

Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro: Uma proposta de atividade experimental

Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles: A proposal for experimental activity

Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de hierro: Una propuesta de actividad experimental

Recebido: 15/06/2021 | Revisado: 22/06/2021 | Aceito: 28/06/2021 | Publicado: 12/07/2021

Vladimir Lavayen

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0382-8183>
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

E-mail: Vladimir.lavayen@ufrgs.br

Daniele Trajano Raupp

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2314-5352>
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

E-mail: daniele.raupp@ufrgs.br

Chádia Schissler

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0215-1630>
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

E-mail: luisa.schissler@gmail.com

Sandra Mara Oliveira Einloft

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1364-0325>
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil

E-mail: einloft@puers.br

Leticia Antunes Natividade

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0469-0016>
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

E-mail: leticiaan1994@gmail.com

Alef Lemes Vaz

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3807-557X>
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

E-mail: alef.vaz@ufrgs.br

Resumo

Este trabalho objetiva apresentar uma metodologia para síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro como ferramenta na abordagem de conceitos científicos acerca de nanomateriais para o ensino superior. A justificativa para a inserção de tal atividade experimental nas aulas práticas de química deve-se à revolução que vem ocorrendo pelo desenvolvimento de materiais e dispositivos em escala nanométrica e por seu vasto campo de aplicação. Mais especificamente, as nanopartículas magnéticas têm importância para diversas áreas, pois apresentam potencial de melhoria nas tecnologias de produção, de materiais eletrônicos, no setor de telecomunicações, na biomedicina, na remediação do meio ambiente, entre outros. Utilizando insumos com baixo nível de toxicidade, de fácil acesso e baixo custo, a metodologia proposta usa técnicas de fácil manipulação para obtenção das nanopartículas, bem como ensaios acessíveis para caracterização. Como resultado espera-se que a inserção desta atividade permita a discussão dos conceitos científicos, tecnológicos e sociais relacionados aos nanomateriais, bem como a compreensão do método de precipitação para síntese de nanopartículas, e dos ensaios analíticos para caracterização. Espera-se que esta atividade promova a introdução a conceitos básicos da nanociência e da nanotecnologia, que se fazem presentes no mundo contemporâneo, e que devem ser trazidos para a sala de aula.

Palavras-chave: Experimentação; Nanomateriais; Ensino de química.

Abstract

This work aims to present a methodology for the synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles as a tool to teach scientific concepts about nanomaterials for higher education. The justification for the inclusion of such experimental activity in practical chemistry classes is due to the revolution that has been taking place in the development of materials and devices on a nanometric scale and in its vast field of application. More specifically, magnetic nanoparticles are important in several areas, as they have potential for improvement in production technologies, electronic materials, in the telecommunications sector, in biomedicine, in the remediation of the environment, among others. Using inputs with a low level of toxicity, easy access and low cost, the proposed methodology uses easy-to-handle techniques to obtain nanoparticles, as well as accessible tests for characterization. As a result, it is expected that the insertion of this activity will allow the discussion of scientific, technological and

social concepts related to nanomaterials, as well as the understanding of the precipitation method for the synthesis of nanoparticles, and of the analytical tests for characterization. It is expected that this activity will promote the introduction of basic concepts of nanoscience and nanotechnology, which are present in the contemporary world, and which should be brought to the classroom.

Keywords: Experimentation; Nanomaterials; Chemistry teaching.

Resumen

Este trabajo tiene como objetivo presentar una metodología para la síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de hierro como herramienta para abordar conceptos científicos sobre nanomateriales para la educación superior. La justificación para la inclusión de dicha actividad experimental en las clases prácticas de química se debe a la revolución que se viene produciendo en el desarrollo de materiales y dispositivos a escala nanométrica y a su vasto campo de aplicación. Más específicamente, las nanopartículas magnéticas son importantes en varias áreas, ya que tienen potencial de mejora en tecnologías de producción, materiales electrónicos, en el sector de telecomunicaciones, en biomedicina, en remediación ambiental, entre otros. Utilizando insumos de bajo nivel de toxicidad, de fácil acceso y bajo costo, la metodología propuesta utiliza técnicas de fácil manejo para la obtención de nanopartículas, así como pruebas accesibles para su caracterización. Como resultado, se espera que la inserción de esta actividad permita la discusión de conceptos científicos, tecnológicos y sociales relacionados con los nanomateriales, así como la comprensión del método de precipitación para la síntesis de nanopartículas, y de las pruebas analíticas para caracterización. Se espera que esta actividad promueva la introducción de conceptos básicos de nanociencia y nanotecnología, que están presentes en el mundo contemporáneo, y que deben llevarse al aula.

Palabras clave: Experimentación; Nanomateriales; Enseñanza de la química.

1. Introdução

A nanotecnologia é considerada o ramo da ciência que estuda novos materiais, ou dispositivos, que se encontram na dimensão entre 1–100 nm. Nano (do grego "anão") é um prefixo usado nas ciências para designar uma medida que representa uma parte em um bilhão, sendo assim, um nanômetro (1nm) corresponde a um bilionésimo de um metro (Lêdo, 2006). Considerada uma ciência multidisciplinar, a nanotecnologia é capaz de proporcionar grandes avanços nas mais diversas áreas (Melo, Souza, Carvalho, Bezerra, & Costa, 2020). As pesquisas no universo nanométrico nem sempre estão relacionados ao desenvolvimento de novos materiais e muitas vezes focam em materiais já conhecidos, uma vez que em escala nanométrica os materiais dispõem de propriedades físicas e químicas diferenciadas (Pereira, Honório, & Sannomiya, 2010).

A ciência e a tecnologia moderna focam na escala nanométrica pela miniaturização de dispositivos eletrônicos ou a partir de montagens envolvendo átomos e moléculas (Toma, 2005); assim, os estudos se direcionam à aplicações tecnológicas de objetos e dispositivos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas menor ou igual à ordem de algumas dezenas de nanômetros.

A proposta central da nanotecnologia é montar dispositivos moleculares a partir da manipulação individual de átomos e moléculas, dispositivos milhares de vezes menores que um fio de cabelo capazes de construir outros dispositivos, ou máquinas, apenas encaixando moléculas, uma a uma, com precisão, eficiência e a um custo reduzido – já que a matéria prima, os átomos, existe em abundância na natureza (Oliveira, 2002, p. 209).

A relevância adquirida pela nanotecnologia tem sido bastante significativa pois vem permitindo o desenvolvimento de novos métodos e técnicas que já têm aplicabilidade em diferentes procedimentos industriais – seja produção de alimentos, cosméticos, fármacos, tecidos, dentre outros – de um modo extremamente singular. Nanomateriais em escala celular e molecular, com o tamanho entre 2–100 nm, têm sido amplamente estudados devido às suas novas propriedades que os diferenciam dos materiais volumosos. Propriedades das nanopartículas, tais como alta dispersão ou reatividade, se configuram como um avanço quando comparadas a seus análogos não nanométricos (Lu, Salabas, & Schüth, 2007; Saeidian, Moghaddam, Pourjavadi, Barzegar, Soleyman, & Sohrabi, 2009).

Especificamente as nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) e maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que são duas fases diferentes de óxido de ferro (Gonçalves, Castro, Oliveira, & Guerreiro, 2009), têm um vasto campo de aplicação. Estão entre as melhores opções

para utilização na medicina diagnóstica (Rugger, Covolan, Bernabò, Li, Valadares, Leite, & Galembeck 2013; Shan, Yang, Zhang, Huang, & Ye, 2007), são utilizadas como catalisadores em reações de oxidação de álcoois (Zhu, Wang, & Lu, 2013), como parte de materiais utilizados para absorção e remoção de óleo, sensores magnéticos (Souza, Martins, Pinto, Oliveira, Rodrigues, & Lima, 2010) atuam como cargas inorgânicas em nanocompósitos, entre outros (Ferreira, Segura, Souza, Umpierre, & Machado, 2012).

