dificuldades. O material foi então desagregado com o auxílio de um moinho do tipo martelo.

As amostras de resíduo seco foram caracterizadas por análises físicas e químicas, como uso das técnicas de fluorescência de raios-X (FRX), difração de raios-X (DRX) e análise de distribuição do tamanho de partícula.

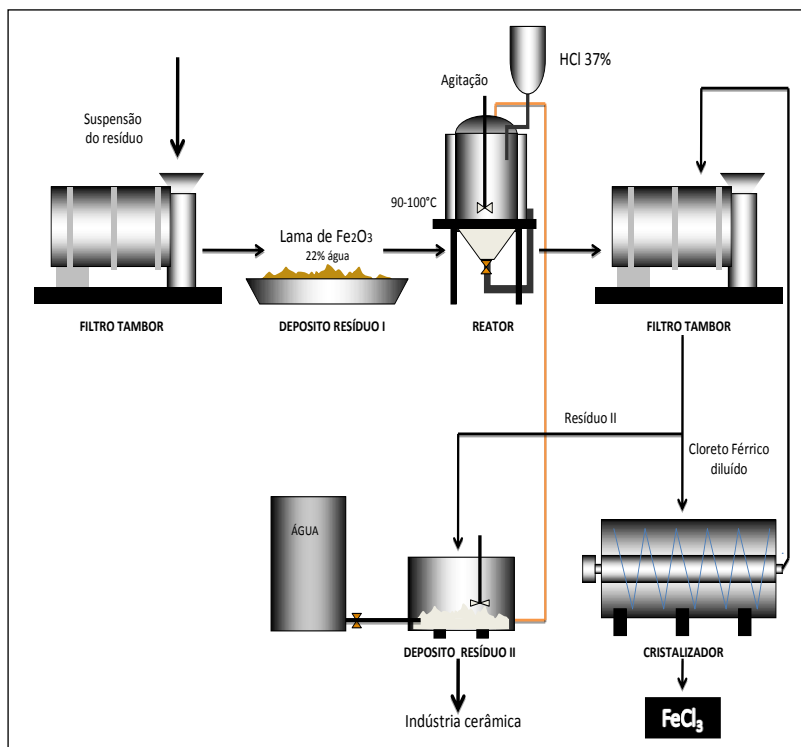
4.2.2. Síntese do Cloreto Férrico

Para a obtenção cloreto férrico foi realizada a lixívia do resíduo de ferro com ácido clorídrico em processo controlado. Os processos foram realizados com 24 kg de resíduo de ferro em uma solução de ácido clorídrico a 37% em um reator com temperatura controlada entre 90 e 100 °C e agitação controlada por 3 horas. Após os procedimentos

de lixívia o meio reacional foi filtrado e o cloreto férrico separado dos materiais argilosos, como quartzo e caulim, que não foram dissolvidos pelo ácido clorídrico e dos demais resíduos do processo. Vale ressaltar que o material argiloso retido na filtragem tem propriedade plastificante e poderá ter utilidade na indústria cerâmica.

Para melhor ilustrar o processo, a Figura 13 apresenta a planta de produção do FeCl_3 utilizada e instalada no IPEN.

Figura 13 - Planta de produção do FeCl_3 instalada no IPEN a partir do resíduo de mineração de ferro.



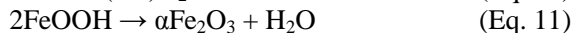
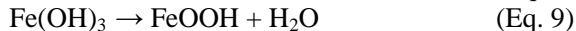
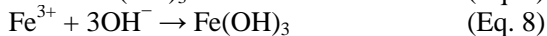
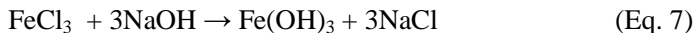
Fonte: IPEN

O produto final obtido foi o FeCl_3 diluído que foi submetido ao processo de cristalização e resultando em uma de 37 L de cloreto férrico. Medidas de densidade e pH mostraram que a solução preparada possui densidade de $1,40 \text{ g/cm}^3$ e pH 2..

4.2.3. Síntese das nanopartículas de hematita

As nanopartículas de hematita foram sintetizadas empregando o método sonoquímico proposto por Hassanjani-Roshan et al. (2011), utilizando como precursores o cloreto férrico obtido do resíduo da mineração de ferro ($\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$) e também um cloreto férrico comercial ($\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$). A síntese foi realizada em soluções contendo hidróxido de sódio (NaOH) e FeCl_3 . Foram realizadas síntese com cloretos férricos de procedência comercial e com o cloreto férrico sintetizado para efeito de comparações.

Os processos de síntese foram planejados considerando as seguintes equações químicas previstas por Hassanjani-Roshan et al. (2011) (Equações 7-11). As reações preveem a formação do hidróxido de ferro III a partir dos íons Fe^{3+} presentes no composto dos cloretos férricos. Com o aumento da concentração de íons OH^- no meio reacional ocorre a formação da limonita (FeOOH) que em meio básico é facilmente transformada em $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.



Para a síntese foram adicionados 50 mL do cloreto férrico diluído em meio aquoso com concentração de 0,1 mol/L em um reator balão de vidro com 3 bocas. O reator de vidro foi submetido à irradiação ultrassônica de frequência 40kHz e potência 155W e com temperatura controlada. A solução foi mantida sob agitação mecânica moderada e durante 30 minutos foram gotejados 50 mL de solução de hidróxido de sódio na concentração de 0,3 mol/L (Figura 14).

Figura 14 - Sistema experimental utilizado para a produção de nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Foi observado que à medida que a concentração de NaOH aumentava a coloração da solução mudava de amarelo claro para castanho, conforme ocorria a precipitação, indicando a formação das nanopartículas de hematita (Figura 15).

Figura 15 - Suspensão contendo nanopartículas de hematita



Nos processos de síntese foram variados os parâmetros de temperatura, tempo de sonificação e tipo de cloreto férrico. Foram

realizadas sínteses empregando o $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$ e o $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ com temperaturas de 30°C e 60°C e tempos de sonificação por 1 e 2 h.

Os valores de pH foram medidos durante todas as reações. O pH do meio reacional no início do processo, antes da adição de NaOH, apresentou valor 2 e ao final do processo o valor de 12;. Para a melhor identificação e diferenciação dos produtos formados, as amostras de nanopartícula de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ receberam a nomenclatura com base nas variáveis do processo, conforme disposto na Tabela 3.

Tabela 3 - Nomenclatura das amostras de nanopartícula de hematita

Amostra	Tipo de FeCl_3	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Tempo de Irradiação Ultrassônica (h)
S301	$\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	30	1
S302	$\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	30	2
S601	$\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	60	1
S602	$\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	60	2
C301	$\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$	30	1
C302	$\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$	30	2
C601	$\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$	60	1
C602	$\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$	60	2

Após o período reacional, o material foi filtrado à vácuo em um sistema de filtração Millipore com membrana de $0,2\ \mu\text{m}$ lavado com metanol e água deionizada e seco a temperatura ambiente. Após este processo inicial de secagem as amostras foram tratadas termicamente em uma mufla por 1 hora sob temperatura controlada de $500\ ^\circ\text{C}$. Este procedimento é empregado para garantir que as fases de maghemita fossem transformadas em hematita.

As amostras tratadas termicamente foram desagregadas manualmente e encaminhadas à caracterização por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura com análise química pontual por espectrometria de energia dispersiva (MEV-EDS), análise termogravimétrica (TG), análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise de área superficial específica (BET), espectroscopia Mössbauer e medidas magnéticas por Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV).

4.2.4. Síntese das nanopartículas de ferro zerovalente

A síntese das nanopartículas de ferro com valência zero foi realizada empregando o método utilizado por Sun et al. (2006), via a redução dos íons Fe^{3+} seguida da precipitação em meio aquoso de ferro metálico. Os reagentes utilizados foram os compostos de FeCl_3 comercial e sintetizado como precursores dos íons de Fe^{3+} em solução e o borohidreto de sódio (NaBH_4) em excesso como agente redutor, conforme prevê a Equação 12.



Da mesma forma como na síntese das nanopartículas de hematita, também foram utilizados o $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ e o $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$. A concentração do reagente precursor foi variada em 0,05 mol/L e 0,1 mol/L com o objetivo de investigar o efeito da concentração dos precursores na concentração de íons Fe^{3+} .

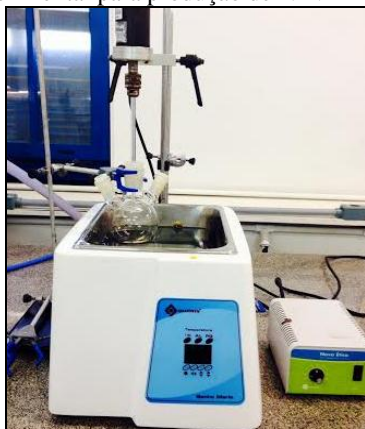
Segundo Sun et al., (2006), outros parâmetros, tais como a temperatura do meio reacional, tempo de reação e valor de pH podem influenciar na morfologia e no tamanho das nanopartículas. Com isso, além da concentração do cloreto férrico, o outro parâmetro experimental variado foi a temperatura, com valores de 30° e de 60°C. Para uma melhor compreensão, as nanopartículas de ferro zerovalente foram codificadas conforme a variação dos parâmetros experimentais, apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Codificação das amostras de NFVZ

Amostra	Tipo de FeCl_3	$[\text{FeCl}_3]_{\text{mol/L}}$	Temperatura (°C)
ZS305	$\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	0,05	30
ZS301	$\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	0,1	30
ZS605	$\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	0,05	60
ZS601	$\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$	0,1	60
ZC305	$\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$	0,05	30
ZC301	$\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$	0,1	30
ZC605	$\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$	0,05	60
ZC601	$\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$	0,1	60

O sistema experimental de síntese foi montado com um reator balão de vidro de 3 bocas, aquecido por banho-maria com controle de temperatura digital e agitador magnético. Para a síntese foram adicionados ao reator 50 mL da solução de FeCl_3 e mantida sob agitação vigorosa e temperatura controlada. A solução de 0,2 mol/L de NaBH_4 foi gotejada durante 30 minutos que correspondeu ao volume de 50 mL de NaBH_4 (Figura 16).

Figura 16 - Unidade experimental para produção de NFVZ



Com a titulação da solução com NaBH_4 foi observada a formação de partículas de coloração preta (Figura 17). O pH da reação foi medido durante todo o processo de síntese e variou de valores de 2 para valores de 8, do início ao final do processo respectivamente, com ambos os cloretos férricos empregados. Após estes procedimentos o sistema foi mantido sob agitação vigorosa e aquecimento por mais 30 minutos.

Figura 17 - Suspensão contendo NFVZ



Após esse processo, a suspensão foi filtrada à vácuo num sistema de filtração Millipore e as nanopartículas foram excessivamente lavadas com água deionizada e etanol (5%). Para a estocagem as nanopartículas foram mantidas em uma fina camada de etanol para evitar oxidação do material. As amostras foram submetidas a caracterização por DRX, MEV-EDS, MET e BET.

4.2.5. Caracterização

4.2.5.1. Fluorescência de Raios-X

A análise química do resíduo da mineração de ferro foi realizada com a técnica de FRX no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, utilizando espectrômetro com dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo RIX-3000 da RIGATU CO. LTDA.

4.2.5.2. Difração de Raios X

A análise mineralógica do resíduo de mineração do ferro foi realizada empregando a técnica de DRX no Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do IPEN, utilizando o sistema de difratometria de raios XD/MAX-2000, com radiação α de Cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$).

As análises de difração de raios-X do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$, do $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$ e das nanopartículas de hematita e de ferro com valência zero foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com difratômetro da marca Philips modelo X'Pert MPD, utilizando radiação α do cobre $\lambda=1,5418\text{\AA}$ a 40 kV e 30 mA. As análises de DRX para a nanopartículas de ferro com valência zero foram realizadas com o material em formato de pasta contendo etanol devido à rápida oxidação da camada de revestimento das nanopartículas quando em contato com o ar atmosférico.

4.2.5.3. Tamanho do cristalito das nanopartículas de hematita e de NFVZ

Com base nos espectros de DRX das amostras de nanopartículas sintetizadas foram realizadas com a estimativa do tamanho médio do cristalito utilizando a Equação de Scherrer (Equação 13).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Eq. 13})$$

Onde k é a constante dependente da forma do grão, aqui assumida como sendo 0,89 (grão esférico) para ambas as nanopartículas. D é o tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X ($\lambda=0,15418\text{nm}$), β é a largura à meia altura para o pico considerado e θ representa o ângulo de difração (HASSANJANI-ROSHAN et al., 2011).

4.2.5.4. Distribuição do tamanho de partícula

A análise de distribuição do tamanho de partícula do resíduo de mineração foi realizada no CQMA do IPEN com um analisador de distribuição granulométrica da marca Cilas, modelo 1064.

4.2.5.5. Microscopia de Transmissão Eletrônica e Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises de microscopia de transmissão eletrônica foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, utilizando o equipamento JEM-1011 TEM com voltagem de aceleração máxima do feixe de 100 kV. As amostras foram inicialmente

dispersas em solução de etanol e em seguida sonicadas por 10 minutos antes de serem colocadas na grade para análise.

As imagens das amostras de nanohematita foram realizadas com ampliações de 10.000 a 15.000 vezes e com energia de 15 a 30 kV. Para as amostras de NFVZ foram realizadas com ampliações de 10.000 e 50.000, com energia de 15 a 30 kV. Os ensaios de MEV foram realizados em um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6390 LV com sonda de EDS acoplada da marca Thermo, modelo 6733A-1NES-SN, pertencente ao LCME da UFSC.

4.2.5.6. Análises termogravimétricas

As análises termogravimétricas das amostras de nanohematita foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas do Centro do Combustível Nuclear (CCN), localizado no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) da Universidade de São Paulo (USP). O equipamento utilizado foi um analisador térmico simultâneo TG/DSC 1750 °C – Marca Setaram – modelo Setsys.

4.2.5.7. Análises de área superficial (BET)

Os ensaios de fisissorção para determinação da área BET pelo procedimento BET (Brunauer, Emmet e Teller) - Norma ASTM D 6556, utilizando o adsorvômetro automático Autosorb 1C, Quantachrome, no modo fisissorção. As amostras foram previamente secas em temperaturas na faixa de 100-300°C sob vácuo (10⁻⁷ torr) e então a adsorção de nitrogênio gasoso foi medida a 77K, em valores de pressão relativa na faixa de 0 a 1.0. A área BET foi determinada utilizando os valores de volume de gás adsorvido na faixa de pressões relativas de 0,05 a 0,25. O adsorvômetro pertence à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

4.2.5.8. Espectroscopia Mössbauer

As análises de espectroscopia Mössbauer foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para a realização das medidas foi utilizado um espectrômetro Mössbauer de aceleração constante com fonte ⁵⁷Co em matriz de Rh, com atividade inicial de 50 mCi. A velocidade foi calibrada com os dados de medida de uma folha de Fe metálico de 6 µm de espessura e os resultados de deslocamento isomérico são em relação ao Fe metálico. Os ajustes

foram feitos pelo método de mínimos quadrados, tornando as linhas como lorentzianas.

4.2.5.9. Magnetometria de Amostra Vibrante

As análises de MAV foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina, utilizando um magnetômetro da Marca – MicroSense – Modelo 32 KP Gaussmeter.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos da caracterização do resíduo da mineração de ferro, do $\text{FeCl}_{3(\text{sub})}$ e das nanopartículas de hematita e de ferro com valência zero.

5.1. Caracterização do resíduo de minério de ferro

5.1.1. Análise química do resíduo de minério de ferro

O resíduo de minério de ferro é formado basicamente por óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de silício (SiO_2), que representam aproximadamente 92% da massa total do material. A Tabela 5 apresenta os resultados da caracterização química do resíduo por FRX e mostra o que o resíduo possui baixo teor de alumina, próximo a 2,4 % e baixo percentual de perda ao fogo e que comprova que o resíduo possui baixo teor de matéria orgânica, próximo a 5,4 % de massa. Ainda, outros óxidos como o TiO_2 , CaO , MnO e P_2O_5 também estão presentes na composição do resíduo, porém em percentuais abaixo de 0,5%.

Tabela 5 - Resultados da análise química por FRX do resíduo de mineração do ferro

Óxidos	Massa (%)
SiO_2	20,1
Al_2O_3	2,3
TiO_2	0,1
Fe_2O_3	71,7
CaO	0,1
MgO	-
K_2O	-
Na_2O	-
MnO	0,1
P_2O_5	0,2
P. F.	5,4
TOTAL	100

P. F.: Perda ao fogo

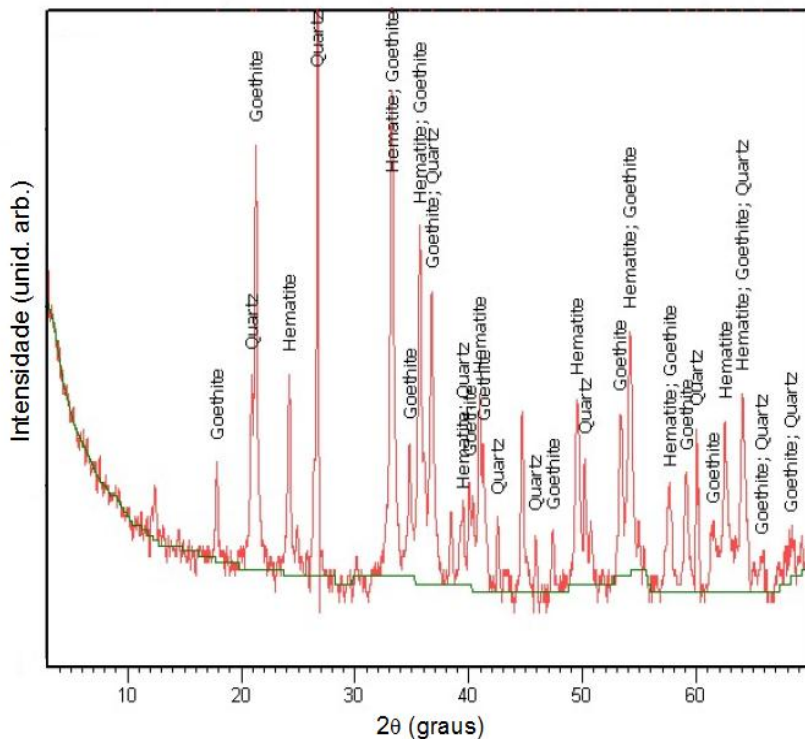
A maioria dos trabalhos que apresentam resultados de caracterização do resíduo de mineração está associada com os estudos da possível aplicação destes materiais na produção de material cerâmico. Para este uso o teor de sílica e alumina devem ser maiores,

com vistas a evitar a deformação por encolhimento e a fragilidade dos produtos cerâmicos – a alternativa proposta nestes casos é a adição de caulim para a melhora nas propriedades de flexão e de dureza (CHEN et al., 2013). Considerando este trabalho em particular o alto teor de ferro, da ordem de 71,4 %, é um fator que contribui para a produção do reagente $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ desejado através de lixívia com HCl.

