UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ULISSES CONDOMITTI EPAMINO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS
MAGNETOELETRÓQUÍMICOS PARA
SENSORIAMENTO, REMEDIAÇÃO AMBIENTAL E
NANO-HIDROMETALURGIA MAGNÉTICA**

Versão corrigida da tese defendida

São Paulo

Data de depósito na SPG

10/08/2012

ULISSES CONDOMITTI EPAMINO

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS
MAGNETOELETROQUÍMICOS PARA
SENSORIAMENTO, REMEDIAÇÃO AMBIENTAL E
NANOHDROMETALURGIA MAGNÉTICA**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências (Química)*

Orientador: Prof. Dr. Henrique Eisi Toma

São Paulo

2012

Dedicatória

*Aos meus pais, Terezinha e Guilherme e
meu irmão, George Willian*

AGRADECIMENTOS

É sempre difícil agradecer às pessoas que fizeram parte de um capítulo de nossas vidas. São tantas pessoas que passam por nós, algumas rápida e brilhantemente como um cometa, outras de maneira mais permanente e tranquila como as águas de um rio que sempre correrão. Algumas saem de nossas vidas por motivos de força maior, outras por opção ou mesmo um mero acaso. A verdade é que, como a Ciência que tanto amamos nos ensina, tudo se transforma; a energia, as substâncias, os conceitos de uma época e as pessoas. A meta dessa transformação é o aprendizado e o aperfeiçoamento que nos levará a sermos, um dia, pessoas melhores. E o combustível dessa transformação é o convívio humano, as discussões, as ideias trocadas, o apoio e os ensinamentos que nos são transmitidos quando estamos rodeados de pessoas diferentes.

Baseado nas grandes transformações que sofri nesse período em especial, gostaria de agradecer todos que fizeram parte desse processo:

Aos meus pais e irmão, Terezinha, Guilherme e George, por estarem sempre ao meu lado;

Aos meus tios Heside e José Carlos por todo apoio e carinho;

À minha avó, Linda (In memorian), por toda confiança que sempre depositou em mim;

Aos amigos de longa data, Erich, Kely, Elton, por fazerem parte de uma longa jornada.

Aos amigos do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, que se tornaram irmãos, André (Parussulo e Zuin), Bernardo, Caterina, Daniel,

Daiana, Delmárcio, Izilda, Jonathan, Robson, Rodrigo, Mayara, Márcio, Marcelo, Paulo, Thiago, Vitor, Sérgio, por todos os momentos em que me auxiliaram, me ensinaram, pelas discussões, às vezes calorosas, pelas críticas, pelas risadas, festas e pelos tantos bons momentos compartilhados.

Aos professores da pós-graduação do IQ-USP, por contribuírem com a minha formação.

Ao professor Koiti Araki pelos ensinamentos, valiosas discussões e oportunas críticas.

Ao professor Henrique Toma, especialmente, pela acolhida em seu laboratório, orientação impecável, compreensão e todas as incontáveis coisas ensinadas.

A todas as pessoas citadas acima e também às pessoas não se encontram nessa página, por motivos de espaço ou de memória... Muito obrigado, por fazerem parte do que sou hoje!

RESUMO

Esta tese descreve o desenvolvimento de aplicações de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita, devidamente funcionalizadas, nas seguintes áreas:

Sensoriamento – As nanopartículas superparamagnéticas foram utilizadas em conjunto com um pequeno sistema analítico especialmente desenvolvido para esse trabalho, na análise de diversos metais pesados de grande relevância ambiental. O ponto de destaque da metodologia é o grande incremento em intensidade do sinal analítico em função da pré-concentração que pode ser realizada mediante utilização das nanopartículas superparamagnéticas e aplicação de um campo magnético externo.

Remediação ambiental – A grande afinidade das nanopartículas por diversos materiais foi aproveitada na obtenção de um sistema de remediação ambiental que combina as propriedades magnéticas das nanopartículas e as propriedades adsorventes de carvão ativado. Esse sistema foi testado em contaminantes orgânicos e inorgânicos e permite uma maneira eficiente e inovadora de remoção de contaminantes em meio aquoso.

Nanohidrometalurgia magnética – Os efeitos de pré-concentração de nanopartículas superparamagnéticas modificadas foram utilizados para melhorar a eficiência dos processos hidrometalúrgicos atuais para produção de cobre metálico a partir de minérios com baixa concentração do metal, chegando – se ao estado da arte da técnica.

Palavras-chave: *Nanopartículas superparamagnéticas, magnetoeletroquímica, nanohidrometalurgia magnética*

ABSTRACT

This thesis describes the development of applications of superparamagnetic magnetite nanoparticles, properly functionalized, in the following areas:

Sensing - The superparamagnetic nanoparticles were used in conjunction with a small analytical system specially developed in this work for analysis of several heavy metals of great environmental significance. The important point of this methodology is the general increase in intensity of the analytical signal as a function of pre-concentration may be performed by use of superparamagnetic nanoparticles under the influence of an external magnetic field.

Environmental Remediation - The high affinity of nanoparticles for various materials was used to obtain an environmental remediation system that combines the properties of magnetic nanoparticles and the properties of activated carbon adsorbents. This system was tested in organic and inorganic contaminants and provides a novel and efficient removal of contaminants in the aqueous medium.

Magnetic Nanohydrometallurgy - The effects of pre-concentration from the functionalized superparamagnetic nanoparticles modified were used to improve the efficiency of the actual hydrometallurgical processes used for production of metallic copper from ores with low concentration of metal, showing good perspectives of improving the state of the art of this technique.

Keywords: Superparamagnetic nanoparticles, magnetoelectrochemistry, nanomagnetic hydrometallurgy

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1. Diminuição da energia acompanhando o aumento do tamanho das partículas	20
2. Estabilização estérica de nanopartículas metálicas	21
3. Estabilização eletrostática de nanopartículas metálicas	22
4. Energia potencial (U) de interação partícula-partícula em função da distância (r) de separação entre os centros de massa de duas partículas em um sistema coloidal	25
5. Acoplamentos dos momentos magnéticos individuais nas substâncias que assumem comportamento (a.) ferromagnético, (b.) antiferromagnéticos) e (c.) ferrimagnético	30
6. Ilustração do comportamento de materiais (a) diamagnéticos e (b) paramagnéticos em relação a um campo magnético externo	31
7. Estrutura do espinélio invertido, onde é possível visualizar os sítios tetraédricos (Amarelos) e os sítios octaédricos (Azuis)	33
8. Interação entre nanopartículas magnéticas funcionalizadas com grupos sulfidril e íons Hg^{2+}	39
9. Paredes de Bloch separando domínios magnéticos	40
10. Energia apresentada por uma partícula superparamagnética quando submetida a um campo magnético	43
11. Exemplo de voltamograma cíclico registrado utilizando-se o composto Ferroceno como analito	50
12. Modelo da junção Josephson	56
13. Modelo de espectrômetro de fluorescência de raios X	57
14. DLS das nanopartículas de magnetita	68
15. Ciclo de histerese das MagNPs obtido através de um magnetômetro SQUID	69
16. Espectro de infravermelho das nanopartículas funcionalizadas com tiol	73
17. Espectro Raman das nanopartículas magnéticas modificadas	73
18. Microscopia de Varredura do carvão magnético	76
19. Diagrama da cela magnetoeletroquímica α utilizada nos experimentos de sensoriamento, onde observa-se (a) Eletrodo de Pt (b) Eletrodos auxiliar e referência (c) Suporte do ímã	78
20. Célula magnetoeletroquímica β utilizada nos trabalhos de nanohidrometalurgia magnética. Observa-se em (a) o eletrodo de trabalho, (b) o eletrodo auxiliar, (c) a haste de agitação, (d) o ímã externo) e (e) a fonte de tensão	79
21. Metodologia magnetoeletroquímica. Em (A) as nanopartículas transportando espécies de analito encontram-se dispersas em solução e em (B) as nanopartículas são atraídas sobre o eletrodo em resposta ao campo magnético, para serem submetidas à varredura de potencial	84
22. Possibilidades de interação entre MagNPs funcionalizadas e (a.) cátion Hg^{2+}, (b.) cátion Ag^+ e (c) ânion complexo $[Fe(CN)_5H_2O]^{3-}$	85

23. Espectro de fluorescência de raios X das nanopartículas da amostra A tratadas com solução de Ag^+ (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento	87
24. Figura 24. Espectro de fluorescência de raios X das nanopartículas da amostra B tratadas com solução de Hg^{2+} (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento	87
25. Figura 24. Espectro de fluorescência de raios X das nanopartículas da amostra B tratadas com solução de Cu^{2+} (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento	88
26. Espectro Raman do teflon	90
27. Imagem Raman confocal obtida na interface entre o eletrodo recoberto com nanopartículas e o suporte de teflon; os pontos claros indicam a banda em 690cm^{-1} é intensa enquanto os escuros indicam que essa banda é pouco intensa ou inexistente	92
28. Eletrodo com superfície bloqueada através da deposição de MagNPs utilizando-se um ímã posicionado posteriormente ao eletrodo	94
29. Linear sweep de solução $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+} . As nanopartículas sem funcionalização encontram-se sobre a superfície do eletrodo em (a) e afastadas do eletrodo em (b) mediante aplicação de campo magnético externo	95
30. Voltametria cíclica de solução $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. As nanopartículas sem funcionalização encontram-se sobre a superfície do eletrodo em (a) e afastadas do eletrodo em (b) mediante aplicação de campo magnético externo	96
31. Modelo de possível filme depositado sobre o eletrodo, formado de nanopartículas magnéticas com poros de tamanho controlado	97
32. Variação da corrente em função do tempo de tratamento de uma solução $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+}	98
33. Voltamograma cíclico de solução $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. As nanopartículas encontram-se afastadas do eletrodo em (a) e sobre a superfície do eletrodo em (b) mediante aplicação de campo magnético externo	100
34. Corrente de pico anódico obtida durante a varredura linear (a) Amostra não tratada com nanopartículas (b) Amostra tratada com nanopartículas	102
35. Varredura linear de solução $1.0 \cdot 10^{-9}$ de Hg^{2+} . As nanopartículas encontram-se (a) afastadas do eletrodo e (b) sobre o eletrodo	103
36. Voltametria cíclica de solução $1.0 \cdot 10^{-4}$ de Ag^+ . As nanopartículas encontram-se (a) afastadas do eletrodo e (b) sobre o eletrodo	104
37. Voltametria cíclica de solução $8.0 \cdot 10^{-6}$ de Cu^{2+} . As nanopartículas encontram-se (a) afastadas do eletrodo e (b) sobre o eletrodo	106
38. Etapas da metodologia de tratamento das nanopartículas com petróleo cru contendo mercúrio	110
39. Voltamograma de onda quadrada de uma amostra de nanopartículas tratadas com petróleo cru (a) e tratadas com petróleo contendo íons Hg^{2+} (b)	111
40. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de água contendo íons Hg^{2+} na faixa de concentração variando entre $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$	112

41. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de petróleo cru contendo íons Hg^{2+} na faixa de concentração variando entre $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$	112
42. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de água contendo íons Hg^{2+} em concentração de $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e com velocidades de varredura variando entre 55 mV.s^{-1} (a) e 200 mV.s^{-1} (d)	113
43. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de petróleo cru contendo íons Hg^{2+} em concentração de $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e com velocidades de varredura variando entre 55 mV.s^{-1} (a) e 200 mV.s^{-1} (d)	114
44. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de petróleo cru contendo íons Hg^{2+} . A curva (a) foi obtida reduzindo-se o mercúrio ligado as nanopartículas sobre o eletrodo; a curva (b) foi obtida oxidando-se o mercúrio presente no eletrodo, após a retirada das nanopartículas do sistema	115
45. Estudo de otimização de pH utilizando espectroscopia de fluorescência de raios X	116
46. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de água contendo íons Hg^{2+} na ausência (a) e na presença (b) de interferentes (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+})	117
47. Voltamogramas cíclicos de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodo de ouro nu (a), e após recobrimento com nanopartículas superparamagnéticas (b), ou com recobrimento com carvão magnético (c) (100 mV.s^{-1} , $\text{KNO}_3 = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$)	124
48. Diagrama de Nyquist do espectro de impedância para eletrodo de ouro nu e o eletrodo recoberto com carvão magnético, em presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, para 10 KHz até 0.5 Hz, a 0.025 V, $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (Inset = circuito equivalente proposto)	126
49. Isotermas de adsorção de C_{mag} e H_{mag} para Hg^{2+}	128
50. Isotermas de adsorção de C_{mag} para Hg^{2+} e Pb^{2+}	129
51. Voltamogramas de onda quadrada com eletrodo de carbono superparamagnético, na presença do ímã externo, frequência = 30 Hz, amplitude 50 mV, E passo = 5 mV, para íons Hg^{2+} íons na faixa de $2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	130
52. Voltamogramas onda quadrada de eletrodo de carbono superparamagnético, com a presença do ímã externo, frequência = 30 Hz, amplitude 50 mV, E passo = 5 mV, para íons Pb^{2+} na faixa de $0,5 - 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	131
53. Remoção simultânea de Hg e Pb (Ambos na concentração de 100 ppm) utilizando-se C_{mag}	132
54. Voltamogramas de onda quadrada de eletrodo de carbono superparamagnético, na presença de campo magnético externo, frequência = 30 Hz, amplitude 50 mV, E step = 5 mV, para mistura de Hg^{2+} e Pb^{2+} (a) e na presença de Cu^{2+} e Ni^{2+} (b) $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ cada	133
55. Isotermas de adsorção de ácido ascórbico em água utilizando C_{mag} e H_{mag}	135
56. Estudo da variação de concentração de ácido ascórbico em solução aquosa em função do tempo de tratamento com C_{mag}	135
57. Dependência entre a absorbância em 263nm e a concentração de ácido ascórbico	136
58. Espectro UV-Vis de β -estradiol	138

59. Estudo da eficiência do processo de adsorção de β-Estradiol em função do pH da solução	139
60. Estudo da variação na concentração de β-Estradiol com o tempo de tratamento com Hmag através do monitoramento do espectro eletrônico da solução sobrenadante	140
61. Curva de adsorção do HMag para o β-Estradiol em concentrações variando de 1.10^7 mol.L⁻¹ - 1.10^5 mol.L⁻¹	141
62. Voltamograma de onda quadrada de β-estradiol frequência = 30 Hz, amplitude 25 mV, E step = 10 mV, em meio aquoso em presença de H₂SO₄ 0,05mol .L⁻¹	142
63. Interação entre íon Cu²⁺ e ligante pertencente à classe das oximas, normalmente utilizado em hidrometalurgia do cobre	144
64. Modelo de interação entre as nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com diaminas e íons Cu²⁺	147
65. Comparação entre o processo de hidrometalurgia convencionada e o novo processo proposto nesse trabalho	147
66. Espectros de fluorescência de raios X de solução contendo íons Cu²⁺ antes do tratamento com nanopartículas superparamagnéticas (a) e após o tratamento (b).....	148
67. Voltamogramas de onda quadrada no sentido catódico com nanopartículas coordenadas a Cu²⁺ atraídas sobre o eletrodo (a) e no sentido anódico com nanopartículas afastadas do eletrodo	150
68. Espectros de fluorescência de raios X das nanopartículas coordenadas a Cu²⁺ após consecutivos ciclos de redução eletrolítica	152
69. Espectros de fluorescência de raios X do eletrodo de trabalho após consecutivos ciclos de redução eletrolítica	153
70. Voltamogramas de onda quadrada frequência = 30 Hz, amplitude 25 mV, E step = 10 mV de mistura de Cu²⁺, Hg²⁺ e Pb²⁺ em presença de KNO₃ 0.5 mol.L⁻¹	155
71. Cella magnetoeletrólítica utilizada para o experimento em escala ampliada	156
72. Aplicação da metodologia proposta em uma escala maior, onde é possível notar (a) o sistema inicial, contendo íons Cu²⁺ em solução, (b) o sistema após 7 ciclos de eletrólise intercalados com agitação e (c) a queda do sinal do cobre em solução, medido através de fluorescência de raios X	158

LISTA DE TABELAS

Momentos magnéticos de Ferritas	32
Composição e aplicação de Ferritas	33
Atribuição das bandas observadas no espectro Raman das nanopartículas modificadas	74
<i>Resultados analíticos do estudo de fluorescência de raios X em MagNPs após tratamento com soluções de cátions metálicos</i>	88
Atribuição de bandas observadas no espectro Raman do teflon	91
Concentração máxima permitida de alguns contaminantes orgânicos e inorgânicos em água potável segundo CONAMA	121

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Cmag	<i>Carvão magnético</i>
Hmag	<i>Carvão magnético modificado com tratamento ácido</i>
MagNPs	<i>Nanopartículas superparamagnéticas</i>
APTS	<i>Aminopropiltrietoxisilado</i>
MPTS	<i>Mercaptopropiltrietoxisilano</i>
EAPS	<i>Aminopropilaminoetilrietoxisilano</i>
FM	<i>Fluido magnético</i>
MHD	<i>Magnetohidrodinâmica</i>
μ_B	<i>Magneton de Bohr</i>
SQUID	<i>Dispositivo supercondutor de interferência quântica</i>
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i>

SUMÁRIO

Introdução	17
1.1 Nanotecnologia e nanopartículas	18
1.2 Estabilização de nanopartículas e teoria DLVO	19
1.3 Breve história do magnetismo	26
1.4 Propriedades magnéticas	29
1.5 Ferritas	32
1.6 Procedimentos de síntese	35
1.7 Modificação de MagNPs	38
1.8 Domínios magnéticos	39
1.9 Superparamagnetismo	42
1.10 Fluidos magnéticos – breve histórico	43
1.11 Magnetohidrodinâmica e magnetoeletrônica	46
1.12 Técnicas voltamétricas	48
1.13 Magnetômetro SQUID	54
1.14 Espectroscopia de fluorescência de raios X	56
Objetivos	59
2.1 Objetivos principais	60
Parte experimental	63
3.1 Reagentes e magnetos	64
3.2 Eletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica	64
3.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X	65
3.4 Medidas de DLS (Dynamic Light Scattering)	65
3.5 Medidas de magnetismo	65
3.6 Imageamento Raman confocal	65
3.7 Espectroscopia vibracional	65
3.9 Espectroscopia eletrônica	66
3.10 Sínteses	66
3.10.1 Síntese das nanopartículas de magnetita	66
3.10.2 Recobrimento da superfície das nanopartículas	70
3.10.3 Funcionalização das nanopartículas	70
3.10.4 Síntese do carvão magnético	75

3.11 Construção das células magnetoeletroquímicas	77
Sensoriamento magnetoeletroquímico	81
4.2 Estudo da interação das nanopartículas magnéticas com íons metálicos	86
4.3 Estudo do recobrimento do eletrodo através de imageamento Raman Confocal	90
4.4 Estudo eletroquímico	93
4.4.1 Bloqueio de eletrodo.....	93
4.4.2 Saturação das nanopartículas	98
4.4.3 Amplificação do sinal eletroquímico.....	99
4.5 Estimativas da intensificação ou bloqueio de sinal eletroquímico.....	107
4.6 Aplicação da metodologia magnetoeletroquímica na análise de mercúrio em matrizes em água e petróleo cru	109
Remediação ambiental Nanomagnética	119
5.2 Estudo do eletrodo de trabalho magneticamente modificado.....	122
5.3 Estudos de adsorção e acompanhamento da remoção de mercúrio	127
5.4 Estudo da viabilidade de aplicação de carvão magnético na remoção de compostos orgânicos.....	134
5.4.1 Estudo da aplicação de carvão magnético na remoção e análise de β -Estradiol em água.....	137
Nanohidrometalurgia Magnética	143
6.2 Verificação da eficiência de concentração e remoção de cobre	148
6.3 Ampliação de escala do processo nanohidrometalúrgico magnético.....	156
Conclusões e perspectivas futuras	161
7.2 Perspectivas para trabalhos futuros.....	162
7.2.1 Nanopartículas magnéticas revestidas com TiO_2 e funcionalizadas	163
7.2.2 Análise de sistemas de nanopartículas mistas	163
7.2.3 Bloqueio seletivo de eletrodo (Nanopeneira)	164
7.2.4 Porta lógica NOT.....	164
7.2.5 Eliminação magnética de interferentes	165
7.2.6 Ampliação da escala do processo hidrometalúrgico para aplicações industriais.	165
Referências	166
Lista de Anexos	174

Capítulo 1

Introdução

Esse capítulo faz uma apresentação geral dos principais tópicos que representam os fundamentos dos trabalhos realizados nessa tese de doutorado. É dado destaque para teoria DLVO que explica o comportamento e estabilidade de sistemas coloidais, síntese da magnetita e estrutura das ferritas, teoria básica do superparamagnetismo e fundamentos de medidas eletroquímicas (Especialmente técnicas voltamétricas) e de magnetismo

1.1 Nanotecnologia e nanopartículas

A nanotecnologia lida com a matéria de dimensões entre 1 e 100 nanômetros, e tem como meta a exploração das propriedades únicas que ocorrem nessa faixa, onde se superpõem os mundos clássico e quântico.

O trabalho nessa área envolve também o estudo e construção de dispositivos nanométricos destinados ao usufruto do homem (Em função de suas propriedades especiais) e a caracterização dessas estruturas através de diversas técnicas, como a microscopia eletrônica, por exemplo. Curiosamente, a nanotecnologia foi prevista em 1959, pelo brilhante físico Richard Feynman, em uma palestra intitulada "Há mais espaços lá embaixo", onde Feynman sugeriu a possibilidade de manipulação dos átomos como forma de construir novos materiais. Esta palestra é considerada como o ponto de partida da nanotecnologia.

Em nanoescala, muitos materiais comuns exibem propriedades diferentes, como uma baixíssima resistência elétrica, cores diferentes, pontos de fusão mais baixos, propriedades catalíticas superiores ou comportamento magnético diferenciado. Por exemplo, na macroescala, o ouro é brilhante e amarelo. No entanto, quando as partículas de ouro possuem tamanho próximo a 25 nm, elas apresentam cor vermelha. Essas propriedades derivam, em partes, da enorme área superficial apresentada por sistemas nanométricos. Essas e muitas outras propriedades especiais apresentadas por nanomateriais têm levado os cientistas a se empenharem no desenvolvimento de diversas novas tecnologias e produtos que funcionam de maneira muito mais eficiente do que aqueles baseados em tecnologias convencionais.

Pode-se citar duas abordagens principais quando queremos produzir um

nanomaterial. A primeira é partir de um material em tamanho macroscópico e ir dividindo-o até se atingir o tamanho nanométrico. Por exemplo, você pode pegar uma barra de prata e quebra-la em tamanhos cada vez menores, até chegar a ter pedacinhos de prata com dimensões menores que 100 nm, obtendo assim nanopartículas de prata. Essa estratégia é chamada Top-Down. A segunda maneira de se obter o mesmo resultado é utilizar átomos como blocos de construção e juntá-los até se chegar a estruturas em dimensões nanométricas. Por exemplo, você pode utilizar cátions de prata em solução e reduzi-los, fazendo com que formem agregados com tamanhos cada vez maiores até que atinjam algo em torno de 1nm-100 nm. Essa estratégia é chamada Bottom-up.

Ambas as metodologias exigem equipamentos próprios e apresentam algumas vantagens e desvantagens; nos últimos anos, entretanto, a estratégia Bottom-up tem predominado na literatura. Essa é a estratégia utilizada nos trabalhos desenvolvidos nessa tese de doutorado.

1.2 Estabilização de nanopartículas e teoria DLVO

Independentemente da metodologia de síntese, as nanopartículas, devido ao seu pequeno tamanho, possuem uma alta relação de área de superfície / volume, resultando em uma alta reatividade e à necessidade de estabilização. Quando as partículas não são estabilizadas elas acabam passando por um processo conhecido como amadurecimento de Ostwald. Esse processo descreve a tendência das partículas menores para fundirem-se umas às outras até que uma partícula grande seja formada (Com dimensões que excedem os limites nanométricos). A causa do amadurecimento de Ostwald pode ser explicada de maneira relativamente simples: Nanopartículas são estáveis por um curto período de tempo, uma vez que a

formação do metal volumoso (bulk) corresponde a um ponto mínimo de energia (É o mínimo termodinâmico do sistema). Em resposta à menor energia, as partículas pequenas tenderão a juntar-se espontaneamente. A Figura 1 ilustra o que foi dito. Embora em alta concentração, as nanopartículas possam agregar mais rapidamente, apenas dispersá-las em uma quantidade maior de líquido não é suficiente para garantir a estabilidade por longos períodos.

Figura 1. Diminuição da energia acompanhando o aumento do tamanho das partículas

Para estabilizar as nanopartículas, portanto, deve-se recorrer a alterações que as impeçam de se aproximar umas das outras o suficiente para unirem-se. Basicamente, pode-se empregar dois recursos de estabilização: estérica e eletrostática.

As nanopartículas podem ser estabilizadas estericamente, revestindo sua superfície com uma camada de polímero, proteína ou dendrímero. Dessa forma, cria-se uma barreira mecânica que impede a aproximação mútua (Figura 2). Caso

seja adicionado um composto que se ligue favoravelmente às nanopartículas, em relação ao estabilizante, é possível, em alguns casos, deslocá-lo da superfície, fazendo com que as nanopartículas agreguem. Como muitas vezes essa agregação é acompanhada de mudança de cor, esse é um dos fundamentos utilizados no desenvolvimento de sensores baseados em nanopartículas (Usualmente esses sensores utilizam nanopartículas de ouro).