No entanto, apesar dos estudos nas áreas de nanociência e nanotecnologia apresentarem grande desenvolvimento a partir do início do Século XXI, ainda não houve a correspondente repercussão nos cursos de formação de profissionais para atuação nesta área. Parte disso se deve ao fato de a área ser relativamente nova e sua introdução na educação básica brasileira ocorreu apenas em 2006, onde o tópico Nanotecnologia (como um dos ramos da Física Moderna e Contemporânea – FMC) é apontado nas Orientações Curriculares para o Ensino Médio (Tonet & Leonel, 2019). Fato que se reflete nos cursos de graduação devido a própria falta de formação dos professores nessa nova área e à dificuldade de desenvolvimento de uma metodologia experimental eficaz, de baixo custo e de simples execução, visto que grande parte dos métodos existentes exigem rigoroso controle de variáveis como velocidade de adição, temperatura, agitação e uso de atmosfera inerte, dificultado sua aplicação em para experimentos didáticos (Melo Jr, Santos, Gonçalves & Nogueira, 2012).

Apesar dessas dificuldades, considerando a grande influência da nanociência e da nanotecnologia na vida contemporâneo, torna-se necessário abordar, mesmo que de forma introdutória, conceitos concatenados à essas áreas (Leite, Lourenço, Licio, & Hernandez, 2013). Este trabalho, portanto, objetiva uma metodologia para síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro como ferramenta na abordagem de conceitos científicos acerca de nanomateriais para o ensino superior. A síntese em questão tem como principais vantagens o uso de insumos de fácil acesso, baixo nível de toxicidade e baixo custo; além do emprego de técnicas de fácil manipulação cujo foco está na introdução dos conceitos de nanociência e nanomateriais. Considerando o caráter multidisciplinar e interdisciplinar do tema, a abordagem pode apresentar enfoque em áreas como biologia, física ou química; a abordagem também pode ser empregada no ensino de alunos da graduação que estejam cursando os anos finais de cursos como Química, Farmácia, Física ou Engenharias.

Além da abordagem de conceitos científicos e tecnológicos, também pode-se fomentar a discussões em esferas da sociologia – ao abordar questões éticas desses campos de conhecimento – permitindo, assim, a compreensão do tema no âmbito da ciência, da tecnologia, da sociedade e do ambiente (Siqueira-Batista, Maria-Da-Silva, Souza, Pires-Do-Prado, Silva, Rôças, & Helayël-Neto, 2010). A aplicação didática da proposta, pode seguir a abordagem que o professor considerar mais pertinente – experimentos demonstrativos, experimentos investigativos ou outras propostas metodológicas (Caamaño, 2004).

2. A Experimentação com Nanopartículas

A experimentação é considerada uma forma de propiciar o desenvolvimento de conceitos científicos, assim como de habilidades cognitivas e argumentativas, estabelecendo dessa forma uma conexão clara entre teoria e prática (Halfen, Merlo, Raupp, & Nachtigall, 2020). Assim sendo, a experimentação configura-se como uma alternativa na compreensão de conceitos abstratos que objetiva não só o ensino das ciências, mas também o ensino sobre como a ciência é feita (Santos, Benedetti, Donizeti, Cavagis, & Anunciação, 2016).

As atividades experimentais de Química Inorgânica, ou Físico-Química, são consideradas um caminho adequado na introdução dos conceitos de nanociência para alunos de graduação, em geral no final do curso, não apenas pelo interesse tecnológico ao redor do assunto, mas também pela possibilidade de resgatar e colocar em prática conceitos básicos de Química – como teoria de ligação metálica, estrutura atômica, reações de oxidação-redução, espectroscopia, entre outros. Considera-se que contextualizar os conceitos envolvidos em atividades experimentais é bastante relevante, uma vez que as situações utilizadas

darão sentido aos conceitos abordados e irão proporcionar reflexões sobre como o conhecimento científico é encontrado na nossa vida cotidiana (Raupp, Prochnow, & Del Pino, 2020). Além da contextualização acerca da aplicação dos produtos finais obtidos, também é importante relacionar os produtos químicos utilizados com seus respectivos usos e propriedades, buscando desse modo estabelecer uma relação com a realidade dos alunos (Leite, 2018).

Cada professor deve definir a melhor estratégia na utilização dessa atividade, uma estratégia que utilize abordagens com características de atividades experimentais investigativas, ilustrativas, informativas e/ou demonstrativa (Leite, 2018); dessa forma a atividade experimental não se reduz a uma mera demonstração com o simples intuito da comprovação de teorias. Segundo Prsybyciem e colaboradores (2018), tal abordagem contribui pouco para construção de conceitos científicos. Uma alternativa para abordagem pode ser a Experimentação Investigativa (EI) com enfoque CTS – Ciência, Tecnologia e Sociedade; na qual se contextualiza o conteúdo das atividades experimentais e então se inicia uma problematização cujo o intuito é promover a participação ativa do aluno nos processos de ensino e aprendizagem, fomentando, assim, o levantamento de hipóteses, questionamentos, pesquisas, debates e reflexões sobre o tema. O emprego de um contexto dialógico juntamente ao uso de questionamentos, observações, construções e comunicação de argumentos durante a execução da atividade prática também contribuem para a produção do conhecimento científico (Gonçalves, & Marques, 2016).

Pode-se encontrar na literatura alguns exemplos de adequações de experimentos de síntese de nanopartículas para o ensino em cursos de graduação e diversos materiais são utilizados, tais como: prata, ouro ou sulfeto de cádmio (Winkelmann, Noviello, & Brooks, 2007; Melo, Santos, Gonçalves, & Nogueira, 2012; Dorney, Baker, Edwards, Kanel, O'Malley, & Pavel-Sizemore, 2014; Orbaek, McHale, McHale, & Barron, 2015). Muitos esforços têm sido feitos para viabilização da preparação de nanopartículas de magnetita (γ -Fe₂O₃), incluindo a coprecipitação (Andrade, Souza, Pereira, Fabris, & Domingues, 2010) as microemulsões (Fernandez, & Kawachi, 2010), a decomposição de precursores orgânicos em temperatura elevada (Dumestre, Martinez, Zitoun, Fromem, Casanove, Lecante, Respaund, Serres, Benfield, Amiens, & Chaudret, 2004) e a oxidação de magnetita (Wang, Wei, & Qu, 2013).

Qu e colaboradores (1999) relataram um dos métodos mais usados na formação de partículas de óxido de ferro. Nessa rota de síntese, chamada de precipitação/coprecipitação, os íons ferrosos são formados pela redução parcial dos íons férricos com Na₂SO₃ antes do agente de precipitação ser adicionado, formando partículas com diâmetros entre 20 e 40 nm (Mascolo, Pei, & Ring, 2013). Variáveis como: pH, velocidade de agitação, relação Fe³⁺/Fe²⁺, tempo e temperatura de calcinação afetam o tamanho e a fase cristalográfica das partículas formadas e devem ser controladas. Essa metodologia permite a preparação de partículas em grandes quantidades, contudo existe a limitação de ter uma distribuição de tamanho não muito definida em partículas maiores que 20 nm (Salado, Insausti, Lezama, Gil de Mure, Goikolea, & Rojo, 2011).

Considerando que para a implementação adequada de tais experimentos em aulas práticas da graduação deve-se fazer uso de precursores e solventes com baixo nível de toxicidade, baixo custo, e que também são empregadas técnicas de fácil manipulação; este trabalho descreve um roteiro de prática experimental e análise de dados com foco na introdução dos conceitos de nanociência e nanomateriais. Dessa forma é mostrado aos alunos como pode ser fácil trabalhar com estruturas da ordem dos nanômetros ao nível de bancada, além de que ao utilizarem conceitos e técnicas abordadas em estudos prévios, os alunos podem estar construindo o conceito de nanociência de uma forma consistente – uma vez que esse experimento permitirá a abordagem de uma rede de conceitos da química básica, como estrutura atômica, reações de oxidação–redução e espectroscopia de absorção ou de vibração.