5.1.2. Análise mineralógica do resíduo de minério de ferro

O resíduo do minério de ferro é composto basicamente por minério de ferro e sílica, contendo baixo percentual de alumina. Na Figura 18 é apresentado o difratograma que mostra que o resíduo possui fases mineralógicas de hematita, confirmadas pelos picos característicos em valores de 2θ próximos a 25° , 34° e 42° e goethita, confirmas pelos picos característicos em valores próximos a 18° e 21° . Estes resultados estão coerentes com a análise química realizada com o material.

Figura 18 - Difratograma obtido para o resíduo de minério de ferro

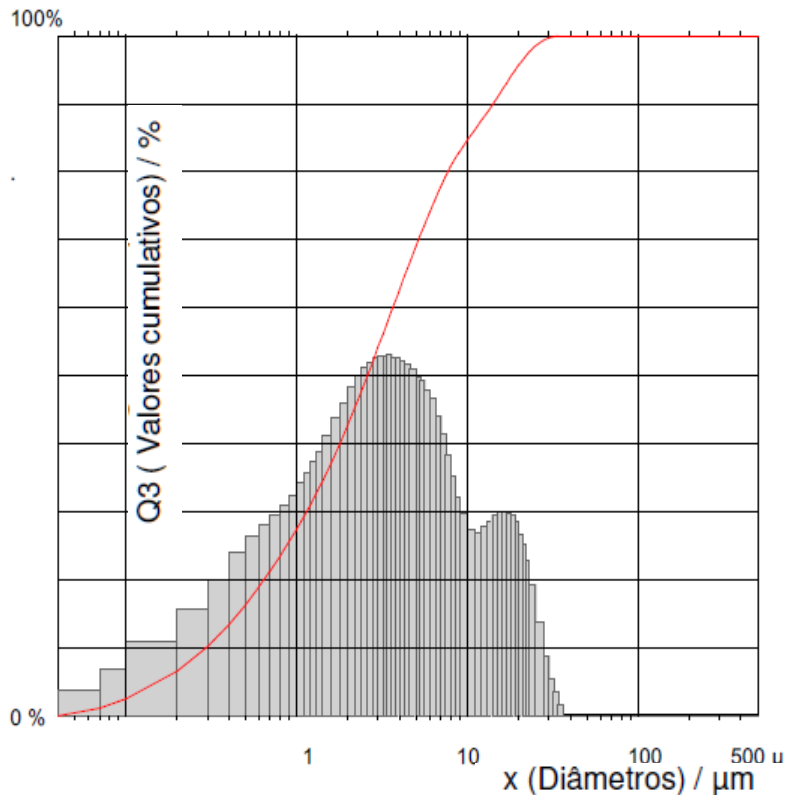


O resultado da análise de DRX do subproduto mostrou-se bastante favorável ao processo de produção do cloreto férrico devido aos íons Fe^{3+} presentes na hematita e muito solúveis em ácido clorídrico.

5.1.3. Análise da distribuição do tamanho de partícula do resíduo da mineração de ferro

A curva da distribuição do tamanho de partícula do resíduo de ferro é apresentada na Figura 19. A distribuição indica que o diâmetro médio as partículas é de 2 μm , sendo que 10% possuem diâmetro entre 10,0 e 20,0 μm , 55% entre 1,0 e 10,0 μm e 35% têm diâmetro entre 0,1 e 1,0 μm .

Figura 19 - Curva da distribuição do tamanho de partícula do subproduto



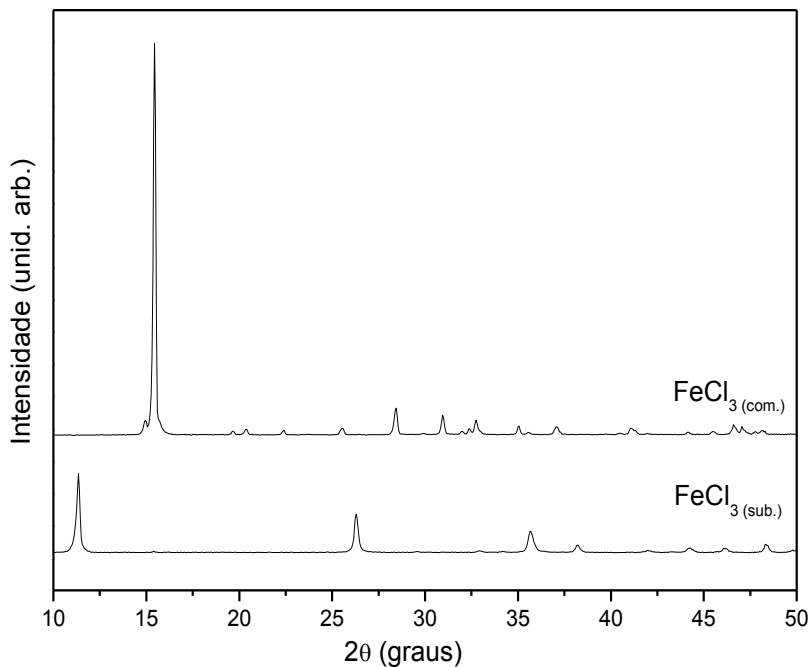
As partículas do resíduo têm tamanho de partículas relativamente pequeno, que favorece a produção do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ devido à elevada área de contato disponível para o tratamento por lixívia ácida.

5.2. Caracterização do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$

5.2.1. Análises de DRX do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$

Os difratogramas do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ e do $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$ estão apresentados na Figura 20. O espectro do cloreto férrico comercial mostra a presença do pico característico em torno de 15° .

Figura 20 - Difratogramas obtidos para o cloreto férrico produzido a partir do resíduo de mineração do ferro ($\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$) e do cloreto férrico comercial ($\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$).



A comparação dos resultados de DRX do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ com o cloreto férrico comercial mostra diferenças significativas nos picos de difração e um deslocamento de todos os picos, inclusive o pico principal que aparece em torno de 11° para esta amostra. Este fato pode ser

explicado pela presença de material argiloso na amostra, como quartzo e caulim ou ainda por compostos cristalizados na etapa final do processo.

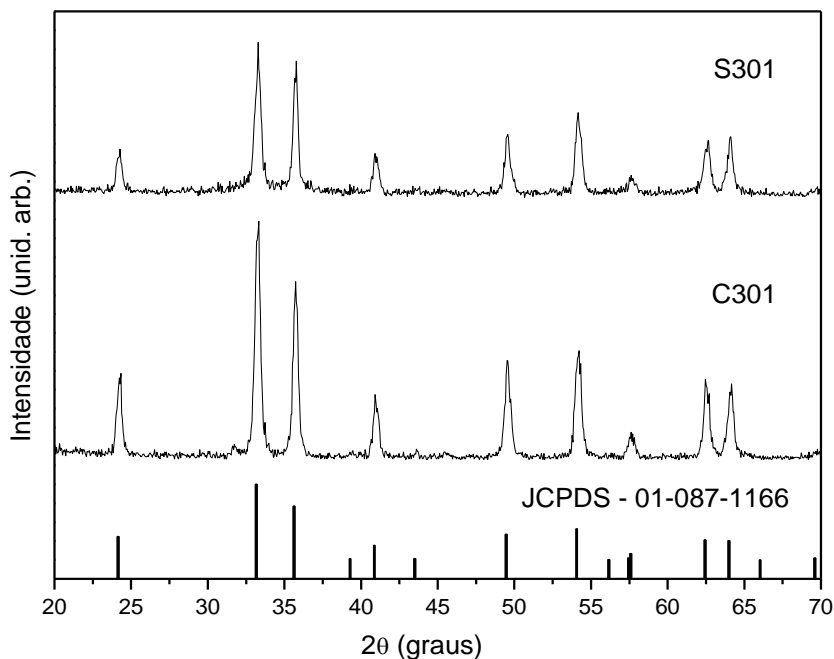
5.3. Caracterização das nanopartículas de hematita

5.3.1. Análises de DRX das nanopartículas de hematitas

Os difratogramas obtidos para as nanopartículas de hematita foram comparados com os cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de número 01-087-1166, referente à α -hematita. Todos os difratogramas estão apresentados comparando os resultados obtidos com as amostras sintetizadas com iguais parâmetros experimentais.

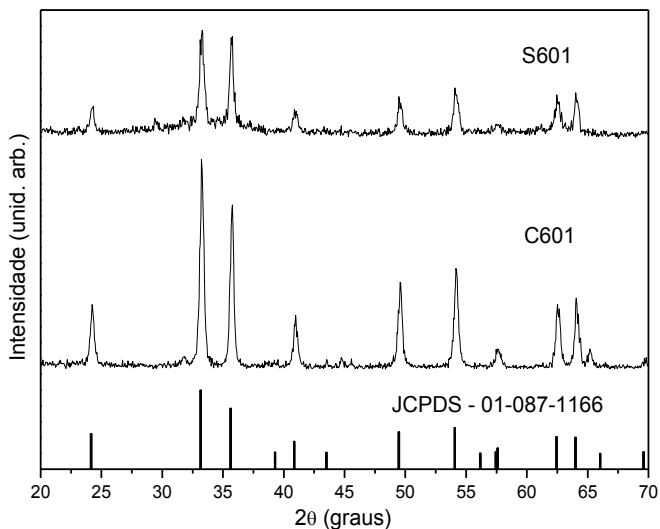
Na Figura 21 são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras preparadas a 30°C sob irradiação ultrassônica de 1 hora e com os precursores $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ (S301) e $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$ (C301).

Figura 21 - Difratogramas das amostras S301 e C301 comparados com o difratogramas padrão do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 01-087-1166)



Na Figura 22 são representados os difratogramas obtidos para as amostras preparadas a 60 °C com 1 hora de irradiação ultrassônica e utilizando como precursor os compostos $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ (S601) e $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$ (C601).

Figura 22 - Difratogramas das amostras S601 e C601 comparados com o difratogramas padrão do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 01-087-1166)

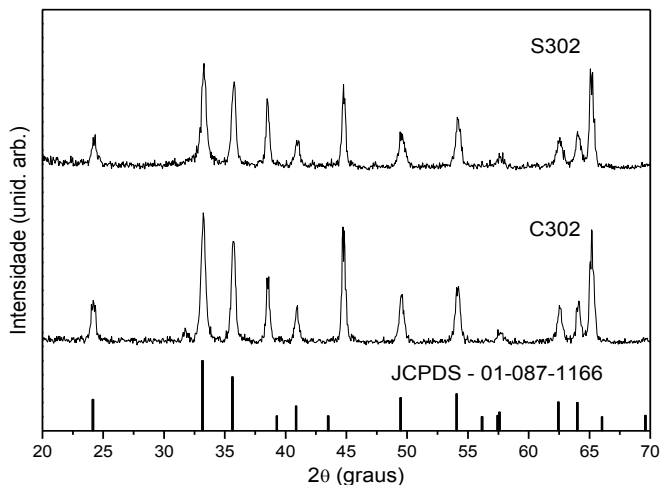


A partir da análise dos difratogramas das amostras preparadas com irradiação ultrassônica de 1 hora percebe-se a presença dos picos referentes à fase cristalina do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ em 24,14°, 33,16°, 35,62°, 40,86°, 49,46°, 54,07°, 57,45°, 62,43° e 64,00°, comprovando a síntese de hematita na fase alfa quando utilizados ambos os cloretos férricos como precursores. As amostras produzidas com o cloreto férrico oriundo do subproduto apresentaram picos com menor intensidade, fato este que está relacionado com a cristalinidade do material e pode ser justificado pela presença de contaminantes no reagente precursor. Hassanjani-Roshan et al. (2011) em sua síntese obtiveram resultados melhores com relação à cristalinidade da amostra quando empregaram temperatura de 80°C, porém o tamanho das partículas nesta temperatura foi maior. Com isso, os experimentos foram realizados utilizando temperaturas menores

(30 °C e 60 °C), que contribuem também para um processo com menor consumo de energia.

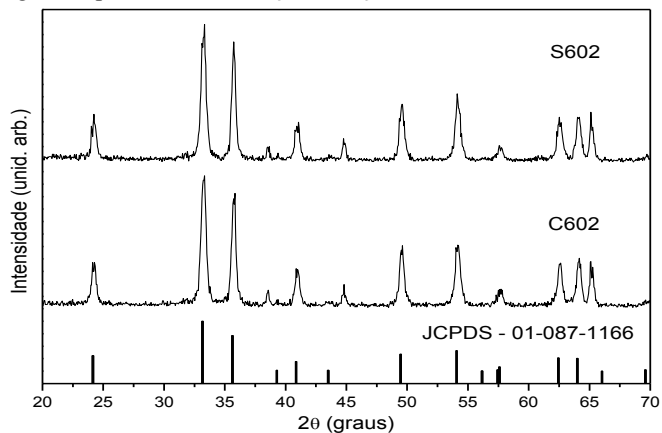
Na Figura 23 estão apresentados os difratogramas das amostras preparadas a 30 °C com 2 horas de irradiação ultrassônica e utilizando os precursores $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ (S302) e $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$ (C302).

Figura 23 - Difratogramas das amostras S302, C302 comparados com o difratogramas padrão do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 01-087-1166)



A Figura 24 apresenta os difratogramas para as nanopartículas obtidas a 60°C sob 2 horas de irradiação ultrassônica e utilizando os precursores $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ (S602) e o $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$ (C602).

Figura 24 - Difratogramas das amostras S602, C602 comparados com o difratogramas padrão do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 01-087-1166)



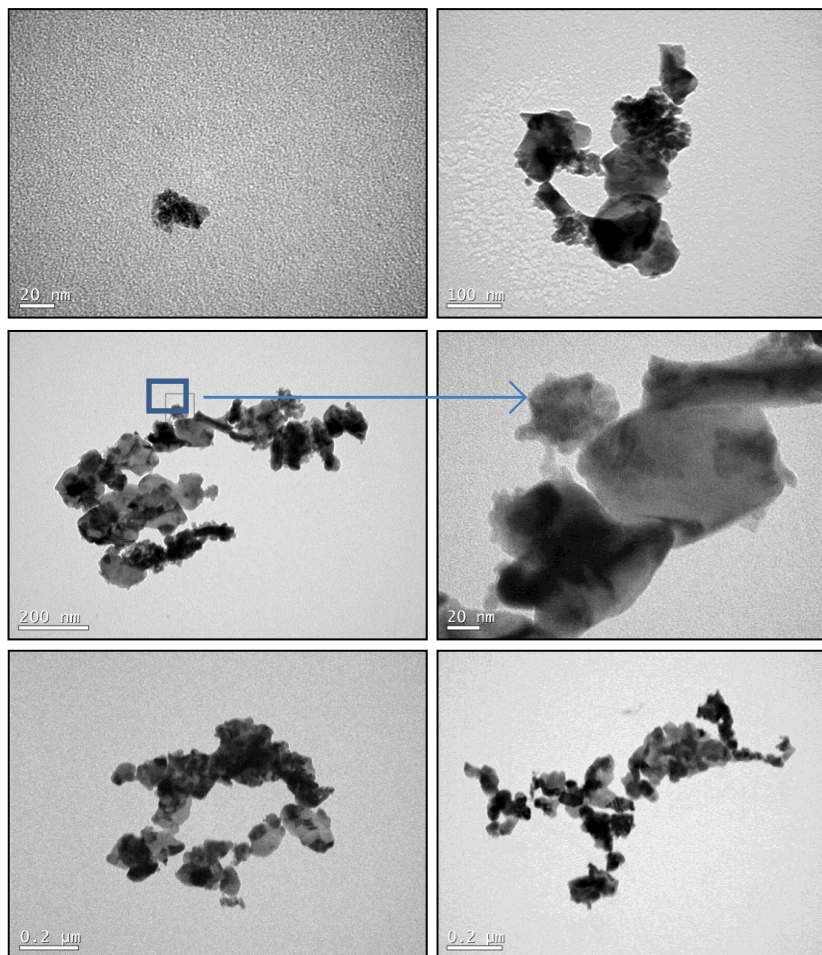
A partir dos difratogramas obtidos para as nanopartículas obtidas com 2 horas de irradiação ultrassônica é possível observar variações significativas nos valores de 2θ em $\sim 45^\circ$ e $\sim 65^\circ$ para todas as amostras, porém com maior intensidade nas amostras S302 e C302. Esses sinais podem estar relacionados com a presença da akaganeita (β -FeOOH) que é comumente identificada nas sínteses de nanopartículas de hematita (LUNA et al., 2014 *apud* VILLALBA et al., 2013).

Com base nos difratogramas pode-se afirmar que as amostras com maior presença da fase mineralógica de hematita são aquelas que sofreram irradiação ultrassônica por 1 hora.

5.3.2. Análises de MET das nanopartículas de hematita

A Figura 25 mostra imagens das nanopartículas de hematita obtidas por MET. As imagens revelam detalhes da morfologia e do tamanho de partículas para amostras sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (S301, S601, C301 e C601).

