



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO Nº 677

**OBTENÇÃO DE HEMATENO A PARTIR DE MINÉRIO DE
FERRO ESPECULARÍTICO DA REGIÃO DE CAETITÉ-
BAHIA**

Dissertação apresentada por: Amanda Cristina Medeiros da Silva

AMANDA CRISTINA MEDEIROS DA SILVA

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz (UFPA)

**BELÉM-PARÁ
2025**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586o

Silva, Amanda Cristina Medeiros da.

Obtenção de hemateno a partir de minério de ferro
especularítico da região de Caitité-Bahia /Amanda Cristina
Medeiros da Silva. — 2025.

xii,46 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Simone Patrícia Aranha da Paz
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará,
Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em
Geologia e Geoquímica, Belém, 2025.

1. Hematita. 2. Nanomaterial. 3. Material bidimensional. 4.
Especularita. 5. Material 2D. I. Título.

CDD 549.523



Universidade Federal do Pará

Instituto de Geociências

Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**OBTENÇÃO DE HEMATENO A PARTIR DE MINÉRIO DE
FERRO ESPECULARÍTICO DA REGIÃO DE CAETITÉ-
BAHIA**

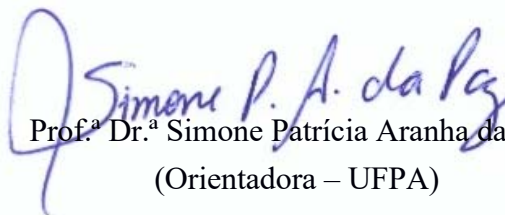
Dissertação apresentada por


AMANDA CRISTINA MEDEIROS DA SILVA


**Como requisito parcial à obtenção de Grau de Mestre em Ciências na Área de
GEOLOGIA e Linha de Pesquisa MINERALOGIA E GEOQUÍMICA.**

Data de Aprovação: 19 / 10 / 2025

Banca Examinadora:


Prof.^a Dr.^a Simone Patrícia Aranha da Paz
(Orientadora – UFPA)


Prof. Dr. Alan Rodrigo Leal de Albuquerque
(Membro – UFPA)


Prof.^a Dr.^a Andreia Cardoso Pereira
(Membro-UFPA)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq/MCTI pela viabilização do projeto Tratamento Químico de Variedades Hematíticas de Ocorrência Brasileira para Obtenção de Hemateno Usando Agente Esfoliante Inorgânico, coordenado por minha orientadora, professora Simone Patrícia A. Paz, a quem estendo meus agradecimentos e minha gratidão.

Agradeço ao Instituto de Geociências pela oferta do Programa de mestrado e por atender parte da infraestrutura utilizada nesse trabalho, especialmente o Laboratório de Caracterização Mineral (LCM) e o Laboratório de Microanálises, e as secretárias do Programa: as senhoras Cleida Freitas e Joice Souza.

Agradeço ao Museu Paraense Emílio Goeldi, onde foi possível realizar análises importantes para a pesquisa, por meio do pesquisador João Ubiratan, também meu colega de trabalho na Universidade Federal Rural da Amazônia (Ufra), e do coordenador do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, senhor Hilton Túlio Costi. A ambos, meus sinceros agradecimentos!

Agradeço ao Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Altas Pressões do Programa de Pós-graduação em Física, da UFPA, nas pessoas dos servidores Waldeci Paraguassu, professor coordenador, e de Graziela Telles, técnica de laboratório.

Agradeço a doutora Lesley Santos por toda orientação e companheirismo e pelas horas de escuta.

Agradeço ao meu colega e parceiro de jornada, Carlos Eduardo (Cadu), que sofreu os desafios desse trabalho junto comigo e que, sem ele, a pesquisa seria ainda mais árdua.

Agradeço ao servidor Aldemir Sotero por toda a dedicação e proatividade em relação ao trabalho desempenhado no Instituto, bem como ao impacto disso na vida de cada um de nós, que passamos pelo LCM e somos discentes do PPGG, pois, sem sua imensa contribuição, nenhuma pesquisa seria realizada com tanto esmero como o é no dia a dia. Essa dissertação só existe por conta de suas valiosas horas de atenção e leitura. Rogo e agradeço a Deus constantemente por você e pela sua família.

Agradeço aos meus colegas de trabalho pela força e pelo apoio durante essa escrita. Por filtrarem os problemas e tentarem, de algum modo, contribuir para o meu “sossego” em relação às demandas que me tomariam tempo e paz: Danielle Naya Hage, Sabrina Oliveira, Drielly Mota, Suelen Vilhena, Thiago Miranda e Marcelo Albernaz e, também a minha chefia imediata, professora Herdjaniana, por entender meus horários diferenciados em momentos de dedicação ao mestrado e pela compreensão dedicada a minha pessoa.

Agradeço ao meu parceiro de vida, Ernandes Monteiro, pelos fins de semana preso no laboratório para não me deixar sozinha enquanto realizava etapas valiosas desse trabalho e por todo apoio em todas as áreas de minha vida. Deus sabe como sou grata por você existir.

Agradeço ao meu irmão, Lucas Medeiros (Zé), a minha prima, Lorena Fernandes (Capim-gordura), e as minhas amigas, Luanda Jabour (Best), Lorena Melo, Andressa Mascarenhas (Dre), Karolzinha, Beatriz Pereira de Souza (Bia) e Débora Azevedo por toda oração em prol de minha conquista. Louvado seja Deus pela vida de cada um de vocês.

“Decisões definem destinos.”

(Diogo Lauriano)

RESUMO

A ciência e as inovações tecnológicas concernentes a nanomateriais têm impulsionado o estudo de materiais bidimensionais obtidos a partir de fontes minerais naturais, com potencial para aplicações ambientais e energéticas. A hematita de forma especularita (também conhecida como micácea ou laminar), encontrada na região brasileira de Caetité (Bahia), apresenta morfologia que a torna um precursor estratégico para o processo de esfoliação líquida visando à obtenção de hemateno, um nanomaterial 2D. Neste contexto, buscou-se obter hemateno a partir do minério de ferro especularítico de Caetité-BA por meio sonoquímico contendo dimetilsulfóxido e citrato de sódio. A caracterização foi realizada por Difração de Raios-X (DRX-Rietveld), Fluorescência de Raios-X (FRX), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier na região do médio (FTIR Middle), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados revelaram a redução expressiva do tamanho de cristalito, o aumento da microdeformação e a presença de folhas nanométricas translúcidas e de contorno irregular, confirmando a formação de estruturas lamelares 2D. A comparação entre a hematita especularita (MF-E) de Caetité e a hematita maciça de Carajás (MF-C) demonstrou a importância da anisotropia cristalina no processo de delaminação, reforçando a escolha da matéria-prima utilizada. Concluiu-se que usando a metodologia proposta por Motlagh, (2023), com modificação no tempo de ultrassom, com 48 horas a menos do que métodos anteriores, e quantidade 3ml de Dimetilsulfoxido (DMSO) para 0,03g de hematita e 0,06g de citrato de sódio, foi possível obter hemateno com menor custo e menor impacto ambiental.

Palavras-chave: hematita; nanomaterial; material bidimensional; especularita; material 2D.

ABSTRACT

The progress of science and technological innovations in nanomaterials has driven the study of two-dimensional (2D) materials derived from natural mineral sources, with potential environmental and energy applications. Specularite hematite (also referred to as micaceous or lamellar), found in the Brazilian region of Caetité (Bahia), exhibits a morphology that makes it a strategic precursor for the liquid-phase exfoliation process aimed at producing hematene, a 2D nanomaterial. In this context, hematene was obtained from specularitic iron ore from Caetité-BA through a sonochemical route using dimethyl sulfoxide and sodium citrate. The characterization was carried out by X-ray Diffraction (XRD–Rietveld), X-ray Fluorescence (XRF), Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the mid-region (FTIR–Middle), Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectroscopy (SEM–EDS), and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results revealed a significant reduction in crystallite size, an increase in microstrain, and the presence of translucent nanosheets with irregular contours, confirming the formation of 2D lamellar structures. A comparison between specularite hematite (MF-E) from Caetité and massive hematite (MF-C) from Carajás demonstrated the role of crystalline anisotropy in the delamination process, reinforcing the choice of raw material. It was concluded that by applying the methodology proposed by Motlagh (2023), with modifications in sonication time—48 hours shorter than previous methods—and using 3 mL of dimethyl sulfoxide (DMSO) for 0.03 g of hematite and 0.06 g of sodium citrate, it was possible to obtain hematene at lower cost and with reduced environmental impact.

Keywords: hematite; nanomaterials; two-dimensional material; specularite; materials 2D.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Fluxograma do beneficiamento do minério de ferro até a produção do aço (Caxito & Dias 2024).	4
Figura 2- Representação estrutural da hematita (Tolod <i>et al.</i> 2019).	6
Figura 3-Representação da morfologia lamelar da hematita especularita (Terra Brasilis Didaticos 2024).	7
Figura 4- Exemplos de nanomateriais com base na sua origem (Barciela <i>et al</i> 2023).	9
Figura 5- Exemplos de nanomateriais com base nas suas dimensões (Barciela <i>et al</i> 2023).	9
Figura 6- Exemplos de nanomateriais com base na sua composição (Barciela <i>et al</i> 2023).	10
Figura 7- Organização estrutural de materiais 2D (adaptada de Geim & Grigorieva 2013).	11
Figura 8- Representações esquemáticas sobre a origem (apresentando a transformação) do grafeno a partir de grafite e estrutura peculiar de grafite e grafeno (adaptada de Tiwari <i>et al.</i> 2020).	12
Figura 9- Esquema da obtenção do hemateno (Balan <i>et al.</i> 2018).	14
Figura 10- Localização da Mina. a) Região de Caetité - retângulo amarelo mais à esquerda- (Lanfranchi 2019). b) fragmento de hematita especularita e quartzo.	18
Figura 11- Fragmento de hematita maciça e quartzo.	19
Figura 12- Esquema da metodologia utilizada.	20
Figura 13- Difractogramas das amostras de partida e de referência (MF-C) com quantificação de Rietveld. a) Difractograma da amostra MF-E composta pelo minério hematita especularita. b) Destaque do pico 006 na especularita (alta intensidade). c) Destaque do pico 006 da amostra MF-C com baixa intensidade. d) Difractograma da amostra MF-C. Siglas: Hem-hematita; Kln- caulinita; Qtz- quartzo; Gth-goethita; Gbs- gibbsita.	25
Figura 14-Determinação do Tamanho de Partícula (DTP) da amostra MF-E.	27
Figura 15-Espectro de Infravermelho na região do médio da amostra MF-E.	28
Figura 16- Espectro de Infravermelho na região do médio da amostra MF-C.	29
Figura 17- Morfologia da amostra MF-E antes da esfoliação. a) e b) Placas de especularita com textura lepidoblástica .c) Aglomerado de cristais lamelares. d) Coexistência de grãos aciculares (orientados) e lamelares.	30
Figura 18- Morfologia da amostra MF-C. a) e b) morfologia granular. c) octaedros presentes na hematita de Carajás. d) superfície com grânulos aglomerados e octaedros bem definidos.	31
Figura 19- Comparação dos difratogramas das amostras MF-E e MF-Se. a) Alargamento dos picos [104] e [110] e suas respectivas diminuições de intensidade. b) ampliação da área comparada.	33
Figura 20- Espectro de Infravermelho da amostra MF-Se.	35
Figura 21- Comparação entre os espectros das amostras MF-E e MF-Se.	36
Figura 22-Morfologia da amostra MF-E (esfoliado). a) localização dos pontos de EDS. b) destaque demonstrando a formação de folhas com 191nm no eixo vertical.	37
Figura 23- Análise da amostra MF-E (esfoliado) por MEV. a) relevo da morfologia mostrando folhas translúcidas e grãos sólidos. b) Destaque para nanofolhas translúcidas e brilhantes. c) Zoom de folhas translúcidas sobre grãos densos de hematita.	39

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
EPÍGRAFE	vi
RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	ix
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 FONTE DE HEMATITA-MINÉRIO DE FERRO: FORMAÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E PRODUÇÃO BRASILEIRA	3
2.1.1 Definição e classificação de hematita	5
2.1.1.1 Tipos de hematita	6
2.2 NANOMATERIAIS, ESTRUTURA 2D E FOLHAS DE HEMATENO	8
2.2.1 Materiais bidimensionais (2D)	10
2.2.2 O advento do grafeno	12
2.2.3 Hemateno	13
2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO HEMATENO	14
3 MATERIAIS E MÉTODOS	18
3.1 MATERIAL DE PARTIDA.....	18
3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA.....	19
3.3 ESFOLIAÇÃO SONOQUÍMICA E RECUPERAÇÃO DO PRODUTO ULTRAFINO	19
3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	20
3.4.1 Difratomia de Raios X	20
3.4.2 Determinação de Tamanho de Partícula (DTP)	21
3.4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)	21
3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR Middle	22
3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS	22
3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	22
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA	24

4.1.1	Composição mineralógica e geoquímica	24
4.1.2	Análise Granulométrica (DTP)	26
4.1.3	Análise molecular (FTIR Middle).....	27
4.1.4	Análise Morfológica (MEV)	29
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA APÓS ESFOLIAÇÃO	32
4.2.1	Composição mineralógica e geoquímica	32
4.2.2	Análise molecular (FTIR).....	34
4.2.3	Morfologia da amostra (MEV e MET).....	37
5	CONCLUSÕES	41
	REFERÊNCIAS.....	42

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo. De acordo com dados fornecidos pela Agência Nacional de Mineração (Brasil 2023a, 2023b), as reservas brasileiras chegaram a 58,2 bilhões de toneladas, com teor médio de ferro de 41%, sendo os estados de Minas Gerais, Pará e Mato Grosso do Sul, os maiores produtores efetivos de minério internamente.

Por outro lado, no início dos anos 2000, observou-se na Bahia uma expansão na atividade exploratória do minério de ferro, em decorrência do aumento no valor de mercado dessa commodity (Lanfranchi 2019). A disponibilidade de minério de ferro altamente concentrado em hematita, e com forma especularita ao invés de maciça, gerou interesse devido ao seu potencial para aplicação na síntese de nanomateriais, o qual está relacionado, por exemplo, à contribuição para a esfoliação e obtenção do hemateno - uma forma 2D derivada da hematita (Fe_2O_3).

Uma aplicação de destaque para o hemateno tem sido como semicondutor fotocatalítico no processo de degradação de matéria orgânica, no tratamento de águas residuais, como por exemplo, antibióticos em redes de esgoto, em separação de água e produção de hidrogênio (water-splitting) (Balan *et al.* 2018, Motlagh 2023).

No trabalho pioneiro de Balan *et al.* (2018), para a obtenção de hemateno a partir da esfoliação química de hematita, empregou-se o solvente orgânico N,N dimetilformamida (DMF) como a solução esfoliante e hematita especularita natural da formação ferrífera de Kuruman na África do Sul como material de partida. Motlagh (2023) inovou realizando uma esfoliação química que empregava uma solução esfoliante híbrida (orgânica-inorgânica) e hematita maciça sintética como material de partida.

No processo proposto por Balan *et al.* (2018), há um uso demasiado de agente orgânico (200mL para 50mg de hematita natural), além de longas horas de síntese (50 horas), em comparação ao processo proposto por Motlagh (2023), no qual utiliza: 50mL de solução de dimetilsulfóxido (DMSO) e 0,06g de citrato de sódio para 0,03g de hematita sintética. Tais parâmetros de processo demandam mais estudos e/ou otimização no que concerne à viabilidade econômica para a produção em escala industrial e ambientalmente amigável, visando a menos impactos ambientais.

Aliando os aspectos benéficos de cada um dos processos químicos citados anteriormente, tais como: a) uso de hematita natural (do tipo especularita); b) uso misto de

agentes orgânicos-inorgânicos para menor consumo de reagentes; e c) menor tempo de síntese, o presente trabalho buscou atender os seguintes objetivos:

1.1 OBJETIVO GERAL

Obtenção de hemateno a partir de minério de ferro especularítico brasileiro, da região de Caetitê-Bahia, usando como agente esfoliante uma mistura orgânica-inorgânica de dimetilsufóxido-Citrato de sódio.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar as características morfológicas (nano e microescala) e grupos funcionais por infravermelho (FTIR) da hematita de partida (estrutura 3D);
- Estabelecer os padrões de referência morfológicos (nano e microescala) e químicos (FTIR) da hematita de partida (3D) para diferenciá-los daqueles dos produtos contendo folhas hemateno (2D);
- Avaliar a presença de hemateno nas frações pós esfoliação sonoquímica: sobrenadante e sedimentada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FONTE DE HEMATITA-MINÉRIO DE FERRO: FORMAÇÃO, CLASSIFICAÇÃO E PRODUÇÃO BRASILEIRA

O minério de ferro é encontrado em depósitos de formações ferríferas bandadas (Banded Iron Formations-BIF), que constituem um conjunto de sedimentos químicos caracterizados pela alternância, predominantemente, de quartzo (geralmente na forma de jaspe ou chert) e óxidos de ferro (magnetita e hematita na maior parte das vezes). Esses BIFs foram precipitados em condições oxidantes associadas à atividade microbiana, como indicado por Corrêa (2020), uma vez que o ferro predominava na forma de cátions (Fe^{2+}) nos oceanos, em um período no qual uma atmosfera rica em oxigênio ainda não estava presente, permitindo a sua acumulação por meio de atividades vulcânicas submarinas.

Com o surgimento de cianobactérias, capazes de realizar fotossíntese e liberar oxigênio para a atmosfera, houve um acúmulo desse gás, o que eventualmente resultou na extinção desses organismos devido à exposição aos raios ultravioleta, uma vez que ainda não existia uma camada de ozônio protetora. A partir desse ponto, o ferro em solução reagiu com o oxigênio atmosférico, transformando-se em óxido de ferro. Com a subsequente morte das cianobactérias e outros organismos marinhos mencionados, a sílica presente nos oceanos reagiu com o ferro, culminando na formação das distintas camadas das formações ferríferas bandadas (Corrêa 2020).

Os principais tipos de minério de ferro extraídos para fins comerciais incluem: hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), goethita ($FeO(OH)$) e siderita ($FeCO_3$). Dentre esses, a hematita é o minério de maior interesse econômico, devido ao seu elevado teor de ferro (até 70% Fe) e à facilidade de beneficiamento. O qual envolve primariamente operações de britagem e classificação, visando à produção de *sinter feed*, caracterizado por teores reduzidos de SiO_2 e Al_2O_3 . Por outro lado, os finos resultantes do processo de classificação geralmente contêm altas concentrações de sílica, o que requer a aplicação de técnicas adicionais, como flotação e/ou concentração magnética, para separar os minerais desejados e alcançar os níveis de pureza necessários para aplicações industriais específicas (Alexandrino 2013). A Figura 1 apresenta de forma resumida o processo de beneficiamento do minério de ferro descrito até a produção do aço.