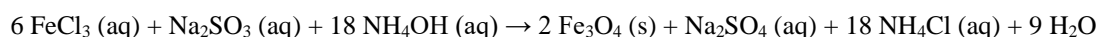
Tendo em vista que por falta de infraestrutura, ou pelo uso restrito das seguintes técnicas, os alunos no nível de graduação possivelmente não poderão usar microscopia eletrônica para obter suas próprias imagens de nanopartículas, bem como qualidade da dispersão coloidal em função do comportamento da sedimentação, apresentam-se algumas opções alternativas a

estas caracterizações. Entretanto é salientada a importância do ensino de conceitos sobre estas importantes ferramentas de análise estrutural e Físico–Química.

3. Metodologia

3.1 A proposta de metodologia para síntese de nanopartículas

Nossa proposta é que se utilize o método de precipitação descrito por Qu e colaboradores (1999), além das variações descritas por Fernandez e Kawachi (2010) e Andrade e colaboradores (2010). Esse método tem como reação global de síntese:



Os reagentes necessários são: Hexa–hidrato de cloreto férrico (98%), Hidróxido de amônio (29%), Sulfito de sódio anidro (mín. 96%) e Ácido clorídrico (37%). Antes da realização dos experimentos deve-se lavar todos as vidrarias e materiais em solução alcoólica de potassa e água destilada, pois dessa forma evita-se qualquer nucleação que possa criar agregação das partículas. Também é importante ressaltar que a limpeza da vidraria deve ser verificada antes de iniciar a síntese.

No procedimento deve-se manter uma relação $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{SO}_3^{2-}] = 2:1$, sendo preparados e usados 30 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 mol L^{-1} , 20 mL de Na_2SO_3 1,0 mol L^{-1} e NH_4OH concentrado (25% NH_3). As soluções contendo FeCl_3 e Na_2SO_3 devem ser dissolvidas em 200 mL de água com agitação em agitador magnético. Após a mistura dos reagentes, um precipitado preto pode ser observado. São utilizadas 4 diferentes velocidades de agitação tendo em mente que cada turma pode ter diferentes grupos, cada um de dois alunos. Como resultado pode-se obter quatro suspensões diferentes, as quais podem ser rotuladas como: **A**) velocidade de agitação I, 41 rad s^{-1} ; **B**) velocidade de agitação II, 74 rad s^{-1} ; **C**) velocidade de agitação III, 107 rad s^{-1} ; e **D**) velocidade de agitação IV, 140 rad s^{-1} , respectivamente.

Depois de cerca de 15 minutos de agitação, adiciona-se vagarosamente a cada uma das suspensões a solução concentrada de NH_4OH por gotejamento e utilizando uma bureta a uma velocidade de 1 gota s^{-1} . Observa-se que após a adição de aproximadamente 50 mL forma-se um precipitado de cor preta, o qual corresponde às partículas de óxido de ferro. Para determinar o pH da solução e da suspensão, é utilizado um pH–metro ou uma fita de papel pH universal com intervalo entre 0–14.

Ao final da adição do hidróxido de amônio, reduz-se para zero a velocidade de agitação e aguarda-se repouso por 2 minutos. Logo adiciona-se água destilada até que o pH da solução final esteja em torno de 7 e, então, se procede com a separação do sólido mediante filtração à temperatura ambiente utilizando um funil de Buchner, com 15 cm de diâmetro, e papel filtro qualitativo. O sobrenadante contendo íons sulfato de cada uma das suspensões deve ser separado em frascos devidamente etiquetados (os quais devem ser encaminhados para o descarte adequado). É importante salientar aos alunos que os resíduos gerados nesta prática não devem ser despejados na pia, de forma alguma.

Por fim, o sólido preto ou vermelho–marrom de cada uma das amostras rotuladas como **A**, **B**, **C** e **D**; deve ser submetido a aquecimento em uma estufa durante o período de uma hora a uma temperatura de 110 °C e então estocado para a etapa de caracterização. Para fins descritivos, neste trabalho foi escolhida a amostra rotulada **C**, a qual será descrita na seção de caracterização. Os produtos sintetizados de cor vermelha–marrom da amostra **C** foram, na segunda seção de laboratório, divididos em quatro porções e então submetidos a aquecimento em cadinhos de porcelana a diferentes temperaturas durante o período de 2 horas (conforme a Tabela 1), para o aquecimento foi utilizado um forno mufla. Uma porção da amostra **C** foi deixada a temperatura ambiente para fins de controle.

Na terceira e última seção de laboratório foram realizadas medições dos produtos de sínteses mediante uso de técnicas espectroscópicas e microscópicas. O objetivo do aquecimento foi a obtenção de uma fase definida dos óxidos (hematita, α - Fe_2O_3 , magnetita, Fe_3O_4 ou maghemita, γ - Fe_2O_3).

Tabela 1. Observação das nanopartículas de óxido de ferro na amostra **C**.

Amostra Rotulada C	Porção 1	Porção 2	Porção 3	Porção 4
Temperatura de aquecimento	Ambiente	200 °C	400 °C	600 °C
Coloração antes do aquecimento	–	Vermelho–Preto	Vermelho–marrom	Vermelho–marrom
Coloração depois do aquecimento	---	Vermelho	Preto	Preto

Fonte: Autores (2021).

3.2 Métodos de caracterização para as nanopartículas sintetizadas

Para a caracterização sugere-se a utilização dos seguintes métodos:

a) Espectros UV–VIS–NIR com as amostras em suspensão aquosa. Para o ensaio relatados nos resultados utilizou-se o equipamento *Hewlett Packard 8453*, utilizando-se cubetas de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

b) Espectros de infravermelho. Nessa etapa foram obtidos cada um dos espectros usando o equipamento *Perkin–Elmer 100*, as nanopartículas foram determinadas usando KBr como suporte, cada espectro foi medido com *scan 32*.

c) Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) diretamente nas amostras em pó. Para tanto utilizou-se um equipamento *Phillips XL–30*. A composição foi obtida pela espectrometria de energia dispersiva de Raios–X (EDS).

d) A sedimentação de partículas de óxido de ferro em água. No nosso caso foi acompanhada pelo analisador de estabilidade *LUMiSizer® 611 (Lum, GmbH Berlin)*. As condições de análise usadas foram: Comprimento do percurso óptico de 2,2 mm; temperatura de 25 °C; velocidade de rotação de 158 rad s⁻¹ (~ 326 × g); passos em intervalos de tempo de 100 s. As curvas de extinção foram registradas durante o tempo de análise, a cada 1 minuto, em função da posição radial durante a centrifugação. A transmissão das partículas em suspensão é medida pela diferença de intensidade de um feixe de luz infravermelha (880 nm), o qual é detectado por um dispositivo de carga acoplada (CCD).

4. Resultados e Discussão

Como forma de elucidar a atividade experimental proposta, apresentam-se os resultados obtidos pelos autores na execução do experimento. As amostras sintetizadas nas condições descritas de reação, originaram as amostras rotuladas como **A**, **B**, **C** e **D**; e todas apresentaram a coloração preta com pH em torno de 11, isso ocorreu devido à presença da fase magnetita. Depois do processo de lavagem das suspensões contendo as partículas utilizando água destilada, as suspensões foram decantadas e lavadas novamente com água destilada de maneira sucessiva até que o pH se tornasse neutro. Uma fotografia da aparência deste sistema pode ser vista na Figura 1(A), já na Figura 1(B) pode ser observado o efeito da aproximação de um ímã junto à solução, ilustrando a natureza magnética das nanopartículas em suspensão.

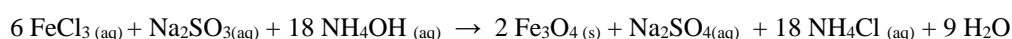
Figura 1 – Imagem da solução aquosa das nanopartículas de óxido de ferro da amostra rotulada C, a pH neutro (A). A mesma amostra junto ao ímã (B).



