

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENERGIA

PATRICIA FIGUEIREDO SANTOS PIMENTA

**PRODUÇÃO DE FERRITA PELO MÉTODO SOL-GEL PARA APLICAÇÃO EM  
CARREAMENTO DE ÓLEO**

SÃO MATEUS

2017

PATRICIA FIGUEIREDO SANTOS PIMENTA

**PRODUÇÃO DE FERRITA PELO MÉTODO SOL-GEL PARA APLICAÇÃO EM  
CARREAMENTO DE ÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Energia do Centro Universitário do Norte do Espírito Santo da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Eficiência Energética.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz.

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto

SÃO MATEUS

2017

**PATRICIA FIGUEIREDO SANTOS PIMENTA**

**PRODUÇÃO DE FERRITA PELO MÉTODO SOL-GEL PARA APLICAÇÃO EM  
CARREAMENTO DE ÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia, na área de concentração Eficiência Energética.

Aprovada em 20 de fevereiro de 2017.

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Orientador**

---

**Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**  
**Coorientador**

---

**Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

---

**Prof. Dra. Priscilla Paiva Luz**  
**Universidade Federal do Espírito Santo**

Dedico este trabalho ao meu marido, Aloísio, por fazer dos meus sonhos os seus! À minha família, por me ensinar os valores essenciais da vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Antes de tudo, agradeço a Deus por iluminar cada passo dado durante esse período de trabalho, me dando forças para seguir em frente.

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Perini Muniz pela oportunidade de tê-lo como orientador de Mestrado. Obrigada pela atenção, compreensão e ensinamentos durante toda a pesquisa.

Agradeço ao Prof. Dr. Paulo Paulo Sérgio da Silva Porto e ao Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti pela ajuda durante o desenvolvimento do trabalho experimental e escrito.

Aos meus colegas da turma 2016/01 que tornaram os dias mais leves e alegres e aos colegas de laboratório por estarem sempre presentes e dispostos a ajudar.

À UFES e à FAPES, agradeço pelo suporte e incentivo ao crescimento na área acadêmica.

## RESUMO

As ferritas são materiais cerâmicos com diferentes combinações estruturais e composições químicas, as quais dependem do método de produção e atribui ao material uma variedade de aplicações. As ferritas do tipo espinélio inverso possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada, composta por íons divalentes posicionados em sítios octaédricos, e por íons trivalentes que se distribuem igualmente nos sítios tetra e octaédricos. São materiais ferrimagnéticos, compostas por grãos com pequenas dimensões e capacidade adsorviva, que são características necessárias para aplicação em procedimento de carreamento de óleo.

Ferritas de cobalto produzidas pelo GIPM (Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Materiais) foram utilizadas em um teste de carreamento de óleo baseado na adsorção do óleo sobre a superfície da ferrita e o arraste feito por aplicação de campo magnético, com objetivo de relacionar as condições de produção da ferrita com a quantidade de óleo adsorvido e carreado. A partir do ponto ótimo de carreamento de óleo, foram produzidas novas amostras de ferrita.

A produção das ferritas foi realizada pelo método sol-gel, catalisado por uma solução contendo pectina, proveniente do albedo da casca de laranja e extraída em laboratório pelo método de aquecimento em solução aquosa. As ferritas passaram por tratamentos isotérmicos em uma mufla, com variação de tempo e temperatura. Após a produção, as ferritas foram caracterizadas pela espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, difratometria de Raios-X, espectroscopia Mössbauer e difração laser (Malvern).

A partir da caracterização das ferritas, observou-se que com o aumento da temperatura de produção, houve crescimento do cristal e aumento da sua pureza. A ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) produzida a 12 h e 1073 K apresentou melhor eficiência para a aplicação em carreamento de óleo, o que está intrínseco em suas características estruturais provenientes das condições de preparo das amostras. O fator temperatura apresentou maior influência que o fator tempo na produção do material para obtenção da variável resposta (massa de óleo carreado).

Palavras-chave: Ferritas. Nanomateriais. Sol-gel. Pectina. Carreamento de óleo.

## ABSTRACT

Ferrites are ceramic materials with different structural combinations and chemical compositions, which depend on the method of production and assigns to the material a variety of applications. The inverse spinel type ferrites have a centered cubic crystalline structure, composed of divalent ions positioned at octahedral sites, and by trivalent ions that are distributed equally in the tetra and octahedral sites. They are ferrimagnetic materials, composed of grains with small dimensions and adsorptive capacity, which are necessary characteristics for application in the procedure of carrying oil.

Cobalt ferrites produced by the GIPM (Interdisciplinary Materials Research Group) were used in an oil loading test based on the adsorption of the oil on the ferrite surface and the drag made by applying a magnetic field, in order to relate the conditions of Ferrite with the amount of oil adsorbed and hauled. From the optimum point of oil transport, new samples of ferrite were produced.

The production of the ferrites was performed by the sol-gel method, catalyzed by a solution containing pectin from the orange peel albedo and extracted in the laboratory by the aqueous solution heating method. The ferrites underwent isothermal treatments in a muffle, varying in time and temperature. After the production, the ferrites were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy, X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy and laser diffraction (Malvern).

From the characterization of the ferrites, it was observed that with the increase of the temperature of production, there was growth of the crystal and increase of its purity. The cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) produced at 12 h and 1073 K showed better efficiency for the application in oil transport, which is intrinsic in its structural characteristics coming from the conditions of preparation of the samples. The temperature factor had greater influence than the time factor in the production of the material to obtain the variable response (mass of oil carried).

Key words: Ferrites. Nanomaterials. Sol-gel. Pectin. Oil-drag.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química do polímero de ácido galacturônico. ....	17
Figura 2 - Representação esquemática do albedo da laranja. ....	17
Figura 3 - Representação do método Sol-gel.....	19
Figura 4 - Representação da estrutura cristalina de uma célula unitária da ferrita....	21
Figura 5 - Representação do momento magnético de spin de uma ferrita do tipo espinélio inverso.....	22
Figura 6 - Ciclo de histerese de uma ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).....	23
Figura 7 - Fluxograma esquemático da metodologia geral. ....	29
Figura 8 - Aparato experimental para carregamento do óleo pelo pela ferrita. ....	31
Figura 9 - Fluxograma esquemático do procedimento de extração da pectina. ....	32
Figura 10 - Aparato para extração de pectina. ....	33
Figura 11 - Fluxograma esquemático da produção do sol-gel.....	34
Figura 12 - Recipiente contendo precursor (sol-gel) das ferritas.....	35
Figura 13 - Fluxograma esquemático do procedimento de tratamento térmico. ....	36
Figura 14 - Cadinho de porcelana com ferrita (sol-gel). ....	37
Figura 15 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (12, 24 e 36 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). ....	42
Figura 16 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (4, 8 e 12 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). ....	43
Figura 17 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (8, 12 e 16 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). ....	44
Figura 18 - Espectro no Infravermelho da ferrita de cobalto a 1073 K e 12 h. ....	46
Figura 19 - Difratoograma de Raios-X da ferrita de cobalto a 1073 K e 12 h.....	47
Figura 20 - Diagrama de Pareto do carregamento de óleo para fatores de tempo e temperatura. ....	48



Figura 21 - Espectro de Infravermelho da pectina produzida em laboratório pectina industrial (padrão). .....	51
Figura 22 - Espectros de Infravermelho da ferrita de cobalto (973 a 1573 K). .....	53
Figura 23 - Deconvolução do espectro de infravermelho da ferrita de cobalto. ....	54
Figura 24 - Difratoogramas de Raios-X das ferritas de cobalto a temperaturas de 973 a 1573 K. ....	56
Figura 25 - Tamanho do grão cristalino com variação da temperatura. ....	58
Figura 26 - Espectro Mössbauer da ferrita de cobalto (1573 K, 4 h) com superposição dos sítios. ....	59
Figura 27 - Espectro Mössbauer da ferrita de cobalto (1573 K, 4h). ....	60
Figura 28 - Tamanho da partícula em relação ao aumento da temperatura. ....	62
Figura 29 - Gráficos de distribuição do tamanho das partículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	63
Figura 30 - Espectro de infravermelho da hematita. ....	65
Figura 31 - Deconvolução do espectro de infravermelho da hematita. ....	66
Figura 32 - Difratoogramas de Raios-X das hematitas tratadas a temperaturas de 973 a 1573 K. ....	68
Figura 33 - Tamanho do grão cristalino em relação a temperatura. ....	69
Figura 34 - Espectro de Mössbauer da Hematita. ....	71
Figura 35 - Tamanho das partículas de hematita em relação a temperatura. ....	72
Figura 36 - Gráficos da distribuição do tamanho das partículas de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . ....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (12, 24 e 36 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). .....	41
Tabela 2 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (4, 8 e 12 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). .....	43
Tabela 3 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (8, 12 e 16 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). .....	44
Tabela 4 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (8, 12 e 16 h) e temperatura (1023 , 1073 e 1123 K). .....	45
Tabela 5 - Dados obtidos da deconvolução dos espectros de infravermelho da ferrita de cobalto.....	55
Tabela 6 - Características da ferrita de cobalto.....	57
Tabela 7 - Características da ferrita de cobalto pelo Mössbauer. ....	60
Tabela 8 - Diâmetro médio volumétrico das partículas de ferrita. ....	61
Tabela 9 - Dados obtidos da deconvolução dos espectros de infravermelho da hematita.....	67
Tabela 10 - Tamanho do grão cristalino da hematita. ....	69
Tabela 11 - Característica da hematita pelo Mossbauer. ....	70
Tabela 12 - Diâmetro médio volumétrico das partículas de hematita.....	72

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	13
2. Abordagem teórica .....	16
2.1. Pectina .....	16
2.2. Métodos de extração da pectina .....	18
2.3. Sol-gel.....	19
2.4. Ferritas.....	20
2.4.1.Características estruturais das ferritas .....	20
2.4.2.Características magnéticas das ferritas.....	22
2.5. Adsorção.....	24
2.5.1.1. Materiais adsorventes .....	25
2.6. Técnicas para caracterização de materiais.....	26
2.6.1.Espectroscopia no Infravermelho .....	26
2.6.2.Difração de Raios-X.....	27
2.6.3.Espectroscopia Mössbauer .....	27
2.6.4.Difração laser (espalhamento de luz) .....	28
3. Metodologia Experimental .....	29
3.1. Teste de carreamento do óleo .....	30
3.2. Extração da pectina .....	32
3.3. Sol-gel.....	34
3.4. Tratamento isotérmico .....	35
3.5. Caracterização.....	37
3.5.1.Espectroscopia no Infravermelho .....	37
3.5.2. Difratomia de Raios-X.....	39
3.5.3. Espectroscopia Mössbauer.....	39

3.5.4. Difractometria de Laser.....	40
4. Resultados e discussões .....	41
4.1. Ferrita de Cobalto para carregamento de óleo. ....	41
4.2. Análise de Infravermelho da Pectina .....	49
4.3. Ferrita de cobalto: variação da temperatura e tempo fixo .....	52
4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho .....	52
4.3.2. Difractograma de Raios-X .....	55
4.3.3. Espectroscopia Mössbauer .....	59
4.3.4. Tamanho de partícula.....	61
4.4. Hematita.....	64
4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho .....	64
4.4.2. Difractograma de Raios-X .....	67
4.4.3. Espectroscopia Mössbauer .....	70
4.4.4. Tamanho de partícula.....	71
4.5. Discussão dos resultados .....	74
5. Conclusão.....	76
REFERÊNCIAS.....	77

## CAPÍTULO 1

### 1. Introdução

Materiais compostos por óxidos de ferro tem sido foco de estudos, os quais incluem a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (REDDY e YUN, 2016). Entre os óxidos de ferro com característica magnética, existem as ferritas com fórmula estrutural geral  $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$ , onde  $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$ , etc (KHARISOV et al., 2014).

As ferritas do tipo espinélio têm chamado atenção devido às suas características como alta permeabilidade magnética, alta resistência química, mecânica e térmica, área superficial específica com sítios ativados e facilidade de controle da sua composição química e das suas características magnéticas (REDDY e YUN, 2016).

A ferrita de cobalto é um material cerâmico, com estrutura cristalina cúbica de face centrada, do tipo espinélio inverso e possui propriedades ferrimagnéticas (KHARISOV et al., 2014). Entre suas aplicações, a ferrita de cobalto é utilizada em tratamento de efluentes, em virtude da sua área superficial, suas propriedades magnéticas e suas características adsorventes (REDDY e YUN, 2016).

As condições de síntese influenciam fortemente na formação da estrutura do cristal, no tamanho, e em suas propriedades magnéticas (KHARISOV et al., 2014). Existem muitas técnicas de produção de ferritas, tanto por rota de via seca, como por exemplo a técnica de mistura de óxidos, quanto por via úmida, como as técnicas de combustão (KIRAN e SUMATHI, 2017), co-precipitação (VINOSHA et al., 2016), hidrotérmico (YAO et al., 2016), sol-gel (PROVETI et al., 2015), entre outros.

Em especial, o método sol-gel é utilizado para a obtenção da ferrita devido à facilidade de controle dos parâmetros de produção durante a síntese, além de produzir partículas nanométricas com alta pureza, cristalinidade e homogeneidade, característico dos métodos de via úmida (VENTURINI et al., 2016).

Dentro da metodologia sol-gel existe o sol-gel protéico que utiliza um precursor como catalisador da reação, como por exemplo, gelatina (MENEZES et al., 2006) e

a água de coco (PAIVA et al., 2009; MUNIZ et al., 2013). A pectina, por ser composta por polímeros de cadeias longas, possui função equivalente a dos materiais protéicos, dando suporte à reação entre os nitratos para formar a ferrita. Devido ao grau de esterificação e características hidrofílicas, a pectina forma um gel na presença de água, que age como catalisador da reação (PROVETI et al., 2015).

Considerando que o Brasil é o maior produtor mundial de laranja (COLTRO et al., 2009), a extração da pectina do albedo da casca da laranja é uma forma de aproveitamento adequado do resíduo proveniente do processo de produção de suco de laranja, agregando valor a esse resíduo e minimizando os impactos ambientais.

As propriedades das ferritas dependem da sua estrutura. Por intermédio da variação de reagentes e de temperatura e tempo de síntese, é possível controlar as características do material, especialmente o tamanho dos cristais, área superficial, propriedades magnéticas, composição química e a morfologia das partículas (VENTURINI et al., 2016).

Para identificar as características intrínsecas das ferritas, utiliza-se de técnicas de caracterização como a espectroscopia no infravermelho por transformada de fourrier, difração de Raios-X, espectroscopia Mössbauer e difração de laser.

A aplicação da ferrita em carregamento de óleo pode ser avaliada a partir de um teste utilizando a aplicação de campo magnético externo (LI et al., 1993) para cada amostra para obter a relação entre as condições de produção e a quantidade de óleo carregado. Assim, com o tratamento estatístico dos dados de carregamento de óleo é possível definir o melhor caminho para alcançar o objetivo deste trabalho.

Este trabalho aborda o tema sobre uma técnica de carregamento de óleo que, futuramente, será aplicada no tratamento de um efluente industrial que contenha óleo lubrificante. Para realizar o procedimento de carregamento de óleo, a técnica utilizada é baseada na adsorção do óleo sobre a superfície de partículas magnéticas e o arraste é feito à medida que um campo magnético é aplicado ao meio em questão, partículas magnéticas com óleo adsorvido (LI et al., 1993).

Um dos problemas ambientais atuais é a falta de tratamento adequado de efluentes, os quais são jogados diretamente em rios e mares causando alterações no ecossistema. Pesquisadores investem em estudos para desenvolver metodologias

que envolvam técnicas de remoção de impurezas, as quais estão diretamente associadas ao tipo de efluente a ser tratado (CRESPILHO et al., 2004).

Existem diversos métodos para o tratamento de efluentes, tanto por processos biológicos quanto por processos físico-químicos. Entre eles, os métodos mais utilizados são aqueles baseados em técnicas de decantação, filtração, sedimentação, centrifugação, flotação, precipitação, osmose reversa, oxidação química, troca iônica e adsorção (SANTHOSH et al., 2016; CRESPILHO et al., 2004). Entre as técnicas mencionadas, a adsorção é uma técnica de fácil operação e existe grande variedade de materiais para essa aplicação (SANTHOSH et al., 2016).

O objetivo principal deste trabalho é a aplicação de partículas compostas por ferritas no procedimento de carreamento de óleo lubrificante e justificar o seu comportamento.

Para alcançar o objetivo principal do trabalho, foram realizadas algumas etapas, cada uma delas com um objetivo específico, listadas a seguir:

- Realizar experimentos envolvendo o carreamento do óleo lubrificante pela ferrita de cobalto produzida anteriormente pelo GIPM (Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Materiais).
- Tratar estatisticamente os resultados de carreamento de óleo e a partir do ponto ótimo, produzir novas amostras de ferrita para análise.
- Extrair a pectina do albedo da casca da laranja para produzir uma solução com função catalisadora para a reação entre os nitratos.
- Produzir dois tipos de precursores de ferrita, de ferro e de cobalto, pelo método sol-gel.
- Tratar isotermicamente as amostras em condições variadas de tempo e temperatura.
- Caracterizar as amostras para definir suas características estruturais, químicas e magnéticas.
- Relacionar as características das amostras com o carreamento de óleo.

## CAPÍTULO 2

### 2. Abordagem teórica

#### 2.1. Pectina

O Brasil é o maior produtor de laranja do mundo, com área plantada por volta de 820,000 hectares. Mais de 70% do total da laranja produzida é destinado à produção de suco, e 97% desse suco é destinado à exportação, o que torna o Brasil responsável por metade do fornecimento mundial de suco de laranja (COLTRO et al., 2009).

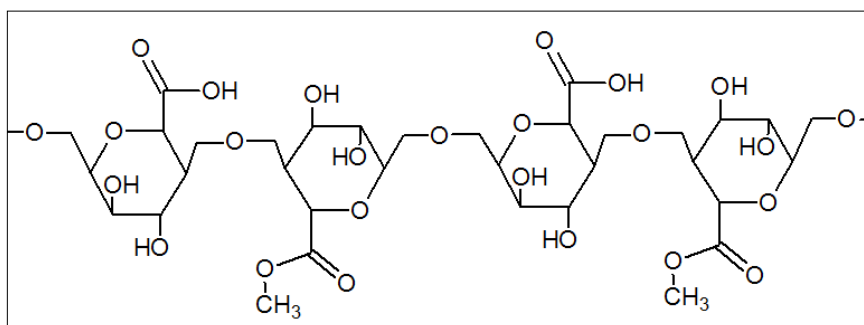
Considerando que a casca da laranja corresponde a 45% da sua massa total (YEOH et al., 2008), durante a produção do suco é obtida uma quantidade significativa de resíduos sem destino final adequado, então esse material se torna um problema ambiental. O resíduo da laranja em locais inadequados pode causar a proliferação de bactérias aeróbicas que decompõem a matéria orgânica e geram dióxido de carbono, sulfatos, nitratos e fosfatos, levando à contaminação de solos e águas (YEOH et al., 2008).

Para mitigar este problema existem diversas alternativas para dar um destino final ao resíduo como, por exemplo, a utilização da casca da laranja para a extração da pectina (GUO et al., 2011). A pectina é muito utilizada em indústrias de alimentos (MARAN et al., 2013) devido às suas características de conferir firmeza, retenção de sabor e aroma, além do seu papel de hidrocolóide na dispersão e estabilização de emulsões (PAIVA et al., 2009).

O grau de maturação da fruta influencia a quantidade de pectina extraída, à medida que a fruta amadurece, a quantidade de pectina diminui (PAIVA et al., 2009). A pectina é composta, principalmente, por polímeros de cadeia longa de ácido galacturônico (Figura 1) (MARAN et al., 2013). O grau de metoxilação da pectina está relacionado com o número de ésteres presentes na cadeia polimérica que influencia diretamente na capacidade de formação de gel, ainda que seja solúvel em água devido à sua polaridade (PAIVA et al., 2009).



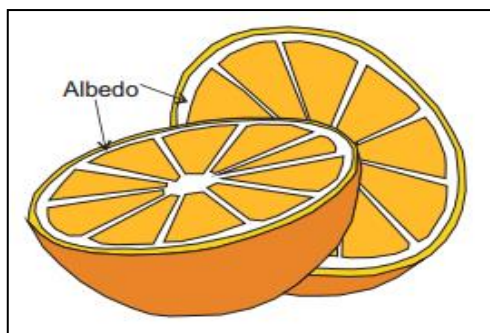
Figura 1- Estrutura química do polímero de ácido galacturônico.



Fonte: Elaborado pela Autora.

