



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E
TECNOLOGICAS HENRIQUE SANTILLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM
CIÊNCIAS MOLECULARES

**DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS
DE ÓXIDO DE FERRO REVESTIDAS COM
GLICEROL FUNCIONALIZADO E SUA
APLICAÇÃO EM REMOÇÃO DE ÓLEOS EM
SUPERFÍCIE AQUOSA**

GABRIEL VICTOR SIMÕES DUTRA

ANÁPOLIS - GO
2016

GABRIEL VICTOR SIMÕES DUTRA

**DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS
DE ÓXIDO DE FERRO REVESTIDAS COM
GLICEROL FUNCIONALIZADO E SUA
APLICAÇÃO EM REMOÇÃO DE ÓLEOS EM
SUPERFÍCIE AQUOSA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares da Universidade Estadual de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo

Co-Orientador: Prof. Dr. José Divino dos Santos

Anápolis – GO
2016

Dutra, Gabriel Victor Simões.

Desenvolvimento de Nanopartículas de Óxido de Ferro Revestidas com Glicerol Funcionalizado e sua Aplicação em Remoção de Óleos em Superfície Aquosa – 2016.

119 folhas. 35 figuras.

Orientador: Prof. Dr. Olacir Alves Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Goiás, 2016.

1. Óxido de ferro. 2. Glicerol. 3. Reação de esterificação. 4. Superhidrofóbico. 5. Remoção de óleos. I. Título.

DESENVOLVIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO
REVESTIDAS COM GLICEROL FUNCIONALIZADO E SUA APLICAÇÃO EM
REMOÇÃO DE ÓLEOS EM SUPERFÍCIE AQUOSA

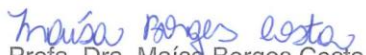
GABRIEL VICTOR SIMÕES DUTRA

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do
Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da
Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários
para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em 29/07/2016 por:



Prof. Dr. Olacir Alves Araújo
Presidente da Banca - UEG



Profa. Dra. Maísa Borges Costa
Membro Interno - UEG



Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira
Membro Externo - IFG

ANÁPOLIS – GO
JULHO 2016

Dedico este trabalho ao amigo, Msc. Ramon Borges (o homem da "bobiça"). Obrigado pela sua amizade, alegria, ensinamentos e momentos felizes. Este trabalho é fruto de seu empenho e dedicação e não há palavras para te agradecer por tudo. Você é eterno, meu sincero agradecimento!

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela vida, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e por todas as oportunidades concebidas.

À minha família, que são meu alicerce, e, em especial aos meus pais, Adevandes e Rita, e meu irmão, João Paulo, pelo amor, carinho, apoio e compreensão. Amo vocês!

Agradeço a orientação do Prof. Dr. Olacir Alves Araújo pelas oportunidades de aprendizagem, pelo imenso apoio e sábias sugestões, convivência, dedicação, compromisso e amizade. A você, minha eterna gratidão, respeito, carinho e admiração.

Ao Prof. Dr. José Divino dos Santos, pela co-orientação, pelo constante incentivo, sugestões e contribuições que muito me auxiliaram e por sua amizade. Obrigado por tudo!

Aos professores, Dr. Sérgio Botelho de Oliveira, Dra. Máisa Borges Costa, Dra. Luciana Rebelo Guilherme e Dra. Roberta Signini que compuseram minha banca e que contribuíram significativamente para a melhoria deste trabalho.

A Weslany, minha namorada, pelo carinho, alegria, atenção, convívio, paciência, amizade e companheirismo. Obrigado por todos os momentos juntos, te amo!

Aos amigos que fiz na UEG ao longo desses últimos seis anos, a vocês guardo o maior carinho, gratidão e admiração em especial Júnio, Túlio, Thamirys, Caio, Letícia, Felipe, Severina, Priscila, Jhonata, Verônica, Rogério e Gustavo.

Ao amigo Chico, pela sua amizade, ensinamentos e disponibilidade de realizar as medidas de ângulo de contato. Agradeço-te por toda ajuda e incentivo.

Aos companheiros de grupo de pesquisa do QQMOL: Eudes, Fernando, Guilherme, Juliana, Nathasha, Cristina, Nathália, Kássia e Amandas, que em vocês despertem o interesse de serem grandes profissionais. E em especial Érica e Thiago que tornaram os momentos mais prazerosos, dando apoio e alegria, fazendo me fortalecer e crescer cada dia. Obrigado por tudo, sem vocês a tarefa seria mais árdua.

Aos técnicos de laboratórios de química da UEG em especial ao Cleiber, Seu Fernando, Tia Cida e Adryelle, por todas as ajudas e pelas conversas rotineiras.

Aos professores, Dr. Vijayendra Garg e Dr. Aderbal de Oliveira da UnB, pelas contribuições e ensinamentos em assuntos obscuros.

Ao Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte da UFG e, em especial a Hermínia pelos ensinamentos e disponibilidade de realizar as análises de VSM.

Ao Prof. Dr. Fabrício Machado Silva da UnB pela disponibilidade das análises de DRX e RMN.

A Dra. Tatiane Oliveira do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução da UFG, pelas análises de MET.

À CAPES pela concessão de bolsa de pós-graduação e à UEG pelo apoio intelectual, crescimento profissional e por possibilitar a realização deste trabalho.

E aos meus amigos e familiares que, de uma forma ou de outra, contribuíram com sua amizade e compreensão, minha gratidão.

*“Os professores abrem a porta, mas você
deve entrar por você mesmo”.*

(Provérbio Chinês)

RESUMO

As nanopartículas de óxido de ferro possuem altos valores de magnetização de saturação, são biocompatíveis, apresentam baixa toxicidade e suas superfícies são facilmente modificadas pela inserção de grupos funcionais, tais como ácidos carboxílicos, tensoativos e polímeros. O uso de nanopartículas funcionalizadas com moléculas de glicerol que foram modificadas através de reação de esterificação com ácido monocarboxílico é proposto, neste trabalho, visando sua aplicação na remoção de óleos em superfícies aquosa. As partículas de óxido de ferro foram preparadas pelo método de coprecipitação por hidrólise alcalina de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio aquoso. O precursor utilizado no revestimento foi obtido a partir da funcionalização do glicerol com ácido esteárico através de reação de condensação. O revestimento das superfícies dos óxidos de ferro magnético foi realizado através de dois procedimentos distintos: (i) adição do glicerol funcionalizado à suspensão aquosa das partículas de óxido de ferro purificadas; e (ii) preparação, purificação e secagem das partículas de óxido de ferro, e posterior mistura com glicerol funcionalizado em isopropanol. O glicerol funcionalizado foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e carbono (RMN ^{13}C) e as partículas de óxido de ferro foram caracterizadas por FTIR, TG, difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer, magnetometria de amostra vibrante (VSM), microscopia eletrônica de transmissão (MET), medidas de ângulo de contato e composição química por titulação potenciométrica. Os resultados obtidos através das caracterizações evidenciaram a formação do glicerol funcionalizado. O espectro FTIR apresentou bandas de absorção em 1.737 e 1.180 cm^{-1} característicos do grupo éster e juntamente com os espectros de RMN foi possível propor a estrutura química, além disso, a amostra apresentou melhor estabilidade térmica em relação aos seus constituintes. As caracterizações realizadas nas amostras de óxido de ferro sugerem a presença de estrutura cúbica de espinélio inverso, com parâmetros de rede e estequiometrias próximas à magnetita, diâmetro médio dos cristalitos de 8,29 nm, valor de magnetização de saturação de 62 emu/g e comportamento superparamagnético. Os resultados obtidos por FTIR, termogravimetria e VSM das nanopartículas revestidas com glicerol funcionalizado indicam a presença de matéria orgânica nas partículas magnéticas. As partículas apresentaram certa esfericidade, tamanho médio de 11,17 nm e alta hidrofobicidade (164°), característico de comportamento superhidrofóbico. Essas nanopartículas apresentam afinidade química pelo óleo e são capazes de mover a mancha de óleo sobre a superfície aquosa aplicando um campo magnético externo, sendo possível remover completamente a mancha de óleo aproximando um ímã sobre a mancha. Esses resultados são promissores para a aplicação dessas partículas na limpeza de óleos derramados sobre a superfície aquosa.

Palavras-chave: Óxido de ferro, Glicerol, Reação de esterificação, Superhidrofóbico, Remoção de óleos.

ABSTRACT

The iron oxide nanoparticles have high saturation magnetization, are biocompatible, have low toxicity and their surfaces are easily modified by the insertion of functional groups such as carboxylic acids, surfactants and polymers. The use of functionalized nanoparticles with glycerol molecules that have been modified by reaction of esterification with mono-carboxylic acid is proposed in this work, for their application in the removal of oils in aqueous surfaces. The particles of iron oxide were prepared by the coprecipitation method by alkaline hydrolysis of Fe^{2+} and Fe^{3+} in aqueous medium. The precursor used in the coating was obtained by glycerol functionalization with stearic acid via condensation reaction. The coating surfaces of magnetic iron oxides was carried out by two different procedures: (i) addition of glycerol functionalized to the aqueous suspension of the purified iron oxide particles; and (ii) the preparation, purification and drying of the iron oxide particles and subsequent mixing with functionalized glycerol in isopropanol. The functionalized glycerol was characterized by vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), thermogravimetric analysis (TG) and nuclear magnetic resonance of hydrogen (NMR ^1H) and carbon (NMR ^{13}C) and particles of iron oxide were characterized by FTIR, TG, X ray diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy, vibrating sample magnetometer (VSM), transmission electron microscopy (TEM), contact angle measurements and chemical composition by potentiometric titration. The results obtained from the characterization showed formation of the functionalized glycerol. The FTIR spectrum showed absorption bands at 1737 and 1180 cm^{-1} characteristic of ester group and with the NMR spectra was proposed chemical structure, the sample showed better thermal stability compared to their constituents. The characterizations carried out on samples of iron oxide suggest the presence of inverse spinel cubic structure with lattice parameters and stoichiometry close to magnetite, average diameter of the crystallites of 8.29 nm, saturation magnetization value of 62 emu/g and behavior superparamagnetic. The results obtained by FTIR, thermogravimetric analysis and VSM of nanoparticles coated with glycerol functionalized indicates the presence of organic matter on the magnetic particles. The particles have spherical shape with an average size of 11.17 nm and high hydrophobicity (164°), characteristic of superhydrophobic behavior. These nanoparticles have chemical affinity for oil and are able to move the oil slick on the water surface by applying an external magnetic field, it is possible to completely remove the oil slick approaching a magnet to the stain. These results are promising for the application of these particles in cleaning oil spills on the water surface.

Keywords: Iron oxide, Glycerol, Esterification reaction, Superhydrophobic, Remove oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da célula unitária da magnetita (Fe_3O_4) com grupo espacial Fd3m. Esferas verdes representam átomos de Fe^{3+} , esferas vermelhas representam átomos de Fe^{2+} e esferas roxas representam os íons de oxigênio.....	26
Figura 2 – Representação da célula unitária de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com grupo espacial P4 ₁ 32. Esferas verdes representam átomos de Fe^{3+} e as esferas roxas representam os íons de oxigênio.	27
Figura 3 – Representação da célula unitária da hematita com grupo espacial R-3c. As esferas verdes representam os átomos de Fe^{3+} e as esferas roxas representam os íons de oxigênio.	28
Figura 4 – Diagrama representando as principais estratégias de sínteses adotadas para o revestimento das superfícies de óxido de ferro com moléculas orgânicas/poliméricas.....	32
Figura 5 – Fotografia do sistema reacional para a síntese de produção do glicerol funcionalizado.	43
Figura 6 – Fotografias da amostra 2,3-diidroxi-estereato de propila obtida pela esterificação do glicerol com ácido esteárico.	53
Figura 7 – Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado, obtidas em pastilha de KBr.....	54
Figura 8 – Espectro de RMN ^1H do glicerol funcionalizado (CDCl_3 , 300 MHz).	56
Figura 9 – Espectro de RMN ^{13}C do glicerol funcionalizado (CDCl_3 , 300 MHz).	57
Figura 10 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG das amostras ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado obtidas em atmosfera inerte de N_2	59
Figura 11 – Fotografias das amostras de óxido de ferro obtidas por coprecipitação (a) NP1 e (b) NP5.....	62
Figura 12 – (a) Espectro vibracional na região do infravermelho e (b) espectros ampliados em $725\text{-}490\text{ cm}^{-1}$ das amostras de óxido de ferro magnético NP1, NP4 e NP5, obtidas em pastilha de KBr.....	63
Figura 13 – Difractogramas de raios X das amostras de óxido de ferro magnético obtidos pelo método de coprecipitação.	67
Figura 14 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG das nanopartículas de óxido de ferro magnético NP1 e NP5 obtidas em atmosfera inerte de N_2	70
Figura 15 – Representação do diagrama de níveis de energia e o espectro Mössbauer para o núcleo de ^{57}Fe , mostrando as principais interações hiperfinas.....	73
Figura 16 – Espectro Mössbauer das amostras (a) NP1, (b) NP4 e (c) NP5 obtidos à temperatura ambiente.....	74
Figura 17 – Espectro Mössbauer das amostras (a) NP1 e (b) NP5 obtidos à temperatura de nitrogênio líquido.....	76

Figura 18 – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente para as nanopartículas de óxido de ferro NP1 e NP5.	79
Figura 19 – Fotografias da amostra NP1 dispersa em água: (a) na ausência de um ímã, (b) após a aproximação de um ímã por 30 s e (c) depois da remoção do ímã e de uma ligeira agitação.....	81
Figura 20 – (a) e (b) Micrografias obtidas por MET e (c) histograma de distribuição de tamanho da amostra NP1.	82
Figura 21 – Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras revestidas com glicerol funcionalizado através dos procedimentos em uma e em duas etapas, obtidas em pastilha de KBr.	84
Figura 22 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG das amostras revestidas com glicerol funcionalizado através do método de uma e duas etapas obtidas em atmosfera inerte de N ₂	87
Figura 23 – Difrátogramas de raios X das nanopartículas de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de uma e duas etapas.	92
Figura 24 – Espectro Mössbauer da amostra NP-GF2 obtido à temperatura (a) ambiente e (b) de nitrogênio líquido.	94
Figura 25 – Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente para as nanopartículas revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de duas etapas.	96
Figura 26 – Curva de magnetização dos óxidos de ferro presente nas nanopartículas revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de duas etapas.	97
Figura 27 – Fotografias da amostra NP-GF11 em meio aquoso: (a) na ausência de um ímã, (b) após a aproximação de um ímã e (c) depois da remoção do ímã.	98
Figura 28 – (a) e (b) Micrografias obtidas por MET e (b) histograma de distribuição de tamanho da amostra NP-GF2.	99
Figura 29 – Representação mostrando como o ângulo de contato de uma gota em uma superfície sólida é calculado.	100
Figura 30 – Representação de diferentes condições de molhabilidade de uma superfície: (a) superfície molhante, (b) predominantemente molhante; (c) e (d) não molhantes.....	101
Figura 31 – Perfil de gotas de água deionizada depositada sobre as superfícies das amostras de óxido de ferro sem revestimento (NP1) e das amostras revestidas com glicerol funcionalizado.	101
Figura 32 – Fotografias da influência de um ímã sob um béquer contendo a amostra NP-GF11 em meio aquoso (a) com o ímã próximo ao béquer e (b) durante a remoção do ímã.....	102
Figura 33 – Fotografias do arraste de óleo lubrificante da superfície aquosa: (a) óleo derramado sobre a superfície, (b) adição da amostra NP-GF11, (c) aproximação do ímã e (d) arraste de mancha.	105

