

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

BRAYAN MEDINA

**SÍNTESE MECANOQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS
MAGNÉTICOS DE FERRO E COBALTO RECOBERTOS COM SÍLICA:
ESTRUTURA TIPO *CORESHELL***

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2017

BRAYAN MEDINA

**SÍNTESE MECANOQUÍMICA E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDOS
MAGNÉTICOS DE FERRO E COBALTO RECOBERTOS COM SÍLICA:
ESTRUTURA TIPO *CORESHELL***

Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso II
apresentado ao curso Superior de Licenciatura
em Química, da Universidade Tecnológica
Federal do Paraná, Campus Apucarana, como
requisito parcial para aprovação na disciplina
de TCC II.

Orientador: Prof. Dr. Alesandro Bail

APUCARANA

2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Alesandro Bail
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana
Orientador

Prof. Dr. Johny Paulo Monteiro
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana
Membro

Profa. Dr. Fabricio Maesta Bezerra
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana
Membro

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente Deus, pois em meio a tantas situações, me proporcionou forças para que mais esta etapa seja cumprida.

Á todo carinho, apoio, amor e confiança de minha família. Pai por todos os conselhos e ajuda que me proporcionou durante este caminho. Mãe por tudo o que fez e faz para que eu fosse capaz de possuir um ensino de qualidade, pois sei de todo o seu esforço para que eu chegasse onde estou e de tudo que abriu mão para que isso ocorresse, você é uma guerreira!. Tia Eliete por toda ajuda que proporciona em minha vida e principalmente incentivo para os meus estudos, você sempre foi mais do que uma tia para mim, você é e sempre vai ser uma segunda mãe.

Agradeço a Maria Gabriela Verdério Fressatti, por toda paciência e compreensão durante toda a graduação. Agradeço pela ajuda não só pelo desenvolvimento deste trabalho, mas como em minha vida pessoal, pois com você sei que os sonhos são possíveis de serem realizados. Eu agradeço todos os dias por Deus ter colocado você em minha vida, te amo.

Em especial venho por meio deste agradecer ao Prof. Me. Rafael Block Samulewski por toda paciência, dedicação e amizade como orientador deste trabalho, uma vez que suas orientações não se limitavam somente á instituição de ensino mas também em minha vida pessoal. Muito obrigado !

Agradeço ao professor Alesandro Bail, por aceitar me orientar na reta final deste trabalho. Pela ajuda e dedicação para que tudo se acertasse no final.

A todos meus colegas de classe, em especial os grandes amigos, Orivaldo (Mima), Gustavo Henrique Lourenço, Rodrigo Massanobu, Ariel Colaço. Agradeço por serem aqueles em que pude ter o enorme prazer de dividir momentos mais do que inexplicáveis nestes quatro anos de graduação.

Aos meus queridos professores, agradeço pela disponibilidade sempre concedida, pela determinação em ensinar-nos nas mais diversas e incríveis metodologias, a grande maioria é um exemplo.

RESUMO

MEDINA, Brayan. Síntese mecanoquímica e caracterização de óxidos magnéticos de ferro e cobalto recobertos com sílica: estrutura tipo *coreshell*. 2017. p.35. Projeto de Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

RESUMO:

Atualmente a ciência tem sido revolucionada pela nanotecnologia, principalmente por estas partículas exibirem propriedades diferenciadas, como a elevada área superficial. Dentre as nanoestruturas, as nanopartículas recebem grande atenção por possuírem características ópticas, eletrônicas ou magnéticas bastante particulares. Óxidos metálicos de ferro e cobalto podem ser sintetizados na forma de nanopartículas por apresentarem uma vasta área de aplicações devido às suas propriedades, como o magnetismo. As nanopartículas magnéticas (MNPs) de magnetita (Fe_3O_4) e tetróxido de cobalto (Co_3O_4) são conhecidas por possuírem esta capacidade magnética, assim o objetivo deste trabalho foi sintetizar nanopartículas através de uma nova metodologia e recobri-las com sílica mesoporosa formando uma estrutura do tipo *coreshell*. Para a escolha do recobrimento foi levado em consideração a ampla possibilidade de aplicação que este tipo de estrutura fornece para as MNPS, tais como a capacidade de funcionalização e proteção para o núcleo magnético. O produto formado foi caracterizado pelas técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e por espalhamento de luz dinâmico (DLS). Um dos indícios mais básicos para determinar a síntese é a obtenção de um pó de cor escura com propriedades magnéticas, o que foi obtido nas duas sínteses realizadas. A caracterização referente ao recobrimento com sílica indicou que os dois materiais foram recobertos com sucesso, porém os espectros de FTIR e os difratogramas de raios X não coincidem com a literatura para ambos os óxidos. Para as análises de DLS houve a presença de partículas em escala nanométrica variando o tamanho de 28 a 122 nm, mas as partículas não recobertas possuem um alto teor de agregação, sendo necessário um maior estudo sobre os meios de dispersão destas MNPs. Desta maneira mais estudos devem ser feitos para caracterizar os materiais originados por esta nova síntese, pois as análises não confirmam a formação da estrutura cristalina pura dos óxidos desejados.

Palavras-chave: *Coreshell*, Tetróxido de tricobalto, Magnetita.

ABSTRACT

MEDINA, Brayan. Mechano-chemical synthesis and characterization of magnetic iron oxides and cobalt covered with silica: structure coreshell type. 2017. p.35. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2017.

Currently, most of the real estate exports, such as the area of high surface area. Among nanostructures, nanoparticles receive great attention because they have optical, electronic or magnetic characteristics that are quite particular. Metal oxides of iron and cobalt can be synthesized in the form of nanoparticles by themselves in a wide range of applications due to their properties, such as magnetism. Magnetic nanoparticles (MNPs) of magnetite (Fe_3O_4) and cobalt (Co_3O_4) tetroxide are known to have this magnetic capacity, as well as the objective of this work to synthesize nanoparticles through a new methodology and to cover them with mesoporous silica forming a structure of coreshell type. In order to choose the coating, the wide possibility of application that this type of structure was given to the MNPS, such as functionalization and protection capacity for the magnetic core, was taken into account. The product formed was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and dynamic light scattering (DLS). One of the most basic indications to determine the synthesis is the obtaining of a powder of dark color with magnetic properties, which was obtained in the two realized syntheses. One of the most basic indications to determine the synthesis is the obtaining of a powder of dark color with magnetic properties, which was obtained in the two realized syntheses. The characterization of the silica coating indicated that the two materials were successfully coated, but the FTIR spectra and the X-ray diffractograms did not coincide with the literature for both oxides. For the analysis of DLS, the presence of particles on nanometric scale varying from 28 to 122 nm, but the noncoated particles have a high content of aggregation, being necessary a greater study on the means of dispersion of these MNPs. In this way further studies should be done to characterize the materials originated by this new synthesis, since the analyzes do not confirm the formation of the pure crystalline structure of the desired oxides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de magnetita. a) Modelo de poliedro com as camadas de octaedros e octaedros-tetraedros alternando-se. b) Modelo de bolas de bastões com células unitárias pontilhada. c) Modelo de bolas e bastões para octaedros e tetraedros	9
Figura 2: Estruturas mais comuns do óxido de cobalto: a) espinélio para o Co_3O_4 e b) cúbica para o CoO	11
Figura 3: Diferentes tipos de sistema <i>coreshell</i> : (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada; (d) múltiplas camadas concêntricas; (e) pequeno e móvel núcleo envolvido por <i>coreshell</i> parcialmente vazia	13
Figura 4: Esquema de uma estrutura <i>coreshell</i>	13
Figura 5: Proposta de ligação entre MNPs <i>coreshell</i> $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e íons de $[\text{AuCl}_4]$	15
Figura 6: Esquema da preparação de MNPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$	16
Figura 7: Esquema da síntese e revestimento de MNPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	18
Figura 8: Foto retirada durante o processo de agitação mecânica realizado para o recobrimento das MNPs de Fe_3O_4	21
Figura 9: Foto do sólido resultante da maceração entre Cloreto férrico e borohidreto de sódio.....	24
Figura 10: Foto retirada das nanopartículas de Co_3O_4 frente a um campo magnético de neodímio.....	24
Figura 11: Foto retirada durante o teste de magneticidade: a) MNPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, b) MNPs de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	25
Figura 12: Espectro de FT-IR de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$	26

Figura 13: Espectro de FT-IR dos óxidos de cobalto com e sem sílica.....	27
Figura 14: DRX da magnetita desde a proporção 1:2 à 1:10.	28
Figura 15: DRX do Co_3O_4 na proporção de 1:7 sem tratamento térmico.	29
Figura 16: DRX do Co_3O_4 na proporção de 1:7 com tratamento térmico á 120 °C ..	30
Figura 17: DRX do Co_3O_4 na proporção de 1:7 com tratamento térmico á 500 °C ..	30
Figura 18: Histograma do número de médio de partículas pelo diâmetro médio em nanômetros realizados para amostra de Fe_3O_4 disperso em água - DLS Zetasizer.	32
Figura 19: Histograma do número de médio de partículas pelo diâmetro médio em nanômetros realizados para amostra de óxido de cobalto disperso em água - DLS Zetasizer.....	33

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	2
2 OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3 REFERENCIAL TEÓRICO	7
3.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	7
3.2 ÓXIDO DE FERRO (MAGNETITA)	8
3.3 ÓXIDO DE COBALTO.....	10
3.4 <i>CORESHELL</i>	12
3.5 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Fe ₃ O ₄	17
3.6 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Co ₃ O ₄	18
4 METODOLOGIA	20
4.1 MATERIAIS	20
4.2 PROCEDIMENTOS.....	20
4.2.1 Síntese dos óxidos magnéticos Fe ₃ O ₄ e Co ₃ O ₄	20
4.2.2 Síntese dos materiais recobertos Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ e Co ₃ O ₄ @SiO ₂	21
4.2.3 Caracterização das nanopartículas de Fe ₃ O ₄ e Co ₃ O ₄	22
4.2.3.1 FTIR de Fe ₃ O ₄ , Co ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ e Co ₃ O ₄ @SiO ₂	22
4.2.3.2 DRX de Fe ₃ O ₄ e Co ₃ O ₄	22
4.2.3.3 DLS de Fe ₃ O ₄ e Co ₃ O ₄	22
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Caracterizações por Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier.....	25
5.1.1 Nanopartículas de magnetita.	25
5.1.1 Nanopartículas de óxido de cobalto.	26
5.2 Caracterização via difração de raios X (DRX)	27
5.2.1 DRX – Nanopartículas de magnetita.	28
5.2.2 DRX – Nanopartículas de Co ₃ O ₄	28
5.4 Caracterização via espalhamento de dinâmico de luz (DLS).....	31
5.4.1 DLS – Nanopartículas de magnetita.....	31
5.4.2 DLS – Nanopartículas de óxido de cobalto.	32
6 CONCLUSÃO	33
7 PERSPECTIVAS FUTURAS	35
REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia vem revolucionando a ciência atual, uma vez que aplica-se a partículas em escala de 10^{-9} m de tamanho, ou seja, nanopartículas (NPs), sendo que estas possuem grande área superficial. Devido à sua dimensão, as NPs manifestam características eletrônicas e magnéticas, gerando grande interesse para a nanoengenharia de superfícies.

Diferentes elementos podem ser gerados em nanoescala, dentre eles elementos com capacidades magnéticas veem recebendo grande atenção devido às suas vantagens de manipulação por meio de um campo magnético externo. Por este e outros motivos as nanopartículas magnéticas (MNPs) são comumente aplicadas em áreas ambientais e biomédicas.

A magnetita (Fe_3O_4) é um óxido de ferro que vem atraindo atenção por suas propriedades magnéticas e catalíticas. É um composto de coloração escura, formado por íons de ferro em diferentes estados de oxidação, sendo eles Fe^{2+} e Fe^{3+} , dentro de uma estrutura cristalina cúbica denominada espinélio. Porém, as NPs de Fe_3O_4 são extremamente instáveis em determinadas condições, devido ao seu tamanho nanométrico e sua tendência a se oxidar na presença de ar. Por estes e outros fatores essas NPs de Fe_3O_4 necessitam ser protegidas com materiais não magnéticos para que os mesmos lhe forneçam a estabilidade desejada.