A pectina é o principal componente estrutural da parede celular dos vegetais e das camadas intercelulares, contribuindo para adesão entre as células, firmeza e resistência mecânica do tecido (PAIVA et al., 2009). As fontes mais ricas de pectinas estão nos frutos cítricos, encontrada em maior quantidade no albedo (Figura 2), região mesocárpica do fruto (YEOH et al., 2008).

Figura 2 - Representação esquemática do albedo da laranja.



Fonte: Elaborado pela Autora.

Além das propriedades de dispersão e estabilização de emulsões é importante considerar que o processo de extração da pectina é extremamente simples e que sua longa cadeia de polissacarídeos age como suporte para a reação entre os nitratos e para a obtenção do sol-gel (PROVETI et al., 2015), o qual dará origem às ferritas.

## 2.2. Métodos de extração da pectina

As substâncias pécticas são geralmente extraídas por métodos químicos e enzimáticos (MUNHOZ et al., 2010). A obtenção da pectina consiste, basicamente, em extração, purificação e secagem (YEOH et al., 2008). Os estágios físicos e químicos que compõem a extração da pectina são influenciados por fatores como temperatura, pH e tempo de extração (MUNHOZ et al., 2010).

A utilização de um método adequado para a extração da pectina é significativa para maximizar o seu rendimento e qualidade. Vários métodos de extração já foram estudados e muitos deles tiveram resultados satisfatórios, como a extração por microondas, ultrasson, meio aquoso com aquecimento, entre outros (BAGHERIAN et al., 2011).

Existe o procedimento de extração em meio básico, que pode causar saponificação dos grupos ésteres, gerando pectinas de baixo grau de metoxilação (grupos carboxílicos que estão presentes na forma esterificada), bem como a redução do comprimento da cadeia do ácido galacturônico. Já a extração em meio ácido oferece maiores rendimentos e pectinas de alto grau de metoxilação (PAIVA et al., 2009).

Entretanto, existem outros métodos em que extração ocorre a alta pressão e utiliza a filtração a vácuo (GUO et al., 2011). Também existem aquelas que utilizam o microondas (MARAN et al., 2013; HOSSEINI et al., 2016) e ultrasson para a extração da pectina como forma de diminuir o tempo de processamento. Além desses, existe o método aquoso com aquecimento (PROVETI et al., 2015).

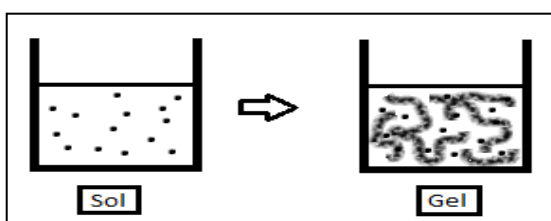
O método aquoso com aquecimento depende de fatores importantes para o seu bom rendimento: temperatura, tempo e a razão líquido-sólido (HOSSEINI et al., 2016). Ademais, esse método possui grandes vantagens devido à sua facilidade de reprodução, não utiliza reagentes tóxicos, é realizado em temperaturas baixas e requer pouco tempo para produção. Portanto, esse método é energeticamente viável, ambientalmente correto, além de agregar valor à um resíduo industrial.

### 2.3. Sol-gel

Existem diversas metodologias para a produção de ferritas, entre elas, o método por co-precipitação (VINOSHA et al., 2016), método hidrotérmico (YAO et al., 2016), método por combustão (KIRAN e SUMATHI, 2017), método sol-gel (VENTURINI et al., 2016; YAO et al., 2016; XU et al., 2015), entre outros. Dentro da metodologia sol-gel, existe o sol-gel protéico para a produção de nanopartículas de ferrita (PROVETI et al., 2015).

O método sol-gel é considerado um método químico de síntese. A fase *sol* é a suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e a fase *gel* é uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas que imobilizam a fase líquida em seus interstícios (Figura 3) (HIRATSUKA et al., 1995; NOGUEIRA et al., 2015).

Figura 3 - Representação do método Sol-gel.



Fonte: Elaborado pela autora.

A metodologia sol-gel protéico é baseada na utilização de precursores com a função de catalisar a reação devido à sua enorme cadeia polimérica que liga os metais uns aos outros, dando suporte à reação e facilita a formação do produto esperado (PROVETI et al., 2015). Alguns precursores utilizados na metodologia sol-gel são a gelatina (MENEZES et al., 2006), a água de coco (PAIVA et al., 2009; MUNIZ et al., 2013) e no atual trabalho, utiliza-se a pectina extraída da casca da laranja.

A vantagem de utilizar a pectina extraída do albedo da casca da laranja está na origem da sua extração, o que torna a metodologia barata, eco sustentável, além de ser produzida por um processo fácil que pode ser aplicado em escala industrial.

## 2.4. Ferritas

### 2.4.1. Características estruturais das ferritas

As propriedades requeridas dos materiais, em geral, estão diretamente ligadas às suas características morfológicas e estruturais, inclusive à existência de defeitos e materiais dopantes.

As ferritas são materiais cerâmicos compostos por óxidos, as quais podem ser classificadas de acordo com a sua estrutura cristalina: hexagonal ( $MFe_{12}O_{19}$ ), granada ( $M_3Fe_5O_{12}$ ) e espinélio ( $MFe_2O_4$ ), sendo que  $M$  representa um ou mais metais de transição bivalentes ( $Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  e  $Zn$ ) (KHARISOV et al., 2014).

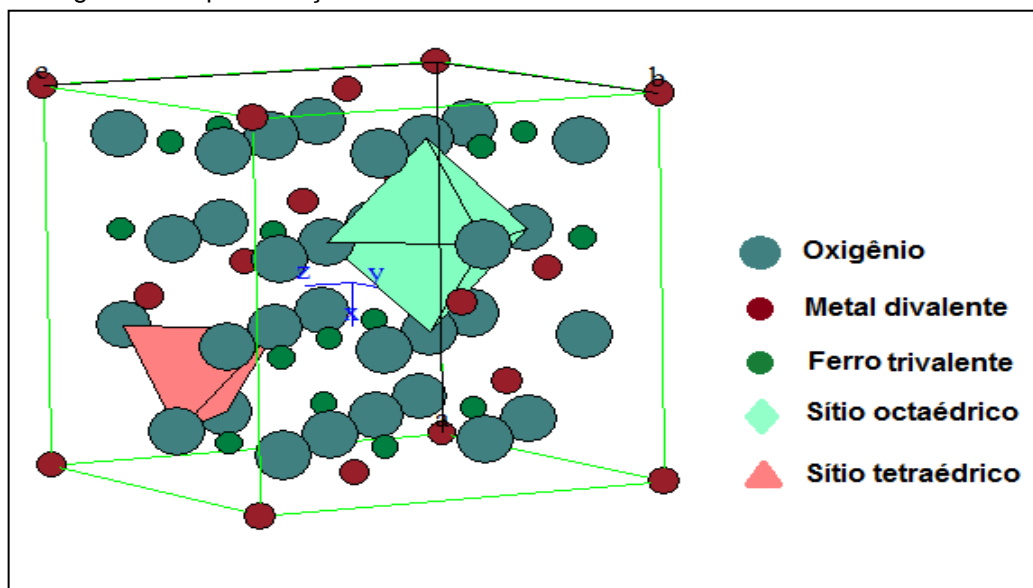
Estudos de dopagem de ferritas com metais de transição são muito atrativos devido às suas aplicações em catálises, em dispositivos magnéticos e elétricos e também em processos sustentáveis, em virtude do seu tamanho cristalino, microestrutura e propriedades magnéticas e fotocatalíticas (KHARISOV et al., 2014). Muitas dessas ferritas, comercialmente importantes, são sintéticas, já a magnetita ( $Fe_3O_4$ ) é um óxido natural com estrutura tipo espinélio mais estável em condições ambientais (ZAYED et al., 2016).

As ferritas do tipo espinélio são sensíveis às condições de preparo como a temperatura e tempo de síntese, tipo de íon utilizado e o método de preparação, o que afeta suas propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas (AMER, 2017).

Este tipo de material, em suas diversas composições químicas, possui alta estabilidade térmica, mecânica e química, grande área superficial e alta permeabilidade magnética (REDDY e YUN, 2016). Por esse motivo são muito utilizadas em ferrofluidos, radares, dispositivos biomédicos, sensores (PROVETI et al., 2015), assim como catalisador para reações (RISTIC et al., 2016) e para tratamento de água (REDDY e YUN, 2016).

Em uma célula unitária cúbica de face centrada de uma ferrita do tipo espinélio existem 96 interstícios, onde 64 são tetraédricos e 32 são octaédricos (VINOSHA et al., 2016; KIRAN e SUMATHI, 2017) (Figura 4).

Figura 4 - Representação da estrutura cristalina de uma célula unitária da ferrita.



Fonte: Elaborado pela autora.

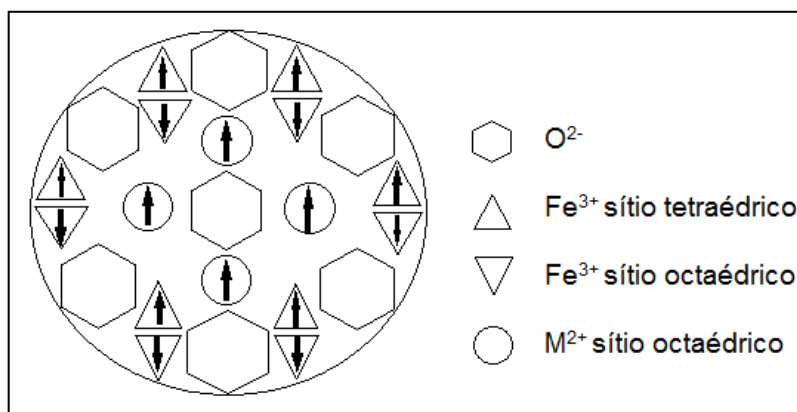
Baseando na distribuição dos cátions em sítios octaédricos e tetraédricos, as ferritas do tipo espinélio são classificadas como mista, normal ou inversa. O posicionamento do cátion depende tanto do raio iônico e da valência do cátion em questão, quanto da energia eletrostática e do tamanho dos interstícios (REDDY e YUN, 2016).

Em estruturas de espinélio misto, a distribuição catiônica pode ser descrita como  $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_\text{A}(\text{Fe}_{1+x}\text{M}_{1-x})_\text{B}\text{O}_4$ , onde  $x$  é o grau de inversão, o subscrito A indica sítios tetraédricos e o subscrito B indica sítios octaédricos. A ferrita de manganês ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) é um exemplo de uma ferrita mista de espinélio. Em uma célula tipo espinélio normal, os íons divalentes ocupam os sítios tetraédricos, enquanto os cátions trivalentes ocupam os sítios octaédricos. Os exemplos de ferritas tipo espinélio normal são as ferritas de cádmio ( $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ) e a de zinco ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ). A estrutura de espinélio inverso, uma parte dos íons trivalentes ocupa os sítios tetraédricos, enquanto os cátions divalentes juntamente com a outra parte dos íons trivalentes ocupam os sítios octaédricos. Como exemplo existem as ferritas de magnésio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), níquel ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ), cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) e ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (REDDY e YUN, 2016).

### 2.4.2. Características magnéticas das ferritas

As características magnéticas das ferritas estão relacionadas à sua estrutura cristalina. Como descrito acima, as ferritas do tipo espinélio inverso são compostas por íons trivalentes e divalentes. A metade dos íons trivalentes ocupa os sítios tetraédricos e o restante desses íons ocupa sítios octaédricos, o que resulta em um alinhamento antiparalelo dos *spins* desses íons e conseqüentemente a magnetização resultante dessa interação é nula. Por outro lado, os íons divalentes ocupam posições octaédricas, de maneira que os momentos magnéticos de *spin* desses íons tendem a ficar todos alinhados na mesma direção, quando submetidos a um campo magnético externo. Portanto, o íon divalente é o responsável pela característica magnética da ferrita e estes materiais são classificadas como ferrimagnético (Figura 5) (CULLITY e GRAHAM, 2009; CALLISTER, 2002).

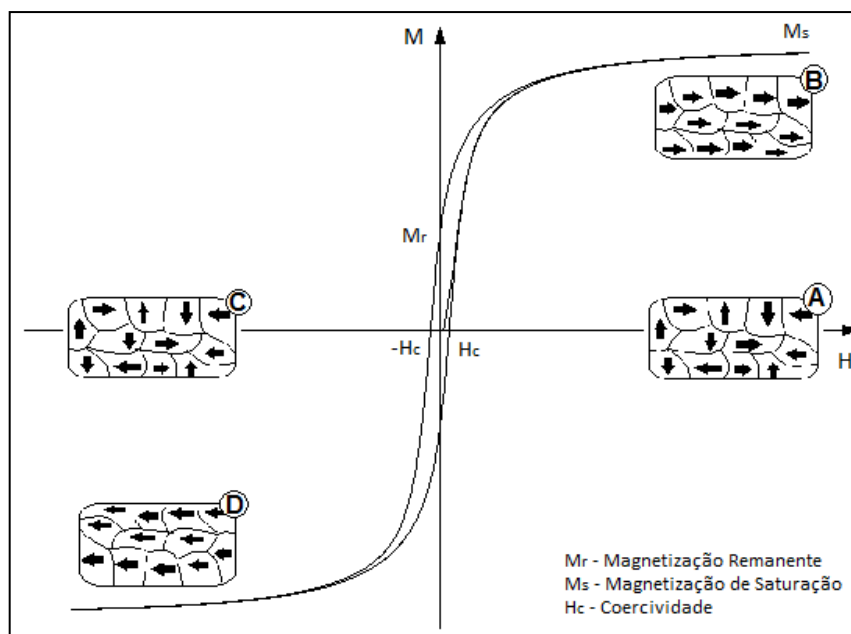
Figura 5 - Representação do momento magnético de spin de uma ferrita do tipo espinélio inverso.



Fonte: Elaborado pela autora.

O comportamento magnético de um material, quando submetido à um campo magnético externo é descrito pela curva de histerese (Figura 6). A área desta curva indica a quantidade de energia necessária para que ocorra o processo de magnetização e desmagnetização do material. Para magnetizar a ferrita de cobalto é necessário pouca energia, característica de um material mole (CULLITY e GRAHAM, 2009; CALLISTER, 2002).

Figura 6 - Ciclo de histerese de uma ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).



Fonte: Elaborado pela autora.

As propriedades das ferritas de cobalto são extremamente dependentes de fatores como tamanho e forma das partículas, grau de cristalinidade e composição das fases (RISTIC et al., 2016). A ferrita de cobalto é um material com estrutura do tipo espinélio inverso (KIRAN e SUMATHI, 2017), se comporta como um material ferrimagnético e possui moderada magnetização de saturação (RISTIC et al., 2016; KIRAN e SUMATHI, 2017; VINOSHA et al., 2016).

Em consequência dessas características, elas possuem uma vasta aplicabilidade., como por exemplo: produção de transformadores para equipamentos eletrônicos, sensores (RISTIC et al., 2016) aparelhos de telecomunicação, gravação magnética, área médica (VENTURINI et al., 20116) e como material adsorvente, entre outros (REDDY e YUN, 2016).

Para o presente trabalho, as características estruturais e magnéticas das ferritas são essenciais para a aplicação em carreamento de óleo. A mudança das condições de produção das ferritas implicará em alteração de seu comportamento. A partir daí, é possível otimizar o processo de produção para alcançar a finalidade do trabalho.

## 2.5. Adsorção

Considerando que as ferritas, em estudo, são materiais formados por partículas com tamanho entre nano e micrômetros, ferritas similares a estas costumam possuir uma superfície específica com alta capacidade de adsorção por partícula, devido à grande quantidade de átomos que estão presentes em sua área superficial (REDDY e YUN, 2016).

Em uma célula unitária cúbica de ferrita do tipo espinélio, existem dois tipos de sítios: tetraédrico e octaédrico (REDDY e YUN, 2016). Ao dopar esses sítios com outros íons metálicos podem haver mudanças em sua propriedade de adsorção (ZHANG et al., 2014). Além disso, as condições de tratamento isotérmico, como tempo e temperatura, da ferrita também afetam a eficiência do processo de adsorção (BHOWMIK e SINHA, 2017).

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que o componente em uma fase gasosa ou líquida se liga na superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto a fase sólida que retém o adsorvato é chamada de adsorvente ou substrato (ATKINS e DE PAULA, 2004). Então, a ferrita age como adsorvente, enquanto o óleo é o adsorvato que se ligará à superfície das ferritas.

As moléculas e átomos podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Na adsorção química, a interação ocorre por ligações químicas covalentes, e os adsorvatos tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o substrato. Na adsorção física ocorre uma interação de van der Waals entre o adsorvato e o adsorvente, que são interações de longo alcance e fracas, como é o que acontece entre o óleo e a ferrita (ATKINS e DE PAULA, 2004).

A adsorção não deve ser confundida com a absorção, que se refere à assimilação de moléculas em um sólido ou líquido, a qual penetra e preenche os poros do material. Sítios de adsorção são normalmente em superfícies que possuem defeitos associados com planos de átomos (KHOSRAVI e AZIZIAN, 2016).



O processo de adsorção pode ser entendido como um equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção, em que o adsorvato se transfere da solução para a superfície do adsorvente. A dessorção é sempre um processo ativado, pois as partículas adsorvidas tem que sair de um poço de potencial (ATKINS e DE PAULA, 2004).

#### **2.5.1.1. Materiais adsorventes**

Tratamento de efluentes e de derramamentos de óleo tem sido foco de muitas pesquisas no campo das tecnologias ambientais. Existem diversas técnicas para a remoção seletiva do óleo da água (LEE et al., 2016) e que são empregadas tanto por processos biológicos quanto por processos físico-químicos (SANTHOSH et al., 2016). As técnicas são: decantação, filtração, sedimentação, centrifugação, flotação, precipitação, osmose reversa, oxidação química, troca iônica e adsorção (SANTHOSH et al., 2016; CRESPILO et al., 2004). Entre todas as técnicas mencionadas, a adsorção se destaca devido ao seu baixo custo, fácil operação e grande variedade de materiais adsorventes (SANTHOSH et al., 2016).

Muitos materiais nanomagnéticos têm sido utilizados para eliminação de contaminantes da água (SINGH et al., 2016). O carbonato de cálcio é utilizado para separar o óleo da mistura óleo-água devido às suas características hidrofóbicas e oleofílicas (ARBATAN et al., 2011).

Também existe a combinação entre o óxido de ferro e casca de coco, para a obtenção de carvão ativado-óxido de ferro, com dupla função de adsorver o óleo e arrastá-lo por um campo magnético (RAJ e JOY, 2015). Ou a combinação nanopartículas de óxido de silício com fibras poliméricas super hidrofóbicas que mostram grande capacidade de absorção seletiva de óleo, devido à porosidade do material originada de vacâncias existentes no material (LEE et al., 2016).

Muitos trabalhos utilizam a ferrita de cobalto como material adsorvente, combinada ou não com outros materiais. Como por exemplo, o compósito de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MgAl}$  é destinado para a adsorção de corantes presentes em água, com eficiente

capacidade de separação (DENG et al., 2016). A ferrita de cobalto também pode ser dopada com outros íons metálicos não magnéticos para melhorar sua capacidade de adsorção de corantes presentes em água (ZHANG et al., 2014)

Além da eliminação de corantes da água, as ferritas de cobalto podem ser aplicadas na recuperação de óleo em água. O óleo é adsorvido na superfície das ferritas e carregado por aplicação de campo magnético externo, ela pode ser reutilizada após sua recuperação por solventes orgânicos ou incineração (LI et al., 1993).

## **2.6. Técnicas para caracterização de materiais**

### **2.6.1. Espectroscopia no Infravermelho**

A Espectroscopia no Infravermelho é uma técnica analítica utilizada em estudos de polímeros, substâncias orgânicas e inorgânicas, semicondutores, entre outros. A região do infravermelho médio é a mais comumente utilizada, situada na faixa de número de onda entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ . O instrumento utilizado para a obtenção de um espectro no infravermelho é denominado Espectrofotômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier ou FT-IR (Fourier Transform Infrared) (BARBOSA, 2008).

Essa técnica parte do princípio que a radiação infravermelha ao ser absorvida por um composto é transformada em energia vibracional e energia de rotação molecular (BARBOSA, 2008). As ligações químicas de um determinado material possuem frequências de vibração específicas. Quando a ligação química entra em ressonância com a frequência da radiação incidente, ocorre a absorção.