Figura 2. Estabilização estérica de nanopartículas metálicas

A Figura 3 mostra a outra possibilidade de estabilização das nanopartículas. Nesse caso, ao invés de utilizar um composto superficial que exerça impedimento estérico entre as nanopartículas, utiliza-se a carga superficial das partículas para obter a estabilização; esse método é chamado de estabilização eletrostática.

Figura 3. Estabilização eletrostática de nanopartículas metálicas

Nesse caso, a estabilização pode ser explicada com base na teoria DLVO (Ou teoria de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) (DERJAGUIN, LANDAU, 1948; VERWEY, OVERBEEK, 1948).

A teoria DLVO é uma teoria que foi desenvolvida de maneira independente por Derjaguin e Landau e por Verwey e Overbeek, na década de 40, com objetivo de explicar a estabilidade de sistemas coloidais. Graças ao modelo utilizado na teoria DLVO, a Química coloidal passou a carregar um maior rigor científico.

Segundo a teoria DLVO, a estabilidade de sistemas coloidais em um meio dielétrico pode ser determinada através da soma entre a energia de Van der Waals (Parcela da equação que representa as forças atrativas, μ_a) e a energia de interação eletrostática (Parcela da equação que representa as forças repulsivas, μ_R). A energia potencial total é dada pela equação 1:

$$U_{DLVO} = \mu_a(r) + \mu_R(r) \quad \text{Eq. 1}$$

Ambos os termos são funções do raio, r , entre o centro de massa de duas nanopartículas. O termo referente às interações atrativas depende da natureza do solvente e da partícula e da distância entre as partículas, conforme expresso pela equação 2:

$$\mu_{a(r)} = \frac{-A}{12} \left[\frac{D^2}{r^2 - D^2} + \frac{D^2}{r^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{D^2}{r^2} \right) \right] \quad \text{Eq. 2}$$

Onde D é a dimensão da partícula e A é a constante de Hamaker, relacionada com a natureza do material. Essa constante varia normalmente entre 10^{-20}J e 10^{-19}J e um incremento em seu valor indica um aumento nas forças atrativas Van der Waals entre dois corpos idênticos (*HAMAKER, 1937*).

O termo referente à repulsão eletrostática, resultante da formação da dupla camada elétrica em torno de uma partícula rodeada por íons e contra-íons, pode ser descrito de acordo com a equação 3, para partículas esféricas de superfície constante e pequenos valores de potencial elétrico:

$$\mu_{R(r)} = \pi \varepsilon D^2 \psi_0^2 \frac{e^{(-\kappa(r-D))}}{r} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde ε é a constante dielétrica do meio, ψ_0 é a carga superficial da partícula, κ é a constante de decaimento exponencial do potencial elétrico, também chamada de parâmetro de Debye (*RUSSEL, 1989*), e está relacionada com a valência, z_i , a

densidade, ρ_i , de todas as espécies carregadas na amostra, conforme descrito pela equação 4:

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2}{ek_B T} \sum \rho z_i^2} \quad \text{Eq. 4}$$

Aqui, e é a carga elementar, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Se, em determinadas condições em que a amostra se encontra, para um determinado valor de raio (r), μ_a for maior que μ_R , as partículas tenderão a agregar assim que sofrerem aproximação suficiente, de maneira prevista pela equação 1; para condições, entretanto, em que μ_R é maior que μ_a , existirá uma barreira de potencial eletrostático que deve ser superada, através do fornecimento de energia cinética ou térmica, para que ocorra agregação; dessa forma, é possível atingir a condição de estabilização eletrostática nessas condições, conforme esquematizado pela figura 3.

A figura 4 é um gráfico onde observa-se que a energia potencial eletrostática é uma função do raio. Essa figura auxilia a análise qualitativa da teoria DLVO para um sistema coloidal composto por partículas esféricas idênticas, com as características descritas anteriormente:

Figura 4. . Energia potencial (U) de interação partícula-partícula

em função da distância (r) de separação entre os centros de massa de duas partículas em um sistema coloidal

A interpretação da figura 4 pode ser feita da seguinte forma: quando duas partículas esféricas e idênticas estão muito próximas (Com raio de separação tendendo a zero), a força de repulsão eletrostática supera as forças atrativas de van der Waals, de maneira que existirá uma energia potencial repulsiva muito grande. Ao se distanciar as partículas, a influência das forças repulsivas torna-se menor que das forças atrativas, até que seja atingido um mínimo local na função, onde as partículas encontram-se agregadas; aumentando-se ainda mais a distância entre os centros de massas das partículas, a contribuição das forças repulsivas volta a crescer mais rapidamente que a das forças atrativas, culminando em um ponto de máximo local, em que as partículas encontram-se estabilizadas pela sua carga; esse ponto de máximo na função pode ser interpretado fisicamente como uma barreira de potencial

que precisa ser vencida (Através de fornecimento de energia cinética ou térmica) caso se deseje desestabilizar o sistema coloidal.

Ao se prosseguir no distanciamento das partículas, as forças atrativas voltam a se tornar dominantes, de maneira que as partículas tendem a não se afastar espontaneamente além desse ponto (Também chamado de mínimo secundário) e novamente agregarem. Essa agregação, entretanto, pode ser revertida com uma agitação suave da suspensão.

Uma terceira possibilidade é chamada estabilização estérica-eletrostática, e combina características das duas técnicas já citadas anteriormente; nesse caso o estabilizante é um composto de cadeia longa que possui carga.

A teoria DLVO foi modificada ao longo de décadas para levar em consideração forças de origem estérica (Como interações entre cadeias carbônicas presentes na superfície das partículas), de interação com o solvente (Hidrofílicas e hidrofóbicas), ácido-base, etc. essa teoria é denominada Teoria DLVO estendida, também conhecida por Teoria x-DLVO.

1.3 Breve história do magnetismo

Os fenômenos relacionados ao magnetismo sempre fascinaram o homem. De fato, o comportamento dos ímãs e aparelhos baseados em suas propriedades encanta desde crianças a cientistas experientes.

Na Grécia, rochas encontradas por um pastor chamado Magnes, originaram o nome Magnetita. Outros relatos contam que o nome decorre do fato da rocha ter sido encontrada numa região da chamada Magnesia.

Demorou algum tempo até que a primeira aplicação tecnológica do magnetismo surgisse: a bússola, equipamento de extrema importância no tempo das grandes navegações.

Gilbert, considerado um dos pioneiros no estudo do magnetismo, escreveu o “De Magnete”, um tratado sobre magnetismo datado de 1600 a.C.. Entre outras coisas, esse tratado dizia que a Terra era um grande magneto.

Graças às contribuições de alguns cientistas, onde pode-se destacar Galileu Galilei, surgiu o método científico e a incorporação da matemática à Ciência por volta de 1600, acompanhados pelo estabelecimento da teoria da Eletricidade, por Coulomb, em 1750, e das observações sobre eletrodinâmica realizadas por Oersted, por volta de 1800. Cientistas como Biot, Savart, Arago e Weber fizeram diversas contribuições, culminando com a introdução do conceito de campo magnético por Ampère.

Já no século XIX, Faraday e Maxwell fizeram grandes contribuições para o campo do eletromagnetismo através de observações experimentais e teóricas, respectivamente.

Mais tarde, Pierre Curie iniciou o estudo das propriedades termodinâmicas das substâncias, segunda a dependência da susceptibilidade com a temperatura. A famosa lei de Curie pôde ser explicada teoricamente por Langevin com modelos clássicos e a estatística de Maxwell-Boltzmann.

O século XX produziu a teoria da mecânica quântica, graças às contribuições de diversos cientistas, como Bohr, Schroendinger, Heisenberg, Dirac, etc. A mecânica quântica possibilitou uma expansão na compreensão do magnetismo. Essa expansão está associada ao desenvolvimento da mecânica estatística e termodinâmica quântica, além da explicação dos momentos magnéticos atômicos e

o estabelecimento da unidade fundamental do momento magnético, o magneton de Bohr, a descrição do spin do elétron, o ferromagnetismo e a origem do campo de Weiss com a famosa interação de troca.

Em 4 anos, Hartree, Fock, Heitler, London, Slater, Van Vleck, e outros, fizeram cálculos atômicos e moleculares, levando a importantes contribuições para a compreensão do mundo quântico.

A compreensão da curva de histerese com o movimento das paredes de domínios, em partes pela contribuição de Barkhausen, não tardou a vir.

Em 1932 Néel lançou a ideia do Antiferromagnetismo que foi confirmada posteriormente por difração de nêutrons e ressonância magnética.

Por volta da metade do século passado, Slater e Stoner explicam a teoria do ferromagnetismo em metais.

Desse ponto em diante, houve um imenso crescimento nas pesquisas e avanços na área do magnetismo, com o desenvolvimento de incontáveis novas tecnologias e aplicações baseadas em materiais magnéticos, onde pode-se destacar os sistemas de geração e conversão energética, aplicações em equipamentos móveis, diversos sistemas de telecomunicações, sensoriamento, tecnologias diagnósticas, automação, tecnologias de separação e tratamento físico-químico de amostras ambientais e processamento de matéria-prima geológica, etc.

Atualmente, de fato, seria muito difícil, senão impossível, enumerar todas as aplicações. Entretanto, muitas novas possibilidades ainda não exploradas são vislumbradas quando estamos lidando com o nanomagnetismo, isto é, o estudo e aplicação de nanomateriais magnéticos. Esse é um campo de estudo que começou com a descoberta da magnetoresistência gigante (*BAIBICH et al., 1988*) e avança

em direção à construção de nanosensores biomagnéticos e dispositivos eletrônicos baseados no spin eletrônico (*BADER, 2006*).

1.4 Propriedades magnéticas

O magnetismo é uma propriedade física dos compostos relacionada intimamente com a sua estrutura eletrônica. Materiais que possuem interação de longo alcance em relação ao ordenamento magnético dos momentos magnéticos atômicos individuais, onde ocorre, em decorrência, o alinhamento espontâneo, pertencem à uma das classes de materiais: ferromagnéticos, ferrimagnéticos ou antiferromagnéticos, que serão descritas a seguir.

No caso dos materiais ferromagnéticos, observa-se um acoplamento paralelo dos momentos magnéticos atômicos individuais, de maneira que o momento magnético resultante é a somatória dos momentos individuais nos materiais antiferromagnéticos, o alinhamento entre os momentos magnéticos individuais ocorre de maneira antiparalela, de maneira que há uma anulação mútua e a resultante é zero; finalmente, nos materiais ferrimagnéticos, o alinhamento entre os momentos magnéticos individuais ocorre de maneira antiparalela, mas, ao contrário dos materiais antiferromagnéticos, a resultante não é nula. Esse último é o caso das ferritas.

Esse alinhamento espontâneo, onde os elétrons desemparelhados acoplam entre si, só se dá abaixo de uma determinada temperatura, específica para cada material, denominada temperatura Curie (T_c). Acima dessa temperatura, os átomos possuem energia suficiente para quebrar a ordem de longo alcance e o material se torna paramagnético.

As diferentes orientações dos spins para os diversos tipos de comportamento magnético são ilustradas pela Figura 5.

As substâncias em que os elétrons desemparelhados não possuem interação de longo alcance e que, portanto, não se acoplam, têm os spins aleatoriamente orientados. No entanto, quando estão sob a influência de um campo magnético externo, seus spins se alinham paralelamente ou antiparalelamente em relação ao campo, sendo chamadas, respectivamente, de substâncias paramagnéticas e diamagnéticas.

Figura 5. Acoplamentos dos momentos magnéticos individuais nas substâncias que assumem comportamento (a.) ferromagnético, (b.) antiferromagnéticos e (c.) ferrimagnético.

As substâncias paramagnéticas são atraídas por um campo magnético e concentram as linhas de força desse campo em seu interior, ao passo que as substâncias diamagnéticas possuem comportamento oposto, sendo repelidas por um campo magnético e dispersando suas linhas de força, conforme visualizado pela Figura 6:

Figura 6. Ilustração do comportamento de materiais (a) diamagnéticos e (b) paramagnéticos em relação a um campo magnético externo

Substâncias ferromagnéticas e ferrimagnéticas apresentam elevado momento magnético devido à existência de elétrons desemparelhados nos orbitais d. Na magnetita, por exemplo, abaixo da T_c (850K), o spin dos átomos de ferro no sítio A são antiparalelos em relação aos spins dos átomos de ferro no sítio B, além de possuírem diferentes magnitudes. Esse fato explica o ferrimagnetismo observado. Os spins dos íons Fe^{2+} e dos íons Fe^{3+} nos sítios B são acoplados ferromagneticamente (são paralelos) por um mecanismo de dupla-troca eletrônica. Desse modo, simultaneamente à transferência de um elétron do Fe^{2+} (orbital $3d^6$) ao átomo de oxigênio vizinho, ocorre a transferência de um elétron com spin paralelo desse átomo de oxigênio para o átomo de Fe^{3+} (orbital $3d^5$) próximo. Essa transferência eletrônica entre M^{2+} e Fe^{3+} pode ocorrer sem que haja repulsão eletrônica, de maneira que os elétrons apresentem propriedades metálicas deslocalizadas. Esse é, efetivamente, o caso das ferritas. A magnetita, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, contém um íon férrico no sítio A e o outro no sítio B, anulando-se os momentos magnéticos um do outro. Assim, o momento da rede é o momento do íon divalente,

no caso da magnetita é o momento do Fe^{II} , que é aproximadamente $3,87\mu_{\text{B}}$. Esse valor calculado difere ligeiramente do valor experimental para diversas ferritas, conforme dados apresentados na Tabela 1; a explicação para essa diferença reside no fato de que amostras de ferritas não possuem completamente a estrutura do espinélio invertido, mas sim uma tendência a assumir essa estrutura. Suas propriedades geralmente dependem do método de preparação, de pequenos desvios de estequiometria, entre outros fatores.

Ferrita	μ_{B} Calculado	μ_{B} Experimental
MnFe_2O_4	4,89	4,5
FeFe_2O_4	3,87	4,1
CoFe_2O_4	2,83	3,9
NiFe_2O_4	1,73	2,3
CuFe_2O_4	1,73	1,3
ZnFe_2O_4	0	0

Tabela 1. Momentos magnéticos de Ferritas

1.5 Ferritas

Uma classe de materiais magnéticos muito explorada na tecnologia (E à qual pertencem as nanopartículas utilizadas nessa tese de doutorado) são as ferritas. Uma ferrita possui em sua composição um metal em estado de oxidação II, um metal em estado de oxidação III e oxigênio, formando a estrutura do espinélio invertido (Figura 7)

Figura 7. Estrutura do espinélio invertido, onde é possível visualizar os sítios tetraédricos (Amarelos) e os sítios octaédricos (Azuis)

De acordo com a sua composição, diferentes aplicações podem ser dadas às ferritas. A tabela 2 mostra a composição e aplicação de algumas ferritas:

Classe	Composição	Comentários
Ferritas cúbicas	MFe_2O_4 $M = (Ni, Co, Fe, Mn, \text{etc})$	Magnetização suave, usadas em transformadores, dispositivos de memória, indutores
Ferritas de terras raras	$M_3Fe_5O_{12}$ $M = (Y, Gd, \text{etc})$	Magnetização suave, capazes de operar em alta frequência (Microondas)
Ferritas Hexagonais	$MFe_{12}O_{19}$ $M = (Ba, Ca, \text{etc})$	Magnetização permanente, ímãs

Tabela 2. Composição e aplicação das ferritas

O momento magnético das ferritas, assim como de outros materiais ou complexos, pode ser determinado através do método da balança de Gouy; nesse caso, uma amostra é pesada na ausência e na presença de campo magnético e a diferença entre os pesos é verificada. Através das equações 5 e 6 é possível calcular a força a que a amostra está submetida quando envolvida por campo magnético (LEE, 1999):

$$F = \Delta m \cdot g \quad \text{Eq. 5}$$

$$F = \frac{1}{2} \cdot (x_1 - x_2) \cdot a \cdot \mu_0 \cdot H^2 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde x_1 é a susceptibilidade magnética, x_2 é a susceptibilidade magnética por volume de ar, a é a seção transversal do tubo e H é o campo magnético. Substituindo 6 em 5 e resolvendo a equação para x_1 :

$$x_1 = x_2 + \left(\frac{2\Delta m \cdot g}{a \cdot \mu_0 \cdot H^2} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Entretanto, é necessário calcular o campo magnético, H , e a seção transversal do tubo utilizado no experimento; para isso é utilizado um padrão que possui susceptibilidade magnética bem conhecida; o composto usado como padrão é o $\text{Hg}[(\text{CoNCS})_4]$ (Tetratiocianocobaltato II de Mercúrio II)

A susceptibilidade magnética molar pode ser calculada pela equação 8:

$$x_M = x_1 \cdot \left(\frac{MM}{D} \right) \quad \text{Eq. 8}$$

Onde MM = massa molar e D = densidade.

A susceptibilidade magnética molar pode então ser utilizada para calcular o momento magnético, em $J.K^{-1}$:

$$\mu^2 = \frac{3kTx_M}{N^0\mu_0} \quad \text{Eq.9}$$

Em que k é a constante de Boltzman e T é a temperatura absoluta. N^0 é o número de Avogadro. Em seguida, é possível converter o momento magnético para Magnetons de Bohr:

$$\frac{\mu(\mu_B) = \sqrt{\frac{3k}{N^0\mu_0}} \cdot \sqrt{T \cdot x_M}}{\mu_B} \quad \text{Eq. 10}$$

Pode-se facilmente calcular, através da equação 12, o momento magnético de spin only (Para primeira série de transição, a contribuição de momento angular orbital pode ser ignorada) e o número de elétrons desemparelhados (Equação 12):

$$\mu_S = \sqrt{4S(S+1)} \cdot \mu_B \quad \text{Eq.11}$$

$$\mu_S = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B \quad \text{Eq.12}$$

Onde S é o número quântico de spin total e n é o número de elétrons desemparelhados.

1.6 Procedimentos de síntese

De maneira geral, os métodos de síntese de nanomateriais magnéticos podem ser classificados em duas categorias: síntese de precursores, como com a maioria dos métodos químicos de síntese, e através do processamento de precursores em estado bulk, como, por exemplo, através de atrito mecânico.

Materiais nanoestruturados podem ser fabricados com sucesso através condensação com gás inerte, de pirólise, cristalização de precursores amorfos, automontagem molecular, procedimentos mecânicos, processos eletrolíticos, e diversas técnicas de síntese em meio líquido. De fato, a literatura é vasta (MORRISH, 1980; FERRÉ *et al.*, 1997; DILLO, 1963; GILBERT, 1955; LANDAU, LIFSHITZ, 1935).

Através da utilização destas técnicas, diversos materiais nanoestruturados têm sido sintetizados, incluindo compostos de ferro metálico, cobalto, níquel, e suas ligas. Alguns dos métodos mais utilizados são:

Condensação com gás inerte

Esse método constitui uma alternativa rápida para a produção de nanomateriais, onde o composto é sintetizado através da condensação de um gás inerte a partir de um vapor supersaturado. Durante a condensação, monômeros são agregadas em clusters por colisões com átomos frios de gás inerte. Este método pode ser usado para preparar nanopartículas de elementos, ligas, compostos, e compósitos.

Microemulsão

A síntese de nanopartículas por utilização da técnica de microemulsão de água-em-óleo foi inicialmente comunicada por Boutonnet *et al.*, que preparou partículas metálicas com cerca de 3-5nm em 1982.

Microemulsões de água em óleo, também conhecidas como micelas reversas, tem sido utilizadas para sintetizar uma variedade de materiais nanoestruturados, (EESLEY, 1983). Micelas reversas são nanogotas de água mantidas em uma fase

orgânica por um agente tensoativo que pode dissolver os sais inorgânicos. Os sais inorgânicos são quimicamente convertidos em nanopartículas e é observada eliminação de água.

Precursor polimérico

A aplicação de um precursor polimérico orgânico para sintetizar óxidos magnéticos em tamanho nanométrico é de grande interesse em virtude de sua simplicidade. Variedades desse método têm sido desenvolvidas principalmente em trabalhos envolvendo cerâmicas. Em geral, estes métodos envolvem a preparação de um precursor utilizando um ácido orgânico em solução aquosa que contém todos os cátions e ânions necessários para o produto desejado. Após a desidratação, o precursor torna-se um gel seco e amorfo. O gel seco sofre calcinação em presença de oxigênio, levando aos nanomateriais de interesse.

Síntese sonoquímica

A síntese sonoquímica de materiais nanoestruturados envolve a irradiação com ultrassom de alta intensidade (Em um reator especial) de um composto volátil organometálico (geralmente uma carbonila de metal de transição) num solvente não aquoso e com alto ponto de ebulição. A cavitação acústica fornece condições extremas de temperatura e pressão (Cerca de 5000K e 1800 atm), levando os compostos organometálicos a reagirem para formar aglomerados de tamanho nanométrico.

Pirólise

Pirólise é uma técnica utilizada para sintetizar pós ultrafinos por aquecimento de uma mistura de vapor reagente e gás inerte com um laser. A decomposição

rápida do vapor reagente, como consequência do aquecimento, produz um vapor saturado do constituinte desejado na forma de átomos, que forma agregados em resposta ao resfriamento devido às colisões com moléculas do gás inerte.

Síntese por co- precipitação

A síntese por co- precipitação envolve a preparação de nanopartículas de óxidos metálicos que adotam a estrutura do espinélio invertido – Ferritas. Nesse método, o material de interesse é preparado através da reação entre dois sais contendo os metais de interesse nos estados de oxidação adequados. A reação ocorre em meio básico e atmosfera inerte, em meio aquoso, sendo o oxigênio previamente removido do meio reacional. As principais vantagens são o controle sobre o tamanho e forma que pode ser obtido mediante ajuste das condições reacionais e as condições brandas utilizadas (Temperatura e pressões ambientes), além da eliminação da etapa de calcinação, presente em muitos outros processos de síntese, levando a uma produção mais barata do material.

1.7 Modificação de MagNPs

As nanopartículas superparamagnéticas recém-sintetizadas possuem pouca afinidade por cátions metálicos, ânions complexos e outras espécies. Adicionalmente, elas possuem a tendência termodinâmica de sofrer uma mudança de fase, passando para maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que também é magnética.

Para contornar essas deficiências e obter um material resistente à oxidação e que apresente grande afinidade por substratos, é possível revestir as nanopartículas com uma camada inerte de sílica e, posteriormente, utilizar reações de hidrólise de silanos para obter nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas.

Essas partículas foram usadas nesta tese para a captura de íons metálicos. Por exemplo, um dos metais mais estudados nessa tese de doutorado foi o mercúrio, em função do enorme interesse ambiental encontrado por trás das análises desse metal em amostras como água e petróleo e das dificuldades técnicas e dos custos das metodologias analíticas convencionais (BLOOM, 2000; GILKESON *et al.*, 2000; CORNS, 1999; GILL, FITZGERALD, 1988; GILL, FITZGERALD, 1987; JAGNER, 1979). A interação entre as nanopartículas superparamagnéticas e íons Hg^{2+} através de ligação covalente pode ser obtida com a funcionalização da superfície das nanopartículas com compostos contendo grupos sulfidril (Tióis), conforme ilustrado pela figura 8:

Figura 8. Interação entre nanopartículas magnéticas funcionalizadas com grupos sulfidril e íons Hg^{2+}

1.8 Domínios magnéticos

Os materiais magnéticos são compostos por domínios magnéticos, separados por regiões denominadas Paredes de Bloch (HADJIPANAYIS, PRINZ, 1991).

Figura 9. Paredes de Bloch separando domínios magnéticos

Caso o material tenha seu tamanho reduzido drasticamente, é possível obter partículas que apresentam apenas um domínio magnético (Monodomínio). O cálculo do diâmetro crítico para que um material apresente monodomínio magnético está representado na equação 13 (GUIMARÃES, BERLIN, HEIDELBERG, 2009):

$$d_{cr} = \frac{72\sqrt{AK_a}}{\mu_0 M_s^2} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde A é a constante de troca, K_a é a constante de anisotropia magnética e M_s é a energia magnetostática.

Onde conclui-se que, para a magnetita, o diâmetro crítico é de 128nm.

Quando uma partícula apresentando monodomínio magnético é submetida a um campo magnético, a partícula girará seu momento magnético, composto pela soma dos momentos magnéticos individuais de cada átomo, de forma uniforme e coerente na direção do campo aplicado. A energia que a partícula adquire, nessas condições, pode ser calculada pela equação 14, segundo o modelo de Stoner-Wohlfarth (STONER, WOHLARTH, 1948):

$$E = (A \int (\nabla^2 m_x) + (\nabla^2 m_y) + (\nabla^2 m_z) dV) + (KaV \sin^2 \theta) + \left(\frac{NM_s^2}{2} \right) + (E_H - HM_s V \cos \varphi)$$

Eq. 14

Um simples exame na equação acima mostra que a energia total é composta pelas contribuições de 4 fatores, melhor descritos nos próximos parágrafos.

Em uma rede cristalina pode-se ter uma forte interação entre os átomos constituintes com momentos magnéticos de spin ou momento orbital. Essa interação é denominada interação de troca e é responsável pelo estabelecimento da ordem magnética nos materiais magnéticos. O primeiro termo da equação 14 refere-se, portanto, à contribuição de troca, onde A é a rigidez de troca, que indica a magnitude da interação de troca em uma rede cristalina. O termo $m_{(x,y,z)}$ é a relação entre a componente Magnetização e a Magnetização de Saturação, nas respectivas coordenadas cartesianas.