Fonte: Autores (2021).

Nesse processo a cor do material sólido mudou de preto para uma tonalidade vermelha acastanhada, o que provavelmente indica uma mudança de fase nas partículas de óxido de ferro, e significa que devem estar presentes diversas fases de óxido de ferro.

De acordo com os autores Qu *et al* (1999) e Mascolo *et al* (2013), 1 mol de SO_3^{2-} reduz 2 mols de Fe^{3+} a Fe^{2+} , e é formado o complexo de fórmula $[\text{Fe}(\text{SO}_3)_n]^{3-2n}$ cujo a cor é vermelha, com $n = 2$. Este valor é obtido pela relação $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{SO}_3^{2-}]$ usada neste trabalho. No entanto, ao se adicionar HCl à suspensão contendo as partículas, o valor do pH diminui durante ou processo de lavagem. Ainda se tem a redução da espécie Fe^{3+} , apresentando diferenças na coloração da suspensão final.²² A reação global resultante é:



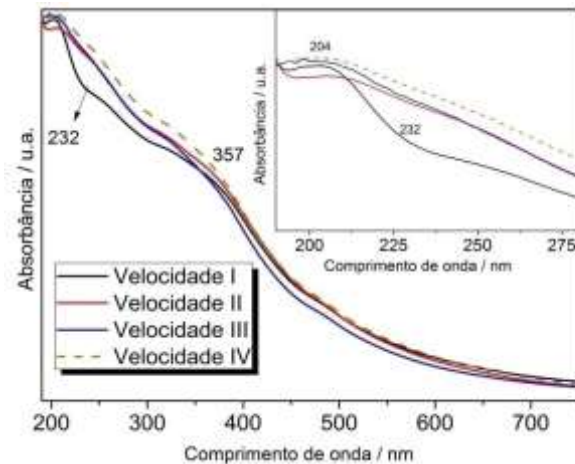
Como observado por Schwertmann e Cornell (1991), as cores do óxido de ferro são muito dependentes da composição granulométrica e também do pH, sendo essa característica um auxílio em sua identificação podendo ser eventualmente usada como regra de pureza. Assim, tendo sido usado um pH-Metro na experiência, foi possível verificar que a suspensão que contém as partículas e apresenta uma coloração preta, apresentava um pH final superior a 9. Quando a suspensão das partículas apresenta pH no intervalo de 9,7–10,6; o material particulado de coloração preta possui uma única fase, a magnetita. No entanto quando o valor do pH é inferior a 8,5 ocorre a presença de duas fases, maghemita e goethita $\text{FeO}(\text{OH})$, com cor vermelha acastanhada (Andrade *et al*, 2010; Santoyo Salazar, Perez, Abril, Truong Phuoc, Ihiwakrim, Vazquez, Greneche, Begin-Colins, & Pourroy, 2011). Para fins descritivos, escolheu-se para caracterização a amostra rotulada C. Como se tem quatro grupos (A, B, C e D), as seções de caracterização por espectroscopia de absorção eletrônica UV/visível e vibracional, a seguir, podem servir como um guia para as análises a serem realizadas.

4.1 Espectroscopia de absorção eletrônica

A estrutura eletrônica dos óxidos de ferro consiste em transições de campos ligantes do Fe^{3+} e excitações que envolvem o acoplamento adjacente dos cátions Fe^{3+} na faixa visível, além de transições de transferência de carga ligante-metal na região ultravioleta (Andrade *et al* 2010; Barnakov, Scott, Golub, Kelly, Reddy, & Stokes, 2004). É mostrado na Figura 2 como os espectros de absorção das soluções de partículas de óxido de ferro em pH neutro são afetados pelo efeito da agitação, o que

provoca o deslocamento das bandas no intervalo de 230–413 nm. À vista disso pode-se constatar que conforme ocorre o aumento da velocidade de agitação, como consequência também irá ocorrer o deslocamento das bandas para energias mais baixas.

Figura 2 – Espectro de absorção eletrônica das suspensões das partículas de óxido de ferro de cada amostra sintetizada em diversas velocidades de agitação. No detalhe, o espectro de absorção no intervalo 190–280 nm.

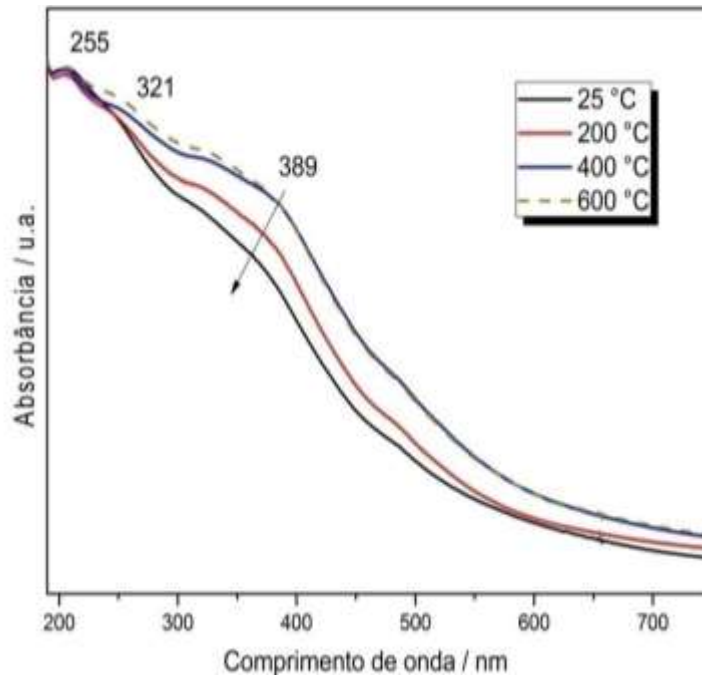


Fonte: Autores (2021).

Na Figura 2 é observado um deslocamento na região do espectro visível (violeta ao azul) com o aumento da velocidade de agitação. Na região ultravioleta observa-se uma banda de pequena intensidade, com o máximo em 204 nm, que corresponde à fase maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Cherepy, Liston, Lovejoy, Deng, & Zhang, 1998), pode ser associada com a banda de intervalência (IVCT) e troca de carga Fe^{3+} e O, observada em nanocristais de Fe_3O_4 (Barnakov *et al*, 2004).

O efeito da temperatura de calcinação da amostra rotulada C pode ser observado no espectro de absorção (Figura 3). Desse modo pode-se observar um deslocamento das bandas na região visível, do violeta ao azul, conforme o aumento da temperatura. Este é mais acentuado e se apresenta indicado com uma seta na Figura 3. Na região do ultravioleta são observadas bandas com o máximo em 255 e 321 nm, as quais estão em concordância com as bandas da referência para a fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Cherepy *et al*, 1998; He, Miao, Li, Wang, Cao, Xie, & Burda, 2005).

Figura 3 – Espectro de absorção eletrônica das suspensões das partículas de óxido de ferro em função da temperatura de calcinação, feita na amostra C. A seta mostra o deslocamento do violeta ao azul na região espectral.

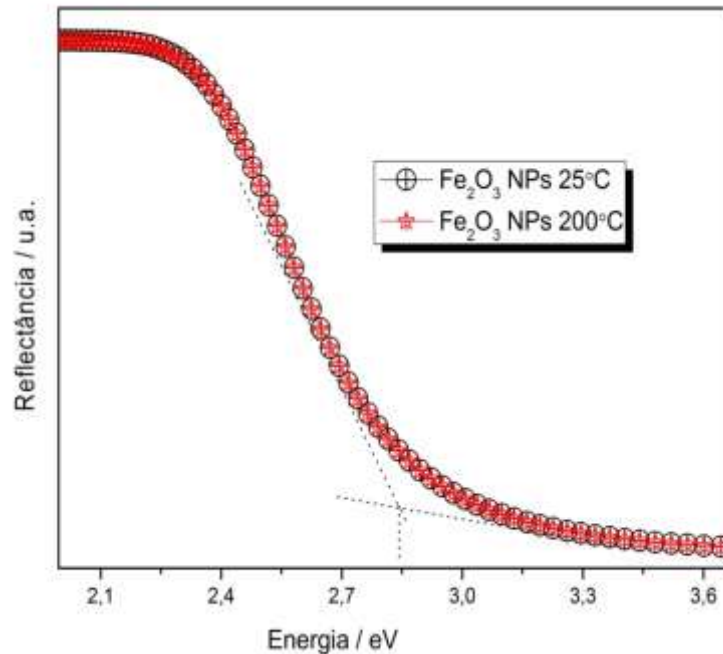


Fonte: Autores (2021).