A ferrita de cobalto apresenta principais bandas de adsorção no alcance de  $400-700\text{ cm}^{-1}$  (KIRAN e SUMATHI, 2017), que correspondem a estiramentos dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina. A partir de deconvoluções do espectro da  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  é possível identificar que entre  $598$  e  $581\text{ cm}^{-1}$  existe uma ligação entre o metal e o oxigênio (Me-O) no sítio tetraédrico, enquanto entre  $401-388\text{ cm}^{-1}$  ocorre para o sítio octaédrico (RISTIC et al., 2016).

### 2.6.2. Difração de Raios-X

A Difração de Raios-X constitui-se uma eficiente técnica de caracterização de estruturas cristalinas que analisa o arranjo de átomos dispostos em uma rede.

A técnica é baseada na interação de Raios-X com os átomos da estrutura cristalina da amostra, quando um feixe de raios, com ângulo  $\theta$ , incide sobre um conjunto de planos cristalinos e posteriormente esse feixe é refletido por dois planos subsequentes, produzindo o fenômeno da difração que é captado pelo detector do equipamento para construir o difratograma.

A partir dessa técnica é possível obter detalhes da estrutura cristalina do material em análise, quantificar as fases presentes (KIRAN e SUMATHI, 2017), determinar o tamanho dos cristalitos (RISTIC et al., 2016) e permite identificar a presença de defeitos. Os difratogramas são característicos para cada fase de um material, representado por um conjunto de picos em ângulos específicos.

O parâmetro de rede que descreve célula unitária da estrutura cristalina da ferrita de cobalto apresenta os planos cristalinos em (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) (WANG et al., 2012; RISTIC et al., 2016; VENTURINI et al., 2016). Já a hematita apresenta os planos cristalinos em (012), (104), (110), (113), (024), (016), (018), (214) e (300) (ZAYED et al., 2016; KREHULA et al., 2017; SATHEESH et al.; 2016).

### 2.6.3. Espectroscopia Mössbauer

A Espectroscopia Mössbauer ( $^{57}\text{Fe}$ ) é uma técnica muito utilizada para analisar materiais que contém ferro em sua estrutura cristalina. O efeito Mössbauer se baseia em transições de estados nucleares decorrentes de absorção de fótons de raios  $\gamma$  (MAKSIMOVA et al., 2017).

O espectro Mössbauer obtido da análise é uma superposição de vários espectros referentes às fases ou aos sítios da estrutura cristalina do material. Desse espectro é possível detectar as interações hiperfinas que estão relacionadas à interação das cargas nucleares e eletrônicas e as interações dos momentos magnéticos do átomo.

Dentre os parâmetros que podem ser obtidos dessa análise, o campo magnético hiperfino ( $B_{hf}$ ) é uma grandeza que se relaciona com o momento magnético do átomo de ferro do material estudado. Além disso, é possível obter o deslocamento isomérico (IS), que é a consequência da diferença entre o estado excitado e o fundamental e se origina da interação eletrostática entre a carga distribuída no núcleo com os elétrons das camadas mais próximas ao núcleo. Já o parâmetro desdobramento quadrupolar (QUAD) é o gradiente de campo elétrico que se relaciona ao desvio da simetria, sendo nulo no caso de simetria cúbica (DA SILVA et al., 2008).

#### **2.6.4. Difração laser (espalhamento de luz)**

Na análise da distribuição de tamanho de partículas, utiliza-se a técnica de difração ótica. As partículas passam através de um feixe de radiação de luz, utiliza-se o laser como fonte de luz, provocando o espalhamento da luz em um ângulo que é inversamente proporcional ao seu tamanho. Partículas grandes dispersam a luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser e partículas pequenas dispersam a luz em ângulos grandes. A luz espalhada é coletada por um detector e analisada com base em um padrão de difração, definido antecipadamente (ROVERE et al., 2008).

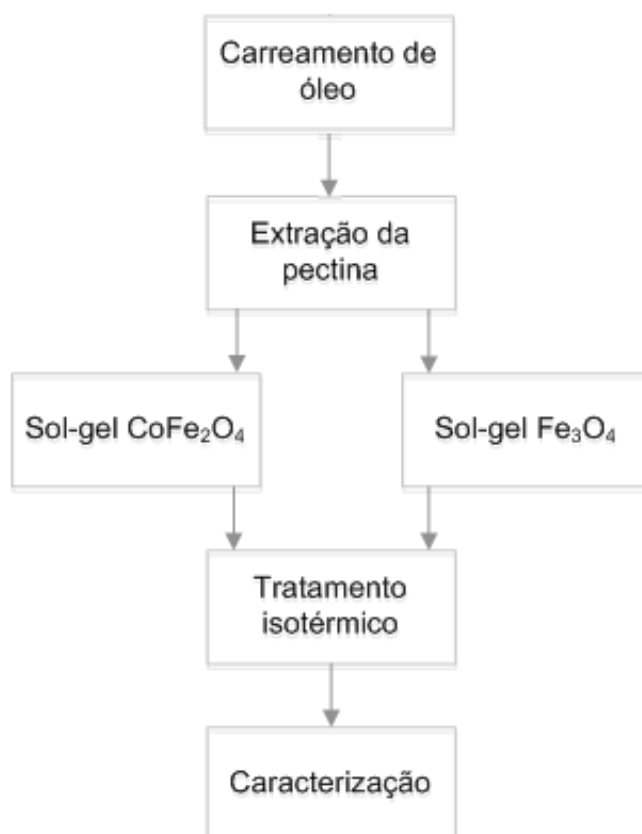
O equipamento Mastersizer 2000 da Malvern Instrument é utilizado para esse tipo de análise. Para realizar a análise, é necessário que a amostra seja diluída em um dispersante com índice de difração conhecido e seja mantido sob agitação. A partir dos dados da dispersão angular, o equipamento calcula a medida do diâmetro médio das partículas presentes no dispersante e fornece o resultado da distribuição normal do tamanho das partículas em relação à frequência de cada porção.

## CAPÍTULO 3

### 3. Metodologia Experimental

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias e técnicas utilizadas para a realização do trabalho. No fluxograma da Figura 7, estão apresentados, em ordem de execução, todos os procedimentos efetuados.

Figura 7 - Fluxograma esquemático da metodologia geral.



A primeira etapa do trabalho constitui-se em dar continuidade a um trabalho já iniciado pelo Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Materiais (GIPM), que tem como foco: produção de partículas compostas por ferritas. O seguimento deste trabalho se baseou na aplicação da ferrita de cobalto em um teste de carreamento de óleo e definir a sua eficiência nesse procedimento, relacionando a quantidade de massa de óleo carreado com as condições de preparo da amostra.

A partir dos resultados obtidos pelo carreamento, se inicia a segunda etapa do trabalho: produção de novas amostras de ferrita de cobalto, com tempo fixo e variação da temperatura de produção, visto que o fator temperatura possui maior influência que o fator tempo na produção de ferritas para carreamento de óleo. Além dessas amostras, teve como objetivo produzir ferrita de ferro com as mesmas condições de preparo para relacionar os resultados entre as duas ferritas.

Então, foi realizada a extração da pectina, a qual foi utilizada para a produção de dois precursores sol-gel, com a intenção de produzir ferrita de cobalto e ferrita de ferro. Todas as amostras produzidas passaram pelo tratamento isotérmico e pela caracterização.

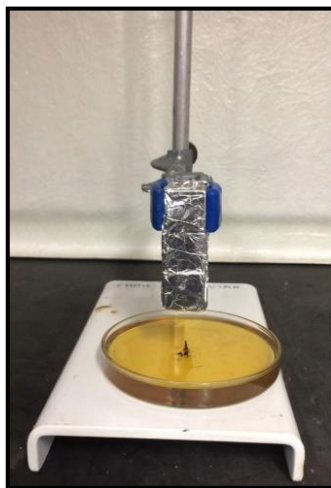
### **3.1. Teste de carreamento do óleo**

Foi realizado o teste de carreamento de óleo para as ferritas de cobalto produzidas anteriormente pelo GIPM, em que partículas de ferrita entram em contato com o óleo e ambos são arrastados por aplicação de um campo magnético externo (ímã).

O teste de carreamento de óleo foi feito utilizando um aparato experimental composto por um suporte universal, garras, placa petri, ímã de neodímio revestido por papel alumínio e óleo lubrificante mineral Lubrax, 25W-50 (Figura 8). Na placa petri, foram adicionados 30 mL do óleo mineral e 0,015 g da ferrita a ser analisada. Com um cronômetro, foi controlado o tempo em que a ferrita ficou imersa no óleo (2 minutos). Após esse tempo, aproximou-se o ímã da placa contendo óleo e ferrita, mantendo uma distância de 2 cm entre o ímã e o óleo. Devido ao campo magnético criado pelo ímã, houve o carreamento do óleo para o papel alumínio que o revestia.

Mediu-se a massa do papel alumínio antes e depois do processo e a partir da diferença entre as massas obteve-se a massa de óleo carregada. Foram feitas cinco medidas por amostra para obtenção de uma média representativa.

Figura 8 - Aparato experimental para carregamento do óleo pelo pela ferrita.



Fonte: Elaborado pela autora.

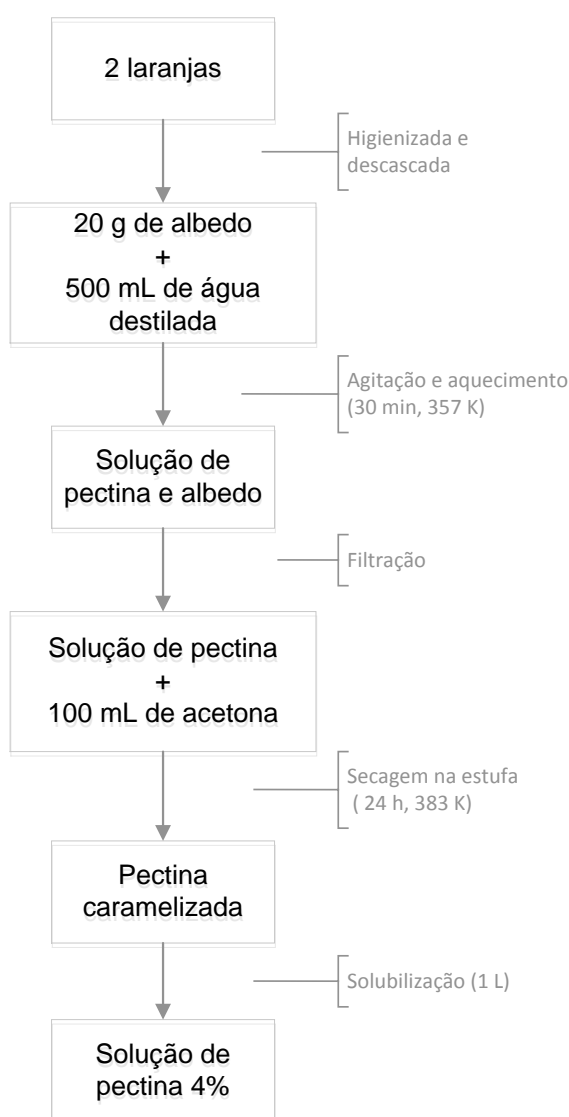
Após o carregamento de óleo pela ferrita, realizou-se um tratamento estatístico, baseado em um planejamento experimental de 3 níveis e 2 fatores (tempo e temperatura) dos dados obtidos. Os fatores tempo e a temperatura são as variáveis independentes, a massa de óleo carregado é variável resposta (variável dependente).

Foram gerados gráficos para interpretar os resultados do carregamento de óleo. O gráfico de Pareto define qual fator, temperatura ou tempo, tem maior influência na variável resposta, direcionando os estudos do comportamento das ferritas em relação à mudança das condições de produção. Já o gráfico de Superfície, fornece o ponto de maior carregamento de óleo, definindo a condição de produção mais eficiente para a aplicação em questão.

### 3.2. Extração da pectina

Para iniciar a segunda etapa do trabalho, é feita a extração da pectina, que está representada pelo fluxograma da Figura 9. Nele estão todos passos seguidos para a obtenção de uma solução contendo pectina oriunda do albedo da laranja.

Figura 9 - Fluxograma esquemático do procedimento de extração da pectina.

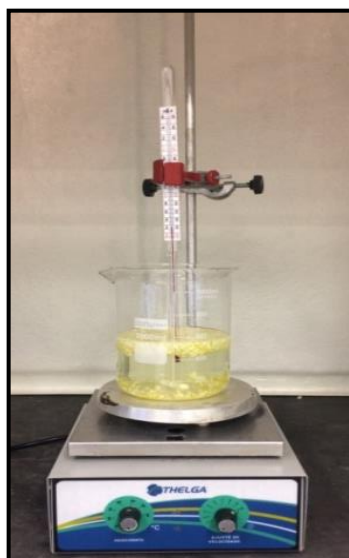




A pectina foi extraída a partir do albedo (parte branca da casca) da laranja. Primeiramente, as laranjas foram descascadas e cuidadosamente, retirou-se o albedo sem que ocorresse o contato com a polpa da laranja para evitar a contaminação com os ácidos presentes na polpa. A partir de duas laranjas, obteve-se 20 g de albedo.

O albedo foi triturado com um faca em pedaços bem pequenos e transferido para um béquer. Adicionou-se 500 mL de água destilada ao béquer que continha o albedo e este béquer foi acoplado a um aparato experimental composto por um suporte universal, termômetro e uma chapa de aquecimento com agitador magnético (Figura 10). Após 45 minutos de aquecimento e agitação, a temperatura foi estabilizada em 357 K e a solução foi mantida nessa temperatura, ainda em agitação, por mais 30 minutos.

Figura 10 - Aparato para extração de pectina.



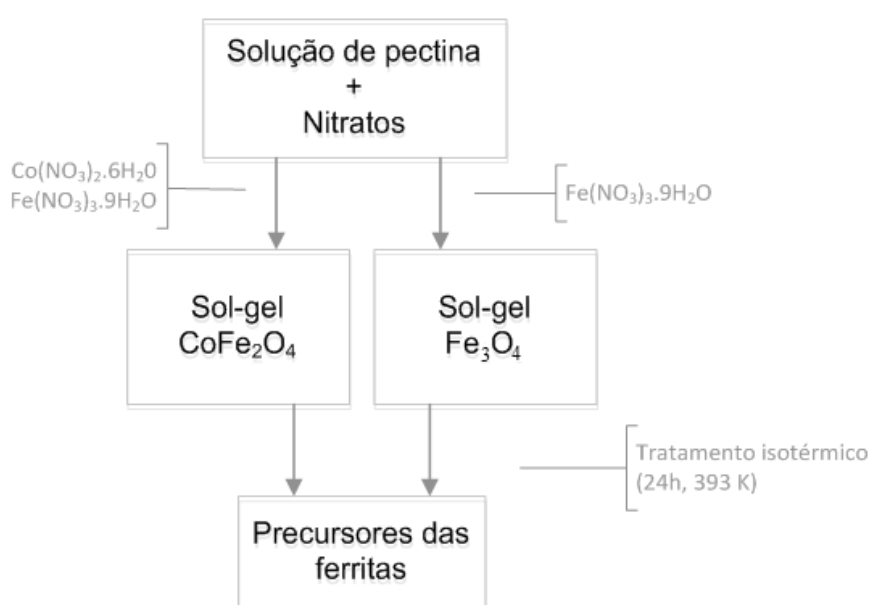
Fonte: Elaborado pela autora.

Realizou-se a filtração da solução, para separar a parte líquida contendo água e pectina da parte sólida que restou (albedo). Adicionou-se 100 mL de acetona ao filtrado para auxiliar na evaporação da água. Posteriormente, a solução foi colocada em uma estufa a 383 K por 24 h para a caramelização da pectina. Ao final, foi medida a massa da pectina produzida, a qual totalizou-se em 4 g de pectina.

### 3.3. Sol-gel

A produção do sol-gel (Figura 11) consiste em realizar a mistura da solução que contém pectina com os nitratos de cobalto e de ferro, para a produção dos precursores que dará origem às ferritas.

Figura 11 - Fluxograma esquemático da produção do sol-gel.



A pectina produzida, na etapa anterior, foi solubilizada em 1000 mL de água destilada e armazenada em um recipiente fechado e em local refrigerado. Obteve-se uma solução de 4 g/L.

O método sol-gel é realizado a partir da mistura da solução de pectina com sais de nitratos. Foram produzidas dois tipos de amostra, um precursor para a produção de ferrita de cobalto e outro com a intenção de obter ferrita de ferro.

Para preparar o precursor da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MM}=234,62$  g/mol), foram utilizados 100 mL da solução de pectina, 15 g de nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MM}=291,03$  g/mol) e 42 g de nitrato de ferro III nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MM}=403,95$  g/mol). Essas quantidades são baseadas na

estequiometria entre o ferro e o cobalto presentes na ferrita, por isso são necessários 2 mols de nitrato de ferro para cada 1 mol de nitrato cobalto.

Com o objetivo de preparar ferrita de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MM}=231,53 \text{ g/mol}$ ), manteve-se a proporção entre massa de nitrato e massa de pectina. Foram utilizados 100 mL da solução de pectina e 57 g de nitrato de ferro III nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MM}=403,95 \text{ g/mol}$ ).

Em um béquer foram adicionados os nitratos com a solução de pectina e em seguida foram homogeneizados. Após a produção do sol-gel, foi feita uma pré secagem durante 24 h em uma estufa de esterilização e secagem Nova Ética a 393 K. Essa secagem permite que os nitratos interajam entre si, utilizando a pectina como substrato, a qual facilita e dá suporte à interação química das moléculas. Posteriormente, a solução obtida foi reservada em recipiente hermeticamente fechado (Figura 12).

Figura 12 - Recipiente contendo precursor (sol-gel) das ferritas.



Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.4. Tratamento isotérmico

No trabalho anterior, realizado pelo GIPM, amostras de ferrita de cobalto foram produzidas seguindo o mesmo procedimento descrito acima, entretanto a concentração da solução de pectina utilizada na composição do precursor era de 2

g/L. A partir daí, foi realizado um tratamento isotérmico em uma Mufla da marca Quimis, das amostras de ferrita de cobalto. As condições do tratamento isotérmico variou em relação ao tempo (4, 8, 12, 24, 36 e 48 h) e em relação à da temperatura (973, 1073, 1173 K) (Figura 13).

Neste trabalho, estas amostras foram analisadas quanto ao carreamento de óleo e obteve-se melhor resultado para a condição de preparo de 1073 K a 12 h. Para conseguir um ajuste fino desse resultado, decidiu-se por um novo tratamento isotérmico com menor faixa de temperatura.

A partir do ponto central em 1073 K a 12 h, referente ao ponto de melhor resultado de carreamento, foram produzidas novas amostras, pelo mesmo procedimento de produção das amostras anteriores, mas com menor variação de temperatura de 1023, 1073 e 1123 K e o tempo de 8, 12, e 16 h (Figura 13).

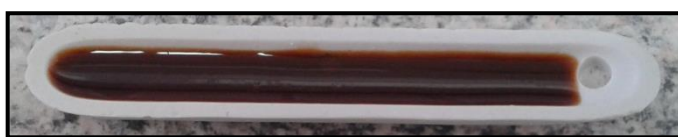
A partir dos resultados, tratados estatisticamente, percebeu-se que a temperatura possui maior influência que o tempo de produção da ferrita para a aplicação em carreamento de óleo. Por isso, decidiu-se realizar a produção de um segundo grupo de ferritas de cobalto e de ferro, utilizando a solução contendo 4 g/L de pectina. Ambas com variação de temperatura de 973, 1073, 1173, 1273, 1373, 1473 e 1573 K, com tempo fixo de 4 h de produção para analisar a evolução da formação das duas ferritas com a variação da temperatura (Figura 13).

Figura 13 - Fluxograma esquemático do procedimento de tratamento térmico.



O tratamento isotérmico do segundo grupo de amostras de ferrita foi realizado em uma Mufla da marca JUNG. O sol-gel, produzido na etapa anterior com a solução de pectina de 4 g/L e os nitratos, foi colocado em um cadinho de porcelana (Figura 14). Com o auxílio de luva e pinça, o cadinho foi inserido cuidadosamente no centro da mufla para que ocorresse um tratamento térmico homogêneo da amostra. O tempo e temperatura foram regulados para cada tratamento térmico.

Figura 14 - Cadinho de porcelana com ferrita (sol-gel).



Fonte: Elaborado pela autora.

Logo após o tratamento isotérmico, as amostras foram retiradas da mufla, pulverizadas em um almofariz e pistilo de Ágata e armazenadas em um recipiente hermeticamente fechado para posteriormente serem caracterizadas.

### **3.5. Caracterização**

As ferritas que foram produzidas neste trabalho, foram caracterizadas por técnicas de espectroscopia no infravermelho, difratometria de Raios-X, espectroscopia Mössbauer e por difratometria de laser.

