



GELSON LEITE ALVES RIBEIRO JUNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS
DE ÓXIDO DE FERRO PARA
REMOÇÃO DO CORANTE
VERMELHO REATIVO**

LAVRAS – MG

2022

GELSON LEITE ALVES RIBEIRO JUNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
ÓXIDO DE FERRO PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO
REATIVO.**

Monografia apresentada à Universidade Federal de
Lavras, como parte das exigências do Curso de
Engenharia de Materiais para a obtenção do título de
Bacharel

Orientadora

Prof^a. Dr.^a Daniela Rodrigues Borba Valadão

LAVRAS – MG

2022

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Junior, Gelson Leite Alves Ribeiro.

Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para remoção do corante vermelho reativo / Gelson Leite Alves Ribeiro Junior. - 2022.

31 p.

Orientador(a): Daniela Rodrigues Borba Valadão.

TCC (graduação) - Universidade Federal de Lavras, 2022.
Bibliografia.

1. Nanopartículas magnéticas. 2. Adsorção. 3. Vermelho reativo. I. Valadão, Daniela Rodrigues Borba. II. Título.

GELSON LEITE ALVES RIBEIRO JUNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE
ÓXIDO DE FERRO PARA REMOÇÃO DO CORANTE VERMELHO
REATIVO**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IRON OXIDE MAGNETIC
NANOPARTICLES FOR REMOVAL OF REACTIVE RED DYE**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia de Materiais para a obtenção do título de Bacharel

Aprovado em 09 de Setembro de 2022.

Prof^a. Dr.^a Daniela Rodrigues Borba Valadão

Prof. Dr. Leonardo Sant'Ana Gallo

Prof^a. Dr.^a Jéssica de Oliveira Notório Ribeiro

Orientadora

Prof^a. Dr.^a Daniela Rodrigues Borba Valadão

LAVRAS – MG

2022

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a minha família, por terem me apoiado em tudo, desde o início e feito de tudo para eu estar aqui hoje.

À minha orientadora, pela orientação, compreensão e aprendizado desde que a conheci. Além da incrível paciência e de sempre estar super disposta para tirar minhas dúvidas.

Agradeço também ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da UFLA (LME) e ao Laboratório Multiusuário CAPQ.

Agradeço em especial a Franciane Pinheiro Cardoso Campos, por ajudar com a síntese e as caracterizações. E por fim agradeço ao Gabriel Ferreira Garcia por sua ajuda com as análises de adsorção.

RESUMO

O fornecimento de água potável e acessível para atender a humanidade é um grande desafio atualmente. A água sem contaminantes é essencial não só para a saúde humana bem como para indústrias como eletrônica, produtos farmacêuticos e alimentos. Os nanomateriais possuem um grande potencial para avançar na eficiência do tratamento de água, bem como para aumentar seu abastecimento através de uso seguro de fontes hídricas não convencionais. Com isso, o presente trabalho objetivou sintetizar e caracterizar nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para remover contaminantes em água. Neste trabalho sintetizou-se nanopartículas pelo método de coprecipitação. Além disso, caracterizou-se essas nanopartículas por técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X e análise termogravimétrica (TGA/DTA). Com a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foram encontradas evidências da presença de grupos funcionais dos óxidos de ferro na amostra, com bandas de maghemita e magnetita. A microscopia eletrônica de varredura mostrou a morfologia da amostra, que aliado ao histograma pode-se sugerir que o material tenha tamanho nanométrico. A análise termogravimétrica conseguiu ver as alterações de massa que acontecem com o material quando este é submetido a uma variação de temperatura. E com a difração de raios-X conseguiu-se confirmar que o nanomaterial é formado por magnetita, hematita, maghemita e polietilenoglicol. Além disso fez-se testes de adsorção, e seu resultado mostrou que o nanomaterial consegue adsorver 60% do corante vermelho reativo durante 3 horas, o que é um resultado moderado.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas, vermelho reativo, adsorção, síntese, caracterização.

ABSTRACT

The supply of potable and accessible water to serve humanity is a major challenge today. Contaminant-free water is essential not only for human health but also for industries such as electronics, pharmaceuticals and food. Nanomaterials have great potential to advance the efficiency of water treatment, as well as to increase their supply through the safe use of unconventional water sources. Thus, the present work aims to synthesize and characterize magnetic iron oxide nanoparticles to remove contaminants in water. In this work, nanoparticles were synthesized by the coprecipitation method. Furthermore, these nanoparticles were characterized by techniques such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction and thermogravimetric analysis (TGA/DTA). With Fourier transform infrared spectroscopy, evidence of the presence of functional groups of iron oxides in the sample was found, with bands of maghemite and magnetite. Scanning electron microscopy showed the morphology of the sample, which combined with the histogram can suggest that the material has a nanometric size. Thermogravimetric analysis was able to see the mass changes that happen to the material when it is subjected to a temperature variation. And with X-ray diffraction, it was possible to confirm that the nanomaterial is formed by magnetite, hematite, maghemite and polyethylene glycol. In addition, adsorption tests were carried out, and their result showed that the nanomaterial can adsorb 60% of the reactive red dye for 3 hours, which is a moderate result.

Keywords: Magnetic nanoparticles, red dye, adsorption, synthesis, characterization

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Variação da coercividade e spin em função do tamanho de partícula	3
Figura 2 - Estrutura dos óxidos de ferro, magnetita e maghemita.....	4
Figura 3 - Espectroscopia da NP+PEG	10
Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para NP+PEG com: a) 100kx; b)50kx e c)156x de magnetização.	11
Figura 5 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a letra a da Figura 4 no software ImageJ.....	12
Figura 6 - Histograma dos diâmetros de Feret.	12
Figura 7 - Curva TGA e DTA da NP+PEG em atmosfera de nitrogênio.....	13
Figura 8 - Curva TGA e DTA da NP+PEG em atmosfera de ar.	14
Figura 9 - Difratoograma de raios X da NP+PEG.....	15
Figura 10 - Porcentagem de remoção, e concentração do vermelho reativo adsorvido em função do tempo.	16

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Materiais usados nos procedimentos experimentais.	7
---	---

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1.	Nanopartículas magnéticas-----	2
2.2.	Óxido de Ferro -----	3
2.3.	Coprecipitação -----	4
2.4.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier -----	4
2.5.	Microscopia eletrônica de varredura -----	5
2.6.	Análise Termogravimétrica -----	5
2.7.	Difração de raios X -----	5
2.8.	Adsorção -----	6
2.9.	Cinética de Adsorção -----	6
2.10.	Funcionalização -----	6
3	MATERIAL E MÉTODOS	7
3.1.	Materiais -----	7
3.2.	Métodos-----	7
3.2.1	Síntese-----	7
3.2.2	Caracterização.....	8
3.2.2	Adsorção	9
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
4.1.	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier -----	9
4.2.	Microscopia eletrônica de Varredura-----	11
4.3.	Análise Termogravimétrica -----	13
4.4.	Difração de Raios X-----	15
4.5.	Cinética de Adsorção -----	16
5	CONCLUSÃO	17
	REFERÊNCIAS -----	18

1 INTRODUÇÃO

Aproximadamente 70% do planeta é coberto por água. Entretanto, 97% da água do planeta está em oceanos, que em razão da sua quantidade de sal, não é própria para o consumo. Dos 3% restantes, 2,5% se encontram em estado sólido em geleiras e cume de altas montanhas. Assim resta 0,5% que é a água doce encontrada em rios, lagos, lagoas e etc (Olinger, 2021)

Nota-se que apesar do alto volume de água existente no planeta, uma minoria é para consumo. E dentro dessa minoria começa a surgir problemas, já que o uso irresponsável da água tem levado a contaminação de mananciais. Nos Estados Unidos, em 2015, a United States Government Accountability Office, USGAO, estimou que existiam 1.158 áreas contaminadas. Essas áreas contaminadas atingiam 39 milhões de pessoas (USGAO, 2021). No Brasil, especificamente em São Paulo, a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo, ou CETESB, fez um levantamento que estimou que existam 6285 áreas contaminadas no estado de São Paulo (CETESB, 2020).

