

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS

Bolsista: Isis Brito da Silva, FAPEAM

MANAUS

2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APOIO À PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – PIBIC

RELATÓRIO PARCIAL
PIB-E/0065/2010
SÍNTESE DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS

Bolsista: Isis Brito da Silva
Orientador: Prof.º Dr. Genilson Pereira Santana

MANAUS
2011

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
MÉTODOS UTILIZADOS	7
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	8
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	9

INTRODUÇÃO

O ferro é o quarto elemento mais abundante encontrado na crosta terrestre. O seu estado de oxidação varia conforme o ambiente em que se encontra, sendo mais comumente 2+ e 3+. O ferro está distribuído de diversas formas, por exemplo, ligado a hemoglobina, como sulfeto produto de atividade microbiana, etc. Dentre os seus compostos, destacam-se aqueles nas formas de hidróxidos e óxidos (GREENWOOD, 1997). Particularmente, no caso dos óxidos, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e o espinélio invertido magnetita (Fe_3O_4) são amplamente estudados. As razões para isso se devem ao uso extensivo desses óxidos como pigmentos, ímãs, condutores elétricos, componentes eletrônicos, nanomateriais, etc.

A magnetita é considerada o ímã natural da Terra, responsável pela existência do norte magnético do planeta. Sua propriedade magnética foi descoberta pela primeira vez numa região da Ásia, chamada Magnésia, atual Turquia. Por causa desse fato que o minério ganhou tal nome, e os ímãs também são chamados de magnetos. Na natureza, esse óxido de ferro é encontrado, geralmente incrustado em rochas e solo. Muito curiosamente, a magnetita também pode ser encontrada em locais não muito comuns como pode se pensar: é possível encontrá-la em bactérias (*magnetospirillum*, *magnetotacticum*) e em cérebros de abelhas, de cupins, de alguns pássaros e até mesmo em cérebros humanos

A estrutura cristalina (rede cristalina cúbica) da magnetita permite que a mesma tenha propriedades magnéticas, podendo ser usada nas antigas cabeças de gravação, nas fitas cassetes, no armazenamento de informações, filmes finos, em trens-balas e mais recentemente no tratamento e diagnóstico do câncer. A presença de cátions substituintes do Fe fez com que alguns autores considerassem a magnetita uma fonte de nutrientes; uma vez que durante o processo intemperismo (transformação da magnetita em hematita), ocorre a liberação de cátions para o solo.

Dada a ampla aplicabilidade, este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar uma série de magnetitas por via seca e úmida para tentar entender quais são as modificações ocorridas na estrutura desses compostos por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e infravermelho com transformada de Fourier.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os óxidos de ferro magnéticos (maghemita e magnetita) são compostos comuns que estão amplamente distribuídos na natureza e facilmente sintetizados em laboratório. Eles estão presentes em quase todos os diferentes compartimentos do sistema global: atmosfera, pedosfera, biosfera, hidrosfera e litosfera (CORNELL, 2003).

Os óxidos de ferro magnéticos fazem parte da evolução da humanidade, estando presentes em diversos objetos usados cotidianamente. Nas nanoestruturas, estão ligados aos hormônios LHRH, interagindo muito rapidamente com as células cancerígenas bloqueando-as e, desta forma, funcionam como uma droga quimioterápica sistêmica geral (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2011).

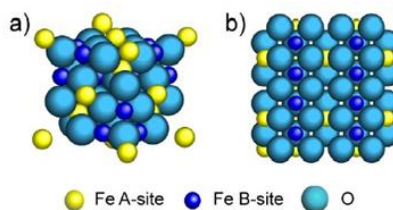
Especificamente a magnetita é um mineral ferrimagnético com fórmula química Fe_3O_4 , com estrutura de espinélio invertido. O seu nome segundo a IUPAC é óxido do ferro (II, III) e o nome químico comum óxido ferroso-férrico. A magnetita pode também ser escrita como $FeO.Fe_2O_3$, que é uma porção wüstita (FeO) e uma porção hematita (Fe_2O_3). Refere-se a diferentes estados de oxidação do ferro em uma estrutura, não uma solução sólida. A temperatura de Curie de magnetita é 858 K. Ele é preto ou marrom escuro com um brilho metálico, tem uma dureza de Mohs de 5-6 e uma faixa preta (HURLBUT & KLEIN, 1985).