Outro óxido de capacidade magnética e de estrutura muito semelhante à magnetita, contendo também íons no estado de oxidação +II e +III, é o tetróxido de cobalto (Co_3O_4). Este destaca-se também por ser um semiconductor do tipo p com dois *bandgaps*. Essas propriedades o tornam um material interessante para diversas aplicações. Apesar das semelhanças, esse composto distingue-se da magnetita principalmente por apresentar estabilidade ao ar e ao calor, mas como não são reportados na literatura para adsorção, busca-se então este tipo de aplicação.

O revestimento de NPs mais conhecido como efeito *coreshell* possui diversas vantagens o que dependente diretamente do material escolhido para o revestimento, os quais podem ser um surfactante orgânico ou inorgânico, implementando diretamente nos tipos de aplicações dessas NPs. Além de proteger e

gerar estabilidade, o revestimento melhora a capacidade de adsorção de materiais específicos na superfície das NPs.

O revestimento com sílica das MNPs de magnetita e do óxido de cobalto fornece amplas vantagens, dentre as já mencionadas ainda há a redução da toxicidade e a dispersão em meio líquido. Além disso, em sua superfície encontram-se grupos silanóis (Si-OH) que propiciam a sua funcionalização e conseqüentemente a adsorção de materiais específicos.

Com o aumento da preocupação ambiental, os estudos para remoção de poluentes químicos da água, como metais tóxicos, vêm atraindo a atenção dos pesquisadores. O uso de MNPs para estas aplicações demonstra ser algo vantajoso pelo simples fato de ser facilmente manipulado por um campo eletromagnético externo. Assim as MNPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ vêm sendo estudadas, pois a partir da funcionalização de sua superfície, a remoção por adsorção de íons específicos da água é possível. Além disso, o reaproveitamento das MNPs após a remoção do meio de reação torna-se viável.

O objetivo do presente trabalho é estudar a síntese e caracterização de nanopartículas de óxidos metálicos de ferro e cobalto recobertas com sílica tipo *coreshell*, que posteriormente poderão ter suas superfícies funcionalizadas para a aplicação na remoção de metais pesados em efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Síntese e caracterização de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ tipo *coreshell*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 e Co_3O_4 ;
- Caracterizar das nanopartículas puras através de difração de raios X, espalhamento de dinâmico de luz e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier;
- Sintetizar nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, tipo *coreshell*;
- Caracterizar por estudos via difração de raios X e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As ciências básicas como física aplicada, química, mecânica, robótica e medicina, vêm sendo revolucionadas pelo estudo da nanotecnologia que gera diretamente um impacto em suas aplicações (LODHIA, *et. al*, 2010). Dentro desta área encontram-se as nanopartículas, partículas em nano escala (10^{-9} m), geralmente <100 nm de tamanho. Devido às suas características de tamanho reduzido e grande área superficial, essas NPs exibem propriedades eletrônicas e magnéticas diferenciadas (WAHAJUDDIN, 2012). Assim, as mesmas tornam-se candidatas interessantes para a nanoengenharia de superfícies e produção de nanoestruturas funcionais (MAHMOUDI, *et. al*, 2011)

Segundo Gubin (2009), em decorrência de algumas propriedades únicas, as nanopartículas magnéticas (MNPs) são consideradas uma importante classe dentre as NPs. As propriedades magnéticas são manifestadas a partir da conciliação de alguns fatores como a estrutura cristalina, composição atômica e o efeito do tamanho (LODHIA, *et. al*, 2010)

Segundo Li *et al* (2016), a síntese de nanopartículas de $\text{Ni}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método de combustão e subsequente o recozimento em diferentes temperaturas permitiu a obtenção de NPs com 15,5 à 50,0 nm de tamanho. Assim foi possível investigar correlações entre tamanho das partículas e propriedades magnéticas e magneto-ópticas.

A composição das MNPs podem ser originadas por diferentes elementos magnéticos como o ferro, níquel, cobalto e seus respectivos óxidos. Sendo uma de suas grandes vantagens a facilidade de manipulação por meio de um campo magnético externo (GUBIN, 2009).

Sendo assim, devido às suas propriedades magnéticas, as aplicações dessas nanopartículas tornam-se amplas nas áreas biomédica e ambiental. São empregadas, em biossensores *in vitro* para detecção de ácidos nucleicos virais (DRBOHLAVOVA, *et. al*, 2009), na engenharia de tecidos das pregas vocais, a qual utiliza a levitação de células magnéticas após o carregamento de nanopartículas (ALEXIOU, *et. al*, 2011), na remoção de metais tóxicos dos meios aquosos, como Cu (II), Pb (II) e Cd(II) (WANG, *et. al*, 2010), e também na retirada dos metais de

Zn(II) referentes aos resíduos de decapagem a partir da galvanização por imersão a quente (BAO, *et. al.*, 2016).

3.2 ÓXIDO DE FERRO (MAGNETITA)

Óxidos de ferro são compostos formados pelos elementos químicos Fe com O ou OH, cuja fórmula química e suas respectivas nomenclaturas podem ser observadas na Tabela 1. As fases mais importantes de óxidos de ferro existentes na natureza são: FeO (wustita), Fe₃O₄ (magnetita), α-Fe₂O₃ (hematita) e γ-Fe₂O₃ (Maghemita) (AMOROS; BELTRAN, 1990).

Tabela 1 – Nomenclatura dos óxidos e hidróxidos de ferro

Hidróxido ou óxido hidróxido		Óxidos	
Nome	Fórmula molecular	Nome	Fórmula molecular
Goetita	α-FeOOH	Hematita	α-Fe ₂ O ₃
Lepidocrocita	γ- FeOOH	Magnetita	Fe ₃ O ₄ (Fe ²⁺ Fe ₂ ³⁺ O ₄)
Akaganeita	β- FeOOH	Maghemita	γ- Fe ₂ O ₃
--	δ- FeOOH	--	β- Fe ₂ O ₃
Feroxita	δ'- FeOOH	--	δ ' - Fe ₂ O ₃
Alta pressão	FeOOH	Wustita	FeO
Bernalita	Fe(OH) ₃	--	--

Fonte: CORNELL, SCHWERTMANN, p. 2, 2003

A magnetita pode ser nomeada de diferentes formas, dentre elas óxido de ferro escuro, minério de ferro magnético, óxido de ferro (Fe²⁺ e Fe³⁺), tetraóxido de triferro, ferrite, rocha de Hércules e *magneteisenerz* (CORNELL; SCHWERTMAN, p. 16, 2003). Esta apresenta coloração escura o que torna uma característica marcante dentre o restante dos óxidos (GUBIN, 2009). Fe₃O₄ é um material ferrimagnético contendo ferro em seus estados de oxidação Fe²⁺ e Fe³⁺ e sua estrutura é do tipo *espinélio* invertido (CORNELL; SCHWERTMAN, p. 16, 2003).

Esse *espinélio* é uma estrutura cristalina cúbica e corresponde a muitos compostos ditos como “ferrites” que geram grande interesse por serem materiais magnéticos. Sua fórmula pode ser escrita como A[BA]O₄ em que B= Fe²⁺, A= Fe³⁺ e os colchetes representam sítios octaédricos, que são ocupados por íons de ferro, Fe²⁺ e Fe³⁺. Essa estrutura, representada na Figura 1, é baseada em 32 ânions de O²⁻ que são empacotadas em camadas octaédricas e tetraédricas/octaédricas ao longo do plano [111] (CORNELL; SCHWERTMAN, p. 6, 2003).

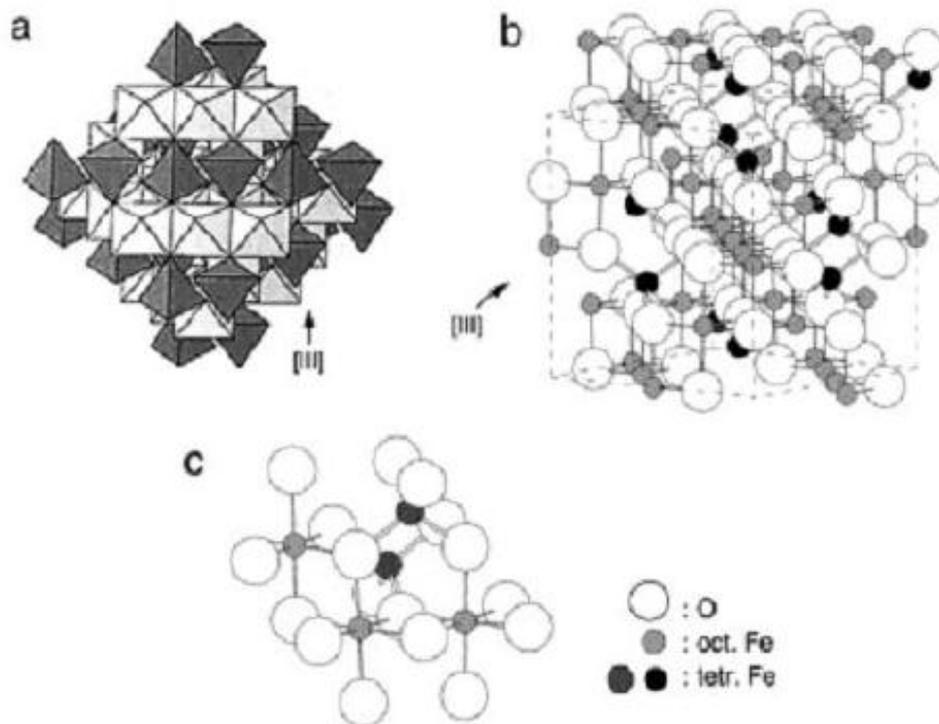


Figura 1: Estrutura de magnetita. a) Modelo de poliedro com as camadas de octaedros e octaedros-tetraedros alternando-se. b) Modelo de bolas de bastões com células unitárias pontilhada. c) Modelo de bolas e bastões para octaedros e tetraedros (CORNELL ; SCHWERTMAN, p. 7 , 2003).

A magnetita vem atraindo a atenção de pesquisadores por conta da vasta área de aplicação em que pode ser submetida, o que é decorrente de suas propriedades magnéticas e capacidades catalíticas. Gao *et al* (2007) afirma que nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 são altamente eficazes como catalisador, com uma maior afinidade de ligação para o substrato *3,3',5,5'-tetramethylbenzidine* (TMB). Wang *et al.* (2016) expõem em seu trabalho o uso de MNPs de magnetita como catalisador para a oxidação mediada por H_2O_2 de TMB incolor para um produto azul (oxTMB), permitindo assim o desenvolvimento de uma sociedade livre de *Tetracycline* (TCs) , grupo de antibióticos que representam uma série de ameaça para a saúde humana. Desta forma, os substratos calorimétricos que foram oxidados com H_2O_2 pela atividade catalítica das MNPs mudam a cor da solução, indicando a presença de TCs.

Bao *et al.* (2016) apresentam em seu trabalho que a utilização do revestimento das MNPs com adsorvente, para o método de reciclagem de metais tóxicos de efluentes vem sendo estudado com grande vigor, demonstrando que este

revestimento possui dois fatores importantes: proteger as nanopátículas superparamagnéticas da oxidação e a possível funcionalização da superfície para a adsorção de metais específicos, na qual apresenta êxito na remoção de metais como cobre, zinco, mercúrio, cobalto, cromo e chumbo. Afirma também que a seletiva remoção de Zn(II) a partir da galvanização de resíduos de decapagem com a utilização de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ foi efetiva, apresentando também que as MNPs podem ser reutilizadas de forma que sua capacidade de adsorção não seja prejudicada.

3.3 ÓXIDO DE COBALTO

Os óxidos de metais de transição compõe uma importante classe de materiais para o desenvolvimento de novos dispositivos e estudos sobre os conceitos físicos fundamentais envolvidos no mesmo. Além de serem materiais que possuem propriedades interessantes na área ótica, magnética e elétrica (NEGI, 2013).