A energia de um material ferromagnético depende da direção da magnetização relativa às estruturas dos eixos do material (*HUBERT, SCHAEER, 2009*). É fácil, portanto, imaginar que, dependendo do eixo de magnetização, a amostra possuirá um mínimo e um máximo globais de energia. Esse fenômeno é descrito pela anisotropia uniaxial, e sua contribuição é considerada no segundo termo da equação 14, Onde Ka é a constante de anisotropia uniaxial e θ é o ângulo entre o momento magnético e o eixo de fácil magnetização da partícula com volume V .

A energia magnetostática é originada pelo campo de desmagnetização gerado pela própria amostra (*GUIMARÃES, 2009*), devido aos polos magnéticos não compensados. Essa contribuição está representada no terceiro termo da equação 14, onde N é o fator desmagnetizante ao longo do eixo principal do elipsoide

magnetizado e M_s é a magnetização de saturação do material. A expressão é dividida por dois em função de cada elétron ser contado, em sua dedução, duas vezes, uma para cada átomo vizinho (NOVAES, 2009).

A energia associada a uma partícula magnética exposta a um campo magnético externo, H , é chamada de energia de Zeeman. Esta energia é a causa do alinhamento paralelo da magnetização com o campo externo para minimizar a energia (SKOMSKI, ZHOU, 2006). Para um campo externo uniforme, a energia de Zeeman não depende da forma ou estrutura da partícula (KRONMULLER, FAHNLE, 2003). A contribuição da energia de Zeeman é, portanto, descrita pelo último termo da equação 14, onde θ é o ângulo entre H e M .

1.9 Superparamagnetismo

A posição de equilíbrio do vetor de momento magnético será dada pela minimização da energia magnética livre da partícula sob este campo

Assim, uma partícula diz-se superparamagnética quando submetida a um campo magnético, alinha seu momento magnético de maneira a minimizar a energia; porém, ao se retirar o campo, flutuações térmicas excitam a partícula a estados intermediários de maiores energias entre as posições de energia mínima, tornando a alinhar-se assim que o campo é reposto. Dessa forma, uma partícula em estado superparamagnético não mantém magnetismo residual apreciável quando o campo é retirado; esse princípio é a base para a investigação de superparamagnetismo através da análise de ciclos de histerese.

Figura 10. Energia apresentada por uma partícula superparamagnética quando submetida a um campo magnético

A temperatura crítica para que uma partícula apresente superparamagnetismo pode ser calculada através da equação do tempo de relaxação, introduzido primeiramente por Neel (NEEL, 1949) conforme a equação 15:

$$\tau = \tau_0 e^{\left(\frac{K_a V}{k_B T}\right)} \quad \text{Eq. 15}$$

Em que K_a é a constante de anisotropia magnética, e K_{BT} é a constante de Boltzman.

O tempo de relaxação em alguns sistemas pode ser da ordem de 10^{-9} e 10^{-10} s (CULLITY, 1972).

1.10 Fluidos magnéticos – breve histórico

Coloides preparados através da suspensão de partículas de materiais magnéticos em um líquido carreador são denominados fluidos magnéticos. O fato os fluidos magnéticos aliarem propriedades magnéticas às propriedades características

dos fluidos torna esse tipo de material atraente tecnologicamente. A pesquisa nessa área é de grande relevância dentro da Nanotecnologia.

A preparação desses coloides sempre apresentou um problema principal: a estabilidade. Esse obstáculo, entretanto, foi superado através do desenvolvimento da Ciência dos coloides. Percebeu-se que as partículas suspensas deveriam ser quimicamente estáveis e apresentar um tamanho pequeno, em escala nanométrica, de modo que o movimento Browniano compensasse a tendência termodinâmica de aglomeração.

Há muito tempo se conhecem as propriedades magnéticas de soluções salinas de elementos que possuem elétrons desemparelhados. A resposta a campos magnéticos que essas soluções apresentam, entretanto, é fraca para explorá-las tecnologicamente. Por volta de 1779 surgiram as primeiras tentativas de preparação de um fluido, a partir de coloide, que apresentasse propriedades magnéticas tecnologicamente aplicáveis, através da suspensão de partículas de ferro metálico em diversos solventes. No entanto, conforme comentado anteriormente, a aglomeração e sedimentação do material, após apenas algumas horas, era observada, dificultando a aplicação do material, juntamente com a baixa resistência do ferro metálico à oxidação.

Após um longo período sem avanços nessa área, Bitter, em 1932, dispersou partículas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), com diâmetro de 1 nm, em acetato de etila. Embora o sistema respondesse bem à aplicação de campos magnéticos externos, a suspensão coloidal não era suficientemente estável, em virtude do tamanho das partículas. Seis anos mais tarde, Elmore obteve um colóide mais estável de magnetita (Fe_3O_4) em meio orgânico.

Na década de 60, surgiam as primeiras suspensões estáveis de materiais magnéticos, preparadas a partir da degradação térmica de compostos organometálicos na presença de surfactantes e solventes específicos.

Apesar do progresso na estabilização dos coloides, os cientistas notaram que era necessária a preparação de sistemas que continuassem estáveis por um tempo mais prolongado e que fossem capazes de suportar a ação de campos magnéticos intensos sem que houvesse a precipitação das partículas. Pappell, após uma longa busca, encontrou uma solução mais duradoura através da trituração de cristais de magnetita em moinhos com esferas de aço, dispersando-as em querosene. Esse FM (Fluido magnético) foi utilizado no controle do fluxo de combustíveis na ausência de gravidade, uma importante aplicação na Ciência aeroespacial. À mesma época, Rosensweig e Kaiser desenvolveram um método de elaboração similar, em que a moagem do material inorgânico era realizada na presença de surfactantes e solventes orgânicos, seguida de centrifugação para se eliminar as partículas maiores, obtendo uma distribuição de tamanhos estreita, com partículas medindo cerca de 10nm, dispersas posteriormente em um solvente adequado. Esse FM era bem mais estável.

Em 1973, Khalafala e Reimers propuseram um novo método de produção de nanopartículas magnéticas através de um procedimento químico, que consistia na precipitação simultânea de íons Fe^{II} e Fe^{III} com NH_4OH . Esse novo método revolucionou a preparação dos fluidos magnéticos, não apenas em função de sua versatilidade, mas também por evitar os procedimentos onerosos e demorados que o processo de moagem necessitava.

No início da década de 80, Massart estabilizou um FM eletrostaticamente em meio aquoso. Na mesma década, Cabuil e Massart resolveram o problema de

oxidação das nanopartículas magnéticas promovendo a oxidação das partículas previamente à sua dispersão em meio aquoso, obtendo um fluido magnético estável de partículas constituídas principalmente por maghemita.

Em 1989, Tourinho e colaboradores, a partir de modificações do método convencional, obtiveram FM de alta concentração de ferritas de Cobalto e Manganês.

Na segunda metade da década de 90, Sousa e colaboradores obtiveram novos FMs a base de ferritas de Zinco, Níquel e Cobre, levando a novas possíveis aplicações tecnológicas desses materiais.

Nos últimos anos, diversas técnicas têm sido propostas para a elaboração de fluidos magnéticos, visando principalmente a funcionalização das partículas já durante a síntese e a sua monodispersão em tamanho. Como ferramentas utilizadas nessa área, pode-se citar a Química de Coordenação e a Química Supramolecular. Além disso, surgem anualmente dezenas de novas aplicações e dispositivos nanotecnológicos que empregam as propriedades dos FM como princípio de funcionamento.

1.11 Magnetohidrodinâmica e magnetoeletrouímica

O termo magnetoeletrouímica ainda é novo, e estamos atribuindo ao estudo de fenômenos eletroquímicos mediados através aplicação de campos magnéticos.

As influências de um campo magnético sobre o comportamento elétrico de espécies em solução já fazem parte da literatura científica. Uma breve história dessa área de estudos encontra-se resumida abaixo:

- Michel Faraday, no século XIX, testou a hipótese de indução magnética em fluidos com condutividade, avaliando a velocidade de um rio medindo a fem induzida pela ação do campo magnético da Terra sobre o fluxo de água;
- Maecker (1955), Zhingulev (1960), Amson (1965), Missiato (1998)- discutiram a magnitude de movimentos de cargas elétricas em fluidos sob ação de campos magnéticos;
- Shercliff, em 1970, estudou os movimentos de rotação que a força magnética determina em fluidos condutores submetidos a uma diferença de potencial;

Além disso, alguns pesquisadores estudaram a influência de um campo magnético sobre reações eletroquímicas, como no estudo da eletrodeposição de metais e eletropolimerização de compostos na superfície de eletrodos. (FAHIDY, 1999). Além disso, um campo magnético pode ser induzido por reações eletroquímicas (JUZEIUNAS, 2007). Em geral, os efeitos de um campo magnético associado a um processo eletroquímico em solução podem provocar desdobramento de níveis de energia em espécies radiculares (efeito Zeeman) (CARBÓ-DOMÉNECH, 2010); a orientação diamagnética de moléculas aromáticas; e, finalmente, pode causar convecção na solução eletrolítica (Fenômeno conhecido como Efeito Magnetohidrodinâmico).

Quando se discute a associação de fenômenos elétricos com magnéticos, algo que vem à mente é o Efeito Hall. Esse nome é dado ao fenômeno que ocorre quando um condutor, submetido a uma diferença de potencial, é exposto a um campo magnético. Nesse caso, observa-se o surgimento de uma força sobre o condutor (E sobre as cargas em movimento) que é perpendicular ao fluxo da corrente elétrica e também perpendicular ao campo magnético aplicado, sendo que seu sentido e sua direção podem ser determinados pela “regra da mão direita”. A

força a que o condutor e as cargas em movimento são submetidas é, na realidade, uma a parcela magnética da Força de Lorentz e pode ser descrita pela expressão:

$$F_M = q \cdot v \cdot B \cdot \sin\theta \quad \text{Eq. 16}$$

Onde q é o valor da carga em movimento ($-1,6 \cdot 10^{-6}$ C para um elétron), v é a velocidade do transportador de carga, e B é a indução magnética e θ é o ângulo formado entre a direção da velocidade da carga e a direção do campo magnético. Em virtude dessa força ser diretamente proporcional à indução magnética e à velocidade da carga, o efeito Hall não é pronunciado nos sistemas magnetoeletroquímicos que trabalham com baixos valores de corrente (Calculados pela lei de Biot-Savart) e com sistemas de nanopartículas superparamagnéticas (Onde é possível utilizar um baixo valor de indução magnética). Existe ainda, o efeito Hall quântico, observado em sistemas eletrônicos de duas dimensões sob baixas temperaturas e altos campos magnéticos. Novamente, as condições em que esse fenômeno torna-se pronunciado não se fazem presentes nos trabalhos desenvolvidos nessa tese de doutorado, de maneira que eles não foram considerados nas discussões, já que esse não era o objetivo desse trabalho.

1.12 Técnicas voltamétricas

Um breve apresentação das técnicas voltamétricas está sendo apresentada em virtude de sua especial relevância nesta tese.

Métodos eletroquímicos de voltametria baseiam-se na obtenção de dados, em geral medindo a corrente elétrica em um eletrodo em função do potencial elétrico aplicado a ele.

As técnicas voltamétricas diferenciam-se não pelo equipamento utilizado, mas, em geral, pelas características do sinal elétrico aplicado ao eletrodo e da maneira como sua resposta é registrada.

A Voltametria, em geral, é realizada com um sistema de três eletrodos (Trabalho, auxiliar e referência) e um potenciostato que controla o potencial de modo que a corrente flui quase exclusivamente entre eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar.

Em técnicas de varredura lineares, escolhe-se uma faixa de potenciais para variar, partindo do maior para o menor ou vice-versa. Na voltametria cíclica, o mesmo ocorre sendo possível, entretanto, fazer a varredura de potencial nos dois sentidos (Anódico e catódico) em um único experimento.

Numa experiência típica de voltametria cíclica, a verificação de corrente é iniciada quando a varredura de potencial inicia, no sentido anódico ou catódico. Em um processo reversível, quando o potencial se aproxima do potencial padrão do par redox envolvido, a corrente aumenta rapidamente enquanto que a concentração das espécies eletroativas nas proximidades do eletrodo diminui. Como resultado, um máximo de corrente é obtido, definindo assim um pico voltamétrico. A expressão geral para calcular a corrente de um processo eletroquímico medida por voltametria cíclica, em qualquer valor de potencial; no caso de uma transferência eletrônica reversível, é:

$$i = nFACD^{\frac{1}{2}}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}v^{\frac{1}{2}}\Psi(E-E^0) \quad \text{Eq. 17}$$

Onde n é o número de elétrons envolvido no processo redox, F é a constante de Faraday, A é a área do eletrodo de trabalho, C é a concentração da espécie

submetida ao processo redox, D é o coeficiente difusional da espécie, v é a velocidade de varredura utilizada no experimento e $\Psi(E - E^0')$ representa a diferença entre o potencial aplicado e o potencial de eletrodo formal do par redox (NICHOLSON, SHAIN, 1964). Na varredura inversa, as espécies oxidadas ou reduzidas geradas na etapa anterior permanecem na vizinhança da superfície do eletrodo. Assim, em um processo reversível, o estado de oxidação das espécies pode ser alterado novamente.

A Figura 11 mostra um voltamograma típico de ferroceno em solução MeCN, onde observa-se um pico anódico e um pico catódico, correspondentes a um processo reversível localizado no átomo de ferro ($\text{Fe}^{2+} \leftarrow \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$):

Figura 11. Exemplo de voltamograma cíclico registrado utilizando-se o composto Ferroceno como analito

Em um processo reversível (Figura 11) envolvendo espécies em solução, o valor absoluto da separação entre os potenciais de pico anódico e catódico é de 59mV, a 298K. A média aritmética dos potenciais dos processos anódico e catódico

pode, em princípio, ser igual ao potencial de eletrodo formal do par redox. Sob as condições acima, a corrente de pico é dada pela equação de Randles-Sevcik (*BARD et al, 2008*):

$$i_p = 0,44nFAC\sqrt{\frac{nFvD}{RT}} \quad \text{Eq.18}$$

A corrente de pico é, portanto, diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa e também diretamente proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial.

Um caso interessante, e no qual se baseia parte dessa tese, ocorre quando a espécie eletroativa está confinada à superfície do eletrodo, onde atinge uma concentração de superfície, Γ . Nessas condições, curvas voltamétricas simétricas, em forma de sinos, são observadas. Essas curvas podem ser descritas pela expressão de Bard e Faulkner (*BARD, FAULKNER, 2001*):

$$i = \frac{vA\Gamma_{ox}n^2F^2\left(\frac{b_{ox}}{b_{red}}\right)\exp\left[\frac{nF(E-E^0)}{RT}\right]}{RT\left\{1+\left(\frac{b_{ox}}{b_{red}}\right)\exp\left[\frac{nF(E-E^0)}{RT}\right]\right\}^2}\Gamma \quad \text{Eq. 19}$$

Aqui, b_i (i = oxidação, redução) são iguais $\Gamma \exp(-\Delta G^0_i/RT)$, ΔG^0_i sendo a energia livre padrão para a fixação de superfície. A corrente de pico é dada por:

$$i_p = \frac{n^2F^2vA}{4RT}\Gamma \quad \text{Eq. 20}$$

Nota-se que nesse caso a corrente de pico torna-se proporcional à potência unitária da velocidade de varredura de potencial. Deve-se notar que as equações 21 e 22 são análoga às utilizadas para as espécies em solução sofrendo difusão num espaço restrito, sob a camada fina assim chamada (LAVIRON, 1979).

As expressões para os potenciais de pico catódico e anódico no caso de concentrações pequenas de espécies confinadas à superfície são:

$$E_{pc} = E^0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left[\frac{\alpha F}{RT}\right] \quad \text{Eq. 21}$$

$$E_{pa} = E^0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}\right] \quad \text{Eq. 22}$$

$$\ln K_s = \alpha \ln(1 - \alpha) + (1 - \alpha) \ln \alpha - \ln\left(\frac{RT}{nFv}\right) - \frac{\alpha(1 - \alpha)nF\Delta E_p}{RT}$$

$$\text{Eq. 23}$$

Aqui, α representa o coeficiente de transferência de elétrons, K_s é a constante aparente de transferência de carga. ΔE_p denota o potencial de separação entre os picos do processo redox ($E_{pa} - E_{pc}$).

Uma melhoria instrumental considerável na voltametria ocorreu com o advento de técnicas que são capazes de fazer a discriminação da corrente faradaica e da corrente capacitiva. Essas técnicas são a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada. Neste caso o equipamento realiza as medidas de corrente durante as aplicações de potencial em intervalos de tempo muito pequenos.

Na voltametria de pulso diferencial a programação de potencial é feita aplicando-se um pulso de potencial superposto em uma rampa de potencial

linearmente crescente em instrumentos analógicos ou em uma rampa de potencial em forma de degraus em instrumentos digitais. Cada etapa de aplicação do pulso é definida pela varredura de potencial. O pulso aplicado é de pequena amplitude (10 a 100 mV) e é imposto durante 50 a 60 ms. A corrente é amostrada em dois intervalos de tempo de cerca de 15 ms cada um; o primeiro intervalo imediatamente antes da aplicação do pulso e o segundo próximo do final do pulso. O valor final da corrente é a diferença entre esses dois valores medidos e o instrumento pode então compensar a corrente capacitiva

As técnicas de pulso diferencial (Instrumentos analógicos) e onda quadrada (Instrumentos digitais) possuem uma sensibilidade muito maior em função da corrente capacitiva ser compensada ao registrar-se as diferenças de corrente, sendo capazes de atingir limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹.

A corrente de pico em processos voltamétricos investigados através de voltametria de pulso diferencial pode ser calculada através da equação de Parry e Osteryoung (Equação 24):

$$I_p = \frac{n^2 F^2 A C}{4 R T} \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \Delta E \quad \text{Eq. 24}$$

Onde I_p é a corrente de pico, ΔE é a amplitude de pulso, A é a área do eletrodo, C é a concentração da espécie eletroativa, F o faraday, D o coeficiente de difusão, n o número de elétrons, t é o tempo de duração do pulso, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

1.13 Magnetômetro SQUID

Embora parâmetros como momento paramagnético e número de elétrons desemparelhados de alguns compostos possa ser determinado de maneira simples, com baixo custo operacional através do método da balança de Gouy (Explicado resumidamente no tópico sobre as Ferritas), medidas de comportamento superparamagnético são frequentemente realizadas através de um Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (SQUID).

Um SQUID é, na realidade, o elemento sensor de alguns magnetômetros e constitui o sistema mais sensível para determinações de variações de fluxo magnético.

O princípio de funcionamento de um magnetômetro é o seguinte: a amostra é inserida no equipamento, magnetizada e então sujeita a um deslocamento em relação às bobinas de campo situadas no interior do equipamento. Durante o movimento, a magnetização da amostra é alterada levando a variações no fluxo magnético, que é captado pelas bobinas, dando origem a uma tensão alternada induzida, que é então detectada, amplificada e integrada no tempo.

O fluxo magnético (B) pode ser calculado utilizando-se a Lei de Biot-Savart, para uma direção arbitrária de μ e B no espaço, considerando a corrente elétrica (I):

$$\varphi = B \cdot \frac{\mu}{l} \quad \text{Eq. 25}$$

Para um momento magnético μ , com velocidade (t), a voltagem induzida, U(t), é dada pela Lei de Faraday:

$$U(t) = \frac{d\varphi}{dt} = \nabla\varphi \cdot \frac{dr}{dx} = \nabla \left(B \cdot \frac{\mu}{I} \right) \cdot v(t) = \mu G(r) v(t) \quad \text{Eq. 26}$$

Considerando o deslocamento da amostra na direção z:

$$G(r) = \left(\frac{d}{dz} \right) \left(\frac{B}{I} \right) \quad \text{Eq.27}$$

Onde $G(r)$ é a função sensibilidade, representando a derivada ao longo da direção de movimento da amostra (z) da componente B_{μ} , paralelamente a direção do momento produzido por uma corrente fictícia unitária na bobina detectora. Assim, $G(r)$ é, na verdade, a distribuição espacial de sensibilidade da bobina, ou seja, a dependência da voltagem de saída com a posição da amostra (*TAKEUCHI, 2010*).

No caso de um magnetômetro SQUID, as bobinas de campo são substituídas pelo SQUID, que atua como elemento sensor. O princípio de detecção de um SQUID é fundamentado no Efeito Josephson; o Efeito Josephson pode ser descrito da seguinte maneira: para uma junção entre dois materiais supercondutores, isolados apenas por uma fina camada de isolante (Figura 12), existe uma corrente crítica, denominada I_c , abaixo da qual a barreira de potencial é supercondutora. No estado supercondutor, o circuito apresenta resistência nula, não sendo possível, portanto, detectar tensão em seus terminais, mesmo quando eles encontram-se polarizados por uma corrente elétrica. Para um valor de corrente superior à I_c , a junção transita para o estado normal, passando a detectar uma tensão diferente de zero. Se uma voltagem V é aplicada, a corrente entre as junções oscila com uma frequência de $2eV/(h/2\pi)$; esse fenômeno é conhecido como Efeito Josephson.

Figura 12. Modelo da junção Josephson

Um SQUID, portanto, constitui-se, basicamente, de um anel supercondutor interrompido por duas junções Josephson, apresentando uma configuração de interferômetro. Assim, sua corrente crítica (I_c) é definida em função do fluxo magnético. Em outras palavras, um SQUID pode ser visto como um dispositivo conversor de fluxo magnético em corrente crítica; após a conversão, o equipamento é capaz de detectar a voltagem entre os terminais supercondutores. Essa conversão de fluxo magnético em I_c é extremamente sensível, sendo possível detectar um campo magnético da ordem de 10^{-11} Am^{-1} . (TAKEUCHI, 2010, BIDINOSTI, HARDY, 2000).

1.14 Espectroscopia de fluorescência de raios X

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica analítica baseada na emissão atômica e efeito fotoelétrico. Quando uma fonte de raios X irradia um átomo, um elétron de camada interna (Usualmente camada K, embora em elementos pesados, elétrons de outras camadas também possam ser ejetados) é retirado. As vacâncias geradas dessa forma são ocupadas por elétrons de camadas mais externas, gerando emissão de radiação eletromagnética em comprimento de

onda proporcional à diferença entre os níveis envolvidos nessa transição. A intensidade da emissão também é proporcional à concentração do elemento na amostra.

A técnica de fluorescência de raios X é utilizada em determinações qualitativa, semiquantitativa e quantitativa, permite análises multielementares simultâneas, admite amostras sólidas, pulverizadas, líquidas, na forma de filmes ou gasosas (Sendo necessárias algumas condições especiais nesse último caso), possui caráter não destrutivo, não é sensível, a princípio, à efeitos químicos de ligantes e permite que amostras sejam analisadas com pouquíssima preparação.

Uma desvantagem indiscutível para a técnica está na dificuldade de se analisar elementos leves (Com número atômico menor que 11), em função da maior ocorrência, nesses elementos, do efeito Auger, que compete com o processo de fluorescência.

Nessa tese de doutorado, a técnica foi utilizada para demonstrar a interação entre nanopartículas magnéticas funcionalizadas e cátions metálicos.

Figura 13. Modelo de espectrômetro de fluorescência de raios X

Capítulo 2

Objetivos

Os objetivos principais dessa tese de doutorado são descritos nesse capítulo, com destaque para a investigação das propriedades de transporte que as nanopartículas superparamagnéticas podem exercer sobre diversos compostos em meio aquoso ou orgânico. Outras diretrizes e perspectivas que serão desenvolvidas durante o decorrer da tese também são descritas nesse capítulo.

2.1 Objetivos principais

Um dos objetivos centrais dessa tese de doutorado é a investigação das propriedades inerentes às nanopartículas superparamagnéticas de exercer transporte de espécies químicas, tanto em meio aquoso quanto orgânico, através de interações com a superfície previamente modificada das nanopartículas.

Outro foco do trabalho é o estudo do comportamento das nanopartículas superparamagnéticas sobre um eletrodo, especialmente no que se refere ao comportamento eletroquímico da interface do sistema eletrodo/nanopartículas e sua influência sobre processos eletroquímicos, como por exemplo, o acréscimo ou decréscimo do sinal voltamétrico.

Além disso, são objetivos aplicados:

- Desenvolvimento sistemas miniaturizados de sensoriamento magnetoeletroquímico, especialmente para metais pesados e ânions complexos.
- Aplicação de sistemas miniaturizados baseados nas propriedades de nanopartículas de magnetita modificadas superficialmente no desenvolvimento de uma metodologia analítica para detecção e quantificação de mercúrio em amostras de água e petróleo cru.
- Desenvolver uma metodologia magnética para remoção de metais pesados em amostras de água através da associação de nanopartículas de magnetita a carvão ativo.

- Explorar um método potencialmente eficaz para remoção de hormônios e contaminantes orgânicos em água.
- Melhoria do processo hidrometalúrgico atual, através do desenvolvimento de um sistema que faça uso das propriedades das nanopartículas superparamagnéticas estudadas anteriormente e que permita a recuperação de cobre sem aplicação de solventes orgânicos e com um número reduzido de etapas.
- Desenvolvimento de células magnetoelétricas para diversas aplicações nas áreas de sensoriamento e hidrometalurgia.