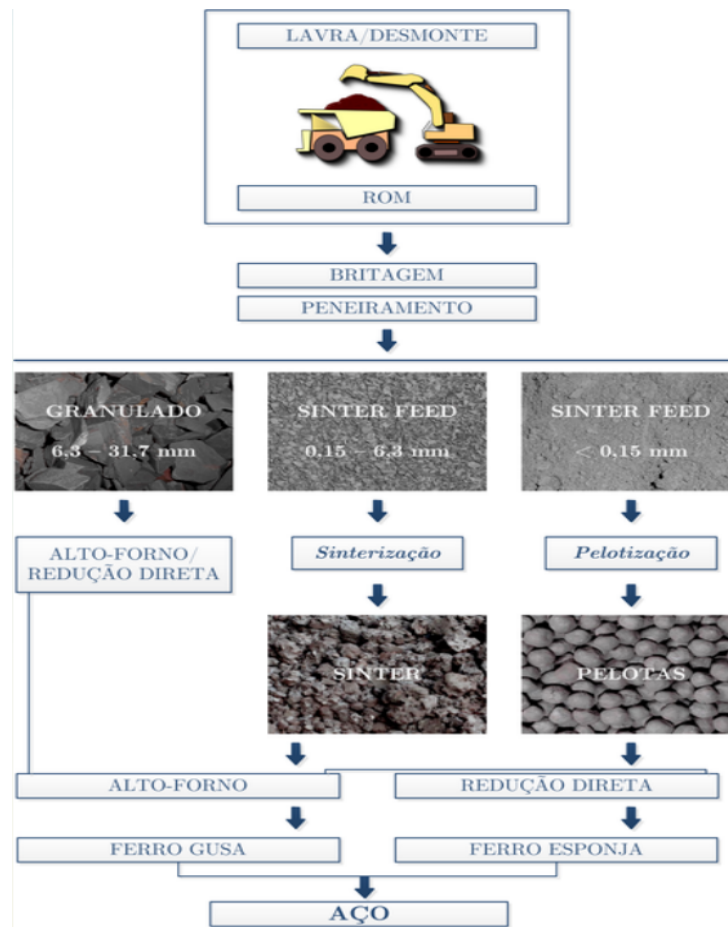


Figura 1-Fluxograma do beneficiamento do minério de ferro até a produção do aço. Fonte: Caxito & Dias (2024).

Na Figura 1, o processo inicia-se com a lavra e o desmonte do minério in situ, cuja fragmentação mecânica gera o ROM (*run-of-mine*), ou seja, o minério bruto extraído diretamente da mina. A seguir, este material passa por etapas de britagem e peneiramento, visando adequar a granulometria para as subseqüentes rotas de beneficiamento e transformação metalúrgica.

Com base na classificação granulométrica, o minério é separado em três principais frações: granulado (6,3–31,7 mm), sinter feed (0,15–6,3 mm) e pellet feed (abaixo de 0,15 mm). Cada uma dessas frações segue diferentes rotas de preparação para os processos de redução: o minério granulado pode ser diretamente alimentado em altos-fornos ou reatores de redução direta; o sinter feed é destinado à sinterização, enquanto o pellet feed é direcionado à pelotização, processos que visam aglomerar finos de minério em formas adequadas ao processamento térmico subseqüente. A mineração de ferro é tanto mais econômica, quanto mais granulado é possível gerar. A vantagem dos processos de aglomeração é a possibilidade de

agregar significativo valor aos produtos, sinter e pelotas, através de ajustes e controles de suas propriedades químicas, físicas e metalúrgicas (Mourão 2009).

2.1.1 Definição e classificação de hematita

O óxido de ferro (Fe_2O_3), conhecido por hematita, é o principal mineral-minério de ferro. Este nome se dá pelo fato de que este mineral é vermelho ocre quando transformado em pó (cor do traço). O nome hematita tem origem da palavra grega hemos que significa sangue, em referência à cor vermelha do traço do mineral.

Há de se ressaltar que a hematita não apresenta uma morfologia específica, podendo ocorrer em diferentes formas, tais como a hematita compacta, a hematita especular, a hematita porosa e ainda a martita e a hematita granoblástica (Klein 2001). Existem cinco fases cristalinas para as estruturas cristalinas de nanopartículas de óxido de ferro (III): $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita), $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\zeta\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Nesse sentido, óxidos de ferro nanoestruturados apresentam aplicações em diversas áreas tecnológicas, como absorção de micro-ondas, catálise, proteção ambiental, sensores de gases, armazenamento magnético, diagnóstico e tratamento clínico etc. A hematita é a forma mais estável dentre os polimorfos de óxido de ferro e é importante em muitas aplicações (Tadic *et al.* 2019).

De todo modo, na forma a granel, ela é paramagnética em temperaturas acima de sua temperatura Curie ($T_C \approx 956 \text{ K}$). Abaixo de T_C é um material fracamente ferromagnético e sofre uma transição de fase em $T_M \sim 260 \text{ K}$ (a temperatura de Morin) para um estado antiferromagnético.

O comportamento magnético da hematita depende da sua cristalinidade, tamanho da partícula, estrutura das subpartículas, substituição de cátions, morfologia, dipolo-dipolo e interações de troca. A hematita demonstrou propriedades magnéticas muito interessantes em formas de nanopartículas, como superparamagnetismo, vidro de spin, efeitos de memória, alta coercividade, alta magnetização e diminuição das temperaturas de Morin e Curie (Tadic *et al.* 2019). Sua estrutura é do tipo coríndon ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Figura 2), especificamente escalenoédrico trigonal-hexagonal, classe $3\ 2/m$, e grupo espacial $R\text{-}3c$ ($a = 5,0356 \text{ \AA}$, $c = 13,7489 \text{ \AA}$, 6 fórmulas unitárias por célula unitária) (Tolod *et al.* 2019).

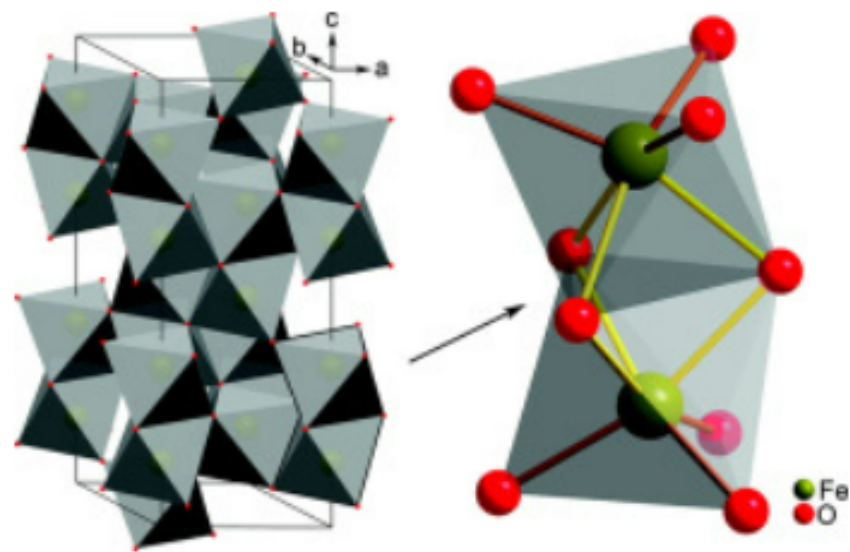


Figura 2- Representação estrutural da hematita. Fonte: Tolod *et al.* (2019).

Como mencionado, na Figura 2, há a estrutura de corindo da hematita, responsável por suas propriedades, inclusive pela dificuldade do transporte de cargas dos sítios mais internos para a superfície. Essa estrutura também é encontrada em minerais de alto valor agregado empregados como gemas nas indústrias de joalheria devido à sua boa resistência.

2.1.1.1 Tipos de hematita

Segundo Silva (2013), as formas mais comuns de hematita são a especularita (ou micácea/lamelar), a maciça (ou compacta) e a martítica (ou porosa). A hematita conhecida como micácea ou especularita pode ser encontrada em depósitos independentes, as vezes de grande extensão, como mineral associado em rochas ígneas como produto de sublimação de lavas ou resultado de metamorfismo de contato e alteração de siderita ou de magnetita (Díaz *et al.* 2010). Seus cristais são brilhantes feito um espelho (especularita vem do grego "espelho"), também conhecida como hematita especular por causa da sua cor metálica que brilha contra um fundo cinza ou preto, contendo cristais de quartzo prismáticos que brilham na sua superfície altamente reflexiva (Vallaha 2018). Na Figura 3, percebe-se as facetas lamelares muito semelhantes à morfologia das micas, que se destacam de formas inteiriças do mineral, lembrando uma clivagem em placas micáceas.

Dessa maneira, esse mineral-minério é composto por flocos lamelares (Figura 4), que em virtude desta morfologia, apresentam algumas aplicações com maior valor agregado de mercado do que o concentrado de minério de ferro para produção de aço. Ela é, por exemplo,

utilizada para a fabricação de tintas anti-corrosivas, as quais fornecem proteção duradoura para estruturas metálicas expostas em ambientes altamente agressivos (Fontes *et al.* 2013).

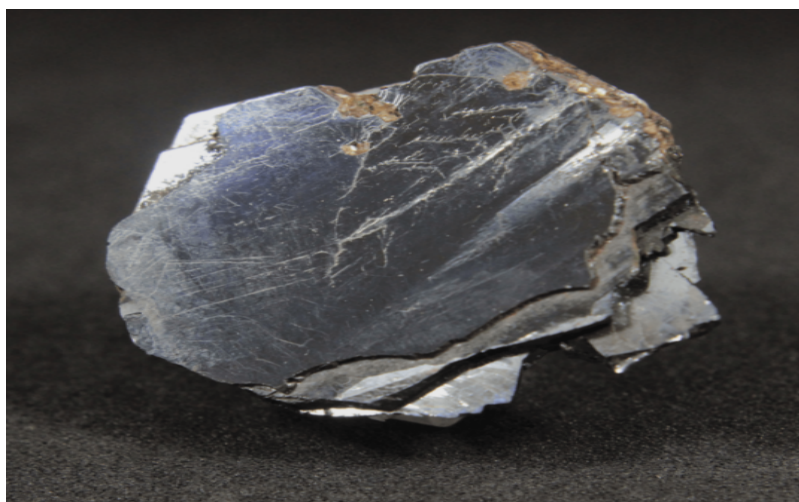


Figura 3-Representação da morfologia lamelar da hematita especularita. Fonte: Terra Brasilis Didaticos, (2024).

A hematita maciça ou compacta corresponde a agregados densos de cristais granulares (Silva 2013), geralmente com granulação fina a média, elevada dureza e fratura subconcooidal. Diferentemente da especularita, que apresenta hábito lamelar bem desenvolvido, a hematita compacta é composta por cristais anédricos ou subédricos, de forma irregular. Essa textura confere ao minério um aspecto homogêneo, de alta coesão e baixa porosidade, geralmente sendo um minério de alto teor em ferro e baixo teor de sílica (Vilela 2004).

A hematita martítica ou porosa corresponde à variedade de hematita que se forma a partir da substituição pseudomórfica da magnetita (Fe_3O_4). Nessa transformação, os cristais preservam a morfologia octaédrica ou granular original da magnetita, mas a composição passa a ser dominada por Fe_2O_3 . Esse processo ocorre comumente durante o metamorfismo regional ou por ação de fluidos oxidantes em sistemas supergênicos, que promovem a oxidação progressiva da magnetita. Uma característica dessa variedade é a textura porosa, resultante da diferença de densidade entre magnetita e hematita: ao se transformar, há aumento do volume molar e surgem microcavidades internas e uma mistura de partículas irregulares e lisas ou irregulares e rugosa em sua morfologia (Silva 2013). Ela pode ser encontrada com alta concentração de ferro e pode favorecer a penetração de reagentes em alguns processos metalúrgicos por conta da presença das microcavidades internas já citadas.

2.2 NANOMATERIAIS, ESTRUTURA 2D E FOLHAS DE HEMATENO

Nanomateriais geralmente são definidos como materiais compostos por uma gama de substâncias contendo dimensão inferior a aproximadamente 100 nm, proporcionando características físicas e químicas únicas que existem apenas em nanoescala. Tipos comuns de nanomateriais incluem: nanofilamentos, nanotubos, nanofios, nanocabos, filmes nanofinos, dentre outros. Por causa da nanoescala (1–100 nm), os nanomateriais são diferentes das moléculas e macro objetos em termos de suas propriedades físicas, químicas, elétricas e magnéticas (Zhang 2018).

Nesse sentido, as propriedades do material macroscópico mudam abruptamente para algumas propriedades excepcionais devido à redução de tamanho. Por exemplo, na década de 1970, cientistas japoneses descobriram que metais como o cobre e a prata com condutividade elétrica e térmica, após serem reduzidos à nanoescala, perderam sua natureza original e tornaram-se não condutores e não térmicos (Shi *et al.* 2014).

Dessa maneira, assim que o tamanho desse material se aproxima da nanoescala, a proporção entre área de superfície e volume da fração se intensifica e a quantidade de átomos na superfície aumenta, tornando-se mais significativa. (Guisbiers *et al.* 2012, Koçak & Karasu 2018). Portanto, nessa superfície, o fenômeno da relação área sobre volume é responsável pelas propriedades excepcionais dos nanomateriais e sua maior reatividade, pois mais átomos estão presentes nela, o que implica maior disponibilidade para interações.

Ademais, é importante frisar que propriedades físicas como pontos de fusão e adsorção óptica também variam, bem como materiais nanocristalinos com tamanho de grão muito fino, apresentam diferenças drásticas nas propriedades mecânicas, como superplasticidade, dureza excepcional, tenacidade e resistência em comparação com microestruturas convencionais, (Zhang 2018).

Devido ao seu pequeno tamanho, solubilidade, superfície, estrutura e carga, as nanopartículas são mais adequadas para influenciar significativamente suas interações com biomoléculas e células. Os nanomateriais projetados também demonstraram um potencial como transportadores de entrega de alta eficiência para medicamentos, proteínas, enzimas e biomoléculas em células (Prabha *et al.* 2016).

Ao longo do século passado, o uso de nanomateriais com estas propriedades excepcionais deu grandes saltos na química, física, biologia e engenharia. Por isso, é possível

afirmar que a nanotecnologia abriu uma nova fronteira nos últimos anos, capaz de proporcionar novas formas de controlar e estruturar produtos com maior valor de mercado e oferecer oportunidades significativas para o desenvolvimento de aplicações avançadas em processamento, preservação e embalagem de alimentos (Barciela *et al.* 2023). A Figura 4 apresenta alguns exemplos de nanomateriais com base na sua origem. Na Figura 5, há alguns exemplos de nanomateriais com base nas suas dimensões. Por último, na Figura 6, apresentam-se alguns exemplos de nanomateriais com base na sua composição.

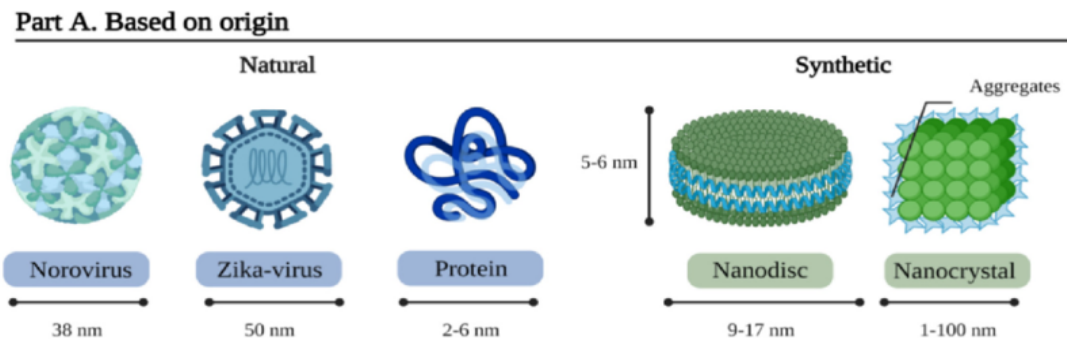


Figura 4- Exemplos de nanomateriais com base na sua origem. Fonte: Barciela *et al.* (2023).

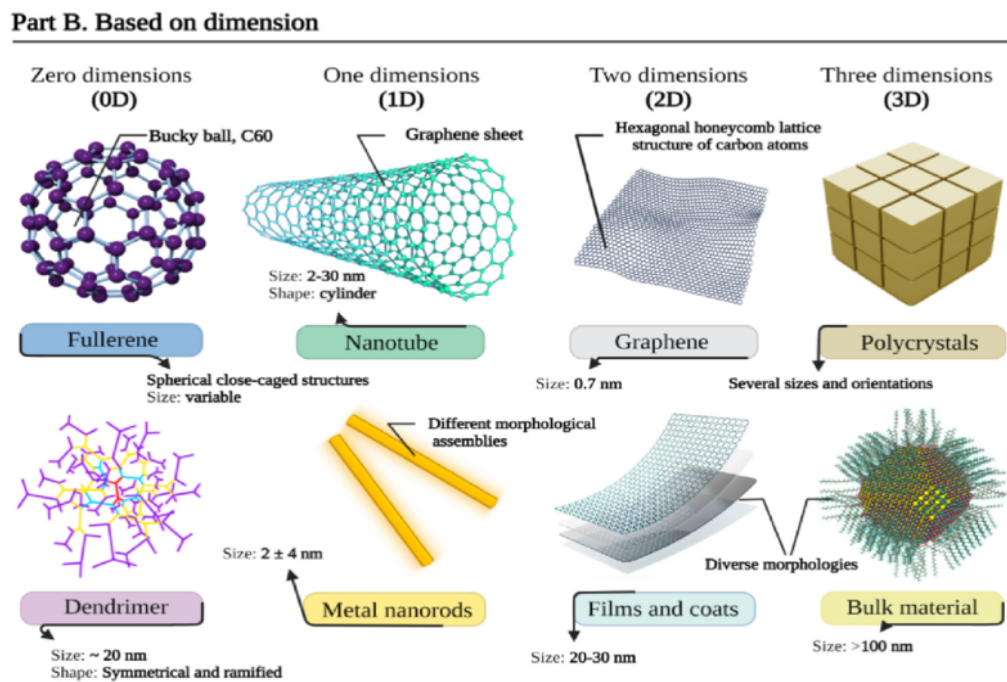


Figura 5- Exemplos de nanomateriais com base nas suas dimensões. Fonte: Barciela *et al.* (2023).