A magnetita (figura 1) é o mais magnético de todos os minerais que ocorrem naturalmente na Terra. Ela é conhecida desde a antiguidade, pequenos fragmentos de magnetita eram usados para pequenos pedaços de ferro. Tecnicamente, os magnetos foram usados inicialmente na forma primitiva para a produção de bússolas. Magnetita normalmente leva a assinatura dominante magnética em rochas, e por isso tem sido uma ferramenta crítica no paleomagnetismo, uma ciência importante na descoberta e compreensão das placas tectônicas e como dados históricos para o magneto e outros campos científicos. A relação entre magnetita e outros óxidos de ferro (ilmenita, hematita e ulvospinela) é muito estudada, por exemplo, em reações complicadas entre estes minerais e influência de oxigênio como e quando magnetita preserva os registros do campo magnético da Terra (HARRISON *et al.*, 2002).



Figura 1: Magnetita.

Magnetita difere da maioria dos outros óxidos de ferro na medida em que contém tanto ferro divalente e trivalente. Sua fórmula é escrito como $Y [XY] O_4$ em que $X = Fe^{II}$, $Y = Fe^{III}$ e os colchetes indicam os sítios octaédricos (sítios M). Oito sítios tetraédricos (sítios T) são distribuídos entre Fe^{II} e Fe^{III} , ou seja, os íons trivalentes ocupam os sítios tetraédricos e octaédricos. A estrutura consiste de octaédrica e mistas camadas tetraédrica/octaédricas empilhadas (CORNELL, 2003), conforme mostrado na figura 2:



a) Visão lateral da estrutura cristalina de Fe_3O_4 .

b) Visão superior de Fe_3O_4 .

Fórmula estrutural: $[Fe^{3+}]\{Fe^{3+}Fe^{2+}\}O_4$.

Figura 2: Estrutura cristalina da magnetita.

Artificialmente a magnetita pode ser preparada em laboratório de diversas formas: como um ferrofluido no método Massart pela mistura de cloreto de ferro (II) e cloreto de ferro (III) na presença de hidróxido de sódio. A magnetita também pode ser preparada por co-precipitação química, que consiste em uma mistura de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ com agitação mecânica de cerca de 2000 rpm. A razão molar de $FeCl_3$: $FeCl_2$ pode ser 2:1, esta solução em aquecimento a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, e imediatamente a velocidade é elevada a 7.500 rpm e adicionar rapidamente uma solução de NH_4OH (10% em volume), imediatamente um precipitado negro será formado, que consiste de nanopartículas de magnetita (MASSART, 1981).

MÉTODOS UTILIZADOS

A primeira amostra adquirida na tentativa de sintetizar a magnetita foi a partir do aquecimento, em uma mufla, do hidróxido de ferro com matéria orgânica, ambos triturados, separados em dois cadinhos. 200 °C por uma hora, 400 °C por uma hora, 600 °C por duas horas e 800 °C por duas horas. Os cadinhos foram esfriados em temperatura ambiente.

A segunda amostra foi o aquecimento de uma pequena alíquota do precipitado preto adquirido (resultante da reação entre cloreto férrico e hidróxido de sódio) com açúcar, nas mesmas condições de temperatura. O cadinho foi esfriado naturalmente.

A amostra de número três foi o aquecimento em mufla de hidróxido de ferro com açúcar por 600°C por duas horas. Uma semana depois o mesmo cadinho foi aquecido a 700°C por duas horas.