Capítulo 3

Parte experimental

A síntese das nanopartículas de magnetita é descrita nesse capítulo. O material foi caracterizado em relação o tamanho por DLS e passou por etapas posteriores de modificação superficial, que foram confirmadas através de espectroscopia vibracional. Experimentos utilizando um magnetômetro SQUID foram conduzidos para verificar o comportamento superparamagnético do material. Também é descrita a associação das nanopartículas com carvão ativo. Por fim, a construção dos microreatores magnetoeletroquímicos é detalhada.

3.1 Reagentes e magnetos

Os reagentes utilizados são todos comerciais de grau analítico sem qualquer purificação adicional, salvo quando especificado. Os solventes usados são de grau espectroscópico e foram utilizados sem qualquer tratamento. A umidade dos solventes foi eliminada mantendo-os em contato com peneiras moleculares adequadamente ativadas durante 48 horas; o oxigênio dissolvido na água utilizada foi removido mediante borbulhamento de Nitrogênio por 20 minutos imediatamente antes do uso.

Os ímãs utilizados foram da marca MagTek, de composição $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, (1 cm, 11 kOe).

3.2 Eletroquímica e espectroscopia de impedância eletroquímica

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30. O eletrólito suporte utilizado foi KNO_3 $1.0 \cdot 10^{-1} \text{mol.L}^{-1}$. A cela magnetoeletroquímica foi construída conforme descrito a seguir. Foi utilizado como referência um eletrodo de Ag/AgCl e foram somados 0.222V em todos os experimentos para conversão do potencial observado no potencial em função do Eletrodo Padrão de Hidrogênio.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas em um sistema de três eletrodos, em solução de KNO_3 $1.0 \cdot 10^{-1} \text{mol.L}^{-1}$ contendo ânions $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT30, utilizando-se o software FRA para medidas de impedância.

3.3 Espectroscopia de fluorescência de raios x

As medidas de fluorescência de raios X foram realizadas em equipamento de energia dispersiva Shimadzu EDX 720, com alvo de Rh, tensão de aceleração variando entre 20 e 50kV, detector de Si(Li) e janela de Be.

3.4 Medidas de DLS (Dynamic Light Scattering)

As medidas para determinar a distribuição média de tamanhos das nanopartículas foram realizadas em equipamento Nanotracs 252 da Microtrac.

3.5 Medidas de magnetismo

As medidas de comportamento superparamagnético foram realizadas em um magnetômetro baseado em dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID) SX600 criogênico, nos laboratórios do Instituto de Física da USP e da UFRJ.

3.6 Imageamento Raman confocal

As imagens Raman foram feitas no microscópio Raman confocal Witec utilizando-se um laser em 785nm.

3.7 Espectroscopia vibracional

Os espectros de infravermelho foram obtidos em pastilha de KBr usando um espectrômetro Shimadzu FTIR-8300. As pastilhas foram preparadas na concentração de 0.5% de analito, utilizando-se uma prensa hidráulica manual acoplada a um sistema de vácuo.

3.8 Análise de área superficial

As medidas de área superficial foram feitas pelo método de adsorção de N₂ a 77K, e um equipamento Quantachrome Instruments, do Laboratório de Química de Materiais e Energia do Instituto de Química.

3.9 Espectroscopia eletrônica

Os espectros eletrônicos foram registrados em um equipamento HP 8453A.

3.10 Sínteses

3.10.1 Síntese das nanopartículas de magnetita

A síntese das nanopartículas magnéticas foi realizada utilizando-se a técnica da co-precipitação. A co-precipitação é um método fácil e conveniente de se sintetizar óxidos de ferro (Fe₃O₄ e γ-Fe₂O₃) a partir de soluções de sais de Fe³⁺ e Fe²⁺ pela adição de base sob atmosfera inerte em temperatura ambiente ou elevada. A equação da reação é apresentada abaixo:

O tamanho, a forma, e a composição das nanopartículas magnéticas depende muito do tipo do ânion que compõe o sal utilizado, da razão molar entre as espécies de ferro (Fe³⁺/Fe²⁺), da temperatura, do pH e da força iônica do meio (*MOUSSA et al., 2004; WILLNER, KATZ, 2006*).

O método utilizado nesse trabalho utiliza cloretos de ferro (II) e (III), com a razão molar 1:2 em meio extremamente básico (pH 14), utilizando hidróxido de sódio, sob agitação mecânica em temperatura ambiente. A reação é bem sensível ao oxigênio necessitando obrigatoriamente de utilização de sistemas fechados sob

atmosfera inerte, caso contrário o Fe^{2+} pode ser oxidado a Fe^{3+} e o produto magnético de interesse não é obtido devido à modificação da proporção molar entre Fe^{2+} e Fe^{3+} . As nanopartículas sintetizadas dessa forma possuem a estrutura cristalina do espinélio invertido; além disso, o método permite, de acordo com Willner (*WILLNER et al., 2006*), controle da forma e tamanho através do controle de temperatura, pH, força iônica e proporção de cátions de ferro. A modificação com silanos para fornecer grupos funcionais na superfície foi realizada posteriormente.

Foram dissolvidos, em 400mL de água ultrapura previamente desaerada através de borbulhamento de nitrogênio, 16,8g de FeCl_2 e 23,3g de FeCl_3 ; a solução foi agitada em um balão de 1000mL de 2 bocas durante 2 minutos sendo adicionada então uma solução de NaOH 5,0 mol.L⁻¹ rapidamente e sob agitação mecânica de 1000 RPM, até que se observa-se uma mudança para coloração preta. Após uma quarenta minutos de agitação em atmosfera inerte, o crescimento das partículas foi interrompido com adição de Hidróxido de tetrametilamônio para formar cargas superficiais sobre o material, sendo as partículas separadas magneticamente e lavadas três vezes com etanol.

A obtenção de de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita com distribuição média de 26nm é observada, conforme dados de DLS, obtidos analisando-se as nanopartículas suspensas em água. Esses dados podem ser vistos no histograma na figura 14:

Figura 14. DLS das nanopartículas de magnetita

Nas medidas de magnetização, obtidas em um magnetômetro equipado com um SQUID como elemento sensor, não foi observada histerese acima de 115 K, correspondente à temperatura de bloqueio. À temperatura ambiente, uma magnetização de saturação de 49 emu / g foi determinada a partir da extrapolação para campos magnéticos elevados. Adicionalmente, é possível verificar que o campo coercivo possui um valor muito pequeno, que na prática tende a zero.

Figura 15. Ciclo de histerese das MagNPs obtido através de um magnetômetro SQUID,

Analisando a figura 15, pode – se notar que as nanopartículas sintetizadas apresentam comportamento superparamagnético, conforme esperado para o tamanho médio das MagNPs. Os valores de magnetização situam-se entre 59 a 60 emu.g⁻¹. Em temperaturas mais baixas, observa-se maiores valores de magnetização de saturação; essa observação pode ser explicada com base no fato de que em temperaturas menores as partículas possuem menor energia, sendo necessário um menor campo magnético para manter os spins alinhados. É importante ressaltar ainda que o comportamento superparamagnético é mantido em temperatura próxima da ambiente, conforme observado pela figura 15, pela ausência de magnetização residual em campo zero.

3.10.2 Recobrimento da superfície das nanopartículas

O material sintetizado deve passar por outra etapa visando o recobrimento da nanopartícula com Sílica para se evitar a oxidação das partículas e principalmente a agregação. O método utilizado para recobrimento das nanopartículas foi baseado no método de Stöber (*STOBER, W., FINK, A., 1968*). Assim, TEOS (tetraetoxisilano) dissolvido em uma mistura de solventes composta por água e etanol, foi adicionado às nanopartículas na proporção molar de 1/10 em relação à magnetita. A reação ocorre em temperatura ambiente, sob agitação branda, em 24 h. Ao término do processo foi obtido um fluido magnético disperso em água, que é prontamente atraído por um ímã. Ao se adicionar etanol ao sistema, ocorre a separação de fase e as nanopartículas são atraídas para o ímã, mas não arrastam consigo o solvente. Esse método mostrou-se eficiente na proteção da magnetita contra a oxidação por longos períodos.

3.10.3 Funcionalização das nanopartículas

Após a síntese das nanopartículas e sua posterior proteção através do recobrimento com sílica, é desejável modificar sua superfície para conferir-lhes afinidade por substratos específicos, como Hg^{2+} , Ag^+ , etc. Essa modificação superficial pode ser realizada através da reação com silanos previamente escolhidos, utilizando água em quantidade catalítica (*PRAMANIK, 2007; BRUCE, SEN, 2005; TOMA et al., 2004*). As nanopartículas foram modificadas de três maneiras diferentes:

a) Funcionalização com grupos Tióis

A silanização com MPTS (Mercaptopropiltrietóxisilano) produz grupos tióis (-SH) na superfície das NPs;

As nanopartículas protegidas com sílica, recém-sintetizadas, foram lavadas cinco vezes com etanol e depois cinco vezes com THF (ambos secos em peneira molecular). Posteriormente, 50 mg de magnetita recoberta com sílica foram adicionados a 5 mL de Etanol absoluto (0.5% de água) e 31 μ L de MPTS (0,2 % mol/v). A água presente no etanol atua na reação de hidrólise do grupo alcóxido presente no silano. Manteve-se o sistema sob agitação 400 RPM durante 5 horas em temperatura ambiente. Ao término do processo, o produto foi lavado cinco vezes com etanol, cinco vezes com água e três vezes com acetona, sendo separado magneticamente e seco sob vácuo.

b) Funcionalização com grupos Amina

A silanização com APTS (Aminopropiltrietóxisilano) produz grupos amina (-NH₂) na superfície das NPs;

As nanopartículas protegidas com sílica, recém-sintetizadas, foram lavadas cinco vezes com etanol e depois cinco vezes com THF (ambos secos em peneira molecular). Posteriormente, 50 mg de magnetita recoberta com sílica foram adicionados a 5 mL de Etanol absoluto (0.5% de água) mais 35 μ L de APTS (0,2 % mol/v). A água presente no etanol atua na reação de hidrólise do grupo alcóxido presente no silano. Manteve-se o sistema sob agitação 400 RPM durante 5 horas em temperatura ambiente. Ao término do processo, o produto foi lavado cinco vezes com etanol, cinco vezes com água e três vezes com acetona, sendo separado magneticamente e seco sob vácuo.

c) Funcionalização com grupos Diamina

A silanização com APTS produz grupos diamina ($-\text{NH}_2$)₂ na superfície das NPs;

As nanopartículas protegidas com sílica, recém-sintetizadas, foram lavadas cinco vezes com etanol e depois cinco vezes com THF (ambos secos em peneira molecular). Posteriormente, 50 mg de magnetita recoberta com sílica foram adicionados a 5 mL de Etanol absoluto (0.5% de água) mais 35 μL de APTS (0,2 % mol/v). A água presente no etanol atua na reação de hidrólise do grupo alcóxido presente no silano. Mantêm-se o sistema sob agitação 400 RPM durante 5 horas em temperatura ambiente. Ao término do processo, o produto foi lavado até cinco vezes com etanol, cinco vezes com água e três vezes com acetona, sendo separado magneticamente e seco sob vácuo.

A confirmação da funcionalização das nanopartículas foi feita através de espectroscopia no infravermelho, utilizando uma amostra de nanopartículas funcionalizadas com aminas, na forma de pastilha contendo 0,5% do material estudado e 99,5% de KBr seco (Figura 16). A presença da banda em aproximadamente 2800 cm^{-1} , referente ao estiramento simétrico C-H (Com Carbono em hibridização sp^3) denota a presença de cadeias carbônicas saturadas acopladas à nanopartícula; essas cadeias são resultantes do processo de modificação superficial com silanos (Confirmado posteriormente por estudos de interação, que serão descritos no próximo capítulo, entre as MagNPs funcionalizadas e cátions e íons complexos de diversos metais em solução).

Figura 16. Espectro de infravermelho das nanopartículas funcionalizadas com tiol

A seguir, foi registrado o espectro Raman referente às nanopartículas modificadas;

Figura 17. Espectro Raman das nanopartículas magnéticas modificadas

A atribuição das bandas observadas foi feita com base em dados encontrados na literatura (SLAVOV *et al.*, 2010; JACINTHO, CORIO, RUBIM, 2007; SOUSA, *et al.*, 2001; SHIH, KOENIG, 1995; SHEBANOVA, LAZOR, 2003) e encontra-se sumarizada na tabela 3, onde é possível confirmar que após o final do processo de recobrimento e modificação, o material ainda é constituído por magnetita. Além disso, o espectro Raman também confirma a modificação superficial das nanopartículas através da banda indicativa em 2923, atribuída ao estiramento simétrico de grupos C-H presentes nas cadeias carbônicas do silanos presentes na superfície da magnetita após o procedimento de modificação superficial.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
364	$\nu(\text{FeO}) E_g$
495	$\nu(\text{FeO}) T_{2g}$
690	$\nu(\text{FeO}) A_1$
1410	<i>Banda indicando conversão de magnetita em maghemita</i>
2923	$\nu_s(-\text{CH})$

Tabela 3. Atribuição das bandas observadas no espectro Raman das nanopartículas modificadas

Nesse ponto, um comentário em relação à banda raman observada em 1410cm⁻¹ torna-se pertinente. Essa banda ainda não encontra-se atribuída na literatura; entretanto sabe-se que ela se faz presente apenas quando o Óxido de Ferro assume a fase denominada Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$) (MATHEW, JUANG, 2007; ARRUEBO *et al.*, 2007; FARIA, SILVA, OLIVEIRA, 1997; KITTEL, 1946), que também é magnética. As nanopartículas magnéticas encontram-se inicialmente na forma de Magnetita; com o passar do tempo e, principalmente quando a cobertura de Sílica não é aplicada durante o processo de síntese, o Oxigênio atmosférico pode

oxidar a Magnetita para Maghemita que também apresenta superparamagnetismo quando na forma nanoparticulada. Entretanto, no presente caso, foram utilizadas nanopartículas recém sintetizadas e recobertas com Sílica. A explicação para a banda observada em 1410cm^{-1} é que o calor gerado pela incidência do laser, ainda que sendo aplicado em baixa potência, é largamente absorvido pelas nanopartículas que atuam como corpo negro nesse caso; esse calor fornece energia suficiente para ativar a reação de oxidação (Magnetita para maghemita) ocorra pontualmente, convertendo Magnetita em Maghemita durante a análise.

3.10.4 Síntese do carvão magnético

Uma massa de 500 mg de nanopartículas de magnetita obtidas através do método de co-precipitação, descrito no capítulo 2, foi misturada com 2000 mg de carvão ativo AC Darco G-60 (Sigma-Aldrich). Em seguida, adicionou-se 150 mL de tolueno P.A. e a suspensão foi levada à agitação sob alta rotação em um equipamento misturador Turrtec TE-102 marca TECNAL, por 15 minutos. Em seguida, o solvente foi separado do material em pó por rotoevaporação e o material obtido foi lavado três vezes com etanol absoluto P.A. e uma vez com acetona P.A., ambos da marca Synth. O material então foi levado à estufa a 115°C por 2h, obtendo-se 2481 mg de nanopartículas superparamagnéticas de magnetita com carvão ativo, denominadas Cmag.

Uma imagem de microscopia eletrônica de varredura foi obtida, revelando a estrutura porosa do material, composto por placas de carvão ativo impregnadas com nanopartículas magnéticas:

Figura 18. Microscopia de Varredura do carvão magnético

A área superficial do material foi medida como 170,4 m²/g, através de BET, em contraste com uma área superficial de 873,1 m²/g que o carvão ativo possuía antes do tratamento com as nanopartículas. Essa redução de área superficial indica que boa parte dos sítios do carvão encontram-se ocupados por MagNPs, conferindo ao material uma intensa resposta a campos magnéticos.

Além disso, foi realizado um tratamento do carvão magnético depositando uma amostra de 500 mg de carvão magnético no fundo de um béquer e cobrindo-se a amostra com HNO₃ concentrado; a mistura foi então aquecida até que o líquido entrasse em ebulição e permaneceu sob aquecimento durante 1 hora, sendo

removida magneticamente após esse tempo e lavada até que a água de lavagem não apresentasse traços de nitrato.

3.11 Construção das celas magnetoeletroquímicas

Duas celas magnetoeletroquímicas foram desenvolvidas para os trabalhos realizados nessa tese de doutorado; a primeira (Cela α) foi planejada para aplicações em sensoriamento e a segunda (Cela β) foi construída através da modificação da Cela α) para aplicações em hidrometalurgia.

O eletrodos utilizados nos experimentos foram construídos através da inserção de um cilindro de Platina e outro de Ouro (Para a Cela α e para a cela β , respectivamente) de 4mm de diâmetro, previamente polidos com Alumina, em uma placa de teflon furada, sendo o contato feito através de pressão sobre fio de cobre.

Cada eletrodo foi encaixado sob pressão em uma cubeta de quartzo, destinada à espectroscopia UV/Vis. Um suporte para ímã de aproximadamente 1cm² foi colado na parte externa da cubetas na altura do eletrodo.

No caso da Cela α , procedeu-se na construção dos outros eletrodos, conforme descrito a seguir:

Dois tubos de vidro de 5mm de diâmetro foram moldados, mediante aplicação de calor, para que suas extremidades ficassem curvas; um pequeno orifício foi feito através de abrasão mecânica, de maneira a se obter capilares de Luggin, destinados à contenção dos eletrodos auxiliar e referência. O capilar contendo o eletrodo auxiliar foi preenchido com solução de eletrólito suporte (KNO₃), na mesma concentração utilizada para os experimentos. O capilar destinado ao eletrodo de referência foi preenchido com solução saturada de KCl e recebeu um fio

de Ag/AgCl . As vedações foram feitas com rolhas de borracha e os eletrodos foram posicionados através de furos justos feitos na tampa da cubeta. Dessa forma foi possível manter os eletrodos encaixados sempre na mesma posição para cada série de experimentos. A figura 19 resume a montagem:

Figura 19. Diagrama da cela magnetoelétrica α utilizada nos experimentos de sensoriamento, onde observa-se (a) Eletrodo de Pt (b) Suporte do ímã (c) Eletrodos auxiliar e referência

A célula magnetoelétrica β utilizada para simular a hidrometalurgia difere da anterior em virtude de sua aplicação distinta. Apesar disso, a construção foi realizada de maneira semelhante, onde aproveitou-se, assim como na cela magnetoelétrica descrita anteriormente, uma cubeta de quartzo como corpo da cela. A principal diferença construtiva encontra-se no eletrodo auxiliar, onde foi utilizado um pequeno bastão de grafite. Tanto o eletrodo de trabalho quanto o eletrodo auxiliar foram conectados a uma fonte externa de corrente regulada. Além

disso, foi adicionado um sistema de agitação ao sistema, através da inserção de uma pequena haste de agitação constituída de teflon.

Na figura 20 é possível ver o modelo da cela magnetoeletroquímica utilizada:

Figura 20. Célula magnetoeletroquímica β utilizada nos trabalhos de nanohidrometalurgia magnética. Observa-se em (a) o eletrodo de trabalho, (b) o eletrodo auxiliar, (c) a haste de agitação, (d) o ímã externo) e (e) a fonte de tensão

Capítulo 4

Sensoriamento magnetoeletroquímico

Esse capítulo descreve os estudos iniciais de interação entre nanopartículas de magnetita funcionalizadas e espécies químicas em solução, além das consequências eletroquímicas do transporte e pré-concentração exercida pelas nanopartículas.

Estudos de revestimento magnético de eletrodo também foram conduzidos para verificar a possibilidade de bloqueio reversível do sistema. Os resultados obtidos foram então aplicados no desenvolvimento de uma metodologia para análise de mercúrio em água e petróleo cru

A sociedade atual depende de dispositivos de sensoriamento das mais variadas espécies. Análises de matrizes ambientais, diagnósticos médicos, sistemas de segurança contra gases tóxicos, análise forense, controle de qualidade de alimentos e bebidas são alguns exemplos. Amostras dessa natureza exigem análises sensíveis o suficiente para determinar contaminantes em quantidades traço; espectroscopia de absorção atômica de vapor frio (CVAAS), análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e espectrometria de massa de plasma acoplado indutivamente (ICP MS) são técnicas espectroscópicas amplamente utilizadas para determinação de cátions metálicos e compostos orgânicos, presentes em amostras de natureza citada anteriormente. Embora sua sensibilidade e limite de detecção sejam altos, essas técnicas representam um custo considerável. Outra desvantagem é que exigem equipamentos volumosos, de difícil miniaturização e, portanto, pouca facilidade para adaptação em sistemas portáteis que possam ser utilizados para análises em campo.

Métodos eletroquímicos, por outro lado, são geralmente mais baratos e portáteis e podem ser utilizados na determinação de compostos orgânicos e inorgânicos com boa sensibilidade. Uma grande variedade de técnicas eletroquímicas é disponível, como por exemplo a voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada e a voltametria de redissolução anódica (ASV).

Entretanto, as técnicas eletroquímicas possuem algumas desvantagens; entre elas, pode-se citar o tempo de análise relativamente alto e agitação mecânica da solução rigorosamente controlada para técnicas como voltametria de redissolução anódica; volumes consideráveis de amostra e solução de eletrólito suporte para voltametria cíclica, etc.

Paralelamente, eletrodos quimicamente modificados são um dos focos da Química moderna, pelas diversas vantagens que apresentam, como: maior resistência ao envenenamento, melhor transferência eletrônica, propriedades eletrocatalíticas, maior sensibilidade analítica, etc.

No Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN), sistemas supramoleculares com base na química de coordenação têm sido utilizados na modificação de eletrodos. Através da aplicação sequencial de camadas de porfirinas supramoleculares catiônicas e aniônicas, é possível fazer a montagem de bicamadas organizadas, formando interfaces para aplicações em dispositivos eletroquímicos. Essa montagem envolve interações eletrostáticas, hidrofóbicas e efeitos estéricos, apresentando seletividade e capacidade de reconhecimento molecular (*WAGNER, ARAKI, 1996*).

A tentativa de miniaturização de eletrodos e utilização de nanopartículas metálicas em sua modificação têm sido relatada pela literatura (*RICO et al., 2009*) como uma alternativa interessante na tentativa de melhorar o sinal eletroquímico em análises e, dessa forma, a sensibilidade e limite de detecção dos métodos eletroquímicos.

A busca por um sistema analítico miniaturizado baseado em eletroquímica e que possuisse um limite de detecção melhor que as técnicas convencionais e que, simultaneamente, contornasse as desvantagens das técnicas de eletroanalíticas motivou o sistema desenvolvido nessa tese de doutorado. A nova metodologia baseia-se na modificação superficial reversível de eletrodos e possui um grande potencial de aplicação na construção de dispositivos portáteis, que utilizam volumes mínimos de amostra e ampliam o sinal eletroquímico do analito.

O fundamento dessa metodologia, citado nessa tese como magnetoeletroquímica, encontra-se na utilização de nanopartículas superparamagnéticas modificadas para reconhecimento molecular, captação, transporte e pré-concentração de espécies sobre um eletrodo. A utilização de nanopartículas superparamagnéticas é justificada em função de suas propriedades; elas podem ser dispersas em água (Ou solventes orgânicos quando funcionalizadas) formando suspensões coloidais estáveis; adicionalmente, respondem intensamente à aplicação de um campo magnético por exibirem monodomínios magnéticos em função de suas dimensões nanométricas (KITTEL, 1946).

Essa metodologia consiste em fazer com que as linhas de força projetadas por um campo magnético atravessem a solução contida no sistema eletroquímico, planejado para maximizar a ação do campo magnético e facilitar a mobilidade das espécies e permitir a realização prática de medidas de natureza eletroquímica.

Figura 21. Metodologia magnetoeletroquímica. Em (A) as nanopartículas transportando espécies de analito encontram-se dispersas em solução e em (B) as nanopartículas são atraídas sobre o eletrodo em resposta ao campo magnético, para serem submetidas à varredura de potencial.

O efeito do campo magnético sobre um processo eletroquímico costuma se pronunciar como uma orientação diamagnética de moléculas aromáticas, separação de níveis de energia em radicais ou convecção de íons (CARBÓ-DOMÉNECH, 2010). Existem publicações recentes que demonstram que a aplicação de um campo

4.2 Estudo da interação das nanopartículas magnéticas com íons metálicos

O foco dessa parte do estudo foi avaliar a possibilidade de desenvolvimento de metodologias analíticas mais sensíveis e seletivas utilizando técnicas magnetoeletroquímicas. Para essa finalidade, estudos de interação foram realizados, visando demonstrar que a coordenação entre as nanopartículas magnéticas modificadas e os analitos estudados é possível, antes de proceder sua disposição compacta sobre a superfície do eletrodo.