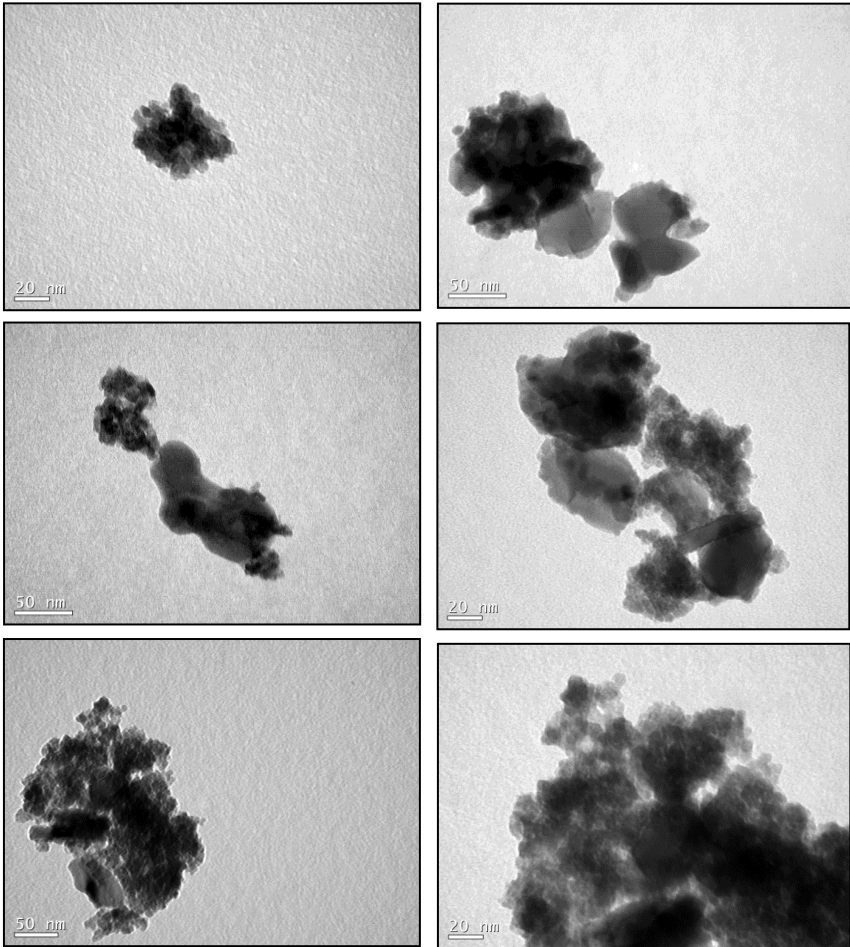
Figura 25 - Imagens de MET para nanopartículas de hematita sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (amostra S301).



A partir das imagens obtidos com MET, referentes à amostra de nanopartículas de hematita S301, produzida com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ a 30°C , é possível identificar a formação de estruturas de nanopartículas de hemáticas e agregadas na forma anelar. As imagens mostraram também aglomerados de nanopartículas com tamanho próximo a 20 nm, porém nesta amostra não foi possível definir a morfologia.

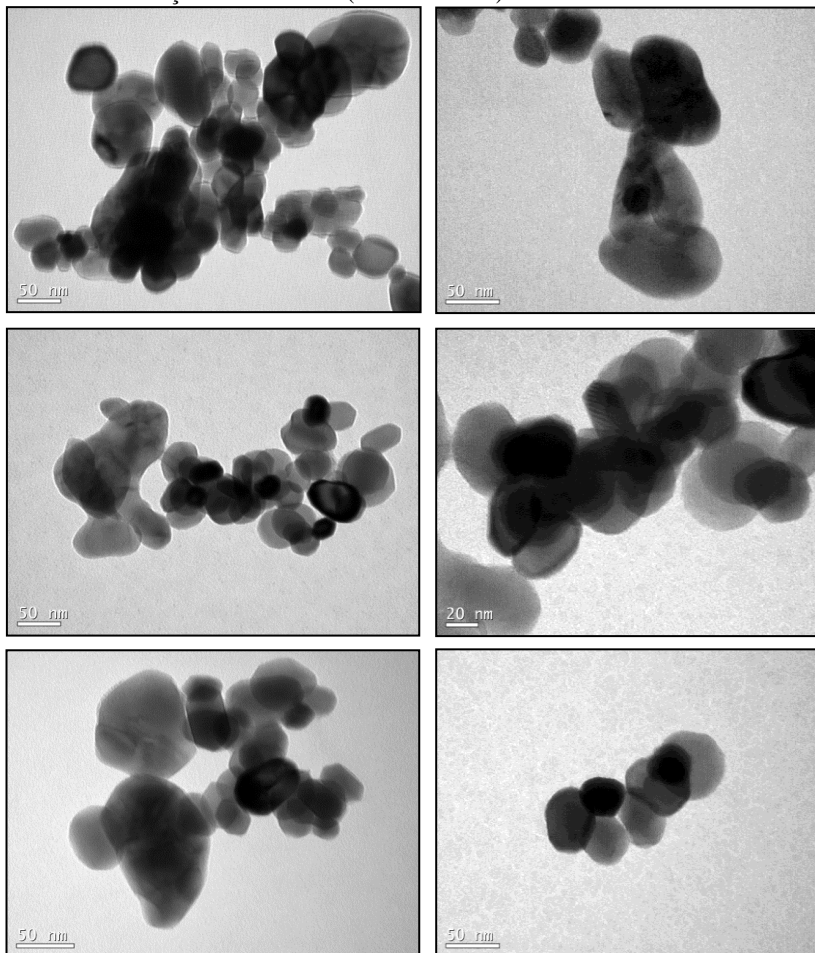
Na Figura 26 são apresentadas imagens obtidas com MET para a amostra S601, preparada com $\text{FeCl}_3(\text{sub.})$ e com temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$. As imagens mostram também estruturas organizadas e em formação de anéis de nanocristais. Visualmente o perfil morfológico indefinido segue o mesmo das amostras S301.

Figura 26 - Imagens de MET para nanopartículas de hematita sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (amostra S601).



As amostras sintetizadas com o cloreto férrico comercial (C301 e C601) apresentam aspectos morfológicos bem definidos, como pode ser observado nas Figuras 27 e 28.

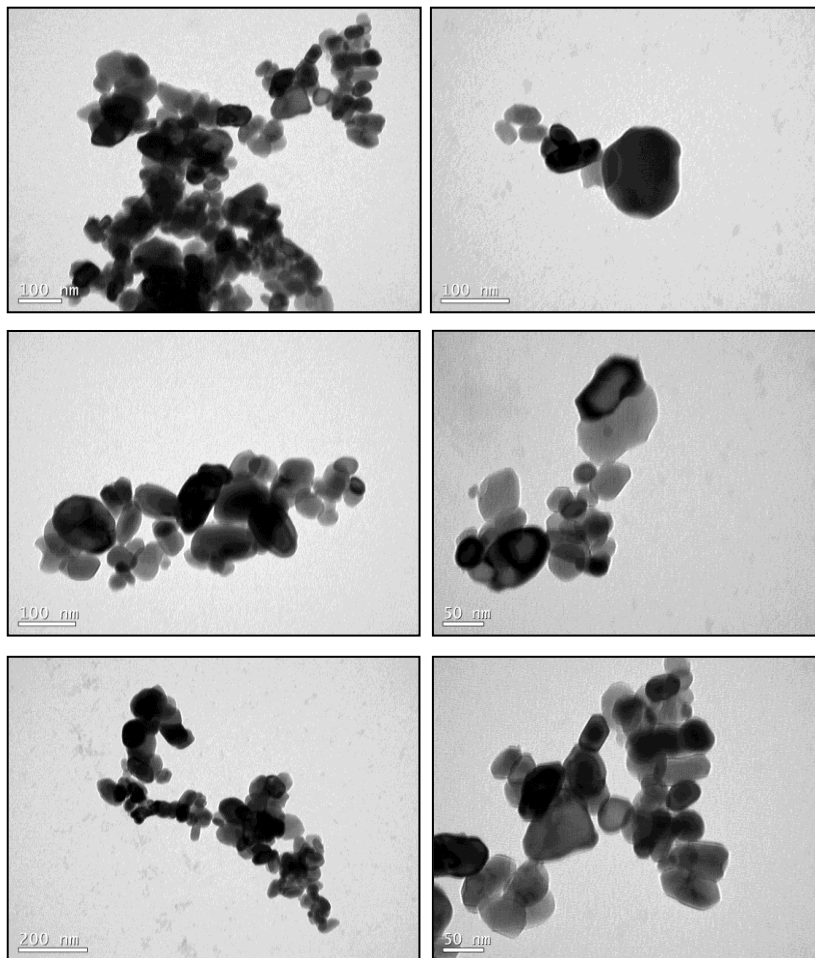
Figura 27 - Imagens de MET para nanopartículas de hematita sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (amostra C301).



Segundo Khalil et al. (2014), as nanopartículas de hematita formam nanocristais de e morfologia polihedral com dimensões inferiores a 50 nm. Este padrão pode ser visualizado nas amostras C301

e C601. As micrografias também confirmam a formação de nanopartículas.

Figura 28 - Imagens de MET para nanopartículas de hematita sintetizadas com 1 hora de irradiação de ultrassom (amostra C601).



Quando comparadas as nanopartículas sintetizadas com diferentes temperaturas de síntese, não houve alterações significativas com relação à morfologia.

As diferenças significativas são observadas entre as nanopartículas sintetizadas os diferentes precursores, $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ e o $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$. As principais diferenças estão entre os tamanhos e as prováveis estruturas cristalinas das amostras. Com relação ao tamanho das partículas, é visível que as nanopartículas obtidas com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ possuem menor tamanho.

5.3.3. Tamanho de cristalito das amostras de nanopartículas de hematita

Os valores estimados para o tamanho do cristalito das amostras de nanopartículas de hematitas foram obtidos com a aplicação da Equação de Scherrer. De acordo com os estudos realizados por Hassanjani-Roshan et al. (2011) o pico selecionado para os cálculos foi em $33,4^\circ$ e as partículas foram consideradas de formato esférico ($k = 0,89$).

Os valores determinados para o tamanho de cristalito para todas as amostras das nanopartículas de hematita estão apresentados na Tabela 6. Com base nos valores é possível constatar que as nanopartículas sintetizadas com o cloreto férrico do resíduo (S301, S302, S601 e S602) têm tamanho médio do cristalito menor do que as sintetizadas com o cloreto férrico comercial, com exceção da amostra C602 que apresentou o menor tamanho de cristalito dentre todas as amostras, em torno de 19 nm.

Tabela 6 - Tamanho do cristalito das amostras de nanohematita

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
S301	21,59
S302	22,50
S601	22,62
S602	20,42
C301	24,34
C302	23,36
C601	26,18
C602	19,57

O tamanho do cristalito de um nanomaterial é tão importante quanto à identificação da composição elementar, fase cristalina e morfologia, pois as propriedades do material podem ser dependentes

dessa dimensão. Vale considerar que os resultados obtidos com o uso da equação de Scherrer podem ser afetados pelo alargamento dos picos no espectro de DRX, causado por interferência instrumental, sendo assim necessário o uso de técnicas em conjunto para uma melhor aproximação do tamanho real do cristalito (UVAROV e POPOV, 2013).

5.3.4. Análises de MEV-EDS das nanopartículas de hematita

As análises de MEV foram simultaneamente as análises elementares pontuais das amostras por EDS. As Figuras 29 e 30 mostram os resultados das análises de MEV-EDS para as amostras S301 e S601.

Figura 29- Micrografia de MEV e análise de EDS da amostra S301

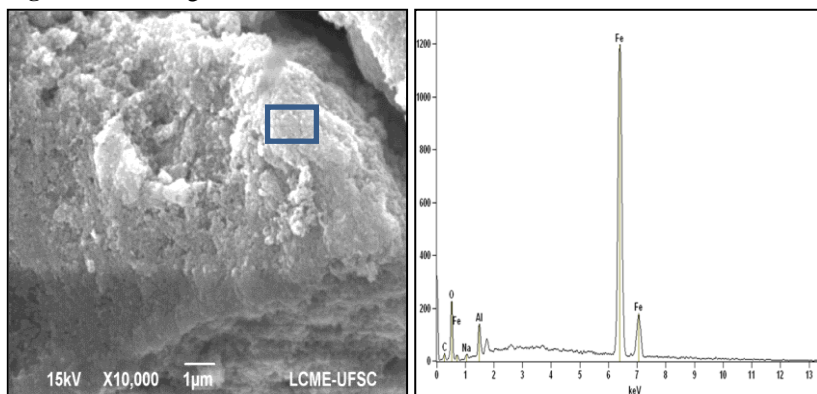
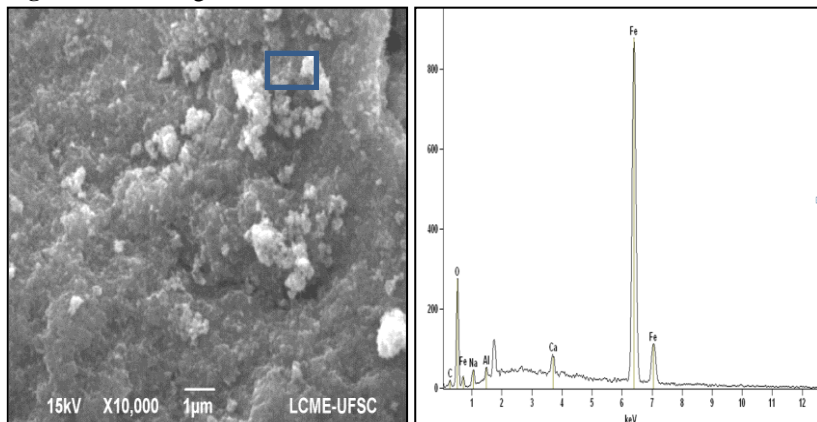


Figura 30 - Micrografia de MEV e análise de EDS da amostra S601



Com as imagens de MEV não foi possível verificar detalhes morfológicos das nanohematitas, apenas a formação de um aglomerado de nanopartículas. Com relação a análise de EDS, confirma-se a presença majoritária de ferro e oxigênio.

Na amostra S601 produzida a partir do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ foi identificada a presença de cálcio, que pode estar relacionado ao material argiloso presente no cloreto férrico.

A presença de alumínio pode estar relacionada ao óxido de alumínio amorfo, o que pode justificar a diferença na morfologia observada nas análises de MET.

As Figuras 31 e 32 mostram os resultados das análises de MEV-EDS para as amostras C301 e C601.

Figura 31 - Micrografia e análise de EDS da amostra C301

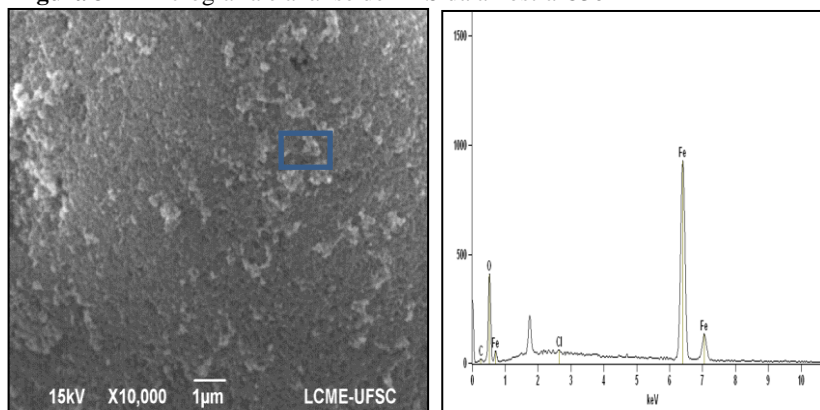
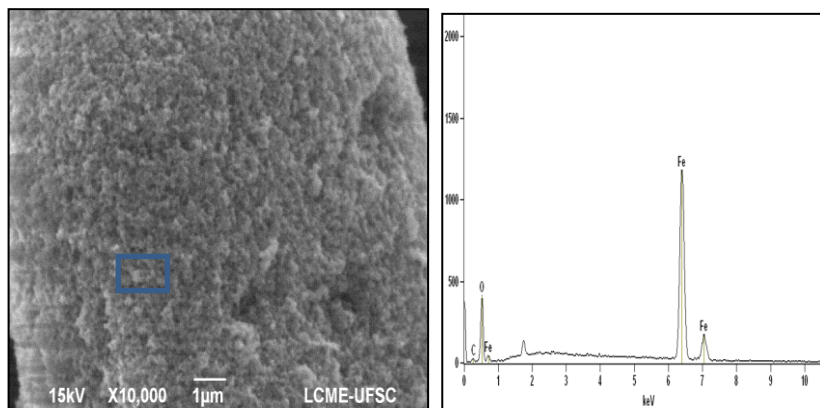


Figura 32 - Micrografia e análise de EDS da amostra C601



Nestas micrografias, diferentemente das amostras S301 e S601, é possível visualizar a presença de partículas mais regulares, com relação à morfologia, o que garante um nível de empilhamento e uniformidade maior.

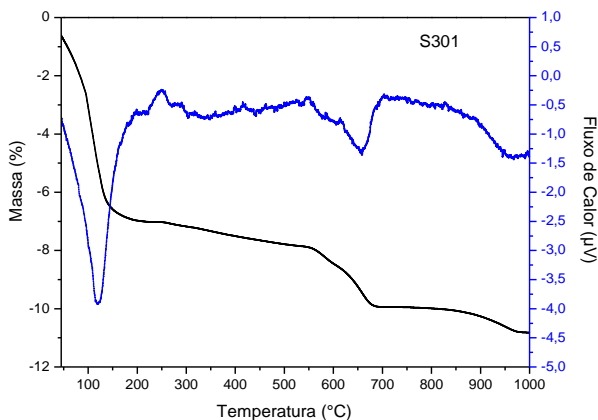
As análises de EDS mostram a presença de ferro e oxigênio nos pontos examinados e no caso das nanopartículas sintetizadas com o subproduto a presença do alumínio pode estar relacionado à contaminantes, o que não ocorreu com as nanopartículas produzidas com o cloreto férrico comercial, comprovando assim sua pureza.