Figura 34 – Fotografias do arraste do óleo Bardahl da superfície aquosa: (a) óleo derramado na superfície, (b) adição da amostra NP-GF11 e (c) arraste da mancha com a aproximação de um ímã..... 105

Figura 35 – Fotografias da remoção do óleo Bardahl da superfície aquosa: (a) óleo derramado na superfície, (b) adição da amostra NP-GF11, (c) e (d) remoção da mancha com a aproximação do ímã e (e) limpeza final..... 106

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel.....	35
Esquema 2 – Reação de esterificação do glicerol com ácido esteárico.....	52
Esquema 3 – Modelos propostos para as possíveis interações do glicerol funcionalizado com as nanopartículas de óxido de ferro.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fórmula molecular, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados na parte experimental.....	41
Tabela 2 – Marca e modelo dos equipamentos utilizados para a síntese e caracterização das amostras.....	42
Tabela 3 – Parâmetros estudados na obtenção das partículas de óxido de ferro magnético.....	44
Tabela 4 – Parâmetros avaliados durante o processo de revestimento das partículas de óxido de ferro com glicerol funcionalizado, através do método em uma única etapa.....	46
Tabela 5 – Principais bandas de absorção observadas para o ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado nos espectros de infravermelho.....	55
Tabela 6 – Valores do intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de degradação máxima (T_{DTG}), percentagem de perda de massa (Δm) e massa residual em cada estágio de decomposição térmica do ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado.....	60
Tabela 7 – Principais bandas de absorção observadas para as amostras de óxido de ferro magnético nos espectros de infravermelho.....	64
Tabela 8 – Estimativas das distâncias interplanares, parâmetros de rede, razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} determinado por titulação potenciométrica (x_{tit}) e por DRX (x), estequiometria ($Fe_{3-\delta}O_4$) e tamanho médio dos cristalitos das amostras de óxido de ferro magnético.....	68
Tabela 9 – Correspondentes valores de perda de massa (Δm) e temperatura de degradação máxima (T_{DTG}) em cada estágio de decomposição térmica, e massa residual.....	72
Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura ambiente das amostras NP1, NP4 e NP5. Os valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%)......	76
Tabela 11 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido das amostras NP1 e NP5. Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%)......	78
Tabela 12 - Principais bandas de absorção observadas para as amostras de óxido de ferro magnético revestido com glicerol funcionalizado nos espectros de infravermelho.....	86
Tabela 13 – Valores dos intervalos de temperatura dos eventos térmicos (ΔT), sua respectiva perda de massa (%), temperatura de degradação máxima (T_{DTG}) e massa residual para cada amostra de óxido de ferro revestido com glicerol funcionalizado.....	89
Tabela 14 – Estimativas das distâncias interplanares, parâmetros de rede, razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} determinado por titulação potenciométrica (x_{tit}) e por	

DRX (x), estequiometria ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) e tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado.....	93
Tabela 15 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer da amostra NP-GF2 registrado à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Os valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%).	95
Tabela 16 – Propriedades físico-químicas dos óleos utilizados nos testes de arraste e remoção.	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B_{hf}	Campo magnético hiperfino
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CCET	Câmpus de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo
DI	Deslocamento isomérico
$D_{máx}$	Diâmetro máximo das partículas obtidas por MET
D_{MET}	Diâmetro médio das partículas obtidas por MET
D_{min}	Diâmetro mínimo das partículas obtidas por MET
DQ	Desdobramento quadrupolar
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivada da curva termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho
FWHM	<i>Full width at half maximum</i>
GF	Glicerol funcionalizado
$h, k e l$	Índices de Miller
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
m	Multiplete
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
M_r	Magnetização de remanescência
M_s	Magnetização de saturação
NP	Nanopartículas de óxido de ferro magnético
NP-GF	Nanopartículas de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado
QMMOL	Grupo de Química de Materiais e Modelagem Molecular
RMN ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN 1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN	Ressonância magnética nuclear
s	Simpleto
t	Triplete
T_{DTG}	Temperatura do pico máximo de perda de massa na curva DTG
TG	Análise termogravimétrica
TMS	Tetrametilsilano
TNT	Tecido não tecido
UEG	Universidade Estadual de Goiás
UFG	Universidade Federal de Goiás

UFSCar Universidade Federal de São Carlos

UnB Universidade de Brasília

VSM *Vibrating sample magnetometer* (Magnetometria de Amostra Vibrante)

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	Desvio estequiométrico
λ	Comprimento de onda
σ	Desvio padrão do diâmetro
γ	Radiação gama
θ	Unidade de medida de ângulo
\square	Vacância na rede cristalina
Δm	Perda de massa
ΔT	Intervalo de temperatura de perda de massa
Å	Unidade de medida de comprimento – Ângstron (10^{-10} m)
a	Parâmetro de rede
d_{hkl}	Distância interplanar correspondente ao plano (hkl)
emu/g	Unidade eletromagnética por grama
k	Número de classes
KOe	Unidade magnética – Kiloersted
mCi	Unidade de medida de radioatividade – Milicurie
mm	Unidade de medida de comprimento – Milímetro (10^{-3} m)
mN	Unidade de Força – Milinewton (10^{-3} N)
n	Ordem de difração – $n = 1, 2, 3, \dots$
nm	Unidade de medida de comprimento – Nanômetro (10^{-9} m)
pH	Potencial hidrogeniônico
rpm	Unidade de rotação – rotações por minuto
W	Amplitude da classe
x	Razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} determinado por DRX
x_{tit}	Razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} obtido através de titulação potenciométrica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 ÓXIDOS DE FERRO	24
2.1.1 Magnetita (Fe_3O_4)	25
2.1.2 Maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	26
2.1.3 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	28
2.2 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO EM MEIO BÁSICO	29
2.3 REVESTIMENTO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO	30
2.4 GLICEROL	33
2.5 REMOÇÃO DE ÓLEOS EM SUPERFÍCIE AQUOSA	36
3 OBJETIVOS	40
3.1 OBJETIVO GERAL	40
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	40
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	41
4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	41
4.2 SÍNTESE DO GLICEROL FUNCIONALIZADO	42
4.3 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO	43
4.4 REVESTIMENTO DOS ÓXIDOS DE FERRO COM GLICEROL FUNCIONALIZADO	45
4.4.1 Descrição do método de revestimento em uma única etapa	45
4.4.2 Descrição do método de revestimento em duas etapas	46
4.5 ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÓLEOS EM SUPERFÍCIE AQUOSA	47
4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS	47
4.6.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	47
4.6.2 Ressonância Magnética Nuclear	48
4.6.3 Análise Termogravimétrica	48
4.6.4 Difração de raios X	48
4.6.5 Espectroscopia Mössbauer	48
4.6.6 Magnetometria de Amostra Vibrante	49
4.6.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão	49
4.6.8 Medidas de Ângulo de Contato	49
4.6.9 Composição Química por Titulação Potenciométrica	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52

5.1 SÍNTESE DO GLICEROL FUNCIONALIZADO (GF) OU 2,3-DIIDROXI-ESTEREO DE PROPILA	52
5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	53
5.1.2 Ressonância magnética nuclear	55
5.1.3 Análise termogravimétrica	58
5.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO	61
5.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	62
5.2.2 Difração de raios X	64
5.2.3 Análise termogravimétrica	70
5.2.4 Espectroscopia Mössbauer.....	72
5.2.5 Magnetometria de amostra vibrante	78
5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão	81
5.3 REVESTIMENTO DO ÓXIDO DE FERRO COM GLICEROL FUNCIONALIZADO	83
5.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	83
5.3.2 Análise termogravimétrica	87
5.3.3 Difração de raios X	92
5.3.4 Espectroscopia Mössbauer.....	94
5.3.5 Magnetometria de amostra vibrante	95
5.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão	98
5.3.7 Medidas do ângulo de contato.....	100
5.3.8 Testes de arraste e remoção de óleos.....	103
6 CONCLUSÕES	108
7 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS	110
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas de óxido de ferro representam uma classe de materiais que possuem dimensões tipicamente menores que 100 nanômetros e desempenham um papel importante no campo da nanociência e nanotecnologia, uma vez que são extensivamente estudadas e aplicadas em diversos campos de pesquisa. Entre aquelas destaca-se a magnetita (Fe_3O_4) e a maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), pois apresentam alta magnetização em relação aos demais óxidos de ferro, alta área superficial e superfícies facilmente modificadas através da inserção de materiais inorgânicos, orgânicos e/ou poliméricos (JADHAV; BONGIOVANNI, 2012; CHEN et al., 2013b; CASTELLÓ et al., 2015). Entre as aplicações ressalta-se a utilização como ferrofluidos (BORIN et al., 2016), mídias de gravação magnética, sensores de gases (MONTROYA et al., 2015), remoção de metais pesados (SINGH; TIWARY; SINHA, 2014; HATAMIE et al., 2016) e de corantes orgânicos (MADRAKIAN; AFKHAMI; AHMADI, 2012) e carreamento e liberação de fármacos no organismo (JIANG et al., 2014; BAKHTIARY et al., 2016).

Devido às nanopartículas apresentarem superfícies hidroxiladas com grande área superficial em relação ao volume, que ocasiona fortes atrações dipolo-dipolo entre as partículas, torna-as propícias a formarem grandes aglomerados. A formação desses aglomerados, assim como a instabilidade da magnetita que se oxida na presença de oxigênio são obstáculos para diversas aplicações devido à possibilidade de perda de algumas propriedades dependentes do tamanho como o superparamagnetismo e redução nos valores de magnetização (FRIMPONG et al., 2010; HASANY et al., 2012). Como estratégia para minimizar esses problemas, realiza-se o revestimento dessas nanopartículas com diferentes materiais, tais como: silanos, ácidos carboxílicos, dióis, aminoácidos, polímeros entre outros. Estes materiais promovem a estabilização dos óxidos de ferro e introduzem funcionalidade (LAURENT et al., 2008; SINGH et al., 2013; MAHMED et al., 2014).

O enfoque deste trabalho visa o desenvolvimento de novos materiais, utilizando recursos renováveis, com potencial aplicação na remoção de óleos em superfície aquosa. Estes novos materiais são constituídos de partículas de óxido de ferro revestidas com moléculas de glicerol que foram modificadas através de reação

de condensação com ácido carboxílico de cadeia longa, denominados neste trabalho de glicerol funcionalizado. As nanopartículas revestidas com glicerol funcionalizado podem apresentar alguns diferenciais: *(i)* o fato de agregar valor ao glicerol que é produzido como subproduto na síntese do biodiesel, possibilitando a sua reutilização; *(ii)* o processo de revestimento ocorre em temperaturas brandas, sob refluxo, usando solventes orgânicos com baixa toxicidade (isopropanol ou propanol), evitando a oxidação das partículas e a utilização de solventes tóxicos; *(iii)* o revestimento das partículas de óxido de ferro tornará o material hidrofóbico e com capacidade de interação com óleos em superfície aquosa. Estas são características que foram exploradas na preparação de partículas magnéticas e hidrofóbicas, focando à sua aplicação em arraste e remoção de óleos em superfície aquosa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDOS DE FERRO

Os óxidos de ferro, compostos constituídos pelos elementos químicos ferro e oxigênio, são encontrados na natureza em diferentes formas e são facilmente sintetizados. Os mais comuns são magnetita (Fe_3O_4), maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e as ferritas que são misturas de óxidos de metais bivalentes com óxido de ferro, cuja fórmula genérica é $\text{MeO.Fe}_2\text{O}_3$ ou MeFe_2O_4 (em que Me é a representação de um metal bivalente tal como: Fe^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , etc). Desta maneira, a magnetita também é denominada de ferrita de ferro (MATHEW; JUANG, 2007; HASANY et al., 2012).

As nanopartículas de óxido de ferro constituem uma classe de materiais cujas dimensões são tipicamente menores que 100 nanômetros. Esses materiais em escala nanométrica, ou 10^{-9} m, podem apresentar propriedades químicas e físicas diferenciadas em relação aos materiais macroscópicos com a mesma composição. Devido a essas propriedades, os nanomateriais destacam-se na confecção de novos dispositivos eletrônicos e ópticos (MALLAKPOUR; MADANI, 2015).