Pesou-se 6mg de cada grupo de nanopartículas funcionalizadas recém-sintetizadas, conforme descrito no capítulo 2, denominadas “A” (Funcionalizadas com aminas), “B” (Funcionalizadas com tiol) e “C” (Funcionalizadas com diaminas). Cada uma das amostras de nanopartículas foi analisada através de espectroscopia de fluorescência de raios X (Os resultados são dados em porcentagem de cada elemento constituinte da amostra, calculado pelo equipamento através da integração das áreas sob os picos). A seguir, prepararam-se soluções de concentração $1,0 \times 10^{-5}$ mol.L⁻¹ de Hg²⁺, Ag⁺ e Cu²⁺. Cada amostra de MagNPs foi tratada com 20mL de uma das soluções, sendo a amostra de nanopartículas do grupo “A” tratadas com solução de Ag⁺, as nanopartículas da amostra do grupo “B” tratadas com solução de Hg²⁺ e as nanopartículas da amostra do grupo “C” tratadas com solução de Cu²⁺. O tratamento durou dez minutos, sob agitação mecânica. Após esse tempo, as nanopartículas foram separadas magneticamente das soluções, lavadas 3 vezes com água ultrapura e duas vezes com acetona. As amostras foram então transferidas a um dessecador, onde foram secas por 24 horas sob vácuo.

Posteriormente as nanopartículas foram novamente analisadas no equipamento de fluorescência de raios X sob a mesma metodologia previamente

utilizada. Os resultados são vistos nas figuras 23, 24 e 25 que comparam o espectro de fluorescência de raios X das nanopartículas obtido antes e após o tratamento com as soluções dos metais.

Figura 23. Espectro de fluorescência de raios X das nanopartículas da amostra A tratadas com solução de Ag^+ (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento

Figura 24. Espectro de fluorescência de raios X das nanopartículas da amostra B tratadas com solução de Hg^{2+} (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento

Figura 25. Espectro de fluorescência de raios X das nanopartículas da amostra C tratadas com solução de Cu^{2+} (a) antes do tratamento e (b) após o tratamento

Os resultados das análises, em termos de composição percentual encontram-se sumarizados na tabela 4:

		Fe (%)	Si (%)	S (%)	Hg (%)	Ag (%)	Cu (%)
<i>NP-Si-S-Hg²⁺</i>	Antes	81.251	10.870	7.879	0.000	---	---
	Após	51.199	6.648	7.614	28.038	---	---
<i>NP-Si-NH₂-Ag⁺</i>	Antes	91.970	7.955	---	---	0.026	---
	Após	84.929	7.471	---	---	7.514	---
<i>NP-Si-Et-(NH₂)₂- Cu²⁺</i>	Antes	91.970	7.962	---	---	---	0.035
	Após	87.936	7.513	---	---	---	4.515

Tabela 4. Resultados analíticos do estudo de fluorescência de raios X em MagNPs após tratamento com soluções de cátions metálicos

Conforme evidenciado pelos espectros, as radiações pertinentes ao Mercúrio, Prata e Cobre tem sua intensidade drasticamente aumentada na análise após o

tratamento das nanopartículas com as soluções dos cátions metálicos, sugerindo que as nanopartículas interagem com as espécies em solução, mantendo-se ligadas aos cátions mesmo após passar por sucessivos processos de lavagem. Esse aumento é mais pronunciado no Mercúrio, em virtude de sua massa atômica e de sua elevada afinidade por enxofre, presente na superfície das nanopartículas pertencentes à amostra B, funcionalizadas com tióis. Essa interação possivelmente depende do pH do meio. A natureza dessa interação é caracterizada por ligações covalentes coordenativas onde as espécies apresentam grande afinidade (A reação ocorre entre um ácido mole e uma base mole), o que explica a grande afinidade. Nos casos da Prata e do Cobre, ocorre formação de ligações de coordenação entre o metal e os átomos de Nitrogênio presentes nas amostras; essas interações são mais fracas que as ligações observadas no caso do Mercúrio, explicando assim o observado. Esse fato pode ser evidenciado através de um exame na tabela 3, observando-se que a composição percentual relativa do ferro cai quase 30% após o tratamento da amostra de MagNPs com Hg^{2+} e apenas 7% e 4% para o Ag^+ e o Cu^{2+} , respectivamente. A mesma tendência pode ser observada em relação ao silício.

Outro detalhe a se destacar é a presença de Prata e Cobre nas amostras A e C, respectivamente, mesmo antes do tratamento com as amostras de metais; entretanto, a quantidade extremamente baixa presente deve-se a possíveis contaminações da espátula utilizada na pesagem e dos próprios reagentes utilizados na síntese das nanopartículas. Entretanto, o aumento superior a duas ordens de grandeza no sinal desses elementos quando as nanopartículas foram analisadas após o tratamento denota que uma interação real está ocorrendo.

4.3 Estudo do recobrimento do eletrodo através de imageamento Raman Confocal

O imageamento Raman confocal consistiu na obtenção de uma imagem espectral das nanopartículas sobre um eletrodo de ouro, para verificar a compactação do material utilizando um pequeno magneto posicionado atrás do eletrodo. pesou-se 5mg de nanopartículas do grupo “B” que foram suspensas em 2mL de água através de sonicação. Em seguida, uma gota dessa dispersão foi colocada sobre o eletrodo, aplicando-se campo magnético através de um ímã pequeno. O sistema foi deixado em repouso, abrigado do depósito de poeira através da inserção dentro de uma placa de petri, para evaporação da água.

Seguindo-se o método explicado no parágrafo anterior, foram registrados os espectros Raman. Inicialmente, procedeu-se à obtenção do espectro referente ao teflon, que consta na figura 26:

Figura 26. Espectro Raman do teflon

A atribuição das bandas observadas foi feita com base em dados encontrados na literatura e encontra-se sumarizada na tabela 5 abaixo (CUTLER, HENDRA, RAHALKAR, 1981):

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
297	$t(\text{CF}_2) A_1$
389	$\delta(\text{CF}_2) A_1$
741	$\nu_s(\text{CC}) E_2$
1225	$\nu_{as}(\text{CF}_2) E_2$
1304	$\nu_s(\text{CF}_2) E_2$
1389	$\nu_s(\text{CF}_2) A_1$

Tabela 5. Atribuição das bandas observadas no espectro Raman do teflon

Na etapa seguinte do experimento, uma área de $0,8 \text{ cm}^2$ sobre a interface do eletrodo recoberto com o corpo de teflon foi demarcada e varrida em função da banda em 690 cm^{-1} , referente ao estiramento Fe-O em modo vibracional A_1 presente nas nanopartículas magnéticas em função da composição de seu núcleo de magnetita (Conforme descrito no capítulo 2), mas ausente no teflon.

Os pontos claros na imagem correspondem a regiões onde essa banda apresenta-se mais intensa, ou seja, os locais onde as MagNPs acumularam-se em maior quantidade, enquanto os pontos mais escuros correspondem a uma baixa intensidade de espalhamento Raman de radiação nesse número de onda. Essa região corresponde aos locais onde as nanopartículas magnéticas modificadas não se acumularam em quantidade significativa em função das linhas do campo magnético aplicado não se acumularem em tais locais (em outras palavras a densidade de campo magnético é baixa) em virtude do posicionamento do ímã utilizado.

nanopartículas sobre o eletrodo e é desejável que o máximo possível de linhas de força do campo atravessem o eletrodo perpendicularmente.

4.4 Estudo eletroquímico

As técnicas eletroanalíticas utilizadas foram a voltametria cíclica, a varredura linear (Linear sweep) e, em alguns casos, a voltametria de onda quadrada. Inicialmente os sistemas foram explorados de forma cíclica e em alguns casos, foi realizada varredura linear para evitar o fenômeno conhecido como stripping (Redissolução anódica), provando que o aumento de sinal eletroquímico em função da pré-concentração realizada pelas nanopartículas ligadas ao analito mediante aplicação de campo magnético realmente acontece mesmo desconsiderando-se o acréscimo de corrente em virtude da redissolução anódica [WANG et al., 2009; SHARMA, VYAS, SANGANERIA, 2008].

4.4.1 Bloqueio de eletrodo

Uma possibilidade explorada foi aplicar uma metodologia para ceifar o sinal eletroquímico, ou seja, ao invés de aumentar o sinal de um analito buscou-se diminuí-lo através de um bloqueio momentâneo e reversível do eletrodo. Para realizar esse bloqueio mediante aplicação de campo magnético, foram utilizadas nanopartículas recobertas com sílica sem funcionalização; dessa forma, as nanopartículas não possuem sítios em sua superfície capazes de interagir com analitos e funcionam como uma cobertura não condutora reversível do eletrodo, conforme esquematizado pela figura 28:

Figura 28. Eletrodo com superfície bloqueada através da deposição de MagNPs utilizando-se um ímã posicionado posteriormente ao eletrodo

Inicialmente, empregou-se a técnica de varredura linear para tentar bloquear o sinal eletroquímico de mercúrio. Utilizou-se com solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+} , com velocidade de varredura de 200 mV.s^{-1} . Ambas as ondas voltamétricas referentes ao sinal eletroquímico do mercúrio (Que será discutido mais adiante) sofreram uma redução significativa de corrente (Figura 29), sendo que a onda em torno de $0,13\text{V}$ apresentou efeito mais acentuado, sendo completamente extinta. Esse efeito é esperado quando se utiliza nanopartículas sem funcionalização que encobrem o eletrodo, reduzindo enormemente sua área útil e dificultando a aproximação de espécies em solução.

Figura 29. Linear sweep de solução $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+} . As nanopartículas sem funcionalização encontram-se sobre a superfície do eletrodo em (a) e afastadas do eletrodo em (b) mediante aplicação de campo magnético externo.

Posteriormente, o mesmo procedimento foi aplicado a um sistema clássico, amplamente conhecido e muito comum na literatura; utilizou-se solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hexacianoferrato(II) de Potássio – $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ em água. Esse composto, que possui um comportamento eletroquímico bem conhecido, apresenta um único processo redox reversível com $E_{1/2}$ em torno de 0,35V contra EPH. Os voltamogramas registrados encontram – se na figura 30.

A curva “a” corresponde ao voltamograma registrado quando o eletrodo encontrava – se recoberto magneticamente pelas MagNPs, ou seja, com praticamente toda sua área indisponível para as espécies em solução se aproximarem suficientemente; a curva “b” foi registrada após a remoção das MagNPs da superfície do eletrodo, através do reposicionamento do ímã sobre a parede oposta da cela magnetoeletroquímica.

Figura 30. Voltametria cíclica de solução $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. As nanopartículas sem funcionalização encontram-se sobre a superfície do eletrodo em (a) e afastadas do eletrodo em (b) mediante aplicação de campo magnético externo.

Quando as nanopartículas encontram-se sobre o eletrodo esse processo encontra-se quase que totalmente suprimido, em virtude do eletrodo estar inacessível ao ânion hexacianoferrato(II), conforme observado em 30.a; adicionalmente, o ânion não pode interagir com a superfície de sílica das nanopartículas e portanto não é transportado pelas MagNPs durante a aplicação do campo magnético.

A acentuada redução da corrente elétrica referente aos sinais anódicos (No caso do Mercúrio) e catódico e anódico (No caso do Ferrocianeto) denotam que as nanopartículas, por influência de campo magnético formam um “filme” (Na realidade um aglomerado de múltiplas camadas) sobre o eletrodo que bloqueia sinais de analitos; assim, a técnica pode ser considerada um bloqueio temporário e reversível

do eletrodo. Essa observação abre um leque de possibilidades interessantes; por exemplo, quando o filme de nanopartículas é formado sobre o eletrodo, é provável que seja possível controlar o tamanho dos poros através da aplicação de diferentes valores de campo magnético e, principalmente, da utilização de nanopartículas de tamanho definido (Figura 31):

Figura 31. Modelo de possível filme depositado sobre o eletrodo, formado de nanopartículas magnéticas com poros de tamanho controlado

Se for possível obter um controle fino sobre a distribuição de tamanhos dos poros, talvez seja possível utilizar essa técnica para realizar análises voltamétricas seletivas quando mais de uma espécie encontra-se em solução, obtendo-se dessa maneira um sistema de eliminação de interferentes que não modifica a composição da solução estudada. Essa ideia ainda não foi testada, mas deverá constar em trabalhos futuros.

Além disso, a demonstração de que as MagNPs podem recobrir com eficiência o eletrodo e interferir no sinal eletroquímico, aliada à observação de que as nanopartículas podem interagir com espécies em solução quando sua superfície é funcionalizada, levou à ideia de aplicar o material para realizar transporte e pré-concentração de analitos sobre um eletrodo com a finalidade de ampliar seu sinal eletroquímico.

4.4.2 Saturação das nanopartículas

Inicialmente foi realizado um ensaio com objetivo de determinar o tempo ideal de tratamento das amostras com as nanopartículas modificadas.

Seis amostras retiradas de uma mesma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+} foram tratadas, sob sonicação, por diferentes períodos de tempo com 5mg de nanopartículas conforme descrito anteriormente. As nanopartículas foram separadas magneticamente e analisadas, monitorando-se o pico em torno de 0,2 V.

Figura 32. Variação da corrente em função do tempo de tratamento de uma solução $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+}

Observou-se que a corrente aumenta em função do tempo de tratamento obedecendo a um comportamento exponencial, conforme observado na Figura 28; entretanto, a corrente mantém-se estável após 60 minutos de tratamento, o que

evidencia claramente que esse é o tempo necessário para saturação da superfície das nanopartículas com Hg^{2+} através de sua interação com grupos -SH. Esse tempo foi utilizado como base para os outros experimentos.

4.4.3 Amplificação do sinal eletroquímico

Os resultados anteriores demonstraram que as MagNPs devidamente modificadas podem ligar-se à diversos tipos de analitos e transportá-los até a superfície de um eletrodo. Além disso, demonstrou-se que as MagNPs podem ser direcionadas sobre um eletrodo contido em um sistema analítico especial, de maneira a recobrir completamente sua área, modificando significativamente o resultado do experimento. Para dar prosseguimento aos estudos, passou-se a empregar a cela magnetoeletroquímica α (Cuja construção é detalhada no capítulo 3) em todos experimentos de sensoriamento.

A metodologia aplicada consistiu no tratamento de nanopartículas pertencentes ao grupo “A” com uma solução de concentração de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Nesse caso foi realizada a varredura cíclica entre -0.3 V e 0.8 V, a 100 mV.s^{-1} , utilizando como eletrólito suporte KNO_3 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

O objetivo desse estudo, especificamente, foi demonstrar que a técnica desenvolvida nesse trabalho pode ser utilizada para ampliar o sinal eletroquímico de ânions complexos. É importante destacar que no caso de espécies representadas por ânions complexos, a intensificação do sinal eletroquímico observada não está relacionada necessariamente ao fenômeno de stripping, que é pouco pronunciado para essas espécies, ao contrário do que ocorre para alguns íons metálicos.

Figura 33. Voltamograma cíclico de solução $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. As nanopartículas encontram-se afastadas do eletrodo em (a) e sobre a superfície do eletrodo em (b) mediante aplicação de campo magnético externo

Observou-se um acréscimo considerável de sinal voltamétrico durante a voltametria cíclica, conforme observado na figura 33, em ambos os picos, catódico e anódico. É importante citar que nesse caso, mesmo o pico catódico não é influenciado pelo fenômeno de redissolução anódica, pois o composto continua ligado às MagNPs após sofrer redução, diferente do que ocorre com os metais utilizados nos experimentos anteriores.

A interação entre as nanopartículas e o ânion complexo observada nesse experimento pode ser descrita pelas equações (29) e (30):

Eq.30

O processo voltamétrico observado refere-se à equação 31:

Estudos de velocidade de varredura foram registrados, onde foi observada dependência linear do sinal eletroquímico em relação à raiz quadrada da velocidade de varredura.

A fim de verificar a consistência do método utilizando-se íons metálicos, duas amostras de uma mesma solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Hg^{2+} foram analisadas nas mesmas condições, exceto pelo fato de apenas a amostra B ter sido tratada com nanopartículas modificadas (Que foram adequadamente depositadas sobre a superfície do eletrodo de trabalho através do posicionamento de um ímã externo, conforme descrito anteriormente).

Para o estudo com Hg^{2+} a técnica eletroquímica escolhida para o experimento foi a varredura linear (Também conhecida como linear sweep). A razão dessa escolha reside no fato de que o fenômeno de redissolução anódica é sabidamente bastante acentuado quando se trabalha com o Mercúrio. Como o objetivo desse experimento foi verificar a amplificação de sinal eletroquímico utilizando a técnica desenvolvida nessa tese para soluções que possuam mercúrio como analito, a ideia foi evitar contribuição da redissolução anódica para avaliar o potencial da técnica. A faixa de potencial estudada variou de 0.7 V a -0.1 V, a uma velocidade de varredura de 200 mV.s^{-1} sendo feito, anteriormente a cada ciclo de varredura, condicionamento

por 2 segundos em 1.0V para garantir que todo mercúrio estivesse na forma oxidada.

Observou-se um considerável aumento na corrente de pico anódico, em especial, no pico situado na região de 0.13 V, conforme visto na Figura 29.

Figura 34. Corrente de pico anódico obtida durante a varredura linear (a) Amostra não tratada com nanopartículas (b) Amostra tratada com nanopartículas

Por ser mais intenso que o pico em 0.6 V, o pico em 0.13 V, referente ao processo de redução da equação 32 foi escolhido para se determinar as correntes nas diferentes amostras que foram analisadas posteriormente, garantindo uma maior sensibilidade à técnica.

O pico de redução observado próximo a 0.6V (Figura 34), correspondente à reação demonstrada pela equação 33:

Em seguida, soluções de diversas concentrações de Hg^{2+} foram utilizadas no tratamento das MagNPs, para verificação da linearidade do método. Conforme observado na figura 34 (Inset), a linearidade do método mostrou-se razoável ($R^2 = 0,9787$) na faixa de concentração testada ($2 \times 10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$, $4 \times 10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$, $6 \times 10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$ e $8 \times 10^{-6} \text{mol.L}^{-1}$). Esse fato torna a técnica candidata a análises quantitativas mais sensíveis.

Em seguida, uma solução $1 \times 10^{-9} \text{mol.L}^{-1}$ foi preparada e tratada com nanopartículas magnéticas utilizando a metodologia descrita anteriormente. Quando as nanopartículas encontravam-se na superfície do eletrodo mediante aplicação de campo magnético, foi possível registrar o sinal eletroquímico do Mercúrio, ao contrário do observado na ausência de campo magnético.

Figura 35. Varredura linear de solução $1,0 \times 10^{-9}$ de Hg^{2+} . As nanopartículas encontram-se (a) afastadas do eletrodo e (b) sobre o eletrodo

O resultado desse experimento demonstrou a grande vantagem da utilização dessa metodologia magnetoeletroquímica: o ganho de sensibilidade gerado pela técnica (Visto que em técnicas eletroquímicas convencionais, normalmente chega-se ao limite de detecção em torno de $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$).

A metodologia aplicada ao Mercúrio anteriormente foi repetida utilizando-se agora íons Ag^+ como analito. A única alteração no método foi a utilização de nanopartículas pertencentes à amostra A, ou seja, funcionalizadas com aminas.

A voltametria cíclica foi empregada, varrendo-se a faixa de potencial entre -0,25V e 0,6V iniciando-se do potencial mais alto e condicionando o sistema em 1,0V por 5 segundos antes de iniciar a varredura. Os dados são apresentados na figura 36, referentes ao processo reversível:

Figura 36. Voltametria cíclica de solução $1.0 \cdot 10^{-4}$ de Ag^+ . As nanopartículas encontram-se (a) afastadas do eletrodo e (b) sobre o eletrodo.

A faixa de concentração $2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ foi testada em relação à linearidade da técnica, utilizando-se o sinal eletroquímico correspondente ao pico em torno de 0,35V; o resultado observado demonstrou boa linearidade dentro da faixa trabalhada quando os dados são tratados através de regressão linear ($R^2 = 0,9934$). De fato, os resultados com Ag foram os melhores, em relação à linearidade, entre os três metais testados (Hg, Ag e Cu).

A mesma metodologia aplicada anteriormente ao mercúrio e prata foi aplicada ao Cobre. Foram utilizadas soluções na faixa de concentração de $2 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $4 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $6 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

Observou-se um acréscimo considerável de sinal voltamétrico durante a voltametria cíclica, conforme observado na figura 37. O pico de oxidação observado na figura, que ocorre em torno de 0,05 V mostra uma intensificação de sinal eletroquímico maior que o pico de redução, observado em torno de 0,4 V. Essa maior intensificação pode ser atribuídas, em parte, à contribuição do fenômeno de redissolução anódica; entretanto, a intensificação do sinal eletroquímico referente ao processo de redução do cobre também foi significativa (Nota-se que o sinal sofreu um acréscimo de aproximadamente 100%). Além disso, a faixa de concentração testada apresentou boa linearidade quando os dados foram modelados através de regressão linear ($R^2 = 0,9816$). Essa observação é um bom indicativo da possibilidade de utilização do sistema em análises de cobre, conforme comentado anteriormente para outros metais.

O processo redox referente ao voltamograma, que ocorre no pico anódico é:

Figura 37. Voltametria cíclica de solução $8.0 \cdot 10^{-6}$ de Cu^{2+} . As nanopartículas encontram-se (a) afastadas do eletrodo e (b) sobre o eletrodo

Os dados registrados mostram que a técnica desenvolvida também pode ser aplicada ao Cobre, devido ao aumento acentuado do sinal eletroquímico.

Os dados registrados mostram que a técnica desenvolvida também pode ser aplicada a complexos ou qualquer espécie, com um excelente acréscimo de sinal eletroquímico, aproximadamente de mesma ordem que ocorre nas técnicas que utilizam o fenômeno de redissolução anódica, porém com a vantagem de exigir minúsculos volumes de amostra, baixo tempo de análise em comparação com técnicas convencionais (Como voltametria de redissolução anódica), não necessitar de agitação controlada, além de empregar menor quantidade de energia elétrica.

4.5 Estimativas da intensificação ou bloqueio de sinal eletroquímico

Observou-se um acréscimo considerável de sinal voltamétrico durante os experimentos de voltametria cíclica e varredura linear, conforme descrito anteriormente, em ambos os picos, catódico e anódico e mesmo quando a contribuição do fenômeno de redissolução anódica não estava presente.

Foram realizados diversos experimentos com compostos diferentes, tempos de tratamento e concentrações variadas. Avaliando-se os resultados, propôs-se uma expressão que prevê a magnitude da intensificação do sinal eletroquímico (Aqui denominada como η) através dessa metodologia:

$$\eta = \frac{I_{mag}}{I_0} \quad \text{Eq. 36}$$

$$\eta \propto \frac{k_{mag} \cdot e^t}{C \cdot D \cdot \Delta A} \quad \text{Eq. 37}$$

Onde I_{mag} é a corrente referente ao processo eletroquímico do composto após sua pré-concentração sobre o eletrodo com as nanopartículas; I_0 é a corrente do processo eletroquímico do composto puro em solução; k_{mag} é uma constante específica para cada conjunto de nanopartículas/analito que expressa o grau de interação (Maior para ligações covalentes e menor para ligações fracas de coordenação); t é o tempo de tratamento (Para tempos de tratamento coerentes com o tempo de saturação das nanopartículas); C é a concentração da espécie livre em solução; D é o coeficiente difusional e ΔA é a variação da área útil do eletrodo (Área acessível ao analito, tanto transportado pelas nanopartículas magnéticas, quanto livre).

O denominador presente da equação pode ser explicado da seguinte maneira: compostos com alto coeficiente difusional e em altas concentrações possuem um sinal eletroquímico intenso em função da alta probabilidade de serem encontrados próximos ao eletrodo, na região da dupla camada de Helmholtz. O segundo termo corresponde à variação de área útil do eletrodo, quando ele é recoberto por nanopartículas magnéticas. Nesse caso, a área poderá tornar-se efetivamente menor caso uma grande quantidade de nanopartículas que não carregam as espécies analisadas recobrir a superfície do eletrodo, tornando mais difícil a aproximação do analito até o eletrodo através de processos difusionais. Dessa forma, a corrente será reduzida, conforme previsto por equações eletroquímicas clássicas, como de Parry e Osteryoung, Handles-Sevsick, etc.

Outra possibilidade explorada foi o bloqueio do eletrodo, descrito na literatura em sistemas bifásicos (*WILLNER, KATZ, 2006*), utilizando-se nanopartículas recobertas com sílica sem funcionalização. Conforme descrito anteriormente, quando as nanopartículas encontram-se sobre o eletrodo o sinal eletroquímico é suprimido, devido ao fato do eletrodo estar inacessível às espécies eletroativas.

Nesse caso outra relação foi proposta para expressar a redução do sinal eletroquímico ($u = 1/\eta$):

$$u \propto \frac{C \cdot D \cdot e^{-t} \cdot \Delta A}{k_{mag}} \quad \text{Eq. 38}$$

Observa-se que essa expressão é o inverso daquela utilizada para prever a intensificação do sinal eletroquímico. Um comentário importante é que, quando k_{mag} tende a zero (Por exemplo, no caso de nanopartículas recobertas por sílica

interagindo com compostos orgânicos), o bloqueio será muito mais eficiente, mesmo com uma menor variação de área útil do eletrodo. Em outras palavras, um menor valor de k_{mag} pode compensar uma quantidade pequena de nanopartículas utilizadas para recobrir o eletrodo quando se deseja efetuar o bloqueio do sinal eletroquímico.

4.6 Aplicação da metodologia magnetoeletroquímica na análise de mercúrio em matrizes em água e petróleo cru

Baseado nos resultados descritos anteriormente, um estudo foi realizado visando a possibilidade de utilizar a metodologia desenvolvida para analisar mercúrio em água e em petróleo. A escolha dessas matrizes se deve ao fato de que o mercúrio constitui um sério problema na exploração e processamento do petróleo, sendo que o desenvolvimento de técnicas analíticas e de remoção de mercúrio é visto com enorme interesse pela indústria que atua nesse setor.