O cobalto apresenta dois estados principais de oxidação: + II e + III. Estas valências permitem a formação dos seguintes óxidos: CoO , Co_2O_3 (que existe na forma hidratada) e o Co_3O_4 . O tetraóxido de tricobalto (Co_3O_4) é o mais comum entre os óxidos e apresenta estrutura cristalina tipo espinélio, AB_2O_4 (composto de cobalto nas valências + II e + III, $\text{CoO}.\text{Co}_2\text{O}_3$) (GUNNEWIEK; MENDES; KIMINAMI, 2016).

O Co_3O_4 , um material de coloração escura, possui propriedades magnéticas assim como a magnetita pelo fato de suas estruturas cristalinas serem semelhantes e também por possuírem os estados de oxidação, +II e +III, em sítios octaédricos e tetraédricos, observado na Figura 2.

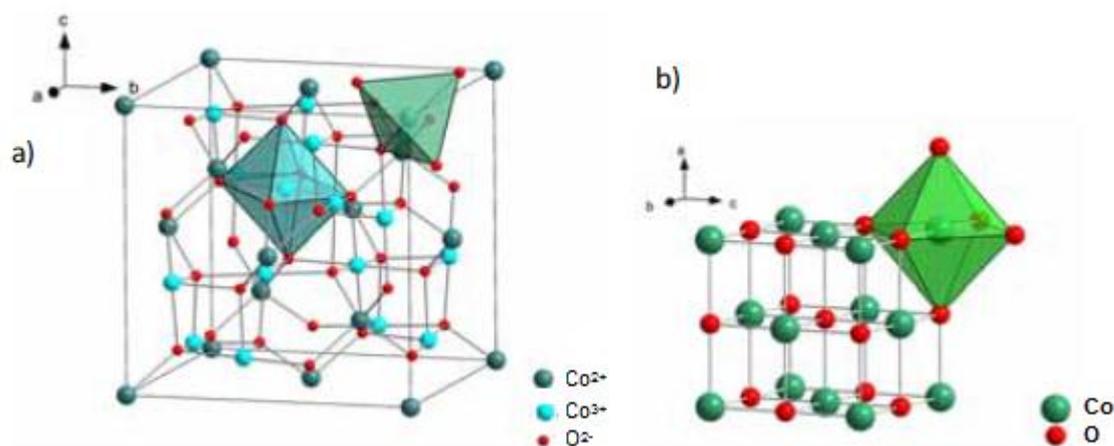


Figura 2: Estruturas mais comuns do óxido de cobalto: a) espinélio para o Co_3O_4 e b) cúbica para o CoO . Adaptado (NETO, 2014)

Na célula unitária, 8 íons Co^{2+} ($3d^7$) ocupam os sítios A tetraédricos que mostram acoplamento antiferromagnético, enquanto que os 16 íons Co^{3+} ($3d^6$) ocupam os sítios B octaédricos e são diamagnéticos devido à grande divisão da energia dos níveis 3d e o emparelhamento de seis rotações de elétrons na concha orbital d (MORO, *et. al*, 2013).

O tetróxido de tricobalto é um semicondutor do tipo p com dois *bandgaps*, 2,0 eV e 1,46 eV, isso gerou um aumento de pesquisas nesta área (NASSAR, 2013), uma vez que estas características tornam o Co_3O_4 um material apropriado para diversas aplicações, dentre elas, catálise eletroquímica e fotocatalise (LI, *et. al*, 2011), dispositivos de armazenamento magnético (GAJENDIRAN; RAJENDRAN, 2014), melhoria da capacidade de eletrodo e estabilidade de ciclagem em baterias de íon de lítio (FAN, *et. al*, 2013), e sensores eletroquímicos (LI; XU; CHEN, 2005).

Chen *et al.* (2016) expõem em seu trabalho que a utilização do metano como substituinte para o combustível de transporte baseado em petróleo apresenta uma melhoria para o meio ambiente, uma vez que o mesmo advém de reservas naturais. Porém o metano possui um potencial de aquecimento global muito maior que o dióxido de carbono, e por esse motivo a oxidação catalítica do metano tem sido utilizada como reação de sonda para avaliar o desempenho de catalisadores de combustão. No entanto as pesquisas estão sendo voltadas para o uso de metais nobres pela sua alta capacidade de oxidação catalítica, mesmo sendo de uso limitado e de alto custo, assim como alternativa a aplicação do óxido de cobalto como catalisador se torna promissor decorrente de sua fácil obtenção e baixo custo, quando comparado com metais nobres. Chen *et al.* Consideram que a morfologia

das partículas de óxido de cobalto influenciam diretamente em sua capacidade catalítica, expondo que sua maior capacidade catalítica foi encontrada em cristais de Co_3O_4 contendo o plano {111} podendo ser comparadas a catalisadores nobres.

Há poucos relatos na literatura do uso do Co_3O_4 , em nanoescala, com revestimentos de materiais não magnéticos, porém sua semelhança com a estrutura cristalina da magnetita permite comparações. Segundo Ta *et al* (2016), as NPs de Fe_3O_4 não são muito estáveis em condições ambientes, diferentemente das Nps Co_3O_4 , isto ocorre devido à sua elevada instabilidade e oxidação em vários meios ácidos. Devido ao seu tamanho nanométrico essas NPs possuem energia de superfície elevada, o que propicia a agregação com intuito de minimizar esta energia, além disso, são extremamente porosas e propícias a oxidação no ar. A fim de evitar estes fatores as NPs de Fe_3O_4 precisam ser protegidas por materiais não magnéticos para manter a estabilidade das partículas individuais. Faz-se necessário que os materiais de proteção não apenas estabilize, mas também, funcionalize o material. Os materiais inorgânicos tais como sílica (SiO_2) podem satisfazer essas exigências, uma vez que a sílica é conhecida por ser muito estável sob condições ácidas, inerte com reações redox e abundante em grupos hidroxila de superfície, favorecendo a funcionalização, o que de certa maneira é esperado também para NPs de Co_3O_4 .

3.4 CORESHELL

Foi descoberto no final de 1980 que as partículas semicondutoras compostas por um revestimento possuem uma melhor eficiência do que as partículas individuais. Desta forma em 1990 pesquisadores sintetizaram nanopartículas com múltiplas camadas semicondutoras, com o objetivo de melhorar as propriedades destes materiais. Posteriormente a terminologia para essas múltiplas camadas foi adaptada para *coreshell* (CHAUDHURI; PARIA, 2012). *Coreshell*, ou nanopartículas casca-carço são estruturas em escalas nanométricas compostas por um material no interior revestido por outro (SOUNDERYA; ZHANG, 2008).

O aumento das investigações sobre essa nova tecnologia proporcionou um avanço nas técnicas de caracterização, nas quais se pode estabelecer os

diferentes tipos de nanoestruturas *coreshell* observados na Figura 3 (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

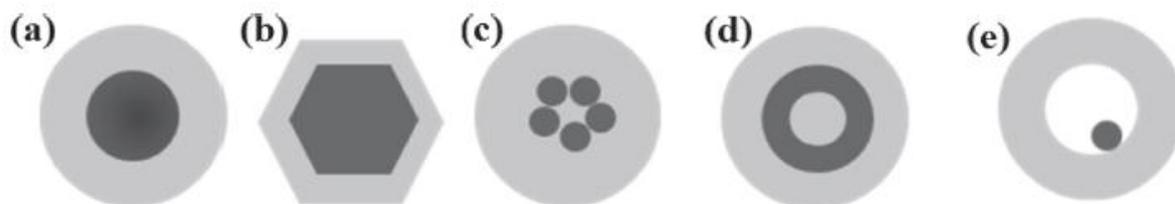


Figura 3: Diferentes tipos de sistema *coreshell*: (a) partículas esféricas concêntricas; (b) partículas não esféricas; (c) sistema com múltiplos e pequenos núcleos revestidos com a mesma camada; (d) múltiplas camadas concêntricas; (e) pequeno e móvel núcleo envolvido por *coreshell* parcialmente vazia (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

É de extrema importância ter um controle do tamanho e composição química do caroço e da casca, pois as propriedades destas NPs podem ser modificadas mudando o material constituinte ou a razão casca-caroço (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Pode-se observar na Figura 4 a representação do *coreshell* utilizado neste trabalho, com a sílica envolvendo MNPs de Fe_3O_4 , na qual percebe-se que o núcleo de magnetita está totalmente envolto por sílica, demonstrando que o tipo de estrutura *coreshell* é de nanopartículas esféricas concêntricas.

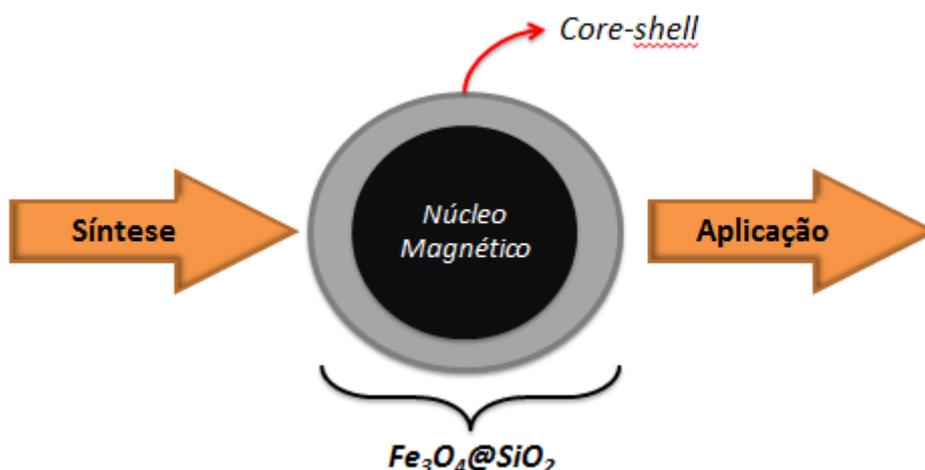


Figura 4: Esquema de uma estrutura *coreshell*. Adaptado (KWIZERA *et al.*, 2016)

Chaudhuri e Paria (2012) expõe a grande variedade de NPs *coreshell* de acordo com seus respectivos materiais de origem, tendo assim quatro grupos: inorgânico/inorgânico, inorgânico/orgânico, orgânico/inorgânico e orgânico/orgânico.

Pode-se observar no Quadro 1 que as NPs de magnetita, utilizadas neste trabalho, encontram-se no grupo inorgânico/inorgânico sendo revestidas pelo composto SiO₂.

Quadro 1 – Exemplo de composição nanopartículas coreshell

Grupo	Casca	Caroço		Exemplo
Inorgânico-Inorgânico	SiO ₂	Metálico	Au, Ag, Ni, Fe	Au/SiO ₂
		Óxido Metálico	Fe ₃ O ₄ , ZnO	ZnO/SiO ₂
		Calcogeneto	CdS, AgI	CdS/SiO ₂
		Sal metálico	CaCO ₃	CaCO ₃ /SiO ₂
	Outro material (Ag, Co, Pt, Fe, Cu)	Metálico	Au, Ni, Fe, Ag	Au/Ag
		Não Metálico	C	C/Au
		Óxido Metálico	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄ /Au
		Calcogeneto	CdS	CdS/Ag
Inorgânica-Orgânica	Orgânica (Polimérica)	Metálico	Fe/Os*	
		Magnético	Óxido Metálico	Fe ₃ O ₄ /PEG*
		Não Magnético	Metálico	Ag/OS*
			Óxido Metálico	SiO ₂ /OS*
			Calcogeneto	CaCO ₃ /OS*
			Sal metálico	ZnSE/Ácido ascórbico
Orgânico-Inorgânico	Inorgânica	Orgânica	-----	Poliuretano/Au
Orgânico-Orgânico	Orgânica	Orgânica	-----	OS/isopropilacrilamida

Fonte CHAUDHURI; PARIA, 2012.

* PEG - Polietileno glicol; Os - Organossiloxano híbrido

No caso das nanopartículas de óxido de ferro a área superficial é muito grande e produz vários sítios ativos. Assim, a utilização do *coreshell* com surfactantes orgânicos ou inorgânicos em geral tem como principal função evitar a agregação e sedimentação das partículas (MOREL, *et. al*, 2008).