#### **3.5.1. Espectroscopia no Infravermelho**

As ferritas e a pectina extraída do albedo da laranja foram caracterizadas no Espectrofotômetro no Infravermelho com Transformada de Fourier para identificar as ligações químicas presentes na amostra a partir das bandas de absorção. Para isso, utilizou-se o Cary 630 FTIR (Fourier Transform Infrared), da Agilent Technologies, na

faixa de 430 a 900  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas a temperatura ambiente, utilizando 500 leituras com precisão de 2  $\text{cm}^{-1}$ . O ajuste dos espectros foi feito no programa OriginLab 9.0 para identificar os picos referentes às bandas de absorção para cada composto das amostras e possibilitar a confirmação dos resultados ao comparar com a literatura para ferrita de cobalto e hematita.

Segundo Ristic et al. (2016), a ferrita de cobalto apresenta banda de absorção posicionada entre 598 e 581  $\text{cm}^{-1}$  para a vibração do M-O referente ao sítio tetraédrico e outra banda de absorção entre 401 e 388  $\text{cm}^{-1}$  referente ao sítio octaédrico. Outros autores, como Proveti et al. (2015) e Deng et al. (2016), afirmam que o sítio tetraédrico é representado pela banda de absorção em 595  $\text{cm}^{-1}$  e o sítio octaédrico é representado pela banda de absorção em 400  $\text{cm}^{-1}$ , além da presença de vacâncias ou defeitos estruturais em 630-635  $\text{cm}^{-1}$ .

O estiramento da ligação representado pela banda de absorção em menores frequências, ocorre devido ao posicionamento do elemento metálico no sítio octaédrico, em que o elemento metálico pode ser o cobalto ou o ferro, já que a ferrita de cobalto é do tipo espinélio inverso. Enquanto a banda de absorção em maiores frequências ocorre para o estiramento entre o ferro e o oxigênio que se encontra no sítio tetraédrico (PROVETI et al., 2015; VINOSHA et al., 2016).

Para a hematita, existe uma banda de absorção de menor frequência que se encontra entre 437 e 494  $\text{cm}^{-1}$ , outra banda de maior frequência que se encontra entre 526 e 662  $\text{cm}^{-1}$ . Essa variação de valores de absorção ocorre devido à efeitos morfológicos da estrutura cristalina do material (CHERNYSHOVA et al., 2007).

De acordo com outros autores, como o Satheesh et al. (2016), as bandas de absorção referentes à hematita se posicionam em 480  $\text{cm}^{-1}$  e 565  $\text{cm}^{-1}$ . Proveti et al. (2015) e Ristic et al. (2016) afirmam que em 470  $\text{cm}^{-1}$  e 540  $\text{cm}^{-1}$  existem bandas de absorção para a hematita. Para Zayed et al. (2016), a absorção em 624  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à presença de magnetita na amostra.

Além da ferrita de cobalto e da hematita, existe a possibilidade de formação de um terceiro composto, o óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Esse óxido é representado pela banda de absorção em 660  $\text{cm}^{-1}$  e uma contribuição em 570  $\text{cm}^{-1}$ , que está

associada ao estiramento da ligação entre o oxigênio e o cobalto (Co-O) (TANG et al., 2008)

### **3.5.2. Difratomia de Raios-X**

As ferritas também foram caracterizadas no difratômetro de Raios-X com o objetivo de obter informações sobre a estrutura cristalina e identificar as possíveis fases presentes para formar o material em questão. Então, utilizou-se o difratômetro de Raios-X Rigaku Miniflex 600, com radiação Cu-K $\alpha$ , comprimento de onda de 1,5418Å, com variação do ângulo 2 $\theta$  de 20° a 100°. As amostras foram pulverizadas, com o auxílio de um pistilo e almofariz, para garantir homogeneidade do tamanho dos cristais. As amostras foram inseridas no equipamento para análise em temperatura ambiente.

Os difratogramas foram ajustados no programa Maud (LUTTEROTTI, 2010) para identificar os picos característicos de cada amostra. O parâmetro de rede correspondente à ferrita de cobalto contém planos cristalinos representados por picos em (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) (WANG et al., 2012; RISTIC et al., 2016; VENTURINI et al., 2016). Já o parâmetro de rede da hematita possui picos referentes aos planos cristalinos em (012), (104), (110), (113), (024), (016), (018), (214) e (300) (SATHEESH et al., 2016; ZAYED et al., 2016; KREHULA et al., 2017). Enquanto o óxido de cobalto possui os planos cristalinos em (111), (220), (311), (400), (511), (440) (DURANO et al., 2017)

### **3.5.3. Espectroscopia Mössbauer**

O espectro Mössbauer das amostras foi medido pelo modo de transmissão com fonte de <sup>57</sup>Co inserido em uma matriz de Rh. A calibração do equipamento é feita com referência ao espectro do  $\alpha$ -Fe. A análise foi efetuada a temperatura ambiente (300 K).

Os espectros foram ajustados utilizando o programa Normos e posteriormente comparados à literatura. Considerando que essa técnica analisa a presença de íon ferro presente na estrutura cristalina do material, para Dunn et al. (2017), o  $\text{Fe}^{3+}$  do sítio tetraédrico, possui deslocamento isomérico de 0,24 mm/s e o campo hiperfino de 49,1 Tesla. Já para o  $\text{Fe}^{3+}$  do sítio octaédrico, o deslocamento isomérico é de 0,33 mm/s e o campo hiperfino é 52,4 T. Já para Bulai et al. (2015), o deslocamento isomérico da ferrita de cobalto é 0,23 mm/s para o sítio tetraédrico e 0,31 mm/s para o sítio octaédrico, e o campo hiperfino é 48,73 T e 51,04 T para os sítio tetra e octaédrico, respectivamente.

A hematita apresenta o deslocamento isomérico de 0,37 mm/s e o campo hiperfino de 51,5 T para Krehula et al. (2017). E para Lemine et al. (2010), o deslocamento isomérico é de 0,36 mm/s e 0,37 mm/s, e o campo hiperfino de 49,22 T a 51,58 T para diferentes condições de produção da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

#### **3.5.4. Difratometria de Laser**

A distribuição do tamanho das partículas foi analisada para cada amostra, utilizando a técnica de difração de laser pelo equipamento Mastersizer 2000 da Malvern Instrument. Essa análise cobre um intervalo de tamanho de partículas de 0,02 a 2000  $\mu\text{m}$  e determina uma distribuição de tamanhos de partícula da ferrita com base na contribuição da frequência de cada fração de tamanho.

Utilizou a água como dispersante, com índice de difração de 1,33, para ambas as ferritas e utilizou-se o índice de refração de 2,94 e 1,92 para a ferrita de ferro e ferrita de cobalto, respectivamente. As normais de distribuição de tamanho de partículas foram ajustadas no programa Oringim 9.0.



## CAPÍTULO 4

### 4. Resultados e discussões

#### 4.1. Ferrita de Cobalto para carregamento de óleo.

Continuando o trabalho realizado pelo Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Materiais (GIPM), do qual o orientador faz parte, o teste de carregamento de óleo foi realizado para uma série de amostras de ferrita de cobalto que foram produzidas com concentração de pectina de 2 g/L. As ferritas de cobalto em questão, foram produzidas com variação das condições do tratamento isotérmico: tempo (4, 8, 12, 16, 24 e 36 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). Foram feitas 5 medidas da massa de óleo carregado para cada combinação de tempo e temperatura, a média dessas medidas foi registrada nas Tabelas 1, 2 e 3.

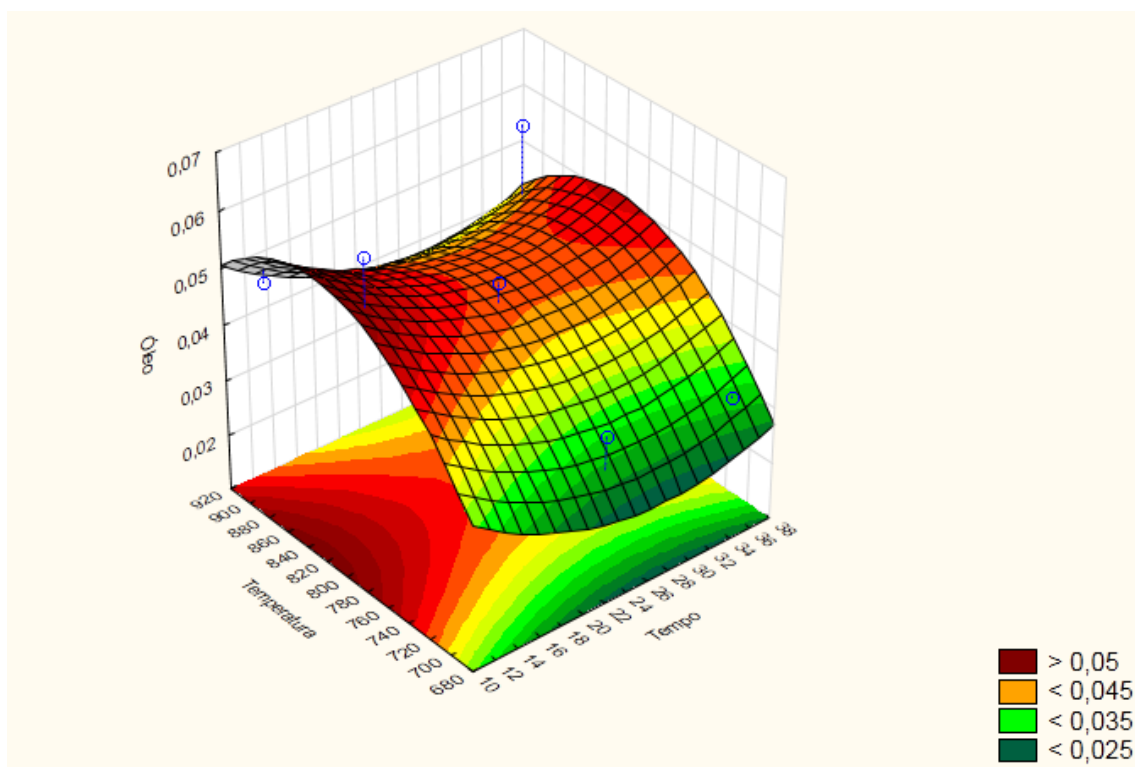
Baseando em um planejamento experimental de 3 níveis e 2 fatores (tempo e temperatura), com a variável resposta referente à massa de óleo carregado, foi feito um tratamento estatístico para os resultados obtidos do carregamento de óleo para uma faixa maior de tempo, 12, 24 e 36 h e temperatura de 973, 1073 e 1173 K para definir a tendência de carregamento de óleo por ferrita de cobalto.

Tabela 1 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (12, 24 e 36 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K).

Temperatura (K)	Tempo (horas)		
	12	24	36
<b>973</b>	0,0333 g	0,0343 g	0,0313 g
<b>1073</b>	0,0643 g	0,0353 g	0,0365 g
<b>1173</b>	0,0482 g	0,0429 g	0,0564 g

A partir da análise dos dados da Tabela 1, foi obtido um gráfico de superfície em forma de sela (Figura 15), o qual demonstra que o carregamento de óleo é mais eficiente para amostras produzidas com temperatura por volta de 1073 K, independente da faixa de tempo utilizada. Sobretudo, a amostra tende a ser mais eficiente para carregamento quando produzida durante os tempos de 12h e 36h.

Figura 15 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (12, 24 e 36 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K).

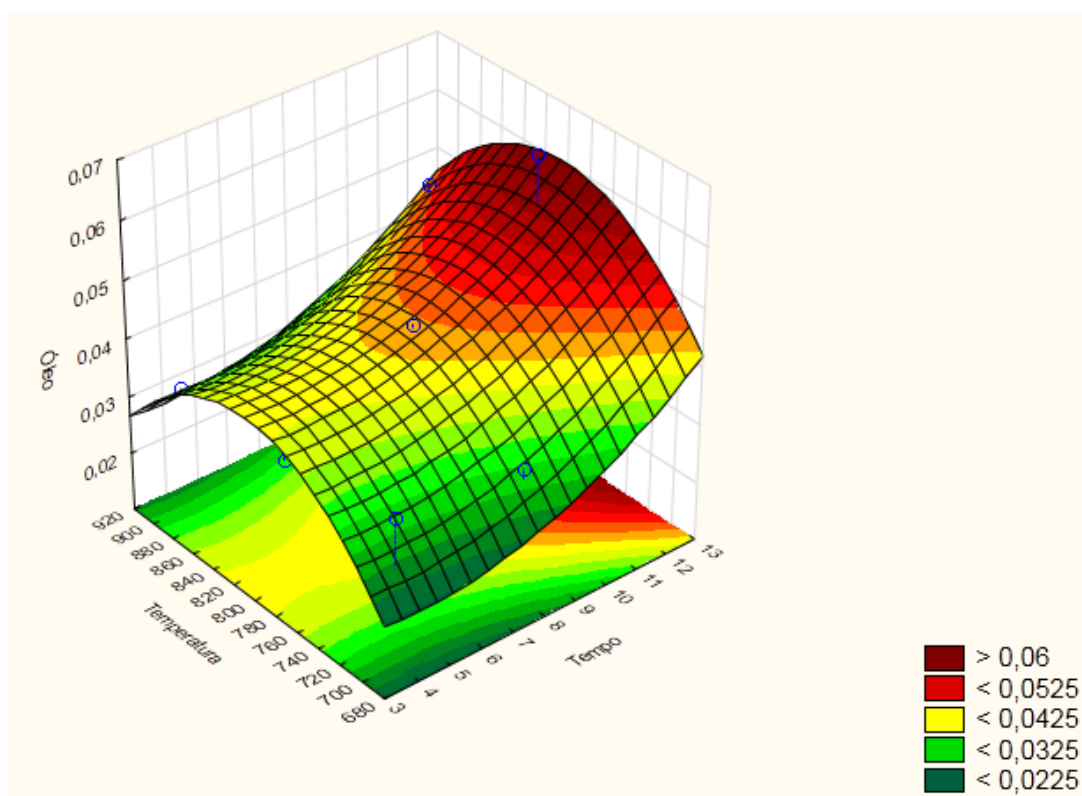


Considerando que uma das tendências de melhores resultados para o carregamento de óleo é para tempo de produção inferior a 12 h, foi realizado um novo teste estatístico para analisar o comportamento das ferritas em novas condições de tratamento isotérmico, com variação de tempo (4, 8 e 12 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). A partir dos dados da Tabela 2, obteve-se um gráfico de superfície, em que demonstra que a melhor temperatura de preparo da amostra permanece por volta de 1073 K e que a eficiência do carregamento tende a aumentar para amostras produzidas com tempo em torno de 12 h, como visto no gráfico de superfície da Figura 16.

Tabela 2 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (4, 8 e 12 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K).

Temperatura (K)	Tempo (horas)		
	4	8	12
<b>973</b>	0,0353 g	0,0330 g	0,0333 g
<b>1073</b>	0,0317 g	0,0449 g	0,0643 g
<b>1173</b>	0,0316 g	0,0322 g	0,0482 g

Figura 16 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (4, 8 e 12 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K).



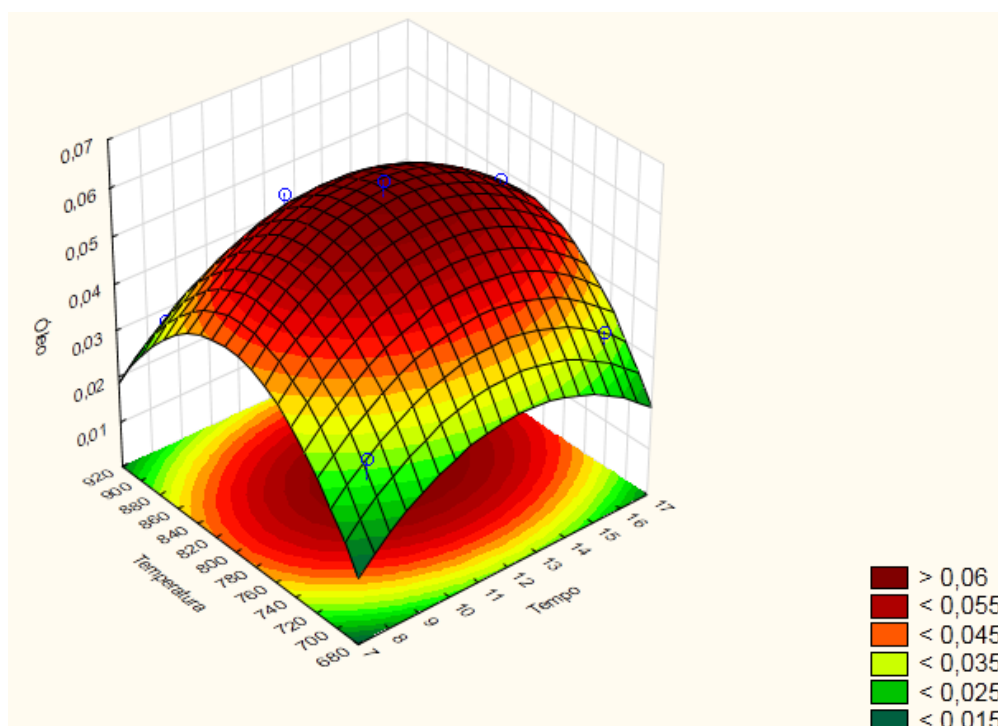
Para confirmar a eficiência do carregamento de óleo nas condições de 1073 K e 12h, uma nova análise estatística foi realizada com novas condições de produção das amostras, com variação de tempo (8, 12 e 16h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K). A Figura 17 apresenta o gráfico de superfície, construído a partir dos dados da

Tabela 3, com a confirmação do resultado esperado em relação às análises anteriores. É possível afirmar que a eficiência de carregamento de óleo pela ferrita de cobalto está relacionada às condições de preparo da amostra, em que os melhores resultados em relação à massa de óleo carregado se deu em 12 h de calcinação a 1073 K.

Tabela 3 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (8, 12 e 16 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K).

Temperatura (K)	Tempo (horas)		
	8	12	16
<b>973</b>	0,0330 g	0,0333 g	0,0356 g
<b>1073</b>	0,0449 g	0,0643 g	0,0539 g
<b>1173</b>	0,0322 g	0,0482 g	0,0328 g

Figura 17 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (8, 12 e 16 h) e temperatura (973, 1073 e 1173 K).



Foi realizado um ajuste fino dos resultados obtidos de carregamento de óleo, ao produzir novas amostras a partir do mesmo processo de produção, mas com diferentes parâmetros para o tratamento isotérmico. Como o ponto ótimo de carregamento ocorreu por volta da temperatura de 1073 K e tempo de tratamento isotérmico de 12 h, decidiu-se fazer uma análise das amostras produzidas com menor variação da temperatura e tempo ao redor do ponto ótimo.

As novas amostras produzidas foram utilizadas no teste de carregamento de óleo, com tréplica no ponto central e uma varredura ao redor desse ponto. As médias das massas de óleo carregado por cada tipo de amostra foram registradas obtendo na Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidade de óleo carregado por ferritas de cobalto: tempo (8, 12 e 16 h) e temperatura (1023 , 1073 e 1123 K).

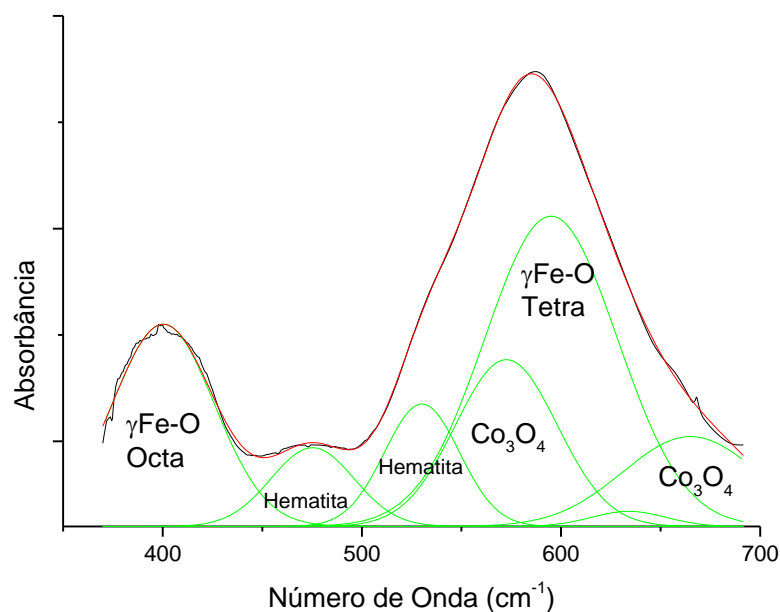
Temperatura de calcinação (K)	Tempo (horas)		
	8	12	16
<b>1023</b>	0,0395 g	-	0,0476 g
<b>1073</b>	-	0,0744 g 0,0669 g 0,0764 g	-
<b>1123</b>	0,0394 g	-	0,0375 g

É notável que a maior eficiência para o carregamento de óleo é apresentada pela ferrita de cobalto produzida em temperatura de 1073 K por 12 h.