Existem muitas tecnologias disponíveis para remediação de contaminação das águas. Dentre elas, os nanomateriais têm sido sugeridos como uma eficiente e rentável alternativa ambientalmente correta para o tratamento de águas residuais, a partir do ponto de vista da preservação de recursos e conservação ambiental.

Saleem e Zaidi (2020) citaram que os nanomateriais possuem propriedades desejadas para aplicações em áreas de regiões contaminadas. Devido ao seu tamanho, as nanopartículas são capazes de permear espaços muito pequenos e permanecer suspensas em água subterrânea, permitindo assim que as partículas viajem mais longe do que as partículas maiores e atinjam uma distribuição mais ampla.

E dentre o universo de nanopartículas, as nanopartículas magnéticas têm despertado um grande interesse devido à sua versatilidade para aplicações em diversos campos. A combinação única de alta magnetização e capacidade de adsorção, entrega a esses materiais uma ampla gama de aplicações, como remediadores de ambientes aquáticos (Bhalerao, 2019). Entre todas as nanopartículas magnéticas, as nanopartículas de óxido de ferro destacam-se na questão ambiental por serem ambientalmente benignas.

Com base nisso o trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas magnéticas de óxido de ferro pela rota de coprecipitação e funcionalizá-las com polietilenoglicol. Além disso, caracterizou-se esses nanomateriais por técnicas como a microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise

termogravimétrica e difração de raios X. Por fim foram realizados testes de adsorção com essas nanopartículas funcionalizadas.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Nanopartículas magnéticas

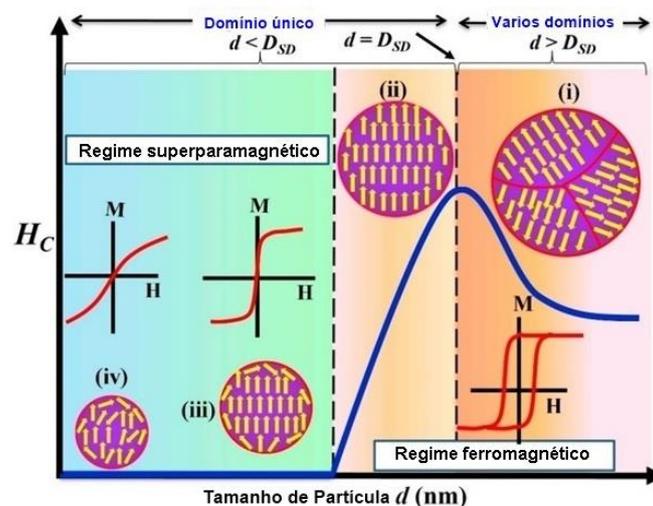
Nanopartículas são materiais que apresentam tamanho entre 1 e 100 nanômetros. Esses nanomateriais podem ser formados a partir de diferentes elementos metálicos ou cerâmicos, que podem estar isolados ou em compostos (Katz, 2020).

Os compostos consistem geralmente em dois componentes, uma parte magnética, muitas vezes ferro, níquel ou cobalto, e um componente químico que tem funcionalidade, frequentemente com propriedades (bio) catalíticas ou de bioreconhecimento (Katz, 2020).

Esses nanomateriais apresentam algumas propriedades únicas, sendo uma delas o superparamagnetismo. Superparamagnetismo é um fenômeno que acontece quando o número de domínios magnéticos diminui conforme o tamanho da partícula também diminui. Quando esse nanomaterial chega a um diâmetro crítico (D_{SD}), e abaixo, ele passa a ter um único domínio magnético, assim mudando do estado ferromagnético para o estado denominado de superparamagnético.

Por ser um único domínio, o material não possui magnetização permanente. Contudo, quando a nanopartícula magnética é submetida a um campo externo, a resposta é rápida e sua magnetização é alta (Mohapatra, Xing e Liu.,2019). Essa resposta rápida do material, junto com sua variação de coercividade pode ser vista pela Figura 1.

Figura 1 - Variação da coercividade e spin em função do tamanho de partícula



Fonte: Adaptado de Mohapatra, Xing e Liu (2019)

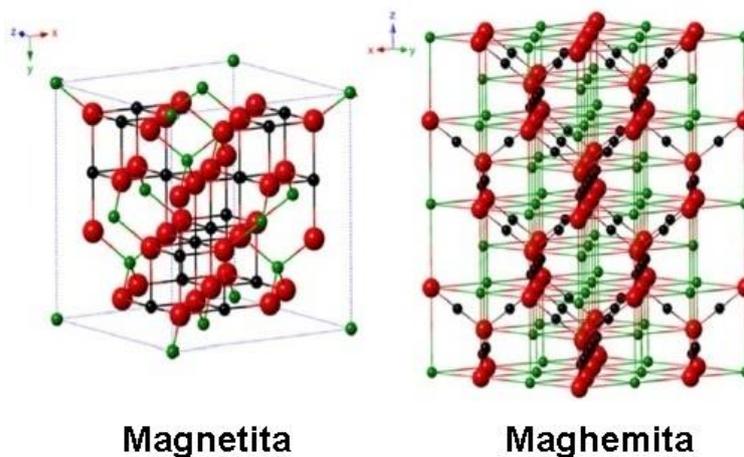
2.2. Óxido de Ferro

Dentre as nanopartículas magnéticas utilizadas para remediação, as nanopartículas magnéticas de óxido de ferro são as mais utilizadas. Nistico (2020) menciona que essas nanopartículas possuem uma alta proporção de área de superfície para volume, cinética rápida, fortes capacidades de adsorção e alta reatividade. Além disso, os óxidos de ferro possuem a propriedade adicional de magnetismo.

Essas nanopartículas também contam com um processo de purificação que não apresenta toxicidade ao meio ambiente, já que eles não geram resíduos (Silva et al., 2018).

Os óxidos de ferro podem possuir diferentes formas polimórficas, mas para a utilização como nanopartículas magnéticas, existem dois principais a Magnetita (Fe_3O_4) e a Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esses óxidos são bastante utilizados, devido às suas propriedades extraordinárias em nanoescala, como superparamagnetismo, área de superfície específica alta, biocompatibilidade (Ajinkya et al., 2020). A estrutura da magnetita e maghemita podem ser vistas na Figura 2:

Figura 2 - Estrutura dos óxidos de ferro, magnetita e maghemita



Fonte: Nistico (2020)

A magnetita apresenta uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, onde cada célula unitária contém oito unidades Fe_3O_4 , sendo 32 sítios octaédricos e 64 sítios tetraédricos, em que os íons de Fe^{3+} estão divididos igualmente entre as posições da célula, por isso não existe momento magnético resultando entre eles. O momento magnético do material vem dos íons de Fe^{2+} que estão nos interstícios octaédricos, por isso o material é ferrimagnético.