Salihov *et al.* (2015) afirmam que a utilização de uma casca de ouro é uma das mais promissoras modificações das superfícies das MNPs, para aplicações biomédicas, uma vez que as nanopartículas de ouro já são utilizadas para a liberação de fármacos. Porém $\text{Fe}_3\text{O}_4@Au$ possuem baixa solubilidade em água, acarretando na agregação e precipitação dessas NPs, fato este desinteressante para certas aplicações biomédicas. No entanto, a funcionalização dessas NPs com tióis hidrofílicos tem a capacidade de melhorar a solubilidade em água. Em seu trabalho é apresentado dois métodos para a síntese dessas NPs ($\text{Fe}_3\text{O}_4@$ “glue” $@Au$ onde “glue” representa o material de cola, ou seja, SiO_2 , polímeros etc..), na qual resultaram NPs mais dispersas, sendo um resultado desejável para estas aplicações.

Roto, Yusran e Kuncaka (2016) expõe que o revestimento de MNPs Fe_3O_4 com materiais inorgânicos como a sílica (SiO_2), deixa as nanopartículas quimicamente estáveis em soluções ácidas e ainda passíveis para a funcionalização com grupos tióis (SH) decorrente do efeito estérico de proteção. Demonstra também que o revestimento das MNPs protegeu o núcleo da dissolução numa solução ácida de tiouréia em HCl (1 M), obtendo ainda nessas mesmas condições uma capacidade de dessorção de $[\text{AuCl}_4]^-$ de 60% da sua adsorção inicial, concluindo que uma técnica de adsorção de tal magnitude pode ser encontrada em muitas aplicações para recuperação de metais nobres. A Figura 5 apresenta um esquema da interação das MNPs *coreshell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ com os íons de $[\text{AuCl}_4]^-$.

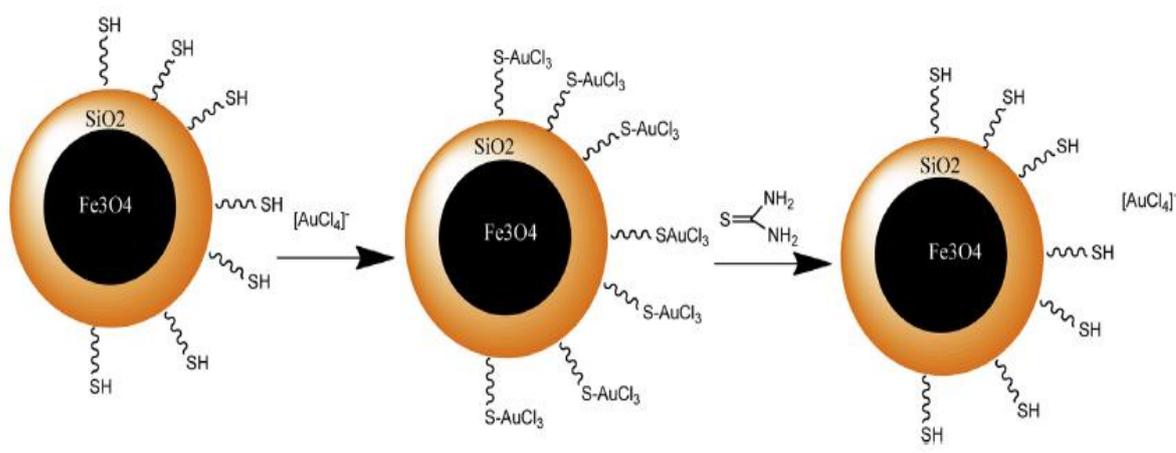


Figura 5: Proposta de ligação entre MNPs *coreshell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ e íons de $[\text{AuCl}_4]^-$ (ROTO; YUSRAN; KUNCAKA, 2016).

Os surfactantes orgânicos atuam como agentes de nivelamento, mas eles podem aumentar o tamanho da partícula, já os agentes inorgânicos de proteção tais

como sílica (SiO_2) tem propriedades físicas e químicas excepcionais (ZHANG, et. al, 2013). A sílica tem as características de favorecer a dispersão das NPs em meio líquido, reduzir a toxicidade, providenciar uma estabilidade à oxidação e tornar a superfície funcional, pois apresenta grupos silanóis que podem se unir a ligantes específicos (BERRY; CURTIS, 2003).

O revestimento com SiO_2 evita a aglomeração das MNPs, uma vez que a mesma vai cobrir a superfície de cada MNPs de Fe_3O_4 para formar $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ *coreshell* (MOREL, et. al, 2008). A estabilização da sílica advém sobre duas maneiras, sendo a primeira delas a redução das interações dipolo-magnético entre as partículas, decorrente da camada que a sílica cria envolta da magnetita impedindo as interações dipolo-magnético, e a outra, o aumento da repulsão coulombiana que ocorre pelo fato da superfície da sílica ser carregada negativamente (Deng, et. al, 2005). Vaidya et al (2011) afirma em seu trabalho que a sílica possui uma carga superficial negativa em $\text{pH} > 3$.

A Figura 6 representa um esquema, na qual (a) MNPs de magnetita reage com tetraetoxissilano (TEOS) na presença de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para que ocorra o revestimento da superfície e em seguida (b) sua superfície seja funcionalizada utilizando o reagente trimetoxissilil propanotiol (TMMPS), para que assim haja grupos tióis (SH) para remoção de íons $\text{Hg}(\text{II})$ (WANG, et. al, 2016).

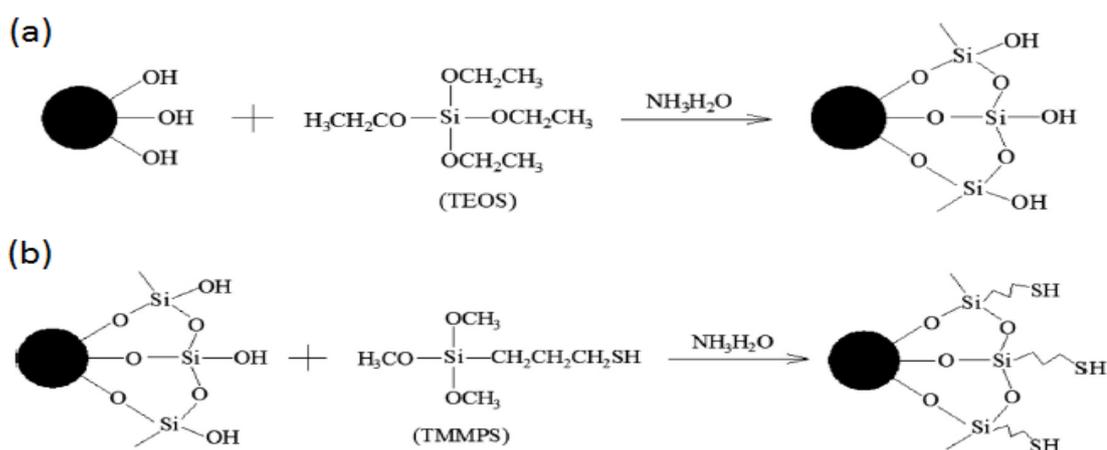


Figura 6: Esquema da preparação de MNPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SH}$ (WANG et al., 2016).

Com a utilização do *coreshell* é notável as inúmeras vantagens que as nanopartículas adquirem, sendo a mais interessante à capacidade de adsorção para específicos materiais, uma vez que a superfície do *coreshell* pode ser funcionalizada.

3.5 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Fe₃O₄

Os procedimentos químicos de síntese se tornam métodos promissores uma vez que são mais simples e eficientes no controle do tamanho, composição e forma das MNPs (GUPTA; GUPTA, 2005). Estes procedimentos vêm atraindo a atenção por conta destas propriedades, no qual para as MNPs de óxido de ferro os métodos mais utilizados são a precipitação química, a microemulsão, a síntese hidrotermal, a decomposição térmica e os métodos solvotérmicos (MAHMOUDI, *et. al.*, 2011).

Na síntese solvotérmica, o solvente orgânico não tem a simples função de atuar como um solvente da solução, ele também pode exercer a função de um ligante orgânico e surfactante, podendo ser fonte de oxigênio para a formação de óxidos (Pinna, *et. al.*, 2005), sendo esta a mais utilizada na literatura atualmente.

Bao *et al* (2016) em seu trabalho utiliza desta metodologia, de forma resumida para a síntese ele dissolve citrato de sódio di-hidrato (Na₃Cit), acetato de sódio (NaOAc) e cloreto de ferro hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O) em etileno glicol (EG), após agitação mecânica vigorosa durante 1 h o residual foi transferido para um recipiente inoxidável, selado e aquecido a 200 °C, posteriormente o autoclave foi arrefecido durante 8 h, na qual as MNPs foram retiradas por um campo magnético externo. Para o revestimento de SiO₂ na magnetita, as MNPs foram levadas para um tratamento de ultrassom durante 1h, em seguida sob fluxo de azoto e à uma temperatura de 323 K, foi despejado gota a gota o reagente TEOS (tetraetilo orthosilicate 99,999% Tianjin Zhiyuan Reagente Co., Ltd, em elevado grau de pureza Grau), ainda com agitação mecânica vigorosa durante 5 h, e por fim a mistura foi armazenada estaticamente durante 2 h, no qual as MNPs de Fe₃O₄@SiO₂ foram lavadas com água deionizada. Na Figura 7 temos a representação de todo este processo citado anteriormente.

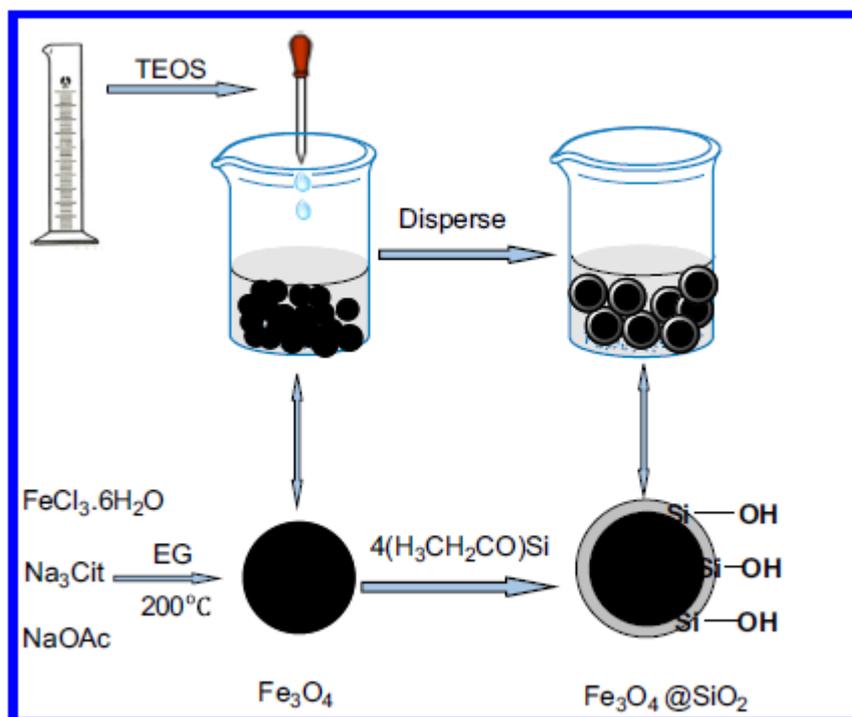


Figura 7: Esquema da síntese e revestimento de MNPS de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$, adaptado de BAO *et al* (2016).

3.6 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS Co_3O_4

Como dito anteriormente, sínteses que apresentam baixo custo e maior eficiência possuem maior aplicabilidade. Desta forma o emprego de nanopartículas de óxidos de metais de transição, como os óxidos de cobalto, vem atraindo atenção para o estudo de suas sínteses e caracterizações, devido suas características individuais (CHRISTOSKAVA, *et. al*, 1999).