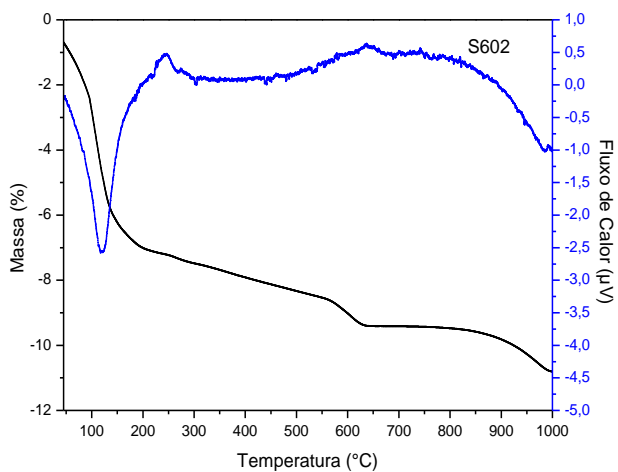
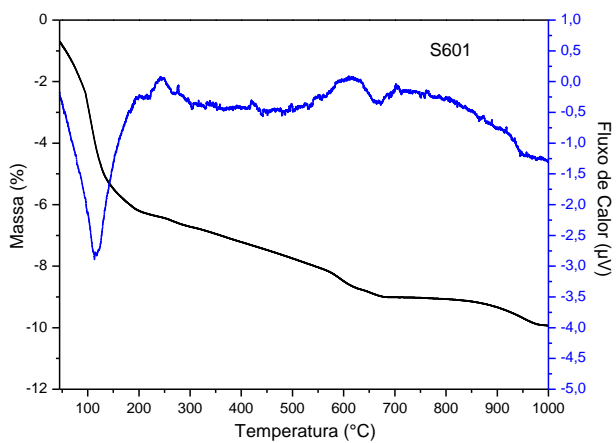
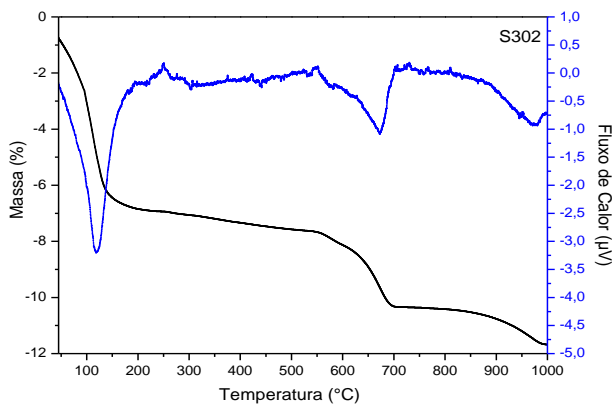
5.3.5. Análises termogravimétricas das nanopartículas de hematita

Na síntese de óxidos de ferro as análises térmicas são amplamente utilizadas na etapa de caracterização. Essa técnica baseia-se na medição de alta precisão da perda ou ganho de peso com o aumento da temperatura em condições controladas de atmosfera. O perfil das curvas de TG e DSC é uma ferramenta importante investigação de transformações físicas (cristalização e transformações de fase) ou químicas (processos de oxidação e redução ou reações). Os resultados de DSC geralmente acompanham a análise térmica e são utilizados para o cálculo da variação de entalpia, energia ou capacidade de calor associado com as transições de fase mineralógica e/ou de energia de clivagem da ligação (BERNAL et al., 2002).

Os termogramas de TG e DSC das nanopartículas de hematita sintetizadas a partir do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ estão apresentados simultaneamente na Figura 33.

Figura 33 - Termogramas de TG (em preto) e termogramas de DSC (em azul) obtidos para as nanopartículas de hematita sintetizadas com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$

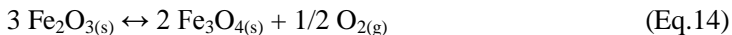




Todos os termogramas mostram que entre as temperaturas de 100 °C e 200 °C as nanopartículas de hematita obtidas com o $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ perdem um percentual de massa próximo de 7%. Esta perda está associada com a água adsorvida na superfície do material que é liberada nesta condição de temperaturas. A desidratação das amostras pode ser comprovada pela presença dos picos endotérmicos nos termogramas de DSC, que apresentam transições em valores de temperatura similares.

Para as nanopartículas preparadas com temperatura de 30 °C (S301 e S302) outro evento com 4 % perda de massa ocorre em temperaturas próximas de 550 °C. Para as nanopartículas sintetizadas com 60 °C as mesmas características são observadas até a temperatura de 850 °C. Na amostra S601 o evento que acontece em 500°C pode estar relacionado com uma transformação de fase de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), prevista para ocorrer entre 500 e 800°C e que corresponde a um pico exotérmico na curva de DSC (LIANG et al., 2013).

As perdas de massa que ocorrem na hematita estão relacionadas ao processo de transformação da estrutura cristalina – através da redução do ferro – na formação de magnetita e oxigênio. A reação é representada pela Equação 14:



Segundo, Bondioli et al., (1998), esta transformação é, comumente, visível nas curvas de DSC, devido ao rearranjo da estrutura hexagonal da hematita para a cúbica da magnetita. Nas amostras S301 e S302 é possível visualizar o pico endotérmico referente à transição cristalina da hematita em magnetita.

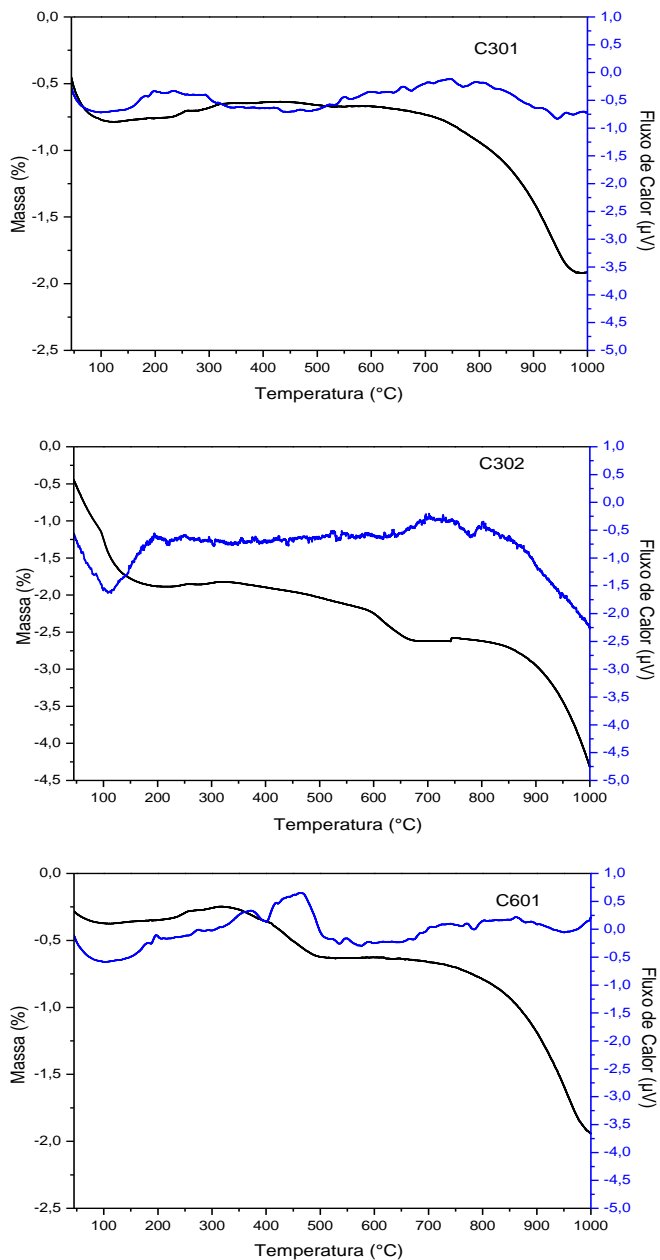
A perda de peso médio acima de 800 °C é principalmente causado pela decomposição adicional da magnetita em wustita, como é mostrado na Equação 15:

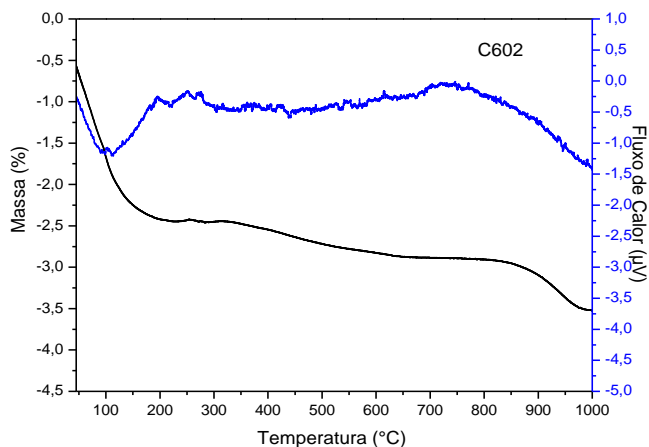


Segundo Sorescu et al., (2010), a decomposição completa de hematita em magnetita é bastante relatada, mas sob altas temperaturas, devido a alta estabilidade deste material (referência).

Na Figura 34 são apresentados os termogramas de TG e de DSC para as nanopartículas de hematita preparadas a partir do $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$.

Figura 34 - Termogramas de TG (em preto) e termogramas de DSC (em azul) das nanopartículas de ferro sintetizadas com $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$





Para as nanopartículas sintetizadas com o $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$, também é possível observar dois eventos de perda de massa, o primeiro próximo a 100°C , resultado da perda de água adsorvida e outro em torno de 750°C , referente a provável transformação da estrutura cristalina.

Na amostra C601, além das perdas de massa em torno de 100° e 750°C comum às outras amostras, o evento que acontece em 500°C também pode estar relacionado com uma transformação de fase de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) em hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), tal qual a que ocorreu na amostra S601 (LIANG et al., 2013). Esse fenômeno também ocorreu na amostra sintetizada por Hassanjani-Roshan et al., (2011), sob temperatura de 500°C .

As amostras C301 e C601 e também apresentaram um discreto ganho de massa em torno de 300°C , que geralmente é relacionado à oxidação da amostra.

De um modo geral, a perda de massa das amostras sintetizadas com o cloreto férrico comercial foi menor quando comparada as amostras sintetizadas a partir do $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$, chegando a uma perda de no máximo 4,5% para a amostra C302.

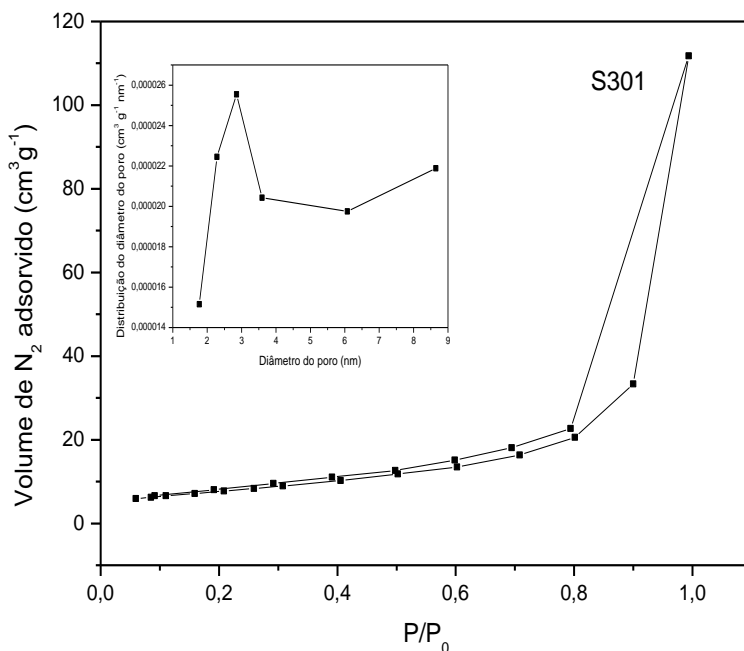
De um modo geral, as amostras sintetizadas com o subproduto tiveram uma maior perda de massa, relacionadas à transformação em magnetita e também a adsorção de água. Este fato pode estar relacionado a impurezas, já observadas nas análises de EDS, onde a presença de sódio e cálcio pode ter favorecido a formação de outra fase cristalina menos complexa (cúbica) e mais propensa a essas alterações. Contudo, os termogramas não apresentaram alterações significativas de ganho ou perda de massa para as diferentes amostras, caracterizando a presença majoritária da fase hematítica das nanopartículas sintetizadas

com ambos os cloretos férricos, já anteriormente comprovada pela análise de DRX.

5.3.6. Isotermas de BET das nanopartículas de hematita

Para avaliar o valor de área superficial específica foram empregadas medidas isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 nas amostras de nanopartículas de hematita sintetizadas com ambos os precursores. A Figura 35 mostra a isoterma obtida para as nanopartículas de hematita obtidas com $FeCl_{3(sub.)}$ e temperatura $30\text{ }^\circ C$ com a respectiva distribuição dos valores de diâmetro médio dos poros.

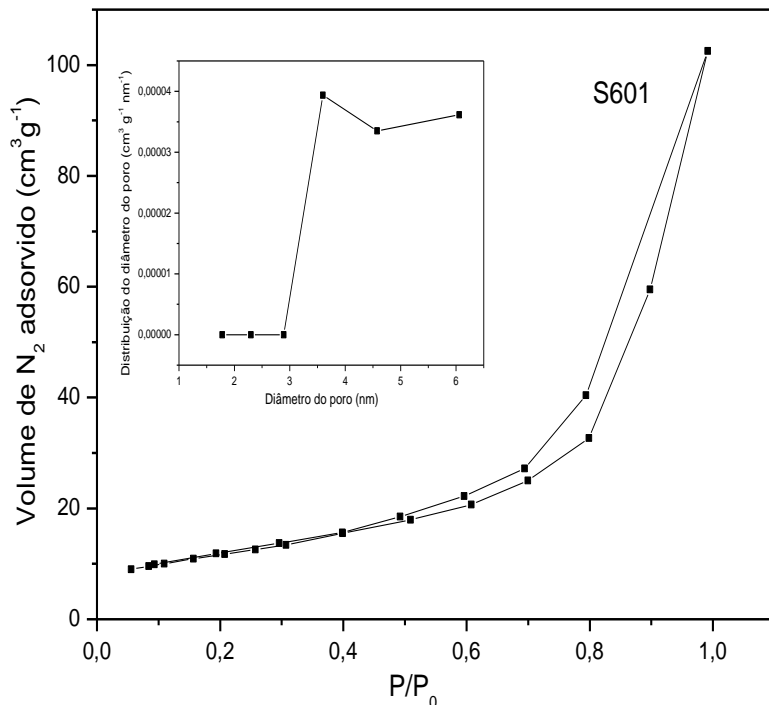
Figura 35 - Isoterma de adsorção de N_2 por análise de BET para amostra S301 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.



O valor do diâmetro médio dos poros determinado para a amostra S301 foi de 4,2 nm e a área superficial BET de $34,21\text{ m}^2 g^{-1}$. Bose et al., (2009) encontraram valores de área superficial de $30,9\text{ m}^2 g^{-1}$ para partículas com aproximadamente 30 nm e de $61,9\text{ m}^2 g^{-1}$ para partículas com tamanho médio de 12 nm. A isoterma correspondente à amostra

S601, sintetizada com precursor $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ sob temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ está apresentada na Figura 36.

Figura 36 - Isoterma de adsorção de N_2 por análise de BET para amostra S601 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.



O valor do diâmetro médio dos poros determinados para as nanopartículas da amostra S601 foi de 3,5 nm e a área superficial BET determinada para a mesma amostra foi de $50,70\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Ambas as amostras apresentaram isotermas semelhantes ao perfil III, porém com histerese e por isso devem ser classificadas como mesoporos (TEIXEIRA et al., 2001).

O aumento da temperatura da reação provocou um aumento substancial na área superficial da amostra, que pode estar relacionado ao tamanho, morfologia e ao estado de agregação das nanopartículas (BOSE et al., 2009).

As isotermas obtidas para as amostras de nanopartículas de hematitas sintetizadas com o cloreto férrico comercial, C301 e C601,

são apresentadas nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Junto às isotermas estão inseridas as curvas de distribuição do diâmetro médio dos poros para cada uma das amostras.

Figura 37 - Isoterma de adsorção de N_2 por análise de BET para amostra C301 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.

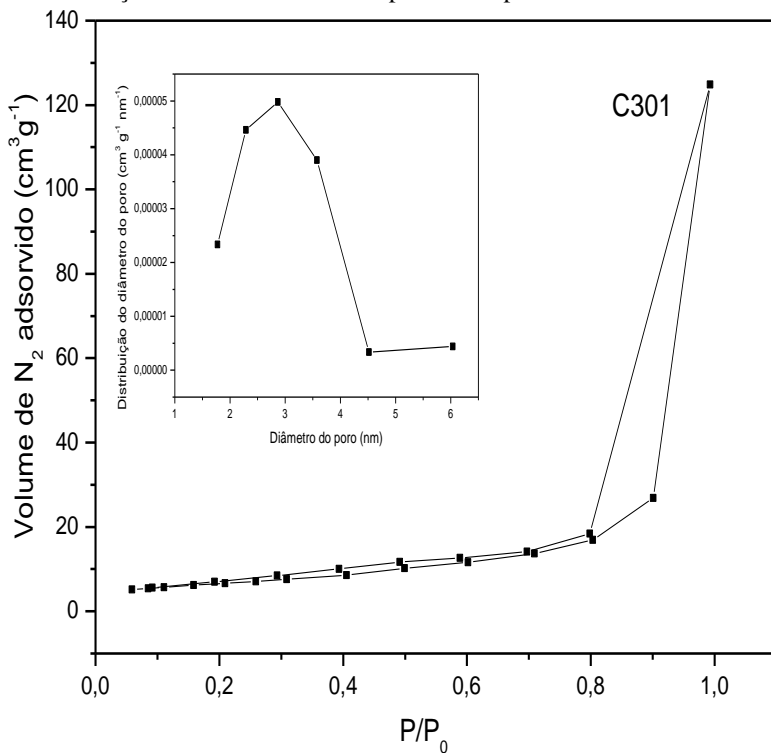
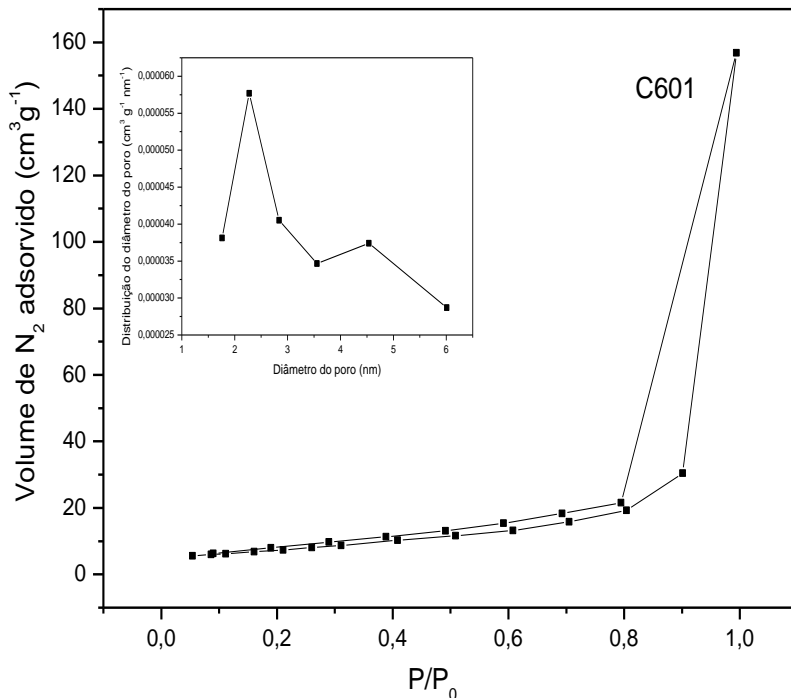


Figura 38 - Isoterma de adsorção de N₂ por análise de BET para amostra C601 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.