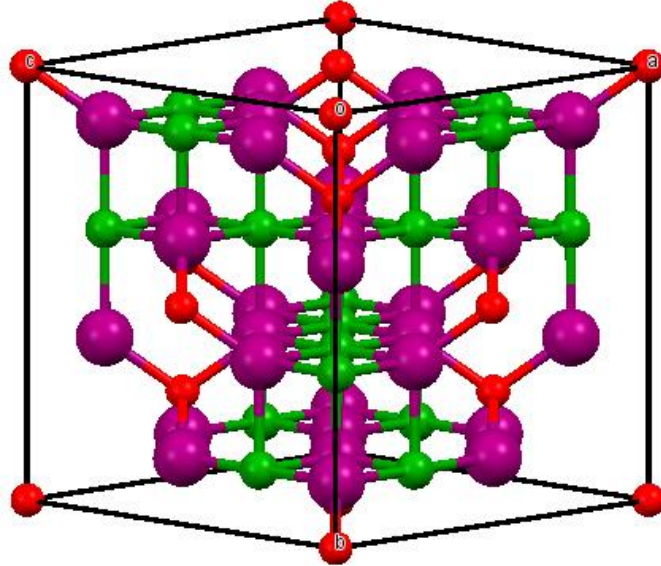
As nanopartículas de óxido de ferro, em especial a magnetita e a maguemita, devido a sua baixa toxicidade, alta área superficial, alta magnetização e biocompatibilidade (VARELA et al., 2012; CHEN et al., 2013; ILLÉS et al., 2014) têm atraído grande atenção devido às suas potenciais aplicações biomédicas, tais como agente de contraste para ressonância magnética e carreamento e liberação de fármacos no organismo (SUN; LEE; ZHANG, 2008; JIANG et al., 2014) e aplicações em outras áreas do conhecimento, como ferrofluidos, mídias de gravação magnética, nanopartículas adsorventes para desintoxicação de fluidos biológicos (NKURIKIYIMFURA; WANG; PAN, 2013; MAHMED et al., 2014; ŠUTKA et al., 2015), adsorção de compostos aromáticos (SASAKI; TANAKA, 2011), remoção de metais pesados (TANG; LO, 2013; SINGH; TIWARY; SINHA, 2014), remoção de corantes orgânicos (GIRI; DAS; PRADHAN, 2011) e remoção de óleos (petróleo, gasolina, óleo lubrificante) em superfície aquosa (VARELA et al., 2012; GRANCE et al., 2012; CHEN et al., 2013b; SOUZA NETO et al., 2015). As propriedades específicas das nanopartículas podem ser modificadas para obtenção de resultados

desejáveis a cada aplicação tecnológica pretendida. As aplicações biomédicas, por exemplo, geralmente requerem que as nanopartículas sejam superparamagnéticas (isto é, apresentem magnetização na presença de um campo magnético externo e não exibam qualquer magnetização remanescente quando o campo é removido), partículas com tamanho pequeno (menor que 15 nm), altos valores de magnetização, distribuição de tamanho estreita de modo que as partículas tenham propriedades físicas e químicas uniformes. As nanopartículas também devem ter revestimentos de superfície adequados que garantam a sua estabilidade em meios biológicos, baixa toxicidade e biocompatibilidade (GUPTA; GUPTA, 2005; FRIMPONG et al., 2010; CHEN et al., 2013a; LI et al., 2013).

2.1.1 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é um óxido de ferro de coloração preta, sua fórmula unitária é Fe_3O_4 , possuindo dois íons Fe^{3+} e um íon Fe^{2+} , apresenta estrutura espinélio inverso formando uma rede cúbica de face centrada com parâmetro de rede de 8,396 Å. A célula unitária da magnetita é composta por sítios tetraédricos (sítios A) que são ocupados por íons de Fe^{3+} e sítios octaédricos (sítios B) que são ocupados por ambos os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , e a célula unitária é formada por um conjunto de oito sítios como mostrado na Figura 1. Assim, a representação da fórmula da magnetita pode ser escrita como $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, em que os parênteses indicam os sítios tetraédricos (sítios A) e os colchetes indicam os sítios octaédricos (sítios B) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; YANG; WU; HOU, 2011; CARVALHO et al., 2013).

Figura 1 – Representação da célula unitária da magnetita (Fe_3O_4) com grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. Esferas verdes representam átomos de Fe^{3+} , esferas vermelhas representam átomos de Fe^{2+} e esferas roxas representam os íons de oxigênio.



Fonte: Adaptado de (YANG; WU; HOU, 2011).

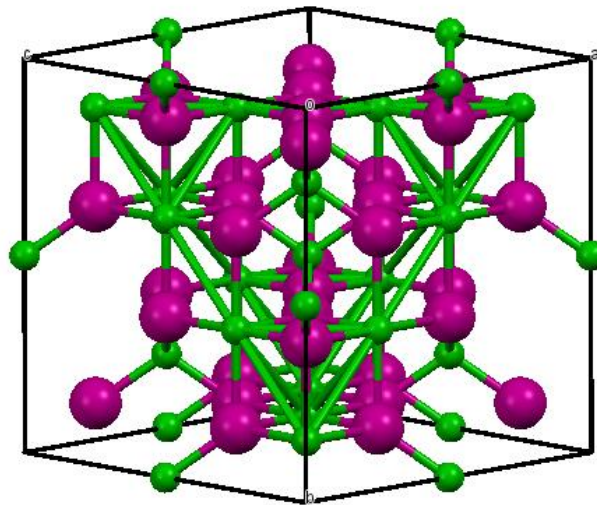
Nos sítios tetraédricos localizam-se oito íons de Fe^{3+} cada um ocupando o centro de um tetraedro cujos vértices são preenchidos por íons de oxigênio e nos sítios octaédricos localizam-se 16 íons de ferro (8 Fe^{2+} e 8 Fe^{3+}), encontrando-se cada um no centro de um octaedro cujos vértices são preenchidos por átomos de oxigênio (DUARTE, 2005).

2.1.2 Maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maguemita é um óxido de ferro de coloração marrom-avermelhada, sua fórmula unitária é $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e apresenta propriedades físicas e estruturais semelhantes às da magnetita. A principal diferença entre as duas fases cristalinas é a presença de Fe^{3+} como único cátion na maguemita. A maguemita apresenta estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso com parâmetro de rede de 8,346 Å e pode ser descrita como resultado da oxidação da magnetita. Durante o processo de oxidação um íon de Fe^{2+} desloca-se do sítio octaédrico deixando uma vacância (representada por \square) na rede cristalina e outros dois íons de Fe^{2+} se oxida em Fe^{3+} . Assim, cada célula unitária da maguemita contém oito cátions Fe^{3+} que ocupam os

sítios tetraédricos, os cátions restantes (oito localizados nos sítios octaédricos mais 5,33 íons provenientes da oxidação dos íons Fe^{2+}) e as vacâncias (2,67 proveniente da oxidação dos oito íons de Fe^{2+}) são distribuídos aleatoriamente nos sítios octaédricos, com conversão da estrutura cristalina de espinélio, conforme representado na Figura 2. Dessa maneira, a maguemita pode ser representada pela fórmula $(\text{Fe}_8^{3+})[\text{Fe}_{13,33}^{3+}\square_{2,66}]\text{O}_{32}$, em que os parênteses indicam os sítios tetraédricos (sítios A), os colchetes indicam os sítios octaédricos (sítios B) e \square representa as vacâncias. Esta fórmula pode ser escrita na forma de $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}_{5/3}^{3+}\square_{1/3}]\text{O}_4$ ou então, como $\text{Fe}_{2,67}\square_{0,33}\text{O}_4$ (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; MÜRBE; RECHTENBACH; TÖPFER, 2008; CARVALHO et al., 2013; ŠUTKA et al., 2015).

Figura 2 – Representação da célula unitária de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com grupo espacial $P4_132$. Esferas verdes representam átomos de Fe^{3+} e as esferas roxas representam os íons de oxigênio.



Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).

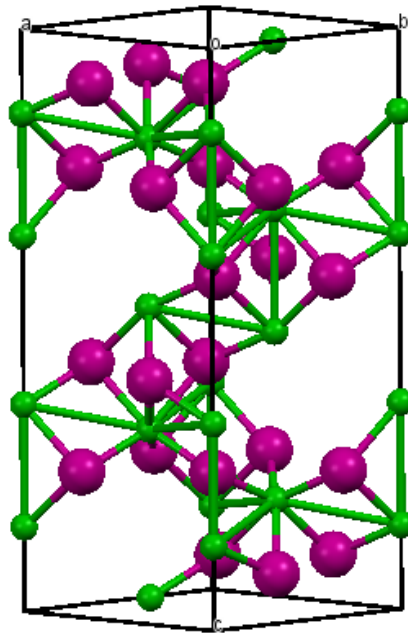
Devido às semelhanças cristalinas entre magnetita e maguemita a técnica de difração de raios X que permite determinar estruturalmente diversos materiais não é capaz de diferenciar estas duas estruturas cristalinas apenas pelas posições dos picos de difrações, pois os mesmos são coincidentes. Entretanto, a distinção de fases pode ser determinada a partir dos valores dos parâmetros de rede e com o auxílio de outras técnicas tais como espectroscopia Mössbauer que calcula a

distribuição dos cátions para estrutura do tipo espinélio e determina qual a fase cristalina do material (CARVALHO et al., 2013; ŠUTKA et al., 2015).

2.1.3 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é um óxido de ferro de coloração avermelhada, é encontrada em rochas e solos e é extremamente estável, sendo largamente utilizada em catálise, sensores de gases e pigmentos (WU et al., 2015). A hematita apresenta a mesma fórmula unitária que a maguemita (Fe_2O_3), porém possuem estruturas cristalinas diferentes. A estrutura cristalina da hematita é hexagonal com parâmetros de rede $a = 5,0346 \text{ \AA}$ e $c = 13,752 \text{ \AA}$, com seis fórmulas mínimas por célula unitária, conforme representado na Figura 3. O arranjo dos cátions é formado por pares de octaedros cujos vértices são preenchidos por íons de oxigênio, cada octaedro compartilha três arestas com os octaedros vizinhos do mesmo plano e uma face com o octaedro do plano vizinho (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 3 – Representação da célula unitária da hematita com grupo espacial R-3c. As esferas verdes representam os átomos de Fe^{3+} e as esferas roxas representam os íons de oxigênio.

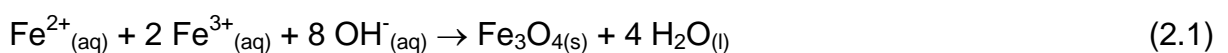


Fonte: Adaptado de (WU et al., 2015).

2.2 MÉTODO DE COPRECIPITAÇÃO EM MEIO BÁSICO

Devido ao potencial de aplicações das nanopartículas, diversas metodologias de obtenção estão sendo desenvolvidas por vários grupos de pesquisas. Entre os processos de síntese mais utilizados estão o método da coprecipitação (VALENZUELA et al., 2009), redução-precipitação (CARVALHO et al., 2013), poliol (CAI; WAN, 2007; TÖPFER; ANGERMANN, 2011; ABBAS et al., 2013), hidrotérmico (AHMADI et al., 2013), sonoquímica (MARCHEGANI et al., 2012), microemulsão e deposição eletroquímica (HASANY et al., 2012), hidrólise oxidativa de íons Fe^{2+} (DODI et al., 2015) e outros. As propriedades estruturais e magnéticas dos óxidos de ferro são influenciadas pelo tamanho e morfologia das nanopartículas. Dessa maneira, o método de síntese pode determinar a uniformidade morfológica e a distribuição de tamanho das nanopartículas (ANDRADE et al., 2012).

Entre os principais métodos de obtenção de nanopartículas de óxido de ferro destaca-se o método de coprecipitação em meio básico, que consiste na coprecipitação de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (com razão estequiométrica de 1:2) através da adição de uma solução alcalina (ŠUTKA et al., 2015). A precipitação completa da magnetita ocorre em valores de pH entre 9 e 14 (GUPTA; GUPTA, 2005) e a reação ocorre conforme representado na Equação (2.1) (VALENZUELA et al., 2009).



Essa metodologia geralmente produz partículas com diâmetro médio menor que 20 nm, é um método bastante eficaz, a síntese é relativamente fácil, o custo dos reagentes é baixo e conduz a bons rendimentos, sendo possível modificar a morfologia e o tamanho das nanopartículas com alta reprodutibilidade (ŠUTKA et al., 2015). No entanto, as principais dificuldades enfrentadas são o controle do tamanho, a polidispersão das partículas, a aglomeração e a mistura de fases resultantes (magnetita, maguemita, hematita ou outros óxidos de ferro) (VALENZUELA et al., 2009; LI et al., 2013).

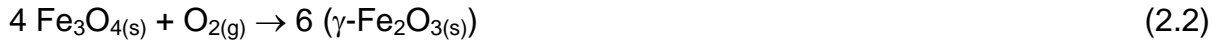
O método de coprecipitação ocorre em duas etapas: a nucleação e o crescimento das partículas. A relação entre a duração dessas etapas controla o

tamanho e a polidispersão das partículas (isto é, se as partículas apresentam estreita ou larga faixa de distribuição de tamanho). A nucleação é um processo rápido que ocorre quando a concentração dos íons alcança uma concentração crítica, ocorrendo formação de centros de cristalização. Em seguida, ocorre o crescimento lento dos núcleos por difusão na superfície dos cristais. Quando o processo de nucleação for predominante, é obtido um número grande de partículas pequenas. Normalmente, nesses ocorrem à formação de partículas com menor polidispersão. Porém, quando o processo de crescimento predomina, formam-se menos partículas, mas com tamanhos maiores e geralmente com maior polidispersão. Em suma, o controle da polidispersão deve, normalmente, ser realizado durante o período de nucleação, uma vez que a quantidade de partículas finais é determinada através da quantidade de centros de cristalização produzidos, não sendo alterado durante o crescimento das partículas (LAURENT et al., 2008).

Vários fatores podem ser combinados na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação com o intuito de controlar as etapas de nucleação e crescimento das partículas e conseqüentemente definir as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas. Entre estes fatores destacam-se: o tipo de base utilizada, tipo de sais utilizados (cloretos, sulfatos e nitratos), concentração dos íons e razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} , temperatura e tempo de reação, velocidade de agitação e de gotejamento da solução básica, presença de atmosfera inerte, tempo de digestão, ordem de adição dos reagentes e pH final da solução após precipitação (JOLIVET et al., 1992; SUN et al., 2006; MAJEWSKI; THIERRY, 2007; WU; HE; JIANG, 2008; VALENZUELA et al., 2009; HASANY et al., 2012; CARVALHO et al., 2013; MASCOLO; PEI; RING, 2013; ŠUTKA et al., 2015).