As propriedades de Co_3O_4 para suas determinadas aplicações estão altamente relacionadas com o tamanho de partícula (YANG, *et. al*, 2004). Tem sido mencionado que a partícula nanocristalina de Co_3O_4 é importante para a promoção destas propriedades (JIANG, *et. al*, 2002). Para a síntese dessas nanopartículas podem ser utilizadas algumas metodologias diferentes, como o método oxidação hidrotermal em gel (YANG, *et. al*, 2004), precipitação seguida de decomposição térmica (YANG, *et. al*, 2010) ou até mesmo o método mecanoquímico (YANG, *et. al*, 2004).

Um método que envolve a ativação mecânica de reações químicas de deslocamento no estado sólido, tanto durante a moagem quanto durante o tratamento térmico posterior, definem um processo de síntese mecanoquímico

(TSUZUKI; MCCORMICK, 1999). A síntese mecanico-química é particularmente adequada para a produção em larga escala devido ao seu processo simples e de baixo custo (BOLDYREV, 1996). No entanto há poucos relatos sobre a preparação mecanoquímica de Co_3O_4 e Fe_3O_4 nanométrico.

Devido à procura por métodos eficazes, ou seja, que apresentem características viáveis e desejáveis para o emprego de uma nova metodologia mecanoquímica para a síntese de MNPS de magnetita e tetraóxido de tricobalto e seu revestimento com SiO_2 foi desenvolvido neste trabalho, no qual se obtém uma otimização significativa no tempo e nos custos referentes aos processos de síntese relatados na literatura.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

As nanopartículas foram sintetizadas utilizando borohidreto de sódio P.S. (NaBH_4 , Sigma-Aldrich), cloreto férrico P.A. ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), cloreto de cobalto(II) (OSO) P.A. ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica), solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L⁻¹, metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Neon).

4.2 PROCEDIMENTOS

4.2.1 Síntese dos óxidos magnéticos Fe_3O_4 e Co_3O_4

A síntese dos óxidos magnéticos Fe_3O_4 e Co_3O_4 foi realizada segundo método adaptado de García-Peña *et al.* (2015) na síntese de NPs de rutênio.

Inicialmente, para o óxido de ferro, considerando a proporção 1:7 mol:mol de $\text{Fe}:\text{NaBH}_4$, pesou-se 0,5000 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1,85 mmol) e 0,4872 g de NaBH_4 (0,0129 mol). Os dois compostos foram macerados vigorosamente por cerca de 5 minutos em um almofariz de ágata até a obtenção de um pó cinza escuro.

Para o óxido de cobalto manteve-se a proporção descrita anteriormente, pesando-se 0,5000 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,10 mmol) e 0,5564 g de NaBH_4 (0,0147 mol). A maceração foi realizada nas mesmas condições utilizadas para a magnetita.

Logo após, o pó cinza foi transferido para dois tubos de ensaio de plástico de 12 mL, aos quais adicionou-se 2 mL de água destilada. Em seguida, a mistura foi deixada em repouso durante aproximadamente 5 minutos. Os tubos foram completados com água destilada até atingir 11 mL.

Em sequência, estes tubos foram levados à centrífuga, sob agitação de 6000 rpm, durante 5 minutos. O sobrenadante foi retirado e esta operação foi repetida por três vezes.

Após a lavagem, o produto final foi previamente guardado em um recipiente de plástico e congelado, e depois transferido para o liofilizador, no qual a

solução foi submetida a uma temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à pressão de 700 mmHg, até que toda a água fosse retirada.

4.2.2 Síntese dos materiais recobertos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Tanto o revestimento de sílica nas MNPs de Fe_3O_4 quanto nas de Co_3O_4 foi realizado levando-se em consideração o que foi reportado por Bao *et al.* (2016). Empregou-se o mesmo procedimento de síntese das MNPs de magnetita, porém o produto obtido após as três lavagens foi transferido para um béquer de 250 mL com 100 mL de água destilada à uma temperatura de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para o recobrimento, adicionou-se 10 mL de uma solução de metassilicato de sódio 1,0 M. A mistura foi mantida sob agitação mecânica como pode ser observado na Figura 8, até que o pH fosse ajustado para 7 com o auxílio de uma solução de HCl 0,5 M. Mediu-se o pH com auxílio de um papel tornassol.



Figura 8: Foto retirada durante o processo de agitação mecânica realizado para o recobrimento das MNPs de Fe_3O_4 .

Após a estabilização do pH 7, a mistura permaneceu sob agitação mecânica até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi transferida

para um recipiente de plástico e levada ao congelador. Depois a mistura congelada foi liofilizada sob as mesmas condições experimentais da síntese anterior.

4.2.3 Caracterização das nanopartículas de Fe_3O_4 e Co_3O_4

4.2.3.1 FTIR de Fe_3O_4 , Co_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas no equipamento Cary 630, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} por dispersão das amostras em KBr, a fim de se obter as bandas de absorção na região de 565 cm^{-1} correspondente às vibrações Fe-O relacionadas com a fase magnetita (BAO, *et. al*, 2016), bandas em 664 e 568 cm^{-1} , correspondente às vibrações Co-O, referente à fase tetróxido de tricobalto (MAKHLOUF, *et. al*, 2013) e 1077 cm^{-1} , correspondente as vibrações de Si-O-Si (BAO, *et. al*, 2016) para ambas as amostras recobertas.

4.2.3.2 DRX de Fe_3O_4 e Co_3O_4

Para as análises de difratometria de raios X foram realizadas dez sínteses em diferentes proporções, sendo estas de 1:1 à 1:10 de cloreto férrico para borohidreto, assim como descrito em García-Peña *et al.* (2015). Já para as partículas de óxido de cobalto foram realizados um tratamento térmico de 120°C em uma estufa comum para uma das amostras e outro tratamento em 500 °C na mufla J300 (marca Jung) durante 3 horas como descrito em Makhoulf *et al.* (2013). As análises foram realizadas com o apoio do docente Murilo Pereira Moisés em equipamento disponível no programa de pós-graduação de Engenharia Mecânica na Universidade Estadual de Maringá.

4.2.3.3 DLS de Fe_3O_4 e Co_3O_4

As análises referentes ao espalhamento dinâmico de luz (DLS), foram realizadas com o apoio da mestrandia Maria Gabriela Verdério Fressatti do laboratório LmSen com o equipamento disponível no programa de pós-graduação em química na Universidade Estadual de Maringá, a fim de obter um tamanho médio de partículas entre 1 a 100 nm de diâmetro. Para a realização destas análises as

amostras tanto de óxido de ferro quanto de cobalto, foram sintetizadas e dispersas em água destilada e submetidas à análise sem que houvesse a lavagem das mesmas, a fim de evitar a aglomeração das partículas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De maneira geral, tanto as nanopartículas de Fe_3O_4 e Co_3O_4 puras, quanto as recobertas, apresentaram além de cor escura, o que remete aos óxidos magnéticos (Figura 9), características de ferrimagnetos, devido à intensa atividade frente a um campo magnético de neodímio, conforme observado na Figura 10 e 11 a seguir.



Figura 9: Foto do sólido resultante da maceração entre Cloreto férrico e borohidreto de sódio.



Figura 10: Foto retirada das nanopartículas de Co_3O_4 frente a um campo magnético de neodímio.

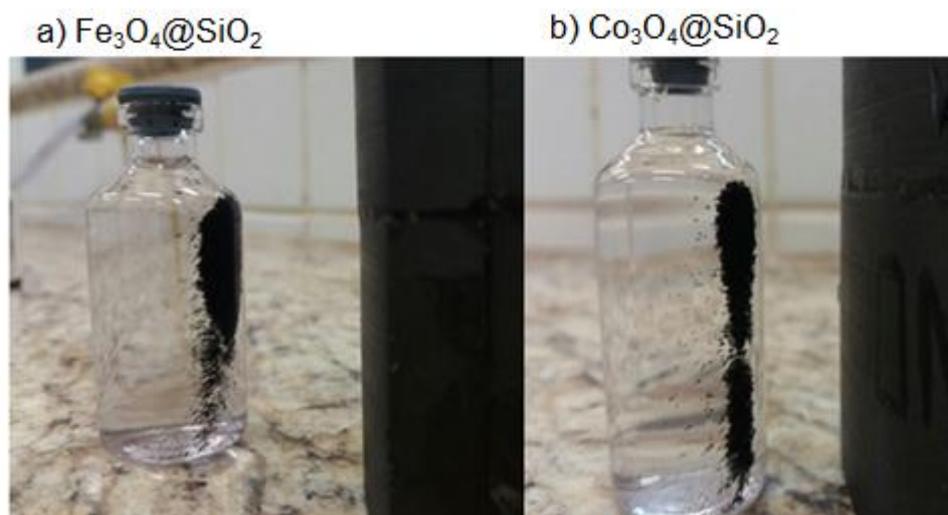


Figura 11: Foto retirada durante o teste de magneticidade: a) MNPS de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, b) MNPs de $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

5.1 Caracterizações por Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

5.1.1 Nanopartículas de magnetita.

O espectro de FTIR das nanopartículas puras de Fe_3O_4 e recobertas com sílica são observados na Figura 12. É notável a presença de uma banda larga em torno de 585 cm^{-1} correspondente à vibração de Fe-O relacionada a fase da magnetita (GAO, *et. al*, 2009), que também foram exibidas bandas largas em torno de 1626 e 3436 cm^{-1} atribuídas ao modo de vibração e flexão de $-\text{OH}$ a partir das moléculas de água em ambos os espectros (SONG; EOM; LEE, 2011; MASHHADIZADEH; KARAMI, 2011). Uma possível explicação para uma forte banda em torno de 1300 cm^{-1} no espectro da Fe_3O_4 é devido ao estiramento assimétrico da espécie BO_3^{3-} trigonal (MESQUITA, 2014) presentes em materiais tratados com ácido bórico, talvez a formação para esta espécie seja explicada pelo fato da síntese ter origem na maceração do borohidreto de sódio.

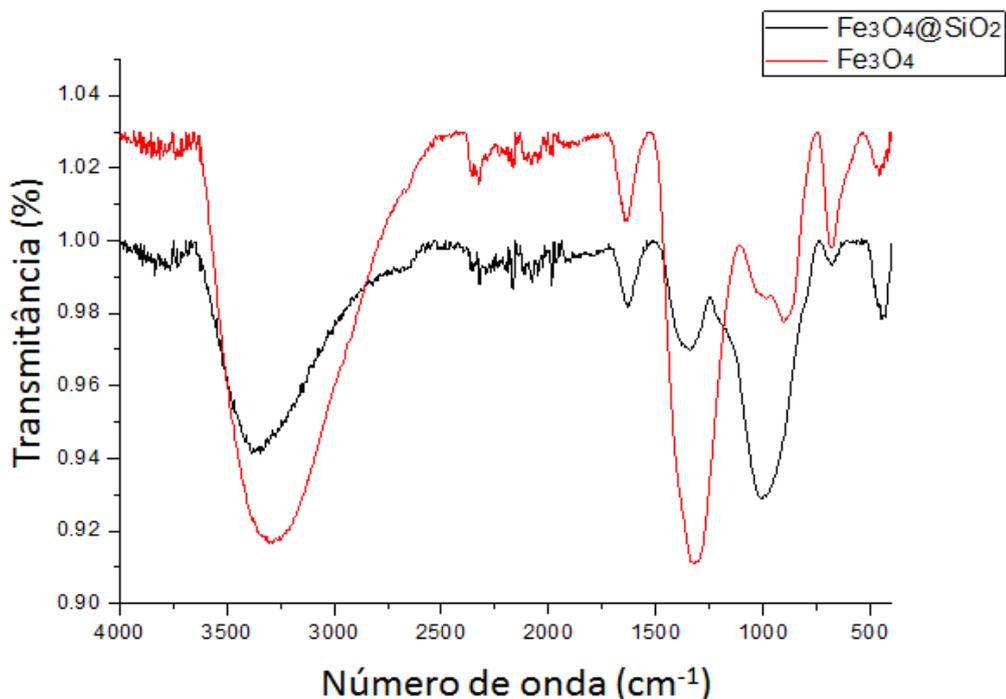


Figura 12: Espectro de FT-IR de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$.