Para essas novas amostras de ferrita de cobalto que foram produzidas com a solução de pectina de 2 g/L, realizou as análises de espectroscopia no Infravermelho e a difratometria de Raios-X para caracterização da amostra.

O espectro no infravermelho da amostra que carregou mais óleo encontra-se na Figura 18. Foi feita a deconvolução do espectro, pelo programa OriginPro, sendo possível observar a presença de bandas de absorção referentes à hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), além da ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) que é representada por absorções devido a estiramentos de ligações M-O nos sítios tetraédrico e octaédrico.

Figura 18 - Espectro no Infravermelho da ferrita de cobalto a 1073 K e 12 h.



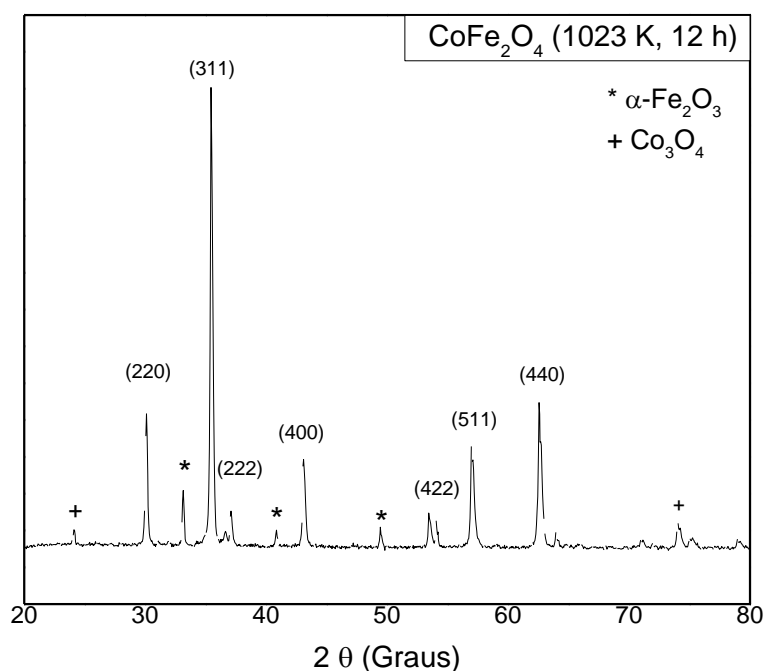
O difratograma de Raios-X da amostra que carregou mais óleo encontra-se na Figura 19. Com o auxílio do programa Maud (LUTTEROTTI, 2010), foram identificados os picos referentes a presença de ferrita de cobalto, hematita e óxido de cobalto, como foi visto no espectro no infravermelho.

O parâmetro de rede correspondente à ferrita de cobalto, com planos cristalinos em (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) está presente no difratograma. O terceiro pico que aparece no difratograma se refere ao plano cristalino de maior intensidade (104) da hematita, indicado com (\*), entre outros. O óxido de cobalto apresenta parâmetro de rede com planos cristalinos semelhantes ao da ferrita de cobalto, mas apresenta um plano cristalino em (111), no início do difratograma, que diferencia os dois compostos, representado por (+).

As amostras de ferrita de cobalto que foram produzidas com a solução de pectina de 2 g/L, apresentaram impurezas em sua composição. A presença de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) indica que não houve uma completa reação para a formação do produto final ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ). Esse fato pode ser justificado pela baixa

concentração da solução de pectina, a qual tem função de dar suporte aos nitratos e age como catalisador da reação.

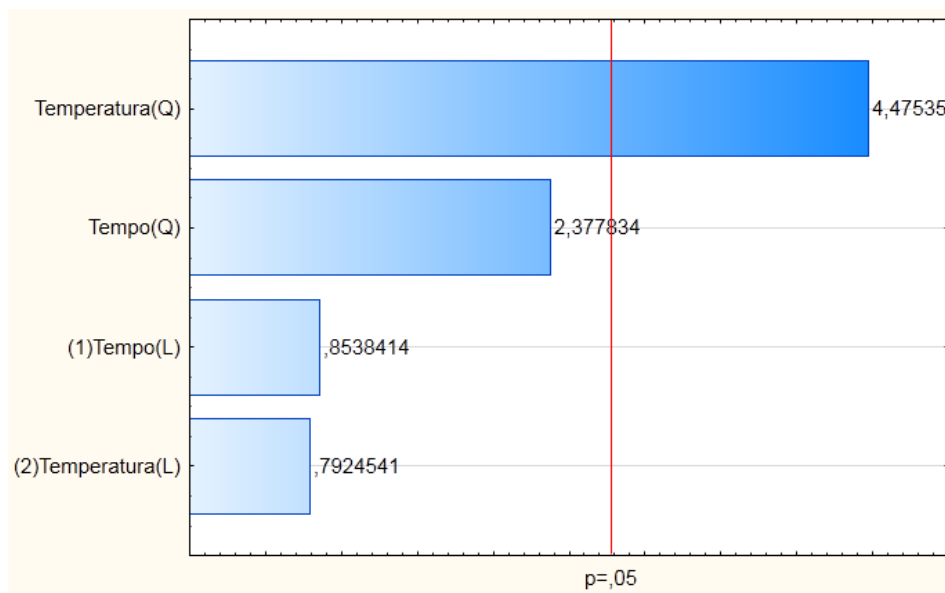
Figura 19 - Difratoograma de Raios-X da ferrita de cobalto a 1073 K e 12 h.



Após os testes de carregamento, com o ajuste fino, e caracterização das novas amostras produzidas, foi realizado uma análise dos dados da massa de óleo carregada pelo diagrama de Pareto. O objetivo de gerar esse diagrama é compreender a relação que existe entre a ação dos fatores (tempo e temperatura) e o benefício obtido pela variável resposta (massa de óleo carregado).

Então, a partir da análise do diagrama de Pareto, relacionando os dados obtidos de massa de óleo carregada pelas ferritas com as condições de tratamento térmico, pode-se afirmar que o fator temperatura tem mais influência na variável resposta (óleo carregado) que o fator tempo. Uma vez que, na Figura 20, a barra que representa o fator temperatura é maior que a barra que representa o fator tempo.

Figura 20 - Diagrama de Pareto do carregamento de óleo para fatores de tempo e temperatura.



Devido ao resultado do diagrama de Pareto, decidiu-se investigar as características dos materiais em relação a mudança de temperatura de produção, com tempo de produção fixo, para justificar o seu comportamento na aplicação de carregamento de óleo. Para tanto, foi extraída pectina e novo conjunto de amostra foi produzido.



## 4.2. Análise de Infravermelho da Pectina

O ácido carboxílico que compõe o monômero galacturônico da estrutura molecular da pectina, pode estar na forma esterificada ( $-\text{COOCH}_3\text{OH}$ ) por uma molécula de álcool ou na forma não esterificada ( $-\text{COO}^-$ ). A relação entre a quantidade de grupos esterificados e grupos não esterificados é expressa em porcentagem como grau de metoxilação, o que afeta diretamente na sua capacidade de formação de gel (PAIVA et al., 2009; LIMA et al., 2010).

A pectina produzida neste trabalho foi analisada por espectroscopia de infravermelho produzindo um espectro de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Segundo Barbosa (2008), bandas de absorção entre  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  são características da vibração da ligação  $\nu\text{C-O}$  de ésteres. Bandas de absorção em  $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  é o valor típico da vibração da ligação  $\nu\text{C=O}$  de éster de cadeia saturada.

Neste trabalho foi realizada uma comparação entre o espectro de infravermelho da pectina produzida no laboratório e da pectina industrial (Figura 21), produzida pela Plury Química Ltda e tomada como padrão. É visto que, em ambos os espectros, existe uma banda de absorção referente à vibração da ligação  $\nu\text{C-O}$  de ésteres, com valor de  $1022\text{ cm}^{-1}$ , e outra banda de absorção em  $1738\text{ cm}^{-1}$  referente a  $\nu\text{C=O}$  de éster de cadeia saturada.

A partir dessa análise é possível afirmar que existe a presença de ésteres da molécula de pectina na solução produzida em laboratório. Porém, algumas bandas com menores frequências estão presentes para a pectina padrão que não existem para a pectina de laboratório. Conclui-se que a solução produzida em laboratório contém pectina, porém não está pura. Ela é denominada de pectina neste trabalho por simplicidade e por ser a pectina o constituinte com maior probabilidade de estar facilitando a ligação metálica, mas trata-se de um extrato de albedo de laranja.

Em um trabalho sobre grau de metoxilação da pectina, foi observado que a presença de bandas próximas a  $1650\text{ cm}^{-1}$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, ao ácido carboxílico não esterificado e ao ácido carboxílico esterificado (LIMA et al.,

2010). Já para esse trabalho, observou-se a banda de absorção com valores próximos a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , referente a presença de ácido carboxílico não esterificado. E bandas de absorção em  $1738\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao ácido carboxílico esterificado.

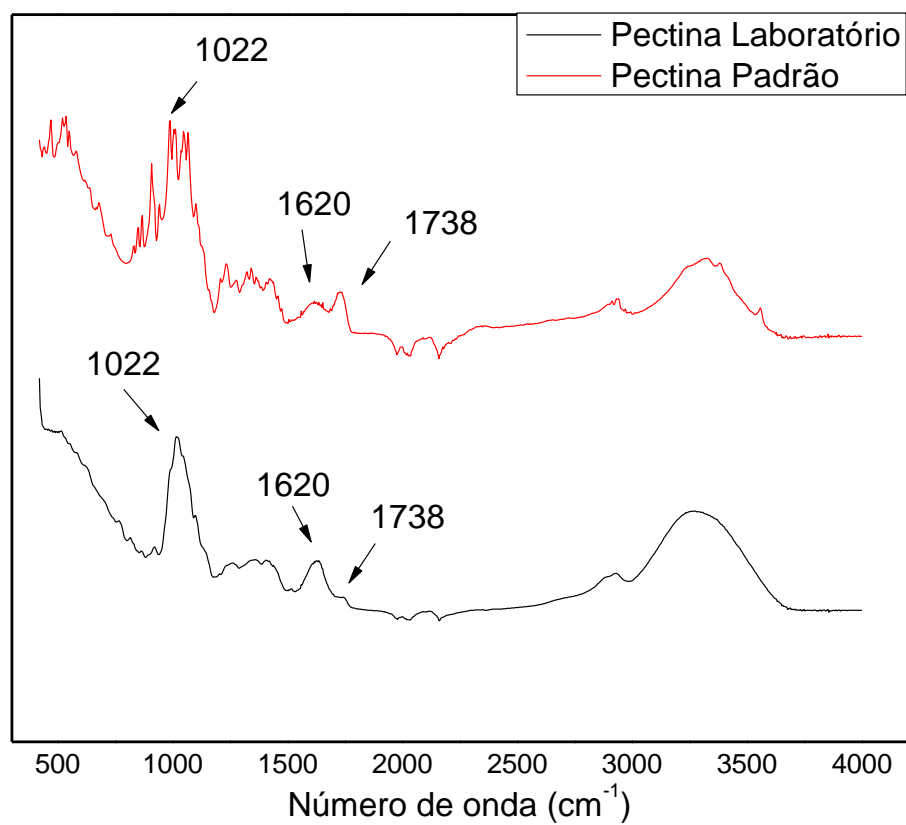
Além disso, é visto que, para a pectina industrial, a banda de absorção em  $1738\text{ cm}^{-1}$  possui maior intensidade que a banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$ , já para a pectina de laboratório ocorre o contrário, a banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  é maior que a banda em  $1738\text{ cm}^{-1}$ .

Considerando que a água possui estiramento de  $\nu\text{OH}$  na região de  $3700\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$  e essa banda é sempre acompanhada de outra absorção em  $1640\text{ cm}^{-1}$  (BARBOSA, 2008), é possível justificar a diferença que existe entre as intensidades das bandas em  $1620$  e  $1738\text{ cm}^{-1}$  que são analisadas nos dois espectros das pectinas.

Essa diferença se relaciona à presença de água na pectina produzida em laboratório mesmo após a secagem a  $393\text{ K}$  por  $24\text{ h}$ . A presença da banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  causa a intensificação e mascara a banda em  $1620\text{ cm}^{-1}$  que se refere ao ácido carboxílico não esterificado. Então, a banda de absorção referente a esse ácido carboxílico não esterificado é maior que a banda de absorção do ácido esterificado, para a pectina produzida em laboratório, causando uma dedução equivocada em relação ao seu grau de metoxilação.

Devido a esse fato, não é possível afirmar o valor do grau de metoxilação da pectina produzida em laboratório e comparar com a pectina industrial, baseando apenas na comparação entre os espectros no infravermelho. Mas, qualitativamente, é visto que existem as duas bandas que indicam a presença do ácido carboxílico metoxilado e não metoxilado. Isso indica que há a possibilidade de formação de gel pela pectina, porém não é possível afirmar, quantitativamente, o seu grau de metoxilação.

Figura 21 - Espectro de Infravermelho da pectina produzida em laboratório pectina industrial (padrão).



### **4.3. Ferrita de cobalto: variação da temperatura e tempo fixo**

Para dar continuidade ao trabalho e investigar o comportamento das ferritas no procedimento de carregamento de óleo, realizou-se a produção de novas ferritas de cobalto com variação da temperatura do tratamento isotérmico, entretanto, utilizou-se a solução de pectina com o dobro de concentração (4 g/L) com a intenção de produzir amostras de ferrita de cobalto mais puras.

A partir dos dados obtidos de massa de óleo carregado pelas ferritas e tratados estatisticamente na etapa anterior, percebeu-se que o fator temperatura tem maior influência que o fator tempo em relação à formação de um material eficiente para carregamento de óleo. Considerando que a partir de 4h de tratamento isotérmico é possível obter o material desejado, decidiu-se produzir ferritas de cobalto com tempo fixo em 4 h de produção e variação da temperatura de tratamento isotérmico (973, 1073, 1173, 1273, 1373, 1473, 1573 K).

Essas ferritas de cobalto foram analisadas por espectroscopia no Infravermelho, difratometria de Raios-X, espectroscopia Mössbauer e difração de laser. Com esses resultados é possível investigar o seu comportamento no carregamento de óleo a partir de suas características estruturais, composição, tamanho de grão cristalino e tamanho de partículas.

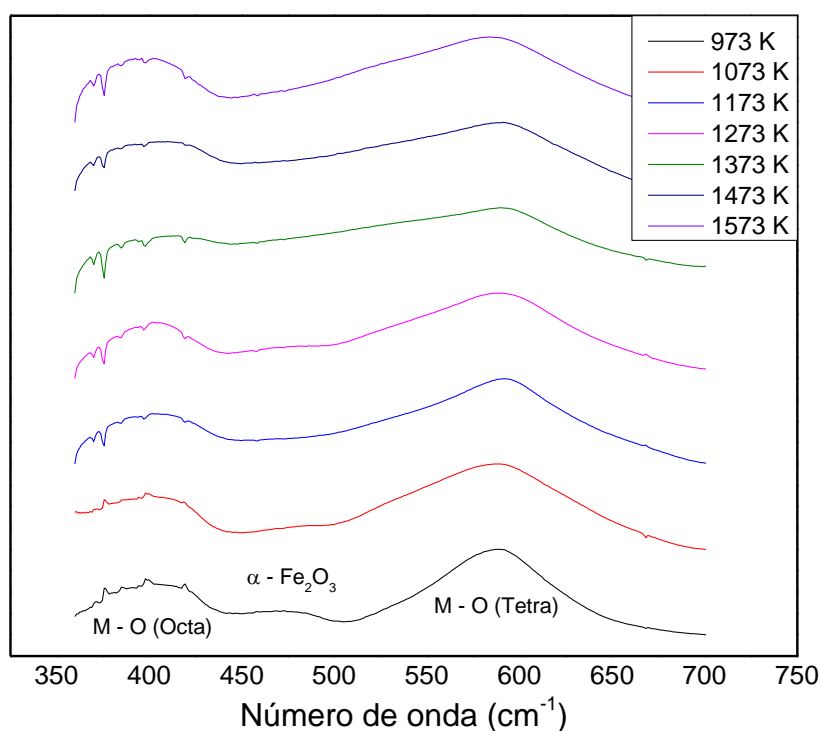
#### **4.3.1. Espectroscopia no Infravermelho**

A análise por espectroscopia no Infravermelho das ferritas de cobalto foi realizada com o intuito de identificar, a partir de bandas de absorção, a presença de ligações entre metais e oxigênio e definir, qualitativamente, a composição da amostra.

O espectro de infravermelho obtido pela análise da ferrita de cobalto,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , resultou em duas bandas de absorção distintas, que correspondem aos sítios tetraédrico e octaédrico, os quais caracterizam a estrutura de ferrita do tipo espinélio.

Os espectros gerados para as amostras de ferrita de cobalto produzidas a temperatura de 973 a 1573 K estão representados na Figura 22. É possível observar uma variação dos espectros à medida que aumenta a temperatura de produção da ferrita de cobalto. A banda de maior frequência se torna mais larga, que se refere ao sítio tetraédrico e a banda de menor frequência, referente ao sítio octaédrico, não se altera visivelmente. Já a banda localizada em 450-500  $\text{cm}^{-1}$ , a qual se relaciona à presença de hematita, é muito aparente para a temperatura de 973 K e tende a desaparecer com o aumento da temperatura.

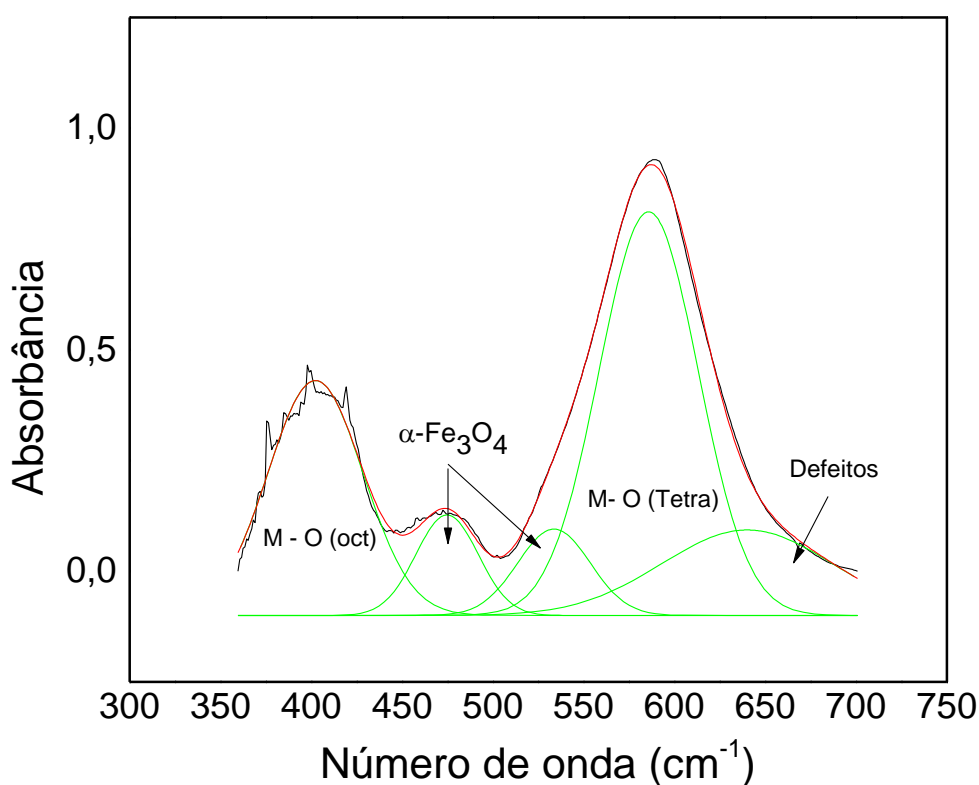
Figura 22 - Espectros de Infravermelho da ferrita de cobalto (973 a 1573 K).