2.3 REVESTIMENTO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO

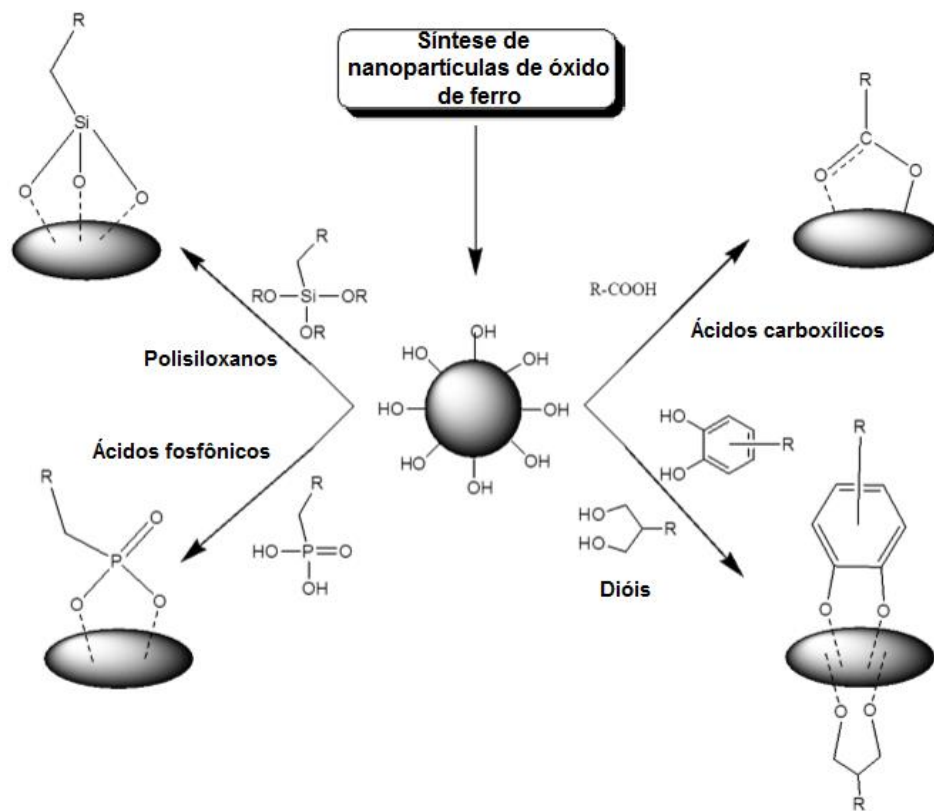
Apesar de existir inúmeros métodos de síntese de nanopartículas de óxido de ferro e vários parâmetros de estudo na síntese por coprecipitação, a magnetita, durante e após o processo de síntese, é oxidada espontaneamente a maguemita, devido à presença de oxigênio no ar, conforme representado na Equação (2.2) (MAMANI et al., 2013). Essa oxidação é favorecida também pela grande área superficial das nanopartículas (MAHMED et al., 2014).



Essa oxidação altera as propriedades magnéticas do material de interesse (CARVALHO et al., 2013). Com o propósito de retardar esse processo, as nanopartículas são estabilizadas com materiais que promovem o revestimento de suas superfícies. Diversos estudos relatam nanopartículas de óxido de ferro com superfície quimicamente modificada pela inserção de materiais que promovem a sua estabilização e funcionalidade (SINGH et al., 2013; XU et al., 2013; MAHMED et al., 2014; MALLAKPOUR; MADANI, 2015).

A modificação da superfície tem sido proposta como estratégia para propiciar funcionalidade, evitar aglomeração e tornar o material biodegradável quando exposto a sistemas biológicos o que amplia o âmbito em aplicação biotecnológica das nanopartículas de óxido de ferro. Além disso, o revestimento durante a formação das nanopartículas pode ajudar a controlar o tamanho das partículas. Essa modificação pode ser obtida empregando-se diversas moléculas biocompatíveis ou materiais orgânicos e inorgânicos, tais como polímeros, ácidos carboxílicos, biomoléculas, sílica, metais e outras moléculas compatíveis com a superfície das nanopartículas são empregados com o objetivo de melhorar tais propriedades, além de oferecer novas peculiaridades (LAURENT et al., 2008; WU; HE; JIANG, 2008; HASANY et al., 2012; LI et al., 2013; SINGH; TIWARY; SINHA, 2014). A Figura 4 mostra um diagrama abordando as principais estratégias para o revestimento destas nanopartículas com compostos orgânicos e poliméricos.

Figura 4 – Diagrama representando as principais estratégias de sínteses adotadas para o revestimento das superfícies de óxido de ferro com moléculas orgânicas/poliméricas.



Fonte: Adaptado de (JADHAV; BONGIOVANNI, 2012).

Na ausência de qualquer revestimento, as nanopartículas apresentam superfícies hidroxiladas com uma grande área superficial em relação ao volume. Essas propriedades provocam fortes atrações dipolo-dipolo entre as partículas magnéticas o que as tornam susceptíveis a unir-se e formar grandes aglomerados. Esses aglomerados causam instabilidade coloidal e como decorrência ocorre o aumento do tamanho das partículas e a possibilidade de perda de algumas propriedades dependentes do tamanho, como por exemplo, o superparamagnetismo. Os materiais de revestimento podem ser empregados para melhorar a estabilidade em um líquido desejado via repulsão eletrostática (induzindo cargas opostas sobre a superfície das partículas) ou efeito estérico (revestindo as partículas com uma camada de tensoativo) (WU; HE; JIANG, 2008; FRIMPONG et al., 2010; HASANY et al., 2012; SINGH et al., 2013; MAHMED et al., 2014).

A estratégia anteriormente mencionada é usada para sintetizar nanopartículas de óxido de ferro exibindo vários grupos funcionais em sua estrutura. Os grupos

funcionais presentes na superfície das nanopartículas são utilizados para diversos fins, tais como imobilização covalente de biomoléculas e drogas (JADHAV; BONGIOVANNI, 2012), terapia em oncologia (ANDRADE et al., 2012) e remoção de contaminantes químicos (TANG; LO, 2013; SOUZA NETO et al., 2015).

Os grupos funcionais, incluindo carboxilatos, fosfatos e sulfatos são conhecidos por se ligarem à superfície das nanopartículas e a estabilização adquirida pode ser adaptada para a dispersabilidade em fluidos de transporte. Entre os principais ácidos carboxílicos, destaca-se a utilização do ácido oléico e ácido cítrico (LAURENT et al., 2008). O ácido oléico é considerado uma das melhores moléculas para estabilizar nanopartículas, sua cabeça polar é adsorvida na superfície das partículas (quimissorção), e a cauda apolar torna as nanopartículas hidrofóbicas que facilita sua dispersão em um líquido carreador (AVDEEV et al., 2009; SINGH et al., 2013). O ácido cítrico pode ligar-se à superfície das nanopartículas através de um ou dois grupamentos carboxílicos, isso deixa pelo menos um grupo responsável por tornar a superfície negativamente carregada e hidrofílica, prevenindo a aglomeração das partículas e promovendo grupos funcionais para serem usados como posteriores modificadores da superfície (FRIMPONG et al., 2010; LI et al., 2013).

Assim como os ácidos carboxílicos, a sílica também é bastante estudada, isso porque é quimicamente inerte e possui uma elevada estabilidade contra agregação, além disso, as modificações nas superfícies são relativamente fáceis devido à abundância de grupos silanol que são compatíveis com vários grupos funcionais, tais como aminas, tióis, grupos carboxílicos, corantes, etc (MAHMED et al., 2014).

Além dos compostos citados, outros grupos que possuem potencialidade são aqueles pertencentes à classe dos polisiloxanos, ácidos monocarboxílicos, ésteres, ou algum composto que promova o revestimento das nanopartículas tornando-as hidrofóbicas, as quais podem ser aplicadas em ensaios de arraste de óleos em superfície aquosa (CHEN et al., 2013b; SOUZA NETO et al., 2015).

2.4 GLICEROL

O glicerol ou 1,2,3-propanotriol é utilizado nas indústrias farmacêuticas, de cosméticos e de alimentos (CHAKRABORTY; MANDAL, 2015). É um composto

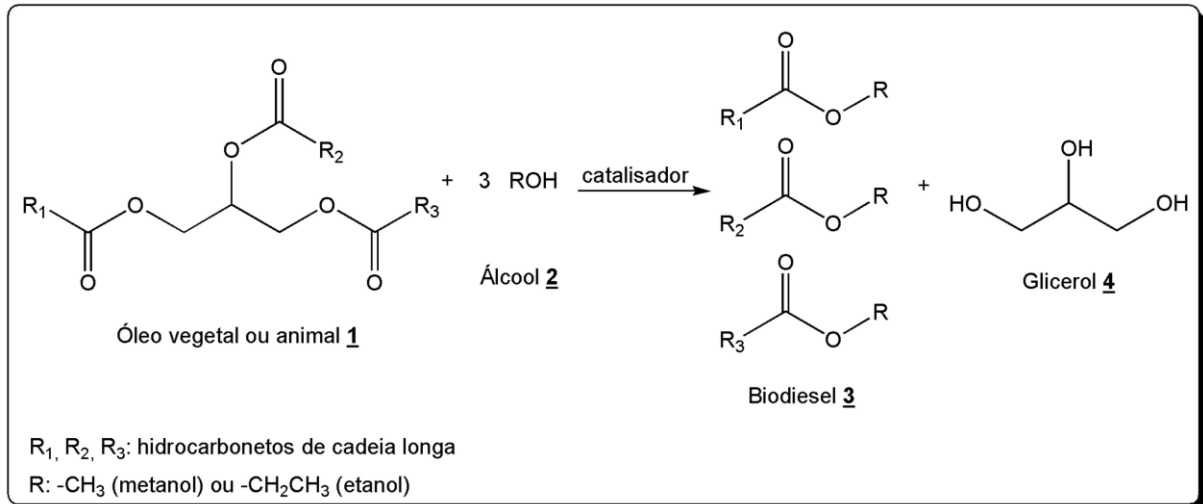
estável com fórmula molecular $C_3H_8O_3$, possuindo em sua estrutura três hidroxilas sendo duas primárias e uma secundária, o que confere propriedades hidrofílicas e higroscópicas. A estrutura e as propriedades físico-químicas do glicerol proporciona multifuncionalidade a esse composto (QUISPE; CORONADO; CARVALHO JÚNIOR, 2013; OKOYE; HAMEED, 2016) e promissoras rotas sintéticas na obtenção de novos materiais que podem ser obtidos através de reações de esterificação, hidrogenólise, oxidação e esterificação (TAO et al., 2015). Entre esses processos, a esterificação com ácidos carboxílicos através da conversão do glicerol em ésteres de ácidos graxos (glicerídeos) são aplicáveis em produtos alimentares e aditivos para combustíveis, produtos farmacêuticos e cosméticos (CHAKRABORTY; MANDAL, 2015). Os ésteres obtidos a partir de reação de condensação do glicerol com ácidos dicarboxílicos são denominados de poliésteres, os quais são utilizados como modificadores de resinas epóxi ou poliuretanos, plastificantes, matrizes para liberação controlada de fármacos no organismo e produção de poliésteres hiper-ramificados, visando sua aplicação no transporte e entrega de ativos, tais como drogas, pesticidas e agentes antimicrobianos (ZHANG et al., 2014; BUENO; TORO; MARTÍN, 2015).

O desenvolvimento de fontes de energia renováveis é uma questão-chave nas próximas décadas, pois a enorme demanda pelo petróleo causará sua escassez em um futuro próximo e a poluição provocada pelo uso de combustíveis fósseis é prejudicial ao ambiente e ao clima. Como alternativa, o biodiesel tem sido utilizado como fonte de energia renovável bastante promissora, uma vez que sua combustão não produz gases tóxicos como os óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio, produz menos material particulado e 75% menos de CO_2 em relação ao diesel obtido do petróleo. Além disso, o biodiesel é obtido a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais, óleos obtidos de micro-organismos e gorduras de origem animal (GUIMARÃES et al., 2007; SANTANDER et al., 2012; ASHRAFUL; MASJUKI; KALAM, 2015).

Apesar dessas vantagens o principal processo de produção de biodiesel no Brasil consiste de reações de transesterificação, que envolvem a reação química entre um álcool (geralmente metanol ou etanol) e um óleo vegetal ou animal, na presença de um catalisador, produzindo os ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) e

glicerol como subproduto, conforme representado no Esquema 1 (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; OLIVEIRA, 2012).

Esquema 1 – Reação de transesterificação para produção de biodiesel.



Fonte: Adaptado de (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; OLIVEIRA, 2012).

O principal desafio para a viabilização comercial do biodiesel é o tratamento adequado dos subprodutos produzidos durante sua obtenção. Em geral, o glicerol formado como subproduto representa aproximadamente 10% da massa total de biodiesel produzido. A produção global de glicerol aumentou de 200 mil toneladas em 2003 para 600 mil toneladas em 2006, uma quantidade adicional de mais de 2 milhões de toneladas em glicerol foram produzidos em 2011 e em 2020 estima-se que a produção alcance 4,2 bilhões de litros. A crescente demanda global por biodiesel gerou um excesso de glicerol, afetando o mercado financeiro do material, uma vez que seu preço bruto reduziu em média quatro vezes. Assim, para viabilizar financeiramente a produção do biodiesel exigem-se novas estratégias de utilização do glicerol, com o intuito de reaproveitá-lo e convertê-lo em outro produto com alto valor agregado (AYOUB; ABDULLAH, 2012; QUISPE; CORONADO; CARVALHO JÚNIOR, 2013; OKOYE; HAMEED, 2016).

2.5 REMOÇÃO DE ÓLEOS EM SUPERFÍCIE AQUOSA

Infelizmente, acidentes envolvendo derramamento de petróleo são muito comuns e a quantidade estimada do óleo derramado ao redor do mundo é igual a 400.000 toneladas por ano, sendo catastrófico para o ecossistema aquático. Estes derramamentos produzem graves impactos no ambiente, sendo diretamente responsável pela destruição da vida marinha, pois os hidrocarbonetos interagem com as camadas lipídicas dos animais causando intoxicação e até a morte (GRANCE et al., 2012; CHEN et al., 2013b).

Entre as metodologias tradicionais de limpeza de derramamento de óleos em superfície aquosa, as mais utilizadas são: (i) membranas; (ii) materiais de espuma adsorvente fabricado com polímeros; (iii) materiais altamente porosos; (iv) queima *in situ*; (v) o uso de detergentes e dispersantes. Contudo, esses métodos geralmente têm algumas desvantagens, tais como, baixa eficiência de separação, falta de reciclagem e altos custos operacionais. Os materiais de espuma adsorvente possuem baixa eficiência de adsorção para a película de óleo causado pela coadsorção de água, aumentando a dificuldade de operação e de custos. Os detergentes e dispersantes foram utilizados no derramamento de Torrey Canyon (1967) e Alaska (1989) apresentando baixa capacidade de digerir o filme de óleo, além disso, estes materiais são poluentes secundários de ambiente marinho e contribuiu para aumentar a quantidade de elementos tóxicos no ambiente. Diante dessas limitações, novos materiais têm sido propostos para remoção de óleos em superfície aquosa, destacando-se o uso de nanopartículas magnéticas com superfície modificada (VARELA et al., 2012; CHEN et al., 2013b; LI; LI; LIU, 2013). Esses materiais são promissores devido as superfícies apresentarem capacidade de interação com os óleos e as características magnéticas permitem a remoção dos componentes a partir da aproximação de um campo magnético externo.