Pode-se concluir também que para o recobrimento das nanopartículas de magnetita obteve-se resultados desejáveis uma vez que o espectro de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ apresenta uma banda larga e forte em 1077 cm^{-1} , característica dos modos vibracionais assimétricos e simétricos dos grupos siloxano da sílica (Si-O-Si) (BAO, *et. al*, 2016).

5.1.1 Nanopartículas de óxido de cobalto.

Os espectros de FT-IR das nanopartículas de Co_3O_4 e $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ são apresentados na Figura 12. Makhlouf *et al.* (2013) afirmam que uma banda em 568 cm^{-1} é característica da vibração $\text{Co}^{(+III)}\text{-O}$ no sítio octaédrico e uma banda em 664 cm^{-1} característica da vibração $\text{Co}^{(+II)}\text{-O}$ no sítio tetraédrico, como observada na Figura 13, confirmando então a formação do óxido Co_3O_4 em sua estrutura tipo espinélio.

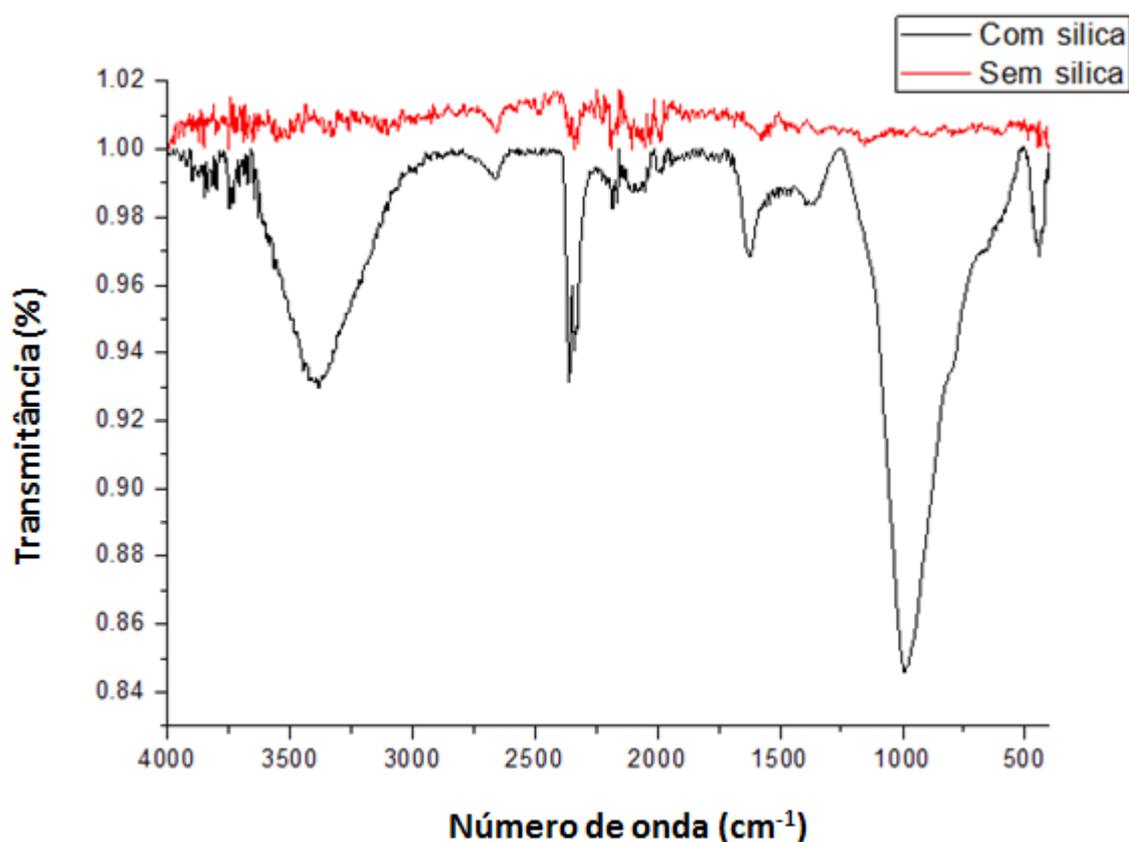


Figura 13: Espectro de FT-IR dos óxidos de cobalto com e sem sílica.

Para o espectro do material puro não foi possível identificar nenhuma das bandas características da fase Co_3O_4 . Acredita-se então que este fato é decorrente da cor extremamente escura da amostra e assim sua reflectância seja mínima. Ao analisarmos os espectros do material com sílica percebe-se apenas bandas largas em torno de 1626 e 3436 cm^{-1} atribuídas ao movimento de vibração e flexão de $-\text{OH}$ a partir das moléculas de água (SONG; EOM; LEE, 2011; MASHHADIZADEH; KARAMI, 2011), outra banda larga e forte em 1077 cm^{-1} referente à vibração do grupo Si-O-Si como citado anteriormente, e por fim uma banda forte em torno de 2300 cm^{-1} referente ao grupo CO_2 (SILVEIRA, *et. al*, 2007). Ainda não se pode afirmar a formação do tetróxido de tricobalto com apenas estes dados, porém pela presença da banda característica do grupo Si-O-Si, pode-se comprovar que o recobrimento do material foi efetivo.

5.2 Caracterização via difração de raios X (DRX)

5.2.1 DRX – Nanopartículas de magnetita.

Bao *et al* (2016) afirma em seu trabalho que o padrão de um cristal de Fe_3O_4 com estrutura de espinélio possui sete picos característicos a $2\theta = 30,1^\circ$, $35,5^\circ$, $43,1^\circ$, $53,4^\circ$, $57,0^\circ$, $62,6^\circ$ e $74,3^\circ$, as quais são atribuídas aos planos (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (553) de Fe_3O_4 , que combinam bem com a base de dados da magnetita em JCPDS (JCPDS Card: 19-629). Na Figura 14, nota-se a presença apenas dos picos de $35,5^\circ$ e $43,1^\circ$, no qual o último se encontra um pouco deslocado, em torno de $45,0^\circ$. acredita-se que este pico possa ser a origem de algum óxido de boro presente na amostra, mas não se encontram relatos do mesmo na literatura. Desta forma, pode-se concluir que a cristalização da magnetita decorrente da metodologia mecanoquímica se apresenta como uma mistura amorfa, assim como as nanopartículas de Co_3O_4 apresentadas no trabalho de Yang *et al.* (2004).

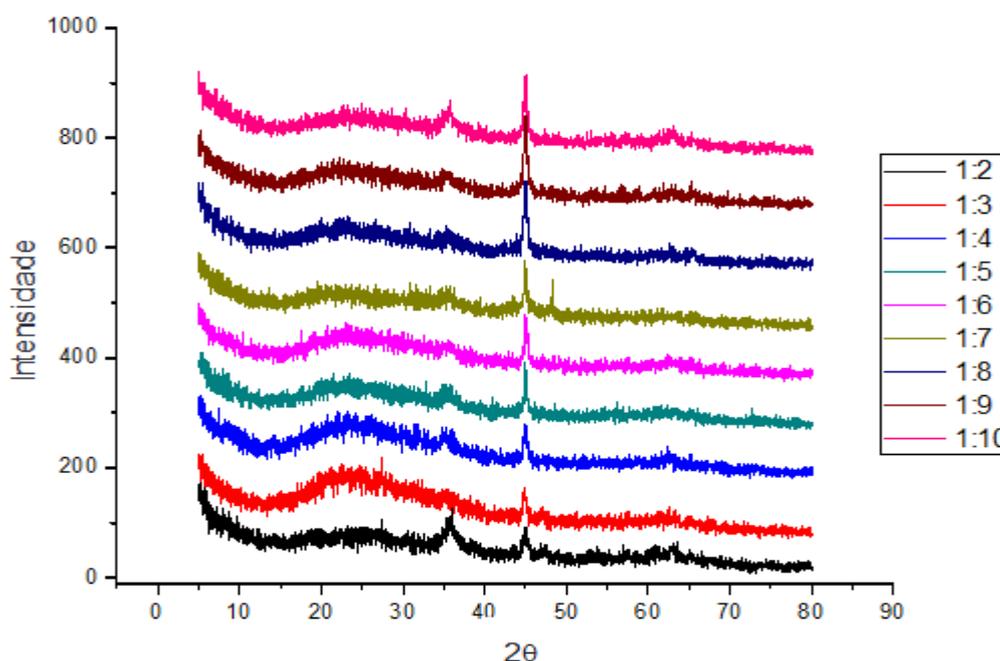


Figura 14: DRX da magnetita desde a proporção 1:2 à 1:10.

5.2.2 DRX – Nanopartículas de Co_3O_4

Ao analisarmos o espectro de Co_3O_4 , Figura 15 pode-se perceber que o composto possui uma baixa cristalinidade. Porém os picos encontrados em $20,26^\circ$;

30,43°; 35,30°; 38,25°; 45,46°; 60,90°; 65,57° são atribuídos aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440) respectivamente, que correspondem à estrutura cúbica centrada do Co_3O_4 (cartão JCPDS, n° 43-1003) (NAVALE, et. al., 2017), confirmando assim a formação do tetróxido de tricobalto. A baixa cristalinidade é decorrente pela falta de tratamento térmico das nanopartículas geradas, uma vez que Makhoulf *et al.* (2013) expõem em seu trabalho a dependência da fase cristalina, tamanho das partículas e estrutura mesoporosa do Co_3O_4 com a temperaturas. Indicando que a largura dos picos apresentados no DRX diminui, e conseqüentemente o tamanho cristalino aparente da fase Co_3O_4 se eleva com o aumento da temperatura.

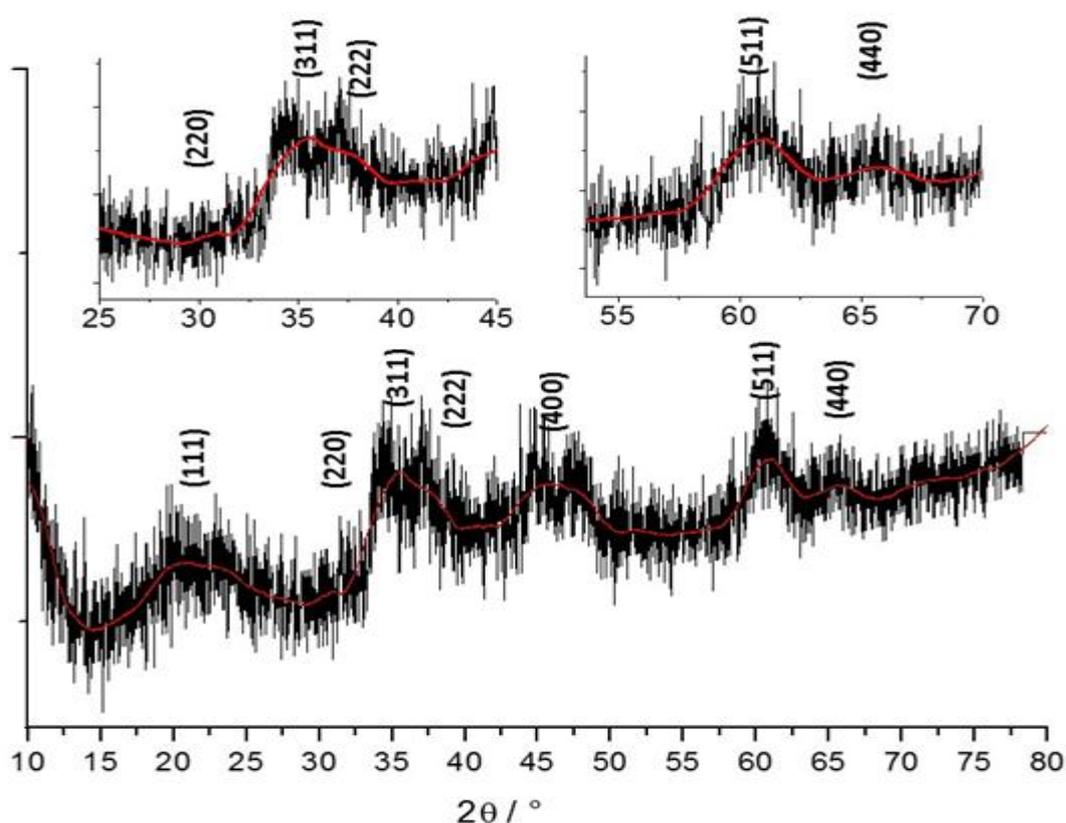


Figura 15: DRX do Co_3O_4 na proporção de 1:7 sem tratamento térmico.