A maghemita é um óxido de ferro III na fase gama, representado por $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Assim como a magnetita, a maghemita apresenta estrutura cristalina do tipo espinélio inverso. A

maghemita tem como vantagem, em relação a magnetita, o fato de apresentar comportamento superparamagnético em partículas menores que 10 nanômetros.

2.3. Coprecipitação

A coprecipitação é uma rota de síntese amplamente utilizada como um método viável para sintetizar nanopartículas magnéticas. É um método simples e econômico em comparação com outros métodos químicos utilizados em síntese de nanopartículas como microemulsão, sol-gel, reações hidrotérmicas etc. (Ansari et al., 2019).

Usando esta técnica é possível obter nanopartículas magnéticas com tamanhos de partícula variando em 3-20 nanômetros. O método pode ser realizado a partir de sais ferrosos e férricos em meio de hidróxido sob várias condições, como valor de pH, temperatura, concentração do precursor e taxa de agitação (Nkurikiyimfura et al, 2020). A reação química de um processo de coprecipitação, que forma um óxido de ferro é apresentada a seguir:



Na síntese por coprecipitação ocorre uma liberação controlada de ânions e cátions, favorecendo a regulação da cinética de nucleação e de crescimento de partículas, o que leva à síntese de nanopartículas monodispersas (Zhu et al., 2018).

2.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A região correspondente ao infravermelho é a região referente a radiações com comprimentos de ondas entre 12800 cm^{-1} a 10 cm^{-1} . Devido a essa grande variação do comprimento de onda da radiação se divide o espectro em três intervalos: infravermelho próximo, infravermelho médio e infravermelho distante (Vij, 2006).

Na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, ou FTIR, a amostra é submetida a um único pulso de radiação que consiste nas frequências de um dos intervalos em particular. O sinal resultante consiste num conjunto de todas as possíveis frequências. Quando a transformada de Fourier é aplicada ao sinal, a frequência de resposta pode ser calculada. Desta forma, um espectrômetro de FTIR consegue produzir o mesmo tipo de espectro que um espectrômetro convencional, mas num período de tempo muito menor (Vij, 2006).

FTIR é uma técnica de caracterização que permite fazer análises qualitativas, além de determinações quantitativas da amostra. Isto acontece devido a vibração específica que as moléculas do material possuem (Vij, 2006).

2.5. Microscopia eletrônica de varredura

Microscopia eletrônica de varredura, ou MEV, é uma técnica de caracterização em que um tipo de feixe de elétrons varre a superfície da amostra. Esses elétrons interagem com a amostra, gerando diferentes tipos de sinais que podem oferecer informações sobre a sua morfologia (Bozolla, 1999).

O princípio da técnica consiste em utilizar um feixe de elétrons com pequenos diâmetros, para explorar a morfologia do material, ponto a ponto, por linha sucessivas, e assim transmitir o sinal do detector a uma tela catódica que está sincronizado com o feixe incidente (Bozolla, 1999).

Neste tipo de caracterização se utiliza um microscópio eletrônico de varredura, que é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra. Um microscópio eletrônico de varredura convencional é operado em alto vácuo, e em condições que exigem que as amostras sejam limpas, secas e eletricamente condutoras. Entretanto, alguns materiais não são condutores, com isso se faz necessário, impregnar o material com um fino revestimento de metal pesado com prata ou ouro (Shah, Ruscsák e Palmquist, 2019).

2.6. Análise Termogravimétrica

A termogravimetria ou análise termogravimétrica, é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e tempo. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias (Canevarolo, 2004).

Essa técnica de caracterização permite estabelecer a faixa de temperatura em que os materiais adquirem composição química fixa, a temperatura em que começam a decompor e acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. (Canevarolo, 2004).

2.7. Difração de raios X

Difração de raios X, ou DRX, é um fenômeno de espalhamento da radiação eletromagnética. Esse fenômeno acontece quando um feixe de raios-X incide sobre os elétrons dos átomos. Quando os feixes de raios X entram em contato com o material, parte é absorvida, e outra parte é difratada em uma direção que varia com o ângulo (Callister, 2021).

Dentre as várias técnicas de caracterização, a técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação de fases cristalinas de óxidos. Isto ocorre porque na maior

parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos que ficam separados por distâncias da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda (Callister, 2021).

Com o DRX é possível identificar e quantificar as fases presentes, além de definir elementos da fase cristalina (Cullity, 1978)

2.8. Adsorção

Um dos procedimentos considerados eficazes para remoção de contaminantes de águas residuais é a transferência de massa através da adsorção sólido-líquido. Onde ocorre um acúmulo de contaminante na superfície do material (Kausar et al., 2018).

Adsorção é uma propriedade físico-química dos materiais, no qual um soluto é removido de uma fase fluida, e acumulado na superfície de uma fase sólida. Nesse fenômeno, os componentes da fase fluida, chamados de adsorvato, são transferidos para a superfície de um sólido, que é chamado de adsorvente (Atkins e Paula., 2012).

O fenômeno de adsorção pode ser dividido em dois tipos: a adsorção física, e a adsorção química. A adsorção física ocorre através de forças fracas como Van der Waals, e eletrostáticas. Como ela ocorre por forças fracas, o processo é reversível, assim o adsorvente pode ser usado outras vezes (Atkins e Paula., 2012).

A adsorção química, ocorre através de forças fortes como ligações covalentes. Assim é mais difícil de usar o adsorvente novamente (Atkins e Paula., 2012).

2.9. Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção tem como objetivo descrever a velocidade com as quais as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. A velocidade na cinética de adsorção é dependente das características físico-químicas do adsorvato, do adsorvente e do fluido que ambos estão. O estudo da cinética de adsorção também permite conhecer o tipo de interação entre esses materiais, envolvendo a taxa de transferência de massa do adsorvato para o adsorvente (Barbosa, 2017).

2.10. Funcionalização

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, como maghemita e magnetita, são facilmente reativas no meio ambiente, o que causa uma instabilidade intrínseca. Essa instabilidade intrínseca é responsável pelo aglomeramento e formação de grandes partículas (Alvarez et al., 2020).

Esses materiais quando aglomerados começam a ter uma redução significativa do magnetismo e dispersibilidade (Shen, Li e Qiao., 2018). Assim, é necessário considerar a

funcionalização das nanopartículas, desenvolver revestimentos funcionais para melhorar sua dispersibilidade e proteger contra a degradação e aglomeração causado pelo ambiente.

Na literatura se encontram vários materiais que podem ser usados para revestir a superfície das nanopartículas, como polímeros e materiais inorgânicos como a prata (Das et al.,2016).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1.Materiais

Os materiais utilizados no desenvolvimento do presente trabalho estão listados na tabela abaixo:

Tabela 3.1 - Materiais usados nos procedimentos experimentais.

Material	Fórmula Molecular
Cloretos de ferro	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Iodeto de Potássio	KI
Hidróxido de amônio a 25%	NH_4OH
Polietilenoglicol 1500	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$
Água Mili-Q	H_2O
Vermelho reativo	$(\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{Na}_5\text{O}_{19}\text{S}_6\text{Cl})$

Fonte: Do Autor (2022).