Cada espectro foi analisado por deconvolução para identificar as bandas de absorção, como foi exemplificado na Figura 23. Ao observar a deconvolução de todos os espectros é possível notar que a posição da banda de absorção da ferrita de cobalto para o sítio octaédrico varia entre 400 e 402  $\text{cm}^{-1}$ , e para o sítio

tetraédrico varia entre 581 e 590  $\text{cm}^{-1}$ . Para a hematita há uma banda de absorção que varia de 471 a 480  $\text{cm}^{-1}$  e a segunda banda varia de 524 a 534  $\text{cm}^{-1}$ . Esses valores estão de acordo com a literatura citada anteriormente. Já a última banda de absorção que se refere à possível presença de defeitos da estrutura cristalina se encontra entre 644 e 650  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 23 - Deconvolução do espectro de infravermelho da ferrita de cobalto.



Outra informação importante da deconvolução é a integral da área do pico que se refere à proporção de cada componente em relação à amostra total. A ferrita de cobalto está em maior quantidade em relação à hematita. E ao observar a sequência de gráficos da Figura 22 é visto que a banda de absorção da hematita tende a diminuir à medida que aumenta a temperatura de produção da amostra, obtendo maior homogeneidade e maior pureza para temperaturas maiores. Os valores da

localização da banda de absorção referente a cada pico, obtidos pela deconvolução, foram tabelados (Tabela 5).

Tabela 5 - Dados obtidos da deconvolução dos espectros de infravermelho da ferrita de cobalto.

Temperatura (K)	Valor da posição do centro de cada pico				
	Fe-O octa ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )	Hematita 1 ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )	Hematita 2 ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )	Fe-O tetra ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )	Defeitos ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )
973	402,26	474,76	533,64	585,76	640
1073	400	480	524,47	581,85	645
1173	400,76	476	534,01	590	646,75
1273	400,76	471,85	529,52	589,41	650
1373	400	474,25	531,73	590	650
1473	401,91	476	531,41	589,01	644,96
1573	400	476	528	586,79	649,34

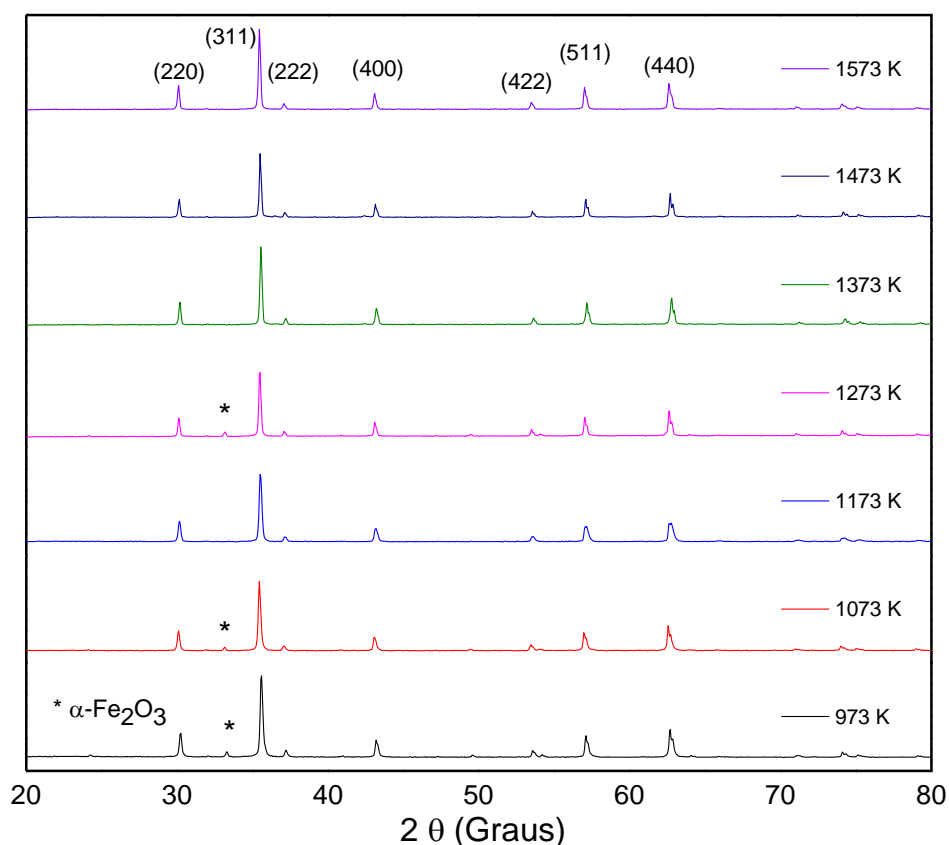
Considerando a incerteza de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , os picos referentes a cada banda absorção permanecem, praticamente, na mesma posição para todas as temperaturas. Esta informação adquirida pela deconvolução do espectro indica que todas as amostras são compostas por ferrita de cobalto com a presença de hematita, independente da temperatura do tratamento isotérmico.

#### 4.3.2. Difratoograma de Raios-X

A análise dos difratogramas de Raios-X das amostras de ferrita de cobalto foi realizada com o intuito de verificar as características da estrutura cristalina e definir, quantitativamente, a composição das amostras produzidas às temperaturas de 973 a 1573 K. Foi identificado o parâmetro de rede correspondente à ferrita de cobalto,

com planos cristalinos em (220), (311), (222), (400), (422), (511) e (440) (WANG et al., 2012; RISTIC et al., 2016; VENTURINI et al., 2016). Uma segunda fase foi identificada, em menor quantidade, representada por um pico com plano cristalino em (104), correspondente ao pico mais intenso do parâmetro de rede que representa a hematita. Os difratogramas das amostras de ferrita de cobalto são apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Difratogramas de Raios-X das ferritas de cobalto a temperaturas de 973 a 1573 K.



Analisando os difratogramas acima é possível observar que uma pequena quantidade de hematita está presente nas amostras produzidas em menores temperaturas. Porém, esse pico referente a hematita, identificado com um (\*), tende a desaparecer à medida que aumenta a temperatura do tratamento térmico.



Os dados obtidos da análise do espectro de infravermelho estão de acordo com o que se conclui em relação aos difratogramas de Raios-X. A amostra se torna cada vez mais pura, maior quantidade de ferrita de cobalto em relação à quantidade de hematita, com o aumento da temperatura de tratamento isotérmico.

Os difratogramas foram ajustados no programa Maud e concluiu-se que a variação de temperatura do tratamento térmico não alterou, consideravelmente, o parâmetro de rede das amostras, o qual correspondente à estrutura cristalina do tipo espinélio referente à ferrita de cobalto, ou seja, todas as amostras são compostas por ferrita de cobalto, algumas com a presença da hematita em pequena quantidade. Além disso, foi possível obter o tamanho do grão cristalino da ferrita de cobalto e a proporção entre ferrita de cobalto e hematita que compõe cada amostra.

Na Tabela 6, estão os valores da proporção, em porcentagem de concentração, entre a ferrita de cobalto e hematita presente nas amostras. À temperatura de 1173 K a hematita corresponde a 1,15 % da amostra total e a partir de 1373 K a amostra é pura, composta apenas por ferrita de cobalto.

Tabela 6 - Características da ferrita de cobalto.

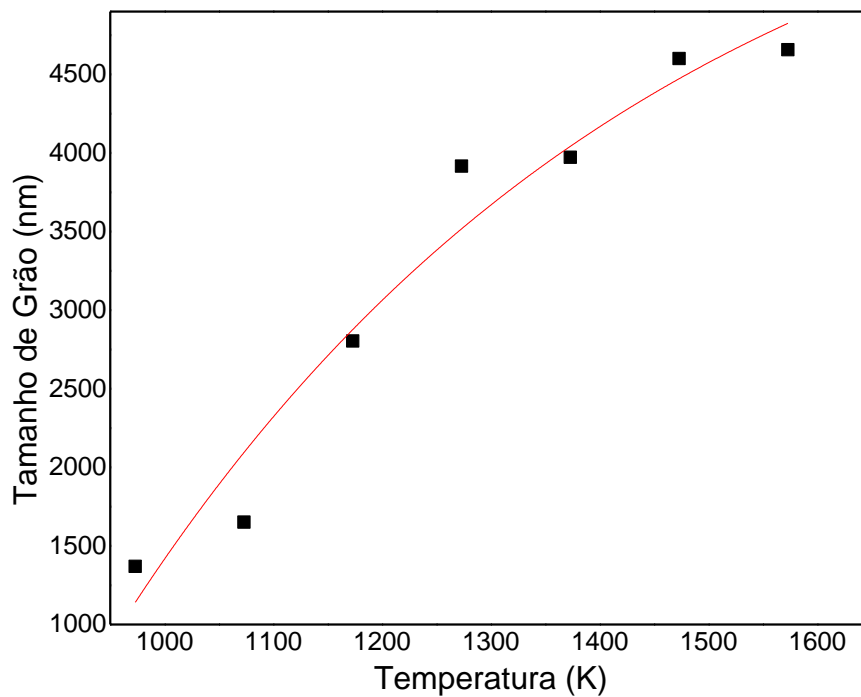
Temperatura (K)	Tamanho do cristal	% $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	% $\text{Fe}_2\text{O}_3$
973	1370,24	91,26	8,74
1073	1650,76	92,33	7,67
1173	2803,28	98,85	1,15
1273	3916,45	90,58	9,42
1373	3972,97	100	-
1473	4600,78	100	-
1573	4657,12	100	-

Outra informação importante obtida na análise é o tamanho do grão cristalino. Este cresce de acordo com uma curva exponencial decrescente com a temperatura (Figura 25), seguindo a fórmula:

$$D = (6 \pm 2) - (4 \pm 3) \cdot 10^4 e^{\frac{-T}{(5 \pm 3) \cdot 10^2}}$$

Onde D é o diâmetro de grão e T a temperatura. Apesar da indefinição (alta incerteza) nos coeficientes, o formato de curva é o esperado considerando uma tendência a atingir um tamanho máximo de grão para temperaturas mais altas.

Figura 25 - Tamanho do grão cristalino com variação da temperatura.



### 4.3.3. Espectroscopia Mössbauer

Dunn et al. (2016), apresenta os parâmetros do espectro de Mössbauer para a ferrita de cobalto, deconvoluindo a partir de superposição de dois sextetos referentes aos sítios octaédrico e tetraédrico. Para o  $\text{Fe}^{3+}$  do sítio tetraédrico, o deslocamento isomérico é de 0,24 e o campo hiperfino é de 49,1. Já para o  $\text{Fe}^{3+}$  do sítio octaédrico, o deslocamento isomérico é de 0,33 e o campo hiperfino é 52,4. Para Bulai et al. (2015), o deslocamento isomérico da ferrita de cobalto é 0,23 e 0,31 e o campo hiperfino é 48,73 e 51,04 para os sítio tetra e octaédrico, respectivamente.

Todos os espectros para a ferrita de cobalto foram medidos a 300 K e na ausência de aplicação de campo magnético externo. Na Figura 26 existem duas linhas, verde e azul, correspondentes aos sítios tetraédrico e octaédrico, que se sobrepõem para gerar o sexteto que está em vermelho. A linha rosa está presente para compor o dubleto no centro do espectro, indicando a presença de íons de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Figura 26 - Espectro Mössbauer da ferrita de cobalto (1573 K, 4 h) com superposição dos sítios.

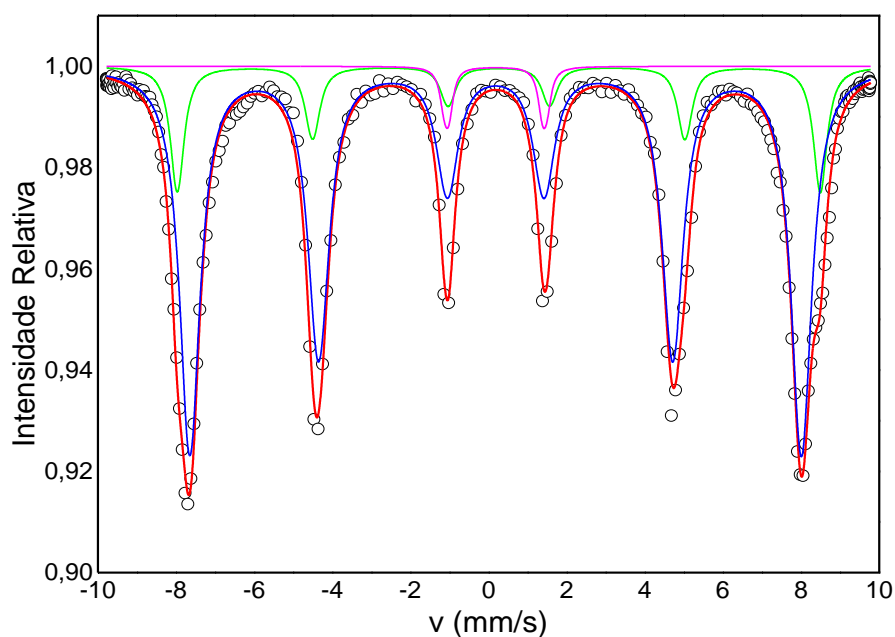
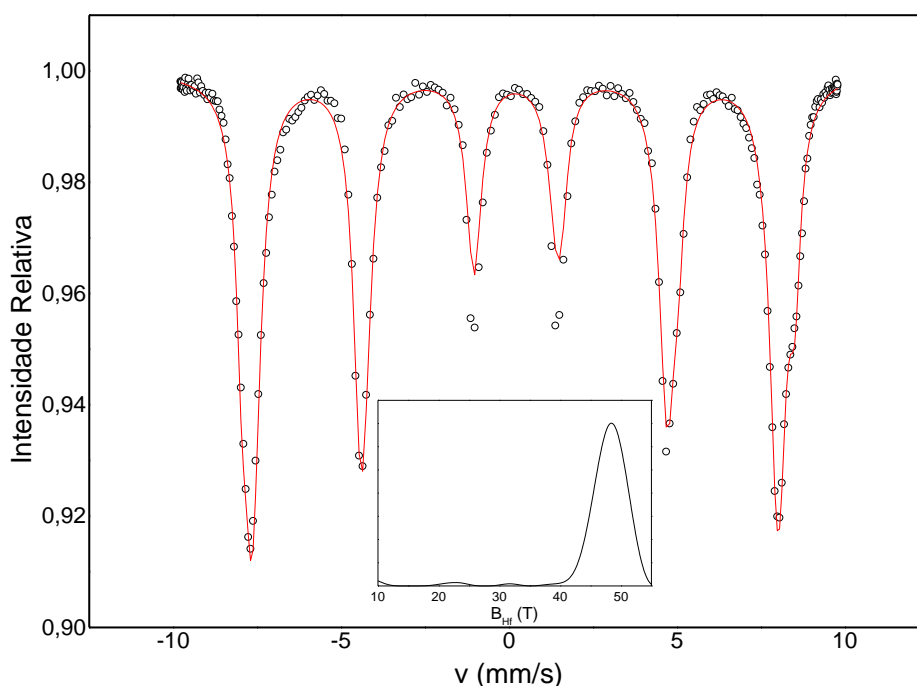


Figura 27 - Espectro Mössbauer da ferrita de cobalto (1573 K, 4h).



Na Figura 27 obtém-se a distribuição resultante do sexteto formado para a ferrita de cobalto, o que indica a presença do átomo Fe com características magnéticas.

Os espectros apresentaram parâmetros correspondentes ao deslocamento isomérico (IS) e ao campo hiperfino (B<sub>hf</sub>), apresentados na Tabela 7. Além disso, apresentam a porcentagem de íons Fe<sup>3+</sup> localizados nos sítios tetraédrico e octaédrico, considerando uma inversão catiônica entre o ferro e o cobalto. Os valores estão de acordo com a literatura citada anteriormente, que definem uma ferrita do tipo espinélio inverso e confirma os dados obtidos nas análises de Infravermelho e Raios-X.

Tabela 7 - Características da ferrita de cobalto pelo Mössbauer.

Amostra	Subespectro	IS (mm/s)	B <sub>HF</sub> (T)	G (%)
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Tetra (A)	0,32	49	69,82
	Octa (B)	0,26	51	30,18

A espectroscopia Mössbauer demonstra que 69,82 % do  $\text{Fe}^{3+}$  se encontra no sítio tetraédrico e que 30,18 % se encontra no sítio octaédrico. Considerando que a ferrita de cobalto é do tipo espinélio inverso, os íons cobalto estariam posicionados no sítio octaédrico, juntamente com a metade dos íons de ferro, já que a outra metade dos íons de ferro estariam localizados no sítio tetraédrico. Porém, o Mössbauer demonstra que houve um deslocamento catiônico entre os sítios, aumentando a quantidade de íons de ferro no sítio tetraédrico e diminuindo no sítio octaédrico.

#### 4.3.4. Tamanho de partícula

A análise do tamanho médio das partículas que compõe a ferrita de cobalto foi feita pelo equipamento Mastersizer 2000 da Malvern Instrument, que cobre um intervalo de tamanho de partículas de 0,02 a 2000  $\mu\text{m}$  e determina uma distribuição de tamanhos de partícula da ferrita com base em qual fração das partículas possui cada tamanho.

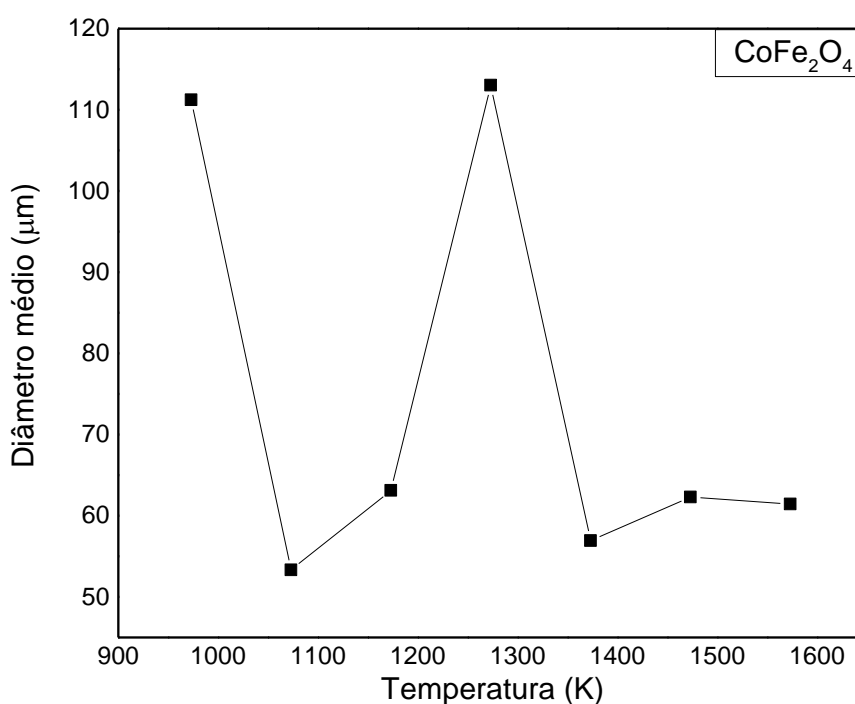
O diâmetro médio volumétrico de cada partícula ( $D^{[4,3]}$ ) é o parâmetro de interesse nessa análise Tabela 8. Ele é obtido através do quociente da somatória dos diâmetros elevada a quarta potência pela somatória dos diâmetros elevada a terceira potência (ROVERE et al., 2008).

Tabela 8 - Diâmetro médio volumétrico das partículas de ferrita.

Partícula	Temperatura	$D^{[4,3]}$
<b>CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	973 K	111,25
	1073 K	53,34
	1173 K	63,13
	1273 K	113,03
	1373 K	56,94
	1473 K	62,31
	1573 K	61,43

Analisando os dados obtidos de  $D^{[4,3]}$  é possível perceber que o diâmetro médio não segue uma linearidade de crescimento da partícula em relação à temperatura do tratamento térmico para cada amostra (Figura 28). Entretanto é visto que os pontos mais altos do gráfico correspondem às ferritas de cobalto produzidas 973 e 1273 K e o ponto mais baixo corresponde (menor tamanho de partícula) correspondente àquela produzida em 1073 K.

Figura 28 - Tamanho da partícula em relação ao aumento da temperatura.