Na região de energia do *gap* óptico (580–620 nm) podem ser observados dois comportamentos no espectro de transmissão. Assim, no espectro da amostra C calcinada no intervalo de 200 e 400 °C, porção 3, Tabela 1, são observadas transições acima de 400 nm e estão relacionadas às transições do campo ligante, são chamadas de transferência de carga do ligante (LMCT). No entanto, nas amostras de óxido de ferro volumoso ocorre a presença de caudas que são relacionadas às bandas de transferência de carga e podem estender-se com o auxílio de acoplamento magnético na região do visível–infravermelho (Litter, & Blesa, 1992; Barnakov *et al*, 2004).

A partir do espectro de transmissão pode-se obter o componente da reflexão e desta curva pode-se calcular o valor do *gap* óptico utilizando o método de Tauc (Wendlandt, & Hecht, 1966; Tauc, Grigorovici, & Vancu, 1966); determinando, desse modo, o valor de 426 nm (2,91 eV) para a energia do *gap* óptico da amostra rotulada C (Figura 4).

Figura 4 – Espectro de refletância obtido a partir da absorção das amostras de óxido de ferro, as quais foram sintetizadas com rotulo **C**, à 25 °C e calcinadas à 200 °C. A interseção da linha pontilhada com ou eixo das abscissas mostra a energia do gap óptico das amostras.



Fonte: Autores (2021).

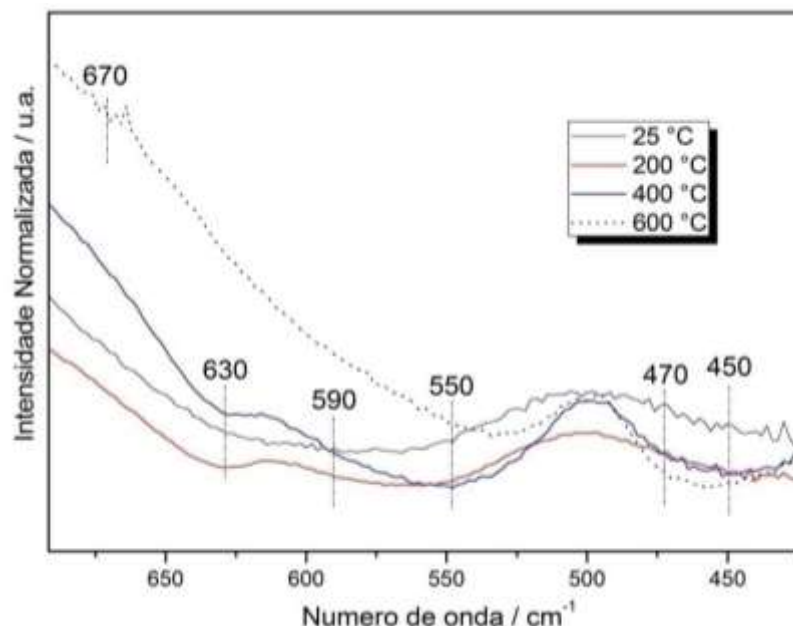
Na literatura pode-se encontrar valores de energia para o *gap* óptico do γ -Fe₂O₃ volumoso perto da faixa de 611 nm (2,03 eV) (He *et al*, 2005; Wendlandt, & Hecht, 1966) e para a magnetita valores encontrados situam-se além da faixa dos 800 nm (Cherepy *et al*, 1998). As transições de energia nesta região incluem transição *d-d* de excitação de par e transferência de carga, que correspondem principalmente à estreita banda *d* (Litter, & Blesa, 1992). Nesta amostra, entretanto, não foi possível observar uma mudança na região de energia do *gap* óptico em função da temperatura, isso se dá possivelmente pelo fato da curva de refletância ser calculada a partir da componente de transmissão.

4.2 Espectroscopia Infravermelha

Modos ativos fracos na região do infravermelho médio do óxido de ferro foram observados no intervalo 690–400 cm⁻¹ (Nyquist, & Kagel, 2012; Chamritski, & Burns, 2005; Andrade *et al*, 2010).

O espectro das amostras aquecidas, que foram feitas a partir da amostra rotulada **C**, são apresentados na Figura 5. Uma vez que cada turma apresenta vários grupos é sugerido que cada um deles possa obter os espectros das amostras feitas a uma determinada velocidade e a certa temperatura de aquecimento, para fins de comparação.

Figura 5 – Espectro infravermelho das partículas de óxido de ferro da amostra rotulada **C**. As linhas tracejadas verticais mostram onde os modos vibracionais estariam presentes.



Fonte: Autores (2021).

No espectro da amostra rotulada **C**, a 25 °C, observou-se uma banda larga da magnetita a 590 cm^{-1} . À medida que as amostras foram sendo submetidas a aquecimento, algumas mudanças foram observadas. A 200 °C apresentaram-se as bandas da fase maghemita, a 630 cm^{-1} e 570 cm^{-1} . A 600 °C, os modos vibracionais da fase hematita ficam perto de 540 cm^{-1} e 460 cm^{-1} , o que está em concordância com a coloração avermelhada das amostras.

Com o aumento da temperatura (200–600 °C) foi possível observar uma mudança de intensidade para bandas características da fase magnetita, a maghemita e finalmente da hematita (Kalska-Szostko, Wykowska, Satula, Nordblad, & Beilstein, 2015). Contudo por motivos de qualidade do espectro e também da largura das bandas no intervalo 640–420 cm^{-1} , não se foi possível determinar se a largura das bandas diminuiu como consequência da presença de partículas de menor tamanho (Santoyo Salazar *et al*, 2011).

No espectro a 600 °C foi observado uma banda de intensidade muito fraca a 667 cm^{-1} que corresponde à presença de hidróxido de ferro (Kalska-Szostko *et al*, 2015). Em todos os espectros se observam baixas intensidades dos modos vibracionais, além de um deslocamento das bandas em relação aos dados da literatura. Uma possível explicação é que a temperatura de calcinação não foi suficientemente estável ($\pm 8^\circ\text{C}$) devido ao tipo de forno mufla usado.

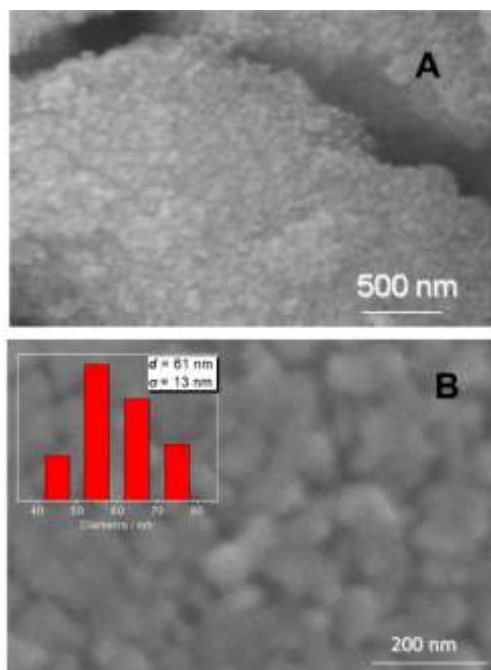
Como nem todas as Instituições de Ensino e Pesquisa que oferecem cursos de graduação em química possuem equipamentos disponíveis para a determinação da estabilidade de suspensões ou de microscopia eletrônica de varredura (MEV), somado ao fato de que as aulas práticas apresentam uma limitação de horas, escapam do escopo e objetivos das disciplinas experimentais técnicas mais elaboradas como as mostradas a seguir. Em vista disso é deixado como opcional a realização destas medições.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens das partículas de magnetita, da amostra **C**, são observadas na Figura 6, onde estruturas homogêneas e granulares menores que 70 nm são visualizadas. O espectro da análise dispersiva de Raios-X das partículas mostra uma relação de Fe/O igual a 1,2/1,0 (conforme na Figura 7).