Varela et al. (2012) desenvolveram um compósito de cardanol-furfuraldeído/maguemita capaz de remover petróleo em ambiente aquoso, minimizando o impacto ambiental provocado por derramamentos acidentais. O cardanol é um fenol que possui uma substituição na posição *meta* do anel aromático e é o principal componente do líquido da castanha de caju que é um subproduto barato da indústria de caju. Os compósitos foram preparados utilizando diferentes

proporções de maguemita em relação ao volume das resinas. Os resultados obtidos mostraram que as características alifáticas/aromáticas das resinas se preservaram nos compósitos e que os valores de densidade ($0,86$ a $0,97$ g/cm³) permitem a boa flutuação em meio aquoso. Além disso, a média do grau de cura de 89 ± 8 % indica que os compósitos são insolúveis em solventes orgânicos ordinários. Assim o petróleo pode ser extraído pelo uso de um processo de lavagem. As forças magnéticas dos compósitos ($21,3 \pm 0,2$ mN), valores que são significativamente menores do que para maguemita pura (349 ± 2 mN), permitem seu uso em testes de remoção de óleos. O compósito com maior proporção de maguemita ($7,6$ vol%) apresentou maior capacidade de absorção de petróleo sendo igual a $10,20 \pm 0,20$ g/g, assim cada grama do compósito é capaz de remover cerca de 10 g do petróleo sobre a superfície aquosa. Esse resultado indica que o aumento da proporção de maguemita, aumenta a eficiência de remoção do petróleo devido à larga atração magnética entre as partículas magnéticas e o imã. De acordo com os autores, a capacidade de remoção de petróleo é a soma de dois distintos fatores, relatado para a força magnética e a afinidade entre a resina e o petróleo, devido à semelhança química entre ambos (característica alifática/aromática). A vantagem deste método é que o compósito espalhado sobre a mancha de petróleo provoca a aglutinação da mesma, o que torna viável sua utilização na prática. Esses autores já desenvolveram outros compósitos baseados em poliuretanos, em resinas alquídicas e de lignina-cardanol-furfuraldeído capazes de remover $4,1 \pm 0,1$ g/g (LOPES; SOUZA JÚNIOR; OLIVEIRA, 2010), $8,33 \pm 0,19$ g/g (SOUZA JÚNIOR et al., 2010) e $11,2 \pm 0,5$ g/g (GRANCE et al., 2012) de petróleo, respectivamente.

Chen et al. (2013b) sintetizaram nanopartículas magnéticas de magnetita revestidas com uma camada de poliestireno capaz de separar óleo lubrificante sobre a superfície aquosa. Além disso, o óleo lubrificante pode ser removido das superfícies dos nanocompósitos por um simples tratamento, mantendo alta hidrofobicidade e características superoleofílicas. Os resultados mostraram que os nanocompósitos mantêm a estabilidade estrutural abaixo de 300 °C, o ângulo de contato em água é de $153 \pm 3^\circ$ e o ângulo de contato em óleo é próximo de 0° demonstrando a superhidrofobicidade do material. O valor de magnetização a temperatura ambiente dos nanocompósitos de $61,25$ emu/g indica que os nanocompósitos podem ser controlados por um campo magnético externo e então o

óleo lubrificante pode ser facilmente atraído com o imã. A capacidade de absorção de óleo lubrificante foi de 3 vezes o peso dos nanocompósitos e a medida do ângulo de contato após a reutilização desses foi de 130°, mostrando que os nanocompósitos podem ser aplicados e serem reutilizados na remoção de óleo lubrificante sobre superfície aquosa.

Motta, Müller e Silva (2014) desenvolveram uma membrana porosa com capacidade de absorção de óleos em superfície aquosa. A membrana foi desenvolvida com um mineral poroso à base de manganês, criptomelano, e sua superfície hidrofóbica foi obtida através do revestimento com polidimetilsiloxano. Os resultados mostraram que a membrana apresentou capacidade de absorção em relação aos óleos (óleo vegetal, petróleo e gasolina) de 8 a 15 vezes seu volume. Para facilitar a utilização da membrana, realizou-se seu recobrimento com um tecido não tecido (TNT), no qual as taxas de absorção não foram alteradas e facilitou o recolhimento da membrana e dos óleos absorvidos. Além de evitar a contaminação em locais onde ocorre vazamento de óleo, o produto desenvolvido é reutilizável e permite a recuperação dos compostos hidrofóbicos absorvidos.

Neste contexto, no Grupo de Química de Materiais e Modelagem Molecular (QMMOL) da Universidade Estadual de Goiás foi desenvolvida uma dissertação intitulada “Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano” com objetivo de obtenção de nanopartículas magnéticas hidrofóbicas com capacidade de arraste de óleos em sistemas aquosos. As nanopartículas revestidas com polidimetilsiloxano foram obtidas sob aquecimento, em diferentes temperaturas, variando-se de 50 a 250 °C. Os resultados mostraram que o aquecimento durante o revestimento polimérico provocou a oxidação de magnetita para maguemita. A menor incorporação de polidimetilsiloxano nas superfícies dos óxidos de ferro foi a 50 °C e a maior em 250 °C. Além disso, o aquecimento provocou a reticulação das moléculas de polidimetilsiloxano, formando uma camada de polímero na superfície das nanopartículas de óxido, conferindo a hidrofobicidade ao material. Os materiais apresentaram propriedades de arraste de óleos em superfície aquosa, em que as gotas de óleos podem mover-se com facilidade sobre a superfície aquosa quando aplicado um campo magnético externo (SOUZA NETO et al., 2015).

As metodologias atualmente estudadas mostraram potencial aplicação na limpeza de óleos derramados em superfície aquosa, sendo uma ferramenta promissora para minimizar o impacto ambiental provocado por derramamentos acidentais. Diante disso, a realização desse trabalho justifica-se devido à possibilidade de reutilização do glicerol convertendo-o em um composto com maior valor agregado. Além do mais, o revestimento das superfícies de óxido de ferro com glicerol funcionalizado torna-se o material atraente do ponto de vista tecnológico, pois suas características hidrofóbicas e com capacidade de interação com óleos em superfície aquosa apresenta potencial na limpeza de óleos derramados em água.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi preparar e caracterizar nanopartículas magnéticas de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado visando o desenvolvimento de materiais magnéticos e hidrofóbicos que possam ser aplicados na remoção de óleos em superfície aquosa.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o glicerol funcionalizado através de reações de condensação entre o glicerol e o ácido esteárico;
- Caracterizar o glicerol funcionalizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C);
- Sintetizar nanopartículas magnéticas de óxido de ferro por coprecipitação;
- Preparar e caracterizar nanopartículas de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado;
- Caracterizar as nanopartículas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização, análise termogravimétrica, composição química por titulação potenciométrica e medidas do ângulo de contato;
- Realizar testes de remoção de óleos em superfície aquosa (Exemplo: óleo lubrificante mineral SJ 20W-50 e óleo Bardahl), usando as nanopartículas revestidas;

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Os reagentes utilizados na parte experimental foram de grau analítico (P.A.) e sem purificação prévia. A Tabela 1 especifica o fabricante e o grau de pureza dos reagentes utilizados. Os equipamentos utilizados para as sínteses e caracterizações estão listados na Tabela 2.

Tabela 1 – Fórmula molecular, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados na parte experimental.

Reagentes	Fórmula molecular	Fabricante e grau de pureza
Glicerol	$C_3H_8O_3$	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.
Ácido esteárico	$C_{18}H_{36}O_2$	Synth
Acetilacetato de manganês (II)	$Mn(C_5H_7O_2)_2$	Sigma-Aldrich
Cloreto férrico hexahidratado	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Vetec 97-102%
Cloreto ferroso tetra hidratado	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Baker 99-103%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Neon 28-30%
Ácido clorídrico	HCl	Ultraquímica 36,5-38%
Isopropanol	C_3H_8O	Synth 99,5%
Propanol	C_3H_8O	Vetec 99,5%
Permanganato de potássio	$KMnO_4$	Dinâmica Química Contemporânea Ltda. 98-101%
Cloreto de estanho (II) dihidratado	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Vetec 98-103%
Cloreto de chumbo (II)	$HgCl_2$	Vetec 99,5%
Sulfato de manganês monohidratado	$MnSO_4 \cdot H_2O$	Reagen 98-101%
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Vetec 95-99%
Ácido <i>orto</i> -fosfórico	H_3PO_4	Vetec 85%
Óleo lubrificante mineral		SJ 20W-50
Óleo Bardahl		Avanço HP

Tabela 2 – Marca e modelo dos equipamentos utilizados para a síntese e caracterização das amostras.

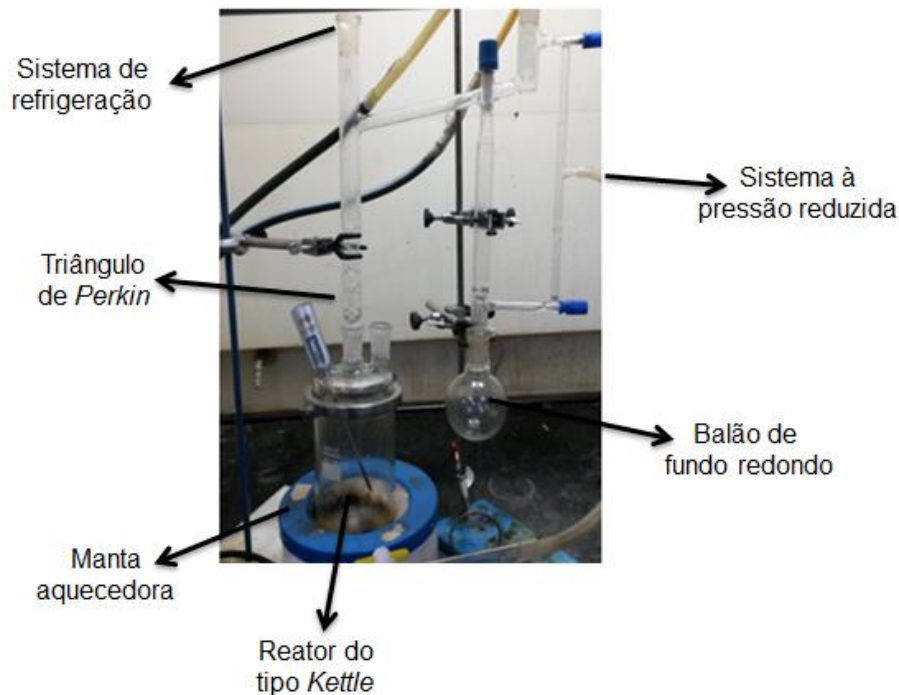
Equipamentos	Marca	Modelo	Instituição
Banho ultratermostatizado	Solab	SL 152	UEG
Bomba a vácuo	Quimis		UEG
Liofilizador	Liotop	L101	UEG
Agitador mecânico	IKA®	RW 20 Digital	UEG
Banho ultrassônico	Unique	MaxiClean 1450	UEG
Chapa de aquecimento	Fisaton	752 ^a	UEG
Espectrômetro de Infravermelho	PerkinElmer	Spectrum Frontier	UEG
Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear	Varian	Mercury Plus 7,05 T	UnB
Aparelho de Análise Térmogravimétrica	PerkinElmer	Pyris 1 TGA	UEG
Difratômetro de raios X	Rigaku	D/Max-2 ^a /C	UnB
Espectrômetro de Mössbauer	Weissel		UnB
Magnetômetro de Amostra Vibrante	ADE Magnetics	EV-9	UFG
Microscópio Eletrônico de Transmissão	JEOL	JEM-2100	UFG
Medidor de Ângulo de Contato	Contact Angle System	OCA	UFSCar
Titulador Potenciométrico	Metrohm	877 Titrino Plus	UEG

4.2 SÍNTESE DO GLICEROL FUNCIONALIZADO

A síntese para obtenção do glicerol funcionalizado foi realizada através de reação de condensação, conforme descrito por Brioude et al. (2007). Em um reator de vidro tipo *Kettle* com capacidade de 1 L foram adicionados glicerol e ácido

esteárico em proporção molar de 1:1. Em seguida, foi adicionado o catalisador acetilacetato de manganês (II), na proporção de 1,0% em relação à massa de glicerol. Em uma das bocas do reator foi conectado um triângulo de *Perkin*, e neste acoplado um balão de fundo redondo com o objetivo de coletar água formada como subproduto da reação. O sistema de condensação conectado ao triângulo de *Perkin* foi refrigerado com banho ultratermostatizado com circulação de água com temperatura em torno de 5 °C. O sistema reacional foi mantido em pressão reduzida e a temperatura no interior do reator variou de 180 a 200 °C. A fotografia do aparato experimental, juntamente com as designações de cada vidraria é mostrada na Figura 5. Estas amostras foram denominadas GF.

Figura 5 – Fotografia do sistema reacional para a síntese de produção do glicerol funcionalizado.



Fonte: Próprio autor.

4.3 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO

As partículas de óxido de ferro magnético foram obtidas pelo método de coprecipitação por hidrólise alcalina de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em meio aquoso. Foram estudados nessas sínteses os seguintes parâmetros: a acidificação da solução

aquosa de íons, o tipo de processo de agitação, a influência do pH após a precipitação dos íons e a concentração inicial dos íons Fe^{2+} : Fe^{3+} . A identificação das amostras e suas respectivas variáveis estão representadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros estudados na obtenção das partículas de óxido de ferro magnético.

Amostras	Acidificação da solução de íons	Tipo de processo de agitação	pH após a precipitação	$[\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}]$ inicial (molL^{-1})
NP1	--	Manual	$\cong 12$	0,01944
NP2	Sim	Manual	$\cong 12$	0,01944
NP3	--	Mecânica a 500 rpm	$\cong 12$	0,01944
NP4	--	Manual	$\cong 10$	0,01944
NP5	--	Manual	$\cong 10$	0,07776

A amostra NP1 foi sintetizada através da preparação de uma solução aquosa $0,01944 \text{ molL}^{-1}$ de íons de ferro na proporção estequiométrica em mol de 1:2 de Fe^{2+} : Fe^{3+} , com $0,00648 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $0,01296 \text{ molL}^{-1}$ de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Os íons foram solubilizados em 1L de água destilada previamente degaseificada em banho ultrassônico. Após a solubilização dos sais adicionou-se rapidamente 60 mL do agente precipitante, NH_4OH , com concentração de 2 molL^{-1} , que acarretou a formação de uma suspensão com $\text{pH} \cong 12$. O precipitado foi lavado com água destilada e decantado, com auxílio de um imã, até pH neutro, e, em seguida, foram secos por liofilização.