Para o estudo, foram preparadas diversas amostras de água e petróleo contendo mercúrio em concentrações variáveis. Nos estudos em meio aquoso, as partículas magnéticas pertencentes ao grupo “B” foram adicionadas diretamente na amostra, sonicadas e removidas magneticamente. No caso dos estudos realizados com petróleo, 0,5 mL do óleo cru contendo mercúrio foi dissolvido em 10mL de hexano e as nanopartículas foram depositadas nessa solução sob agitação em banho ultrassônico, por 30 min. Tanto no caso do petróleo, como no da água, as nanopartículas foram removidas magneticamente após o tratamento, lavadas cinco vezes com água, duas com acetona e uma com hexano (no caso dos estudos realizados em petróleo) sendo secas à vácuo e então levadas até o sistema de análise. A Figura 38 resume o processo:

Figura 38. Etapas da metodologia de tratamento das nanopartículas com petróleo cru contendo mercúrio

O primeiro teste consistiu em analisar amostras de nanopartículas tratadas com amostras de petróleo cru, de duas espécies: uma amostra de petróleo cru insento de íons de mercúrio e outra amostra contaminada com mercúrio.

Os resultados podem ser visualizados no voltamograma da figura 39. A curva a corresponde ao voltamograma registrado com o eletrodo recoberto com as MagNPs que foram tratadas com amostra de petróleo cru insento de mercúrio, onde não foi registrado qualquer sinal eletroquímico; a curva b corresponde ao voltamograma das nanopartículas tratadas com a amostra de petróleo contaminada com mercúrio, onde observa – se um intenso sinal eletroquímico proveniente da redução do metal sobre o eletrodo:

Figura 39. Voltamograma de onda quadrada de uma amostra de nanopartículas tratadas com petróleo cru (a) e tratadas com petróleo contendo íons Hg^{2+} (b)

Observando a figura 39, fica evidente que o sinal eletroquímico só está presente nas amostras tratadas com mercúrio. Esse sinal eletroquímico, conforme descrito anteriormente, é atribuído ao processo:

Resultado idêntico foi observado ao usar a metodologia em meio aquoso. A linearidade do método foi investigada analisando-se mercúrio em diversas amostras de petróleo na faixa de concentração testada ($2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, $4 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, $6 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, $8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$). A modelagem através de regressão linear mostrou-se satisfatória, com $R^2=0.9957$. Esse fato torna a técnica uma potencial candidata a análises quantitativas mais sensíveis, atuando na faixa típica em que o mercúrio é encontrado no petróleo e também em água, já que os resultados foram semelhantes. Os resultados podem ser visualizados nas figuras 40 e 41:

Figura 40. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de água contendo íons Hg^{2+} na faixa de concentração variando entre $2 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8 \cdot 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

Figura 41. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de petróleo cru contendo íons Hg^{2+} na faixa de concentração variando entre $2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e $8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$

De maneira semelhante, foi observada uma relação de primeira ordem do sinal eletroquímico em função da velocidade de varredura, conforme visualizado pelas figuras 42 e 43:

Figura 42. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de água contendo íons Hg^{2+} em concentração de $5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e com velocidades de varredura variando entre 55 mV.s^{-1} (a) e 200 mV.s^{-1} (d)

As mesmas condições utilizadas no estudo da influência da velocidade de varredura empregadas para a água (Figura 42) foram aplicadas na realização do estudo utilizando-se a água como matriz (Figura 43):

Figura 43. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de petróleo cru contendo íons Hg^{2+} em concentração de $5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ e com velocidades de varredura variando entre 55 mV.s^{-1} (a) e 200 mV.s^{-1} (d)

A dependência linear do sinal eletroquímico com a velocidade de varredura aplicada nos experimentos denota que o sistema pode é regido por mecanismos eletroquímicos bem conhecidos para espécies confinadas próximas à superfície do eletrodo, onde aplica-se a equação 20, descrita no capítulo 1.

A fim de estudar o mecanismo do processo eletroquímico, um novo experimento voltamétrico foi realizado; dessa vez, as nanopartículas magnéticas tratadas com amostras contendo mercúrio foram atraídas sobre o eletrodo e procedeu-se o processo de redução, conforme já explicado anteriormente, obtendo-se a curva *a* na figura 44; em seguida as nanopartículas foram removidas do sistema e uma nova varredura eletroquímica foi realizada, dessa vez em sentido catódico; observa-se o resultado registrado na curva *b* do voltamograma da Figura 44.

Figura 44. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de petróleo cru contendo íons Hg^{2+} . A curva (a) foi obtida reduzindo-se o mercúrio ligado as nanopartículas sobre o eletrodo; a curva (b) foi obtida oxidando-se o mercúrio presente no eletrodo, após a retirada das nanopartículas do sistema

Observa-se claramente o processo de oxidação do mercúrio em cerca de 0,35V, o que pode ser explicado da seguinte maneira: os íons Hg^{2+} ligados aos grupos sulfidríla presentes na superfície das nanopartículas magnética sofrem redução e formam uma amálgama com o eletrodo de trabalho, ficando depositados no mesmo; assim, mesmo após retirar as nanopartículas do sistema, é possível observar o sinal de oxidação de mercúrio metálico sobre o eletrodo, fazendo com que o Hg seja novamente transferido a solução. Esse fato também foi observado com alguns outros metais e levou ao interesse de utilização da técnica não apenas em sistemas analíticos, mas também na recuperação de metais presentes em amostras ambientais e em rejeitos industriais, visto que essas espécies estão associadas ao desenvolvimento de uma variedade de patologias em humanos e

animais e levam à necessidade de metodologias de remoção que são, muitas vezes, complicadas e dispendiosas. Dessa maneira, outras aplicações baseadas nessa observação foram experimentadas e serão descritas nos próximos capítulos.

A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X foi aplicada para determinar o pH ótimo de interação entre as nanopartículas magnéticas funcionalizadas e os íons Hg^{2+} . Os resultados indicaram que a eficiência máxima encontra-se em pH neutro, conforme é possível notar claramente na figura 45.

Figura 45. Estudo de otimização de pH utilizando espectroscopia de fluorescência de raios X

O fato do pH ótimo para transporte de íons Hg^{2+} situar-se próximo da neutralidade pode ser explicado em função dos grupos sulfidrilas apresentarem-se 100% protonados em meio ácido, dificultando a interação com mercúrio; por outro lado, em pH alcalino, o mercúrio encontra-se parcialmente precipitado na forma de

Hidróxido de Mercúrio II; o precipitado possui baixa afinidade por grupos sulfidríla, de maneira que a disponibilidade dos íons Hg^{2+} no meio fica acentuadamente reduzida.

Por fim, foi realizado um estudo para verificar se a metodologia continua válida na presença de interferentes. A figura 46 apresenta os voltamogramas obtidos quando a técnica analítica foi repetida em presença de interferentes (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) na concentração de $2 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$:

Figura 46. Voltamogramas de onda quadrada de nanopartículas tratadas com amostras de água contendo íons Hg^{2+} na ausência (a) e na presença (b) de interferentes (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}).

Conforme observado, não há discrepância significativa entre os dois sinais eletroquímicos provenientes da redução dos íons Hg^{2+} nem picos de outros elementos em potenciais próximos, de maneira que a técnica desenvolvida pode ser utilizada na remoção de mercúrio de amostras de água e sua posterior análise mesmo na presença dos interferentes utilizados.

O método desenvolvido e estudado, portanto, mostrou-se eficiente na análise de íons Hg^{2+} na faixa de concentração normalmente presente em amostras ambientais, como reservatórios de petróleo (*SELIN, 2009; HOLMES, JAMES, LEVY, 2009*) mesmo em presença de interferentes, permitindo um sistema analítico rápido, de baixa complexidade e baixo custo e que pode ser adaptado para uma versão portátil. Essas vantagens podem compensar a sensibilidade um pouco menor do que aquela apresentada por técnicas espectroscópicas geralmente utilizadas na análise de mercúrio, como a espectroscopia de absorção atômica por vapor a frio.

Os estudos não estão esgotados. Outros metais e complexos devem ser testados para expandir o potencial da técnica desenvolvida nessa tese de doutorado; estudos estatísticos para determinação de limite de detecção precisam ser realizados com todas as espécies e é necessário verificar se outras espécies químicas, além dos metais pesados, podem atuar como interferentes que tenham potencial de invalidar a técnica.

Capítulo 5

Remediação ambiental Nanomagnética

Métodos de remoção de contaminantes presentes em águas são extremamente importantes para a sociedade atual, visto que esse é um recurso natural importantíssimo para a vida. Esses métodos costumam utilizar em pelo menos uma de suas etapas compostos com grande poder de adsorção. Esse capítulo descreve estudos realizados na área de remediação ambiental, utilizando nanopartículas superparamagnéticas associadas a carvão ativo, para remoção de metais pesados como Hg^{2+} e Pb^{2+} e compostos orgânicos, como ácido ascórbico e β -Estradiol de amostras de água.

Existe um enorme interesse mundial no desenvolvimento de metodologias práticas e pouco onerosas que sejam capazes de remover contaminantes de diversas matrizes ambientais e recursos naturais. Dentre esses recursos, o principal, sem dúvida é a água, em função de sua importância vital para a sobrevivência humana.

Embora o planeta Terra seja composto de aproximadamente 70% de água, 97% dessa massa de água encontra-se na forma de água salgada, o que torna sua utilização, tanto para consumo humano quanto industrial, onerosa além de requerer muita energia para seu tratamento (E a utilização de quantidades grandes de energia frequentemente leva a outros prejuízos ambientais). Além disso, 1,75% da massa total de água que possuímos encontra-se congelada na Antártida e em outras geleiras; 1,24% está acessível apenas após escavações a grandes profundidades. Resta, para consumo direto, apenas 0,007% da água total que nosso planeta possui. Assim, os recursos hídricos e mananciais desempenham um papel importantíssimo no estabelecimento de qualquer sociedade civilizada, seja para consumo humano, indústria, agricultura ou lazer.

O intenso crescimento populacional das últimas décadas é um dos fundamentos para a perspectiva nada agradável que ainda no final do século XXI enfrentaremos sérios problemas para obtenção de água potável, que se tornará um recurso cada vez mais valioso chegando a superar o preço do ouro em alguns séculos.

Tendo em vista os aspectos comentados, é fundamental o desenvolvimento de uma metodologia capaz de remover contaminantes da água. É comum dividir esses contaminantes em dois grandes grupos: os contaminantes inorgânicos,

representados principalmente pelos metais pesados; essas espécies causam diversos malefícios ao organismo, através de diversos mecanismos, como inativação enzimática e indução de mutagênese, estando associados ao desenvolvimento de diversas patologias como câncer, demência, mal de Alzheimer, etc. Como exemplo, pode-se citar os íons Hg^{2+} , Pb^{2+} , etc. O outro grande grupo de contaminantes é o grupo dos contaminantes orgânicos. Aqui, pode-se destacar compostos como os polifenóis, hormônios diversos, etc. Esses compostos, em geral, são carcinogênicos, induzindo a uma maior incidência de tumores entre a população que consome a fonte de água contaminada por essas espécies, além de estarem relacionados a disfunções no sistema endócrino e reprodutivo em humanos.

A tabela 6 traz os valores máximos permitidos (VMP) para alguns contaminantes inorgânicos e orgânicos de água potável, de acordo com a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA):

Contaminante	VMP
Cádmio	5 µg/L
Mercúrio	1 µg/L
Chumbo	10 µg/L
Benzeno	700 µg/L
Xileno	300 µg/L
Atrazina	2 µg/L

Tabela 6. Concentração máxima permitida de alguns contaminantes orgânicos e inorgânicos em água potável, segundo CONAMA

No caso dos contaminantes inorgânicos, as fontes do material indesejado podem ser de origens naturais (Lençóis freáticos e lagos contaminados através do

contato com minerais que possuem metais pesados em sua composição) ou antropogênicas, como descarte inadequado de resíduos industriais em área de mananciais ou na rede de esgoto. Já os contaminantes orgânicos provem, na maioria das vezes, da acumulação desse tipo de composto nos sistemas de abastecimentos urbanos, em virtude da carência de métodos adequados para eliminá-los durante o tratamento do esgoto pelas concessionárias responsáveis, além do descarte indevido por parte de indústrias e estabelecimentos comerciais.

Existem diversas metodologias aplicadas para remediação ambiental; entre elas encontram-se a aplicação de agentes quelantes (Como EDTA, polifosfatos, etc) para remoção dos íons metálicos e materiais adsorventes (Por exemplo quitosana) para retirar compostos orgânicos e inorgânicos. Essas metodologias, entretanto, possuem inconvenientes; alguns complexantes, como os polifosfatos, podem permanecer na água levando ao fenômeno de eutrofização, o que causa prejuízos ecológicos. Alguns complexantes de íons metálicos, por sua vez, necessitam de etapas de extração com solventes orgânicos, além de muitas vezes não serem recuperáveis após o processo.

Com base no cenário exposto, desenvolveu-se nessa etapa do trabalho uma metodologia que faz uso de um material que combina propriedades magnéticas e de adsorção para eliminar ou reduzir a concentração de contaminantes orgânicos e inorgânicos em água.

5.2 Estudo do eletrodo de trabalho magneticamente modificado

Diversos estudos têm sido conduzidos visando explorar eletrodos modificados com uma grande variedade de materiais (*STRASUNSKE, MIKKELSEN, BILLON, 2010; KUBOTA et al., 2009; CALVO, FLEXER, TAGLIAZUCCHI, 2010; RICO,*

OLIVARE-MARIN, Gil, 2009; WILLNER, KATZ, 2004; CAMPBELL, COMPTON, 2010.

No presente estudo, foi utilizado um material chamado de CMag (Carvão magnético) para modificar reversivelmente o eletrodo. A síntese do material foi realizada conforme descrito no capítulo 3.

Admite-se que o material utilizado nessa etapa do estudo difere bastante das nanopartículas modificadas utilizadas no capítulo 4; além de possuir uma maior área superficial, o carvão ativo induz a outra importante diferença: a condutividade do filme compactado sobre a superfície do eletrodo é muito maior quando esse revestimento é feito de um material híbrido (MagNPs + Carvão ativo) do que quando ele é formado exclusivamente por nanopartículas magnéticas. Assim, foi realizado um estudo dos mecanismos eletroquímicos de transferência eletrônica que ocorrem nos eletrodos modificados com carvão magnético assim como suas características de interface.

Primeiro, o voltamograma cíclico de um complexo de comportamento eletroquímico bem conhecido, o íon ferrocianeto, foi obtido resultando na resposta convencional reversível, mostrado na figura 47 (a). Em seguida, usando uma pequena quantidade de nanopartículas superparamagnéticas protegidas com sílica, o eletrodo foi previamente revestido com a ajuda de um ímã em miniatura, e o voltamograma cíclico de íons ferrocianeto foi obtido, conforme visualizado em 47 (b). A ausência de ondas características no voltamograma indicou claramente que as partículas superparamagnéticas protegidas com sílica não sofrem processo eletroquímico na faixa de potencial estudada, além de bloquear por completo o sinal eletroquímico do complexo. Essa observação é coerente com o que já havia sido

observado e discutido no capítulo 3. Finalmente, o mesmo experimento foi repetido, substituindo as nanopartículas superparamagnéticas pelo pó de carvão magnético. A resposta, mostrado na Figura 47 (c):

Figura 47. Voltamogramas cíclicos de $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para eletrodo de ouro nu (a), e após recobrimento com nanopartículas superparamagnéticas (b), ou com recobrimento com carvão magnético (c) (100 mV.s^{-1} , $KNO_3 = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$)

O resultado indicou que o eletrodo de carbono magnético é eletroquimicamente condutor, ao contrário das nanopartículas recobertas com sílica, exibindo um sinal eletroquímico cerca de 40% mais intenso que aquele observado quando utiliza-se o eletrodo de ouro. A explicação reside no fato de que embora o ouro seja melhor condutor, a cobertura de carvão empacotado magneticamente aumenta consideravelmente a área superficial do eletrodo, ainda que a área geométrica seja mantida constante; esse aumento está relacionado com a

rugosidade da superfície obtida após empacotar o carvão sobre o eletrodo, em virtude dos grãos não sofrerem uma superposição perfeita nem possuírem exatamente o mesmo tamanho. Esse acréscimo na área superficial, portanto, compensa a ligeira queda de condutividade na superfície do eletrodo, levando a sinal eletroquímico mais intenso, conforme previsto pela equação de Handless-Sevcik.

Esse resultado motivou a realização de experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica para uma melhor compreensão do sistema. Para esse estudo, utilizou-se a cela magnetoeletroquímica α , em presença de íons ferrocianeto, utilizando o potencial de meia onda desse composto, em modo singlesine, varrendo a faixa de frequências entre 100 MHz e 0,1Hz.

O experimento foi realizado duas vezes, uma para o eletrodo de ouro sem qualquer modificação e outra para o eletrodo modificado com um filme compacto de CMag, fixo através do posicionamento de um magneto externo.

Antes de realizar o experimento, entretanto, foi feito um teste para verificar se a presença de um ímã, em regime estático (Ou seja, sem qualquer movimento em relação ao sistema) poderia levar a mudanças no espectro de impedância eletroquímica. Os testes foram conduzidos em um simulador de sistemas eletroquímicos fornecido com o equipamento e não foi observada qualquer diferença de comportamento.

Os espectros de impedância eletroquímica do eletrodo nu e modificado encontram-se na figura 48:

Figura 48. Diagrama de Nyquist do espectro de impedância para eletrodo de ouro nu e o eletrodo recoberto com carvão magnético, em presença de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, para 10 KHz até 0.5 Hz, a 0.025 V, $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (Inset = circuito equivalente proposto)

Para o espectro obtido empregando-se o eletrodo de ouro nu, o espectro de impedância é essencialmente difusional, exibindo uma resistência de transferência de carga $R_{ct} = 20 \text{ Ohm}$, $R = 20 \text{ Ohm}$, $C_{dl} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ F}$, $W = 3.8 \times 10^{-3}$.

O comportamento observado pode então ser modelado através do circuito equivalente mostrado na figura 47 (Inset), também conhecido como circuito de Handles. No caso do eletrodo recoberto com carbono superparamagnético, observa-se em altas frequências um regime cinético consistente com uma resistência de transferência de carga $R_{ct} = 70 \text{ Ohm}$, $R = 20 \text{ Ohm}$, $C_{dl} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ F}$, $W = 4.4 \times 10^{-3}$. Em baixas frequências, o regime difusional predomina, sendo que o sistema pode ser modelado através do mesmo circuito equivalente, mas com uma

pequena alteração dos valores dos componentes, em especial de R_{ct} e de C_{dl} . Portanto, o eletrodo de carbono magnético tem uma condutividade ligeiramente menor do que o ouro, conforme esperado, refletindo as múltiplas interfaces que envolvem o filme magneticamente montado.

É interessante notar que o experimento comparativo realizado em condições semelhantes com um eletrodo de carbono vítreo levou a uma resistência de transferência de carga de 380 Ohm. Portanto, surpreendentemente, o eletrodo de carbono superparamagnético tem um desempenho melhor que o eletrodo de carbono vítreo tradicional, apresentando características elétricas híbridas dos eletrodos de ouro e carbono vítreo e podendo ser combinado com experimentos de adsorção conforme descrito nos próximos itens. Assim, a confirmação da possibilidade de aplicar o mesmo material para adsorver espécies em solução, transportá-las, exercer pré-concentração e modificar o eletrodo melhorando seu sinal eletroquímico, levou ao interesse em verificar as propriedades adsorventes do material.

5.3 Estudos de adsorção e acompanhamento da remoção de mercúrio

Inicialmente o estudo consistiu em obter isothermas de adsorção para dois tipos de carvão magnético: a amostra de carvão utilizada diretamente após a síntese e a amostra que passou por um tratamento com objetivo de modificar a superfície introduzindo formação de sítios ácidos e bordas superficiais (Descrito no capítulo 3). Em relação à nomenclatura, convencionou-se chamar de “Cmag” as amostras de carvão magnético convencional e de “Hmag” as amostras de carvão magnético com superfície modificada.

As isotermas de adsorção foram obtidas tratando-se amostras de 10mg de cada carvão com soluções de diferentes concentrações de Hg^{2+} sob agitação em 25°C durante 45 minutos. As amostras foram em seguida removidas magneticamente, lavadas e analisadas através de espectroscopia de fluorescência de raios X, monitorando-se o pico em 10 keV, referente à radiação $L\alpha$ do mercúrio

As curvas obtidas são visualizadas na figura 49:

Figura 49. Isotermas de adsorção de Cmag e Hmag para Hg^{2+}

Através da análise das curvas, pode-se concluir que a eficiência de ambas as amostras de carvão magnético é praticamente a mesma em relação à adsorção de íons Hg^{2+} ; portanto, em todos os testes subsequentes, o carvão magnético convencional foi utilizado por dispensar a etapa extra de tratamento com ácido nítrico para obter a modificação superficial.

Outro experimento comparativo, semelhante ao descrito nos parágrafos acima, foi realizado utilizando-se Cmag e soluções em diversas concentrações de Hg^{2+} e Pb^{2+} . O objetivo desse experimento foi verificar qual dentre os dois metais avaliados possui maior afinidade pelo Cmag:

Figura 50. Isotermas de adsorção de Cmag para Hg^{2+} e Pb^{2+}

Conforme evidenciado pela figura 50, a afinidade do Cmag é nitidamente maior por mercúrio do que por chumbo. Essa observação constitui um argumento inicial para a possibilidade de remoção de mercúrio em amostras contendo chumbo como interferente; naturalmente, haverá certa saturação de sítios de adsorção do CMag com Pb^{2+} porém, cineticamente, a adsorção de Hg^{2+} será favorecida. Dessa maneira, esse material torna-se aplicável não apenas na remoção mas também na análise de mercúrio em presença de chumbo como interferente, ainda que possua menos seletividade e eficiência que nanopartículas funcionalizadas com grupos sulfidríla.

Os resultados obtidos previamente e descritos no capítulo 4, em conjunto com os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica descritos nesse capítulo, levaram à ideia de utilizar a metodologia magnetoeletroquímica como método de acompanhamento auxiliar na remoção de mercúrio e outros compostos de interesse ambiental de água. Voltamogramas de onda quadrada das amostras de carvão magnético, previamente tratadas com soluções de diversas concentrações de íons de mercúrio são mostrados na fig. 51.

Figura 51. Voltamogramas de onda quadrada com eletrodo de carbono superparamagnético, na presença do ímã externo, frequência = 30 Hz, amplitude 50 mV, E passo = 5 mV, para íons Hg^{2+} íons na faixa de 2×10^{-6} - 4×10^{-3} mol L⁻¹, KNO_3 0,5 mol L⁻¹

Há um aumento acentuado dos sinais eletroquímicos, devido à alta concentração local de íons Hg^{2+} sobre a porção superficial do eletrodo (Alta concentração ocasionada pelo transporte de Hg^{2+} exercido pelo CMag). Além disso, é observada uma relação de linearidade do sinal eletroquímico com a concentração de mercúrio na faixa estudada, o que torna essa metodologia passível de ser

aplicada na remoção dessa espécie em água e acompanhamento eletroquímico do andamento do processo.

A resposta voltamétrica de íons Pb^{2+} só pôde ser observada na faixa de 10^{-3} mol L^{-1} , conforme mostrado no voltamograma da figura 52. Mesmo neste caso, há um desvio acentuado da linearidade abaixo 2×10^{-3} mol L^{-1} , que indica claramente uma afinidade muito menor para o substrato de carbono magnético, em comparação com os íons de mercúrio; essa observação constitui um segundo argumento para a análise de mercúrio em presença de chumbo utilizando a técnica que estamos desenvolvendo.

Figura 52. Voltamogramas onda quadrada de eletrodo de carbono superparamagnético, com a presença do ímã externo, frequência = 30 Hz, amplitude 50 mV, E passo = 5 mV, para íons Pb^{2+} na faixa de $0,5 - 4 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}

A remoção simultânea de mercúrio e chumbo também foi realizada com sucesso, sendo acompanhada por espectroscopia de fluorescência de raios X. Nesse estudo, foi empregado um grande excesso de carvão magnético em relação

às concentrações de mercúrio e chumbo (500mg de Cmag para 100 ppm de Hg^{2+} e Pb^{2+}):

Figura 53. Remoção simultânea de Hg e Pb (Ambos na concentração de 100 ppm) utilizando-se Cmag

Finalmente, a resposta eletroquímica de uma mistura preparada em meio aquoso de íons Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ cada, foi obtida, para verificar outros possíveis interferentes na remoção e análise de mercúrio empregando o carvão ativo magnético. O resultado é mostrado na figura 54. Como se pode ver na figura, Cobre e Níquel não são interferentes na detecção de Mercúrio e Chumbo. Por outro lado, os últimos dois metais podem ser detectados simultaneamente em $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ já que os seus potenciais eletroquímicos são muito bem separados. No entanto, como esperado, os sinais de Pb^{2+} (Em torno de -0,4V) são consideravelmente menores do que para os íons Hg^{2+} (Em cerca de 0,35V), refletindo uma menor afinidade, como mencionado anteriormente. Os resultados relatados mostram que o carvão ativo magnético pode ser usado para

capturar, transportar, remover e ainda analisar os íons de mercúrio, sem a necessidade de preparações complicadas das amostras.