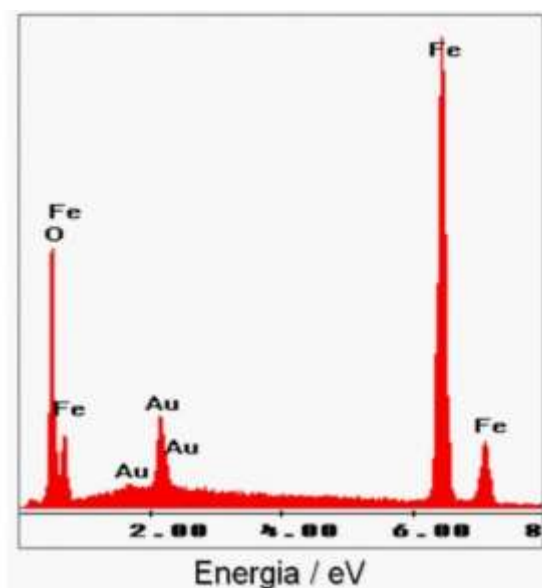
Curvas de distribuição de tamanho das partículas calculadas a partir das imagens de microscopia eletrônica mostram valores entre 61 ± 13 nm devido à aglomeração do sólido. O histograma tem uma distribuição modal (Figura 6B). De acordo Hong e colaboradores (2008), os tamanhos de partículas obtidos neste trabalho mostram a formação de micropartículas magnéticas.

Figura 6 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas sólidas de óxido de ferro, Figura 6A. No detalhe na Figura 6B, o diagrama de dispersão calculado a partir da imagem, onde (d) é a média do diâmetro das partículas e (σ) é o desvio padrão.



Fonte: Autores (2021).

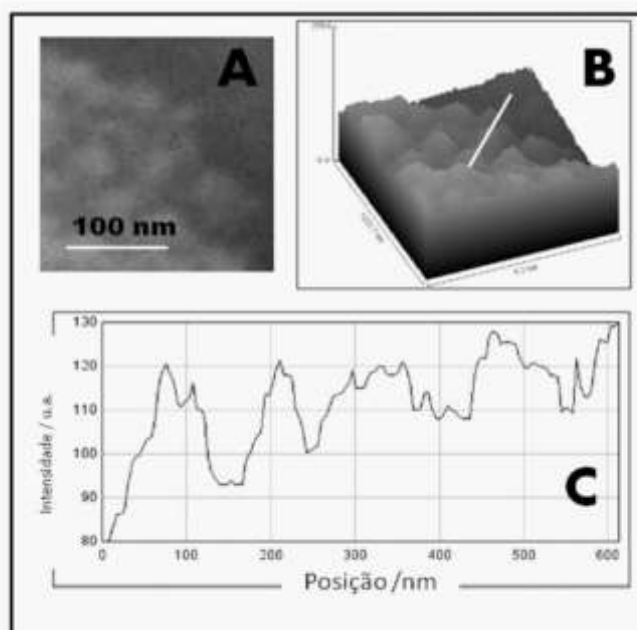
Figura 7 – Espectro da análise de dispersão de Raios-X das partículas mostra uma relação de Fe/O igual a 1,2/1,0.



Fonte: Autores (2021).

Por fim as imagens realizadas foram analisadas por meio do programa de edição de imagens ImageJ 1,48 v, (<http://imagej.nih.gov/ij>). Pôde-se, portanto, obter as curvas de superfície da imagem de microscopia eletrônica. Esse tipo de curva é importante, pois permite obter o tamanho dos aglomerados de partículas a partir dos pontos máximos da superfície. As determinações feitas mostram valores perto de 100 nm, como pode ser visto na Figura 8. Além disso também foi possível obter um valor de 51 ± 7 nm a partir da análise estatística do perfil de alturas das imagens do MEV.

Figura 8 – Imagem microscopia eletrônica amplificada das partículas de óxido de ferro sintetizadas e rotuladas como C (A). Curva calculada da superfície obtida a partir da imagem de microscopia (B); Os pontos máximos da superfície correspondem aos aglomerados de partículas; A linha branca desenhada sobre a superfície (em B) é apresentada no perfil no gráfico C.

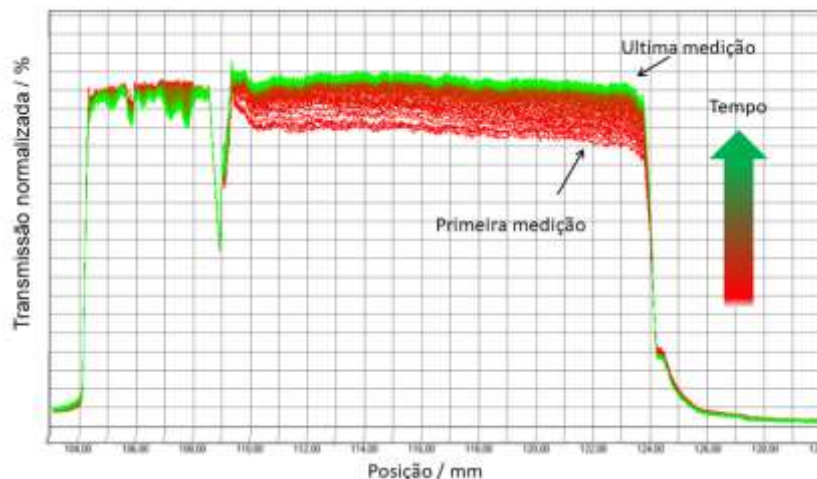


Fonte: Autores (2021).

4.4 Velocidade de Sedimentação

As curvas de transmissão e estabilidade (Figura 9), realizadas no aparelho *LUMiSizer*®, permitem a determinação do tamanho das partículas mediante o método STEP (*Space and Time Resolved Extinction Profiles*). Essa técnica se baseia na medição da intensidade de luz transmitida como uma função do tempo pela posição ao longo do comprimento da amostra analisada (Chiu, Chang, Chiang, Kuo, & Wang, 2011).

Figura 9 – Perfil de transmissão da suspensão de partículas de óxido de ferro, sintetizada a 24h e velocidade III (amostra C). A medida é feita nas condições de 3000 revoluções por minuto (rpm) a 25 °C pelo analisador de dispersão LUMISizer®. Escala de cores de vermelho para verde mostra o progresso do tempo dos perfis (perfil registrado com uma acumulação de 5, a um intervalo de tempo de $\Delta t = 150$ é mostrado aqui). A parte inferior do tubo de ensaio está numa posição de 124 nm.



Fonte: Autores (2021).

Desta forma pode-se calcular a velocidade de sedimentação assim como o tamanho de partícula. As curvas de intensidade de luz das amostras rotuladas **A**, **B**, **C** e **D** foram obtidas dessa maneira, antes de calcinar. Valores médios do tamanho de partícula calculados nas dispersões/suspensões sintetizadas mostram um valor de 152 ± 68 nm, com uma estabilidade ($\geq 85\%$) em todos os casos. Também é mostrado uma velocidade de sedimentação, no melhor caso, igual a $76,4 \mu\text{m s}^{-1}$. A partir da homogeneidade das curvas de intensidade de luz da amostra **C**, pode-se dizer que a melhor condição de velocidade foi aquela realizada à velocidade **III**, 157 rad s^{-1} .