3.2.Métodos

3.2.1 Síntese

No presente trabalho foram pesados 19,39 g para o $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 5,28 g de KI e posteriormente foram dissolvidos em 150 e 50 ml de água Mili-Q respectivamente, para preparar duas soluções aquosas. Após as duas soluções foram misturadas à temperatura ambiente em um agitador magnético, e deixadas para atingir o equilíbrio. O precipitado

de iodo resultante das soluções foi filtrado e lavado com água Mili-Q, e todo volume do filtrado foi hidrolizado usando 17 ml de NH_4OH . Ao final foi adicionado 3,52 g de PEG 1500 na solução com NH_4OH para a funcionalização do material.

O material foi seco, à temperatura ambiente, e posteriormente teve seu tamanho homogeneizado em um moinho bola, seguido de uma peneira.

3.2.2 Caracterização

Após a síntese o material foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). No presente trabalho os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho médio (FTIR) da marca Bruker Vertex 70 V, com pastilhas KBr e com faixa de medida entre 4000 cm^{-1} a 390 cm^{-1} .

A segunda caracterização realizada foi a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Nessa análise as amostras foram dispersas em uma fita de carbono e recobertas com ouro para aumentar a sua condutividade. E, por fim, foram examinadas em um microscópio de varredura FEG-UHR Clara Tescan, a 20kV.

Para a análise das imagens produzidas pelo microscópio eletrônico de varredura, utilizou-se o software Image J, e Origin8.5. No Image J se selecionava a imagem do MEV e usando a escala da imagem se encontrava valores para os diâmetros das partículas.

No presente trabalho, se utilizou a equação do diâmetro de Feret para encontrar os valores de diâmetro médio das partículas. Diâmetro de Feret é uma equação que usa a distância máxima entre duas linhas que tangenciam a partícula, em uma direção determinada. Essa equação pode ser vista abaixo:

$$D_{\text{médio}} = \frac{D_x + D_y}{2} \quad (3.2.2.2.1)$$

Onde D_x é chamado de diâmetro mínimo de Feret. E, D_y é chamado de diâmetro máximo.

Fez-se também a análise termogravimétrica das amostras. Foram realizadas duas análises, sendo uma delas em atmosfera de ar e outra em atmosfera de nitrogênio. Nas análises as amostras foram aquecidas de $30\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e um fluxo de $50\text{ ml}/\text{min}$ de nitrogênio. Em atmosfera de ar a massa da amostra foi $10,97\text{ mg}$ enquanto a massa da amostra em atmosfera de nitrogênio foi $11,92\text{ mg}$. Toda a análise foi realizada em uma termobalança Shimadzu.

Por fim, fez-se uma análise de difração de raios-x. A caracterização foi realizada através de um difratômetro utilizando-se um tubo com ânodo de cobre, com velocidade de 2°/min na faixa de 10 a 80° e com passos de 0,02°.

3.2.2 Adsorção

Para os ensaios de adsorção usou-se uma solução com 50 partes por milhão, de um corante aniônico chamado vermelho reativo. As concentrações das soluções foram determinadas através de um espectrofotômetro UV-Vis, tendo pico em 540 nanômetros. Para estudar a reação foram utilizadas 50 ml do corante vermelho reativo e 50 mg das nanopartículas sintetizadas.

Na literatura se encontram alguns modelos cinéticos de adsorção, neste estudo foi utilizado o modelo de remoção de amostra. Este modelo analisa a quantidade de remoção de contaminantes da amostra em porcentagem (Souza e Carvalho., 2020). A equação de remoção de contaminantes pode ser visto abaixo:

$$\%Rem = \left(\left(\frac{C_i - C_f}{C_i} \right) * 100 \right) \quad (3.2.3.1)$$

Onde C_i é a concentração inicial da amostra e C_f é a concentração atual da amostra.

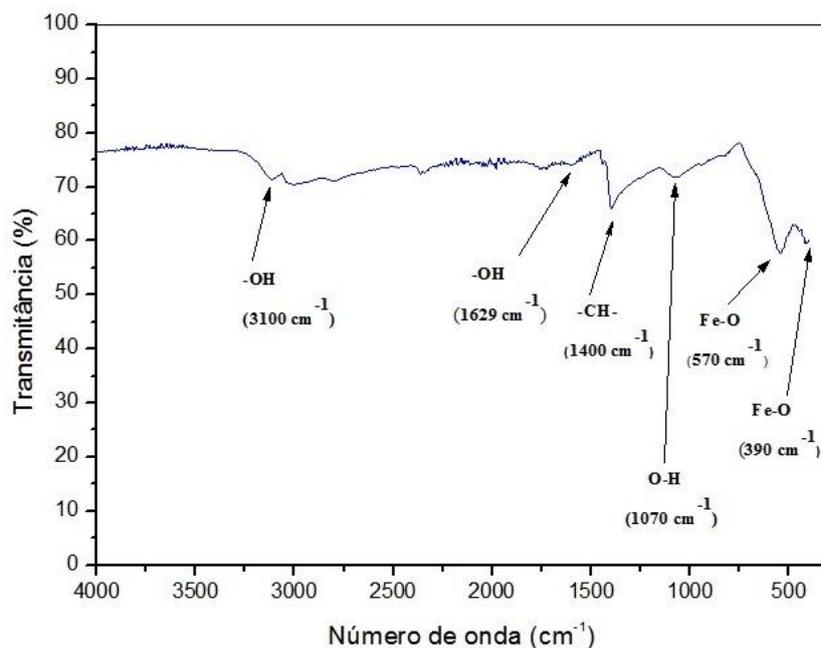
A partir de agora iremos chamar a amostra sintetizada e funcionalizada de NP+PEG.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho foi usada para caracterizar as nanopartículas funcionalizadas de óxido de ferro. Os resultados da análise pode ser visto abaixo:

Figura 3 - Espectroscopia da NP+PEG



Fonte: Do Autor (2022).

Na Figura 3 podem ser observados os picos em 390 cm^{-1} e 570 cm^{-1} . Esses picos representam vibrações características do modo de estiramento do Fe-O da magnetita (Souza et al., 2008).

Stoia, Istratie e Pacurariu (2016) e Takai et al (2018) mostram que o pico em 390 cm^{-1} representa o modo de alongamento de Fe-O dos sítios octaédricos da magnetita e o pico em 570 cm^{-1} representa os estiramentos dos sítios tetraédricos da magnetita.

Stoia, Istratie e Pacurariu (2016) também observaram que o pico em 3100 cm^{-1} e em 1629 cm^{-1} representa a vibração dos estiramentos de -OH do grupo hidroxila das moléculas de água. Chancal et al al. (2020) observou que o pico em 1070 cm^{-1} representava o alongamento do grupo O-H. Assim, pode se sugerir que ainda tem moléculas de água na NP+PEG.