Após o tratamento térmico realizado estufa a 120 °C (Figura 16) percebe-se que o difratograma não é tão expressivo quanto o da mufla, à 500 °C (Figura 17). Para este último notou-se uma melhora na cristalinidade das partículas de Co_3O_4 , uma vez que o difratograma apresenta picos mais intensos, expondo os mesmos picos atribuídos aos planos (111), (220), (311), (222), (400), (511) e (440) visto no espectro anterior, com exceção do pico em 77,28 ° referente ao plano (533) que

também corresponde a estrutura cristalina do tetróxido de tricoblato (NAVALE, *et al.*, 2017) e por fim o pico em 52° o qual não se encontram relatos na literatura. A hipótese da origem de algum óxido de boro durante a reação também se aplica neste difratograma, podendo assim explicar o surgimento deste novo pico.

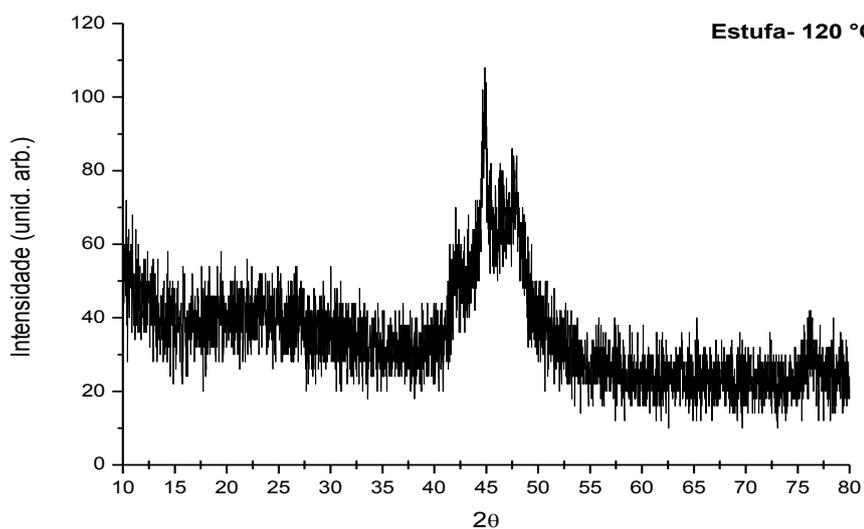


Figura 16: DRX do Co₃O₄ na proporção de 1:7 com tratamento térmico á 120 °C

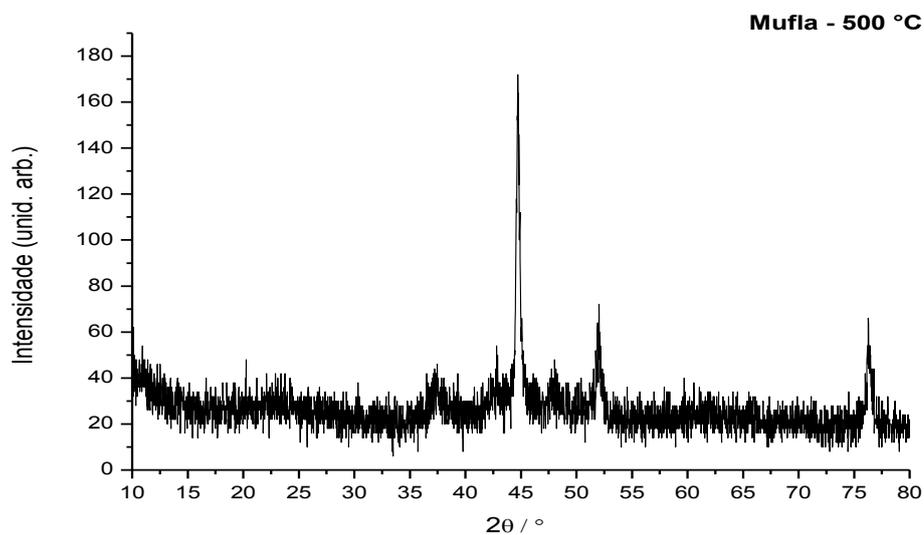


Figura 17: DRX do Co₃O₄ na proporção de 1:7 com tratamento térmico á 500 °C

5.4 Caracterização via espalhamento de dinâmico de luz (DLS)

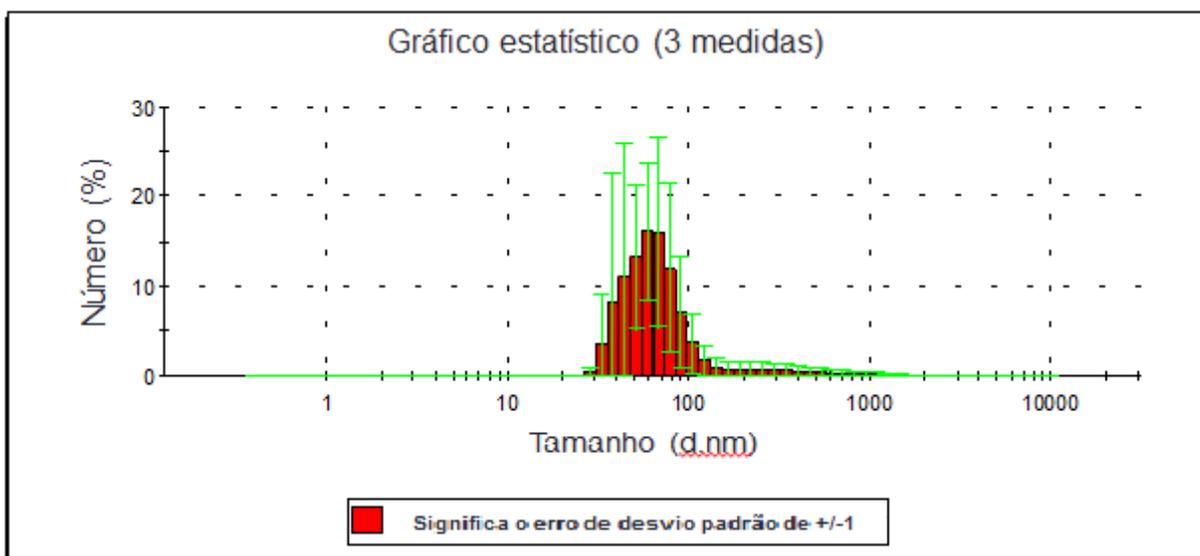
O espalhamento dinâmico de luz, ou como é chamado comumente, DLS utiliza do princípio da dispersão dinâmica da luz, ou seja, partículas finas e moléculas que estão em movimento aleatório constante, efeito browniano, sendo que estas passam por um processo de difusão a uma velocidade relacionada ao seu tamanho, onde partículas menores difundem mais rapidamente do que as partículas maiores, sendo que para medir a velocidade de difusão, observa-se o padrão *speckle* produzido pela iluminação das partículas com um laser (MALVERN; ZETASIZER, 2011). Assim se as partículas se agregam facilmente e decantam, o aparelho entende o processo de decantação como uma diferença de tamanho.

5.4.1 DLS – Nanopartículas de magnetita.

O diâmetro em escala nanométrica (nm) da porcentagem média das partículas de magnetita é exposto no Quadro 2. O próprio aparelho indica que o material decanta de forma extremamente rápida, influenciando assim na medição de suas propriedades. Este fato é decorrente do alto teor de agregação das partículas uma vez que em escala nanométrica as partículas possuem uma alta energia superficial e assim tendem a se agregar com o intuito de diminuir sua área. Porém pode-se perceber que aproximadamente 90.8% das partículas se encontram no intervalo de 28,21 a 105,7 nm, mesmo com o processo de decantação ocorrendo constantemente até o final da análise, observado na Figura 18. Pode-se então confirmar que as partículas de magnetita se encontram em escala nanométrica, porém ainda será necessário um maior estudo para a dispersão das mesmas, a fim de evitar este processo de agregação e conseqüentemente decantação. Ainda foram realizados testes com surfactantes como CTAB 0,1M e glicerina como dispersantes, onde os resultados das análises não se tornaram satisfatórios.

Quadro 2: Porcentagem média do tamanho das partículas de Fe_3O_4

Tamanho nm	Porcentagem de contribuição (%)	Tamanho nm	Porcentagem de contribuição (%)
28,21	0,3	220,2	0,7
32,67	3,4	255	0,7
38,84	8,3	295,3	0,7
43,82	10,9	342	0,6
50,75	13,1	396,1	0,5
58,77	16,1	458,7	0,5
68,06	16	531,2	0,4
78,82	12	615,1	0,3
91,28	7,1	712,4	0,3
105,7	3,6	825	0,3
122,4	1,7	955,4	0,3
141,8	0,9	1106	0,2
164,2	0,7	1281	0,1
190,1	0,7	1484	0,1

**Figura 18:** Histograma do número de médio de partículas pelo diâmetro médio em nanômetros realizados para amostra de Fe_3O_4 disperso em água - DLS Zetasizer.

5.4.2 DLS – Nanopartículas de óxido de cobalto.

O Quadro 3 expõem em qual diâmetro em escala nanométrica a porcentagem média das partículas de óxido de cobalto. O processo de agregação e decantação se mostra ainda mais presente nestas análises de óxido de cobalto utilizando água como dispersante, apresentando uma porcentagem média de 50,4%

das partículas no intervalo de 78,82 – 122,4 .nm. Mas ainda é possível relatar a presença de nanopartículas uma vez que uma boa porcentagem se encontra entre 1 e 100 nm de diâmetro, como pode ser observado na Figura 19.

Quadro 3: Porcentagem média do tamanho das partículas de óxido de cobalto.

Tamanho nm	Porcentagem de contribuição (%)	Tamanho nm	Porcentagem de contribuição (%)
28,21	0,0	220,2	5,0
32,67	0,0	255	4,7
38,84	0,0	295,3	4,4
43,82	0,0	342	4,1
50,75	0,0	396,1	3,7
58,77	0,0	458,7	2,9
68,06	0,0	531,2	2,1
78,82	4,2	615,1	1,3
91,28	13,6	712,4	0,7
105,7	18,2	825	0,3
122,4	14,4	955,4	0,1
141,8	9,0	1106	0,0
164,2	6,0	1281	0,0
190,1	5,2	1484	0,0

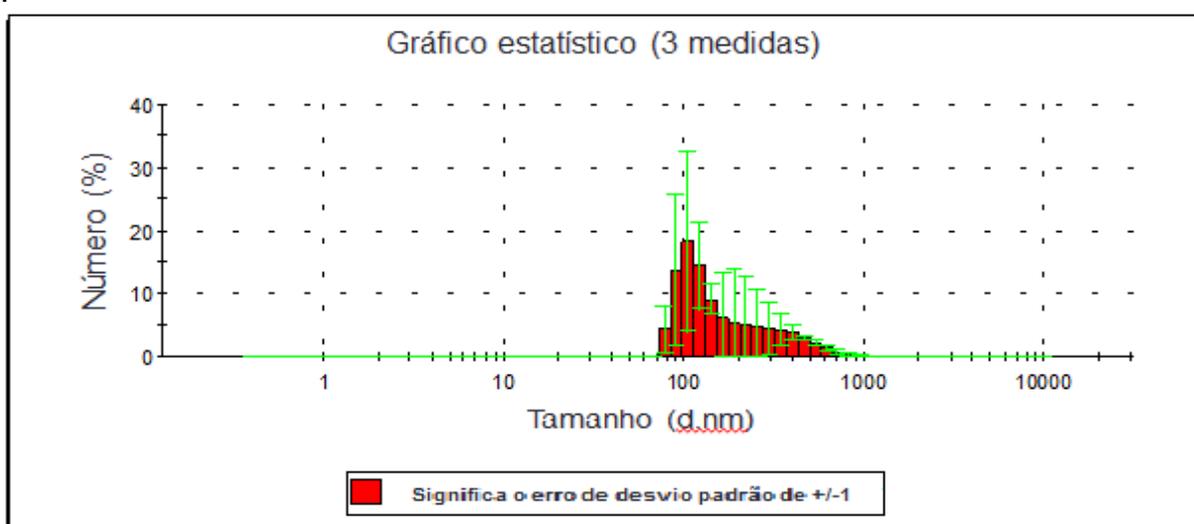


Figura 19: Histograma do número de médio de partículas pelo diâmetro médio em nanômetros realizados para amostra de óxido de cobalto disperso em água - DLS Zetasizer.