Na Tabela 2 podem ser observados os diferentes valores de diâmetro que foram obtidos pelas diferentes técnicas. A partir da análise estatística do perfil de alturas, usando o programa de manejo de imagens da referência, foi possível obter um tamanho de partículas de 51 nm. No entanto essa análise pode apresentar um baixo grau de confiabilidade (seja pelo baixo número de observações, ou pela possibilidade de que as partículas venham a apresentar agregação).

Tabela 2. Tamanho das nanopartículas calculadas usando diferentes técnicas.

	Histograma	LUMiSizer®	Análise gráfica
Diâmetro calculado / nm	61 ± 13	152 ± 68	51 ± 7

Fonte: Autores (2021).

As diferenças entre as três determinações podem ser estabelecidas pelo tempo e nível de centrifugação que foram utilizados na ultracentrífuga, além da possibilidade de se ter interações magnéticas ou eletrostáticas nos agregados das partículas. O erro do tamanho entre a análise gráfica e o histograma de distribuição é 17%. Salienta-se neste ponto a importância de discutir com os alunos os tipos de interações presentes nas partículas.

5. Considerações Finais

Com esses experimentos de simples realização é possível introduzir conceitos de nanociência e nanotecnologia em aulas de graduação. Muitos conceitos abordados na caracterização por espectroscopia, ou também de estabilidade, devem ter sido

trabalhados em disciplinas de química previamente cursadas pelos alunos, pois dessa forma é dado a eles um ponto de partida para a construção de novos conhecimentos através da metodologia relatada.

Cria-se, assim, uma oportunidade de abordar novos conceitos que envolvam temas como a microscopia eletrônica, além de reforçar outros assuntos – como espectroscopia vibracional, eletrônica e sedimentação de partículas – relacionados à área de Físico–Química. Finalmente, propõe-se, caso haja disponibilidade de infraestrutura, o uso da técnica de difração de Raios–X e a análise de fases presentes em cada amostra sintetizada pelos alunos. É esperado que essa atividade possa promover a discussão de conceitos básicos sobre a físico–química, química inorgânica e nanotecnologia – os quais se fazem tão presentes no mundo contemporâneo.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001. Os autores agradecem o suporte financeiro do CNPq (Processo 400297/2010-8), CNANO/UFRGS, Propesq/UFRGS.

Referências

- Andrade, Â. L., Souza, D. M., Pereira, M. C., Fabris, J. D., & Domingues, R. Z. (2010). pH effect on the synthesis of magnetite nanoparticles by the chemical reduction-precipitation method. *Química Nova*, 33(3), 524-527. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000300006>
- Barnakov, Y. A., Scott, B. L., Golub, V., Kelly, L., Reddy, V., & Stokes, K. L. (2004). Spectral dependence of Faraday rotation in magnetite-polymer nanocomposites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(5), 1005-1010. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.10.070>
- Caamaño, A. (2004). Experiencias, experimentos ilustrativos, ejercicios prácticos e investigaciones: una clasificación útil de los trabajos prácticos. *Alambique*, 39(8), 19.
- Chamritski, I., & Burns, G. (2005). Infrared-and Raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: a computer simulation and spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(11), 4965-4968. <https://doi.org/10.1021/jp048748h>
- Cherepy, N. J., Liston, D. B., Lovejoy, J. A., Deng, H., & Zhang, J. Z. (1998). Ultrafast studies of photoexcited electron dynamics in γ - and α -Fe₂O₃ semiconductor nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(5), 770-776. <https://doi.org/10.1021/jp973149e>
- Chiu, H. T., Chang, C. Y., Chiang, T. Y., Kuo, M. T., & Wang, Y. H. (2011). Using analytical centrifugation to characterize the dispersibility and particle size distributions of organic/inorganic composite coatings. *Journal of Polymer Research*, 18(6), 1587-1596.
- Davies, T., Lorne, C., & Sealey-Huggins, L. (2019). Instagram photography and the geography field course: snapshots from Berlin. *Journal of Geography in Higher Education*, 43(3), 362-383. <https://doi.org/10.1080/03098265.2019.1608428>
- Dorney, K. M., Baker, J. D., Edwards, M. L., Kanel, S. R., O'Malley, M., & Pavel Sizemore, I. E. (2014). Tangential flow filtration of colloidal silver nanoparticles: a “green” laboratory experiment for chemistry and engineering students. *Journal of Chemical Education*, 91(7), 1044-1049. <https://doi.org/10.1021/ed400686u>
- Dumestre, F., Martinez, S., Zitoun, D., Fromen, M-C., Casanove, M-J., Lecante, P., Respaud, M., Serres, A., Benfield, R. E., Amiens, C., & Chaudret, B. (2004). Magnetic nanoparticles through organometallic synthesis: evolution of the magnetic properties from 35 isolated nanoparticles to organised nanostructures. *Faraday Discuss.*, 125, p. 265 – 278. <https://doi.org/10.1039/B303376G>
- Fernandes, M. T. C., & Kawachi, E. Y. (2010). Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. *Química Nova*, 33(6), 1242-1246. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000600004>
- Ferreira, G. R., Segura, T., Souza, F. G. J., Umpierre, A. P., & Machado, F. (2012). Synthesis of poly (vinyl acetate)-based magnetic polymer microparticles. *European polymer journal*, 48(12), 2050-2069. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.09.003>
- Gonçalves, F. P., & Marques, C. A. (2016). Contribuições pedagógicas e epistemológicas em textos de experimentação no ensino de química. *Investigações em Ensino de Ciências*, 11(2), 219-238.
- Gonçalves, M., Castro, C. S. D., Oliveira, L. C., & Guerreiro, M. C. (2009). Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante orgânico azul de metileno em água. *Química Nova*, 32(7), 1723-1726. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000700008>
- Halfen, R. A. P., Merlo, A. A., Raupp, D. & Nachtigall, S. M. B. (2020). Experimentos químicos em sala de aula utilizando recursos multimídia: uma proposta de aulas demonstrativas para o ensino de Química Orgânica. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 19(2), 270-294. Recuperado de: http://reec.uvigo.es/volumenes/volumen19/REEC_19_2_2_ex1505_35F.pdf
- He, Y. P., Miao, Y. M., Li, C. R., Wang, S. Q., Cao, L., Xie, S. S., & Burda, C. (2005). Size and structure effect on optical transitions of iron oxide nanocrystals. *Physical review B*, 71(12), 125411. Recuperado de: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.71.125411>