As isotermas referentes às amostras sintetizadas com cloreto férrico comercial apresentaram perfis semelhantes. Para a amostra C301, o diâmetro médio dos poros é de 3,5 nm e sua área superficial BET calculada é $30,82 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. O diâmetro médio determinado para os poros para a amostra C601 o valor é de 3,4 nm e sua área superficial BET o valor próximo de $37,39 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$, seguindo um comportamento similar das amostras sintetizadas com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$, com maior área superficial para as nanopartículas sintetizadas com temperaturas mais elevadas. Em ambas as condições de síntese as isotermas apresentaram histerese e perfil do tipo IV, devendo ser classificadas como mesoporos.

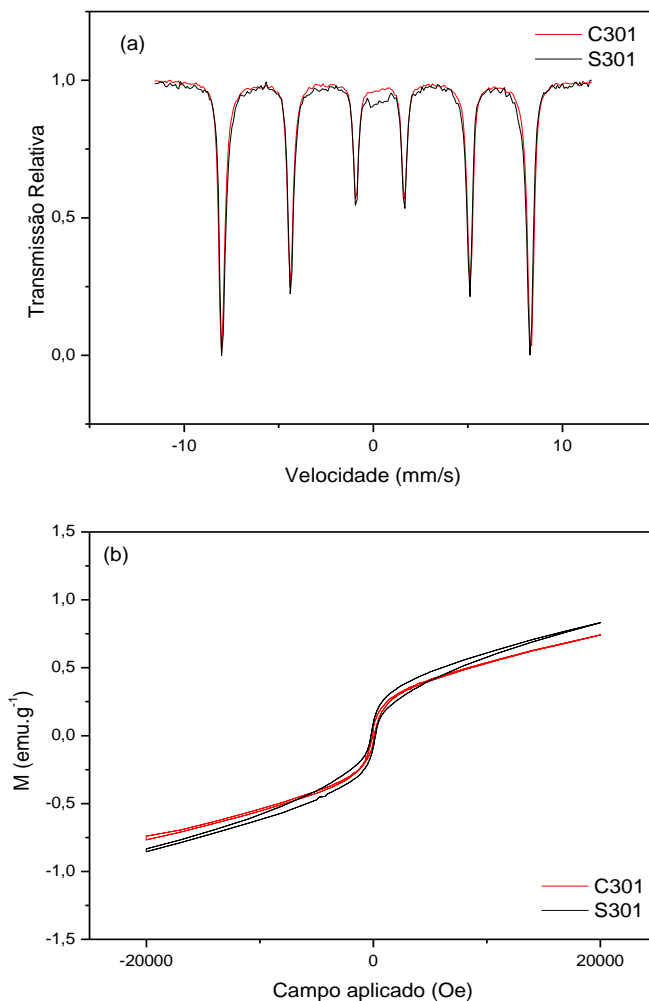
5.3.7. Análises magnéticas das nanopartículas de hematita

Nesta sessão serão discutidas caracterizações magnéticas realizadas por espectroscopia Mössbauer e por Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV). Para melhor compreensão e comparação os

resultados e espectros estão apresentados juntos para as nanopartículas hematita sintetizadas com os precursores $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ e $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$ sob as mesmas condições experimentais.

Na Figura 39 (a) e (b) estão apresentados os espectros de Mössbauer e as análises de MAV, respectivamente, para as amostras S301 e C301, ambas sintetizadas com 30°C .

Figura 39 - Espectros de Mössbauer (a) e curvas de magnetização (b) para as amostras C301 e S301.

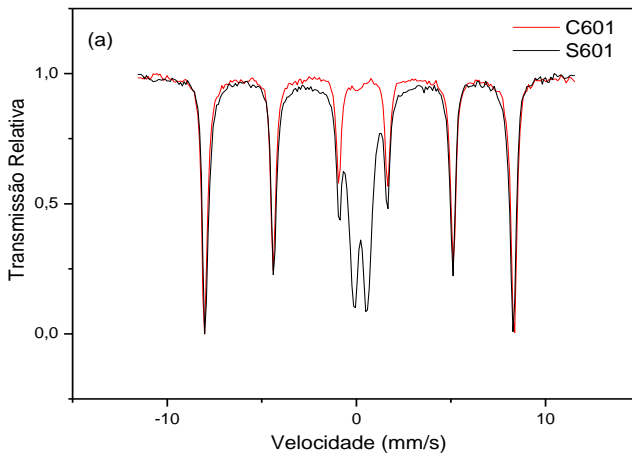


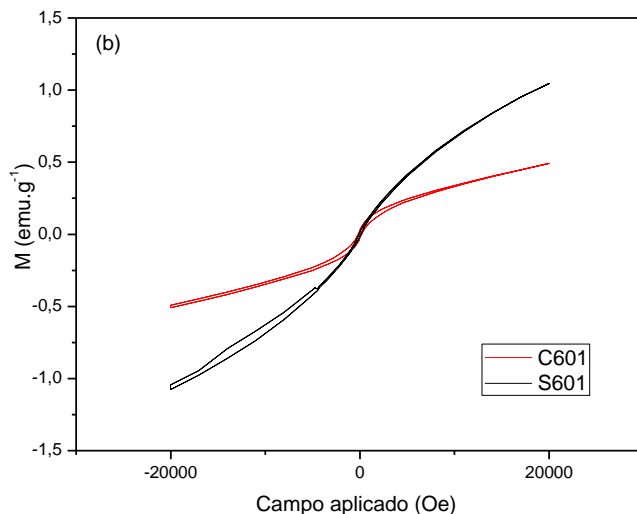
Os resultados dos espectros de Mössbauer apresentaram perfil compatível à fase mineralógica hematita em ambas as amostras (JACOB e KHADAR, 2010). O espectro da amostra S301 indica uma pequena modificação no átomo central do ferro. Essa modificação pode estar relacionada a impurezas na amostra, que usualmente prejudicam a organização dos átomos. Na comparação dos difratogramas para as amostras de S301 e C301 é observado o maior grau de cristalinidade para a amostra sintetizada com o precursor comercial. Mas de um modo geral, os espectros são muito semelhantes quando comparadas as transições de quadrupolo e hiperfinas.

Com relação à magnetização da amostra, as análises de MAV mostram que a síntese com o precursor $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ o comportamento magnético das nanopartículas são pouco afetadas. A curva de magnetização e o perfil das histereses são muito semelhantes para as duas condições de síntese e o aspecto assemelha-se mais ao sinal de materiais paramagnéticos que ferromagnéticos. Na amostra C301 os campos de saturação e remanentes são maiores, fato que pode estar associado com o maior número de domínios magnéticos externos que facilitam a indução de um campo magnético nas partículas sintetizadas com cloreto férrico comercial, associados com a maior quantidade de fases de magnetita nas nanopartículas obtidas com o precursor $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$.

Na Figura 40 (a) e (b) estão apresentados os espectros de Mössbauer e curvas de magnetização obtidas por MAV, respectivamente, para as amostras S601 e C601, ambas sintetizadas com temperatura de 60 °C.

Figura 40 - Espectros de Mössbauer (a) e curvas de magnetização (b) para as amostras C601 e S601.





No espectro referente à amostra sintetizada sob temperatura de 60 °C com o precursor $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ pode-se perceber mudanças significativas nos átomos centrais de ferro. As transições hiperfinas e os quadrupolos não apresentam alterações, porém um duplete muito intenso surge para a amostra S601, indicando que não se trata da mesma estrutura.

Segundo Jacob e Khadar (2010), a possibilidade do aparecimento de um duplete adicional pode ser relatada para hematitas devido à presença de outras fases mineralógicas no material. As mais prováveis seriam a maghemita e a magnetita, além de alguns oxihidróxidos. Esse resultado vai de encontro ao que foi observado nas análises térmicas para esta amostra, que apresentou um discreto pico exotérmico na curva de DSC em torno de 500 °C que é relacionado à presença de maghemita.

Com relação às curvas de magnetização das amostras, percebe-se que a síntese com o cloreto férrico produzido a partir do resíduo não afeta a natureza magnética, mas com temperaturas de 60 °C a amostra S601 produzida com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ apresenta maior campo induzido. Esta diferença é muito evidente e um forte indicativo da presença de outra fase cristalina que é mais facilmente magnetizada, porém paramagnética, não sendo magnetita.

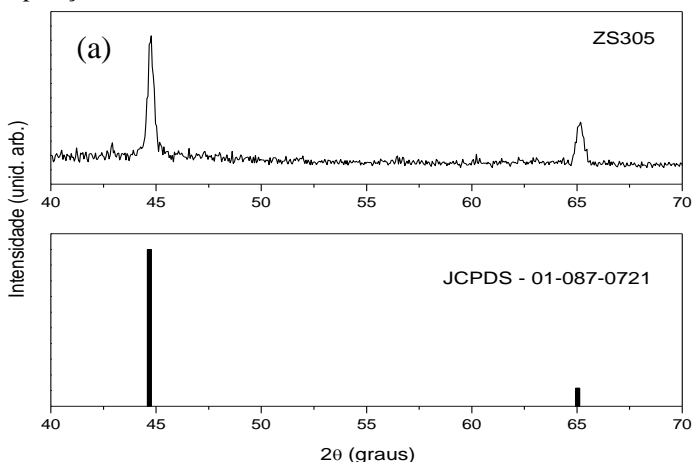
5.4. Caracterização das nanopartículas de ferro zerovalente (NFVZ)

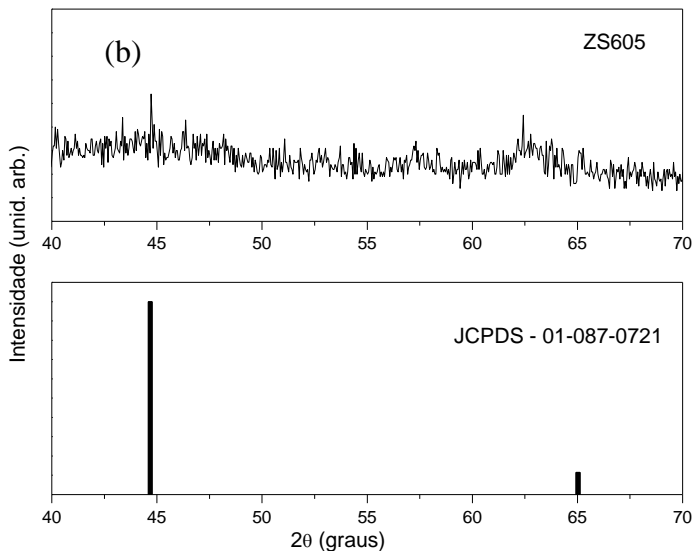
5.4.1. Análises de DRX das amostras de NFVZ

Os difratogramas obtidos para as nanopartículas de NFVZ foram comparados com os difratogramas padrões do cartão JCPDS de número 01-087-0721 referente ao α -Ferro. Na Figura 45 são comparados os difratogramas obtidos para as amostras (a) ZS305 e (b) ZS605, ambas sintetizadas com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ na concentração de 0,05 mol/L e temperaturas de síntese de 30°C e 60°C.

Os difratogramas são distintos. Para a amostra ZS305 os picos 44,5° e 65,0° são característicos do ferro metálico (Figura 41 (a)). O difratograma obtido para a amostra ZS605 é característico de um material totalmente amorfo, Figura 41 (b). Esse perfil amorfo também foi observado nos trabalhos de Liendo (2011), que mostrou que nas sínteses de nanopartículas de ferro com valência zero é comum a formação da ferrihidrita ($\text{Fe}_5\text{HO}_8\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), um óxido de ferro amorfo e instável. A ferrihidrita é formada pela rápida oxidação das NFVZ e auxilia na formação da casca de óxidos, dentre eles a hematita, que é formada em volta do aglomerado de nanopartículas quando em contato com a atmosfera. Considerando que as amostra para as análises de DRX foi de difícil preparação, por tratar-se de uma pasta de nanopartículas em etanol, é provável que o caráter amorfo apresentado pelo difratograma da amostra ZS605 esteja associado com à formação da ferrihidrita.

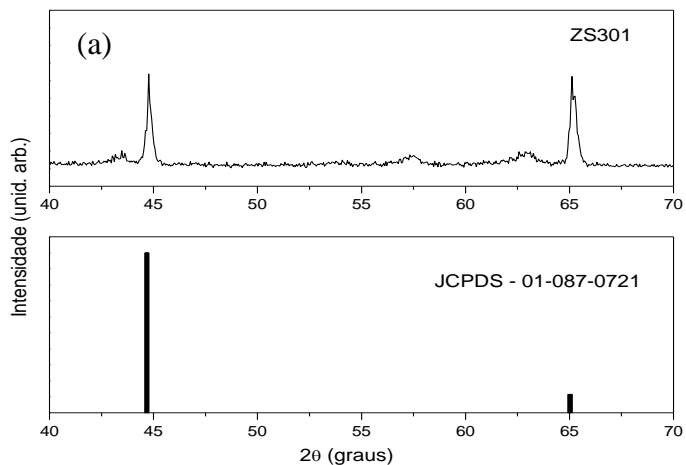
Figura 41 - Difratogramas de DRX obtidos para as amostras (a) ZS305 e (b) ZS605. Comparação com o cartão JCPDS - 01-087-0721

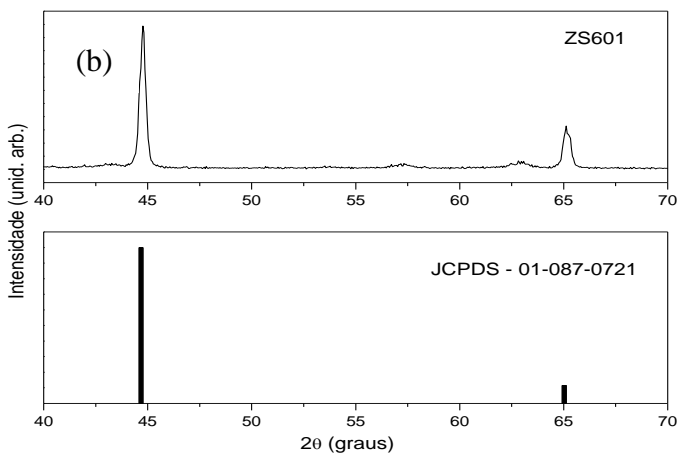




Na Figura 42 (a) e (b) são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras ZS301 e ZS601, preparadas com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ na concentração de 0,1 mol/L com temperatura de 30 °C e 60 °C, respectivamente. Ambas os difratogramas apresentam os picos característicos do ferro metálico, porém a amostra obtidas com 60°C apresenta maior cristalinidade.

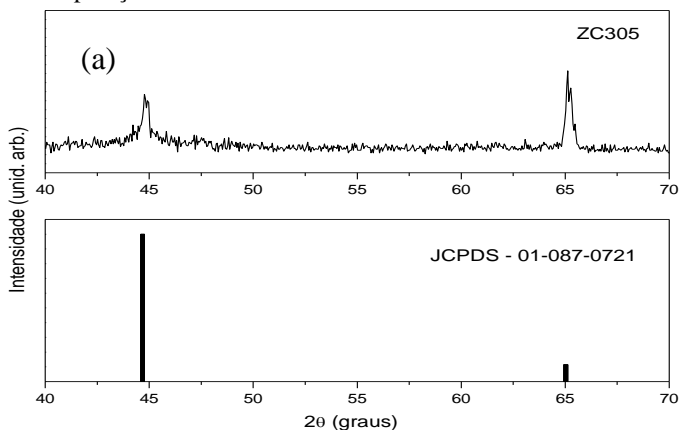
Figura 42 - Difratogramas de DRX obtidos para as amostras (a) ZS301 e (b) ZS601. Comparação com o cartão JCPDS - 01-087-0721

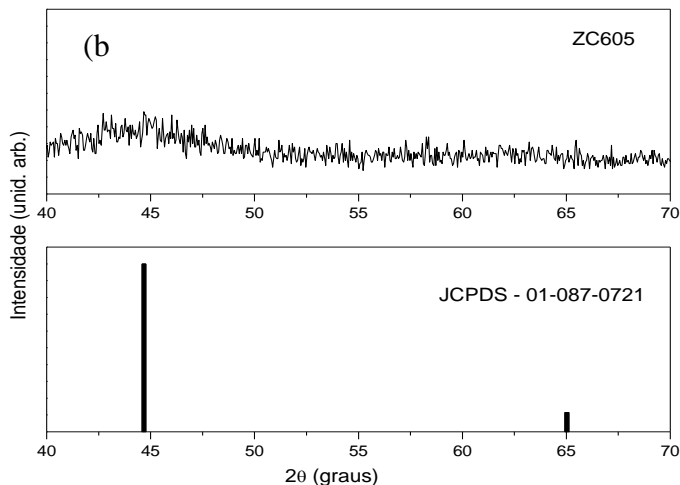




Os difratogramas obtidas para as amostras produzidas com o cloreto férrico comercial na concentração de 0,05 mol/L estão representados na Figura 43 (a) e (b). As análises revelam que as nanopartículas obtidas menor concentração e temperatura de 30 °C apresentam estrutura cristalina, enquanto as nanopartículas obtidas com 1 hora de sonicação e 60 °C apresentam estruturas completamente amorfas. A amostra ZC305, apresenta picos não muito intensos, porém compatíveis ao ferro metálico. Com relação à amostra ZC605, o difratograma sugere que se trata de um material oxidado, provavelmente pelo contato com o ar atmosférico, formando a camada de óxidos de ferro.