Part C. Based on composition

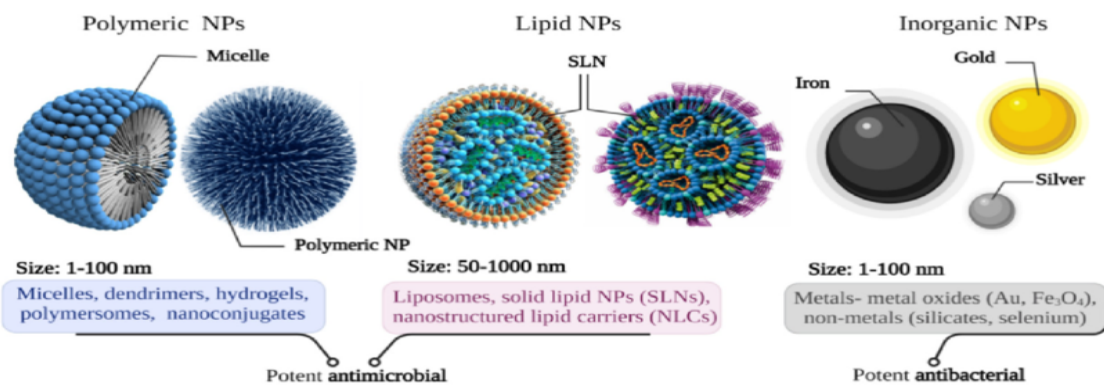


Figura 6- Exemplos de nanomateriais com base na sua composição. Fonte: Barciela *et al.* (2023).

Desse modo, a nanotecnologia é um dos ramos que mais tem se desenvolvido atualmente, muito por conta dos altos investimentos em pesquisas oriundos de países como Estados Unidos, Alemanha e Japão.

Esse interesse se justifica por conta da peculiaridade destes materiais, tendo em vista que a Nanociência e a Nanotecnologia envolvem processos, materiais e produtos na escala que podem variar entre 1 e 100 nanômetros e têm beneficiado distintos segmentos, tais como o setor alimentício, eletrônico, farmacêutico, biotecnológico, cosmético, médico-hospitalar, agrícola e de segurança nacional, (Paschoalino *et al.*2010).

2.2.1 Materiais bidimensionais (2D)

O surgimento de nanomateriais bidimensionais criou grandes possibilidades para pesquisadores de vários campos atenderem à crescente demanda por pesquisa científica (Guo *et al.* 2019;). Os nanomateriais 2D são atraentes entre vários nanomateriais devido às suas características estruturais e propriedades físico-químicas únicas (Zhang 2015, Tan *et al.* 2017). Beneficiando-se de seu arranjo atômico peculiar, alta área superficial específica e características eletrônicas especiais, os nanomateriais 2D têm sido extensivamente utilizados em aplicações como nos ramos da energia, ciência ambiental, catálise, física, biomedicina e outros campos (Cheng *et al.* 2020).

Em contrapartida, macroscopicamente, eles são semelhantes a um bloco de papel, mostrando um “formato de pilha” distinto. Microscopicamente, as células unitárias atômicas dos nanomateriais 2D são organizadas com estruturas em camadas de maneira plana no espaço tridimensional (Figura 8), enquanto os átomos na mesma camada estão ligados por ligações

covalentes entre si, as interações entre as camadas são dominadas pelas forças de Van der Waals (Zhang 2015).

Pelo fato de as ligações de Van der Waals apresentarem uma força de ligação fraca, isso torna possível esfoliar materiais 2D em nanoestruturas monocamadas, entre as quais o grafeno foi o pioneiro a ser estudado e tem feito grandes avanços em áreas como a energia, catálise, biologia, entre outros (Liu & Zhou 2019). Consequentemente, um enorme conjunto de interesse de pesquisa em nanomateriais 2D foi despertado e muitos outros desse rol, com desempenho superior, foram derivados, como BP (Fósforo Negro, muito utilizado como biomaterial), MoS₂, G-C₃N₄ (Nitreto de Carbonato Grafítico, com estrutura semelhante à do Grafeno), arseneno e assim por diante (Kong *et al.* 2021).

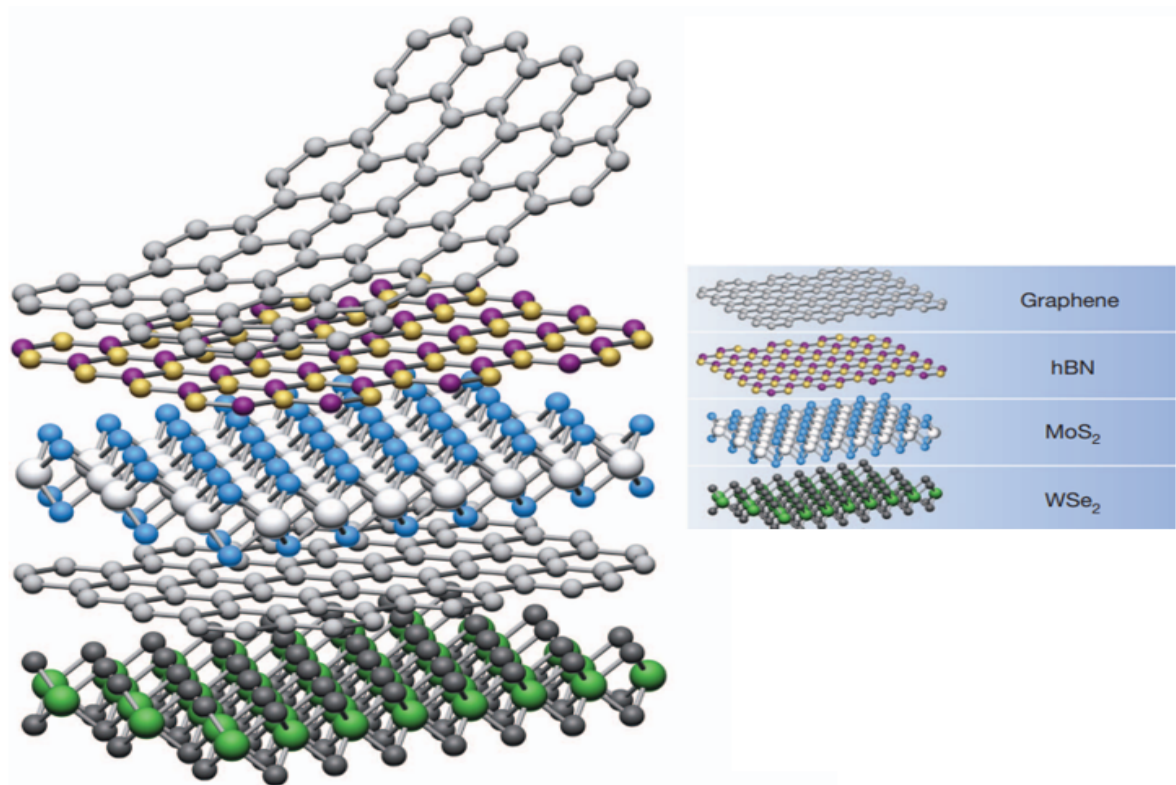


Figura 7- Organização estrutural de materiais 2D. Fonte: Adaptada de Geim & Grigorieva (2013).

Ao se comparar com materiais a granel, a maior parte dos átomos dos nanomateriais 2D está exposta na superfície do material, o que melhora a sua utilização. A estrutura da banda e as propriedades elétricas ou ópticas podem ser reguladas por dopagem de elementos e controle de espessura para alcançar funções sob demanda. Além disso, em comparação com materiais brutos, os nanomateriais 2D são mais fáceis de serem modificados quimicamente, alcançando assim a regulação dos desempenhos elétrico, catalítico e biomédico.

Essas operações eficazes são mais propícias à transferência eletrônica, melhorando o desempenho dos dispositivos eletrônicos. Enquanto isso, essas gestões conferem aos nanomateriais 2D maior transparência e flexibilidade, o que mostra grandes perspectivas em dispositivos vestíveis inteligentes, dispositivos flexíveis de armazenamento de energia e outros aspectos (Chen *et al.* 2022).

2.2.2 O advento do grafeno

O grafeno é uma camada única, cristalina, hexagonal de grafite (a forma mais simples de um dos alótropos cristalinos de átomos de carbono, com uma distância de ligação C – C de 0,142 nm) e é estudado no campo de sensores, da biomédica, de materiais compósitos e da microeletrônica (Tiwari *et al.* 2018). Porque se trata de um material conhecido por ser um dos mais finos e um dos mais fortes já medidos. Seus portadores de carga exibem mobilidade intrínseca gigante, têm massa efetiva zero e podem viajar por micrômetros sem dispersão à temperatura ambiente. Ademais, apresenta boa condutividade térmica e rigidez, é impermeável a gases e reconcilia qualidades conflitantes como fragilidade e ductilidade. O transporte de elétrons no grafeno é descrito por uma equação do tipo Dirac, que permite a investigação de fenômenos quânticos relativísticos em um experimento de bancada (Geim 2009).

Possui espectro de aplicações, como filmes condutores transparentes, sensores químicos ultrasensíveis, transistores de filme fino, dispositivos de pontos quânticos e coberturas anticorrosivas foram testadas e estão bem estabelecidas (Tiwari *et al.* 2018)

Para mais, esse material é o único alótropo de carbono em que cada átomo de carbono está ligado aos seus vizinhos por uma nuvem eletrônica única, além de apresentar apenas ligações de Van der Waals com as demais camadas de grafeno, (Figura 8). Junto com o fenômeno do hall quântico, o próprio grafeno existe em diversas formas, como nanofitas de grafeno, nanofolhas, nanoplacas e grafeno 3D.

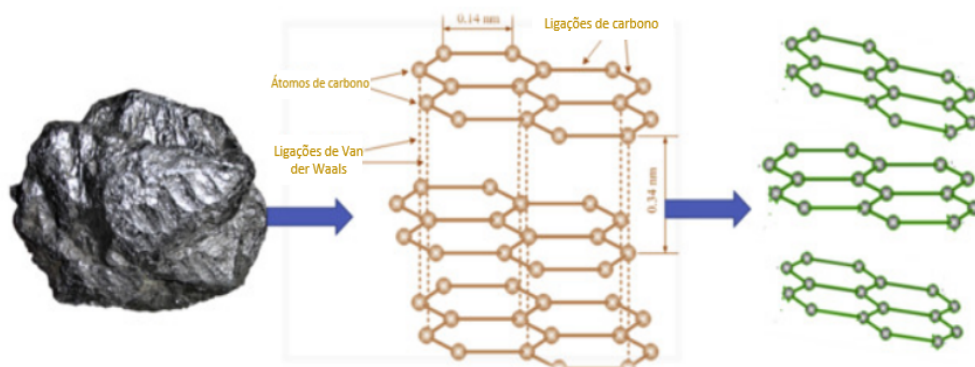


Figura 8- Representações esquemáticas sobre a origem (apresentando a transformação) do grafeno a partir de grafite e estrutura peculiar de grafite e grafeno. Fonte: Adaptada de Tiwari *et al.* (2020).

Pela Figura 8, é possível notar a estrutura de folhas de grafeno, esfoliadas mecanicamente da fase volumétrica de grafite, em que as ligações de Van der Waals foram rompidas. Como mencionado alhures, as propriedades eletrônicas e quânticas do grafeno ainda são matéria de estudos fundamentais. Cada átomo de carbono no grafeno apresenta hibridização do tipo sp_2 , possuindo três ligações, relacionadas a diferentes átomos de carbono vizinhos. A hibridização sp_2 é uma combinação dos orbitais s , p_x e p_y (Tiwari *et al.* 2016, 2018).

Na fase hexagonal, três átomos de carbono distintos se fortalecem covalentemente a cada átomo de carbono e todos eles são essencialmente hibridizados de maneira sp_2 , resultando para cada átomo de carbono em um elétron livre. O orbital p_z contém esse elétron livre e esse orbital p fica acima do plano e forma a ligação π (Yang *et al.* 2015).

De forma curiosa, o orbital p_z do grafeno desempenha um papel vital no comportamento químico e físico deste material (Tiwari *et al.* 2018). A presença de bandgap zero é uma desvantagem e uma característica única do grafeno, que abre oportunidades para desenvolver materiais artificiais feitos com bandgaps ajustáveis que podem ser úteis à próxima geração de computação.

2.2.3 Hemateno

Com o surgimento do grafeno, o primeiro material bidimensional (2D), outros materiais 2D foram descobertos e examinados para novas aplicações. Várias abordagens de síntese foram empregadas para xenos 2D, nitretos, carbonetos e óxidos para obter produção de alta qualidade e em grande quantidade. Entre eles, os óxidos 2D têm chamado a atenção dos pesquisadores por suas propriedades magnéticas, eletrônicas e catalíticas (Chahal *et al.* 2021).

Com as necessidades tecnológicas, observa-se mudanças constantes a serem empregadas em dispositivos e sensores miniaturizados, criando a possibilidade de explorar fases bidimensionais de óxidos metálicos. Entre essas substâncias, temos o hemateno, que recebeu recentemente muita atenção, por causa do seu comportamento magnético único (Chahal *et al.* 2021).

Por ser um material 2D que varia da hematita, sendo bem conhecida por suas propriedades fotocatalíticas, embora seja categorizada como um 'material sujo' por conta de suas fracas propriedades de transporte de cargas e do seu potencial de banda plana inadequado, ainda sim, camadas bidimensionais de hematita, esfoliadas a partir de variedade especularita, por exemplo, que apresentam clivagem lamelar de seu minério natural, podem modificar o potencial da banda plana para aplicações espontâneas de separação de água.

Esses minérios são fortemente marcados por uma estrutura lamelar com grande granulometria. Grandes cristais de hematita altamente orientados, com lamelas dentro e fora do plano evoluídas por resfriamento lento, são materiais de base ideal para derivar monocamadas 2D de alta qualidade (Balan *et al.* 2018).

A exemplo do grafeno, outros materiais análogos a ele foram produzidos, como o germaneno, siliceno, nitreto de boro hexagonal, dichalcogenetos de metais de transição, óxidos metálicos em camadas e hidróxidos metálicos, sendo estes enquadrados na subclasse de materiais 2D Van der Waals. Não obstante, por se originar da hematita, o hemateno é classificado como um sólido 2D não-Van der Waals, sendo necessária uma rota de obtenção por esfoliação química (Balan *et al.* 2018), conforme a Figura 9.

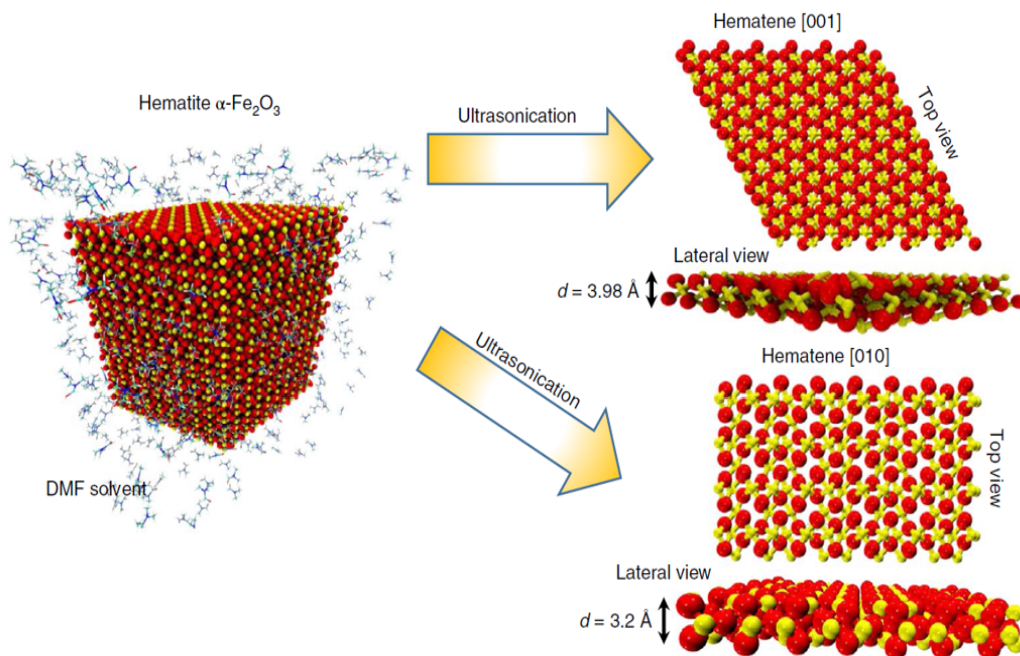


Figura 9- Esquema da obtenção do hemateno. Fonte: Balan *et al.* (2018).

A forma de obtenção pioneira do hemateno está representada na Figura 9, a qual demonstra as folhas formadas após a síntese em esfoliação de fase líquida. Observa-se que são camadas bidimensionais de átomos de ferro e oxigênio, diferentemente da estrutura volumétrica da hematita.

2.3 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO HEMATENO

Os materiais 2D não Van der Waals são preparados por métodos *top-down* (a partir de seus sólidos 3D) ou *bottom-up* a partir de precursores moleculares (Tantis *et al.* 2023). As abordagens de esfoliação *top-down* referem-se aos métodos de esfoliação mecânica (por exemplo, método da fita adesiva e delaminação por força de cisalhamento a seco) e esfoliação em fase líquida (EFL), envolvendo EFL assistida por cisalhamento ou por sonicação. De outra forma, a síntese *bottom-up* abrange métodos como deposição química de vapor (DQV), crescimento topoquímico ou assistido por molde e epitaxia de feixe molecular.

Dentro desse contexto, o processo de EFL foi adotado como a estratégia mais conveniente para a preparação de materiais 2D não Van der Waals derivados de óxido de ferro, como hemateno (Dzibelova *et al.* 2023). As rotas para a síntese do hemateno utilizaram de esfoliação química em fase líquida, diferentemente da aplicada para a obtenção do grafeno, que podem ser encontradas como esfoliação mecânica.

Essa diferença se baseia na dificuldade do rompimento das ligações entre o ferro e o oxigênio da hematita, opostas daquelas que ligam as placas de grafite, que são ligações fracas de pontes de hidrogênio, do tipo Van der Waals. Por causa disso, a esfoliação de materiais em um solvente apropriado na presença de sonicação para produzir derivados 2D é a maneira mais conhecida para se obter materiais bidimensionais (Tantis *et al.* 2023). Pois explora a energia das ondas ultrassônicas para perturbar as forças de interação entre as camadas ou planos atômicos dos cristais em massa.