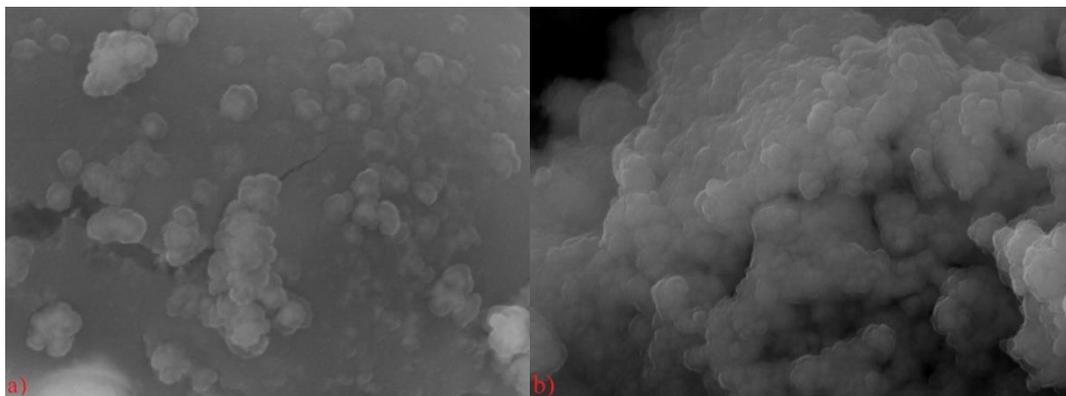
Gupta e Wells (2004) mostram em seu trabalho que o pico em 1400 cm^{-1} representaria a vibração de flexão do grupo -CH- do polietilenoglicol.

Assim, pode-se sugerir com o estudo de FTIR, que a NP+PEG possui tanto magnetita como magnetita, que são materiais procurados pelo estudo. Além deles também pode ser visto bandas referentes ao PEG, o que conclui que conseguiu-se funcionalizar o nanomaterial.

4.2. Microscopia eletrônica de Varredura

A morfologia da amostra NP+PEG foi estudada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, e pode ser observada na Figura 4 abaixo :

Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para NP+PEG com: a) 100kx; b) 50kx; c) 156x de aumento.



Fonte: Do Autor (2022).

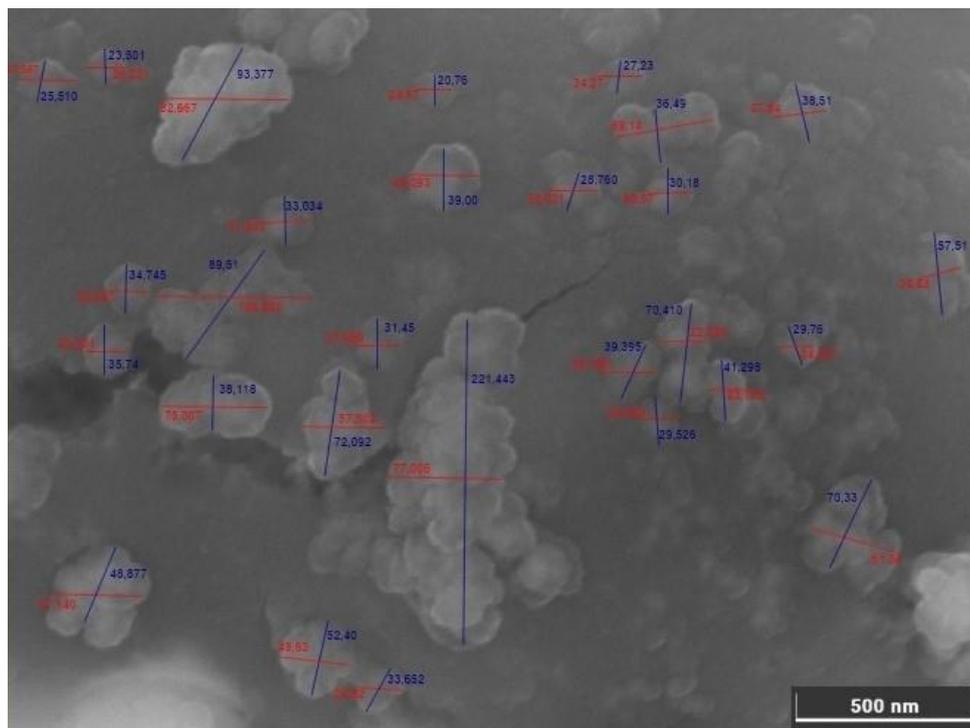
Com a NP+PEG, do MEV, pode-se observar, umas maiores que outras. Alvarez et al.



morfologia da observada nas figuras perceber que devido a nanopartículas estão De acordo com (2020) essa

aglomeração acontece devido ao magnetismo da nanopartícula magnéticas junto com sua alta área superficial, o que resulta em partículas grandes. Assim, utilizando o software ImageJ e a equação 2.6.1 pode-se calcular o tamanho das nanopartículas observadas da letra a da Figura 4. O resultado pode ser visto abaixo.

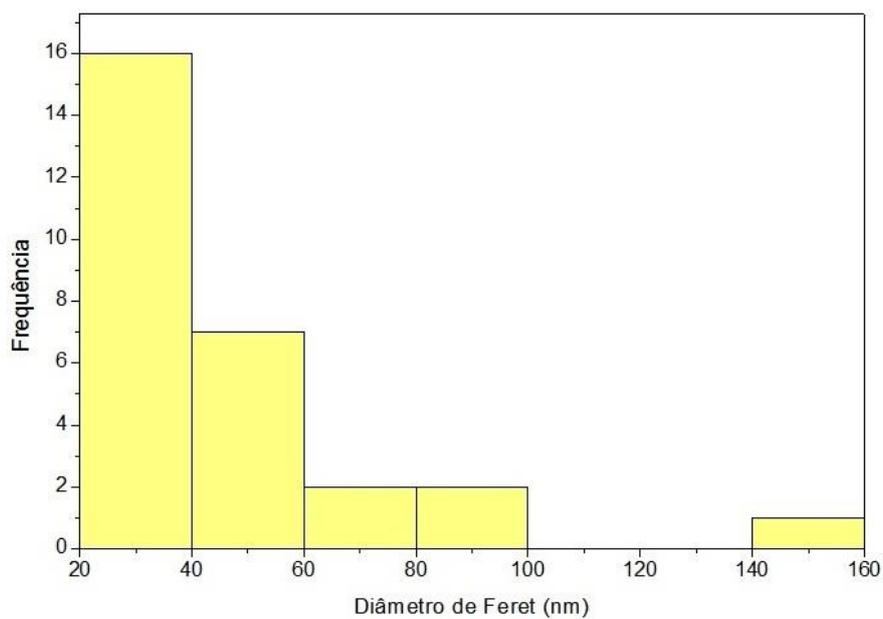
Figura 5 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para a letra a da Figura 4 no software ImageJ.



Fonte: Do Autor (2022).

Com a equação 2.6.1, pode-se obter o histograma com o tamanho de cada nanopartícula da figura, o que pode ser visto abaixo:

Figura 6 - Histograma dos diâmetros de Feret.



Fonte: Do Autor (2022).