Figura 54. Voltamogramas de onda quadrada de eletrodo de carbono superparamagnético, na presença de campo magnético externo, frequência = 30 Hz, amplitude 50 mV, E step = 5 mV, para mistura de Hg^{2+} e Pb^{2+} (a) e na presença de Cu^{2+} e Ni^{2+} (b) $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ cada

Em trabalhos futuros será necessário verificar a eficiência do CMag na remoção de metais pesados, especialmente Hg^{2+} e Pb^{2+} em relação a outros adsorventes largamente utilizados em processos de remoção de metais pesados em águas atualmente. Entretanto, o baixo custo do CMag aliado à possibilidade de regenerar eletroliticamente o material, reduzindo os metais adsorvidos pelo material sobre um eletrodo (Método que será descrito no próximo capítulo dessa tese), permitem que o CMag possua diversos ciclos de utilização, tornando-o, provavelmente, competitivo com outras estratégias.

5.4 Estudo da viabilidade de aplicação de carvão magnético na remoção de compostos orgânicos

Muitos contaminantes presentes em mananciais e amostras de água de interesse ambiental não pertencem ao grupo dos metais pesados, mas ao grupo dos compostos orgânicos. Para verificar a possibilidade de aplicação do carvão magnético em procedimentos de remediação ambiental para esses compostos, um experimento foi realizado objetivando testar a adsorção de ácido ascórbico de duas soluções aquosas idênticas, em pH neutro, utilizando-se 8 mg de 2 amostras diferentes de carvão magnético de carvão para (Cmag e Hmag).

Nesse procedimento, soluções de concentração variando entre $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ até $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ foram tratadas com 8 mg de amostras de cada tipo de carvão separadamente. Após o tratamento, a quantidade de ácido ascórbico remanescente em solução foi monitorada por espectroscopia eletrônica, em virtude da simplicidade do método e velocidade de aquisição dos dados. Essas características foram consideradas de suma importância, pois seria necessário posteriormente realizar um estudo cinético de adsorção do ácido ascórbico e para tal estudo é necessário utilizar uma técnica analítica que permita realizar análises rapidamente. Para o monitoramento, utilizou-se a banda do ácido ascórbico em 263nm, atribuída à transições $\pi-\pi^*$ que ocorrem no anel pentagonal que compõe a molécula de ácido ascórbico. Os resultados dessa primeira análise podem ser visualizados na Figura 55, onde constam as isotermas de adsorção (Em 25 C^0) para os dois tipos de carvão utilizados (Cmag e Hmag).

Figura 55. Isotermas de adsorção de ácido ascórbico em água utilizando Cmag e Hmag

Visando-se obter a máxima eficiência, foi escolhida a amostra Hmag para o estudo seguinte, que consistiu em monitorar o tempo em que a concentração de ácido ascórbico de uma solução aquosa ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) cai a níveis tão baixos quanto é possível sua detecção através de espectroscopia eletrônica. É possível visualizar, na Figura 56, que após cerca de 500 segundos, o carvão ativo remove praticamente todo o ácido ascórbico presente inicialmente na solução:

Figura 56. Estudo da variação de concentração de ácido ascórbico em solução aquosa em função do tempo de tratamento com Cmag

Além disso, a metodologia de análise mostrou uma dependência linear entre a banda monitorada na região do ultravioleta (Em 263nm) com a concentração do ácido ascórbico (Figura 57); através desse fato, pode-se concluir que as investigações foram realizadas de maneira efetiva ao se utilizar a espectroscopia eletrônica como instrumentação analítica.

Figura 57. Dependência entre a absorbância em 263nm e a concentração de ácido ascórbico

Dessa forma, provou-se que o carvão magnético pode ser utilizado em operações de remediação ambiental como a remoção de contaminantes orgânicos da água, de maneira rápida e sem a necessidade de etapas de filtração ou extração com solventes orgânicos, das quais depende grande parte dos métodos atuais. A ausência de aplicação de solventes em quaisquer processos industriais é uma

característica muito valorizada atualmente para qualquer processo, devido aos recentes aumentos na preocupação com o meio ambiente.

5.4.1 Estudo da aplicação de carvão magnético na remoção e análise de β -Estradiol em água

Outra possibilidade explorada foi aplicação de Hmag na remoção de β -estradiol em água.

O β -estradiol é um hormônio presente em águas de abastecimento urbano e pode estar associado a diversos malefícios, conforme comentado anteriormente. A escassez de métodos de tratamento de água eficientes na remoção de hormônios faz com que esse composto represente um problema ambiental de interesse científico.

A metodologia proposta é a utilização do carvão magnético para remover por adsorção, via interações π , o composto de água e aplicar as propriedades magnéticas do material para levar a sua separação da amostra e, caso deseje-se, proceder ao acompanhamento da remoção no sistema analítico eletroquímico, conforme já explicado anteriormente.

Para verificação da eficiência de remoção do β -estradiol após o tratamento das soluções utilizando-se HMag, foi utilizada espectroscopia eletrônica. Nesse caso, aproveitou-se a banda de absorção apresentada pelo composto na região do ultravioleta (Em torno de 270nm). Essa banda, bastante intensa, é visualizada na figura 58 e pode ser atribuída, da mesma forma que no caso do ácido ascórbico, a transições $\pi-\pi^*$ (Figura 58).

Figura 58. Espectro UV-Vis de β -estradiol

Inicialmente, testou-se o pH de máxima eficiência para realizar a adsorção do β -estradiol utilizando-se o HMag; para esse experimento, 500mL de uma solução aquosa $1,0 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ de β -estradiol foram preparados. A solução foi fracionada em porções de 50mL onde cada uma teve seu pH ajustado. O ajuste de pH foi realizado entre os valores de 2 e 14. Cada amostra foi então tratada com 8mg de HMag, sob agitação, por 10 minutos. Após o tratamento, o carvão foi removido magneticamente. Procedeu-se então a análise do sobrenadante para verificar a quantidade remanescente do hormônio na água. A análise foi realizada, através de espectroscopia eletrônica, acompanhando a banda de absorção em torno de 270nm, conforme comentado anteriormente.

Figura 59. Estudo da eficiência do processo de adsorção de β -Estradiol em função do pH da solução

Os resultados, exibidos na figura 59, mostraram que o pH onde o processo de adsorção possui maior eficiência encontra-se em torno de 6.0, possivelmente em função da protonação do hormônio ser total nesse valor de pH ($pK_a = 10,71$). Assim, esse foi o valor de pH utilizado nos ensaios posteriores.

O estudo seguinte consistiu em um estudo cinético de adsorção. Esse estudo foi realizado monitorando-se a banda em aproximadamente 270nm em função do tempo de tratamento com HMag. Uma parcela de 50mL da solução de β -estradiol em água ($1,0 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$) preparada no estudo anterior teve seu pH ajustado para 6.0; a amostra foi tratada com 8mg de HMag; periodicamente, alíquotas da solução foram removidas e analisadas. Os resultados encontram-se na Figura 59, onde pode visualizar claramente que praticamente todo β -estradiol (Dentro do limite de detecção através de espectroscopia eletrônica) é removido da solução após aproximadamente 300 segundos. A curva cinética de adsorção possui, com

comportamento hiperbólico, semelhante ao exibido pelo ácido ascórbico. Portanto, o material sintetizado possui uma grande eficiência na remoção do hormônio em soluções aquosas e constitui assim uma alternativa para a remediação ambiental e tratamento de água para consumo humano. O estudo cinético é visualizado na Figura 60.

Figura 60. Estudo da variação na concentração de β -Estradiol com o tempo de tratamento com Hmag através do monitoramento do espectro eletrônico da solução sobrenadante

Após a determinação das condições ótimas de análise, a linearidade do método foi verificada tratando-se soluções de concentrações variadas de β -Estradiol com 8mg de HMag. Esse estudo é importante para verificar se as análises utilizadas para estudar o fenômeno de adsorção são de fato um bom indicativo da

concentração remanescente do hormônio em água após o tratamento com carvão magnético.

Figura 61. Curva de adsorção do HMag para o β -Estradiol em concentrações variando de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ - $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

O gráfico obtido plotando-se a quantidade remanescente do hormônio nas várias soluções após tratamento por 400 segundos em pH 6.0 com 8mg de HMag encontra-se na Figura 61. Através de regressão linear, encontrou-se $R^2 = 0,9968$. Esse resultado mostra que a massa restante na solução após tratamento com HMag possui uma dependência linear com a concentração inicial do hormônio, desde que as condições de tratamento sejam mantidas idênticas. Essa observação normalmente é um bom fundamento para sugerir elevada afinidade entre o material em solução e o adsorvente utilizado em sua remoção.

Um estudo eletroquímico preliminar, baseado em um trabalho publicado na literatura (SALCI, BIRYOL, 2002), foi realizado com β -estradiol. Esse experimento

revelou a possibilidade de detecção eletroquímica desse composto, através do pico voltamétrico em torno de 1,22V, conforme voltamograma apresentado pela figura 62:

Figura 62. Voltamograma de onda quadrada de β -estradiol frequência = 30 Hz, amplitude 25 mV, E step = 10 mV, em meio aquoso em presença de H_2SO_4 0,05mol .L⁻¹

A importância da viabilidade de análise eletroquímica do hormônio adsorvido em HMag está na possibilidade de acompanhamento da remoção desse composto da água em sistemas de tratamento. Um estudo mais aprofundado da metodologia eletroquímica de análise, entretanto, deve ser realizado em estudos futuros, assim como a comparação com outros métodos de remoção de β -estradiol em água.

Embora existam técnicas mais sensíveis que a eletroquímica para determinação da concentração de β -estradiol em água, além do tratamento proporcionar sua remoção e o procedimento traz as vantagens da facilidade de operação, baixo custo e portabilidade.

Capítulo 6

Nanohidrometalurgia Magnética

Processos hidrometalúrgicos são responsáveis pela produção de 20% do cobre na atualidade. Esses processos são dispendiosos, demorados e envolvem uso de solventes orgânicos. Esse capítulo descreve um novo método, denominado nanohidrometalurgia magnética, que utiliza nanopartículas de magnetita funcionalizadas para transportar íons Cu^{2+} para um eletrodo contido em um sistema magnetoeletróquímico especialmente construído para essa finalidade. Observações das condições de transporte e eficiência geral do processo e presença de interferentes foram realizadas e serão descritas

Nas últimas duas décadas, a produção mundial de metais estratégicos como cobre têm se afastado dos processos pirometalúrgicos, em parte por causa do esgotamento de minérios ricos e preocupações do aquecimento global. Novas iniciativas foram dirigidas pela legislação para as tecnologias verdes como os processos hidrometalúrgicos. Atualmente, mais de 20% da produção mundial total de cobre é obtida através da rota de extração com solvente (ROTUSKA, CHMIELEWSKI, 2008). O processo, denominado hidrometalurgia, envolve a lixiviação dos íons metálicos a partir dos minérios após o seu tratamento com ácidos, álcalis ou microorganismos, seguido por sua complexação seletiva com um reagente orgânico, e por uma sequência de passos de extração utilizando solventes orgânicos (GOUVEA, MORAIS, 2010; HABASHI, 2009; VEIT *et al.*, 2006; ARMSTRONG *et al.*, 1997). Um exemplo típico de complexante utilizado são as hidroximas:

Figura 63. Interação entre íon Cu^{2+} e ligante pertencente à classe das oximas, normalmente utilizado em hidrometalurgia do cobre

Quando a solução resultante do tratamento do minério com ácidos é agitada com o complexante adequado, obtém-se um precipitado. Esse precipitado é então transferido ou extraído para uma fase orgânica. Através do processo de extração, o metal desejado é concentrado na fase orgânica, e dessa forma purificado, através de vários ciclos. Depois o íon metálico é dissociado do complexante, geralmente

pela adição de ácidos e separado por extração aquosa. Finalmente, após ajustes de condições e concentração, se faz a eletrólise para a deposição do metal.

O processo global está descrito pelas equações 40 a 42, onde L designa o ligante mostrado na Figura 63.

Embora os solventes orgânicos e agentes complexantes possam ser em certa medida reciclados, o processo de hidrometalurgia envolve um grande número de etapas, e requer manipulação frequente de produtos químicos potencialmente tóxicos. Por outro lado, a eletrodeposição convencional dos metais dura um tempo razoável e é um processo que consome energia. Além da indústria de minérios metálicos, a hidrometalurgia também tem sido utilizada para a recuperação do cobre a partir de resíduos elétricos / eletrônicos, incluindo as placas de circuitos impressos (*DUTRA, ROCHA, POMBO, 2008; LEMOS, SOBRAL, DUTRA, 2006; PANDA, DAS, 2001; FORNARI, ABBRUZZESE, 1999; DUDEK, FEDKIW, 1999*). Considerando a crescente demanda mundial de cobre, ultrapassando U \$ 100 bilhões no mercado global, qualquer melhoria no processo de produção torna-se relevante, especialmente na direção de tecnologias verdes e de sustentabilidade.

Em virtude dos resultados observados em etapas anteriores dessa pesquisa (Descritos nos capítulos 3 e 4), como a eficiência da pré-concentração de íons metálicos e a possibilidade de reduzi-los sobre um eletrodo recuperando o agente transportador, chegamos à conclusão de que é possível melhorar o processo

hidrometalúrgico através da substituição de agentes complexantes convencionais por MagNPs com superfície modificada contendo grupos funcionais, tornando o processo mais elaborado e trazendo diversas vantagens descritas a seguir:

- O agente complexante ser baseado em nanopartículas superparamagnéticas estabilizadas com camada de óxido e funcionalizadas. Eles são excepcionais transportadores magnéticos que exibem uma resposta de magnetização muito grande como uma consequência da predominância de domínios magnéticos individuais, além de possuírem uma área superficial muito grande para interagir com as espécies químicas em solução (*LATHAM, WILLIAMS, 2008; WILLNER, KATZ, BARON, 2005; WILLNER, KATZ, HIRSCH, 2000*), tendo grande afinidade por metais, particularmente íons cobre(II), devido a natureza quelante de sua superfície modificada.
- Utilizar apenas meio aquoso em todas as etapas do processo de recuperação e extração do cobre. Essas etapas envolvem a complexação, deposição e posterior concentração, transporte magnético para a superfície do eletrodo, seguida de etapa de redução eletrolítica de cobre metálico e regeneração das nanopartículas superparamagnéticas.

Na figura 64 está representada um modelo de interação para o complexo formado, onde observa-se a coordenação de íons Cu(II) com nanopartículas superparamagnéticas de magnetita do grupo “C” (Ou seja, funcionalizadas com diaminas), cuja síntese é detalhada no capítulo 3:

Figura 64. Modelo de interação entre as nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas com diaminas e íons Cu^{2+}

Para melhor discernimento da tecnologia de hidrometalurgia atual e da tecnologia proposta nessa tese de doutorado (Chamada de nanohidrometalurgia magnética), a figura 65 resume as diferenças entre os dois processos:

Figura 65. Comparação entre o processo de hidrometalurgia convencional e o novo processo proposto nesse trabalho

6.2 Verificação da eficiência de concentração e remoção de cobre

A eficiência de concentração/remoção do cobre foi verificada por fluorescência de raios X. O espectro de uma solução contendo $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de íons Cu^{2+} é mostrado na Figura 66 (a), onde é possível observar um pico intenso (De aproximadamente 0,062 nA) em aproximadamente 8,1 keV, proveniente da radiação $k\alpha$ do cobre. Esse mesmo procedimento analítico foi aplicado na solução resultante após o ajuste do pH da solução, concentração/deposição do cobre em nanopartículas superparamagnéticas e remoção aplicando-se um campo magnético. Nota-se (Curva b) a ausência de qualquer sinal característico do cobre:

Figura 66. Espectros de fluorescência de raios X de solução contendo íons Cu^{2+} antes do tratamento com nanopartículas superparamagnéticas (a) e após o tratamento (b)

A ausência do sinal do cobre na curva referente à solução após o tratamento com MagNPs é um indicativo de que o tratamento efetuado removeu todo o cobre da solução dentro do erro experimental, tornando-o disponível para ser eletrolisado

após transporte/concentração magnética das nanopartículas/cobre para a superfície do eletrodo.

O cobre removido da solução utilizando a metodologia comentada anteriormente precisa passar por uma etapa de redução eletrolítica para que possa ser recuperado em alto grau de pureza na forma metálica. Após essa etapa de recuperação eletrolítica, o metal pode ser diretamente reprocessado para a confecção de fios e outros produtos, utilizando técnicas de moldagem e metalurgia convencionais.

Um primeiro estudo da viabilidade de deposição eletrolítica do cobre sobre um eletrodo de placa de cobre (outros metais como ouro, ou mesmo grafite, podem ser utilizados) foi realizado utilizando-se a cela magnetoeletroquímica β (Cuja construção foi descrita no capítulo 3). Um ensaio típico foi realizado partindo-se de 20 mL de uma solução $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cu^{2+} após ajuste de pH, adição de 5 mg de nanopartículas magnéticas funcionalizadas e concentração/transporte para a superfície do cátodo, mediante aplicação de campo magnético.

As propriedades eletroquímicas desse sistema foram verificadas por voltametria de onda quadrada. As condições utilizadas foram: Frequência = 20Hz, amplitude = 50mV, $E_{\text{step}} = 5\text{mV}$, com varredura de potencial no sentido catódico.

Na figura 67 pode-se observar um pico em torno de 0,3V atribuído a redução de cobre (II) a cobre metálico, que se deposita sobre o eletrodo (Figura 67, curva a). A deposição de cobre metálico foi confirmada varrendo-se os potenciais na direção oposta (Anódica), após remoção das nanopartículas da superfície do eletrodo posicionando-se o ímã na parede da cela oposta à que o cátodo se encontra. Assim, foi registrado um pico voltamétrico em aproximadamente 0,5V (b) atribuído à oxidação do cobre metálico, que se encontrava depositado sobre o eletrodo, a

cobre(II). Dessa forma, foi demonstrado o processo de concentração, transporte, produção de cobre metálico e regeneração das nanopartículas magnéticas funcionalizadas, ou seja, dos processos fundamentais do processo nanohidrometalúrgico desenvolvido.

Figura 67. Voltamogramas de onda quadrada no sentido catódico com nanopartículas coordenadas a Cu^{2+} atraídas sobre o eletrodo (a) e no sentido anódico com nanopartículas afastadas do eletrodo

O estudo seguinte foi realizado para verificar a remoção do cobre ligado às nanopartículas magnéticas funcionalizadas.

Para tal estudo, a cela magnetoeletroquímica β foi carregada com solução de eletrólito suporte (KNO_3 $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ em água) e 5 mg de nanopartículas

superparamagnéticas previamente tratadas com 20 mL de solução $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cu^{2+} , durante 15 minutos.

Um ímã foi colocado no suporte e posicionado sobre a superfície do eletrodo para atrair as nanopartículas ligadas ao cobre. Os eletrodos foram conectados a uma fonte de tensão e corrente e 1,2 V foram aplicados entre o cátodo e o ânodo, mantendo-se uma corrente de 0,5 A durante 1 minuto. Após cada um dos três ciclos de eletrólise as nanopartículas foram removidas magneticamente, secas e submetidas à análise por fluorescência de raios X.

Os espectros obtidos antes e após cada um dos ciclos de eletrólise são mostrados na Figura 68. Nota-se que Inicialmente, as nanopartículas magnéticas funcionalizadas estão associadas a uma grande quantidade de cobre, gerando um sinal de aproximadamente 0,32 nA (Curva a) em 8,1 keV correspondente a emissão de radiação $K\alpha$ do cobre. Após o primeiro ciclo eletrolítico, há uma queda significativa do sinal do cobre para aproximadamente 0,2 nA (Curva b), revelando que cerca da metade do cobre que encontrava-se ligado na superfície das nanopartículas funcionalizadas foi reduzido e depositado na superfície do eletrodo de cobre. Após a análise, as nanopartículas foram novamente posicionadas sobre a superfície do cátodo, mediante aplicação de campo magnético, e um novo ciclo eletrolítico de 1 minuto foi efetuado. Após o segundo ciclo, o sinal foi novamente reduzido a metade (0,1 nA, curva c), indicando uma redução gradual e efetiva na quantidade de cobre coordenado à superfície das nanopartículas magnéticas. Todavia, após o terceiro ciclo verificou-se a ausência do pico do cobre (d) monitorando-se o pico em 8,1 keV correspondente à radiação $K\alpha$ e também como o pico em cerca de 9,0 keV, correspondente à radiação $K\beta$ do cobre. Esse resultado demonstra a possibilidade de recuperação completa do cobre das nanopartículas

magnéticas. A possibilidade de reutilização no processo de nanomagnetohidrometalurgia do cobre foi testada, verificando-se que não há variação das propriedades após 10 ciclos de regeneração. Logo, as nanopartículas magnéticas funcionalizadas com diaminas podem ser utilizadas de maneira cíclica no processo de captura/concentração, transporte e recuperação de grandes quantidades de cobre na forma metálica, viabilizando seu uso comercial.

Figura 68. Espectros de fluorescência de raios X das nanopartículas coordenadas a Cu^{2+} após consecutivos ciclos de redução eletrolítica

A deposição do cobre metálico recuperado eletroliticamente da superfície das nanopartículas magnéticas funcionalizadas sobre a superfície do eletrodo também foi investigada, monitorando – se o sinal de cobre proveniente do próprio eletrodo após cada ciclo de eletrólise. Os resultados encontram – se na figura 69:

Figura 69. Espectros de fluorescência de raios X do eletrodo de trabalho após consecutivos ciclos de redução eletrolítica

Um rápido exame na figura 69 é suficiente para mostrar que inicialmente não há sinal de cobre no eletrodo (Figura 69.a), conforme esperado, pois o eletrodo foi construído com um cilindro de ouro (Ver capítulo 3). Após o primeiro ciclo eletrolítico de 1 minuto, na presença de nanopartículas magnéticas com cobre depositado em sua superfície previamente posicionadas sobre o eletrodo, verificou-se o aparecimento do pico em 8,1keV com intensidade de 0.05 nA (b). Após reinstalação do eletrodo e reposicionamento das nanopartículas, o ciclo de eletrólise de 1 minuto e a análise foram repetidos, indicando o aumento do sinal do cobre para 0,2 nA (Figura 69 c), demonstrando o aumento na quantidade de cobre depositado sobre o eletrodo. E, após mais um ciclo de eletrólise, verificou-se um novo aumento na quantidade de cobre onde o sinal (Curva d) se tornou ligeiramente superior ao do espectro “a” da Figura 68.

Dessa forma, pode-se inferir que a quantidade de cobre presente na superfície do eletrodo de ouro polido se tornou equivalente à quantidade de cobre inicialmente coordenado às nanopartículas magnéticas funcionalizadas, que fizeram o transporte do metal até o cátodo.

Os ensaios acima demonstram as seguintes características fundamentais do processo de nanohidrometalurgia magnética proposto nessa tese :

- As nanopartículas magnéticas estabilizadas e funcionalizadas com diaminas apresentam uma grande afinidade por cobre, ligando/depositando quantitativamente os íons cobre (II) em solução, nas condições ideais de pH.
- As nanopartículas magnéticas funcionalizadas podem ser completamente regeneradas e reutilizadas “indefinidamente” em ciclos de remoção/transporte/recuperação de cobre em solução.
- Todo o cobre ligado/depositado sobre as nanopartículas magnéticas pode ser eletroliticamente removido, regenerando a funcionalidade de sua superfície, de modo que uma pequena quantidade de nanopartículas magnéticas pode ser utilizada para a produção de grandes quantidades de cobre.
- O cobre eletroliticamente recuperado se encontra na forma de cobre metálico depositado sobre a superfície do eletrodo.
- O cobre metálico eletroliticamente recuperado é de alto grau de pureza podendo ser diretamente utilizados em processos metalúrgicos convencionais tais como moldagem, trefilação e estampagem de modo a gerar os produtos desejados.
- Tendo-se em vista que diaminas tem afinidade por outros íons de metais de transição, e considerando-se que outros grupos funcionais, com maior seletividade para outros íons de metais de transição podem ser utilizados

para a funcionalização da superfície das nanopartículas magnéticas, e que o processo de recuperação eletrolítico pode ser facilmente estendido para outros hidróxidos de metais de transição simplesmente ajustando-se o potencial aplicado, pode-se afirmar que o conceito de nanohidrometalurgia magnética é, em geral, adequado para ser utilizado para a extração/produção de outros elementos metálicos e não metálicos.

Também foi provado ser possível utilizar a técnica de recuperação de cobre na presença de interferentes em função da separação evidente dos potenciais de redução nas condições realizadas. Essa observação é muito importante pois, na prática, amostras de matéria prima utilizadas no processo de nanohidrometalurgia magnética podem conter alguns outros metais como contaminantes. Adicionalmente, seria possível utilizar a técnica para recuperar outros metais. Vide figura 70.

Figura 70. Voltamogramas de onda quadrada frequência = 30 Hz, amplitude 25 mV, E step = 10 mV de mistura de Cu^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} em presença de KNO_3 0.5 mol.L⁻¹

6.3 Ampliação de escala do processo nanohidrometalúrgico magnético

Os estudos descritos até aqui foram realizados na cela magnetoeletróquímica β e, portanto, em microescala, com pequenos volumes de solução e baixa massa de MagNPs.