Uma das vias para a esfoliação da hematita está no uso de sonicação em N,N-dimetilformamida (DMF) por 50 horas com minérios naturais, permitindo a obtenção de suspensões contendo camadas ultrafinas da hematita. Essa abordagem diverge da esfoliação do grafeno, em que a separação das camadas ocorre por rompimento mecânico de interações van der Waals. No caso do hemateno, a sonicação prolongada e o uso de solventes polares são necessários para romper as ligações covalentes Fe–O interplanares, que conferem à hematita sua elevada estabilidade estrutural (Padilha *et al.* 2019, Balan *et al.* 2018).

Com a evolução das rotas, passou-se a utilizar minérios sintéticos, menos horas de sonicação e menor quantidade de agentes orgânicos. Em estudos produzidos por Motlagh *et al.* (2023), empregou-se reagente orgânico em quantidade consideravelmente inferior aos usados anteriormente, cerca de 3ml de Dimetilsulfoxido (DMSO) para 0,03g de hematita e 0,06g de citrato de sódio. As horas de sonicação também diminuíram de 50h para 2h. Entretanto, o minério utilizado era sintético.

Como maneira de separação de partículas ultrafinas do sobrenadante, os estudos anteriores apontam a utilização de ultracentrífugas e filtração (Balan 2018, Motlagh 2023), uma

vez que centrifugação das dispersões é importante na seleção das partículas esfoliadas, sendo que quanto maior a rotação de centrifugação, menor a espessura e o tamanho médio das partículas e vice-versa (Munaro *et al.* 2017).

A filtração é uma técnica aplicada na separação de sólidos suspensos (como precipitados) de meios líquidos, sendo a mais importante técnica na análise gravimétrica. Trata-se essencialmente de uma separação por permeação em que o sólido é separado do líquido fazendo a mistura passar através de uma superfície porosa, chamada meio filtrante. Existem três tipos básicos de filtração: filtração a vácuo; filtração sob pressão positiva (um exemplo são os filtros-prensa de uso industrial); filtração por meio da ação da gravidade (Bastos *et al* 2015).

Ainda de acordo com Bastos (2015), filtração a vácuo é um método no qual se utiliza uma bomba de vácuo para criar uma diferença de pressão que acelera a passagem do líquido através do meio filtrante. Essa técnica proporciona maior eficiência na separação dos sólidos, sendo amplamente utilizada em procedimentos laboratoriais para reduzir o tempo de filtração e obter resíduos mais secos. Na filtração sob pressão positiva, o fluido é forçado a atravessar o meio filtrante por meio da aplicação de uma pressão externa superior à pressão atmosférica, como ocorre em filtros-prensa industriais. Essa abordagem é indicada para sistemas que envolvem grandes volumes de suspensão ou soluções mais viscosas, garantindo alta taxa de filtração e retenção eficiente dos sólidos. Por fim, a filtração por gravidade ocorre de forma natural, utilizando exclusivamente a força gravitacional para conduzir o líquido através do filtro. Trata-se de um método simples, geralmente empregado quando não há necessidade de alta velocidade de filtração, sendo indicado para suspensões pouco concentradas e sólidos de fácil separação.

Outra maneira de separação dessas partículas é a Diálise, a qual é um método de separação baseado na diferença de permeabilidade através de uma membrana semipermeável. Membranas de diálise podem ser usadas para separar espécies com base em suas diferentes taxas de difusão (Batley 2005). Durante o processo, sais residuais, moléculas de solventes, tensoativos não ligados e partículas extremamente pequenas - como fragmentos amorfos resultantes da sonicação - atravessam os poros da membrana e são removidos, enquanto a fração de nanofolhas com dimensões desejadas permanece retida no interior do saco de diálise. Por essa razão, a diálise é frequentemente empregada em conjunto com etapas prévias de centrifugação, atuando como uma etapa complementar para melhorar a estabilidade coloidal da dispersão e assegurar maior pureza da amostra.

Ademais, A flotação é uma técnica de separação baseada nas diferenças de hidrofobicidade entre partículas sólidas dispersas em meio líquido. Tradicionalmente utilizada na indústria

mineral para o beneficiamento de minérios, essa abordagem vem sendo adaptada para a manipulação de nanomateriais. O processo envolve a introdução de bolhas de gás - geralmente ar - em uma suspensão contendo as partículas; aquelas que apresentam superfícies mais hidrofóbicas aderem às bolhas e são transportadas para a superfície do sistema, formando uma espuma enriquecida, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na fase líquida. A ocorrência do fenômeno se deve à tensão superficial do meio de dispersão e ao ângulo de contato formado entre as bolhas e as partículas (Massi 2008). A justificativa para esse fenômeno está no fato de que as moléculas situadas no interior de um líquido são, em média, sujeitas à força de atração igual em todas as direções, ao passo que as moléculas situadas, por exemplo, na superfície de separação líquido-ar, estão submetidas à força de atração. Estudos mostram que a flotação aplicada às nanopartículas precisa de pouca cobertura de superfície (cerca de 5% das superfícies) das esferas para que uma flotação de eficiência ocorra (Yang 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAL DE PARTIDA

A amostra utilizada para a obtenção de hemateno é proveniente da mina de Pedra de Ferro, localizada na região de Caetité, Bahia, que foi doada pela empresa Bahia Mineração (Bamin, Figura 10a). A geologia regional dessa mina corresponde ao setor intracontinental do Orógeno Araçuai-Oeste Congo, setor que abrange os cinturões de dobramentos e cavalgamentos da Serra do Espinhaço Setentrional e da Chapada Diamantina. De acordo com as observações de Lanfranchi (2019), a região se destaca por sua abundância de minerais de ferro originados por metamorfismo. Tal bandamento apresenta camadas de quartzo mais espessas intercaladas com camadas mais finas de hematitas especularitas, isto é: formas que exibem características lamelares e microestruturas orientadas de forma lepidoblástica, com uma matriz micácea (Figura 10b).

Para efeito de comparação e referência no processo de caracterização morfológica (nano e microescala) e grupos funcionais no Infravermelho (FTIR) da hematita especularita da região de Caetité, uma amostra de referência de hematita maciça foi utilizada; a qual foi amostrada do minério de ferro da região de Carajás, Serra Norte (Latitude: -6.073981° e Longitude: -50.157442°), e doada pelo Laboratório Físico-químico da Vale (Figura 12).

As amostras originais do minério antes da esfoliação foram nomeadas em Minério de Ferro Especularítico (MF-E) e a amostra de referência em Minério de Ferro de Carajás (MF-C). As amostras após a síntese foram nomeadas em Minério de Ferro Sobrenadante (MF-So) e Minério de Ferro Sedimentado (MF-Se).

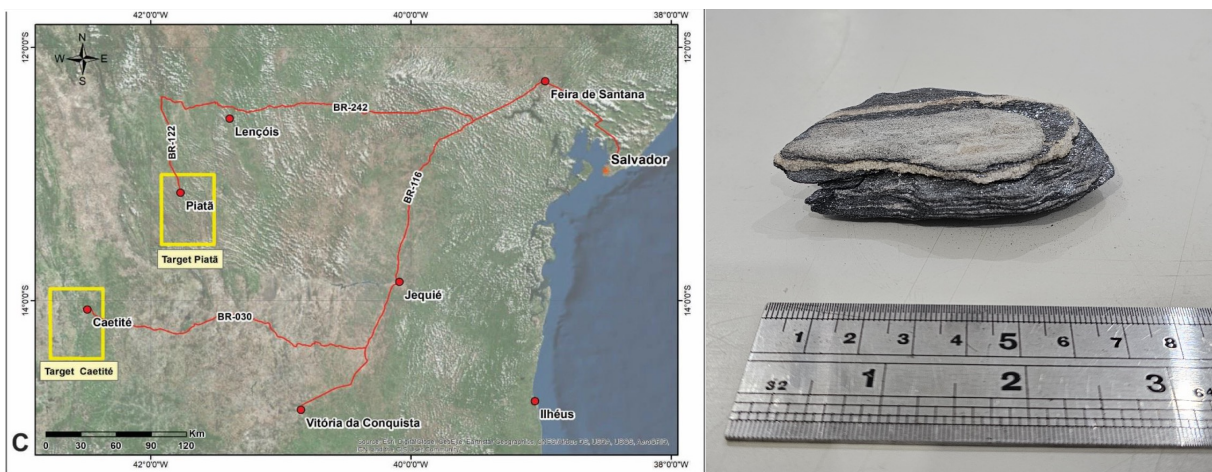


Figura 10- Localização da Mina. a) Região de Caetité - retângulo amarelo mais à esquerda- fonte: Lanfranchi (2019); b) fragmento de hematita especularita e quartzo.



Figura 11- Fragmento de hematita maciça e quartzo (minério de ferro de Carajás).

3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRA

A amostra foi seca em estufa a $\sim 150^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e, posteriormente, 1g do material foi moído, em moinho planetário da Fritsch com vaso de ágata de 50mL, 150 bolas de 0,48cm de diâmetro, com 500rpm, por 10 minutos.

3.3 ESFOLIAÇÃO SONOQUÍMICA E RECUPERAÇÃO DO PRODUTO ULTRAFINO

A esfoliação sonoquímica (Figura 12) para obtenção de hemateno foi realizada com 0,03g de pó de material de partida e 3 mL do agente esfoliante orgânico Dimetilsulfóxido (DMSO) + 0,06g de citrato de sódio. A mistura se deu primeiramente pela colocação do DMSO e depois a adição do citrato e, posteriormente, do pó de hematita especularita (MF-E). A mistura ficou em banho de ultrassom, em um Sonicador da marca Unique, modelo USC-1450A, por 2h à temperatura ambiente. Após essa etapa sonoquímica, separou-se as frações: sobrenadante (MF-So) (contendo as partículas ultrafinas) e sedimentado (MF-Se) (corpo de fundo, contendo as partículas grossas). O sobrenadante ($\sim 3\text{mL}$) (MF-So) foi submetido a evaporação em cadinhos de teflon sob banho de areia a 300°C , por 2h, até a completa secagem.

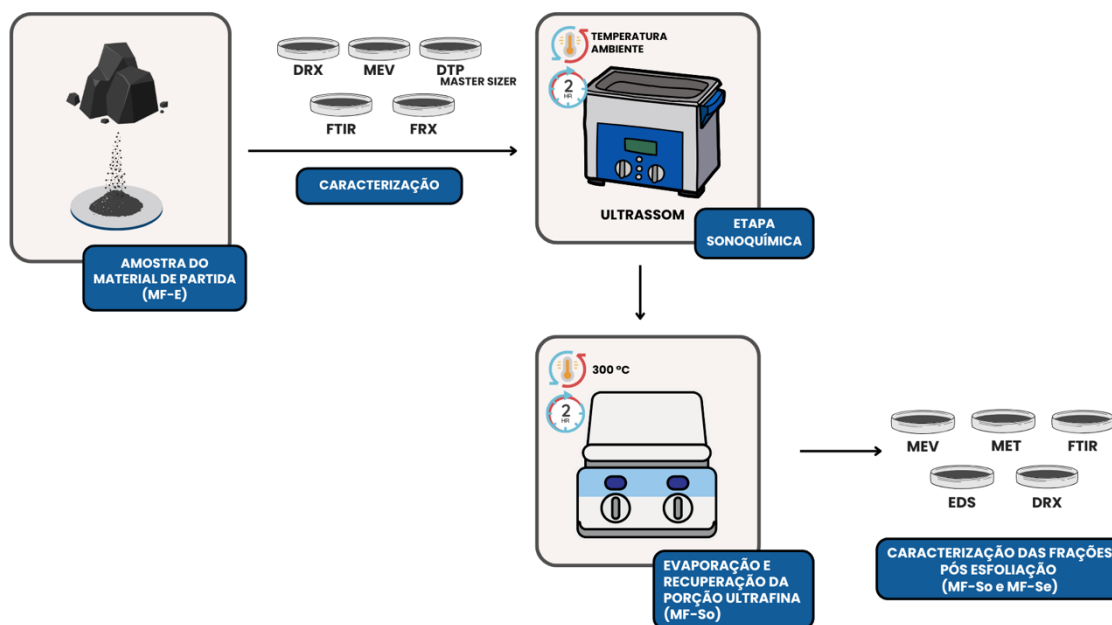


Figura 12- Esquema da metodologia utilizada.

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

As principais técnicas de caracterização empregadas nas amostras MF-E foram a Difratomia de Raios-X (DRX), a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX), a Determinação de Tamanho de Partículas (DTP) por granulometria a laser, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier na região do médio (FTIR-Middle). Após a esfoliação, a amostra MF-Se foi analisada por MEV, Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e (FTIR-Middle). A amostra MF-So foi analisada por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

3.4.1 Difratomia de Raios X

As análises foram realizadas no Difratomômetro de Raios-X (DRX) modelo Empyrean da PANalytical, tubos de raios-X cerâmico de anodo de Co ($K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$), foco fino longo, filtro $K\beta$ de Fe, detector PIXCEL3D-Medpix3 1x1, no modo scanning, com voltagem de 40 kV, corrente de 35mA. Varredura 5° a $100^\circ 2\theta$, tamanho do passo $0,026^\circ$ em 2θ e tempo/passo de 50 s. Fenda divergente: $1/4^\circ$ e anti-espalhamento: $1/2^\circ$, máscara: 10 mm. O tempo total de coleta foi de 18 minutos. A aquisição de dados foi feita com o software X'Pert Data Collector,

versão 2.1a, e para o tratamento dos dados foi utilizado o software X'Pert HighScore versão 5.3b, também da PANalytical, com o qual foi realizado o refinamento Rietveld.

Para a análise de Difractometria de Raios X (DRX), a amostra MF-E foi acomodada no porta amostras por meio método de pó-prensado com preenchimento *back load* e para a amostra MF-Se foi utilizado o método da micropreparação (suporte de pastilha de silício), por conta da sua quantidade diminuta.

O método de Rietveld é um ajuste de padrão completo, por meio do qual foram realizadas a quantificação de fases e as análises de microdeformação e tamanho de cristalito. O perfil medido e um perfil calculado a partir de dados de estrutura cristalina são comparados. A variação de muitos parâmetros minimiza a diferença entre os dois perfis. Para realizar um refinamento de Rietveld, é necessário o uso de dados estruturais e cristalográficos para todas as fases presentes na amostra. A análise do tamanho do cristalito e/ou microdeformação por métodos de ajuste de fase baseia-se na variação das larguras dos perfis, em comparação com uma amostra padrão de LaB₆.

3.4.2 Determinação de Tamanho de Partícula (DTP)

O equipamento utilizado na análise da amostra MF-E foi um Mastersizer Hydro 3000 da Malvern Panalytical e os parâmetros usados foram: índice de refração da hematita de 2,94 e do dispersante (água) de 1,33; volume do dispersante de 700mL; faixa de tamanho medido de 0,01 a 3500µm; e realização de 3 medidas (intervalo de 12s) para obtenção de obscuração de 10,86%.

3.4.3 Espectrometria de Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química da amostra foi determinada por Espectrometria de Fluorescência de Raios-X, utilizando espectrômetro WDS sequencial, modelo *Axios Minerals* da PANalytical, com tubo de raios-X cerâmico, anodo de ródio (Rh) e máximo nível de potência 2,4 KW. A perda ao fogo (PF) foi obtida em uma alíquota de 1g de amostra seca, a qual foi calcinada por 1h a 1000°C em forno mufla. As aquisições e tratamento dos dados foram realizados com o uso do software *Super Q Manager* versão 5.3 da PANalytical.

Na técnica de Fluorescência de Raios X, para amostra MF-E, foi preparada uma pastilha prensada, utilizando 1g de amostra de hematita especularita e 0,3g de parafina empregada como aglomerante, além disso foram utilizados 3g de ácido bórico como substrato.

3.4.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR Middle)

As investigações espectroscópicas foram realizadas na região do MIR (4.000–400 cm^{-1}) em um espectrômetro FTIR Nico-let iS50 da Thermo Scientific para a amostra MF-E. Para esta região, uma fonte IR, um divisor de feixe KBr, e um detector KBr DTGS foram utilizados. Todas as medidas foram obtidas com 100 scans, com resolução de 8 cm^{-1} . Para a análise da amostra MF-Se, foi utilizado o espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (FTIR Middle) da BRUKER, modelo VERTEX 70v com o acessório de reflexão total atenuada (ATR), com cristal de diamante. Foi analisada a região do infravermelho médio na faixa de 4000-400 cm^{-1} , a uma resolução de 8 cm^{-1} , com 100 scans. A interpretação dos dados foi feita com base no livro Química Orgânica de Bruce et al. (2006).

Para a realização da análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, as amostras foram confeccionadas em pastilhas prensadas, utilizando 1mg de hematita e 150mg de KBr.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e EDS

As imagens de elétrons secundários foram obtidas no Laboratório de Microanálises do Instituto de Geociências (IG) da UFPA, para análise da amostra MF-E, assim como as análises de EDS. O equipamento utilizado foi um MEV Zeiss modelo LEO-1430 com EDS IXRF modelo Sirius-SD acoplado. As condições de operação foram: corrente do feixe de elétrons = 90 μA , voltagem de aceleração constante = 20 kV, distância de trabalho entre 13 e 17 mm e tempo de contagem para análise dos elementos = 30 s. A metalização foi realizada em ouro (elétrons secundários, retroespalhados e eds: 1,5 minutos -aprox. 15 nm-). Para análise da amostra MF-Se foi utilizado o laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura (LME), do Museu Paraense Emílio Goeldi, com o uso do MEV e do EDS. O equipamento foi um microscópio eletrônico Tescan Mira3, com canhão de elétrons tipo FEG. As imagens foram geradas por detecção de elétrons secundários (SE), utilizando-se aceleração de voltagem de entre 5 kV e 15 kV e distâncias de trabalho de 15 mm. As análises por EDS foram obtidas com aceleração de voltagem de 17.5 kV, empregando-se um detector Oxford X-act e software Oxford AZtecOne. As amostras foram metalizadas em ouro

3.4.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A amostra MF-So foi analisada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos, por meio do Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI Tecnai G2 F20, o qual opera a 200kv, equipado com EDS e EELS. As amostras foram

preparadas com 0,1 mL de volume do pó com 1,5mL de álcool isopropílico e sonicadas em cuba ultrassônica por 30 minutos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE PARTIDA

4.1.1 Composição mineralógica e geoquímica

A amostra especularítica MF-E é composta essencialmente por hematita (95,2%), além de teores menores de caulinita (3,5%) e quartzo (1,3%), que comumente são relatados na ganga do minério de ferro (Figura 13a). O padrão difratométrico evidencia os picos dos planos d_{104} (2,69Å) e d_{110} (2,51Å), em geral simétricos e estreitos, típicos de hematitas cristalinas. No entanto, observa-se também um leve destaque na intensidade no pico d_{006} (2,28Å) referente a um plano basal, incomum em hematitas maciças (destaque apresentado nas Figuras 13b e 13c), porém coerente com a estrutura lamelar da especularita. A Figura 13d mostra o difratograma da amostra de referência, MF-C, com os picos de hematita característicos (84,7%), com pouca intensidade no pico d_{006} (2,28Å) e com a presença de goethita (9,5%), gibbsita (5,1%) e caulinita (0,7%).