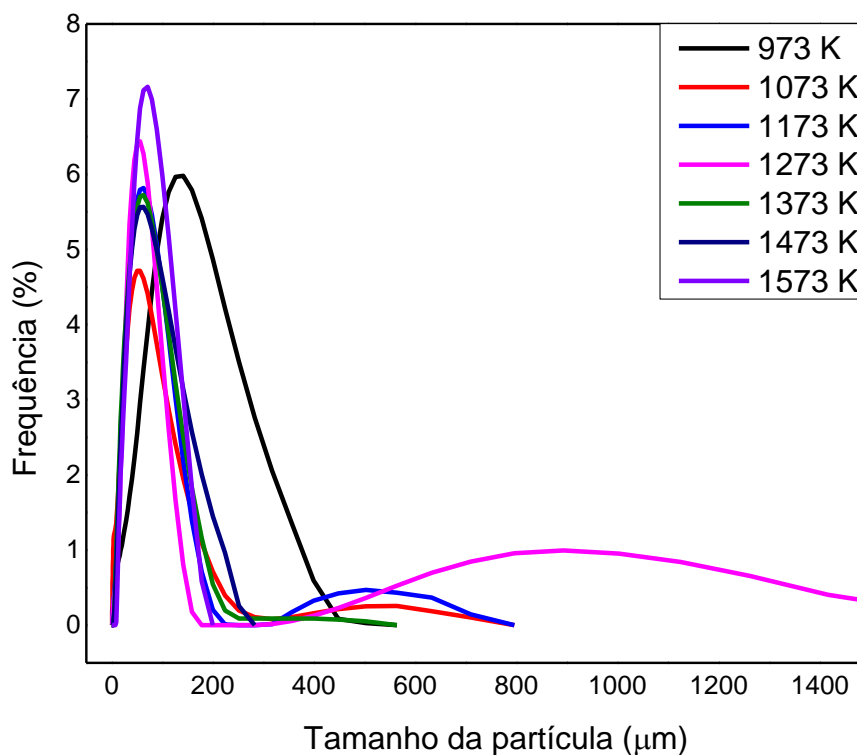


Ao observar o gráfico com as curvas das normais (Figura 29), é possível perceber que a distribuição do tamanho das partículas se diferencia para cada temperatura de produção.

A ferrita de cobalto à 973 K possui suas partículas com distribuição de tamanho por volta de 111 µm, com grande variação de tamanho devido ao alargamento da curva

obtida na análise. Em 1073 K, ocorre a ferrita de cobalto com menor tamanho de partícula. À medida que aumenta a temperatura entre 1073 K e 1273 K, ocorre o aparecimento de outra curva que indica a presença de uma segunda distribuição de tamanho de partículas maiores que 400  $\mu\text{m}$ , o que influencia no valor do diâmetro médio das partículas. A partir de 1373 K, as partículas possuem diâmetro médio semelhante, apresentam a curva da normal mais estreita e não há indício de outra distribuição de tamanho de partículas, o que indica maior homogeneidade do tamanho das partículas para maiores temperaturas.

Figura 29 - Gráficos de distribuição do tamanho das partículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .



#### 4.4. Hematita

Um dos objetivos iniciais do trabalho era a produção da ferrita de ferro (magnetita), com características magnéticas para o arraste de óleo. Considerando que a partir de 4h de tratamento isotérmico é possível produzir a ferrita, decidiu-se por um tratamento térmico com tempo fixo em 4 h e variação da temperatura (973, 1073, 1173, 1273, 1373, 1473, 1573 K), como foi feito para a ferrita de cobalto.

Como em todo trabalho experimental, os resultados são válidos mesmo que não atinja o objetivo principal. O material produzido é característico da hematita, a qual não possui força magnética suficiente para realizar o carreamento de óleo devido ao seu antiferrimagnetismo. Apesar de que a hematita produzida nesse trabalho é, levemente, atraída pelo ímã quando não está submersa em óleo, devido a alteração da sua entropia pelo tratamento térmico.

As hematitas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho, difratometria de Raios-X, espectroscopia Mössbauer e difração de laser. Com esses resultados é possível investigar suas características estruturais, composição, tamanho de grão cristalino e tamanho de partículas.

##### 4.4.1. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro no infravermelho das amostras estudadas apresenta duas bandas de absorção características da hematita, uma de menor frequência que se encontra entre 437 e 494  $\text{cm}^{-1}$ , outra banda de maior frequência que se encontra entre 526 e 662  $\text{cm}^{-1}$ .

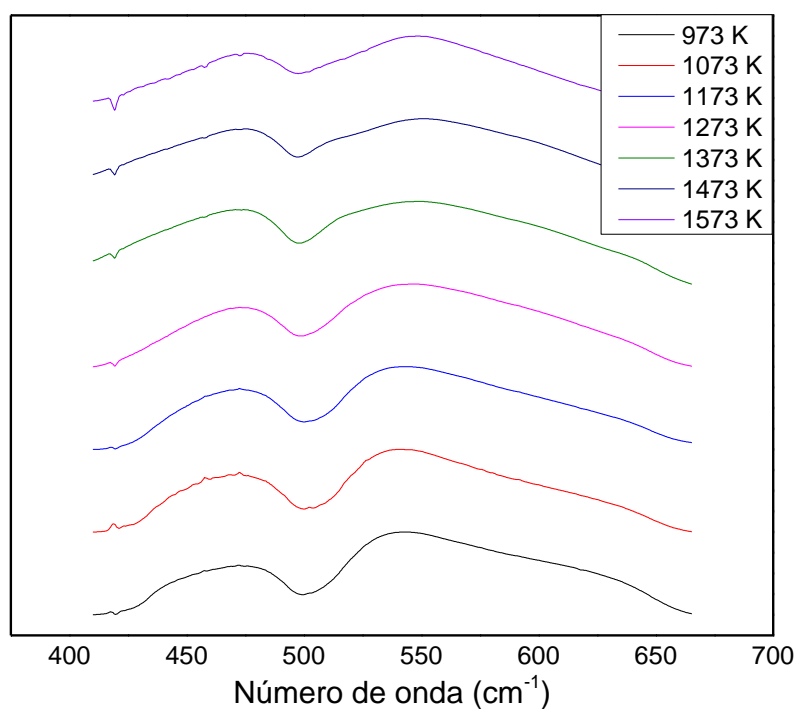
O espectro de infravermelho obtido pela análise das amostras de ferrita de ferro produzidas a temperaturas de 973 a 1573 K, resultou em duas bandas de absorção características de hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , apresentado na

Figura 30. Observa-se que à medida que aumenta a temperatura do tratamento térmico, a banda de maior frequência tende a estreitar. E considerando que o pico



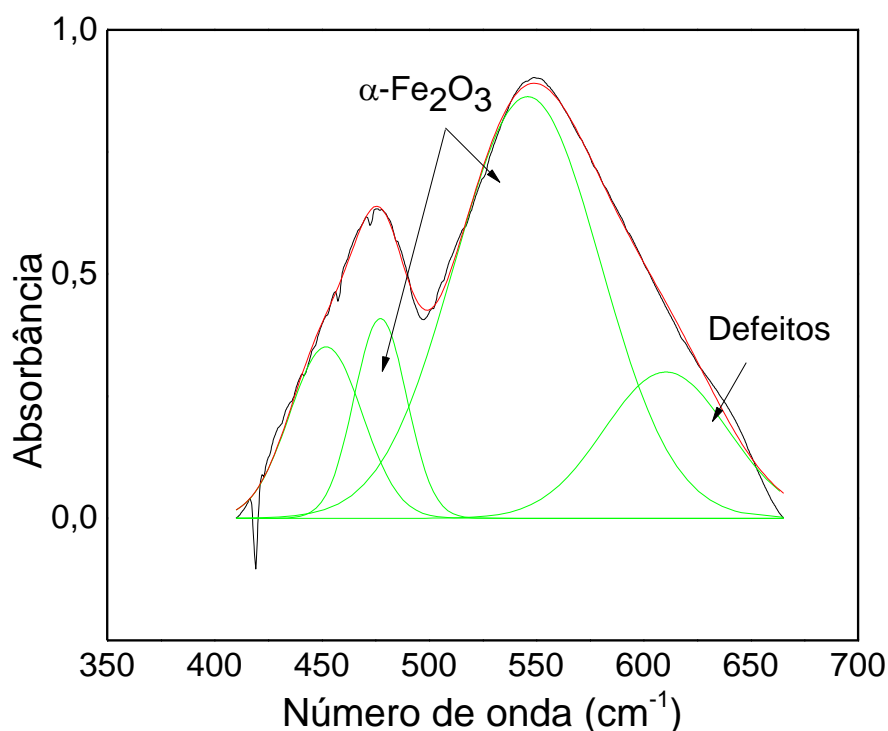
referente à defeitos da amostra se encontra em  $635\text{ cm}^{-1}$ , é provável que a estrutura cristalina esteja mais organizada e sem defeitos em amostras produzidas em maiores temperaturas, onde não há evidências do pico referente à defeitos estruturais.

Figura 30 - Espectro de infravermelho da hematita.



Os espectros foram analisados por deconvolução (Figura 31), obtendo dois picos referentes à banda de absorção na região de menor frequência, entre  $452$  e  $478\text{ cm}^{-1}$ , e outros dois picos na região de maior frequência entre  $540$  e  $610\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas de absorção estão de acordo com a literatura, citada anteriormente, característica da hematita.

Figura 31 - Deconvolução do espectro de infravermelho da hematita.



Estão registrados, na Tabela 9, o posicionamento das bandas de absorção relativas para cada pico. Ocorre uma variação mínima do posicionamento dos picos ao comparar as amostras produzidas em diferentes temperaturas. Isso indica que a temperatura não influenciou tanto na composição da amostra. Entretanto, a área referente ao pico encontrado na região de menor frequência se mantém para diferentes temperaturas. Já na região de maior frequência, ocorre aumento da área do pico em  $540\text{ cm}^{-1}$ , referente à hematita e diminuição do pico em  $602\text{ cm}^{-1}$  que possivelmente se refere a defeitos da estrutura cristalina. Ou seja, quanto maior a temperatura do tratamento térmico do material, maior será o grau de cristalinidade do produto obtido e menor a ocorrência de defeitos na estrutura.

Tabela 9 - Dados obtidos da deconvolução dos espectros de infravermelho da hematita.

Temperatura (K)	Valor da posição do centro de cada pico			
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1) ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2) ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3) ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )	Defeitos ( $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ )
973	454	479,54	540,96	602
1073	454	479,03	541,81	602
1173	454	478,81	541,22	602
1273	454	477,72	541,06	602
1373	452,08	476,70	540,08	602,51
1473	452,53	476,85	546	609,39
1573	452	477,38	546	610,45

Observando os valores das posições das bandas de absorção de cada amostra e considerando a incerteza de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , é visto que elas se mantêm na mesma posição para todas as temperaturas, o que indica que todas as amostras são compostas por hematita, independente da temperatura do tratamento isotérmico.

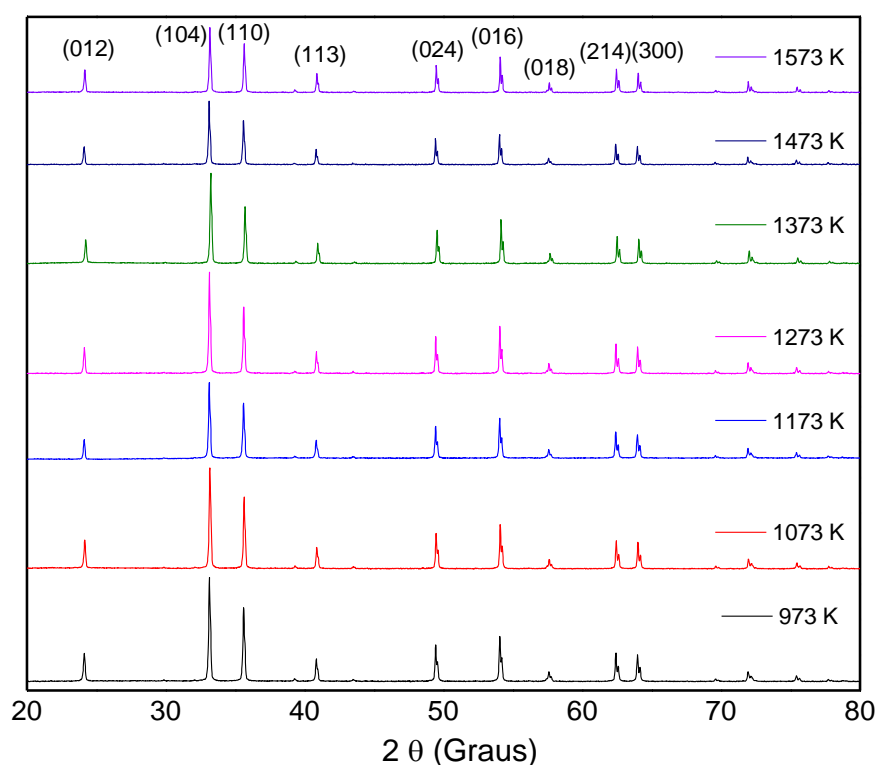
#### 4.4.2. Difratoograma de Raios-X

Os difratogramas de Raios-X das amostras de hematita estão apresentados na Figura 32. O parâmetro de rede da hematita foi identificado nas amostras devido aos picos referentes aos planos cristalinos em (012), (104), (110), (113), (024), (016), (018), (214) e (300) (SATHEESH et al., 2016; ZAYED et al., 2016; KREHULA et al., 2017). O pico referente ao plano cristalino (104) é o mais intenso em relação aos

outros picos da hematita, o qual está presente em algumas amostras de ferrita de cobalto da análise anterior.

Os difratogramas de Raios-X foram ajustados no programa Maud, em que apenas o parâmetro de rede da hematita foi encontrado nas amostras, confirmando os dados obtidos nos espectros de infravermelho, o que indica que é uma amostra pura.

Figura 32 - Difratogramas de Raios-X das hematitas tratadas a temperaturas de 973 a 1573 K.



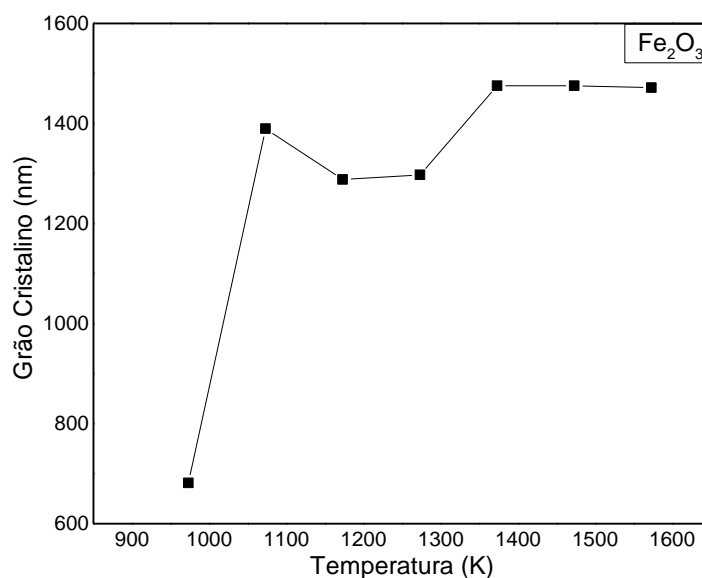
A partir do ajuste dos difratogramas, foi obtido o tamanho do grão cristalino da hematita e registrado na Tabela 10 - Tamanho do grão cristalino da hematita. Tabela 10. Observa-se que ocorre aumento brusco do tamanho do grão cristalino de 973 para 1073 K, mas a partir dessa temperatura o crescimento é menor.

Tabela 10 - Tamanho do grão cristalino da hematita.

Temperatura (K)	Tamanho do cristal (nm)
973	681,31
1073	1389,49
1173	1288,17
1273	1297,16
1373	1475,67
1473	1475,65
1573	1471,60

O tamanho do grão cristalino da hematita tende a crescer com o aumento da temperatura (Figura 33), como ocorreu para a ferrita de cobalto. Porém, a partir de 1373 K o tamanho do grão se mantém constante e não é possível afirmar que ocorreu um crescimento exponencial como ocorreu para a ferrita de cobalto. A temperatura influencia diretamente na formação da estrutura cristalina do material.

Figura 33 - Tamanho do grão cristalino em relação a temperatura.



#### 4.4.3. Espectroscopia Mössbauer

Krehula et al. (2017) apresenta os parâmetros do espectro de Mössbauer para a hematita e identifica a fase presente a partir do seu sexteto característico. Apresenta o deslocamento isomérico de 0,37 mm/s e o campo hiperfino de 51,5 T. O trabalho de Lemine et al. (2010) resultou em valores para deslocamento isomérico de 0,36 e 0,37, e o campo hiperfino de 49,22 a 51,58 para diferentes condições de produção da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

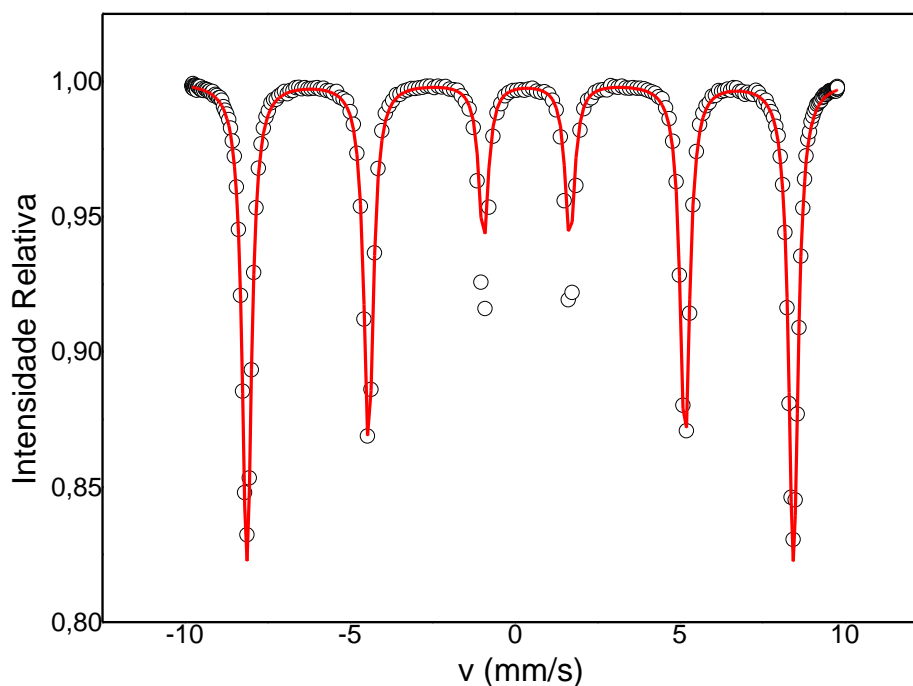
Os espectros Mössbauer da hematita foram medidos a temperatura ambiente e na ausência de campo magnético externo (Figura 34). O espectro apresenta uma distribuição do sexteto formado devido à presença de átomos de ferro que possui propriedades magnéticas, porém a hematita é um material antiferromagnético, devido ao cancelamento dos momentos de spin quando estão em sentido oposto e possuem valores equivalentes. Essa interação antiferromagnética pode ser destruída a altas temperaturas por efeito da entropia.

Os espectros ajustados apresentaram valores para os parâmetros de deslocamento isomérico e campo hiperfino registrados na Tabela 11. Esses valores estão de acordo com o que é citado na literatura, o que confirma a presença de hematita nas amostras e confere veracidade às outras análises.

Tabela 11 - Característica da hematita pelo Mossbauer.

Amostra	IS (mm/s)	$B_{\text{HF}}$ (T)	G (%)
Hematita	0,40	51,32	100

Figura 34 - Espectro de Mössbauer da Hematita.



#### 4.4.4. Tamanho de partícula

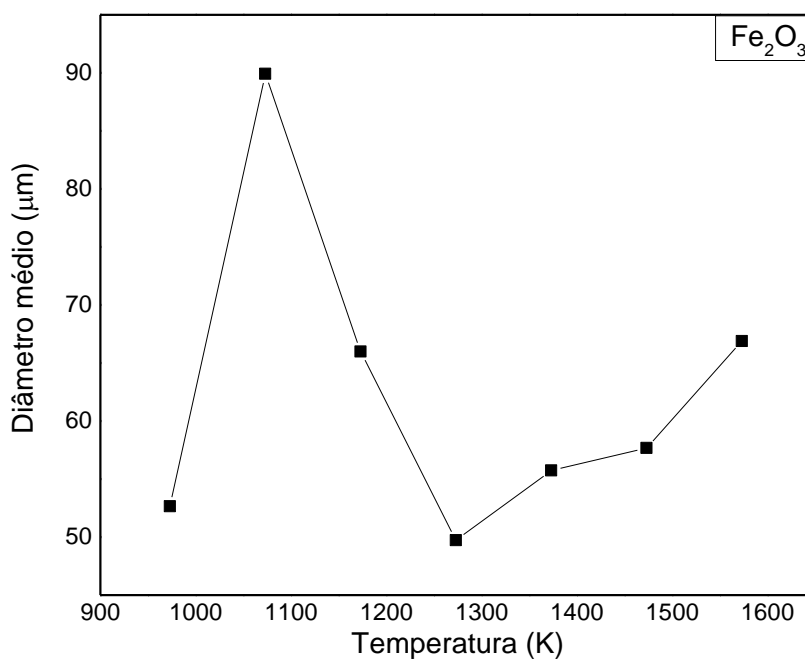
A análise do tamanho médio das partículas que compõe a hematita também foi feita pelo equipamento, Mastersizer 2000 da Malvern Instrument. O diâmetro médio volumétrico de cada partícula ( $D^{[4,3]}$ ) é o parâmetro de interesse nessa análise (Tabela 12).