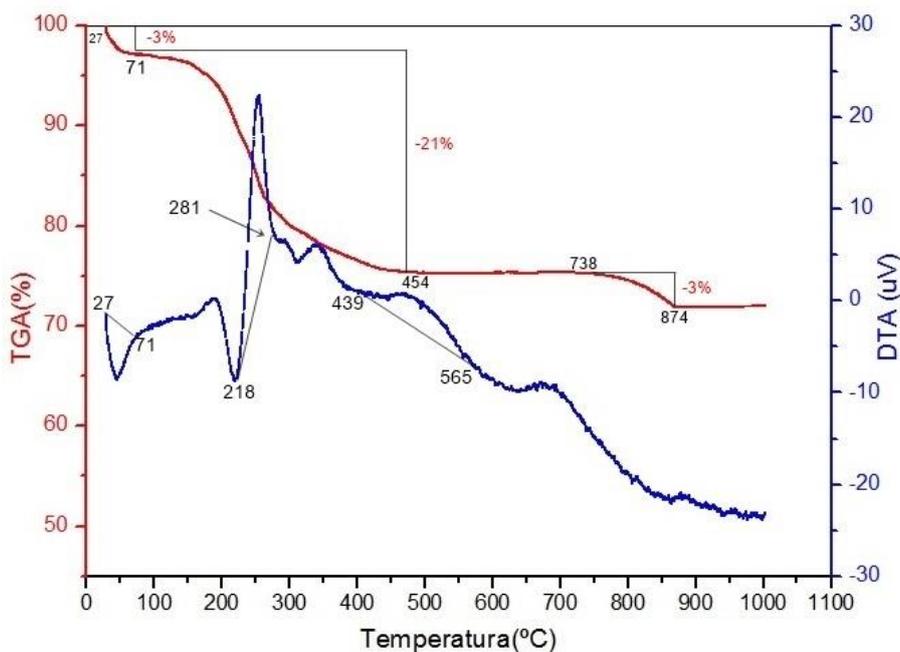
O histograma mostra uma distribuição de diâmetro bem ampla, com valores que vão de 20 nanômetros até 140 nanômetros. Pode-se observar no histograma que a faixa de tamanho que teve mais frequência foi o entre 20 e 40 nanômetros. Com os valores obtidos pode se afirmar que o tamanho médio foi de aproximadamente 46 nanômetros. O que mostra que a partícula tem tamanho nanométrico.

O resultado está de acordo com Mukhopadhyay et al. (2012). Em seu trabalho eles viram que a magnetita, quando funcionalizada com polietilenoglicol, entrega nanopartículas menores.

4.3. Análise Termogravimétrica

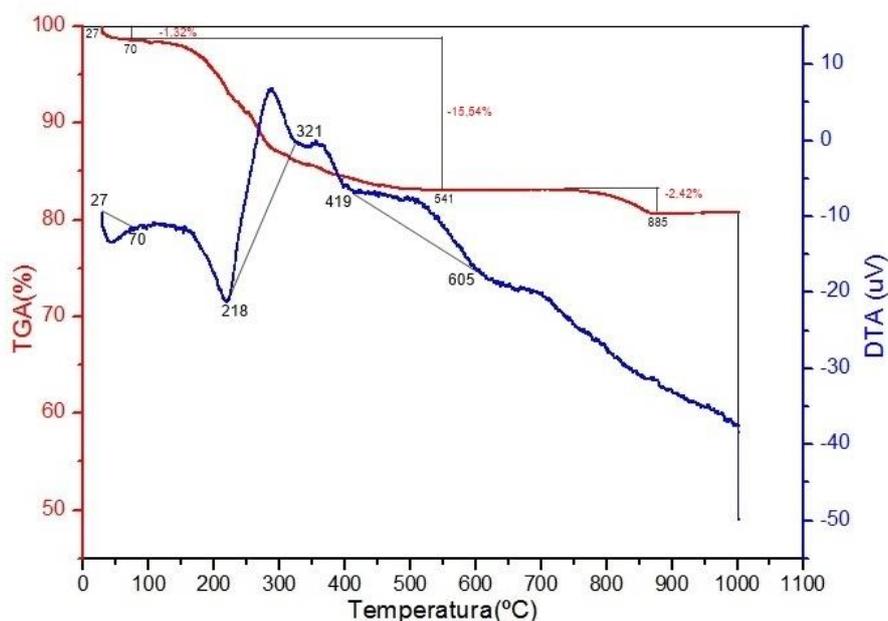
As curvas TGA/DTA do nanomaterial, estão representadas nas Figuras 7 e 8. Na Figura 7 é possível ver as curvas TGA/DTA em atmosfera de nitrogênio. A Figura 8 mostra as curvas TGA/DTA em atmosfera de ar.

Figura 7 - Curva TGA e DTA da NP+PEG em atmosfera de nitrogênio



Fonte: Do Autor (2022).

Figura 8 - Curva TGA e DTA da NP+PEG em atmosfera de ar.



Fonte: Do Autor (2022).

As curvas TGA/DTA mostram alguns pontos de perda de massa. Um ponto em comum na atmosfera de ar e de nitrogênio é um pico endotérmico que começa em 27°C e termina em 71°C. Neste intervalo a amostra em atmosfera nitrogênio perdeu 3% da sua massa, enquanto a amostra em atmosfera de ar perdeu 1%. Esse pico endotérmico pode ser associado às moléculas de água que estavam na nanopartícula, que absorveram a energia do ambiente para evaporar.

Após esse pico, acontecem dois picos exotérmicos, o primeiro pico começa em 218°C em ambas as atmosferas, e termina em 281°C na atmosfera de ar, e em 321°C na atmosfera de nitrogênio. E um segundo e último pico exotérmico, que começa em 439°C em atmosfera de nitrogênio e termina em 565°C, e começa em 419°C e termina 605°C em atmosfera de ar. Em ambas as análises, essa foi a região que mais perdeu massa, com 21% de perda de massa da amostra em atmosfera de nitrogênio e 15% de perda de massa da amostra em atmosfera de ar.

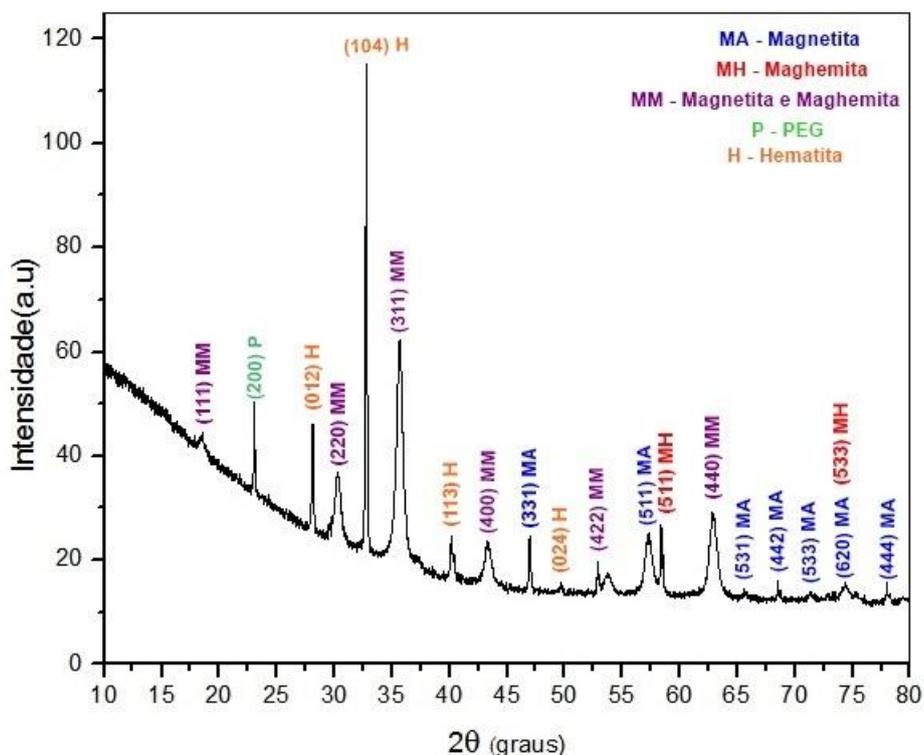
Segundo Bonesio e Pisseti (2019), essa perda pode estar associada a degradação de algum material que estava na amostra. O que pode-se sugerir é que essa perda de massa acontece devido a degradação do PEG. O resultado está de acordo com Qian et al., (2017) e Saberi, Sadeghi e Alipour (2020). Em seus trabalhos, eles observaram que acima de 200°C as suas amostras com PEG começaram a perder massa. Resultado que Qian et al., (2017) atribuiu a degradação do PEG.