Essa comparação de padrões difratométricos demonstra a importância do fator estrutural para a técnica de esfoliação, visto que a energia de quebra de ligações entre o ferro e o oxigênio muda na especularita, pois a deformação que causa a orientação preferencial de grãos, comprovada pela intensidade do pico estudado, gera anisotropia em sua estrutura, permitindo que em alguns eixos e planos, a intensidade de ligação seja menor do que em outros. No estudo de Argawal & Bora (2021), demonstra-se a diferença das energias de ligações presentes nos planos (104) e no plano basal (001), pois a primeira é de aproximadamente 2,64 J/m² e a segunda é de 1,53 J/m². Ou seja, no plano basal e, conseqüentemente, em seus múltiplos - como o (003) e o (006), por exemplo -, a energia de ligação é menor, o que permite maior facilidade de delaminação nessa orientação preferencial.

Ainda ao se discutir a anisotropia da especularita, é importante frisar a relação dessa característica com o eixo c de sua estrutura, pois, de acordo com Roberts *et al.* (2021), o arranjo catiônico produz pares de octaedros de Fe(O)₆, com cada octaedro compartilhando arestas com três octaedros vizinhos no mesmo plano. Uma face é compartilhada com um octaedro no plano adjacente ao longo do eixo c, o que causa uma distorção do empacotamento catiônico ideal, influenciando diretamente essa diferença de energias de ligações ao longo dos planos paralelos a esse eixo, dentre os quais se encontra o (006), o que ressalta o uso estratégico da especularita para a esfoliação.

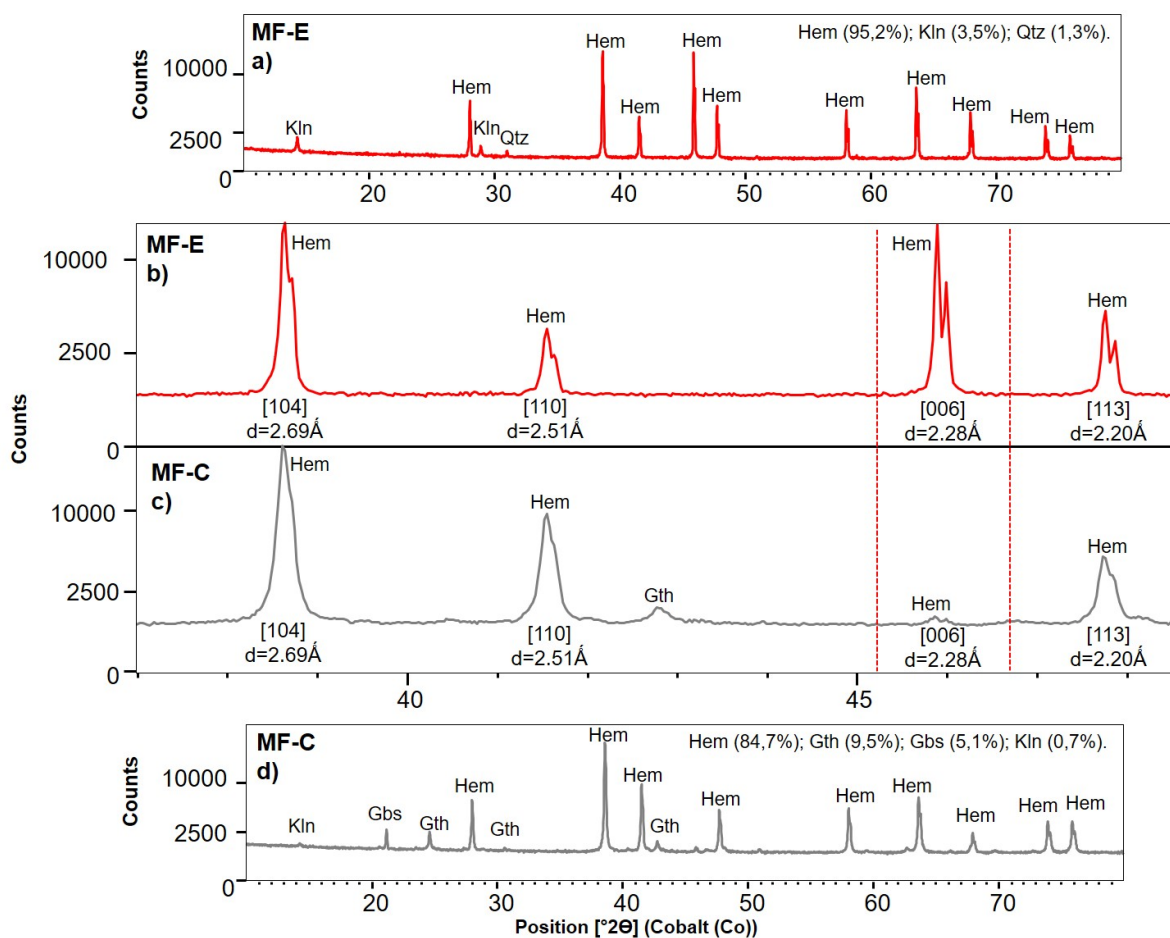


Figura 13- Difratomogramas das amostras de partida e de referência (MF-C) com quantificação de Rietveld. a) Difratomograma da amostra MF-E composta pelo minério hematita especularita. b) Destaque do pico 006 na especularita (alta intensidade). c) Destaque do pico 006 da amostra MF-C com baixa intensidade. d) Difratomograma da amostra MF-C. Siglas:Hem- hematita; Kln- caulinita; Qtz- quartzo; Gth-goethita; Gbs- gibbsita.

A Tabela 01 retrata a composição química da amostra MF-E e da amostra MF-C. Especificamente na amostra MF-E, há maior presença de hematita relacionada ao teor de ferro encontrado, o que está de acordo com o difratograma da Figura 13a e comprova que a amostra se trata de um mineral predominantemente hematítico, em que há prevalência de picos de hematita sobre as das demais fases. Em seguida, ocorre maior concentração de sílica, pois existe a presença de caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e de quartzo (SiO_2), informações que também foram evidenciadas no difratograma da amostra. Além desses elementos, encontra-se o alumínio, que é parte da estrutura da caulinita, a qual possui grupos O-H ligados por pontes de hidrogênio, o que gera a perda ao fogo. Nessa análise consta também a presença de fósforo, o qual pode acontecer devido a alguns minerais de ganga como a apatita, por exemplo, ou por conta de possíveis substituições desse elemento em redes cristalinas de óxidos de ferro.

Por outro lado, na amostra MF-C, existe uma maior presença de ferro (provavelmente associada à quantidade de goethita e de hematita apresentada no difratograma da Figura 13b),

inclusive em concentração maior do que a encontrada na MF-E. Existe menor percentual de sílica e alumínio do que o encontrado na amostra MF-E, convergindo com o difratograma da Figura 13b, que mostra a fase de caulinita. Todavia, há elementos que não estão presentes na hematita especularita, como o manganês, o cobalto e o titânio. Essa quantidade de minerais alheios ao ferro é provavelmente proveniente de impurezas relacionadas ao caulim e ao quartzo.

Tabela 1-Análise química total da amostra MF-E e MF-C.

Amostras	Composição Química (%)							
	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	Co ₃ O ₄	PF
MF-E	87,3	6,9	4,8	0,49	-	-	-	0,47
MF-C	89,0	3,8	3,59	-	0,22	0,17	0,17	2,87

Nota: abaixo do limite de detecção (-).

Ao se analisar a composição química das duas hematitas sem levar em consideração os resultados das demais técnicas, especialmente os de DRX, torna-se impossível a identificação com precisão de qual hematita é melhor para ser empregada na esfoliação em fase líquida para obtenção de hemateno, uma vez que a maior concentração de ferro não é suficiente para se obter ou se aumentar a quantidade de produção do material bidimensional. Dessa maneira, a investigação estrutural do minério se faz preponderante, pois a presença de um plano basal mais acentuado na amostra MF-E pode possuir maior contribuição para a delaminação das folhas de hematita do que a sua maior concentração de ferro.

4.1.2 Análise Granulométrica (DTP)

Na Figura 14, define-se que 90% do tamanho das partículas da amostra MF-E é menor que 106µm (grossa), 50% das partículas da amostra analisada são inferiores a 16,9µm(fina), e 10% delas estão abaixo de 2,84µm (fina-ultrafina). O diâmetro médio é de 51,5µm. .

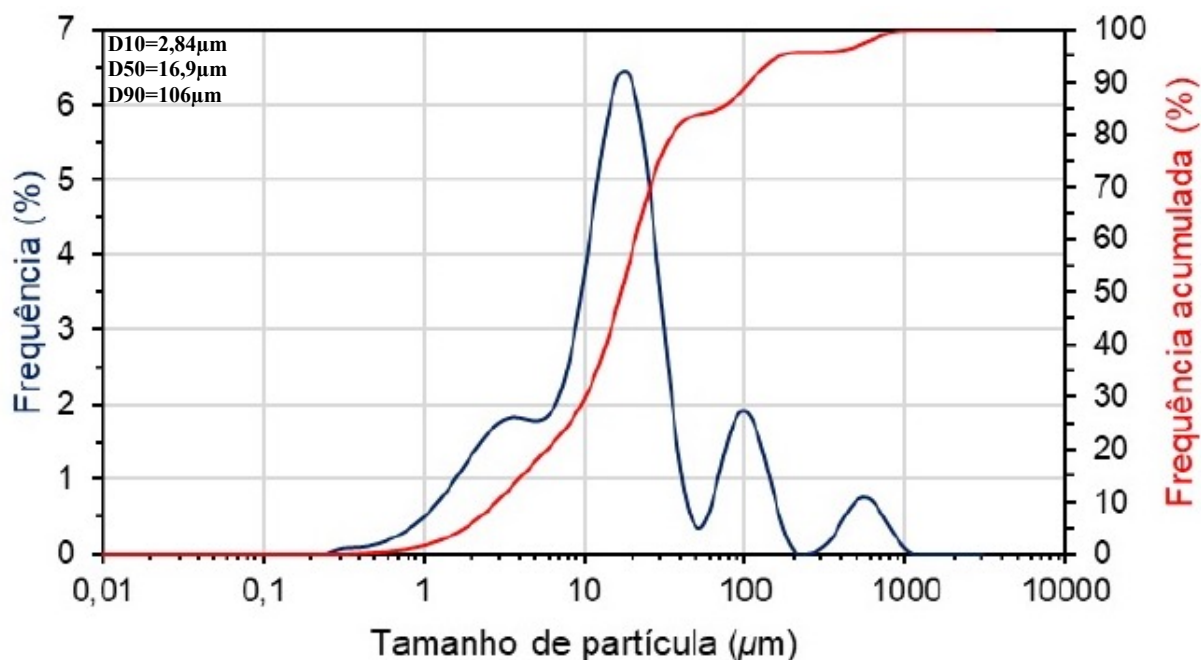


Figura 14-Determinação do Tamanho de Partícula (DTP) da amostra MF-E.

Essa granulometria, em particular, pode apresentar maior suscetibilidade à esfoliação, uma vez que partículas de tamanho mais reduzido demandam menor energia para o rompimento das ligações interplanares, em comparação àquelas de maior diâmetro. Tal comportamento está associado ao fato de que partículas ultrafinas exibem elevada energia livre de superfície, maior tensão superficial e reatividade termodinâmica acentuada (Souza 2011). Adicionalmente, sua estrutura tende a apresentar um número mais significativo de defeitos cristalinos e desordem local, fatores que favorecem tanto a difusão dos átomos, quanto os rompimentos de ligações. No âmbito da obtenção de hemateno por esfoliação química, a baixa proporção dessa fração ultra-fina pode constituir um fator limitante, o que pode justificar a quantidade reduzida do material 2D obtida ao final do processo.

4.1.3 Análise molecular (FTIR Middle)

As Figuras 15 e 67 mostram os espectros de infravermelho das amostras MF-E e MF-C, onde há as bandas entre 450cm^{-1} e 600cm^{-1} , em ambas as amostras, as quais se referem às vibrações de alongamento e modos de flexão características do Fe-O. Todavia, ao se comparar as demais bandas dos espectros, levanta-se a hipótese que a amostra MF-E tem maior propensão à esfoliação, uma vez que a banda na região de $3400\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, associada ao estiramento (OH), exibe maior intensidade e largura do que a presente na MF-C, indicando a possibilidade de maior quantidade de grupos hidroxila superficiais e água adsorvida, que, segundo Ruan (2001),

indica excessos de grupos hidroxilas na hematita, o que pode favorecer a formação de ligações de hidrogênio e a solvatação da superfície. Entretanto, há também a hipótese, mais aceita nessa dissertação, do grupo hidroxila está relacionado à presença de caulinita, gibbisita e/ou goethita, que foram detectadas no DRX. Além da banda em aproximadamente $1630\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, atribuída à deformação (H–O–H) da água molecular, estar presente na especularita e ausente na hematita de Carajás, sugerindo maior retenção hídrica superficial na primeira. Na região de $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, a menor intensidade relativa do estiramento (Si–O) na especularita (MF-E) indica menor contribuição de fases silicatadas do que as presentes na MF-C.

A banda de estiramento Fe–O ($450\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) na especularita (MF-E) apresenta-se mais larga e levemente deslocada, o que pode estar associado à maior heterogeneidade estrutural e à presença de defeitos cristalinos, principalmente por conta do grupo hidroxila presente em excesso, como mencionado, acumulando-se no eixo c (Ruan 2021) e possibilitando essas distorções, o que pode ser outra hipótese de enfraquecimento local da rede e, conseqüentemente, do favorecimento da clivagem de planos durante a sonicação. Esses fatores, em conjunto, podem indicar que a especularita possui superfície mais reativa e energeticamente mais favorável à delaminação para formação de hemateno.

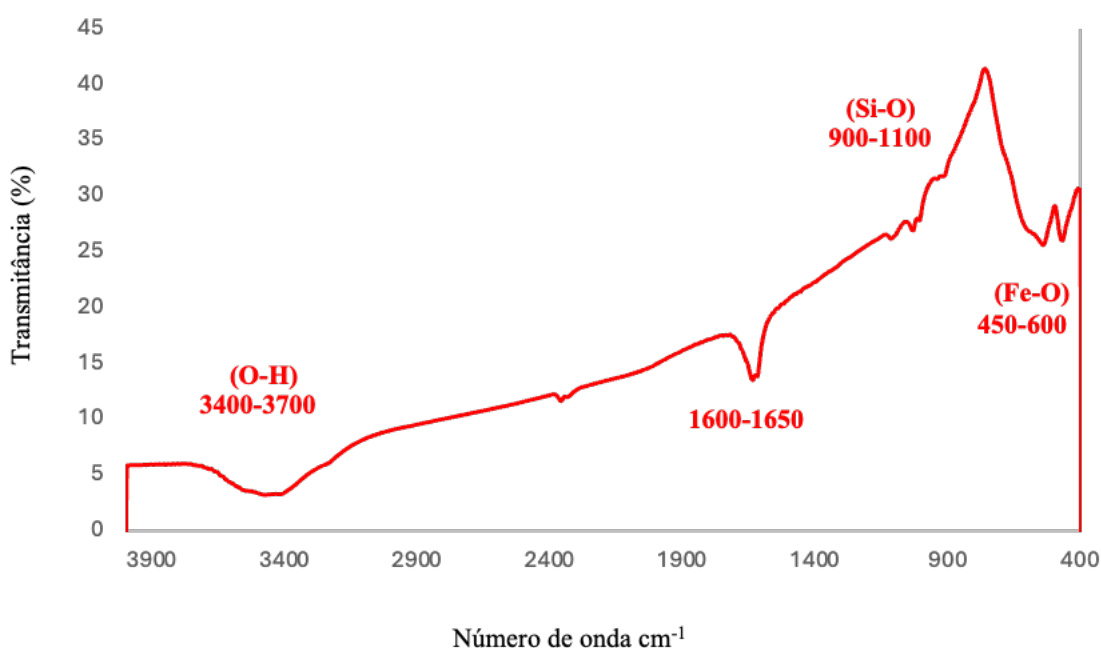


Figura 15-Espectro de Infravermelho na região do médio da amostra MF-E.

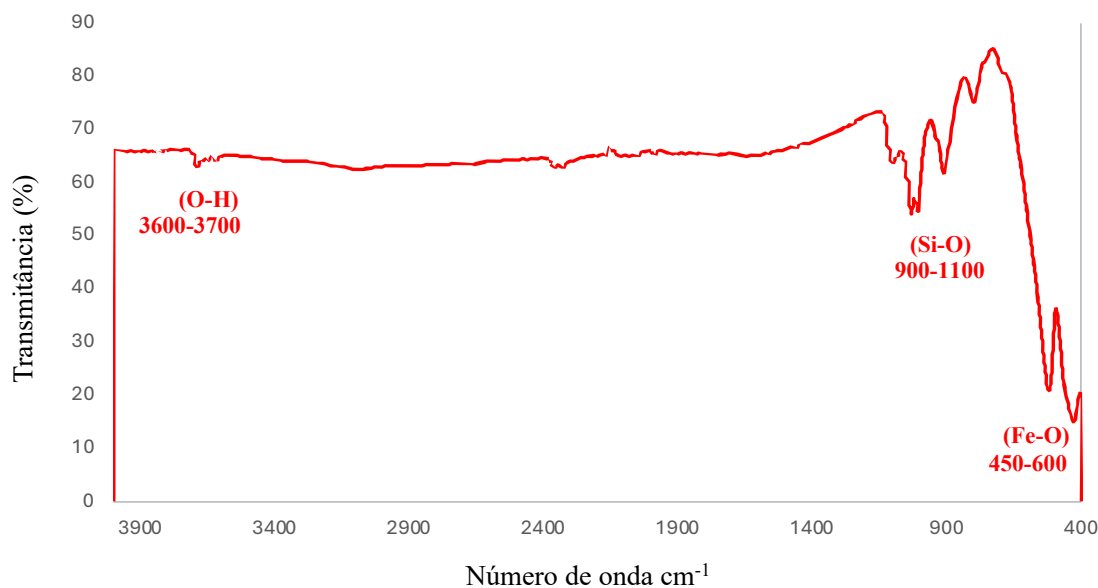


Figura 16- Espectro de Infravermelho na região do médio da amostra MF-C.