Na amostra NP2 foi estudada a influência da acidificação da solução de íons antes da precipitação. Neste processo, foi adicionado 5 mL de HCl 10% e em seguida, procedeu-se a precipitação conforme descrito anteriormente. Na amostra NP3 foi estudada a influência do processo de agitação mecânica durante a formação das partículas magnéticas. Neste processo foi utilizado um agitador mecânico (IKA® RW 20 Digital) com velocidade de agitação de 500 rpm. A solução de íons foi agitada por 15 min e posteriormente adicionou-se o agente precipitante, após a precipitação, a suspensão permaneceu em processo de agitação por 30 min. Nas amostras NP4 e NP5 foram estudados a influência do pH após a precipitação. Nessas amostras adicionou-se 30 mL de NH_4OH , 2 molL^{-1} , até que a suspensão

alcançasse um pH próximo de 10. Na amostra NP5 também foi estudada a concentração inicial dos íons metálicos, sendo de $0,07776 \text{ molL}^{-1}$, com a proporção estequiométrica de 1:2 de Fe^{2+} : Fe^{3+} .

4.4 REVESTIMENTO DOS ÓXIDOS DE FERRO COM GLICEROL FUNCIONALIZADO

O revestimento das superfícies dos óxidos de ferro magnéticos, amostra NP1, com glicerol funcionalizado (GF) foi realizado através de dois procedimentos distintos. O primeiro procedimento foi realizado através do revestimento em uma única etapa, que se baseia na adição do GF à suspensão aquosa das partículas purificadas, ou seja, o revestimento ocorre antes da secagem do óxido de ferro. O segundo procedimento foi realizado pelo método em duas etapas, que consiste na preparação, purificação e secagem das partículas de óxido de ferro e posterior revestimento com o derivado de glicerol. Para cada amostra revestida com GF foi realizada uma síntese de obtenção das partículas de óxido de ferro, descritas de acordo com o procedimento 4.3.

4.4.1 Descrição do método de revestimento em uma única etapa

Nesse método o GF foi adicionado após a purificação das partículas de óxido de ferro magnético NP1. Foram estudados os seguintes parâmetros: a influência do tempo de aquecimento, a proporção molar óxido de ferro/glicerol funcionalizado e o solvente utilizado como meio dispersante. A identificação das amostras e as condições de síntese estão indicadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros avaliados durante o processo de revestimento das partículas de óxido de ferro com glicerol funcionalizado, através do método em uma única etapa.

Amostra	Tempo de aquecimento (h)	Proporção molar NP:GF	Proporção em massa NP:GF (g)	Solvente
NP-GF1	2	1: 1	1,5: 2,32	Isopropanol
NP-GF2	4	1: 1	1,5: 2,32	Isopropanol
NP-GF3	6	1: 1	1,5: 2,32	Isopropanol
NP-GF4	2	1: 2	1,5: 4,65	Isopropanol
NP-GF5	4	1: 2	1,5: 4,65	Isopropanol
NP-GF6	6	1: 2	1,5: 4,65	Isopropanol
NP-GF7	2	1: 3	1,5: 6,97	Isopropanol
NP-GF8	4	1: 3	1,5: 6,97	Isopropanol
NP-GF9	6	1: 3	1,5: 6,97	Isopropanol
NP-GF10	4	1: 1	1,5: 2,32	Propanol

Em um béquer de 250,0 mL foram adicionados 100 mL do solvente e a respectiva quantidade em massa do glicerol funcionalizado, Tabela 4. A solução foi submetida à agitação magnética e aquecida até a total solubilização do material. Essa solução foi adicionada em um balão de fundo redondo de 250 mL que continha as partículas de óxido de ferro magnéticas previamente purificadas. O sistema permaneceu em refluxo por um determinado tempo conforme mostrado na Tabela 4 a 90 °C em isopropanol e 105 °C em propanol. O produto final foi magneticamente separado do sobrenadante e deixado sob temperatura ambiente para evaporação de traços de solventes.

4.4.2 Descrição do método de revestimento em duas etapas

Esse método consiste na preparação, purificação e secagem das partículas de óxido de ferro e posterior revestimento com o GF. Inicialmente, as partículas de óxido de ferro magnético foram sintetizadas conforme o item 4.3. Em seguida, as partículas secas, NP1, foram colocadas em um balão de fundo redondo de 250 mL e adicionou-se a solução de glicerol funcionalizado em isopropanol. A proporção em massa (g) utilizada foi de 1,5: 2,32 de óxido de ferro: GF. A reação de revestimento procedeu-se sob refluxo por 4 horas a 90 °C. O produto final foi magneticamente

separado do sobrenadante e deixado sob temperatura ambiente para evaporação de traços de solventes, a essas nanopartículas denominou-se de NP-GF11.

4.5 ESTUDO DA REMOÇÃO DE ÓLEOS EM SUPERFÍCIE AQUOSA

Os testes de arraste e remoção de óleos em sistemas aquosos foram realizados depositando em meio aquoso uma alíquota de óleo (óleo lubrificante mineral e óleo Bardahl) e, em seguida, adicionado sobre o óleo as nanopartículas revestidas com glicerol funcionalizado; posteriormente foi aproximado um ímã para provocar a movimentação da mancha e, logo depois, o óleo e as nanopartículas foram magneticamente removidos.

4.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

O glicerol funcionalizado foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TG) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C). As nanopartículas com e sem revestimento foram caracterizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, análise termogravimétrica, difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer, magnetometria de amostra vibrante (VSM), microscopia eletrônica de transmissão (MET), medidas de ângulo de contato e composição química por titulação potenciométrica.

4.6.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos através da dispersão das amostras em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os espectros foram registrados no intervalo correspondente à região do infravermelho médio ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) em um espectrômetro *PerkinElmer*, modelo *Spectrum Frontier*. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental do Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (CCET) da Universidade Estadual de Goiás – UEG.

4.6.2 Ressonância Magnética Nuclear

A amostra de glicerol funcionalizado foi caracterizada por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C). Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Varian Mercury Plus (7,05 T) equipado com uma sonda 54 mm de diâmetro interno, operando a 300 MHz. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e os desvios químicos foram expressos em parte por milhão (ppm) e tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como referência. As análises foram realizadas na Central Analítica no Instituto de Química da Universidade de Brasília (UnB).

4.6.3 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TG) foram realizadas em um equipamento *PerkinElmer* modelo *Pyris 1* TGA. As massas iniciais usadas foram de aproximadamente 10,0 mg. As amostras foram aquecidas no intervalo de temperatura de 25 à 800 °C, a uma taxa de 10 °C/min e sob atmosfera inerte de N_2 com vazão de 20 mL.min $^{-1}$. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Instrumental no Câmpus CET da UEG.

4.6.4 Difração de raios X

As amostras de óxido de ferro foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para determinação da cristalinidade e para estimar o parâmetro de rede, a estequiometria e o tamanho médio dos cristalitos. As análises de DRX das amostras em pó foram realizadas em um equipamento *Rigaku* modelo *D/Max-2^a/C*, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). As medidas foram feitas com corrente de 15 mA, tensão de 35 kV e velocidade de varredura de 2,0°/min, com dados medidos a cada 0,01°, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. As análises foram realizadas na Central Analítica no Instituto de Química da UnB.

4.6.5 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram realizados no modo de transmissão, à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. O espectrômetro *Weissel* foi calibrado

tendo como referência uma folha fina de α -Fe, a fonte de radiação utilizada foi ^{57}Co em matriz de Rh com força de 50 mCi estando em movimento com uma aceleração constante. As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências de Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília (UnB).

4.6.6 Magnetometria de Amostra Vibrante

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante *ADE Magnetics* modelo EV-9. Foram obtidas curvas de histerese das amostras à temperatura ambiente com campo magnético de -20 à +20 kOe. As análises foram realizadas no Laboratório de Magnetometria e Magnetotransporte do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás – UFG.

4.6.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Com o propósito de obter informações sobre a morfologia, a distribuição do tamanho e a polidispersão das partículas, as amostras sintetizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As micrografias foram obtidas a partir de um microscópio modelo JEOL JEM-2100 operando a 200 kV. As amostras foram inicialmente dispersas em álcool isopropílico e sonicadas por 15 minutos. As dispersões foram depositadas sobre uma tela de cobre, que contém um filme de carbono suportado, e secas à temperatura ambiente. As micrografias foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução do Instituto de Física da UFG.

4.6.8 Medidas de Ângulo de Contato

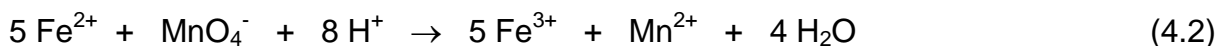
As amostras de óxido de ferro foram caracterizadas por medidas de ângulo de contato com a finalidade de quantificar a molhabilidade das amostras. O método da gota séssil, utilizado para tais medidas, consiste em depositar uma gota de líquido (água deionizada com volume de 5,0 μL) sobre uma superfície sólida e o ângulo de contato pode ser obtido a partir de medidas diretas da tangente da gota líquida com a superfície sólida do substrato. As medidas foram realizadas a partir de um medidor de ângulo de contato *Contact Angle* modelo OCA. O ângulo de contato formado entre a gota de água e a superfície das amostras foi medido ao transcorrer de 60

segundos. As análises foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.6.9 Composição Química por Titulação Potenciométrica

Com o intuito de verificar uma provável oxidação da magnetita levando a formação de fases secundárias, tais como maguemita, γ -Fe₂O₃, e/ou hematita, α -Fe₂O₃, as amostras foram analisadas por titulação potenciométrica, a partir de um equipamento *Metrohm* e modelo *877 Titrino Plus*, para determinar a razão molar Fe²⁺/Fe³⁺, utilizando-se a metodologia descrita por Jeffery et al. (1989).

A determinação de íons de Fe²⁺ foi realizada pela dissolução de 0,1 g de amostra em 75,0 mL de HCl 6 mol.L⁻¹ e, em seguida, titulados potenciométricamente com uma solução padronizada de KMnO₄ 0,02 mol.L⁻¹, conforme a Equação 4.2. A titulação foi programada para encerrar com a adição de 0,1 mL de titulante após o ponto de equivalência, reduzindo-se a quantidade de excesso produzido.



Para determinação de ferro total, promoveu-se a redução de Fe³⁺ para Fe²⁺ adicionando-se 20,0 mL de HCl concentrado a solução titulada anteriormente (pH final da solução entre 0-1). Posteriormente, aqueceu-se a solução à temperatura entre 70 a 90 °C, adicionou-se, gota a gota, e sob agitação 15% de SnCl₂, até a solução se tornar incolor. A solução foi resfriada e adicionou-se rapidamente e sob vigorosa agitação 10 mL de HgCl₂ 5%, resultando no aparecimento de um precipitado branco. A ausência de precipitado indica que foi utilizado SnCl₂ insuficiente e a redução de Fe³⁺ foi incompleta, enquanto, um resíduo cinzento indica a presença de Hg⁰ resultante do excesso de SnCl₂. Após três minutos de repouso, adicionou-se à solução, 25 mL da solução de *Zimmermann-Reinhardt* e 400 mL de água destilada. Procedeu-se a titulação com solução padronizada de KMnO₄ 0,02 mol.L⁻¹. A solução de *Zimmermann-Reinhardt* foi preparada dissolvendo 37,89 g de MnSO₄.H₂O em 250 mL de água destilada, adicionou-se uma mistura fria de 100 mL

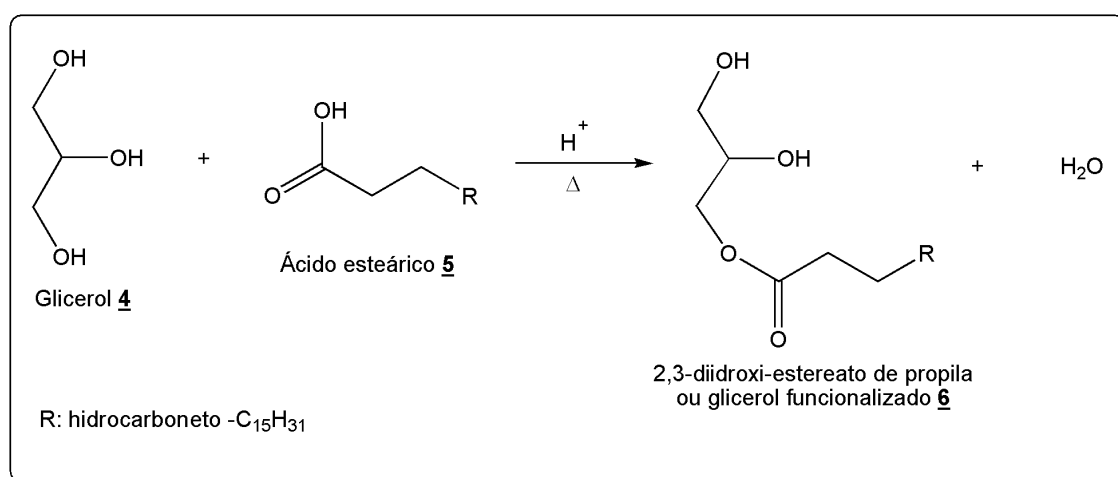
de H_2SO_4 concentrado e 300 mL de água destilada e, em seguida, adicionou-se 100 mL de ácido *orto*-fosfórico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DO GLICEROL FUNCIONALIZADO (GF) OU 2,3-DIIDROXI-ESTEREATO DE PROPILA

As amostras de glicerol funcionalizado (GF) ou 2,3-diidroxi-estereato de propila foram produzidas por reações de condensação entre ácido esteárico e glicerol. A mistura equimolar dos reagentes, realizadas através de cálculos estequiométricos, baseou-se na utilização de 14,6 mL de glicerol e 56,89 g de ácido esteárico. O Esquema 2 mostra a reação de esterificação do glicerol com ácido esteárico.

Esquema 2 – Reação de esterificação do glicerol com ácido esteárico.