Assim, pode-se concluir que a nanopartícula perdeu massa mais rapidamente em atmosfera de ar do que de nitrogênio. Isso pode ser explicado pelo fato do nitrogênio ser um gás inerte, enquanto que a NP+PEG em contato com o ar, tende a reagir com oxigênio, se aglomerando.

4.4. Difração de Raios X

Na Figura 9 está representado o difratograma de raios X da NP+PEG, com os valores dos ângulos encontrados.

Figura 9 - Difratograma de raios X da NP+PEG



Fonte: Do Autor (2022).

Na figura se observa que picos mais intensos foram em ângulos de 2θ igual 32° , seguido dos ângulos de 35° , 28° , 62° , 57° e 43° conseqüentemente.

Com JCPDS N° 39-1346, pode se afirmar que os ângulos encontrados em 18° , 30° , 35° , 43° , 53° , 57° , 62° , e 74° representam os planos (111), (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533) da maghemita. Resultados que também foram vistos por Singh et al., (2017), e Mendes et al., (2019).

E com a JCPDS N°75-0449 pode se afirmar que os ângulos em 18° , 30° , 35° , 43° , 47° , 53° , 57° , 62° , 65° , 68° , 72° , 74° e 76° representam os planos (111), (220), (331), (400),

(331), (422), (511), (440), (531), (442), (533), (620) e (444) da magnetita respectivamente. Resultado que também foi visto por Zhao et al., (2021).

Além desses picos, pode ser visto também picos referentes à Hematita e ao PEG da amostra. Os picos referentes a hematita aparecem em 26° , 32° (o maior pico da análise), 40° e 50° e representam os planos (012), (104), (113) e (024) respectivamente. Esses valores corroboram com o Zainuri (2017), que também viu esses ângulos para a Hematita.

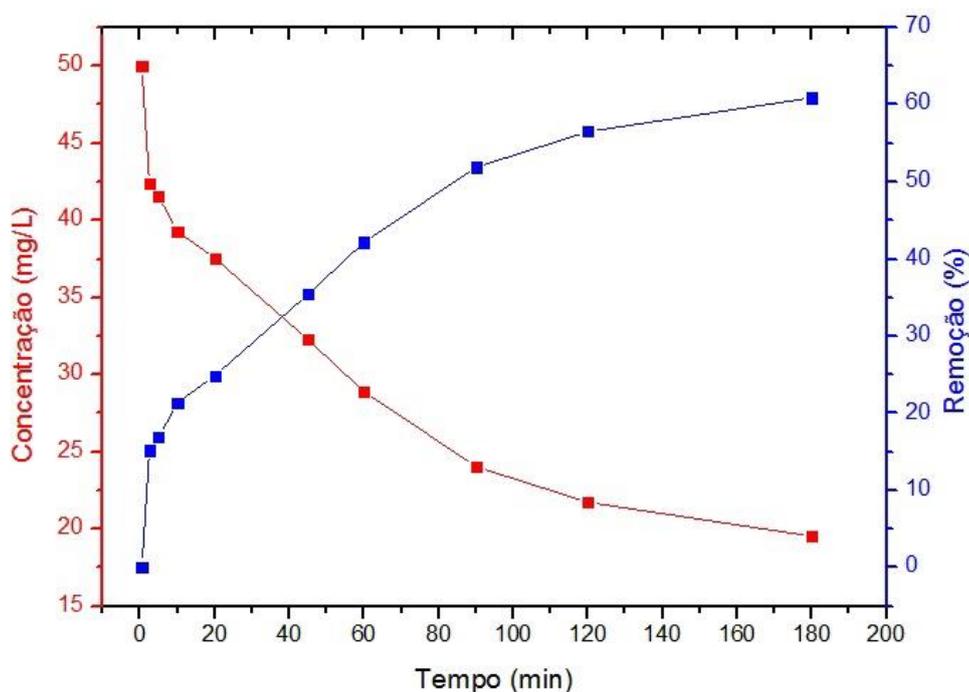
Em relação ao PEG, a amostra possui um pico em 23° que representa o plano (200). Valores que corroboram com o encontrado por Dantas (2019) em seu trabalho.

Com isso, podemos sugerir que a NP+PEG é composta dos óxidos de ferro, magnetita, maghemita e hematita, junto com o PEG que foi o agente funcionalizante.

4.5. Cinética de Adsorção

O estudo da cinética de adsorção é importante para observar a adsorção em função do tempo. Esse estudo mostra a influência do tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente. O resultado dos estudos da cinética de adsorção, de acordo com a equação 2.10.1 pode ser observada na Figura 10 abaixo:

Figura 10 - Porcentagem de remoção, e concentração do vermelho reativo adsorvido em função do tempo.



Fonte: Do Autor (2022).

A partir da Figura 10 percebe-se que a concentração do vermelho reativo da solução foi diminuindo com o tempo. Nota-se que a cinética é rápida e começa a entrar em equilíbrio perto de 3 horas (180 minutos).

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que a amostra estudada removeu mais de 60% de vermelho reativo da solução. O que é um resultado moderado de adsorção.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram sintetizados e funcionalizados nanopartículas magnéticas de óxido de ferro pelo método de coprecipitação. Com a técnica de microscopia eletrônica de varredura conseguiu-se ver a morfologia do material e a análise com o software ImageJ sugere que o material tenha tamanho nanométrico com faixa de tamanho entre 20 e 160 nanômetros. A caracterização por FTIR mostra que a amostra é composta por maghemita e magnetita já que o FTIR mostrou bandas de ambos. A análise termogravimétrica mostrou o comportamento do nanomaterial com o aumento do calor, com suas perdas de massa e seus pontos endotérmicos e exotérmicos. Por fim, com o DRX foi observado a presença de picos referentes à magnetita, maghemita e a hematita na amostra, além do PEG 1500, que foi o agente funcionalizante. O que comprova que existem esses materiais na amostra.

Pelo estudo cinético verificou-se um tempo de equilíbrio de aproximadamente 3 horas, com um percentual de mais de 60% de remoção do vermelho reativo, o que é um resultado moderado.

REFERÊNCIAS

AJINKYA, Nene; YU, Xuefeng; KAITHAL, Poonam; LUO, Hongrong; SOMANI, Prakash; RAMAKRISHNA, Seeram. Magnetic Iron Oxide Nanoparticle (IONP) Synthesis to Applications: Present and future. Materials, 2020.

ÁLVAREZ, Gabriel Aguirre; ALVARADO, Rubén Jiménez; HERNÁNDEZ, Aldahir A. Hernández; CORTÉS, Raquel Cariño; HUIZAR, Luis H. Mendonza. Iron oxide nanoparticles: synthesis, functionalization, and applications in diagnosis and treatment of cancer. Springer, 2020.

ANSARI, Shoeb Anwar Mohammed Khawja et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Functionalization for Biomedical Applications in the Central Nervous System. Materials. Basel, 2019.