4.1.4 Análise Morfológica (MEV)

Nas Figuras 17 e 18 é possível observar a morfologia das amostras MF-E e MF-C, respectivamente. Nas Figuras 17a e 17b existem cristais de especularita com hábitos lamelares ou lepidoblásticos mais distribuídos, enquanto na Figura 17c fica evidente um agregado dessas lamelas ou placas. Já na Figura 17d, estão coexistindo tanto as formas aciculares, também chamadas de agulhas, por serem mais alongadas e orientadas, quanto as formas lamelares, ambas características da hematita especularita. Nas Figuras 18a e 18b, a morfologia da hematita maciça é predominantemente granular com aglomerados, como observado também por (Luz *et al* 2012). Nas Figuras 18c e 18d, há destaque para os grãos octaedros e para a coexistência deles com os aglomerados granulares, respectivamente.

Ao se analisar as duas morfologias estudadas, aliadas aos resultados de DRX, observa-se que ambas são hematitas policristalinas e que o minério MF-E pode ser melhor para a esfoliação e obtenção de material 2D, por conta de sua morfologia lamelar e por ser orientada (Balan 2018). Essa observação sugere maior facilidade do rompimento das ligações químicas, e, conseqüentemente, menor rigidez e menor resistência oferecida à esfoliação que a amostra de maciça, a qual pode ser mais coesa por conta de sua morfologia.

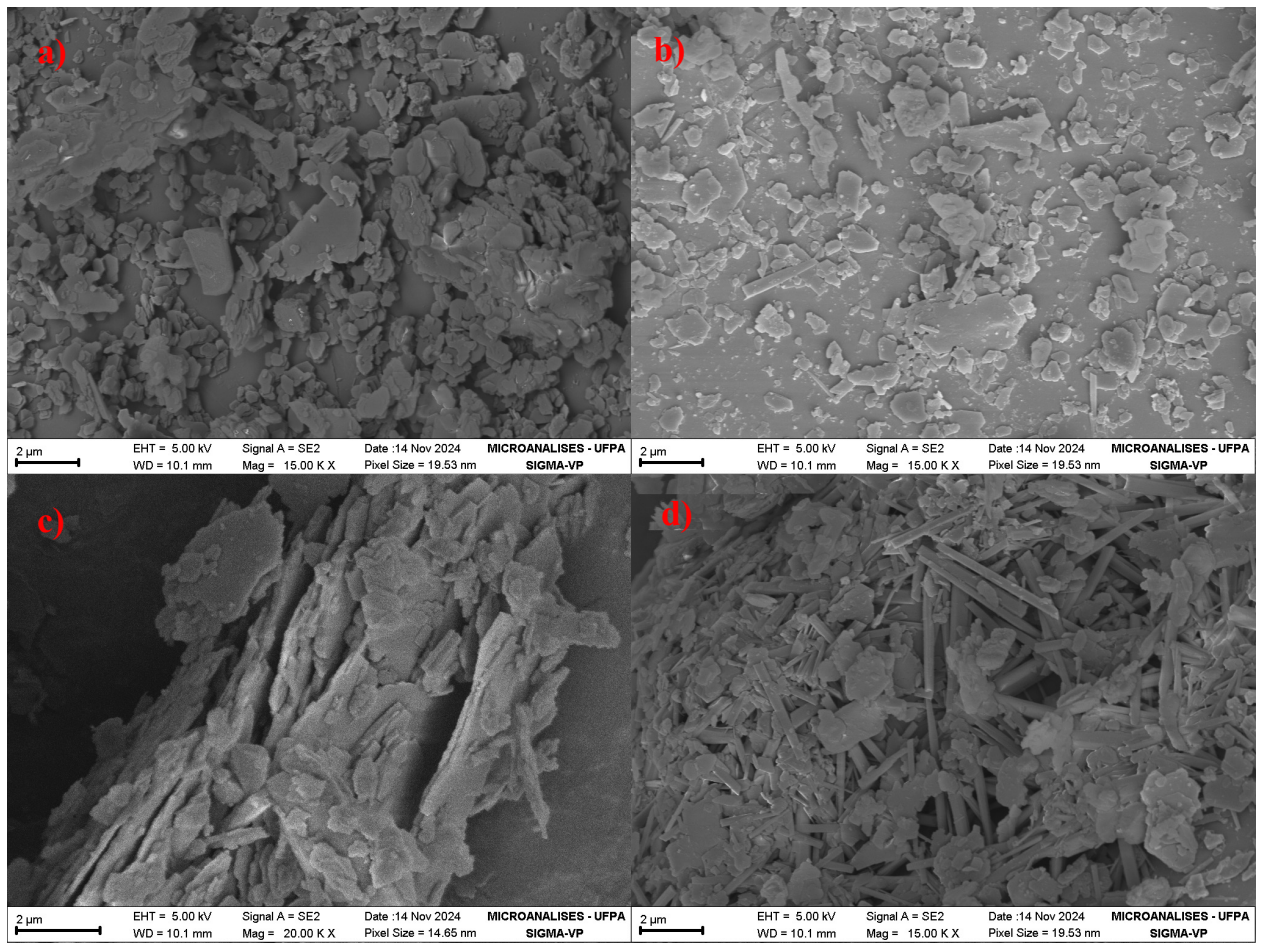


Figura 17- Morfologia da amostra MF-E antes da esfoliação. a) e b) Placas de especularita com textura lepidoblástica .c) Aglomerado de cristais lamelares. d) Coexistência de grãos aciculares (orientados) e lamelares.

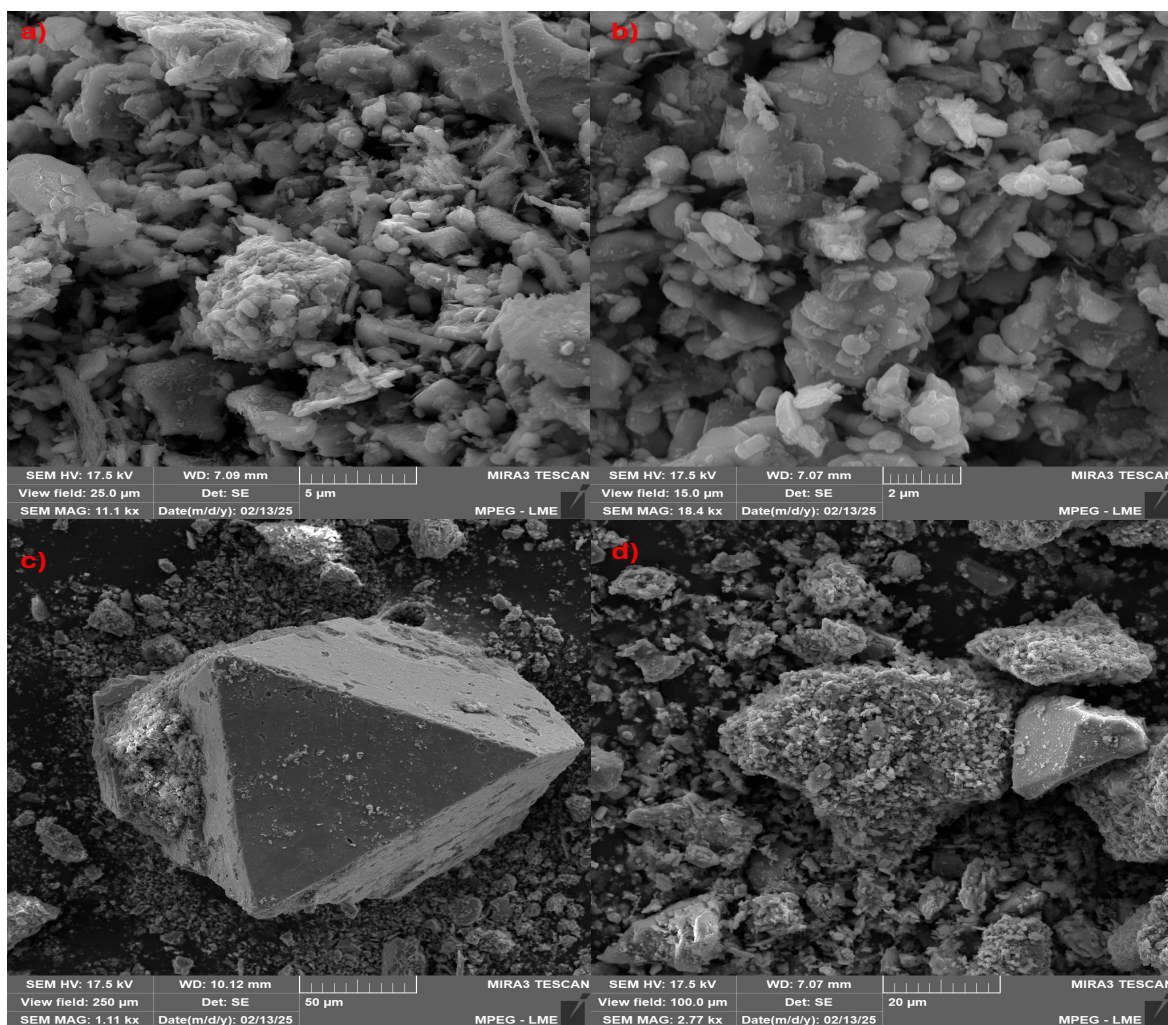


Figura 18- Morfologia da amostra MF-C. a) e b) morfologia granular. c) octaedros presentes na hematita de Carajás, que podem ser pseudos magnetita (martita), podendo ter sido uma hematita transformada a partir de uma magnetita que preservou seu hábito. d) superfície com grânulos aglomerados e octaedros bem definidos.

Essa menor resistência à esfoliação pode facilitar o cisalhamento interplanar, especialmente ao longo do eixo c, como já citado anteriormente, diminuindo a energia de sonicação para que se esfolie a amostra. Ademais, os grãos octaédricos bem definidos da hematita maciça levanta a hipótese de um crescimento mais isotrópico, portanto, com resistência semelhante em todas as direções, o que pode diminuir a chance de um plano ser mais suscetível à sonicação, tornando-a mais coesa estruturalmente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA APÓS ESFOLIAÇÃO

4.2.1 Composição mineralógica e geoquímica

A Figura 19a compara os difratogramas das amostras MF-E e MF-Se, evidenciando uma diminuição da cristalinidade após a esfoliação. Essa tendência é confirmada pelo alargamento dos picos mais intensos, notadamente os picos (1 0 4) e (1 1 0), cujas intensidades diminuíram de 7846,33 cts para 1179,31 cts ($\approx -85,0\%$) e de 5714,96 cts para 803,06 cts ($\approx -85,9\%$), respectivamente. Paralelamente, os valores de FWHM aumentaram de forma expressiva, como exemplificado no (1 0 4), que passou de $0,146^\circ 2\theta$ para $0,400^\circ 2\theta$, representando um acréscimo superior a 170%.

A Tabela 2 resume os parâmetros de microestrutura obtidos por refinamento de Rietveld: o tamanho de cristalito reduziu de 1167,8 Å (MF-E) para 277,7 Å (MF-Se), correspondendo a uma diminuição de 76,2%, enquanto a microdeformação apresentou leve incremento, de 0,015% para 0,017%. Esse conjunto de alterações pode estar associado à formação de nanofolhas de hemateno, cuja estrutura ultrafina favorece tanto a redução da dimensão coerente de difração quanto o aumento das tensões internas. O fenômeno é compatível com distorções locais, curvaturas e defeitos introduzidos pela ação sonoquímica, conforme reportado em estudos anteriores sobre hematita e outros materiais 2D (Nascimento 2022, Motlagh 2023, Telkhozhayeva 2021).

A Figura 19b evidencia, em detalhe, o alargamento e a atenuação dos picos, enquanto a Tabela 3 mostra a evolução conjunta de largura à meia altura (FWHM), distância interplanar (d), área e intensidade, reforçando a interpretação de aumento de desordem estrutural. Embora a diminuição de intensidade sugira perda de cristalinidade, deve-se considerar que fatores como orientação preferencial e efeitos de preparação da amostra também podem contribuir para essa variação (Roberts *et al.* 2021). A largura à meia altura (FWHM) do plano (1 0 -2) da amostra MF-E, por exemplo, salta de $0,142^\circ 2\theta$ para $0,389^\circ 2\theta$ na amostra esfoliada (MF-Se), bem como, no mesmo plano, a intensidade do pico é reduzida de 3632,75 (cts) na amostra MF-E para 494,27 (cts) na amostra MF-Se, demonstrando o impacto da esfoliação na estrutura.

Ademais, defeitos estruturais preexistentes no plano basal da especularita - tais como microzonas de fraturamento e clivagens desenvolvidas durante processos metamórficos (Rosière 2001) - podem ter favorecido a eficiência da esfoliação. Esses defeitos funcionam como pontos de nucleação para a separação interplanar, facilitando a formação das nanofolhas. Assim, a associação dos resultados de DRX, das Tabelas 2 e 3 e da literatura aponta para uma forte hipótese de obtenção de hemateno via rota sonoquímica proposta.

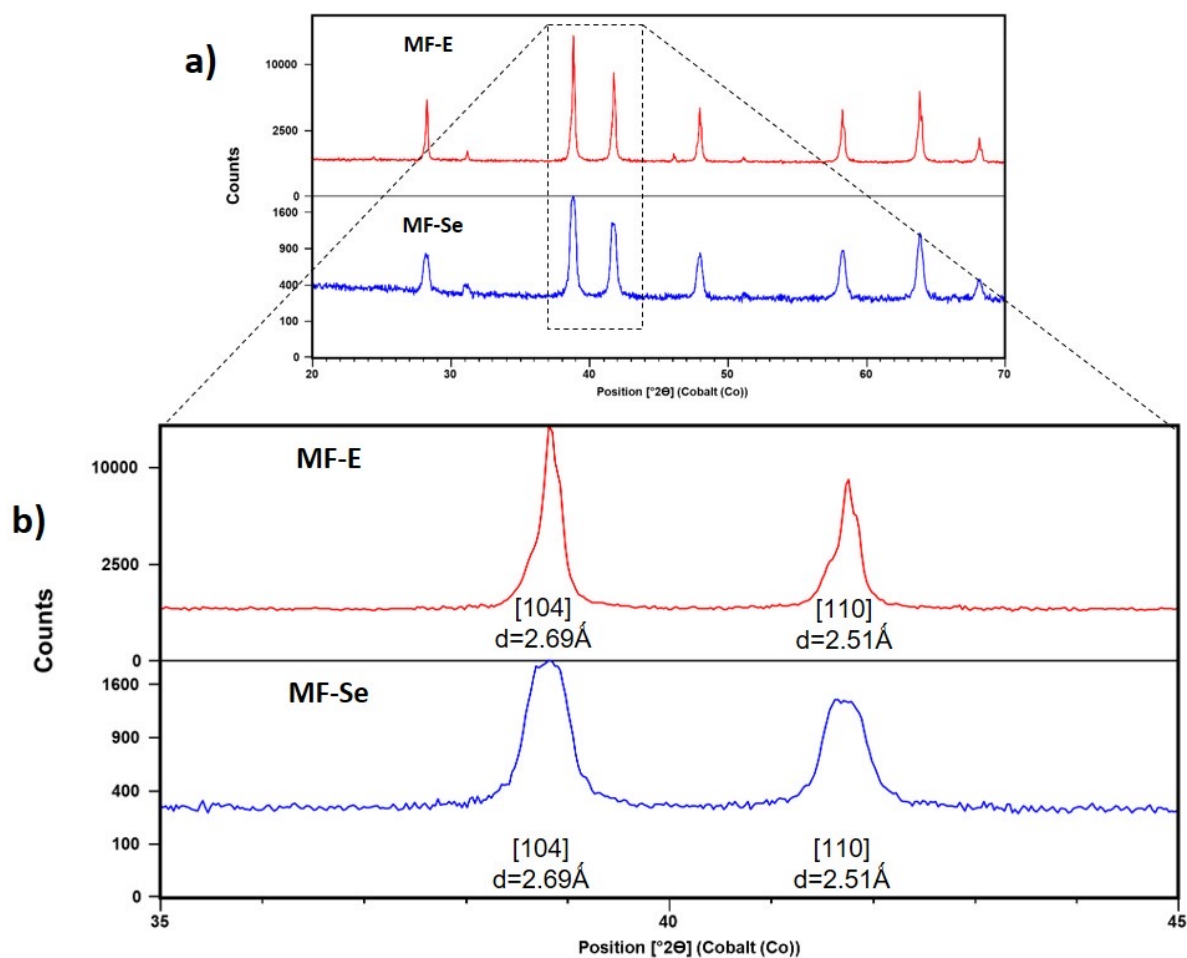


Figura 19- Comparação dos difratogramas das amostras MF-E e MF-Se. a) Alargamento dos picos (1 0 4) e (1 1 0) e suas respectivas diminuições de intensidade. b) ampliação da área comparada.

Tabela 2- Comparação do tamanho de cristalito e da microdeformação das amostras MF-E e MF-Se.

Amostra	Tamanho de Cristalito (Å)	Microdeformação (%)
MF-E	1167,8	0,015
MF-Se	277,7	0,017

Tabela 3-Comparação dos valores de largura à meia altura (FWHM), distância interplanar (d), área e intensidade das amostras MF-E e MF-Se.

MF-E				
hkl	FWHM (°2θ)	d (Å)	Área (cts·°2θ)	Intensidade (cts)
(1 0 -2)	0,142	3,66	558,94	3 632,75
(1 0 4)	0,146	2,69	1 282,56	7 846,33
(1 1 0)	0,147	2,50	952,48	5 714,96
(1 1 3)	0,150	2,20	341,49	1 959,64
(2 0 -4)	0,156	1,83	532,11	2 810,93
(1 1 6)	0,160	1,69	633,32	3 185,84
(2 1 4)	0,169	1,48	406,21	1 853,85
(3 0 0)	0,171	1,45	391,86	1 753,81
(1 0 10)	0,183	1,31	148,70	598,35
MF-Se				
hkl	FWHM (°2θ)	d (Å)	Área (cts·°2θ)	Intensidade (cts)
(1 0 -2)	0,389	3,67	242,97	494,27
(1 0 4)	0,400	3,69	583,54	1 179,31
(1 1 0)	0,404	2,51	398,48	803,06
(1 1 3)	0,412	2,20	147,41	294,86
(2 0 -4)	0,431	1,84	230,14	452,33
(1 1 6)	0,443	1,69	284,01	551,23
(2 1 4)	0,471	1,48	174,21	328,20
(3 0 0)	0,477	1,45	163,27	305,54
(1 0 10)	0,514	1,31	69,24	124,37

4.2.2 Análise molecular (FTIR)

A Figura 20 mostra o espectro de infravermelho na região do médio para a amostra MF-Se. O gráfico mostra as bandas das ligações de vibrações de flexão da hematita/hemateno (Fe-O), entre 450-600 cm⁻¹, e as bandas relativas às vibrações de ligações do citrato, o qual se transformou em sólido devido à secagem em banho de areia, visto que era íon na solução. Por conta disso, não foi possível a separação do material esfoliado do citrato de sódio e ambos foram analisados no FTIR.