Com objetivo de investigar a possibilidade de aplicação da metodologia desenvolvida em uma escala um pouco maior, foi construído um reator com capacidade volumétrica de 216 mL (200 mL de volume útil) em corpo de acrílico transparente, com um eletrodo na forma de fita de cobre no assoalho do reator, cujo contato com a solução é realizado através de um orifício redondo de 1 cm de diâmetro. O eletrodo auxiliar (Ânodo) foi posicionado na tampa do recipiente, com regulagem para ajuste de altura e foi constituído de um fio de uma placa de platina. Todo o sistema foi sustentado por uma placa contendo um magneto (Figura 71).

Figura 71. Cella magnetoeletróquímica utilizada para o experimento em escala ampliada

Adicionou-se 200 mL de solução de Cu^{2+} ($20 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e procedeu-se o tratamento com 700 mg de MagNPs, sob agitação, a pH 6. Após 10 min as nanopartículas foram confinadas à superfície do eletrodo com um ímã e a quantidade de cobre em solução foi monitorada através de espectroscopia de fluorescência de raios X. A quantidade de MagNP / EAPS foi apenas o suficiente para formar um revestimento magnético compacto sobre a superfície do eletrodo de cobre (4 cm^2). As quantidades iniciais de cobre em solução estavam em grande excesso em relação às nanopartículas magnéticas, e, desta forma, as tornaram rapidamente saturadas com cobre (II). Em seguida, elas foram magneticamente atraídas sobre o eletrodo, a fim de executar a sua eletrodeposição. Os eletrodos foram conectados a uma fonte de energia potencial e 1,2 V e 0,5 A de corrente foram aplicados cerca de 3 min. Após este passo, as nanopartículas foram liberadas do eletrodo, a fim de interagir com os íons de cobre (II) restantes em solução. O processo foi repetido por várias vezes, promovendo a depleção completa de cobre na solução após 7 ciclos, como mostrado na Figura 75.

Observa-se que a solução muda de azul (Em 72.a) para incolor (72.b). A cor azul inicial da solução deve-se à presença de íons complexos $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. A mudança de coloração está relacionada, obviamente, à remoção gradual de íons Cu^{2+} da solução inicial através de sua coordenação às MagNPs, posterior transporte e redução eletrolítica.

Além do indicativo visual, o processo foi cuidadosamente monitorizado após cada ciclo de coordenação-transporte-eletrólise (Fig. 72.c). Observa-se claramente que a queda do sinal do cobre é gradual e não ocorre em uma única etapa. A importância dessa observação reside no fato de que a massa de MagNPs

utilizada não foi capaz de remover todos os íons Cu^{2+} presentes em solução inicialmente; entretanto, após tratamento eletrolítico as partículas continuaram a remover cobre, mantendo sua eficiência após diversos ciclos e removendo completamente o cobre da solução inicial. Essa observação é suficiente para concluir que as MagNPs podem ser regeneradas em uma escala maior e tornam o processo desenvolvido ainda mais eficiente e barato.

Figura 72. Aplicação da metodologia proposta em uma escala maior, onde é possível notar (a) o sistema inicial, contendo íons Cu^{2+} em solução, (b) o sistema após 7 ciclos de eletrólise intercalados com agitação e (c) a queda do sinal do cobre em solução, medido através de fluorescência de raios X

Todavia, uma ampliação maior de escala ainda é necessária para verificar a eficiência da nanohidrometalurgia magnética em escala industrial e em presença de outros contaminantes. Além disso, a eficiência do sistema pode variar em função do formato do reator, do sistema de agitação e dos materiais utilizados na construção das peças e eletrodos. Esses estudos serão realizados no futuro.

Capítulo 7

Conclusões e perspectivas futuras

Os trabalhos desenvolvidos nessa tese de doutorado envolveram o estudo de propriedades de transporte de nanopartículas superparamagnéticas modificadas e sua relação com eletrodos e outros sistemas. Aplicações inéditas desse material foram desenvolvidas aproveitando efeitos de pré-concentração, intensificação de sinal eletroquímico e afinidade por espécies químicas em solução. A ampliação dessas metodologias e possíveis aplicações são discutidas nesse capítulo e servirão como diretrizes em estudos futuros.

Os resultados obtidos nos estudos de aplicação de nanopartículas abriram um amplo leque de possíveis aplicações, metodologias inovadoras e produtos que podem ser desenvolvidos através das técnicas magnetoeletroquímicas. No campo de sensoriamento, provou-se a possibilidade de intensificação do sinal eletroquímico, garantindo o desenvolvimento de técnicas analíticas mais sensíveis e seletivas. Esse ganho de eficiência analítica não é acompanhado de um acréscimo significativo no custo, visto que as rotas de síntese utilizadas na fabricação do material são simples e de alto rendimento. A possibilidade de recuperação das nanopartículas e, portanto, sua reutilização, corrobora com o sucesso do método e é um ponto decisivo não apenas nas aplicações analíticas, mas também em técnicas hidrometalúrgicas, onde os agentes transportadores magnéticos podem ser reutilizados em muitos ciclos de produção, sendo capazes, portanto, de transportar grandes massas de cátions metálicos para o eletrodo de trabalho. Em remediação ambiental, o método mostrou eficiência e simplicidade, o que o torna competitivo frente a outras técnicas de remediação ambiental baseadas em outros materiais, como a quitosana, por exemplo (E nesse caso, possuindo ainda a vantagem de não depender de meios biológicos para extração da matéria-prima de síntese).

7.2 Perspectivas para trabalhos futuros

Ainda que resultados animadores tenham sido observados nos estudos desenvolvidos, ainda em nível exploratório, esse trabalho de maneira alguma esgota o assunto ou as aplicações possíveis. De fato uma série de estudos futuros pode ser dirigida com objetivos de otimizar os métodos propostos e ampliar sua abrangência; comparações com diversos outros métodos analíticos, de remediação ambiental e hidrometalúrgicos utilizados na atualidade devem ser realizadas para melhor compreender a relação custo/benefício dos sistemas propostos nessa tese de

doutorado. Além disso, aplicações novas esperam pelo desenvolvimento. Apenas para citar algumas das possibilidades:

7.2.1 Nanopartículas magnéticas revestidas com TiO₂ e funcionalizadas

Sistemas montados com nanopartículas magnéticas revestidas com dióxido de titânio podem ser funcionalizados com diversas moléculas em função da afinidade de TiO₂ por grupos funcionais como carboxilatos; além disso, moléculas, como ácido isonicotínico, podem ser utilizadas como pontes para ligação de outras espécies supramoleculares. Por exemplo, um estudo exploratório revelou que essa estratégia é efetiva para ligar clusters trigonais de acetato de rutênio À superfície das nanopartículas revestidas com TiO₂. Aplicações na área de eletrocatalise parecem ser promissoras e estudos posteriores deverão ser realizados para comprovar a eficiência desse tipo de material.

7.2.2 Análise de sistemas de nanopartículas mistas

Sistemas com aglomerados híbridos de nanopartículas magnéticas e nanopartículas de ouro foram testados brevemente; essas nanopartículas mistas possuem um enorme potencial de aplicações na área analítica e talvez possam ser utilizadas em conjunto com técnicas muito sensíveis como espectroscopia Raman. Nanopartículas com superfície de ouro podem ser facilmente ligadas à substratos como o mercúrio e além disso estudos preliminares demonstraram um aumento na condutividade elétrica do filme de nanopartículas atraído magneticamente sobre o eletrodo. Novas técnicas analíticas devem ser desenvolvidas no futuro utilizando esse tipo de material.

7.2.3 Bloqueio seletivo de eletrodo (Nanopeneira)

Bloquear reversivelmente o eletrodo, restringindo a corrente das ondas voltamétricas é uma possibilidade demonstrada nesse trabalho, utilizando espécies inorgânicas na forma de cátions (Mercúrio) e ânions complexos (Hexacianoferrato (II)); entretanto é razoável supor que analitos de diferentes tamanhos possam ser bloqueados seletivamente através do controle da distribuição média de tamanho das nanopartículas; dessa forma seria obtida uma espécie de “nanopeneira” e os experimentos voltamétricos são ideias para verificar a funcionalidade dessa metodologia, já que o bloqueio de compostos pela “nanopeneira” só será efetivo caso verifique-se a ausência dos processos redox referentes à espécie que se está tentando bloquear. Os testes com esse modelo serão realizados através da funcionalização de nanopartículas de diferentes tamanhos. Talvez seja possível analisar duas espécies simultaneamente, bloqueando apenas uma delas.

7.2.4 Porta lógica NOT

A metodologia utilizada para bloquear o eletrodo (Através da aplicação de nanopartículas magnéticas sem funcionalização sobre o eletrodo mediante aplicação de campo magnético externo) pode ser utilizada na construção de uma porta lógica NOT.

Nesse caso, a entrada A corresponde ao campo magnético, enquanto a saída A corresponde ao sinal voltamétrico; mediante aplicação de campo magnético (Bit 1 na entrada), as nanopartículas se acumulam sobre o eletrodo, bloqueando-o e têm-se o bit 0 na saída; quando a aplicação de campo magnético é cessada (Bit 0 na entrada), as nanopartículas dispersam-se e a superfície do eletrodo é liberada, permitindo a obtenção de corrente referente ao par redox presente em solução e a saída passa ao nível alto (Bit 1) (*TOMA, 2003*).

A funcionalidade dessa porta lógica será testada em etapas posteriores.

7.2.5 Eliminação magnética de interferentes

Uma abordagem inversa àquela que foi aplicada até o momento é a que utiliza nanopartículas magnéticas funcionalizadas que interajam seletivamente com um interferente numa análise voltamétrica (Mas que não tenha interação com o analito principal). Dessa forma, é possível aplicar campo magnético externo numa direção oposto à posição do eletrodo, eliminando o sinal da molécula interferente, o que pode ser muito útil quando têm-se ondas sobrepostas.

7.2.6 Ampliação da escala do processo hidrometalúrgico para aplicações industriais

Até o presente momento, a técnica de nanohidrometalurgia magnética desenvolvida nessa tese se mostrou eficiente em escala laboratorial. Para testes em escala industrial, um reator magnetoeletroquímico precisa ser construído, com capacidade de suportar grandes volumes de solução (200L ou mais), que conte com um sistema de alimentação e escoamento de material; nesse caso será necessário utilizar uma massa maior de nanopartículas superparamagnéticas. A construção desse reator e os estudos que serão nele conduzidos devem ser encarados como uma meta futura no estudo e aprimoramento da nanohidrometalurgia magnética.

Referências

ARAKI, K., DOVIDAUSKAS, S., WINNISCHOFER, H., ALEXIOU, A. D. P., TOMA, H.E.. J. Electroanal. Chem., **2001**, 498, 152;

ARMSTRONG, R.D., SCOTT, K., CHEN, X., ATKINSON, J.W, TODD, M. Conservation and Recycling., **1997**, 20, p. 43-55;

ARRUEBO, M. A., FERNANDEZ-PACHECO, R., VELASCO, B., MARQUINA, C., ARBIOL, J., IRUSTA, S., IBARRA, M. R., SANTAMARIA, J.. Adv. Funct. Mater., **2007**, 17, 1473-1479;

BAIBICH, M.N. et al., Phys. Rev. Lett., **1988**, 61, 2742;

BADER, S.D., Ver. Mod. Phys., **2006**, 78,1;

BARD, A.J., INZELT, G., SCHOLZ, F.. Eds. Electrochemical Dictionary, Springer, Berlin, **2008**;

BARD, A.J., FAULKNER, L.R. Electrochemical Methods, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, **2001**;

BIDINOSTI, C.P., HARDY, W.N.. Rev. Sci. Instrum., **2000**, 71(10), 3816;

BLOCH, F.. Phys. Rev., **1946**, 70, 460;

BLOOM, N.S.. J. Anal. Chem., **2000**, 366, 438-443;

BOUTONNET, M., KIZLING, J., STENIUS, E., MAIRE, G.. Colloids Surfaces. **1982**, 5, 209;

BRUCE, I. J.; SEN, T.. Langmuir., **2005**, 21(15), 7029;

CALVO, E.J., FLEXER, V., TAGLIAZUCCHI, M., SCODELLER, P.. Phys. Chem. Chem. Phys., **2010**, 12, 10033;

CARBÓ-DOMÉNECH, A. Electrochemistry of porous materials. CRC Press. United States, **2010**;

CAMPBELL, F.W., COMPTON, R.G.. Anal. Bioanal. Chem., **2010**, 396, 241;

CULLITY, B.D.. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley Publishing Co., Reading, Massachusetts, **1972**;

CUTLER, D.J., HENDRA, P.J.; RAHALKAR, R.R.; CUDBY, M.E.A.. Polymer, **1981**, 22 (6), 726-730;

DEJAGUIN, B.V., LANDAU, L.. Acta Physicochim, **1948**, 14, 633-662

DILLO, J.F., RADO, G.T., SUHL, H. Magnetism. Academic Press, New York, **1963**;

DUDEK, D.A., FEDKIW, P.S.. *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, 474, pp. 16–30;

DUTRA, A.J.B., ROCHA, G.P., POMBO, F.R.. Journal of Hazardous Materials, **2008**, 152, Issue 2, 648-655;

NOVAIS, E.R.P. Configurações Magnéticas de Nanopontos Circulares e Elípticos. Tese de doutorado. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, **2009**;

EESLEY, G.L.. Phys. Rev. Lett., **1983**, 51, 2140–2143;

FAHIDY, T.Z.. The effect of magnetic fields on electrochemical processes. In Modern Aspects of Electrochemistry, Ed. Kluwer/Plenum, New York, **1999**

FARIA, D.L., SILVA, S.V., OLIVEIRA, M.T.. Journal of raman spectroscopy, **1997**, 28, 873-878;

- FERRÉ, J., GROlier, V., MEYER, P., LEMERLE, S., MAZIEWSKI, J., STEFANOWICZ, E., TARASENKO, S.V., KISIELEWSKI, M., RENARD, D.. Phys. Rev. B, **1997**, 55, 15092–15102;
- FITZGERALD, W.F., GILL, G.A.. Marine Chem., **1987**, 20.M 227-243;
- FITZGERALD, W.F., BLOOM, N.S.. Anal. Chim. Acta., **1988**, 208. 151-161;
- FORNARI, P., ABBRUEZZESE, C.. *Hydrometallurgy*, **1999**, 52, 209–222;
- GILBERT, T. L. Phys. Rev., **1955**, 100, 1243;
- GUIMARÃES, A.P. Principles of Nanomagnetism. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GMBH & Co., **2009**;
- GOLDEMBERG, J., LUCON, Q.. *Estudos Avançados*, **2007**, v. 21, n. 59, p. 7-20;
- GOUVEA, L.R., MORAIS, C... Mineral Engineering, **2010**, 23, 492-497;
- GRANT, K.M., HEMMERT, J.W., WHITE, H.S.. Eletrochemistry Communications, **1999**, 1,319-323;
- GUIMARÃES, A.P.. Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos. Editora Edusp, primeira edição, São Paulo, **2009**;
- GUIMARÃES, A.P., BERLIN, HEIDELBERG, S. Principles of Nanomagnetism, GMBH & Co., **2009**;
- HABASHI, F., MINING, J.. Metallurgy, **2009**, 45, 1-13;
- HADJIPANAYIS, C., PRINZ, G.A. Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials, Ed. G.C.. v. 259 - NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics; Plenum Press: New York, **1991**;
- HAMAKER, H.C.. Physica, **1937**, 4, 1058;
- HOLMES, P., JAMES, K.A.F., LEVY, L.S.. Science of the total environment, **2009**, 408. 171-182;

HUBERT, A., SCHAEER, R.. Magnetic Domains: The Analysis of Magnetic Microstructures. Springer, New York, third edition, **2009**;

JACINTHO, G.V.M., CORIO, P., RUBIM, J.C.. Journal of electroanalytical Chemistry , **2007**, 603, 27-34;

JAGNER, J.. Anal. Chim. Acta., **1979**, 105. 33-41;

JEONG, U., TENG, X.W., WANG, Y., YANG, H., XIA, Y.N.. Adv. Mat., **2007**, 19 33-60;

JUZELIUNAS, E.. Journal of Solid State Electrochemistry, **2007**, 11, 791–798;

KITTEL, C., Phys. Rev., **1946**, 70.965;

KRONMULLER, H., FAHNLE, M.. Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids. Cambridge University Press, New York, first edition, **2003**;

KUBOTA, L.T., SANTOS, W.J.R., LIMA, P.R., TARLEY, C.R.T.. J Braz Chem Soc., **2009**, 20. 820;

LANDAU, L.,LIFSHITZ, L.. Phys. Z. Sowjetunion, **1935**, 8. 153;

LAURENT, S., FORGE, D., PORT, M., ROCH, A., ROBIC, C., ELST, L.V., MULLER, RN.. Chem. Rev., **2008**, 108, 2064-2110;

LATHAM, A.H., WILLIAMS, M.E.. Acc. Chem. Res., **2008**, 41,411-420;

LAVIRON, E.. Journal of Electroanalytical Chemistry, **1979**, 101, 19–28.

LEE, J.D.. Química inorgânica não tão concisa..Edgard Blucher, São Paulo, quinta edição, 334-336, **2003**;

LEMOES, F.A., SOBRAL, L.G.S., DUTRA, A.J.B.. Miner. Eng., **2006**, 19 , pp. 388–398;

LIANG, L., LAZOFF, S., HORVAT, M., SWAIN, E., GILKESON, J.. Fresenius J. Anal. Chem., **2000**, 367. 8-11;

MATHEW, D. S., JUANG, R-S.. Chem. Engineering Journal, **2007**, 129, 51-65;

MERISALU, M., KRUUSMA, J., BANKS, C.E.. Electrochem. Commun., **2010**, 12, 144;

MORRISH, H.. The Physical Principles of Magnetism, R. E. Krieger, Huntington, New York, **1980**;

MOUSSA, F, LI, Y., CHURCH, J.S., WOODHEAD, A. L.. Archaeometry, **2004**, 46, 607-614;

NICHOLSON, R.S., SHAIN, I.. Analytical Chemistry, **1964**, 36, 706–723;

PANDA, B., DAS, S.C..Hydrometallurgy, **2001**, 59, 55–67;

RICO, M.A.G., MARÍN, M.O., GIL, E.P.. Talanta, **2009**, 80, 631-635;

ROTUSKA, K., CHMIELEWSKI, T.. Physicochemical Problems of Mineral Processing, **2008**, 29-36;

RUSSEL, W.B., SAVILLE, D.A., SCHOWALTER, W.R.. Colloidal dispersions, Cambridge, University Press, **1989**;

SALCI, B, BIRYOL, I. Journal of Pharmaceutical and biomedical Analysis, **2002**, 28, 753-759;

MOHAPATRA, S., PRAMANIK, N., MUKHERJEE, S., SUDIP, K., PRAMANIK, P.. J Mater Sci., **2007**, p 7566;

SELIN, N.E.. Ann. Rev. Environ. Resources, **2009**, 34. 43-63;

SHARMA, P., VYAS, S. and SANGANERIA, S.. Intern.J.Environ.Anal.Chem., **2008**, Vol.68, 391-395;

SHAFAWI, A., EBDON, L., FOULKES, M., STOCKWELL, P., CORNS, W.. Analyst, **1995**, 124. 185-189;

SHEBANOVA, O.N., LAZOR, P.. Journal of Solid State Chemistry 174, **2003**, 424–430

SHIH, P.T.K., KOENIG. J.L., Materials Science and engineering, **1995**, 20 (1975) 145-154;

SKOMSKI RALPH e ZOU, J.. Advanced Magnetic Nanostructures. Springer, New York, **2006**;

SLAVOV, L., ABRASHEV, M.V., MERODIISKA, T., GELEV, C., VANDERBERGHE, R.E., MARKOVA-DENEVA, I.. Journal pf magnetism and magnetic material, **2010**, 322, 1904-1911;

SOUSA, M.H., RUBIM, J.C., SOBRINHO, P.G., TOURINHO, F.A.. Journal of magnetism and magnetic materials, **2001**, 225, 67-72;

STOBER, W., FINK, A.. Journal of colloid and interface Science, **1968**, 26, 62 - 69

STRASUNSKA, K., MIKKELSEN, O., BILLON, G.. Electroanalysis, **2010**, 55, 501;

STONER, E.C. e WOHLFARTH, E. P. Physl. Trans. R. Soc. A, **1948**, 240 599;

TAKEUCHI, A.Y.. Técnicas de medidas magnéticas, Livraria da Física, Rio de Janeiro, **2010**;

TOMA, H.E., ARAKI, K.. J. Chem. Res.-S, **1990**, 3, 82;

TOMA, H. E.. Journal of the Brazilian Chemical Society, **2003**, v. 14, n. 6, p. 845-869;

TOMA, H.E., ARAKI, K.. Progr. Inorg. Chem., **2009**, 56, 379;

VALENTINI, F., PALLESCHI, G.. Anal. Lett., **2008**, 41, 479;

VEIT, H.M., BERNARDES, A.M., FERREIRA, J.Z., TENÓRIO, J.A.S., MALATTI, C.F.. Journal of Hazardous Materials, **2006**, B137, p. 1704-1709;

VERWEY, E.J., OVERBEEK, J.T.G. Theory of the stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, **1948**;

WAGNER, W. M.S., ARAKI, K.. Langmuir, **1996**, 12, 5393;

WILLNER, I., KATZ, E.. Langmuir, **2006**, 22 1409-1419.;

WANG, F., LIU, J., WU, Y., GAO,Y., HUANG, X.. Journal of the Chinese chemical society, **2009**, 56, 778-784;

WILLNER, I., KATZ, E., WANG, J.. Electroanalysis, **2004**, 16, 19;

WILLNER, I., KATZ, E., WANG, J., BARON, R.. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4060-4070;

WILLNER, I., KATZ, E., LIOUBASHEVSKI, O.. Chem. Commun., **2006**, 1109-1111;

WILLNER, I., KATZ, E., WANG, J., HIRCH, R.. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12053-12054;

YAMURA, M., CAMILO, I.R., SAMPAIO, C., MACEDO, M.A., NAKAMURA, M., TOMA, H.E.. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **2004**, 279, 210-217;

ANEXOS

Súmula curricular.....**170**

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Ulisses Condomitti Epamino

Local e data de nascimento: São Paulo, 24/04/1980

EDUCAÇÃO

Colégio Análise, São Paulo, 1997.

Universidade Ibirapuera, São Paulo, 2003

Ciências – Hab. Química (Licenciatura e Bacharelado)

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Técnico em Eletrônica, Instituto Monitor, São Paulo, 2006

Treinamento em operação de espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009

Operação de espectrômetro de raios X. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008

Montagem e configuração de microcomputadores. Instituto Monitor, São Paulo, 2006

Mecânica e eletricidade automotiva. Instituto Padre Reus, São Paulo, 2005

As cores como o químico as vê. Universidade de São Paulo, São Palo, 2004

Fatos do cotidiano no olhar do químico. Universidade Ibirapuera, São Paulo, 2003

Eletrodinâmica e instalações residenciais. Universidade Ibirapuera, São Paulo, 2003

Genética molecular e investigação de paternidade. Companhia de Saneamento Ambiental, São Paulo, 1999

Aperfeiçoamento em Ciências para ensino fundamental e médio. Universidade Ibirapuera, São Paulo, 1999

OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, CNPq, 07/2008 – 07/2012

Professor de Química, Física e Matemática, diversas instituições, 2000 - 2008

Analista de laboratório, Superbom , 1999

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

- CONDOMITTI, U. ; Zuin, Andre; Novak, Miguel A. ; ARAKI, Koiti ; Toma, Henrique Eisi . Magnetic coupled electrochemistry: Exploring the use of superparamagnetic nanoparticles for capturing, transporting and concentrating trace amounts of analytes. *Electrochemistry Communications*, **2010**, 13, 72-74
- CONDOMITTI, U; Tuti, Alceu ; Zuin, Andre ; ARAKI, Koiti ; Toma, Henrique Eisi . Direct use of superparamagnetic nanoparticles as electrode modifiers for the analysis of mercury ions from aqueous solution and crude petroleum samples. *Journal of Electroanalytical chemistry*, **2011**, 661, 72-76
- CONDOMITTI, U. ; Tuti, Alceu ; Zuin, Andre ; Toma, S. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, H.E. . Superparamagnetic Carbon Electrodes: A versatile approach for performing magnetic coupled electrochemical analysis of mercury ions. *Electroanalysis*, **2011**, 23, 2569-2573
- CONDOMITTI, U. ; ZUIN, A. ; SILVEIRA, A.T. ; ARAKI, K.; TOMA, H.E.. Magnetic Nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles. *Hydrometallurgy*, **2012**, 16, 148-151
- CONDOMITTI, U; Tuti, Alceu ; Zuin, Andre ; ARAKI, Koiti ; Toma, Henrique Eisi . Método eletrolítico para extração de metais a partir de soluções aquosas ou não (Patente registrada sob o nº: PI 1.105.235-0)

- CONDOMITTI, U. ; Tuti, Alceu ; Zuin, Andre ; Toma, S. ; ARAKI, Koiti ; TOMA, H. E. The use of superparamagnetic carbono electrodes: a new approach for analysis of mercury ions. 2011 (Apresentação em congresso)
- CONDOMITTI, U. Água e metais (Apresentação em congresso).
- CONDOMITTI, U., GODOI, I.P., NUNES, F.D.. Reciclagem.do (Poli)Tereftalato de Etileno (Apresentação em congresso)
- Prêmio CAPES – Qualidade em publicação 2011 (Menção honrosa)