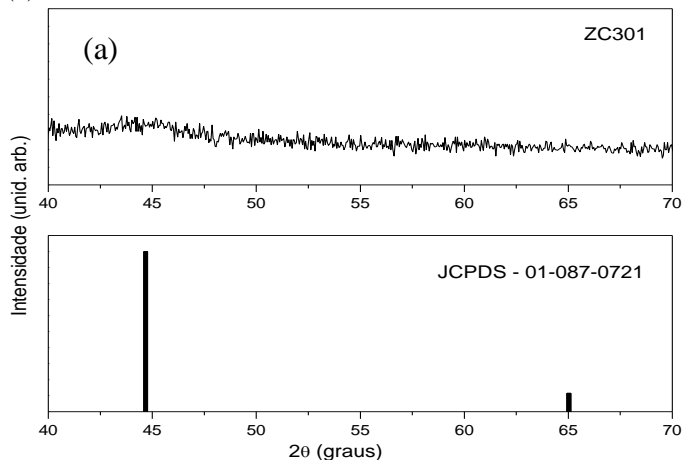
Figura 43 - Difratogramas de DRX obtidos para as amostras (a) ZC305 e (b) ZC605. Comparação com o cartão JCPDS - 01-087-0721

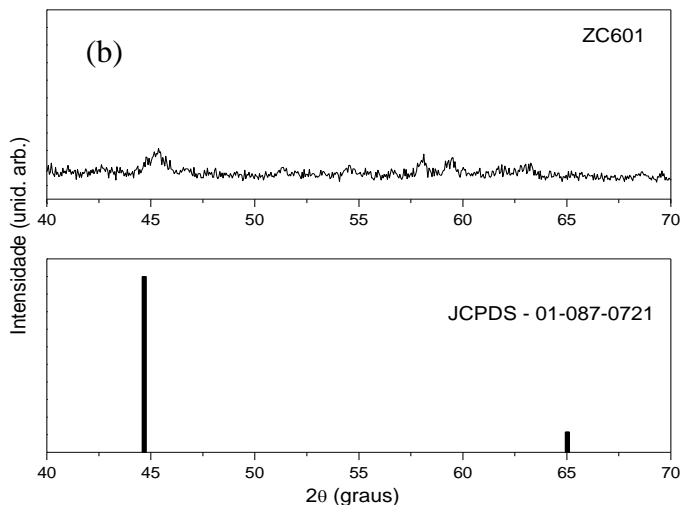




Dentre as quatro amostras produzidas com cloreto férrico comercial, apenas a amostra ZC305 apresentou estrutura cristalina. A Figura 44 (a) e (b) apresenta os espectros das amostras ZC301 e ZC601 preparadas com $\text{FeCl}_3(\text{com.})$ na concentração de 0,1 mol/L sob temperatura de 30 °C e 60 °C, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram difratogramas que evidenciam a presença de material amorfo.

Figura 44 - Difratogramas de DRX das amostras (a) ZC301 e JCPDS - 01-087-0721 e (b) ZC601 e JCPDS - 01-087-0721.





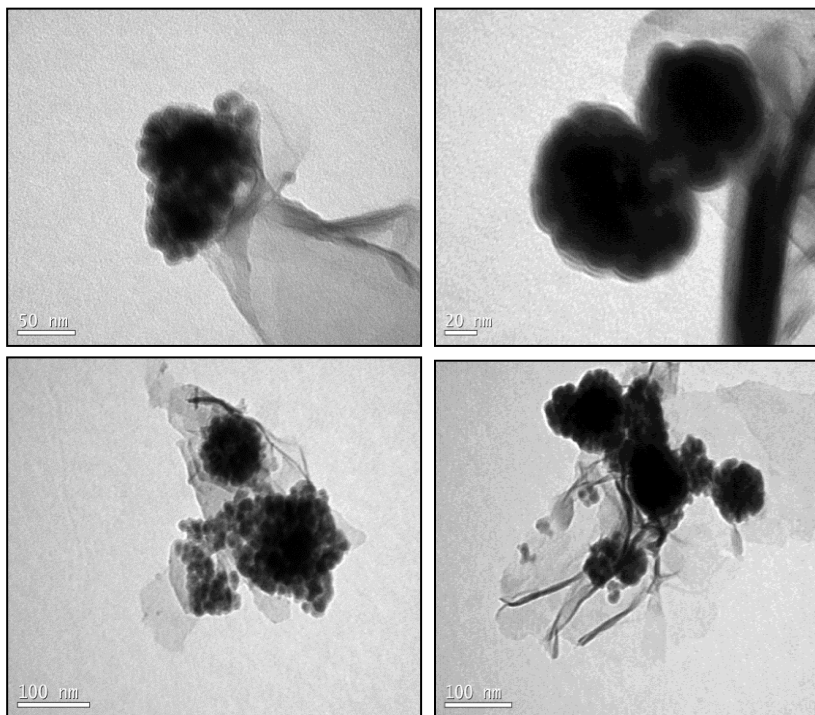
Para uma melhor investigação sobre a morfologia, tamanho de partículas e composição química, foram feitas as análises de MET e MEV-EDS. As amostras selecionadas foram a ZS305 e a ZS601 por apresentarem picos referentes ao ferro e maior grau de cristalinidade; e as amostras ZC305 e ZC601 para que fosse realizada a comparação entre as amostras sintetizadas a partir dos precursores $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ e $\text{FeCl}_{3(\text{com.})}$.

5.4.2. Análises de MET das nanopartículas de NFVZ

Foram realizadas análises por MET das amostras ZS305, ZS601, ZC305 e ZC601, as quais apresentaram melhores resultados nas análises de DRX. Na Figura 45 estão dispostas as imagens da amostra ZS305.

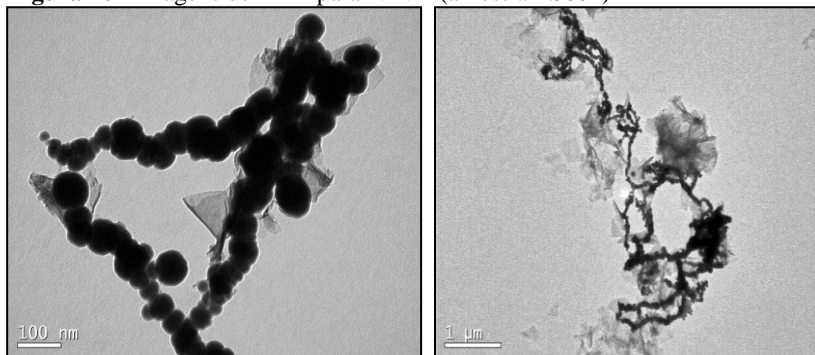
Com base nas imagens de MET das amostras ZS305, é possível afirmar que as partículas possuem dimensão nanométrica e inferiores a 20 nm, que está de acordo com os trabalhos realizados por Crane et al. (CRANE *et al.*, 2011). Os aglomerados são de nanopartículas de Fe^0 , comprovados por DRX, esta amostra ainda não haviam formado uma completa estrutura núcleo-revestimento citada por ZHANG (2002), mas pode-se dizer que possuem morfologia esférica e formação de agregados do tipo corrente, tal qual as nanopartículas produzidas por SUN *et al.* (2006) *apud* WOO *et al.* (2014) – característica essa comum as nanopartículas de ferro com valência zero.

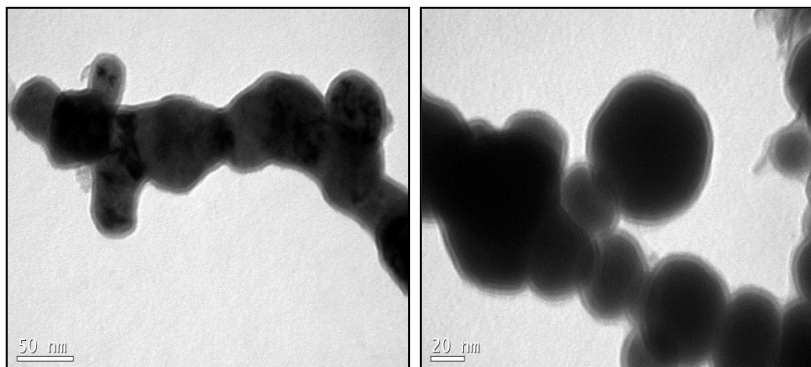
Figura 45 - Imagens de MET para NFVZ (amostra ZS305)



Da mesma forma, as imagens de MET referentes à amostra ZS601 (Figura 50) mostram que as nanopartículas possuem formato esférico e tamanho inferior a 100nm, caracterizando a síntese de nanopartículas de ferro com valência zero.

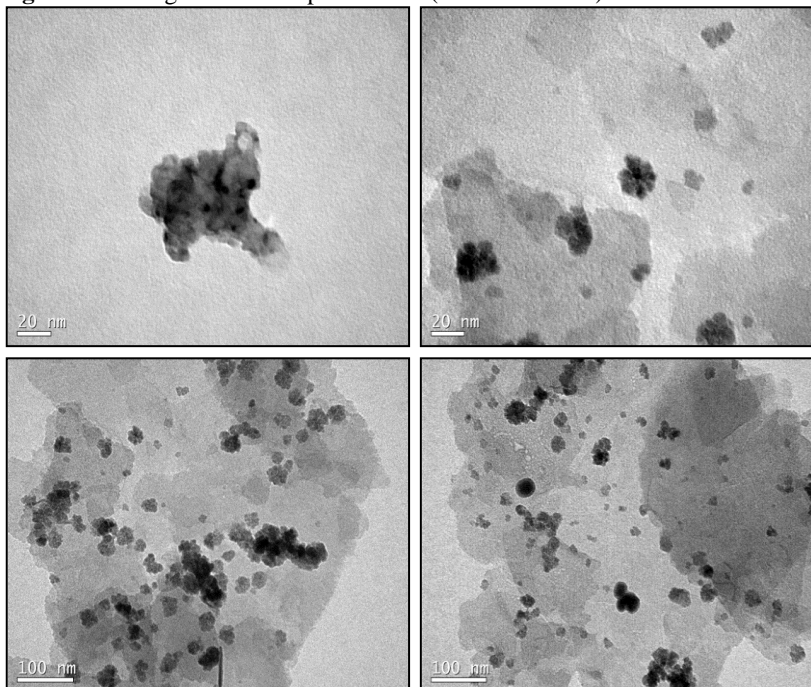
Figura 46 - Imagens de MET para NFVZ (amostra ZS601)





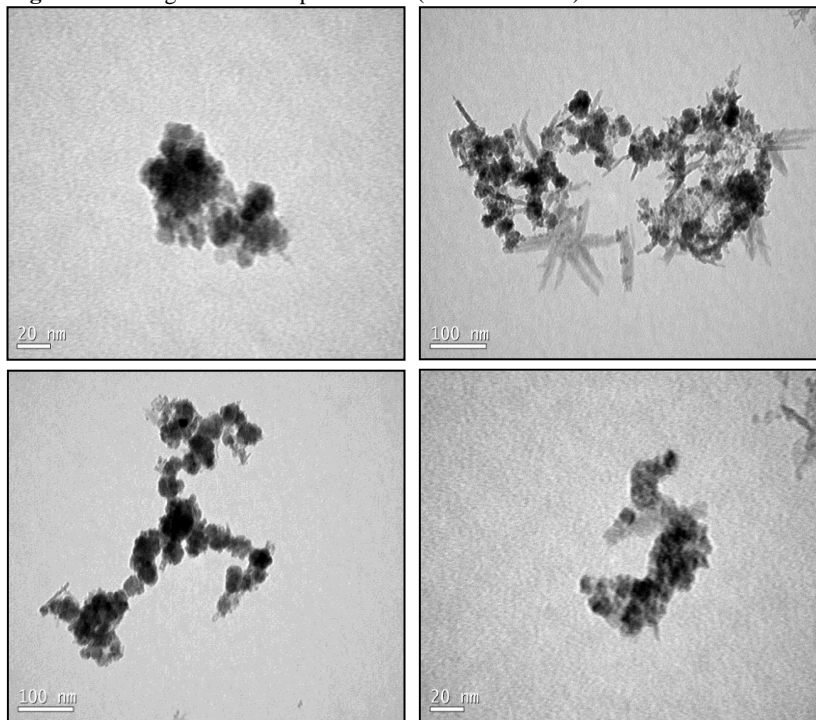
As Figuras 47 e 48 mostram as imagens de MET para as amostras ZC305 e ZC601. As imagens mostram estruturas distintas para as nanopartículas comparadas com às produzidas com o cloreto férrico obtido do resíduo de mineração do ferro.

Figura 47 - Imagens de MET para NFVZ (amostra ZC305)



As imagens referentes à amostra ZC305 mostram aglomerados com partículas menores do que 20 nm, algumas com formato esférico, mas não é possível definir com clareza o perfil morfológico da amostra. Ainda na amostra ZC305, não são visualizados os aglomerados na forma de corrente. Já na amostra ZC601 a correntes voltam a aparecer, mas sem uma definição da morfologia.

Figura 48 - Imagens de MET para NFVZ (amostra ZC601)



Nesta amostra é possível visualizar ainda a presença de um material com estrutura morfológica acicular (formato de agulha) comum as nanogoethitas (CHEN e LI, 2010) e as nanopartículas também apresentam tamanho inferior a 20nm.

Nas duas amostras não foi possível fazer uma análise concreta da morfologia ou ainda, constatar a formação da camada de óxido nos aglomerados.

5.4.3. Tamanho de cristalito das nanopartículas de NFVZ

O tamanho do cristalito foi calculado para nanopartículas de NFVZ aplicando o método de Sherrer a partir dos Difractogramas de raios-x para os materiais cristalinos. As amostras analisadas foram ZS305, ZS301, ZS601 e ZC305 e consideradas como sendo de morfologia esférica ($k=0,89$) e o pico de referência adotado o de $44,5^\circ$. Os valores calculados para o tamanho do cristalito estão apresentados na Tabela 7.

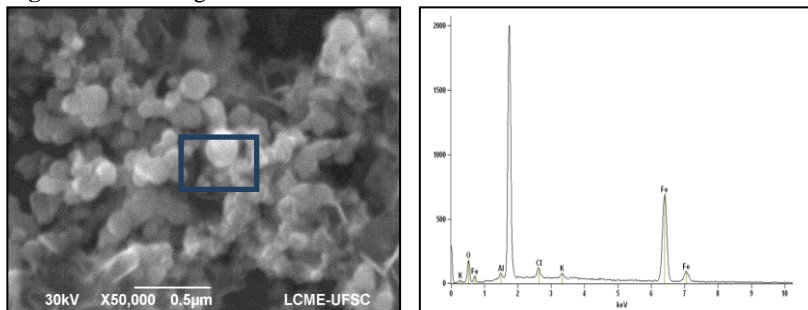
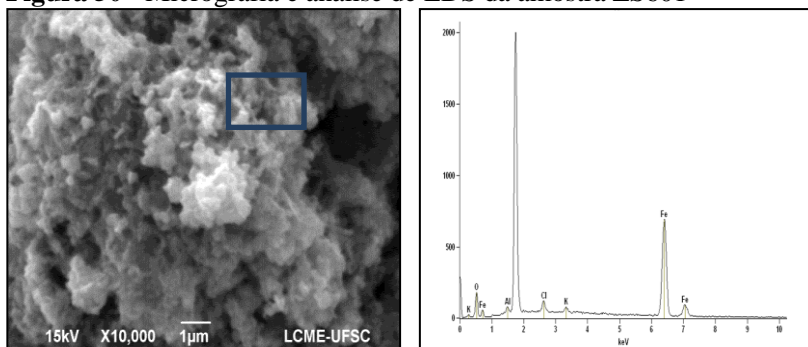
Tabela 7 - Tamanho do cristalito das amostras de NFVZ

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)
ZS305	30,93
ZS301	35,44
ZS601	29,77
ZC305	32,65

Devido à impossibilidade da realização do cálculo para o tamanho de partícula das amostras que apresentaram estruturas amorfas não é possível fazer a comparação dos tamanhos do cristalito associados com os parâmetros de reação adotadas nas sínteses. Porém, quando comparados os tamanhos de cristalitos das amostras ZS301 e ZS601, ambas sintetizadas com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ e com concentração de 0,1 mol/L, constata-se que o tamanho de cristalito da amostra preparada com temperatura de 60° é menor.