Observa-se a banda na região de 3600cm⁻¹ a aproximadamente 3700 cm⁻¹, comum em materiais com o grupo O-H livre na composição, algo que pode ser relacionado à caulinita da amostra. A banda em aproximadamente 1030cm⁻¹ pode ser relacionada às ligações de Si-O presentes na fase de quartzo que é um material acessório no minério de ferro.

Em relação às bandas relacionadas ao citrato: em 900 cm⁻¹, tem-se as vibrações C-H fora do plano coordenado com a superfície do material de ferro obtido; 1300 cm⁻¹ é a banda que corresponde ao estiramento C-O; 1400 cm⁻¹ está relacionada à vibração simétrica do grupo

carboxilato (COO^-), comum em sais de ácidos carboxílicos, como o citrato que é proveniente de ácido cítrico; 1720 cm^{-1} que é da banda associada ao estiramento $\text{C}=\text{O}$; $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ que é uma banda comum da região de estiramento $\text{O}-\text{H}$, indicando a presença de grupos hidroxila do citrato relacionadas às pontes de hidrogênio de sua estrutura (Bruce *et al* 2006).

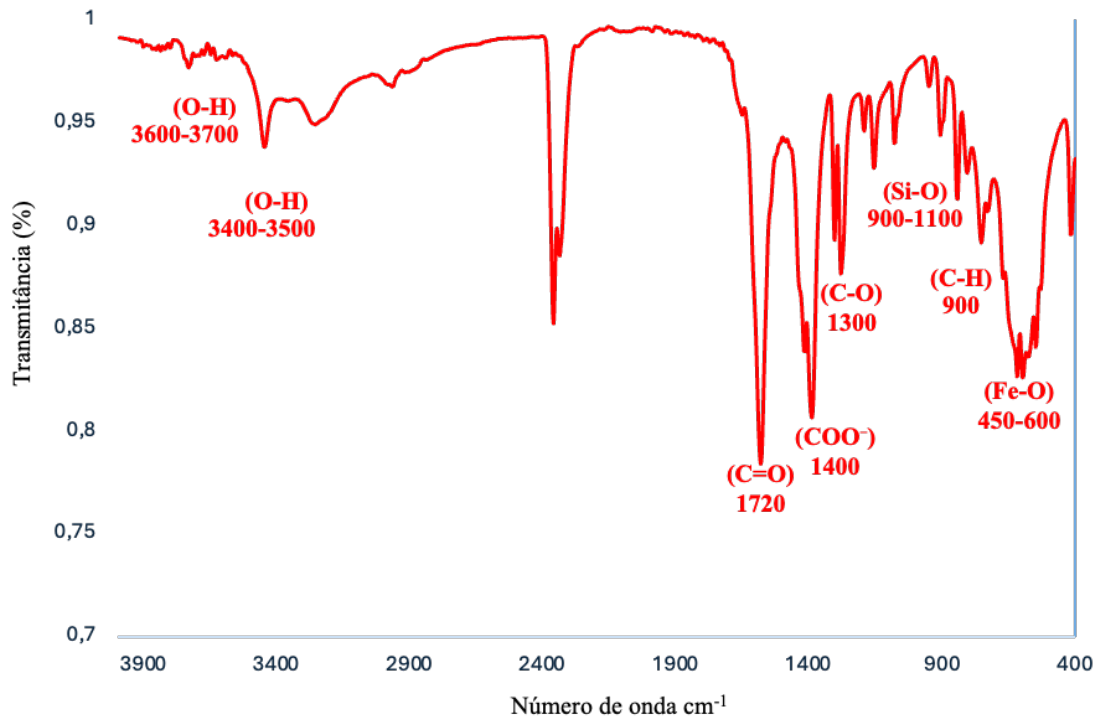


Figura 20- Espectro de Infravermelho da amostra MF-Se.

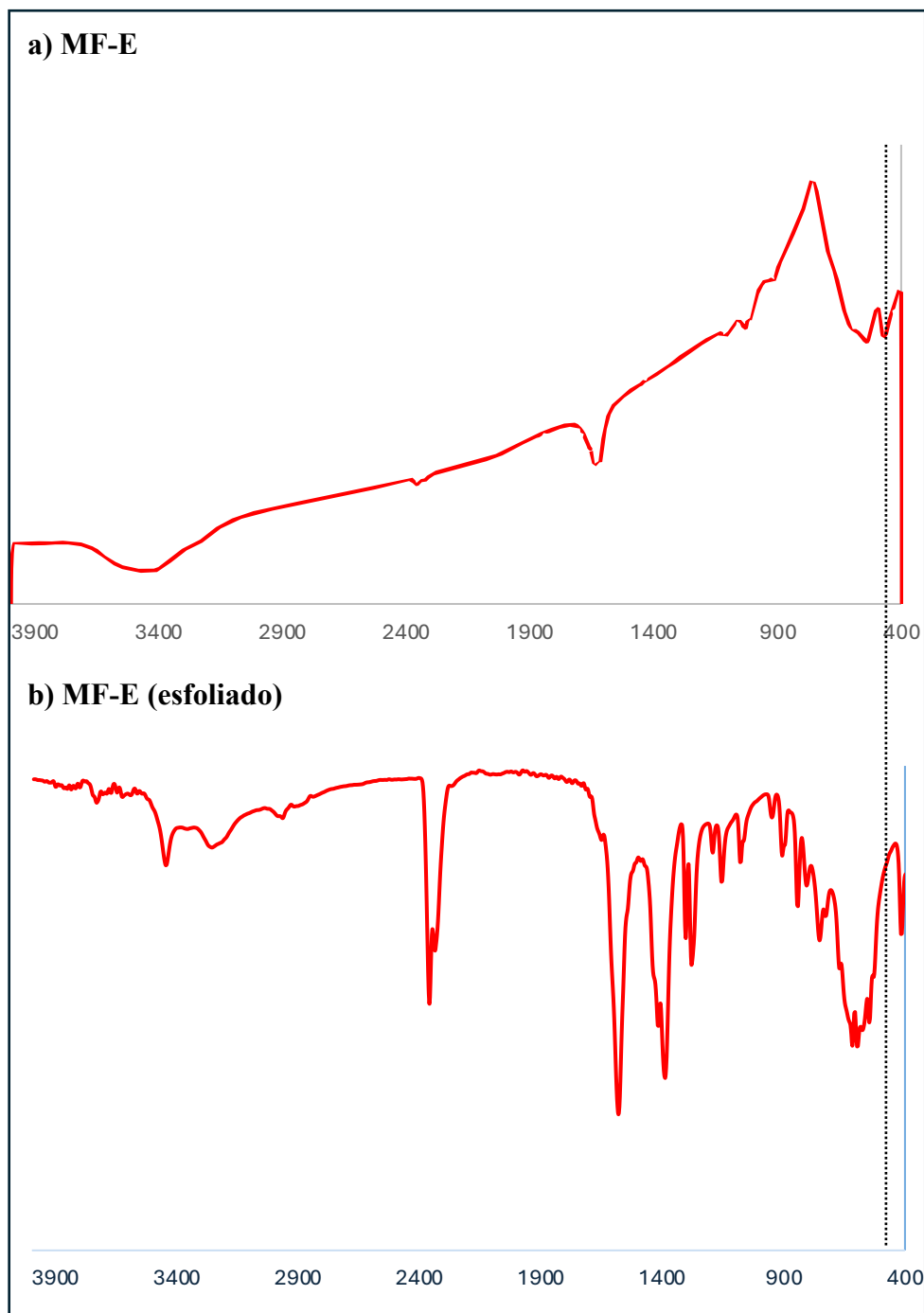


Figura 21- Comparação entre os espectros das amostras MF-E e MF-Se.

A Figura 21 compara os espectros das amostras antes e após a esfoliação. Constatou-se que ocorreu modificação na banda de vibração de estiramento das ligações de Fe-O (400cm^{-1} a 600cm^{-1}). Enquanto na amostra especularítica (MF-E) houve bandas mais próximas ao comprimento de 450cm^{-1} , na amostra MF-Se ocorreu um deslocamento, iniciando-se os picos em aproximadamente 500cm^{-1} . Essas alterações no deslocamento e na forma do pico, de acordo com Motlagh (2023), podem indicar a formação do hemateno e uma desorganização estrutural, uma vez que a variação de cristalinidade pode causar as diferenças na localização das bandas,

como demonstra resultados de (Yariv *et al* 1997). Essa diferença de posição também pode ser afetada pelo tamanho de partícula, pois quanto menor for o tamanho, mais deslocada será a banda. Ademais, menor cristalinidade também torna a superfície do material quimicamente mais ativa (Yariv *et al* 1997), o que também pode ser um indício da formação do hemateno.

4.2.3 Morfologia da amostra (MEV e MET)

A Figura 22 apresenta a morfologia da amostra MF-Se e a área utilizada para análise química pontual do material esfoliado, obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). As imagens permitem observar a esfoliação da especularita (destaque na Figura 22a), incluindo o desprendimento parcial de lamelas em processo de dobramento (Figura 22b), que pode estar diretamente associada à formação de nanofolhas como observado em imagens morfológicas de (Motlagh *et al* 2023). Ademais, nota-se pequenas folhas translúcidas, hipótese de menor densidade de elétrons, característica das nanofolhas.

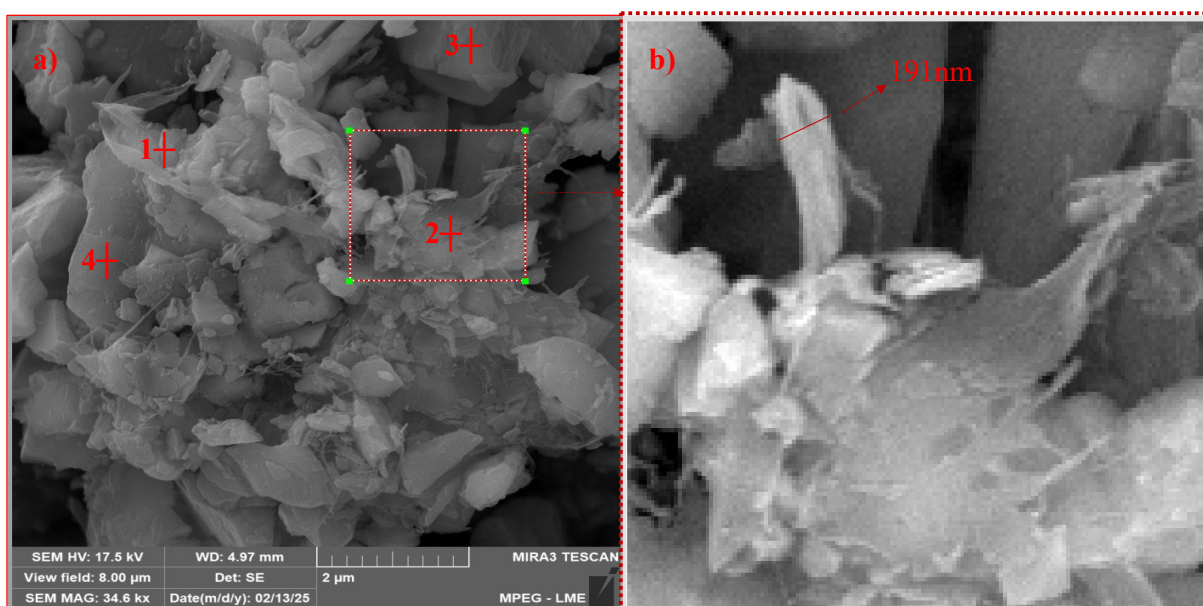


Figura 22-Morfologia da amostra MF-E (esfoliado). a) localização dos pontos de EDS. b) destaque demonstrando a formação de folhas com 191nm no eixo vertical.

A Tabela 4 apresenta a composição química obtida em quatro pontos específicos da amostra MF-E (esfoliado) (Figura 22a). Os resultados revelam uma predominância de ferro (Fe) em todos os pontos analisados, com teores variando de 54,95% a 67,07%, corroborando a formação de hemateno. O Ponto 3, com 67,07% de Fe e 29,97% de O, aproxima-se da composição teórica da hematita (Fe: ~69,94%; O: ~30,06%), sugerindo uma região menos afetada por esfoliação ou impurezas. Especificamente, o Ponto 4 (Fe: 54,95%; O: 43,99%) exibe o maior teor de oxigênio e o menor de ferro, possivelmente refletindo uma região mais

esfoliada, onde defeitos estruturais ou oxidação superficial elevam a proporção de oxigênio. A análise do ponto 2, próximo à região de dobramento de uma folha nanométrica (Figura 22), reforça a identificação de hemateno, cuja estrutura bidimensional é consistente com a morfologia observada nas imagens de MEV.

Além do ferro e oxigênio, foram detectados alumínio (0,65–2,02%) e silício (0,41–2,0%) em todos os pontos, indicando a presença de impurezas associadas à caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) e, em menor proporção, ao quartzo (SiO_2). A razão Al/Si, próxima de ~1 em todos os pontos (0,96–1,59), é consistente com a composição da caulinita, sugerindo que este mineral argiloso é a principal fase secundária. A variação composicional entre os pontos, aliada às imagens de MEV, indica uma amostra heterogênea composta por hematita volumétrica (também chamada original ou de partida) e camadas esfoliadas de hemateno.

Dois hipóteses podem explicar o aumento relativo de oxigênio nessas regiões: (I) a incorporação de grupos hidroxila (OH) durante o processo de esfoliação, decorrente da reatividade superficial do hemateno bidimensional em ambientes oxidantes; ou (II) a formação de defeitos cristalográficos nas nanofolhas, que facilitam a adsorção de oxigênio ou água. Essas características são contudentes com o comportamento de materiais bidimensionais, nos quais a elevada razão área superficial/volume amplifica efeitos de superfície.

Tabela 4- Análise de EDS da amostra MF-F.

Elemento Químico	Ponto 1 (%)	Ponto 2 (%)	Ponto 3 (%)	Ponto 4 (%)
Fe	59,37	58,31	67,07	54,95
O	38,59	37,67	29,97	43,99
Al	1,18	2,02	1,49	0,65
Si	0,86	2,00	1,47	0,41
Total	100	100	100	100

A Figura 23a exibe a morfologia da amostra MF-E (esfoliado), destacando as folhas nanométricas e o relevo superficial característico de partículas facetadas, típicas da hematita em sua forma original. Sobre essas partículas, observam-se estruturas delgadas, planas e com bordas irregulares, consistentes com a formação de nanofolhas. O contraste mais claro dessas folhas em relação ao substrato, conforme ilustrado na Figura 23b, sugere um comportamento parcialmente translúcido sob o feixe eletrônico, corroborando a hipótese de se tratar de um material com espessura reduzida, característica de nanofolhas de hemateno. As dimensões observadas na imagem (80nm na direção vertical e 140nm na horizontal) indicam que a espessura, correspondente ao eixo z, é substancialmente menor, alinhando-se à definição de

nanomaterial, que requer pelo menos uma dimensão inferior a 100nm.

Por sua vez, a Figura 23c revela uma nanofolha translúcida disposta sobre uma partícula maior, exibindo leve curvatura, o que evidencia sua flexibilidade e reforça sua natureza bidimensional. A irregularidade nas bordas das nanofolhas é compatível com os processos de esfoliação química empregados nesta pesquisa, sugerindo que tais características morfológicas resultam diretamente do método utilizado.

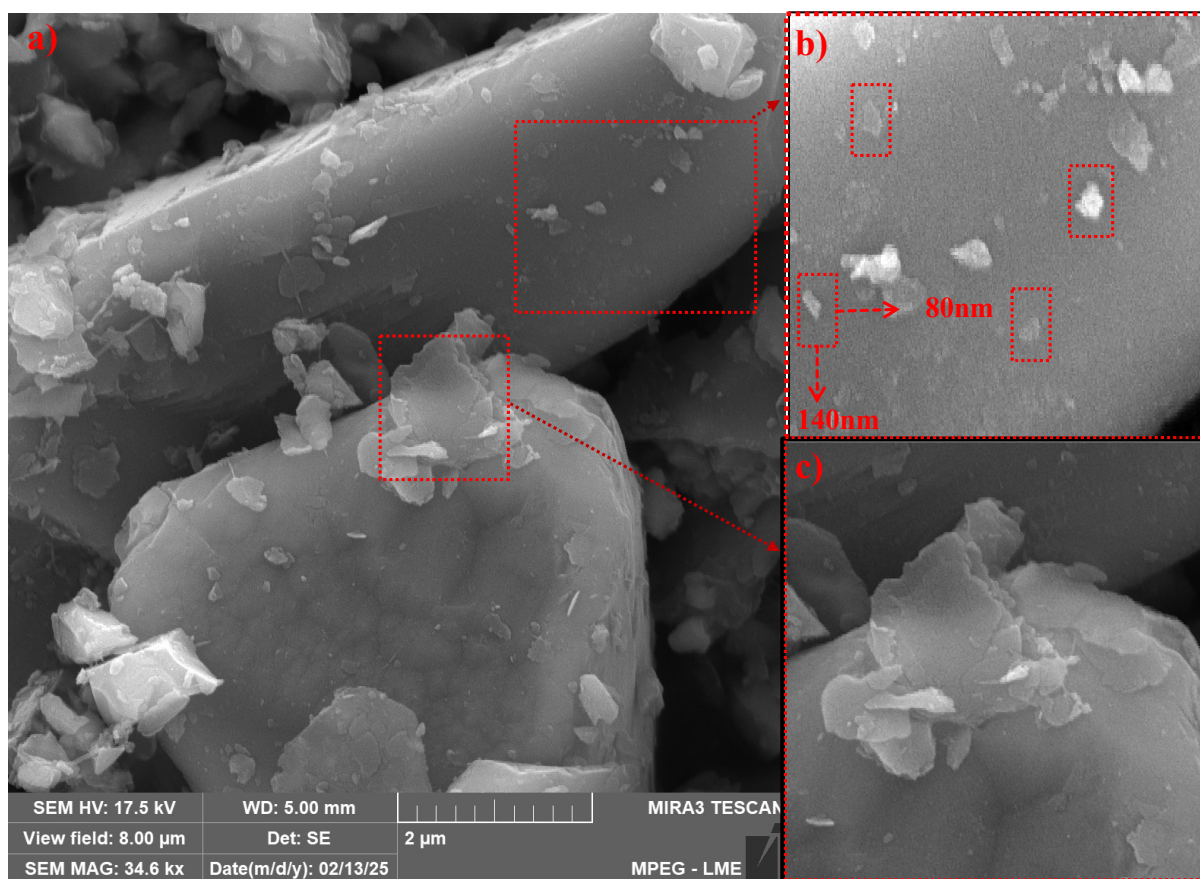


Figura 23- Análise da amostra MF-E (esfoliado) por MEV. a) relevo da morfologia mostrando folhas translúcidas e grãos sólidos. b) Destaque para nanofolhas translúcidas e brilhantes. c) Zoom de folhas translúcidas sobre grãos densos de hematita.