A amostra quatro foi o aquecimento em mufla do hidróxido de ferro a 1000°C por uma hora. O cadinho foi esfriado a temperatura ambiente e recebeu a adição de açúcar, na mesma proporção do hidróxido de ferro. O cadinho voltou a ser aquecido na mufla, a 600°C por uma hora.

A quinta amostra foi a separação magnética do precipitado preto com o auxílio do agitador magnético. Deixou-se secar em béqueres. Os fundos foram raspados depois de alguns dias.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as amostras foram analisadas por difração de raios-X (DRX) (figura 3).

A amostra um apresentou fraco magnetismo e, através da análise de DRX, mostrou a presença do óxido de ferro hematita (Fe_2O_3).

A segunda amostra mostrou-se magnética e apresentou hematita e alita (NaCl) em pouca quantidade.

A terceira amostra ficou parcialmente magnética, apresentando outro óxido de ferro, a magnetita (Fe_3O_4), e grande quantidade de matéria amorfa, possivelmente devido ao intervalo decorrido entre um aquecimento e outro, e à possível presença de umidade, impedindo a cristalização dos minerais.

A quarta amostra ficou fracamente magnética e sofreu contaminação no momento da análise de DRX. Será feita uma nova amostra com o mesmo procedimento e em outro momento será feita sua análise.

Os resíduos adquiridos da quinta amostra estão fortemente magnéticos, e apresentaram grandes quantidades de magnetita e alita.

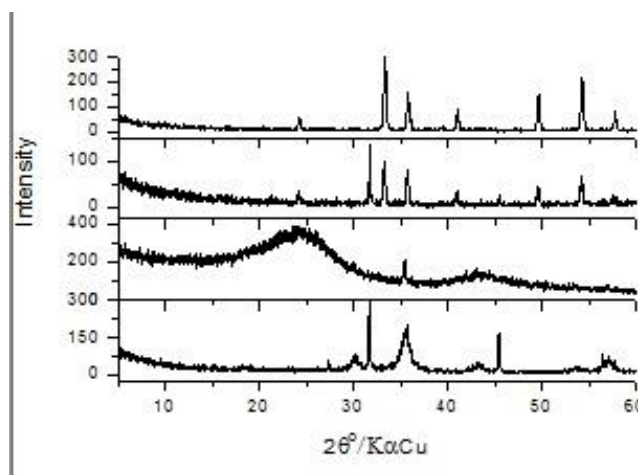


Figura 3: (De cima para baixo) Análises por Difração de Raios-X das amostras 1, 2, 3 e 5.

CONCLUSÃO

As sínteses realizadas mostraram que serão necessários outros ajustes para que seja otimizada. De modo geral, o objetivo da obtenção de um óxido de ferro magnético foi alcançado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.

GREENWOOD, N. N. *Chemistry of the Elements*. Subsequent Edition. Butterworth-Heinemann: 1997.

HARRISON, R. J.; DUNIN-BORKOWSKI, R. E.; PUTNIS, A. *Direct imaging of nanoscale magnetic interactions in minerals*. 2002.

HURLBUT, Cornelius S.; KLEIN, Cornelis. *Manual of Mineralogy*. 20th ed. Wiley: 1985.

MASSART, R. "Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media". IEEE transactions on magnetics, 17, 2, 1981. 1247-1248.

SANTOS, Diogo; COSTA, Gabriella; SANTOS, João Paulo; VILLER, Talles. *Preparação da Magnetita*. Anápolis. Universidade Estadual de Goiás - UNUCET- Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas de Anápolis, 2010.

SANTANA, Genilson P. *Óxidos de ferro – Magnetita*. 2008. Visualizada em <http://www.cq.ufam.edu.br/moleculas/magnetita/magnetita.html>. Data de acesso: 08 de agosto de 2011.

<http://www.inovaçãotecnológica.com.br>; Data de acesso: 24 de janeiro de 2011.

<http://www.worldlingo.com/ma/enwiki/pt/Magnetite>; Data de acesso: 26 de janeiro de 2011.