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-Química 9a ed., LTC Livros Técnicos e Científicos, 2012.

BARBOSA, T. R. Geopolímero mesoporoso obtido a partir de metacaulim e cinza de casca de arroz como alternativa de adsorvente para a remoção de corantes. 2017. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Maria. 2017.

BHALERAO, Tejomyee S. Magnetic Nanostructures: Environmental and Agricultural Applications., Springer Nature, 2019.

BONESIO, Mariana; PISSETI, Fábio. Magnetite particles covered by amino-functionalized poly(dimethylsiloxane) network for copper(II) adsorption from aqueous solution. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020.

BOZOLLA JJ, RUSSEL LD. Eletron Microscopy: principles and techniques for biologist. 2ª ed. Sudbury: MA Jones and Bartlett, 1999

CALLISTER, William D.; RETHWISCH, David G. Ciência e Engenharia de Materiais, 10ª Edição, 2021.

CANEVAROLO S. V. Jr., Técnicas de Caracterização de Polímeros. Primeira edição. São Paulo: Artliber Editora, 2004.

CHANCHAL, Das; SEN, Subhadeep; GOUTAM, Biswas; TEJINDER, Singh; DILIP, K. Maiti; TANMOY, Gosh et al . Green Synthesis, Characterization and Application of Natural Product Coated Magnetite Nanoparticles for Wastewater Treatment. Nanomaterials, West Bengal, 2020.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no estado de SP. (2020). [S. l.], 17 fev. 2020. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wpcontent/uploads/sites/17/2020/02/Mapa-atividades.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2021.

CULLITY, B.D. Elementos da difração de raios-X. 2ª Edição, Universidade de Michigan: Companhia Adison-Wesley, 1978.

DAMASCENO, Bárbara Souza; ARAÚJO, Ana Cláudia Vaz. Produção de nanopartículas magnéticas aplicada ao processo de tratamento de efluentes oriundos das indústrias têxteis. Cabo de Santo Agostinho, 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Gestão da Produção Industrial) - UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DANTAS, Ana Paula Silva. Estudo da incorporação de nanopartículas de óxido de zinco e pentóxido de nióbio, em polietileno linear de baixa densidade. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) – Universidade Federal de São Carlos, 2019.

DAS, Raja; MONTES, Natalia Rinaldi; ALONSO, Javier; AMGHOUS, Zakariae; GARAI, Eneko; GARCIA, Jose Angel et al. Boosted hyperthermia therapy by combined AC magnetic and photo-thermal exposures in Ag/Fe₃O₄ nanoflowers. Applied Materials & Interfaces. Tampa, ano 2016, 5 set. 2016

FARIA, Anna Carolina Britto de. Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas revestidas para adsorção de corantes. 2021. Monografia (Mestre em Química), 2021.

GUPTA, A. K., GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. Biomaterials, v.26, 3995-4021, 2004.

KATZ, Evgeny. Magnetic Nanoparticles. Magnetochemistry, Potsdam, p1-6, 2020.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.; BHATTI, H. N.; NOUREN S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. Journal of Molecular Liquids, 2018.

LAGROW, Alec et al. Unravelling the Growth Mechanism of the Co-Precipitation of Iron Oxide Nanoparticles with the Aid of Synchrotron X-Ray Diffraction in Solution. Nanoscale. Londres, 2019.

MENDES, Matheus de Souza Lima; RAMOS, Gabriela Soares Macello; FERNANDES, Marcia Angélica; NEVES, Silva; PEDROSA, Marcelo Sierpe. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAL NANOPARTICULADO A BASE DE γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄. Perspectivas da Ciência e Tecnologia, 2020.

MOHAPATRA, Jeetikanta; XING, Meiyong; LIU, Ping. Inductive Thermal Effect of Ferrite Magnetic Nanoparticles. Materials, 2022.

MUKHOPADHYAY, Anindita; JOSHI, Nidhi; CHATTOPADHYAY, Krishnananda; DE, Goutam. A Facile Synthesis of PEG-Coated Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles and Their Prevention of the Reduction of Cytochrome C. Applied Materials & Interface, 2012.

NISTICÒ, Roberto. A synthetic guide toward the tailored production of magnetic iron oxide nanoparticles. *Cerámica y Vidrio*, 2020.

NKURIKIYIMFURA, Innocent et al. Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized via coprecipitation method. *Amsterdã*, 2020.

OLINGER, Glauco. Breves considerações sobre a água doce no planeta terra. *Unisul*, 2021.

SALEEM, Haleema; ZAIDI, Syed Javaid. Developments in the Application of Nanomaterials for Water Treatment and Their Impact on the Environment. *Nanomaterials*, [S. l.], p. 1-39, 5 ago. 2020.

SHAH, Furqan, A. ; RUSCSÁK, Krisztina; PALMQUIST, Anders. 50 years of scanning electron microscopy of bone a comprehensive overview of the important discoveries made and insights gained into bone material properties in health, disease, and taphonomy, 2019.

SILVA, Nulliany C. S.; NETO, Minos M. Adão; SILVA, Gabriela C.; DINLÓLA, Isabel C.S. Caracterização de nanopartículas magnéticas para remediação ambiental. *Scientia Amazonia*, 2018.

SINGH, Beer Pal et al. Synthesis, characterization and electrocatalytic capacity of Maghemite nanoparticles for the detection of acetaminophen. *indian journal of physics pure and applied*, 2017.

SOUZA, Cristiane Daliassi Ramos; CARVALHO, Sauro Franceschi. Avaliação da cinética de adsorção do Negro de Eriocromo T em carvão ativado produzido a partir do lodo de ETA. *Scientia Amazonia*, 2020.

SOUZA, K. C., Síntese e Caracterização de Nanocompositos de Sílica Mesoporosa com Partículas Magnéticas para Dispositivos de Liberação Controlada de Fármacos, *Dissertação de Mestrado*, 2008.

STOIA, Marcela; ISTRATIE, Roxana; PACURARIU, Cornelia. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. *Thermal analysis and calorimetry*. Budapest, 2016.

TAKAI, Zakiyyu I; MUSTAFA, Mohd K; ASMAN, Saliza; SEKAK, Khairunnadim A. Preparation and Characterization of Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles By Sol-Gel Method. *Nanoelectronics and Materials*, 2019.

UNITED STATES GOVERNMENT ACCOUNTABILITY OFFICE (USGAO). EPA Announces \$10.7 Million in Supplemental Funds to Clean up Contaminated Brownfield Sites in Economically Disadvantaged Communities Across the Country. [S. l.], 7 fev. 2016. Disponível em: <https://archive.epa.gov/epa/newsreleases/epa-announces-107-million-supplemental-funds-clean-contaminated-brownfield-sites.html>. Acesso em: 15 jul. 2022.

VII, D. R. *Handbook of Applied SolidStateSpectroscopy*. 6° ed. Springer, 2006.

ZAINURI, Mochamad. Hematite as a microwave absorbing material in the X-band frequency ranges, IOPScience, 2017.

ZHAO, Qiang; ZOU, Yunling; TONG, Xiaqqiang; WEI, Fang. Magnetite nanoparticle composite as a fenton-type heterogeneous magnetic catalyst for high-efficiency degradation of methyl orange. Water, science and technology, 2021.

ZHU, Nan et al. Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. Nanomaterials. Basel, ano 2018, 9 out. 2018.