6 CONCLUSÃO

Para as análises de infravermelho pode-se concluir que ambos os materiais foram recobertos com sílica, sendo passíveis para funcionalização e

aplicação das mesmas como adsorventes. As amostras de magnetita coincidem os valores das bandas com as encontradas na literatura, Já para as amostras de óxido de cobalto os resultados demonstram que nenhuma das amostras foi possível detectar bandas referentes aos estiramentos de Co-O, ainda não se sabe o motivo para que os espectros apresentem-se de tal forma.

Pode-se confirmar que as partículas geradas na síntese dos óxidos de ferro e cobalto se encontram em escala nanométrica, porém ainda necessita de um maior estudo sobre os meios de dispersão dos mesmos para que as amostras permaneçam em suspensão.

Esta nova metodologia mecanoquímica obteve sucesso para a síntese de nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro e cobalto, uma vez que o resultante deste procedimento apresentam partículas sensíveis à presença um campo magnético externo.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Mais estudos devem ser feitos para caracterizar os materiais originados desta nova tecnologia, pois as análises aqui presentes não confirmam a formação da estrutura cristalina de Co_3O_4 e Fe_3O_4 . Afinal, não é possível concluir ainda qual a constituição precisa do material produzido.

Em seguida será realizada a funcionalização de sua superfície para aplicação na remoção de íons de metais tóxicos em efluentes. Para que assim algumas isothermas possam ser elaboradas e desta maneira a capacidade de adsorção dos materiais seja avaliada.

REFERÊNCIAS

- ALEXIOU, C. et al. Cancer therapy with drug loaded magnetic nanoparticles—magnetic drug targeting. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 323, n. 10, p.1404-1407, 2011.
- AMOROS, A. L.; BELTRAN, V. P. **Em Introduccion al Estudio de los Diagramas de Equilibrio**; Instituto de Tecnologia Ceramica: Espanha, 1990.
- BOLDYREV, V.v.. Mechanochemistry and Mechanical Activation. *Materials Science Forum*, [s.l.], v. 225-227, p.511-520, 1996.
- BAO, S. et al. Highly selective removal of Zn(II) ion from hot-dip galvanizing pickling waste with amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ magnetic nano-adsorbent. *Journal Of Colloid And Interface Science*, [s.l.], v. 462, p.235-242, jan. 2016
- BERRY, C.C.; CURTIS, A.S.G. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, p. 198-206, 2003.
- BRANDT, R.K., et. al. The interpretation of CO adsorbed on Pt/SiO₂ of two different particle-size distributions', *Surface Science*, vol. 286, 1993.
- CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis, Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Ver.* v. 112, p. 2372-2433, 2012.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses. Weinheim: John Wiley, 2003.
- CHEN, Z. et al. Morphology-dependent performance of Co₃O₄ via facile and controllable synthesis for methane combustion. **Applied Catalysis A: General**, v. 525, p.94-102, 2016.
- CHRISTOSKOVA, S.G.; STOYANOVA, M.; GEORGIEVA, M.; MEHANDJIEV, D. Preparation and characterization of a higher cobalt oxide. **Materials Chemistry and Physics**. V. 60 p. 39 – 43, 1999.
- DRBOHLAVOVA, J.; et. al. Preparation and properties of various magnetic nanoparticles. *Sensors*, v. 9, p. 2352 - 2362, 2009.
- DENG H. Y., WANG, C. C., HU, J. H., YANG, W. L., FU, S. K. Investigation of formation of silica-coated magnetite nanoparticles via sol-gel, approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 262, 87-93, 2005.
- FAN, S. et al. Non-aqueous synthesis of crystalline Co₃O₄ nanoparticles for lithium-ion batteries. **Materials Letters**, v. 91, p.291-293, 2013.

GAJENDIRAN, J.; RAJENDRAN, V.. Preparation of Co₃O₄/carbon nanocomposite and their structural, optical and magnetic studies. **Materials Science In Semiconductor Processing**, [s.l.], v. 17, p.59-62, jan. 2014.

GAO L., et al., Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles, *Nat. Nanotechnol*, v.2, p. 577–583, 2007.

GUBIN, S. P.. Introduction – Magnetic Oxides. Federal Republic Of Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2009. p.483.

GUNNEWIEK, R. F. K.; MENDES, C. F.; KIMINAMI, R. H. G. A. Synthesis of spinel cobalt oxide nanoparticles using a modified polymeric precursor method. *Advanced Powder Technology*, [s.l.], v. 27, n. 4, p.1056-1061, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2016.03.013>.

GARCÍA-PEÑA, N. G. et al. Solventless synthesis of ruthenium nanoparticles. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 340, p.25-34, 2015

GHOSH, S. et al. Adsorption of chiral aromatic amino acids onto carboxymethyl- β -cyclodextrin bonded Fe₃O₄/SiO₂ core-shell nanoparticles. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 354, n. 2, p.483-492, fev. 2011

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, [s.l.], v. 26, n. 18, p.3995-4021, 2005

JIANG, Y. et al. Moderate temperature synthesis of nanocrystalline Co₃O₄ via gel hydrothermal oxidation. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 74, n. 2, p.234-237, mar. 2002

KWIZERA, E. A. et al. Size- and Shape-Controlled Synthesis and Properties of Magnetic-Plasmonic Core-Shell Nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, [s.l.], v. 120, n. 19, p.10530-10546, 2016.

LODHIA, J.; et. al. Development and use of iron oxide nanoparticles (part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI. *Biomedical Imaging and Intervention Journal*, v.6, n.2, p. 1-11, 2010.

LI, O. A., et al. Size dependent magnetic and magneto-optical properties of Ni_{0.2}Zn_{0.8}Fe₂O₄ nanoparticles. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, Taiwan, v. 408, p.206-212, 2016.

LI, Y. et al. Low temperature aqueous synthesis of highly dispersed Co₃O₄ nanocubes and their electrocatalytic activity studies. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 166, n. 1, p.428-434, jan. 2011.

LI, W. Y.; XU, L. N.; CHEN, J.. Co₃O₄ Nanomaterials in Lithium-Ion Batteries and Gas Sensors. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 5, p.851-857, 2005.

L. Chitu, Y. Chushkin, S. Luby, E. Majkova, A. Satka, J. Ivan, L. Smrcok, A. Buchal, M. Giersig, M. Hilgendorf, Mater. Science Eng. C27 (1) (2007) 23.

MASHHADIZADEH, M. H.; KARAMI, Z. Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanthiol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. Journal Of Hazardous Materials, [s.l.], v. 190, n. 1-3, p.1023-1029, jun. 2011.

MAHMOUDI, M., et. al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. Advances Drug Delivery Reviews, v. 63, p. 24-46, 2011.

MOREL, A. et al. Sonochemical Approach to the Synthesis of Fe₃O₄@SiO₂ Core Shell Nanoparticles with Tunable Properties. v. 2, n. 5, p. 847–856, 2008.

MORO, F. et al. Magnetic properties of cobalt oxide nanoparticles synthesised by a continuous hydrothermal method. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, v. 348, p.1-7, 2013.

MAKHLOUF, S. A. et al. Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles. Superlattices And Microstructures, [s.l.], v. 64, p.107-117, dez. 2013.

MESQUITA, A. M. Efeito do boro como promotor em óxidos de ferro: estudo da oxidação de compostos orgânicos modelo. 2014. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2014.

MALVERN INSTRUMENTS LIMITED. **Zetasizer Nano Series**: Research Performance, Operational Simplicity, Application Versatility. 2011.

NEGI, D.S; LOUKYA, B; DILEEP, K; SAHU, R; NAGAJARA, K.K; KUMAR,N; DATTA, R. Robust room temperature ferromagnetism in epitaxial CoO thin film, **Applied Physics Letters**, Vol. 103, p. 1-7, 2013.

NASSAR, M. Y.. Size-controlled synthesis of CoCO₃ and Co₃O₄ nanoparticles by free-surfactant hydrothermal method. **Materials Letters**, [s.l.], v. 94, p.112-115, mar. 2013. Elsevier BV.

NETO, N. F. A. Deposição e Caracterização de Filmes de Óxido de Cobalto por Sputtering Reativo. 2014, 73 f. Dissertação (Mestrado)–Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014

NAVALE, S.t. et al. Solution-processed rapid synthesis strategy of Co₃O₄ for the sensitive and selective detection of H₂S. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 245, p.524-532, jun. 2017.

PINNA, N., GRANCHAROV, S., BEATO, P., BONVILLE, P., ANTONIETTI, M., NIEDERBERGER M., Manetite Nanocrystals: Nanoqueous Synthesis, Characterization, and Solubility. Chemistry of Materials, v.17, p. 3044-3049, 2005.

ROTO, R.; YUSRAN, Y.; KUNCAKA, A. Magnetic adsorbent of Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanoparticles modified with thiol group for chlorauric ion adsorption. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 377, p.30-36, 2016.

SOUNDERYA N, ZHANG Y. Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications. *Rec. Pat. Biomed. Eng.* v.1, p. 34-42, 2008.

SILVEIRA, C. B. et al. Decomposição térmica de espumas de poliuretano para fabricação de vitrocerâmica celular de Li₂O-ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃ (LZSA). **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 5, p.1104-1107, out. 2007

SALIHOV, S. V. et al. Recent advances in the synthesis of Fe₃O₄@AU core/shell nanoparticles. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 394, p.173-178, 2015.

SONG, B. Y.; EOM, Y.; LEE, T. G. Removal and recovery of mercury from aqueous solution using magnetic silica nanocomposites. *Applied Surface Science*, [s.l.], v. 257, n. 10, p.4754-4759, mar. 2011.

TA, T. K. H. et al. Synthesis and surface functionalization of Fe₃O₄-SiO₂ core-shell nanoparticles with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane and 1,1'-carbonyldiimidazole for bio-applications. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 504, p.376-383, 2016.

TOOR, M., JIN, B., Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chem. Eng. J.* v. 187, p. 79–88, 2012.

TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G.. Mechanochemical synthesis of metal sulphide nanoparticles. **Nanostructured Materials**, [s.l.], v. 12, n. 1-4, p.75-78, jan. 1999.

GAO, Qian et al. The study of novel Fe₃O₄@ γ -Fe₂O₃ core/shell nanomaterials with improved properties. **Journal Of Magnetism And Magnetic Materials**, [s.l.], v. 321, n. 8, p.1052-1057, abr. 2009.

WAHAJUDDIN; A. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: magnetic nanoplateforms as drug carriers. *International Journal Of Nanomedicine*, [s.l.], p. 3445-3771, 2012.

WANG, J. et al. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 349, n. 1, p. 293-299, set. 2010.

WANG, Z. et al. Functional nanomaterials: Study on aqueous Hg(II) adsorption by magnetic Fe₃O₄@SiO₂-SH nanoparticles. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 60, p. 394-402, 2016.

WANG, Y. et al. A colorimetric biosensor using Fe₃O₄ nanoparticles for highly sensitive and selective detection of tetracyclines. **Sensors And Actuators B: Chemical**, [s.l.], v. 236, p.621-626, 2016.

YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W. N.; FROST, R. Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs. **The Journal of Physical Chemistry**. V.114, p.111 – 110, 2010.

YANG, H. et al. Mechanochemical synthesis of cobalt oxide nanoparticles. *Materials Letters*, [s.l.], v. 58, n. 3-4, p.387-389, jan. 2004.

ZHANG, S. et al. Thiol modified Fe₃O₄@SiO₂ as a robust, high effective, and recycling magnetic sorbent for mercury removal. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 226, p.30-38, 2013.

ZHANG, F. et al. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s.l.], v. 509, p.474-483, 2016.