- Hong, R., Cima, M. J., Weissleder, R., & Josephson, L. (2008). Magnetic microparticle aggregation for viscosity determination by MR. *Magnetic Resonance in Medicine: An Official Journal of the International Society for Magnetic Resonance in Medicine*, 59(3), 515-520. <https://doi.org/10.1002/mrm.21526>
- Kalska-Szostko, B., Wykowska, U., Satula, D., & Nordblad, P. (2015). Thermal treatment of magnetite nanoparticles. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6(1), 1385-1396. Recuperado de: <https://www.beilstein-journals.org/bjnano/articles/6/143>
- Kurtz, F. D., Vargas, R. S. de, & Moura, R. O. (2018). Tecnologias e formação de professores de línguas: além de uma perspectiva técnica. Afluente. In *Revista de Letras e Linguística*, 3(7), 139-158. Recuperado de: <http://www.periodicoeletronicos.ufma.br/index.php/afluente/article/view/9152>
- Lêdo, J. (2006). *Questões bioéticas suscitadas pela nanotecnologia. 2006. 120f* (Doctoral dissertation, Dissertação (Mestrado em Bioética) –Centro Universitário São Camilo, São Paulo).
- Leite, B. S. (2018). A experimentação no ensino de química: uma análise das abordagens nos livros didáticos. *Educación química*, 29(3), 61-78. <http://doi.org/10.22201/fq.18708404e.2018.3.63726>
- Leite, I. S., Lourenço, A. B., Licio, J. G., & Hernandez, A. C. (2013). Uso do método cooperativo de aprendizagem Jigsaw adaptado ao ensino de nanociência e nanotecnologia. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 35(4), 4504. <http://dx.doi.org/10.1590/S1806-11172013000400015>
- Litter, M. I., & Blesa, M. A. (1992). Photodissolution of iron oxides. IV. A comparative study on the photodissolution of hematite, magnetite, and maghemite in EDTA media. *Canadian Journal of Chemistry*, 70(9), 2502-2510. <https://doi.org/10.1139/v92-316>
- Lu, A. H., Salabas, E. E., & Schüth, F. (2007). Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(8), 1222-1244. <https://doi.org/10.1002/anie.200602866>
- Mascolo, M. C., Pei, Y., & Ring, T. A. (2013). Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. *Materials*, 6(12), 5549-5567. <https://doi.org/10.3390/ma6125549>
- Melo, M. A. J., Santos, L. S. S., Gonçalves, M. D. C., & Nogueira, A. F. (2012). Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química nova*, 35(9), 1872-1878. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900030>
- Melo Jr, M. A., Santos, L. S. S., Gonçalves, M. D. C., & Nogueira, A. F. (2012). Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. *Química nova*, 35(9), 1872-1878.
- Melo, R. L. F., Souza, I. C. C., Carvalho, A. J. R., Bezerra, E. M., & Costa, R. F. (2020). Nanoparticles as biological tools: an exploratory review. *Research, Society and Development*, 9(7), e363974155. <https://doi.org/10.33448/rsd-v9i7.4155>
- Nyquist, R. A., & Kagel, R. O. (2012). *Handbook of infrared and raman spectra of inorganic compounds and organic salts: infrared spectra of inorganic compounds* (Vol. 4). Academic press.
- Oliveira, L. A. (2002). Valores deslizantes: esboço de um ensaio sobre técnica e poder. In *O avesso da liberdade*. São Paulo: Companhia das Letras, 507-519.
- Oliver-Hoyo, M., & Gerber, R. W. (2007). From the research bench to the teaching laboratory: Gold nanoparticle layering. *Journal of chemical education*, 84(7), 1174. <https://doi.org/10.1021/ed084p1174>
- Orbaek, A. W., McHale, M. M., & Barron, A. R. (2015). Synthesis and characterization of silver nanoparticles for an undergraduate laboratory. *Journal of Chemical Education*, 92(2), 339-344. <https://doi.org/10.1021/ed500036b>
- Pereira, F. D., Honório, K. M., & Sannomiya, M. (2010). Nanotecnologia: desenvolvimento de materiais didáticos para uma abordagem no ensino fundamental. *Química Nova na Escola*, 32(2), 73-77. Recuperado de: http://qnesc.sbg.org.br/online/qnesc32_2/03-QS-6609.pdf
- Prsybyciem, M. M., Silveira, R. M. C. F., & Sauer, E. (2018). Experimentação investigativa no ensino de química em um enfoque CTS a partir de um tema sociocientífico no ensino médio. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 17(3), 602-625. Recuperado de: http://reec.uvigo.es/volumenes/volumen17/REEC_17_3_5_ex1433.pdf
- Qu, S., Yang, H., Ren, D., Kan, S., Zou, G., Li, D., & Li, M. (1999). Magnetite nanoparticles prepared by precipitation from partially reduced ferric chloride aqueous solutions. *Journal of colloid and interface science*, 215(1), 190-192. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6185>
- Raupp, D. T., Prochnow, T. R., & Del Pino, J. C. (2020). História e contextualização no ensino de estereoquímica: uma proposta de abordagem para o ensino médio. *Revista Contexto & Educação*, 35(112), 432-455. <https://doi.org/10.21527/2179-1309.2020.112.432-455>
- Ruggeri, G., Covolan, V. L., Bernabò, M., Li, L. M., Valadares, L. F., Leite, C. A., & Galembeck, F. (2013). Metal nanostructures with magnetic and biodegradable properties for medical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(2), 191-200. <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130025>
- Saeidian, H., Moghaddam, F. M., Pourjavadi, A., Barzegar, S., Soleyman, R., & Sohrabi, A. (2009). Superabsorbent polymer as nanoreactors for preparation of hematite nanoparticles and application of the prepared nanocatalyst for the Friedel-Crafts acylation. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20(3), 466-471. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000300009>
- Salado, J., Insausti, M., Lezama, L., Gil de Muro, I., Goikolea, E., & Rojo, T. (2011). Preparation and characterization of monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles: an electron magnetic resonance study. *Chemistry of Materials*, 23(11), 2879-2885. <https://doi.org/10.1021/cm200253k>
- Santos, J. B. J., Benedetti, E. F., Donizeti, A., Cavagis, M., & Anunciação, E. A. (2016). Um estudo comparativo entre a atividade experimental e a simulação por computador na aprendizagem de eletroquímica. *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciencias*, 15(2), 312-330. Recuperado de: http://reec.uvigo.es/volumenes/volumen15/REEC_15_2_8_ex1045.pdf

Santoyo Salazar, J., Perez, L., Abril, O., Truong Phuoc, L., Ihiwakrim, D., Vazquez, M., Greneche J.-M., Begin-colin S., & Pourroy, G. (2011). Magnetic iron oxide nanoparticles in 10–40 nm range: composition in terms of magnetite/maghemite ratio and effect on the magnetic properties. *Chemistry of materials*, 23(6), 1379-1386. <https://doi.org/10.1021/cm103188a>

Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (1991) *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*, Cambridge.

Shan, Z., Yang, W. S., Zhang, X., Huang, Q. M., & Ye, H. (2007). Preparation and characterization of carboxyl-group functionalized superparamagnetic nanoparticles and the potential for bio-applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 18(7), 1329-1335. <https://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532007000700006>

Siqueira-Batista, R., Maria-Da-Silva, L., Souza, R. R. D. M., Pires-Do-Prado, H. J., Silva, C. A. D., Rôças, G., & Helayël-Neto, J. A. (2010). Nanociência e nanotecnologia como temáticas para discussão de ciência, tecnologia, sociedade e ambiente. *Ciência & Educação (Bauri)*, 16(2), 479-490. <https://doi.org/10.1590/S1516-73132010000200014>

Souza, F. G., Marins, J. A., Pinto, J. C., de Oliveira, G. E., Rodrigues, C. M., & Lima, L. M. T. (2010). Magnetic field sensor based on a maghemite/polyaniline hybrid material. *Journal of Materials Science*, 45(18), 5012-5021. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2397>

Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Physica Status Solidi* (b), 15(2), 627-637. <https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

Toma, H. E. (2005). Interfaces e organização da pesquisa no Brasil: da Química à Nanotecnologia. *Química Nova*, 28, S48-S51. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000700010>

Tonet, M. D., & Leonel, A. A. (2019). Nanociência e Nanotecnologia: uma revisão bibliográfica acerca das contribuições e desafios para o ensino de Física. *Caderno Brasileiro de Ensino de Física*, 36(2), 431-456.

Wang, B., Wei, Q., & Qu, S. (2013). Synthesis and characterization of uniform and crystalline magnetite nanoparticles via oxidation-precipitation and modified co-precipitation methods. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8(3), 3786-3793. Recuperado de: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80303786.pdf>

Wendlandt, W. W., & Hecht, H. G. (1966). *Reflectance spectroscopy* (Vol. 21). Interscience Publishers.

Winkelman, K., Noviello, T., & Brooks, S. (2007). Preparation of CdS nanoparticles by first-year undergraduates. *Journal of chemical education*, 84(4), 709. <https://doi.org/10.1021/ed084p709>

Zhu, J., Wang, P. C., & Lu, M. (2013). β -Cyclodextrin coated Fe₃O₄ nanoparticles: a simple preparation and application for selective oxidation of alcohols in water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(1), 171-176. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532013000100021>