5.4.4. Análises de MEV-EDS das nanopartículas de NFVZ

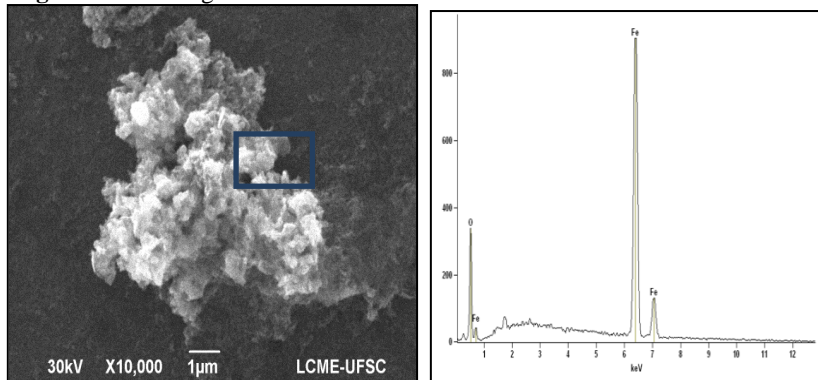
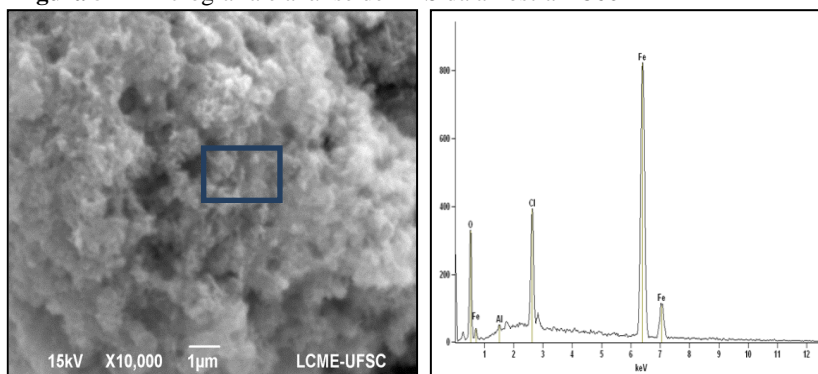
Em conjunto com as imagens de MEV foram realizadas as análises elementares pontuais das amostras NFVZ por EDS. As Figuras 49 e 50 mostram os resultados das análises de MEV-EDS para as amostras ZS305 e ZS601, respectivamente.

Figura 49 - Micrografia e análise de EDS da amostra ZS305**Figura 50** - Micrografia e análise de EDS da amostra ZS601

Complementando as análises de DRX e MET, pode-se perceber a morfologia esférica bem definida na micrografia referente à amostra ZS305.

Os gráficos das análises de EDS têm como principal componente o Fe, caracterizando tratar-se ainda de nanopartículas de ferro com valência zero. A presença de oxigênio pode estar relacionada à formação de uma camada de óxido. O pico não identificado na análise de EDS em 1,8 é referente ao elemento silício, presente no substrato utilizado na preparação da amostra.

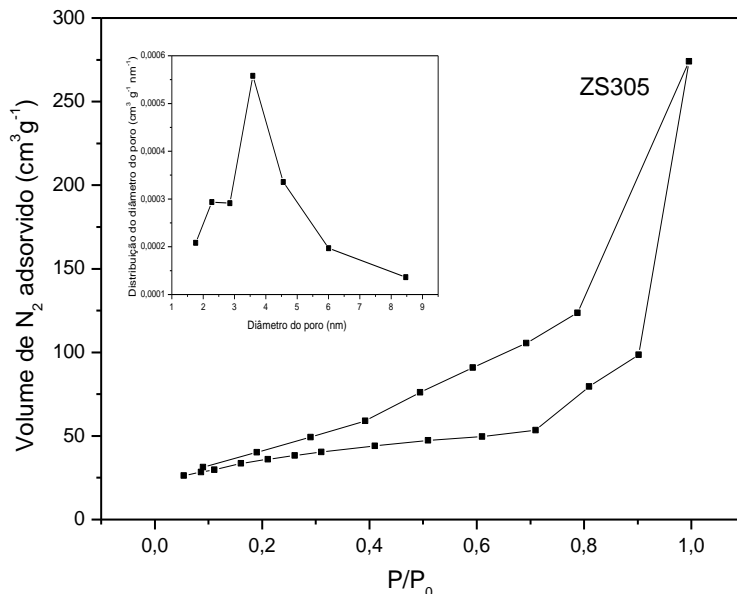
Já as micrografias referentes às amostras ZC305 e ZC601 (Figuras 51 e 52) mostram um material amorfo, aglomerado, provavelmente coberto da camada de uma camada de óxido, que pode ser comprovada pela presença de maior quantidade de oxigênio das análises de EDS.

Figura 51 - Micrografia e análise de EDS da amostra ZC305**Figura 52** - Micrografia e análise de EDS da amostra ZC601

5.4.5. Isotermas de BET das amostras de NFZV.

Para examinar a área superficial específica medidas isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 foram realizadas nas amostras de nanopartículas de ferro zero valente. A Figura 53 mostra a isoterma da NFZV preparada com $FeCl_{3(sub.)}$ na concentração de 0,05 mol/L sob temperatura de 30 °C com a respectiva distribuição do diâmetro médio dos poros inserida.

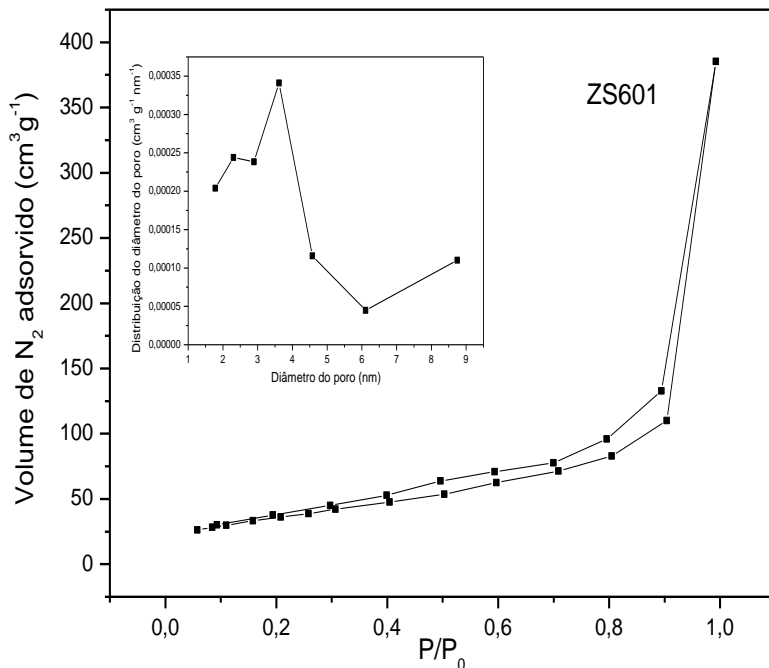
Figura 53 - Isoterma de adsorção de N_2 para amostra ZS305 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente.



A isoterma referente à amostra ZS305 possui histerese e o diâmetro médio dos poros é de 4,2 nm, sendo classificada como mesoporo. A área superficial da amostra ZS305 apresentou valor de $12,83 m^2 g^{-1}$. Sun et al., (2006), sintetizaram nanopartículas de ferro zero valente com área entre 12 e $17 m^2 g^{-1}$ e sugeriram que este resultado está de acordo com nanopartículas de tamanho médio de cerca de 53 nm. Os autores ainda propõem que este ligeiro desvio no valor da área superficial pode estar relacionado à diferença de densidade causada pela capa de hidróxidos de ferro que envolve a partículas de nanoferro zero valente.

A Figura 54 mostra a isoterma da NFZV preparada com $FeCl_{3(sub.)}$ na concentração de 0,1 mol/L sob temperatura de $60 ^\circ C$ com a respectiva distribuição do diâmetro médio dos poros inserida.

Figura 54 - Isoterma de adsorção de N_2 para amostra ZS601 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente



A isoterma referente à amostra ZS601 apresentou diminuição no efeito da histerese e o diâmetro médio dos poros encontrado foi de 4,3 nm, sendo também classificada como mesoporo. Segundo Teixeira et al., em seu trabalho publicado em 2001, a ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção. A área superficial da amostra ZS601 encontrada foi de $13,07 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor que também se encontra dentro da faixa encontrada por Sun et al., (2006) para valores de área superficial das nanopartículas de ferro.

As isotermas das amostras de NFZV sintetizadas com o cloreto férrico comercial ZC305 e ZC601 são apresentadas nas Figuras 55 e 56, respectivamente. Junto das isotermas estão inseridas as curvas de distribuição do diâmetro médio dos poros para cada uma das amostras.

Figura 55 - Isoterma de adsorção de N_2 para amostra ZC305 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente

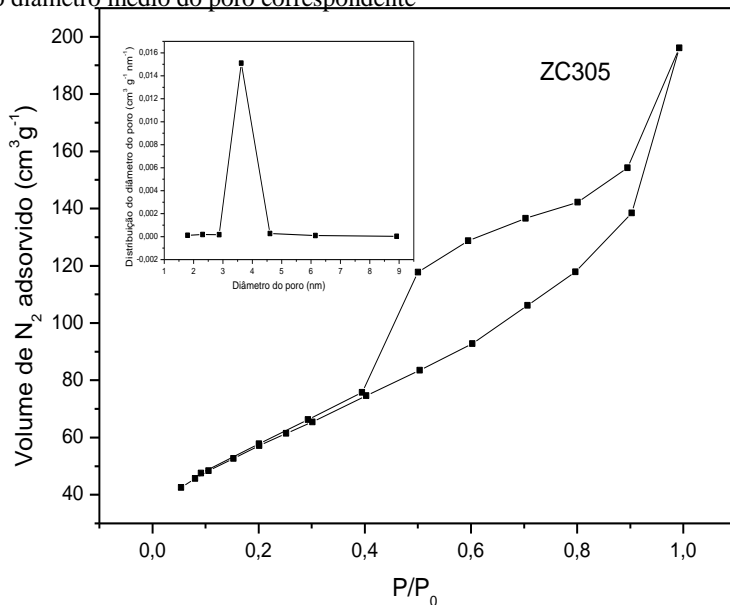
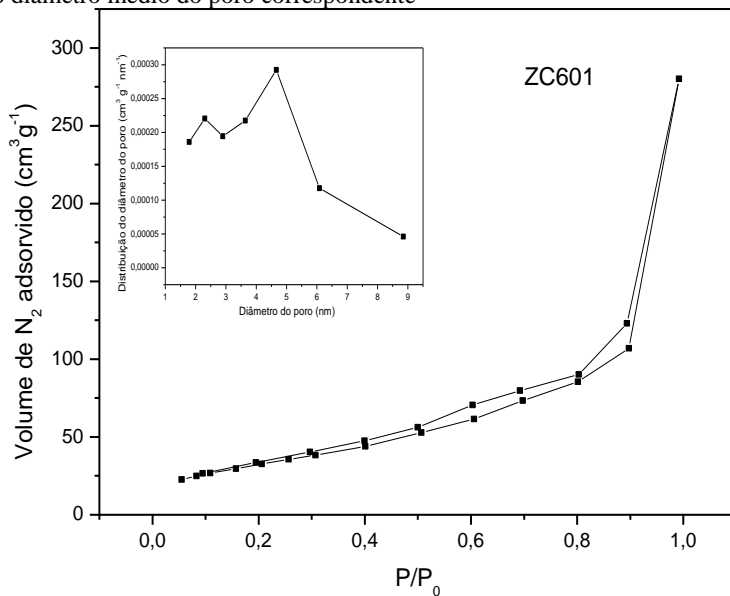


Figura 56 - Isoterma de adsorção de N_2 para amostra ZC601 com distribuição do diâmetro médio do poro correspondente



A amostra ZC305 mostrou perfil semelhante ao tipo IV das isotermas de BET e o diâmetro médio dos poros foi de 4,3 nm, estando dentro da classificação de sólidos mesoporosos. A área superficial para esta amostra foi de $20,67 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor acima da média encontrada na literatura (SUN *et al.*, 2006). Este fato pode estar relacionado à baixa oxidação do material. Na análise de DRX a amostra ZC305, dentre as quatro amostras sintetizadas com cloreto férrico comercial, foi a que apresentou maior cristalinidade.

Com relação à amostra ZC601, a isoterma apresentou perfil semelhante ao tipo III, com área de histerese bastante discreta. O valor médio para o diâmetro dos poros foi de 4,4 nm e a área superficial BET foi de $12,10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor dentro do valor médio relatado na literatura.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ensaios realizados com o subproduto da mineração provaram tratar-se de um material rico em óxido de ferro, principalmente constituído das fases hematita e goethita, não higroscópico e com tamanho de partícula médio de 2 μm , características favoráveis para a produção do cloreto férrico $\text{FeCl}_{3(\text{sub})}$.

O cloreto férrico produzido a partir do subproduto ($\text{FeCl}_{3(\text{sub})}$) apresentou densidade de 1,40 g/mL e pH 2, porém o resultado da análise de DRX em comparação ao difratograma do cloreto férrico comercial mostrou alterações, provavelmente causadas pela presença de contaminantes, tal como material argiloso, oriundos do próprio subproduto.

Os resultados de DRX das nanopartículas de hematita sintetizadas pelo método sonoquímico mostraram que para as amostras produzidas com irradiação de 1 hora e com temperaturas de 30° e 60°C a fase de hematita está presente de forma majoritária. Este resultado viabilizou a escolha das melhores amostras para as análises de caracterização subsequentes.

Os ensaios de MET mostraram perfil diferente para as nanopartículas produzidas com o cloreto férrico do subproduto e com o cloreto férrico comercial, provavelmente devido à presença de contaminantes no cloreto férrico sintetizado. As imagens de MEV não foram conclusivas para a análise do perfil morfológico, mas provaram que as partículas estão em um estado aglomerado e diferenciados de acordo com as condições de síntese. Os espectros de EDS comprovaram a presença de Fe e O nos pontos analisados.

O tamanho dos cristalitos foi calculado aplicando a Equação de Scherrer e não foi possível correlacionar através dos resultados como o aumento da temperatura ou do tempo de irradiação ultrassônica influenciaram na síntese, pois a variação foi muito pequena e o resultado é uma aproximação do tamanho real, visto que os valores são fixados manualmente.

As análises de TG e de DSC mostraram perda de massa relacionada à água adsorvida no material e também relacionada à transformação hematita em magnetita. Nenhum evento acentuado de perda ou ganho de massa foi observado nas amostras analisadas termicamente e de um modo geral, a perda de massa das amostras sintetizadas com o cloreto férrico comercial foi menor, chegando a um valor máximo de 4,5% para a amostra C302.

Medidas de área superficial e tamanho médio dos poros foram realizadas utilizando a técnica de BET. Os valores de área superficial encontrados para as amostras sintetizadas com ambos os cloreto férricos foi correspondente ao valor encontrado na literatura para amostras com tamanho médio de 30 nm (BOSE et al., 2009).

Ambas as amostras apresentaram isotermas características de materiais com mesoporo (TEIXEIRA et al., 2001). O aumento da temperatura da reação provocou um aumento substancial na área superficial da amostra, que pode estar relacionado ao tamanho, morfologia e ao estado de agregação das nanopartículas (BOSE et al., 2009).

As isotermas das amostras de nanoematitas sintetizadas com o cloreto férrico comercial C301 e C601 apresentaram perfis muito semelhantes. Ambas apresentaram histerese e classificação na faixa de mesoporos.

Os resultados dos espectros de Mössbauer apresentaram perfil compatível à fase mineralógica hematita em ambas as amostras, porém na amostra S301 ocorre uma pequena modificação no átomo central do ferro. Essa modificação pode estar relacionada a impurezas na amostra, que usualmente danificam a orientação do átomo.

Com relação à magnetização da amostra, as análises de MAV mostram que a síntese com o precursor $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ não afeta a natureza magnética. O perfil das histereses é muito semelhante para as duas amostras e o aspecto assemelha-se mais ao sinal de materiais paramagnéticos do que ferromagnéticos. Para a amostra S601 foi possível perceber mudanças significativas nos átomos centrais de ferro. As transições hiperfinas e os quadrupolos não apresentaram alterações, porém um duplete muito intenso indica que não se trata da mesma estrutura ou existe a presença de outra fase mineralógica, corroborando o resultado obtido na análise térmica para essa amostra, que indicou a presença de maghemita.

Com relação às curvas de magnetização das amostras S601 e C601, percebe-se mais uma vez que a síntese com o cloreto férrico produzido a partir do subproduto não afeta a natureza magnética, mas sob temperaturas de 60 °C a amostra S601 produzida com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ apresenta um maior campo induzido. Esta diferença é muito evidente e um forte indicativo da presença de outra fase cristalina que é mais facilmente magnetizada.

A caracterização das nanopartículas de ferro com valência zero foi feita através das análises de DRX. Os espectros mostraram que as amostras sintetizadas com $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ apresentam maior resistência a

corrosão e com exceção da amostra ZS605, todas apresentaram os picos característicos do ferro metálico. Em contrapartida, os espectros de DRX das amostras produzidas com o cloreto férrico comercial apontaram amostras com caráter não cristalino que é justificado pela formação de uma camada de ferrihidrita.

Com relação ao tamanho do cristalito a única relação constatada foi a diminuição do tamanho do cristalito para a amostra produzida sob 60°C (ZS601) em comparação a sintetizada sob temperatura de 30°C (ZS301). Sendo assim, faz-se necessária a repetição das análises de DRX para viabilizar uma melhor correlação da influência dos parâmetros experimentais no tamanho do cristalito.

Com base nos resultados de MET para as amostras preparadas com $\text{FeCl}_{3(\text{sub})}$ pôde-se comprovar a formação de nanopartículas de ferro com tamanho inferior a 100 nm, formato esférico e aglomeradas na forma de corrente. Imagens de MEV para essas amostras comprovaram o perfil esférico e a análise de EDS comprovou a alta concentração de ferro no ponto examinado, com discreta presença de oxigênio, certamente devido à oxidação do material.

As imagens de MET para as amostras de NFVZ produzidas com o precursor comercial mostraram partículas menores do que 20 nm. Porém não foi possível fazer uma análise concreta do perfil morfológico. Na amostra ZC601, foi detectada a presença de material com formato acicular, morfologia comum a goethita. Os ensaios de MEV também não foram esclarecedores, embora as análises pontuais por EDS mostrem além da presença de Fe, a do O em maior concentração, denotando uma maior oxidação do material analisado.

Medidas isotérmicas de adsorção e dessorção de N_2 das amostras de nanopartículas de ferro zero valente foram realizadas e a isoterma referente à amostra ZS305 possui histerese e o diâmetro médio dos poros é de 4,2 nm, sendo classificada como mesoporo. A área superficial para esta amostra apresentou valor de $12,83 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, que na literatura é o valor aproximado para partículas de aproximadamente 53 nm (SUN et al. 2006).