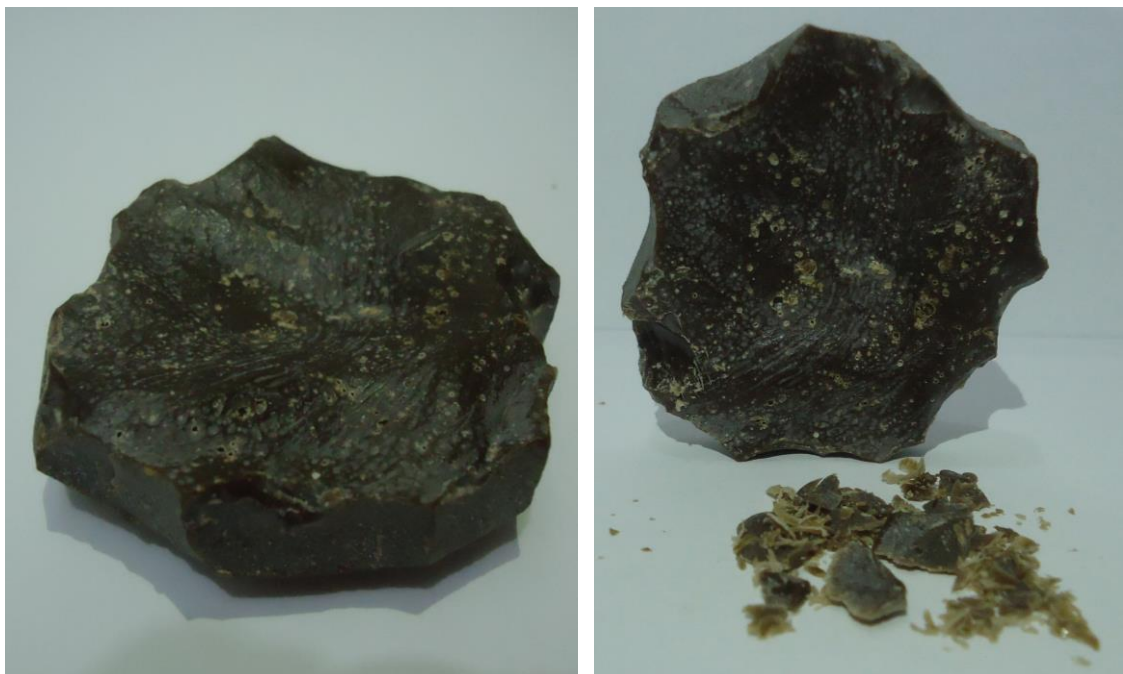


Fonte: Próprio autor.

De acordo com Guimarães et al. (2007) a estrutura molecular das amostras obtidas por reações de esterificação do glicerol com ácido carboxílico é influenciada pela razão molar dos reagentes, uma vez que uma mistura equimolar conduz a produção de glicerol funcionalizado com grupos álcoois sem substituição, mesmo que a reação de esterificação prossiga com altos rendimentos. Por outro lado, o excesso de ácido carboxílico leva a produção de glicerol funcionalizado com grupos carboxílicos não reagidos.

A reação entre glicerol e ácido esteárico em uma razão molar de 1:1 produziu um material de coloração amarronzada e com rendimento reacional de 82,8%, levando a formação de um material líquido sob aquecimento e após resfriado a temperatura ambiente ocorreu sua solidificação, conforme mostrado na Figura 6. Resultados semelhantes foram obtidos por Migneco et al. (2009) que produziram glicerol funcionalizado a partir de uma mistura equimolar de glicerol e ácido dodecanóico.

Figura 6 – Fotografias da amostra 2,3-diidroxi-estereato de propila obtida pela esterificação do glicerol com ácido esteárico.



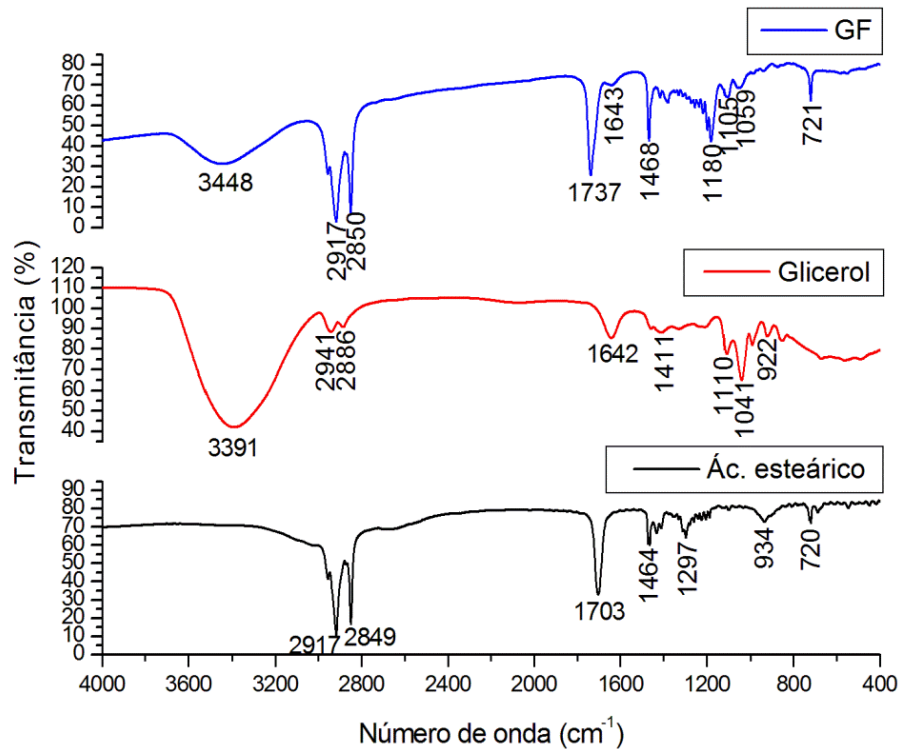
Fonte: Próprio autor.

5.1.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As modificações químicas que ocorrem após a reação de condensação entre o glicerol e o ácido esteárico foram verificadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Essa técnica baseia-se na interação da amostra com a radiação eletromagnética na região do infravermelho, na qual permite identificar os principais grupos funcionais presentes na amostra (PAVIA et al., 2010). A Figura 7 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho do ácido esteárico, glicerol

e do glicerol funcionalizado. As principais bandas de absorção e as atribuições vibracionais características para vários grupos funcionais presentes nessas amostras estão apresentadas na Tabela 5.

Figura 7 – Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado, obtidas em pastilha de KBr.



Fonte: Próprio autor.

O espectro vibracional do glicerol funcionalizado apresenta uma banda de absorção em 3.448 cm^{-1} característico de estiramento O-H proveniente dos grupos álcoois (MOURA et al., 2012). As bandas em 2.917 e 2.850 cm^{-1} pertinentes ao modo de estiramento assimétrico e simétrico C-H, juntamente com as bandas de absorção em 1.468 e 721 cm^{-1} atribuídas à deformação angular $-\text{CH}_2$ e ao estiramento de rock (característico de cadeias alifáticas), respectivamente, evidenciam bandas características do ácido esteárico, confirmando a sua presença (PAVIA et al., 2010). As absorções em 1.737 e 1.180 cm^{-1} corresponde ao estiramento C=O e C-O, respectivamente, indicando a formação do grupamento éster, confirmando a formação do glicerol funcionalizado (TANG et al., 2006;

MIGNECO et al., 2009). A banda de intensidade fraca localizada em 1.643 cm^{-1} corresponde à deformação angular do grupo -OH . As bandas 1.105 e 1.059 cm^{-1} são atribuídas ao modo de estiramento C-O de álcool secundário e primário, respectivamente. Comparando essas bandas com as correspondentes bandas de absorção do glicerol (1.110 e 1.041 cm^{-1}) observa-se uma redução da intensidade da banda localizada em 1.059 cm^{-1} , indicando que a esterificação ocorre na hidroxila primária do glicerol, devido ao impedimento estérico que ocorre na hidroxila secundária (PAVIA et al., 2010). Dessa maneira, o deslocamento da absorção do grupo C=O, do ácido esteárico, em 1.703 cm^{-1} , para 1.737 cm^{-1} no glicerol funcionalizado, também é um indicativo de que a reação de condensação ocorreu.

Tabela 5 – Principais bandas de absorção observadas para o ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado nos espectros de infravermelho.

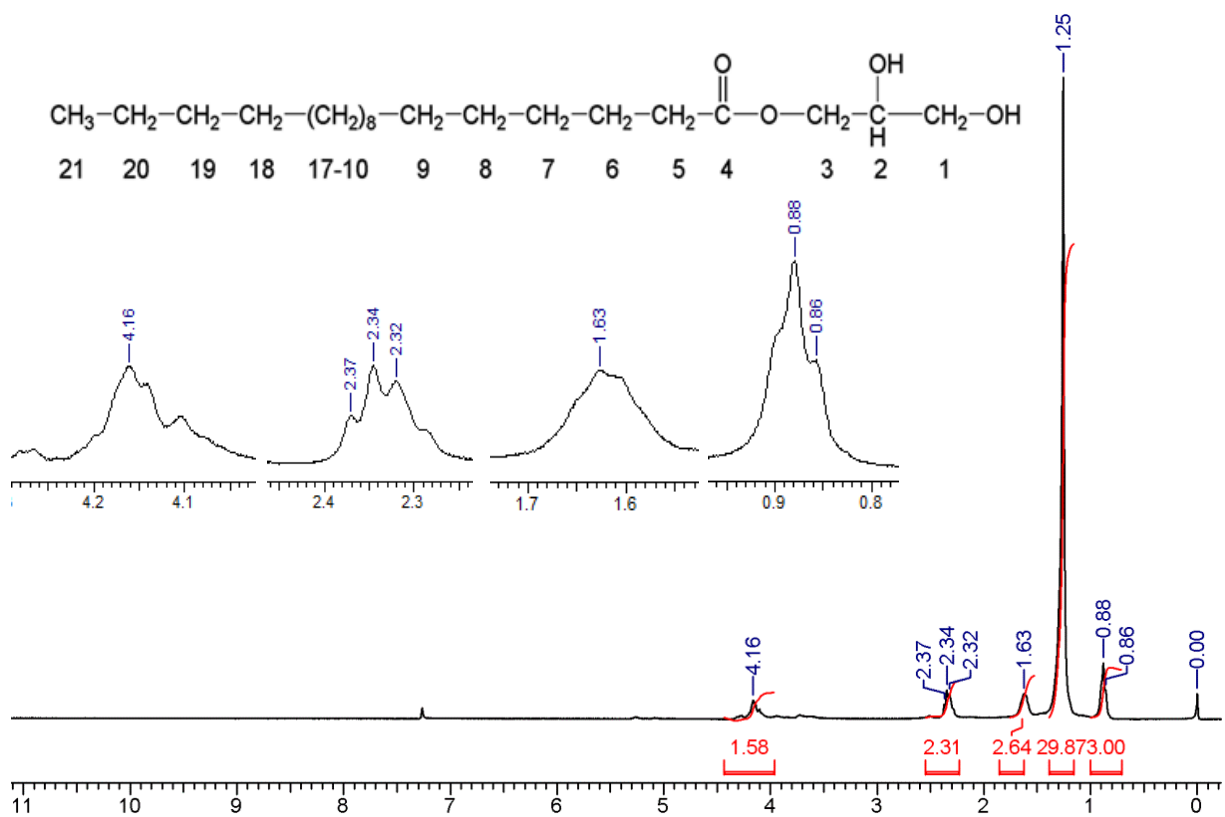
Amostras			
Ác. esteárico	Glicerol	GF	Atribuições
—	3.391	3.448	Estiramento do grupo O-H
2.917 e 2.849	2.941 e 2.886	2.917 e 2.850	Estiramento assimétrico e simétrico C-H
—	—	1.737	Estiramento C=O proveniente do éster
1.703	—	—	Estiramento C=O de ácido carboxílico
—	1.642	1.643	Deformação angular do grupo -OH
1.464	—	1.468	Deformação angular CH_2
—	1.411	1.417	Deformação angular CO-H do álcool
1.297	—	—	Estiramento C-O de ácido carboxílico
—	—	1.180	Estiramento C-O de éster
—	1.110	1.105	Estiramento C-O de álcool secundário
—	1.041	1.059	Estiramento C-O de álcool primário
934	922	940	Deformação angular O-H fora do plano
720	—	721	Estiramento de rock (cadeias alifáticas)

5.1.2 Ressonância magnética nuclear

As técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) e de carbono (RMN ^{13}C) foram utilizadas para verificar as

modificações estruturais provocadas na formação do glicerol funcionalizado e auxiliar na elucidação da estrutura química. A Figura 8 mostra o espectro de RMN ^1H da amostra e as expansões nas regiões dos deslocamentos químicos são representadas do lado esquerdo superior juntamente com a estrutura química proposta para a molécula de glicerol funcionalizado ou 2,3-diidroxi-estereato de propila.

Figura 8 – Espectro de RMN ^1H do glicerol funcionalizado (CDCl_3 , 300 MHz).



Fonte: Próprio autor.