A Figura 24 representa o resultado da análise de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da amostra MF-E (esfoliado). Observam-se domínios translúcidos e sobrepostos, com contornos irregulares e variação de contraste, característicos de folhas ultrafinas parcialmente esfoliadas. Essa morfologia é típica de materiais bidimensionais derivados de óxidos de ferro, sugerindo uma esfoliação líquida bem-sucedida - ainda que parcial - da hematita volumétrica original. As regiões de baixo contraste (tons de cinza mais claros) indicam áreas de reduzida densidade eletrônica, compatíveis com folhas de hemateno individualizadas ou fracamente

empilhadas. As bordas difusas e a sobreposição das camadas reforçam a presença de folhas com pouca espessura, confirmando a obtenção de estruturas lamelares 2D.

Notam-se, entretanto, domínios mais densos e com forte contraste eletrônico distribuídos ao longo da imagem, apresentando morfologia granular irregular, distinta das regiões lamelares anteriormente descritas. Tais estruturas são atribuídas, possivelmente, à recristalização de citrato de sódio residual proveniente do meio reacional, uma vez que o sobrenadante não foi submetido a processo de filtragem antes da secagem térmica em banho de areia. A deposição de cristais orgânicos durante a evaporação do solvente resultou na formação de aglomerados amorfos ou semicristalinos, frequentemente observados como artefatos em preparações contendo agentes estabilizantes.

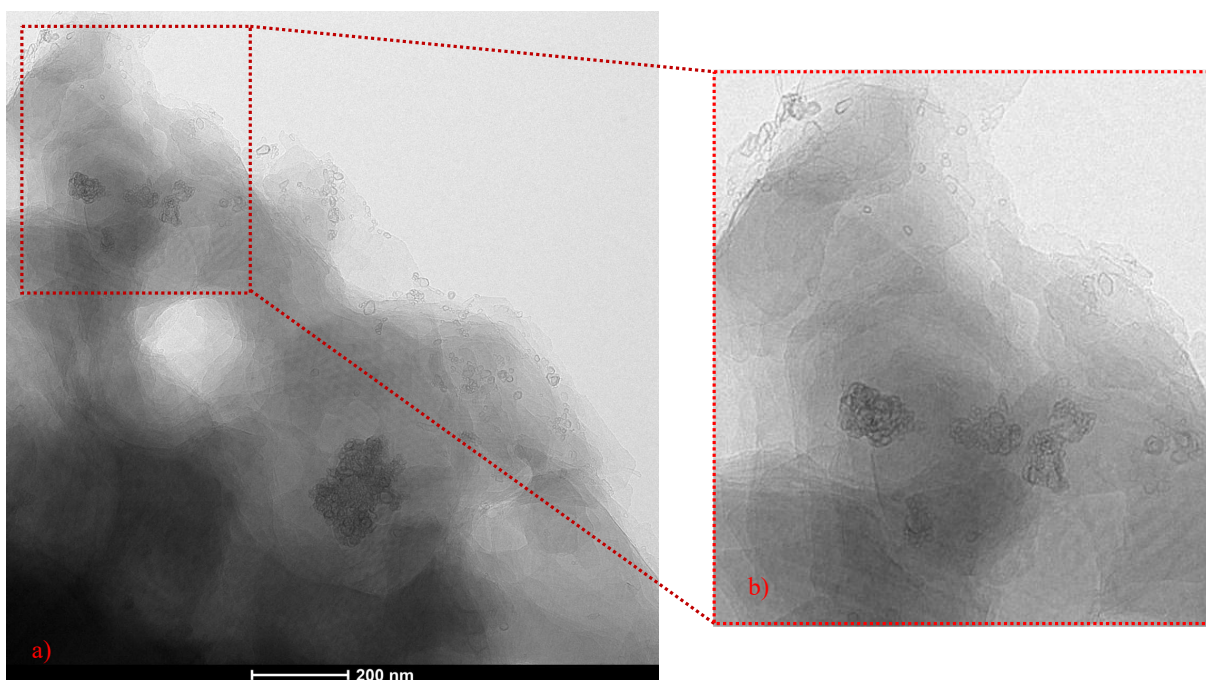


Figura 24- Imagens obtidas por MET da amostra MF-E (esfoliado). a) contraste entre folhas finas e translúcidas com áreas mais escuras. b) zoom da área que demonstra as bordas irregulares das folhas de hemateno e aglomerados que podem sugerir a presença de citrato.

Apesar da interferência morfológica associada à presença do citrato, a imagem preserva características inequívocas de estruturas lamelares esfoliadas, compatíveis com a formação de hemateno. A presença de domínios planos, translúcidos e com empilhamento desordenado está em consonância com relatos prévios na literatura sobre derivados 2D de hematita (Motlagh 2023), corroborando a eficiência do método de esfoliação aplicado.

5 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que:

- Foi possível obter hemateno a partir do minério especularítico de Caetit -BA usando a metodologia modificada de Motlagh (2023);

- Determinou-se características morfológicas (nano e microescala por MEV e MET) para diferenciar o material de partida (hematita) do hemateno (folhas);

- Estabeleceu-se características do grupo funcional FeO, por FTIR, para diferenciar o material de partida (hematita) do hemateno (folhas);

- Determinou-se e estabeleceu-se características microestruturais de tamanho de cristalitos e microdeforma o, por DRX-Rietveld, para monitorar o processo de esfolia o líquida.

Sugere-se para trabalhos futuros :

- separar o nanomaterial de sua matriz volumétrica, o que pode viabilizar o estudo dos comportamentos magnético, térmico, elétrico e fotocatalítico do hemateno e o impacto dele em aplica es avançadas de engenharia, buscando aumentar a quantidade obtida, aumentando o rendimento da rota de produ o;
- implementar maior variáveis de moagem para entender a influência do comportamento das partículas na obten o do hemateno;
- sintetizar hemateno a partir de outras variedades de hematita para se comparar os resultados obtidos com cada tipo do mineral;
- testar diferentes tempos de sonica o para se comparar os resultados obtidos em tempos diferentes de síntese.

REFERÊNCIAS

- Agência Nacional de Mineração.2023a. *Sumário mineral:ferro*. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2023-/ferro-2023-ano-base-2022.pdf>. Acesso em: 27 jan. 2024.
- Agência Nacional de Mineração.2023b. *Sumário mineral:ferro*. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/assuntos/economia-mineral/publicacoes/sumario-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2016>. Acesso em: 27 jan. 2024.
- Alexandrino J. S. 2023. *Correlação entre estado de dispersão, propriedades eletrocinéticas e flotabilidade de hematita*. PhD Theses, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 126p.
- Anuário Mineral Brasileiro.2022. *Principais substâncias metálicas 2022*. Brasília, DF.
- Agarwal P. & Bora D. K. 2022. Fast sonochemical exfoliation of hematene type sheets and flakes from hematite nanoarchitectures shows enhanced photocurrent density. *Journal of Materials Research*, **37**: 3428-3444.
- Balan A. P. *et al.* 2018. Exfoliation of a non-van der Waals material from iron ore hematite. *Nature Nanotechnology*, **13**: 602-609.
- Barciela P. *et al.* 2023. Macroalgae as biofactories of metal nanoparticles; biosynthesis and food applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, **311**:1-24.
- Bastos A.R. & Afonso J.C. 2015. Separação Sólido-Líquido: Centrifugas e Papéis de Filtro. *Química Nova*, **38**(5):749-756.
- Batley G.E. & Apte S.C. 2005. *Encyclopedia of Analytical Science*. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/dialysis-membrane>. Acesso em: 22 de Agosto de 2025.
- Bruce, P.Y. *et al.* 2006. *Química Orgânica*. 4ªed. [S.l., s.n.], 704p.
- Caxito F. & Dias T. G. *Ferro. Recursos Minerais de Minas Gerais- RMMG*. Disponível em: <http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/ferro/>. Acesso em: 20 fev. 2024.
- Chahal S., Lauzlarich S. M, kumar P. 2021. Microwave synthesis of hematene and other two-dimensional oxides. *ACS Materials Lett*, **3** (5): 631–640.
- Chen G. *et al.* 2021. Discovering giant magnetoelasticity in soft matter for electronic textiles. *Matter*. **4**: 3725–3740.
- Chen G. *et al.* 2022. Electronic textiles for wearable point-of-care systems. *Chemical Reviews*, **122** (3): p. 3259–3291.
- Cheng L.*et al.* 2020. 2D Nanomaterials for cancer theranostic applications. *Advanced Mater*, **32** (13): 1-23.
- Díaz S., Forero,A.,Restrepo O. J. 2010. Hematita especular como pigmento natural en pinturas industriales. *Prospect*, **8** (1): 71-76.
- Dzibelova' J. *et al.* 2023. Hematene: A sustainable 2D conductive platform for visible-light-

- driven photocatalytic ammonia decomposition. *Applied Materials Today*, **34** (101881): 1-9.
- Fontes A. V. *et al.* 2013. Caracterização tecnológica de um minério de ferro especularítico. *In: Seminário de Redução de Minério de Ferro em Matérias-Primas*, Belo Horizonte. Anais [43].p. 1051-1061.
- Geim A. K. 2009. Graphene: Status and Prospects. *Science*, **324**:1530-1534.
- Geim A. K. & Grigorieva, I. V. 2013. Van der Waals heterostructures. *Nature*, **499**:419-425, 2013.
- Guisbiers G., Mejía-rosales S., Leonard D.F. 2012. Nanomaterial properties: size and shape dependencies. *Journal of Nanomater*, **1**: 1–2.
- Guo Z. *et al.* 2019. Emerging two-dimensional nanomaterials for cancer therapy. *ChemPhysChem*. **20**:2417–2433.
- Hughes Z. E. & Walsh T. R. 2015. Computational chemistry for graphene-based energy applications: progress and challenges. *Nanoscale*, **7** (6): 6883-6908.
- Ju. E. *et al.* 2016. Copper(II)–graphitic carbon nitride triggered synergy: Improved ROS generation and reduced glutathione levels for enhanced photodynamic therapy. *Angewandte Chemie International Edition*, **128**: 11639–11643.
- Khalil N.M., Wahsh M.M.S., Saad E.E. 2015. Hydrothermal extraction of α -Fe₂O₃ nanocrystallite from hematite ore. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**: 1214-1218.
- Koçak A. & Karasu B. 2018. General evaluations of nanoparticles. *El-Cezerî Journal of Science and Engineering*, **5**:191–236.
- Kong N. *et al.* 2021. Arsenene-mediated multiple independently targeted reactive oxygen species burst for cancer therapy. *Nature Communications*, **12**: 1-18.
- Lanfranchi R. A. 2019. *Aplicação do Sensoriamento Remoto e Espectroscopia de Reflectância para a Exploração de Minério de Ferro no Setor Intracontinental do Orógeno Araçuaí-oeste Congo*. Master of Science Dissertation. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 90p.
- Liao L., Peng, H., Liu Z. 2014. Chemistry makes graphene beyond grapheme. *Journal of the American Chemical Society*, **136** (35): 12194–12200.
- Liu B. & Zhou K. 2019. Recent progress on graphene-analogous 2D nanomaterials: Properties, modeling and applications. *Progress in Materials Science*, **100**:99–169.
- Liu C. *et al.* 2021. Pnictogens in medicinal chemistry: Evolution from erstwhile drugs to emerging layered photonic nanomedicine. *Chemical Society Review*, **50**:2260–2279.
- Luz R.B. & Crowley J.K. 2012. Morphological and chemical evidence of stromatolitic deposits in the 2.75 Ga Carajás banded iron formation, Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*. **355**:60-72.
- Massi L. *et al.* 2008. Fundamentos da técnica e aplicação da flotação como técnica de separação de misturas. Conceito Científico em Destaque. *Química Nova na Escola*. Disponível em: <https://cabecadepapel.com/sites/colecaoaiq2011/QNEsc28/05-CCD-7106.pdf>. Acesso em: 22 de agosto de 2025.

- Mao S. *et al.* 2017. Two-dimensional nanomaterial-based field-effect transistors for chemical and biological sensing. *Chemical Society Review*, **46**:6872–6904.
- Motlagh P. Y., Khataee A., Hassani A., Orooji Y. 2023. Facile and environmentally friendly synthesis of highly eficiente two-dimensional hematene nanosheets for photocatalytic applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **126**:465–479.
- Mourão J. M. Minério de erro para a indústria brasileira de gusa. *In: III Painel sobre a Indústria do Gusa, do 39º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas & 10º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro, Ouro Preto. Anais [39].p. 92-108.*
- Munaro *et al.* 2017. Avaliação de diferentes rotas de esfoliação líquida para obtenção de nanolamelas de Nitreto de Boro Hexagonal. *Química Nova*, **40** (9):1018-1024.
- Nascimento M.V.B. 2022. *Soluções sólidas α -ag₂-xcuxwo₄ ($0 \leq x \leq 0,1$) obtidas por síntese hidrotermal: uma abordagem acerca das propriedades estruturais, morfológicas e fotocatalíticas.* Master of Science Dissertation. Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 148p.
- Ouyang J. *et al.* 2021. Black phosphorus in biological applications: Evolutionary journey from monoelemental materials to composite materials. *Accounts of Materials Research*. **2** (7):489–500.
- Ouyang J. *et al.* 2020. In situ sprayed NIR-responsive, analgesic black phosphorus-based gel for diabetic ulcer treatment. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **117** (46): 28667–28677.
- Padilha A. C. M. *et al.* 2019. Theoretical and experimental investigation of 2d hematite. *The Journal of Physical Chemistry*, **123**: 16359-16365.
- Paschoalino M. P., Marcone G. P. S., Jardim, W. F. 2010. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, **33**(2): 421-430.
- Prabha S. *et al.* 2016. Effect of size on biological properties of nanoparticles employed in gene delivery. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, **44**: 83–9.
- Roberts A. P. *et al.* 2021. Magnetic domain state and anisotropy in hematite (α -Fe₂O₃) from first-order reversal curve diagrams. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **126**: 1-26.
- Rosiére C. A. *et al.* 2001. Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite. *Journal of Structural Geology*, **23**: 1429-1440.
- Shi D., Guo Z., Bedford N. 2014. *Nanomaterials and Devices*. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=OER0AAwAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 14 fev. 2025.
- Souza K.C. 2011. *Síntese e caracterização de nanopartículas e nanocompósitos magnéticos para aplicação biomédica.* PhD Theses, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 232p.
- Silva G. R. *et al.* 2013. Correlação entre tipos texturais, morfologia de partículas, potencial zeta e flotabilidade da hematita. *In: 25º Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & 8º Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, Goiânia, p. 79-86.*
Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rem/a/Xykn5kqSVpnWHGNYgxf5v9x/?format=html&lang=pt>. Acesso em: 05 de setembro de 2025.

Tadic M. *et al.* 2019. Hydrothermal synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticle forms: Synthesis conditions, structure, particle shape analysis, cytotoxicity and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **792**: 599-609.

Tadic M. *et al.* 2019. Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by sol-gel synthesis method: The influence of particle size and particle size distribution. *Journal of Electrical Engineering*, **70**: 71-76.

Tan C. *et al.* 2017. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical Reviews*, **117**: 6225–6331.

Tantis L. *et al.* 2023. Non-van der waals 2d materials for electrochemical energy storage. *Advanced Function Materials*, 23(19): e-2209360.

Tao W. *et al.* 2019. Emerging two-dimensional monoelemental materials (Xenes) for biomedical applications. *Chemical Society. Reviews*, **48**: 891–2912.

Terra Brasilis: hematita especularita. 2024. *Hematita especularita*. Disponível em: <https://terrabrasilisdidaticos.com.br/produto/hematita-especularita-8/>. Acesso em: 14 fev. 2025.

Telkhozhayeva M. *et al.* 2021. Higher ultrasonic frequency liquid phase exfoliation leads to larger and monolayer to few-layer flakes of 2d layered materials. *Langmuir*, **37** (15): 4411-4744.

Tiwari S. K. *et al.* 2018. Evolution of graphene oxide and graphene: from imagination to industrialization. *Chem. Nano. Mat.* **4** (7): 598-620.

Tiwari S. K. *et al.* 2020. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **5**: 10-29.

Tiwari S. K. *et al.* 2016. Magical allotropes of carbon: prospects and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **41**(4).

Tolod K. R. *et al.* 2019. Visible light-driven catalysts for water oxidation: towards solar fuel biorefineries. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **178**: 65-84.

Vilela R. A. *et al.* 2004. Petrografia do minério hematita compacta da mina de Tamanduá (Quadrilátero Ferrífero, MG). *Revista Escola de Minas*, **57** (3): 157-164.

Yang S. *et al.* 2011. Coletores de flotação de nanopartículas: mecanismos por trás de uma nova tecnologia. *Sociedade Química Americana*. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/la2016534?utm_source=chatgpt.com. Acesso em 22 de agosto de 2025.

Yang Y. *et al.* 2015. Bottom-up fabrication of graphene on silicon/silica substrate via a facile soft-hard template approach. *Scientific Reports*, **5**:1-7.

Yariv SH. & Mendelovici E. 1997. The Efectct of degree of crystallinity on the Infrared Spectrum of Hematite. *Applied Spectroscopy*, **33**: 410-411.

Zhang B. 2018. *Physical Fundamentals of Nanomaterials*. Disponível em: <https://shop.elsevier.com/books/physical-fundamentals-of-nanomaterials/zhang/978-0-12-410417-4>. Acesso em: 14 jan. 2025.

Zhang H. 2015. Ultrathin two-dimensional nanomaterials *ACS Nano*. **9**: 9451–9469.

Zhao X. *et al.* 2021. Soft fibers with magnetoelasticity for wearable electronics. *Nature Communication*, **12**: 6755.

Zhou Y. *et al.* 2021. Giant magnetoelastic effect in soft systems for bioelectronics. *Nature Material*, **20**: 1670–1676.

Zhu D. *et al.* 2022. Structural and morphological features of specular hematite and its metallurgical properties. *Minerals Engineering*, **542**:1-6.

Zhu X. *et al.* 2018. Intracellular mechanistic understanding of 2D MoS₂ nanosheets for antiapoptosis-enhanced synergistic cancer therapy. *ACS Nano*. **12** (3):2922– 2938.