Analisando os dados obtidos do  $D^{[4,3]}$  para a hematita é visto que diâmetro médio não segue uma linearidade de tamanho da partícula em relação à temperatura de preparo da amostra. A temperatura influenciou no tamanho médio do diâmetro das suas partículas, entretanto apenas a amostra produzida a 1073 K que apresentou um diâmetro médio muito acima das demais amostras (Figura 35).

Tabela 12 - Diâmetro médio volumétrico das partículas de hematita.

Partícula	Temperatura	D <sup>[4,3]</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	973 K	52,64
	1073 K	89,91
	1173 K	65,99
	1273 K	49,74
	1373 K	55,74
	1473 K	57,68
	1573 K	66,88

Figura 35 - Tamanho das partículas de hematita em relação a temperatura.



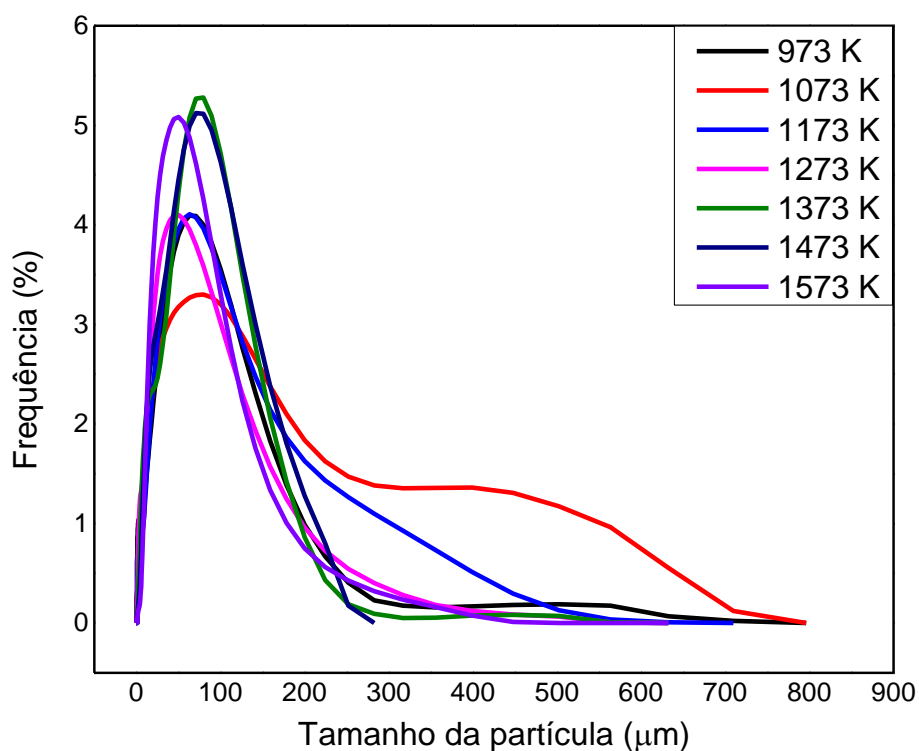
Analisando os gráficos com as curvas das normais (Figura 36), é possível perceber que a distribuição do tamanho das partículas se diferencia para cada temperatura de produção. Em geral, à medida que aumenta a temperatura ocorre estreitamento da normal, o que indica maior homogeneidade do tamanho das partículas de



hematita. Apesar do diâmetro médio das partículas não ter uma relação linear com a temperatura, a distribuição do tamanho das partículas se torna mais estreita e com maior frequência, à medida que aumenta a temperatura.

Além disso, é visto que para algumas temperaturas, principalmente a de 1073 K, ocorre o aparecimento de uma segunda distribuição de tamanho de partículas com valores maiores. Em consequência do alargamento da normal, há diminuição da frequência para um determinado tamanho de partícula. Esse comportamento indica que a amostra que possui duas distribuições distintas, com alargamento da normal apresenta menor homogeneidade. Como as amostras são compostas apenas por hematita não é possível afirmar que existe outra fase no material, mas diferença entre os tamanhos das partículas por questões de preparo da amostra.

Figura 36 - Gráficos da distribuição do tamanho das partículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



#### 4.5. Discussão dos resultados

Visto que o teste de carreamento de óleo foi bem sucedido quando executado com a ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) produzida nas condições de 12 h a temperatura de 1073 K, é importante discutir as características específicas desse material para justificar sua melhor eficiência.

Como as informações do diagrama de Pareto definem que a temperatura de produção da ferrita tem maior influência que o tempo de produção para a obtenção de um material adequado para carrear óleo, foi feito um estudo das características dos materiais à medida que a temperatura varia, mantendo o tempo fixo, 4 h, já que esse tempo é suficiente para a obtenção de ferrita de cobalto e hematita.

A análise do espectro no infravermelho das amostras demonstra que o tratamento isotérmico exerce influência em sua composição e estrutura cristalina. A partir das deconvoluções é possível afirmar que, com o aumento da temperatura de tratamento isotérmico, a ferrita de cobalto tornou-se mais pura e a hematita tornou-se mais cristalina (isenta de defeitos).

O difratograma de Raios-X revela, quantitativamente, a composição da amostra analisada em porcentagem de concentração e o tamanho do grão cristalino de cada componente da amostra. Observou-se que com aumento da temperatura, houve crescimento do grão cristalino para ambas as amostras.

A espectroscopia Mössbauer confirma a composição de cada amostra, além de apresentar a existência dos sítios octaédrico e tetraédrico para a ferrita de cobalto, certificando a veracidade das análises anteriores.

Na análise de distribuição de tamanho de partículas, observou-se que as amostras possuem diâmetro médio que não se relaciona linearmente com a temperatura. Mas, a distribuição do tamanho das partículas tende a se estreitar, com o aumento da temperatura, o que as torna mais homogênea.

Também é possível observar que algumas amostras apresentam duas distribuições distintas de tamanho, uma distribuição com maior frequência para menores

tamanhos de partícula e outra com menor frequência para tamanhos maiores de partícula.

Então, com base na análise geral realizada para todas as amostras produzidas, conclui-se que a capacidade de carreamento óleo está relacionada com o tamanho das partículas que compõe a amostra, ao tamanho do grão cristalino, à composição da amostra, à presença de sítios e à distribuição catiônica dos íons. Toda essa relação irá contribuir em seu comportamento magnético, em sua estrutura cristalina e em seu poder de adsorção.

## 5. Conclusão

A aplicação de partículas compostas por ferritas de cobalto em carreamento de óleo foi satisfatória. Todas as etapas para a conclusão do trabalho foram realizadas de forma que o objetivo principal foi atingido.

É interessante que haja aplicações plausíveis para o material em questão. Então, as ferritas produzidas foram aplicadas no processo de carreamento de óleo, o qual foi otimizado pelo emprego de tratamento estatístico dos dados obtidos. O ponto ótimo de carreamento de óleo foi referente à condição de preparo de 12 h e 1073 K.

A pectina extraída da casca da laranja foi eficiente em sua função de catalisar a reação dando suporte para a reação entre os nitratos para formação do óxido. O método sol-gel foi apropriado para obter os precursores da ferrita devido à sua facilidade de execução. Os tratamentos isotérmicos realizados em diferentes condições de tempo e temperatura foram importantes para produzir amostras com características estruturais, morfológicas e magnéticas distintas. A caracterização das amostras por diferentes técnicas analíticas foi fundamental para a identificação da composição, estrutura, tamanho das amostras e para a interpretação do seu comportamento no carreamento de óleo.

Uma vez que o objetivo geral do trabalho foi atingido, surgem outras diretrizes que podem ser seguidas utilizando a mesma linha de investigação, como por exemplo, a aplicação das partículas para tratamento de efluentes contendo óleo, metais pesados e outros contaminantes. Portanto, essa pesquisa permite que seja desenvolvida para aplicação em áreas diversas.

## REFERÊNCIAS

- AMER, M. A. Structural and magnetic studies of the  $\text{Co}_{1+x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2(1-x)}\text{O}_4$  ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 426, p. 771-778. 2006.
- ARBATAN, T.; FANG, X.; SHEN, W. Superhydrophobic and oleophilic calcium carbonate powder as a selective oil sorbent with potential use in oil spill clean-ups. **Chemical Engineering Journal**, Austrália, vol. 166, n. 2, p. 787-791. 2011.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. **Físico-Química**. 7 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 2004. v.3.
- BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho: Na caracterização de compostos orgânicos**. Ed. UFV - Universidade Federal de Viçosa. 1ª impressão. 2008.
- BAGHERIAN, H.; ASHTIANI, F. Z. ; FOULADITAJAR, A.; MOHTASHAMY, M. Comparisons between conventional, microwave- and ultrasound-assisted methods for extraction of pectin from grapefruit. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, Ira, vol. 50, n. 11-12 p. 1237-1243. 2011.
- BHOWMIK, R. N.; A. K. SINHA. Improvement of room temperature electric polarization and ferrimagnetic properties of  $\text{Co}_{1.25}\text{Fe}_{1.75}\text{O}_4$  ferrite by heat treatment. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, India, vol. 421, p. 120-131. 2017.
- BULAI, G.; DIAMANDESCU, L.; DUMITRU, I.; GURLUI, S.; FEDER, M.; CALTUN, O. F. Effect of rare earth substitution in cobalt ferrite bulk materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 390, p. 123-131. 2015.
- CALLISTER JR., W. D., **Fundamentals of materials science and engineering – Uma Introdução**. Quinta edição, LTC editora, 2002.
- CHERNYSHOVA, I. V.; HOHELLA JR, M. F.; MADDEN, A. S. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 9, p. 1736-1750. 2007.

COLTRO, L.; MOURAD, A. L.; KLETECKE, R. M.; MENDONÇA, T. A.; S. P. M. GERMER. Assessing the environmental profile of orange production in Brazil. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, vol. 14, n. 7, p. 656-664. 2009.

CRESPILHO, F. N.; SANTANA, C. G.; REZENDE, M. O. O. Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação. **Química Nova**, vol. 27, n. 3, p. 387-392. 2004.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. IEEE Press Editorial, Segunda edição, p.550, 2009.

DA SILVA, M. R.; ARAÚJO, F. F. ; GONTIJO, M. R. F. ; POLEGATO, P. H. **Análise por espectroscopia mössbauer do composto a base de BaNbFe**. XVIII - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, 2008, Porto de Galinhas-PE -BR. Anais do XVIII. Vol. 1. p. 1191-1197. 2008.

DE PAIVA, J. A. C.; GRAÇA, M. P F.; MONTEIRO, J.; MACEDO, M. A.; VALENTE, M. A. Spectroscopy studies of Ni Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanosized powders obtained using coconut water. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 485, n. 1-2, p. 637-641. 2009.

DENG, L.; SHI, Z.; PENG, X.; ZHOU, S. Magnetic calcinated cobalt ferrite/magnesium aluminum hydrotalcite composite for enhanced adsorption of methyl orange. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 688, p. 101-112. 2016.

DUNN, H. I.; JACOBO, S. E.; BERCOFF, P. G. Structural and magnetic influence of yttrium-for-iron substitution in cobalt ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 691, p. 130-137. 2017.

DURANO, M. M.; TAMBOLI, A. H.; KIM, H. Cobalt oxide synthesized using urea precipitation method as catalyst for the hydrolysis of sodium borohydride. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2017.

GUO, X.; HAN, D.; XI, H.; RAO, L.; X. LIAO.; HU, X.; WU, J. Extraction of pectin from navel orange peel assisted by ultra-high pressure, microwave or traditional heating: A comparison. **Carbohydrate Polymers**, vol. 88, n. 2, p. 441-448. 2011.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química Nova**. São Paulo: Sociedade Brasileira Química, vol. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HOSSEINI, S. S.; KHODAIYAN, F.; YARMAND, M. S. Aqueous extraction of pectin from sour orange peel and its preliminary physicochemical properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 82, p. 920-926. 2016.

HOSSEINI, S. S.; KHODAIYAN, F.; YARMAND, M. S. Optimization of microwave assisted extraction of pectin from sour orange peel and its physicochemical properties. **Carbohydrate Polymers**, vol. 140, p. 59-65. 2016

KHARISOV, B. I.; DIAS, H. V. R.; KHARISSOVA, O. V. Mini-review: Ferrite nanoparticles in the catalysis. **Arabian Journal of Chemistry**. 2014.

KHOSRAVI, M.; AZIZIAN, S. A new kinetic model for absorption of oil spill by porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 230, p. 25-29. 2016.

KIRAN, V. S.; SUMATHI, S. Comparison of catalytic activity of bismuth substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by combustion and co-precipitation method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, vol. 421, p. 113-119. 2017.

KREHULA, S.; RISTIC, M.; REISSNER, M.; KUBUKI, S.; MUSIC, S. Synthesis and properties of indium-doped hematite. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 695, p. 1900-1907. 2017.

LEE, J. H.; KIM, D. H.; HAN, S. W.; KIM, B. R.; PARK, E. J.; JEONG, M. G.; KIM, J. H.; KIM, Y. D. Fabrication of superhydrophobic fibre and its application to selective oil spill removal. **Chemical Engineering Journal**, vol. 289, p. 1-6. 2016.

LEMINE, O. M.; SAJIEDDINE, M.; BOUOUDINA, M.; MSALAM, R.; MUFTI, S.; ALYAMANI, A. Rietveld analysis and Mössbauer spectroscopy studies of nanocrystalline hematite  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 502, p. 279-282. 2010.

LI, C. L., S.-S. Tien, L.-H. Tsun, C.-P. Hsiang and C.-Y. Hsien . Method of removal and recovery of oil and grease from wastewater. U. S. P. Office. United States. 1993.

LIMA, M. S.; PAIVA, E. P.; ANDRADE, S. A. C.; PAIXÃO, J. A. Fruit pectins – A suitable tool for screening gelling properties using infrared spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, vol. 24, p. 1-7. 2010.

LUTTEROTTI, L.; WENK, H. R.; MATTHIES, S. Maud: Material Analysis Using Diffraction. Versão 2.33. 2010. Método RITA/RISTA.

MAKSIMOVA, A. A.; OSHTRAKH, M. I.; PETROVA, E. V.; GROKHOVSKY, V. I.; SEMIONKIN, V. A. Comparison of iron-bearing minerals in ordinary chondrites from H, L and LL groups using Mössbauer spectroscopy with a high velocity resolution.

**Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 172, p. 65-76. 2017.

MARAN, J. P.; SIVAKUMAR, V.; THIRUGNANASAMBANDHAM AND, K.; SRIDHAR, R. . Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. **Carbohydrate Polymers**, vol. 97, p. 703-709. 2013.

MENEZES, A. S.; REMEDIOS, C. M. R.; SASAKI, J. M.; SILVA, L. R. D.; GOES, J. C.; JARDIM, P. M.; MIRANDA, M. A. R. Sintering of nanoparticles of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using gelatin. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 353, p. 1091–1094. 2006.

MUNHOZ, C. L.; SANJINEZ , A. E. J.; SOARES, M. S.J. Extração de pectina de goiaba desidratada. **Food Science and Technology (Campinas)** , vol. 30, p. 119-125. 2010.

MUNIZ, E. P.; PROVETI, J. R. C.; PEREIRA R. D.; SEGATTO, B. PORTO, P. S. S.; NASCIMENTO, V. P.; SCHETTINO, M. A.; PASSAMANI, E. C. Influence of heat-treatment environment on Ni-ferrite nanoparticle formation from coconut water precursor. **Journal of Materials Science**, vol. 48, n. 4, p. 1543-1554. 2013.

PAIVA, E. P.; LIMA, M. S.; PAIXÃO, J. A. Pectina: propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista Iberoamericana de Polímero**, vol. 10(4), p. 196-211. 2009.

PROVETI, J. R. C.; PORTO, P. S. S.; MUNIZ, E. P.; PEREIRA, R. D.; ARAUJO, D. R.; SILVEIRA, M. B. Sol–gel proteic method using orange albedo pectin for obtaining cobalt ferrite particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 75, p. 31-37. 2015.

RAJ, K. G.; JOY, P. A. Coconut shell based activated carbon–iron oxide magnetic nanocomposite for fast and efficient removal of oil spills. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 3, p. 2068-2075. 2015.

REDDY, D. H. K.; YUN , Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 315, p. 90-111. 2016.

RISTIC, M.; KREHULA, S.; REISSNER, M.; JEAN, M.; HANNOYER, B.; MUSIĆ, S. Synthesis and properties of precipitated cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**. 2016.



ROVERE, J.; CORREA, C. C.; GRASSI, V. G.; PIZZOL, M. F. D. Caracterização morfológica do poliestireno de alto impacto (HIPS). **Polímeros**, São Carlos, v. 18, n. 1, p. 12-19, Mar. 2008.

SAFI, R.; GHASEMI, A.; SHOJA-RAZAVI, R. A novel approach for enhancement of coercivity in magnetic cobalt ferrite nanocrystal without applying post annealing. **Ceramics International**, vol. 42(15), p. 17357-17365. 2016.

SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JEONG, S. K.; GRACE, A. N.; BHATNAGAR, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, vol. 306, p. 1116-1137. 2016.

SATHEESH, M.; PALOLY, A. R.; SURESH, K. G.; BUSHIRI, M. J. Influence of solvothermal growth condition on morphological formation of hematite spheroid and pseudocubic microstructures and its magnetic coercivity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 98, p. 247-254. 2016.

SILVA, M. S.; COCENZA, D. S.; MELO, N. F. S.; GRILLO, R.; ROSA, A. H.; FRACETO, L. F. Nanopartículas de alginato como sistema de liberação para o herbicida clomazone. **Química Nova**. Sociedade Brasileira de Química, v. 33, n. 9, p. 1868-1873, 2010.

SINGH, M.; DOSANJH, H. S.; SINGH, H. Surface modified spinel cobalt ferrite nanoparticles for 3w4q2 cationic dye removal: Kinetics and thermodynamics studies. **Journal of Water Process Engineering**, vol. 11, p. 152-161. 2016.

TANG, C. W.; WANG, C. B.; CHIEN, S. H.; Characterization of cobalt oxides studied by FT-IR, Raman, TPR and TG-MS. **Thermochimica Acta**, vol. 473, p. 68-73. 2008.

VENTURINI, J.; PIVA, D. H.; CUNHA, J. B. M.; BERGMANN, C. P. Effect of the thermal treatment on the magnetic and structural properties of cobalt ferrite particles. **Ceramics International**, vol. 42, p. 15183-15188. 2016.

VINOSHA, P. A.; MELY, L. A.; JERONSIA, J. E.; RAJA, K.; TAMILARSI, D. Q. S.; CHRISTINA, F. A.; KRISHNAN, S.; DAS, S. J. Investigation of optical, electrical and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles by naive co-precipitation technique. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, vol. 127(20), p. 9917-9925. 2016.

WANG, Z.; FEI, W.; QIAN, H.; JIN, M.; SHEN, H.; JIN, M.; XU, J.; ZHANG, W.; BAI, Q. Structure and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites synthesized by sol-gel and microwave calcination. **Journal Sol-gel Sci technol**, vol. 61, p. 289-295. 2012.

XU, X.; LI, S.; WANG, X.; MA, Y.; WANG, X.; GAO, K. Fabrication and characterization of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  nanofibers photocatalyst by sol-gel assisted electrospinning at low-temperature. **Materials Letters**, vol. 143, p. 75-79. 2015.

YAO, L.; XI, Y.; XI, G.; FENG, Y. Synthesis of cobalt ferrite with enhanced magnetostriction properties by the sol-gel-hydrothermal route using spent Li-ion battery. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 680, p. 73-79. 2016.

YEOH, S.; SHI, J.; LANGRISH, T. A. G. Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. **Desalination**, vol. 218(1), p. 229-237. 2008.

ZHANG, L.; LIAN, J.; WANG, L.; JIANG, J.; DUAN, Z.; ZHAO, L. Markedly enhanced coercive field and Congo red adsorption capability of cobalt ferrite induced by the doping of non-magnetic metal ions. **Chemical Engineering Journal**, vol. 2014., p. 384-392. 2014.

ZAYED, M. A., AHMED, M. A., IMAM, N. G., EL SHERBINY, D. H. Preparation and structure characterization of hematite/magnetite ferro-fluid nanocomposites for hyperthermia purposes. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 222, p. 895-905. 2016.