A isoterma referente à amostra ZS601 apresentou diminuição no efeito da histerese e o diâmetro médio dos poros encontrado foi de 4,3 nm, sendo também classificada como mesoporo. A área superficial da amostra ZS601 encontrada foi de $13,07 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor que também se encontra dentro da faixa encontrada por Sun et al., (2006) para valores de área superficial das nanopartículas de ferro.

A amostra ZC305 mostrou perfil semelhante ao tipo IV das isotermas de BET e o diâmetro médio dos poros foi de 4,3 nm, estando

dentro da classificação de sólidos mesoporosos. A área superficial para esta amostra foi de $20,67 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor acima da média encontrada na literatura (SUN *et al.*, 2006). Este fato pode estar relacionado a baixa oxidação do material. Na análise de DRX a amostra ZC305, dentre as quatro amostras sintetizadas com cloreto férrico comercial, foi a que apresentou maior cristalinidade. Com relação à amostra ZC601, a isoterma apresentou perfil semelhante ao tipo III, com área de histerese bastante discreta. O valor médio para o diâmetro dos poros foi de $4,4 \text{ nm}$ e a área superficial BET foi de $12,10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor dentro do valor médio relatado na literatura.

As análises de caracterização das amostras de nanopartículas de hematita e nanopartículas de ferro zerovalente comprovaram a síntese destes materiais utilizando o $\text{FeCl}_{3(\text{sub.})}$ pelos métodos sonoquímico e de precipitação em meio aquoso por redução dos íons Fe^{3+} , respectivamente. Os materiais sintetizados apresentaram características semelhantes as das amostras produzidas com o cloreto férrico comercial e resultados condizentes aos encontrados na literatura para o mesmo material. Sendo a grande relevância deste trabalho à produção de materiais com inúmeras aplicações tecnológicas utilizando como precursor um material oriundo de um subproduto industrial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHARVANA CHARI, M., SYAMASUNDAR, K., Polymer (PVP) supported ferric chloride: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for high yield synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives under solvent free conditions and microwave irradiation. **Catalysis Communications**, v. 6, p. 67-70, 2005.

AHMED, M. A., ALI, S. M., EL-DEK, S. I., GALAL, A., Magnetite-hematite nanoparticles prepared by green methods for heavy metal ions removal from water. **Materials Science and Engineering B**, v. 178, p. 744-751, 2013.

ALMEIDA, L. A. L., DEEP, G. S., LIMA, A. M. N., NE, H., Um modelo diferencial para histerese magnética: representação algébrica recursiva. **Revista Controle & Automação**, v.14 n.1, 2003.

AL-SOU'OD, K., Adsorption Isotherm Studies of Chromium (VI) from Aqueous Solutions Using Jordanian Pottery Materials. **APCBEE Procedia**, v.1 p. 116-125, 2012.

ATKINS, P. W., **Físico-Química**. 6. ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1999.

ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de Química - Questionando a vida moderna e o meio ambiente**, p. 782. Editora Bookman, Porto Alegre, 2001.

BATTLE, T., SRIVASTAVA, U., KOPFLE, J., HUNTER, R., MCCLELLAND, J., CHAPTER 1. 2. – The Direct Reduction of Iron – **Treatise on Process Metallurgy: Industrial Process**, v. 3, p. 89-176, 2014.

BEATO, D. A. C., MONSORES, A. M., BERTACHINI, A. C., Potencial aquífero nos metassedimentos do quadrilátero ferrífero – Região da APA SUL RMBH - MG. **Suplemento – XIV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas**, 2006.

BONDIOLI, F., FERRARI, A. M., LEONELLI, C., MANFREDINI, T., Syntheses of Fe₂O₃/sílica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 5, p. 723-729, 1998.

BORGES, S. S., KORN, M., Geração sonoquímica de oxidantes em solução aquosa saturada de tetracloreto de carbono. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 558-562, 2002.

BOSE, S., HOCELLA JR, M. F., GORBY, Y. A., KENNEDY, D. W., MCCREADY, D. E., MADDEN, A. S., LOWER, B. H., Bioreduction of hematite nanoparticles by the dissimilatory iron reducing bacterium *Shewanella oneidensis* MR-1. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 73, p. 962-976, 2009.

BOTTERO, J-Y, AUFFAN, M., BORSCHNEK, D., CHAURAND, P., LABILLE, J., LEVARD, C., MASION, A., TELLA, M., ROSE, J., WIESNER, M. R., Nanotechnology, global development in the frame of environmental risk forecasting. a necessity of interdisciplinary researches. **Comptes Rendus Geoscience**, v. 347, p. 35-42, 2015.

BRITANNICA ONLINE ENCYCLOPEDIA. Disponível em: <http://www.britannica.com/>. Acesso em 13/03/2015.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layer. Journal of the American Chemical Society, v. 60, p. 309-319, 1938.

CARAVELLI, A., GREGORIO, C., ZARITZKY, N. E., Effect of operating conditions on the chemical phosphorus removal using ferric chloride by evaluating orthophosphate precipitation and sedimentation of formed precipitates in batch and continuous systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 469-477, 2012.

CHAKRABORTY, A., SUN, B., An adsorption isotherm equation for multi-types adsorption with thermodynamic correctness. **Applied Thermal Engineering**, 2014.

CHEN, Y., LI, F., Kinetic study on removal of copper(II) using goethite and hematite nano-photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 347, p. 277-281, 2010.

CHEN, Y., ZHANG, Y., CHEN, T., LIU, T., HUANG, J., Preparation and characterization of red porcelain tiles with hematite tailings. **Construction and Building Materials** v.38, p. 1083-1088, 2013.

CHOWDHURY, A. I. A, O'CARROLL, D. M., XU, Y., SLEEP, B. E., Electrophoresis enhanced transport of nano-scale zero valent iron. **Advances in Water Resources**, v. 40, p. 71-82, 2012.

CRANE, R. A., DICKINSON, M., POPESCU, I. C., SCOTT, T. B., Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. **Water Research**, v. 45, p. 2931-2942, 2011.

DAS, S., HENDRY, M. J., Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. **Chemical Geology**, v.290, p.101-108, 2011.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, <http://www.dnpm.gov.br/>, **Sumario Mineral 2014**, acessado em 15/03/2015.

DIMER, F. A., FRIEDRICH, R. B., BECK, R. C. R., GUTERRES, S. S., Impactos da nanotecnologia na saúde: produção de medicamentos. **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1520-1526, 2013.

DONG, H., GUAN, X., LO, I. M. C., Fate of As(V)-treated nano zero-valent iron: Determination of arsenic desorption potential under varying environmental conditions by phosphate extraction. **Water Research**, v. 46, p. 4071-4080, 2012.

ECHIGO, T., ARUGUETE, D. M., MURAYAMA, M., HOHELLA JR., M. F., Influence of size, morphology, surface structure, and aggregation state on reductive dissolution of hematite nanoparticles with ascorbic acid. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 90, p. 149-162, 2012.

FERNANDES, M. T. C., KAWACHI, E. Y., Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1242-1246, 2010.

FERREIRA, H. S., RANGEL, M. C., Nanotecnologia: Aspectos gerais e potencial aplicação em catálise. **Química Nova**, v 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

FU, F., DINYSIOU, D. D., LIU, H., The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, p. 194-205, 2014.

GUPTA, A. K., GUPTA, M., Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995-4021, 2005.

GUTIERREZ, L., LI, X., WANG, J., NANGMENYI, G., ECONOMY, J., KUHLENSCHMIDT, T. B., KUHLENSCHMIDT, M. S., NGUYEN, T. H., Adsorption of rotavirus and bacteriophage MS2 using glass fiber coated with hematite nanoparticles. **Water Research**, v. 43 p. 5198-5208, 2009.

HAN, L. H., LIU, H., WEI, Y., In situ synthesis of hematite nanoparticles using a low-temperature microemulsion method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 1951-1954, 2011.

HAO, T., YANG, C., RAO, X., WANG, J., NIU, C., SU, X., Facile additive-free synthesis of iron oxide nanoparticles for efficient adsorptive removal of Congo red and Cr(VI). **Applied Surface Science**, v. 292, p. 174-180, 2014.

HARRIS, L. A., Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks. **Tese de Doutorado - Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University**, 2002.

HASSANJANI-ROSHAN, A., VAEZI, M. R., SHOKUH FAR, A., RAJABALI, Z., Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization. **Particuology**, v. 9, p. 95-99, 2011.

HIPPERTT, J., LANA, C., TAKESHITA, T., Deformation partitioning during folding of banded iron formation. **Journal of Structural Geology**, v. 23, p. 819-834, 2001.

HOSSEINI-ZORI, M., TAHERI-NASSAJ, E., Nano encapsulation of hematite into silica matrix as a red inclusion ceramic pigment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 510, p. 83-86, 2012.

JACOB, J., KHADAR, M. A., VSM and Mössbauer study of nanostructured hematite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 614–621, 2010.

JIANG, F., LI, X., ZHU, Y., TANG, Z., Synthesis and magnetic characterizations of uniform iron oxide nanoparticles. **Physica B**, v. 443, p. 1-5, 2014.

KHALIL, M., YU, J., LIU, N., LEE, R., Non-aqueous modification of synthesized hematite nanoparticles with oleic acid. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 453, p. 7-12, 2014.

KHARISOV, B. I., DIAS, H. V. R., KHARISSOVA, O. V., JIMÉNEZ_PÉREZ, OLVERA-PÉREZ, FLORES, B. M., IRON-CONTAINING NANOMATERIALS: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND ENVIRONMENTAL APPLICATIONS. RSC ADVANCES, V. 2, P 9325-9358, 2012.

LEE, K. E., TENG, T. T., MORAD, N., POH, B. T., MAHALINGAM, M., Flocculation activity of novel ferric chloride–polyacrylamide (FeCl₃-PAM) hybrid polymer. **Desalination**, v. 266, p. 108-113, 2011.

LEITE, V. S., FIGUEIREDO, W., Determination of hysteresis curves. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 29, n. 1, p. 53-56, 2007.

LEMINE, O. M., SAJIEDDINE, M., BOUOUDINA, M., MSALAM, R., MUFTI, S., ALYAMANI, A., Rietveld analysis and Mössbauer spectroscopy studies of nanocrystalline hematite α -Fe₂O₃. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 502, p. 279-282, 2010.

LIANG, X., ZHONG, Y., ZHU, S., HE, H., YUAN, P., ZHU, J., JIANG, Z., The valence and site occupancy of substituting metals in magnetite spinel structure Fe_{3-x}M_xO₄ (M = Cr, Mn, Co and Ni) and their influence on thermal stability: An XANES and TG-DSC investigation. **Solid State Sciences** v.15, p. 115-122, 2013.

LIENDO, M. A., Utilização de partículas de ferro para remoção de Al, Cu e Ni em soluções sintéticas. **Tese de Doutorado - Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande de Sul**, 2011.

LIU, X., LEE, D., Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewaters. **Bioresource Technology**, v.160, p.24-31, 2014.

LUNA, C., BARRIGA-CASTRO, E. D., MENDOZA-RESÉNDEZ The effects of aging time on the size, morphology, oriented attachment and magnetic behavior of hematite nanocrystals synthesized by forced hydrolysis of FeIII solutions. **Acta Materialia**, v. 66, p. 405-413, 2014.

MARINOVIĆ-CINCOVIĆ, M., APONJIĆ, Z. V. S., DJOKOVIĆ, V., MILONJIĆ, S. K., NEDELJKOVIĆ, J. M., The influence of hematite nano-crystals on the thermal stability of polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 313-316, 2006.

MCKAY, G., **Use of Adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. CRC Press, Florida, USA, 1996.

MESQUITA, P. R. R., Síntese via rota sonoquímica e caracterização de nanopartículas de sulfeto de bismuto. **Dissertação de Mestrado - Departamento de Química da Universidade Federal da Bahia**, 2013.

NASCIMENTO, T. C. F. e MOTHÉ, C. G., Gerenciamento de resíduos sólidos industriais. **Analytica**, n. 27, Fev/Mar 2007.

NAVROTSKY, A., MAZEINA, L., MAJZLAN, J., Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides. **Science**, v. 319, p. 1635, 2008.

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

PADILHA, A. F., **Materiais de Engenharia**, 1997.

PEREIRA, A. R. P., Formação e transformação químico-mineralógica da hematita em um geodomínio de Quadrilátero Ferrífero. **Tese de Doutorado - Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais**, 2010.

PIRES, J. M. M., LENA, J. C., MACHADO, C. C., PEREIRA, R. S., Potencial poluidor de resíduo sólido da Samarco Mineração: Estudo de caso da Barragem de Germano. **Revista Árvore**, v. 27, n. 3, 2003.

PRADO FILHO, J. F., SOUZA, M. P., O licenciamento ambiental da mineração no quadrilátero ferrífero de Minas Gerais - Uma análise da implementação de medidas de controle ambiental formuladas em EIAs/RIMAs. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 4, p. 343-349, 2004.

QIU, X., FANG, Z., YAN, X., CHENG, W., LIN, K., Chemical stability and toxicity of nanoscale zero-valent iron in the remediation of chromium-contaminated watershed. **Chemical Engineering Journal**, v.220, p. 61–66, 2013.

QUINA, F., Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

RODRIGUÉZ, G. J. B., Why do we study magnetic materials. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 20, n. 4, 1998.

SAFARIFARD, V., MORSALI, A., Sonochemical syntheses of a new fibrous-like nano-scale manganese(II) coordination supramolecular compound; precursor for the fabrication of octahedral-like Mn_3O_4 nanostructure. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 253-261, 2014.

SHI, Y., FAN, M., BROWN, R. C., SUNG, S., LEEUWEN, J. V., Comparison of corrosivity of polymeric sulfate ferric and ferric chloride as coagulants in water treatment. **Chemical Engineering and Processing**, v. 43, p. 955-964, 2004.

SILVA, C. R. M., Estudo da síntese e propriedade magnética de ferritas de manganês/cobalto dopadas com níquel. **Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2013.

SILVA, J. P. S., Impactos ambientais causados por mineração. **Revista Espaço da Sophia**, a. I, n. 8, 2007.

SINGH, A. P., METTENBÖRGER, A., GOLUS, P., MATHUR, S., Photoelectrochemical properties of hematite films grown by plasma enhanced chemical vapor deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 13983-13988, 2012.

SORESCU, M., XU, T., DIAMANDESCU, L., Synthesis and characterization of $xTiO_2U(1-x)\alpha-Fe_2O_3$ magnetic ceramic

nanostructure system. **Materials Characterization**, v. 61, p. 1103-1118, 2010.

SUN, Y., LI, X., CAO, J., ZHANG, W., WANG, P., Characterization of zero-valent iron nanoparticles. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 120, p. 47-56, 2006.

TAHA, M. R., IBRAHIM, A. H., Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 1-8, 2014.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v.24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TEJA, A. S., KOH, P., Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, p. 22-45, 2009.

TOHIDIFAR, M. R., TAHERI-NASSAJ, E., ALIZADEH, P., Optimization of the synthesis of a nano-sized mica-hematite pearlescent pigment. **Materials Chemistry and Physics**, v.109, p. 137-142, 2008.

UVAROV, V., POPOV, I., Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. **Materials Characterization**, v. 85, p. 111-123, 2013.

ÜZÜM, C., SHAHWAN, T., EROĞLU, A. E., LIEBERWIRTH, I., SCOTT, T. B., HALLAN, K. R., Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co^{2+} ions under various experimental conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 213-220, 2008.

VILELA, R. A., MELO, R. J., COSTA, T. A. V., LAGOEIRO, L. E., VARAJÃO, C. A. C. Petrografia do minério hematita compacta da mina de Tamanduá (Quadrilátero Ferrífero, MG), **Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 3, p. 157-164, 2004.

VILLALBA, J. C., BEREZOSKI, S., CAVICHIOLLI, K. A., GALVANI, V., ANAISSI, F., J., Structural refinement and morphology of synthetic akaganèite crystals, [β -FeO(OH)]. **Materials Letters**, v. 104, p. 17-20, 2013.

VITTA, Y., PISCITELLI, V., FERNANDEZ, A., GONZALEZ-JIMENEZ, F., CASTILLO, J., α -Fe nanoparticles produced by laser ablation: Optical and magnetic properties. **Chemical Physics Letters**, v. 512, p. 96–98, 2011.

WOO, H., PARK, J., LEE, S., LEE, S., Effects of washing solution and drying condition on reactivity of nano-scale zero valent irons (nZVIs) synthesized by borohydride reduction. **Chemosphere**, v. 97, p. 146-152, 2014.

WU, F., TSENG, R., JUANG, R., Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. **Water Research**, v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.

XIAO, S., MA, H., SHEN, M. WANG, S., HUANG, Q., SHI, X., Excellent copper(II) removal using zero-valent iron nanoparticle-immobilized hybrid electrospun polymer nanofibrous mats. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 381 p. 48-54, 2011.

XU, Y., YANG, S., ZHANG, G., SUN, Y., GAO, D., SUN, Y., Uniform hematite α -Fe₂O₃ nanoparticles: Morphology, size-controlled hydrothermal synthesis and formation mechanism. **Materials Letters**, v. 65, p. 1911-1914, 2011.

YELLISHETTY, M., RANJITH, P. G., THARUMARAJAH, A., Iron ore and steel production trends and material flows in the world: Is this really sustainable? **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, p. 1084-1094, 2010.

YUN, D., CHO, H., JANG, J., PARK, J., Nano zero-valent iron impregnated on titanium dioxide nanotube array film for both oxidation and reduction of methyl Orange. **Water Research**, v. 47, p. 1858 e 1866, 2013.

ZHANG, W., FINAL REPORT: NANOSCALE BIMETALLIC PARTICLES FOR IN SITU REMEDIATION – EXTRAMURAL

RESEARCH UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECT
AGENCY, **2002.**

ZHOY, L., THANH, T. L., GONG, J., KIM, J., KIM, E., CHANG, Y.,
Carboxymethyl cellulose coating decreases toxicity and oxidizing
capacity of nanoscale zerovalent iron. **Chemosphere**, v. 104, p. 155-
161,