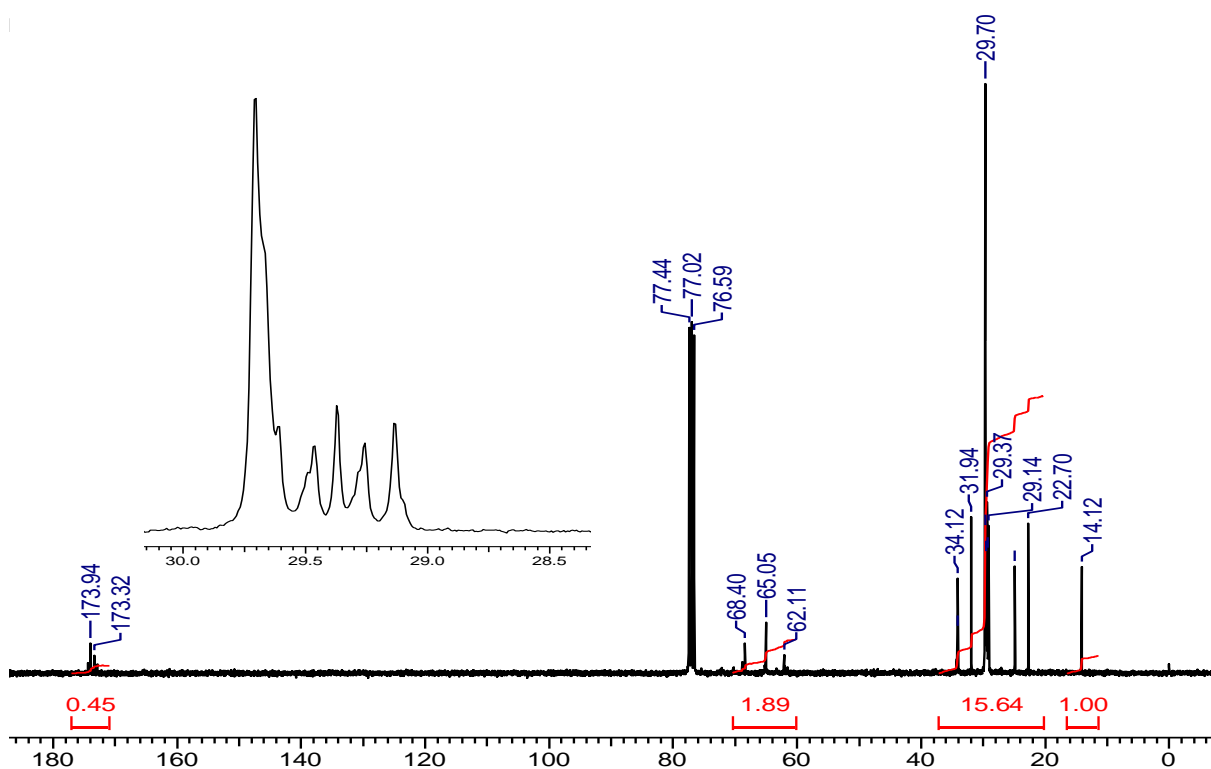
Analisando o espectro de RMN ^1H é possível atribuir à fórmula estrutural representada na parte superior da Figura 8. O multipletto em 4.16 ppm caracterizam os hidrogênios do grupo $-\text{OCH}_2$ localizados na região alcoólica do éster, os hidrogênios do grupo CH_2 ligado ao grupo carbonila apresenta um sinal de tripleto em 2.3 – 2.4 ppm (PAVIA et al., 2010; BASSAN et al., 2013) e os picos em 1.63 ppm são atribuídos aos hidrogênios dos carbonos ligados aos grupos hidroxilas. A cadeia alifática apresenta deslocamentos químicos localizados em 0.88 ppm característico

de grupo metila e um simpleto em 1.25 ppm atribuído aos grupos metilenos. A ausência de picos localizados na região de 11.0 ppm, característicos de hidrogênios de ácido carboxílico, é um indicativo que a reação de esterificação procedeu com completo consumo do ácido esteárico. As atribuições dos deslocamentos químicos, o tipo de sinal e as seguintes correlações dos hidrogênios, representados na estrutura da Figura 8, são apresentadas abaixo.

RMN ^1H (CDCl_3 , deslocamentos químicos em ppm): 0.88 (3H, m, H_{21}), 1.25 (30H, s, H_{20-6}), 1.63 (3H, m, H_{2-1}), 2.34 (2H, t, H_5) e 4.16 (2H, m, H_3).

A Figura 9 mostra o espectro de RMN ^{13}C da amostra de glicerol funcionalizado. A expansão na região de deslocamento químico de 30 a 28,5 ppm é representada ao lado esquerdo superior da Figura 9.

Figura 9 – Espectro de RMN ^{13}C do glicerol funcionalizado (CDCl_3 , 300 MHz).



Fonte: Próprio autor.

O espectro de RMN ^{13}C apresenta sinais característicos de carbonos em cadeias alifáticas na região entre 14.12 a 34.12 ppm. Os picos localizados na região de 62.11 – 68.40 ppm são referentes aos átomos de carbono ligados aos oxigênios

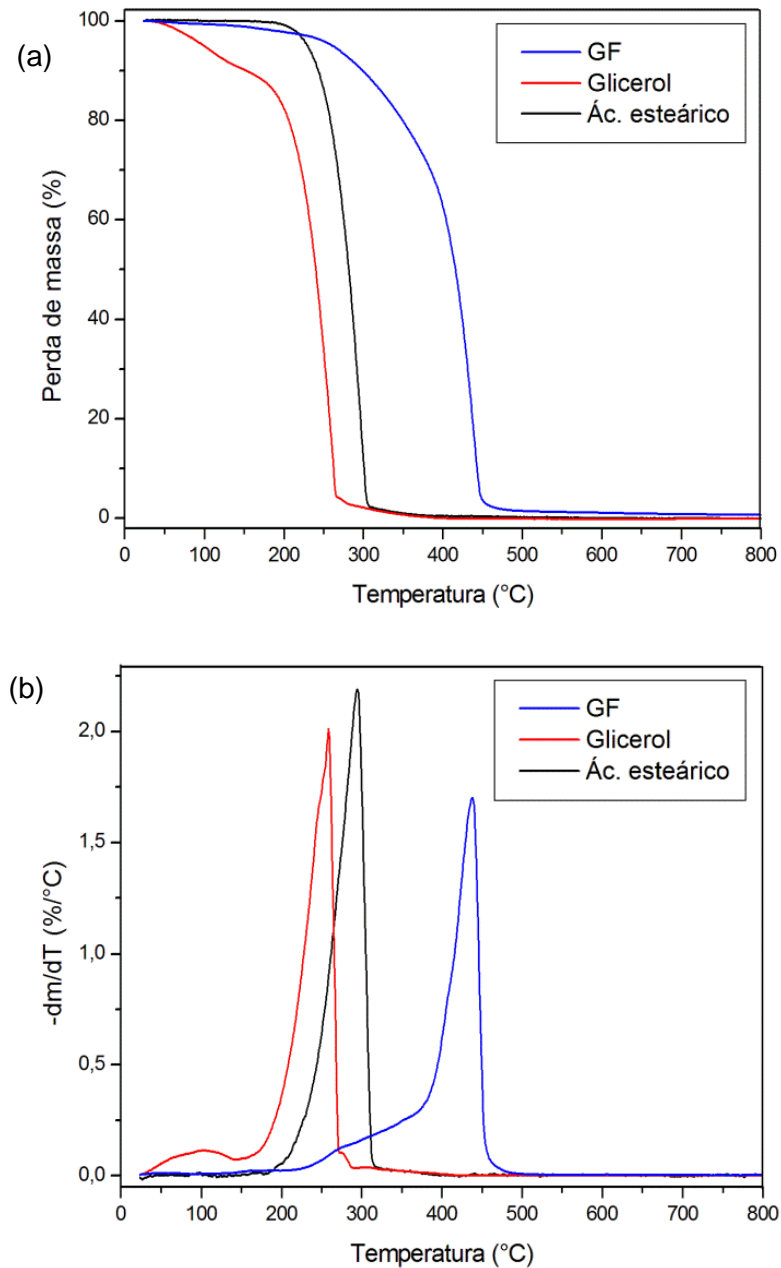
da parte alcoólica do éster e a presença do grupo carbonila de éster é comprovada a partir do aparecimento do pico em 173.94 ppm. Esses resultados corroboram com os dados obtidos pela análise do espectro de RMN ^1H , sendo atribuído à fórmula estrutural representada na parte superior da Figura 8. As atribuições dos deslocamentos químicos e as seguintes correlações dos carbonos, representados na estrutura representada da parte superior da Figura 8, são apresentadas abaixo.

RMN ^{13}C (CDCl_3 , deslocamentos químicos em ppm): 14.12 (C_{21}), 22.70 (C_{20}), 31.94 (C_{19}), 29.14 (C_{18}), 29.70 (C_{17-10}), 29.26 (C_9), 29.46 (C_8), 29.37 (C_7), 24.90 (C_6), 34.12 (C_5), 173.94 (C_4), 68.40 (C_3), 65.05 (C_2), 62.11 (C_1).

5.1.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) foi utilizada para estudar a estabilidade térmica da amostra de glicerol funcionalizado. Nessa técnica a perda de massa de uma substância é monitorada em função de uma variação constante de temperatura. A Figura 10 ilustra as curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas (DTG) para o ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado (GF). Em cada estágio de perda de massa das amostras, foram determinados os seguintes parâmetros: intervalo de temperatura de perda de massa (ΔT); perda de massa em cada estágio (Δm); temperatura do pico máximo de perda de massa na curva DTG (T_{DTG}); e percentual de resíduo. Os correspondentes dados para as três amostras estão listados na Tabela 6.

Figura 10 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG das amostras ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado obtidas em atmosfera inerte de N_2 .



Fonte: Próprio autor.

As curvas termogravimétricas do ácido esteárico e glicerol apresentaram dois eventos térmicos. O primeiro evento térmico está relacionado à evaporação da água adsorvida nos materiais. Para o ácido esteárico e glicerol, este evento ocorreu entre 25 a 210 °C, e 42 a 180 °C, respectivamente, com uma perda de 1,5% e 12,5%. O segundo evento térmico apresenta perda de massa relativamente rápida em um

pequeno intervalo de temperatura, indicativo que um único tipo de molécula está sendo liberada, evidenciando a evaporação das moléculas orgânicas.

Tabela 6 – Valores do intervalo de temperatura (ΔT), temperatura de degradação máxima (T_{DTG}), percentagem de perda de massa (Δm) e massa residual em cada estágio de decomposição térmica do ácido esteárico, glicerol e glicerol funcionalizado.

Amostra	Estágio	ΔT (°C)	T_{DTG} (°C)	Δm (%)	Resíduo (%)
Ácido esteárico	I	25 – 210	--	1,5	0,0
	II	210 – 310	290	96,3	
Glicerol	I	42 – 180	92	12,5	0,0
	II	180 – 280	253	84,3	
Glicerol funcionalizado	I	25 – 265	--	5,4	0,6
	II	265 – 395	273	29,1	
	III	395 – 460	434	63,0	

A curva do glicerol funcionalizado apresentou o perfil típico de decomposição do glicerol modificado com ácidos carboxílicos (BRIOUDE et al., 2007; GUIMARÃES et al., 2007), atribuindo-se três estágios de perda de massa. A primeira etapa até 265 °C, com 5,4% de perda de massa, é atribuída a eliminação de moléculas de água presentes na amostra (GUIMARÃES et al., 2007). O segundo evento térmico, de 265 a 395 °C, correspondente a 29,1% de perda de massa, e temperatura do pico máximo de degradação em 273 °C foi atribuída ao início da volatilização do glicerol funcionalizado. A terceira etapa, de 395 a 460 °C apresenta o intervalo com maior taxa de perda de massa, correspondente a 63,0%, e a temperatura do pico máximo de degradação ocorre em 434°C, esta etapa é atribuída à decomposição térmica do glicerol funcionalizado. A quantidade de resíduo após a decomposição completa da amostra foi de aproximadamente 1%. Os resultados mostraram que o glicerol funcionalizado apresentou estabilidade térmica superior em relação aos seus constituintes e é mais estável do que aqueles obtidos através de reação de condensação com ácido ftálico (estáveis até cerca de 200 °C) (GUIMARÃES et al., 2007) e apresenta estabilidade similar àqueles obtidos via reação de condensação com ácido adípico (termicamente estáveis até 300 °C) (BRIOUDE et al., 2007).

5.2 SÍNTESE DAS PARTÍCULAS DE ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO

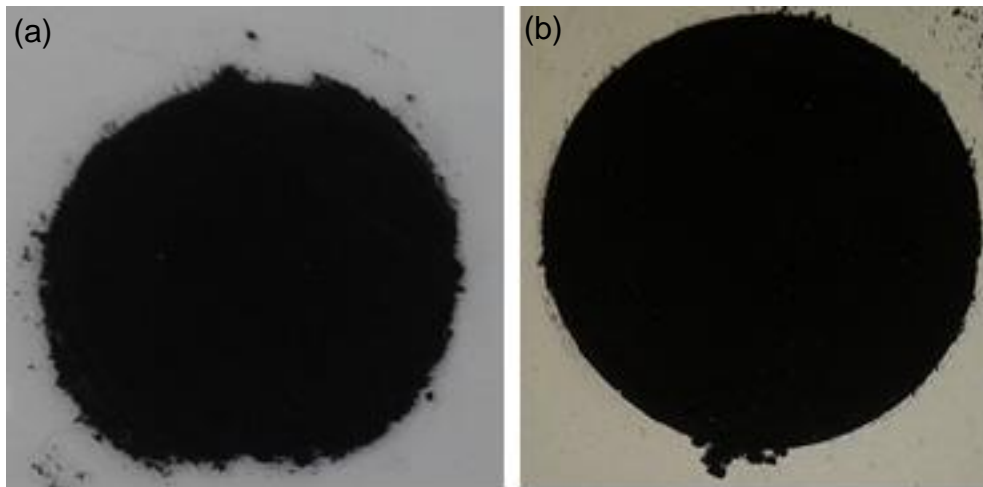
A síntese das partículas de óxido de ferro foi realizada pelo método da coprecipitação através da adição de uma solução aquosa de NH_4OH 2 molL^{-1} em uma solução de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ com razão molar de 1:2. O processo de coprecipitação consiste em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a formação dos respectivos hidróxidos de ferro, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e $\text{Fe}(\text{OH})_3$, através da reação entre os sais dos metais com hidróxido de amônio. Em seguida, os hidróxidos se cristalizam formando a magnetita. O mecanismo de reação pode ser simplificado conforme mostra a Equação (5.1) (WU et al., 2015).



A precipitação completa de Fe_3O_4 ocorre em valores de pH entre 9 e 14, em que o controle deste parâmetro é importante a fim de minimizar a formação de fases secundárias e possibilitar o controle do tamanho das partículas (GUPTA; GUPTA, 2005). Além da influência do pH, foram estudados: a influência da acidificação da solução aquosa de íons, a velocidade de agitação e a concentração dos íons Fe^{2+} : Fe^{3+} . As designações das amostras e as condições de síntese foram mostradas na Tabela 3 (item 4.3).

Os óxidos de ferro apresentam colorações diferentes, uma vez que a magnetita é preta e a maguemita é marrom-avermelhada. Assim, a morfologia, o tamanho das partículas e sua respectiva composição química determinam as diferentes cores dos óxidos de ferro. Este aspecto é um dos primeiros atributos usados na identificação e determinação da pureza dos óxidos de ferro (ANDRADE et al., 2012). A Figura 11 mostra as fotografias das amostras de óxido de ferro obtidas neste trabalho.

Figura 11 – Fotografias das amostras de óxido de ferro obtidas por coprecipitação (a) NP1 e (b) NP5.



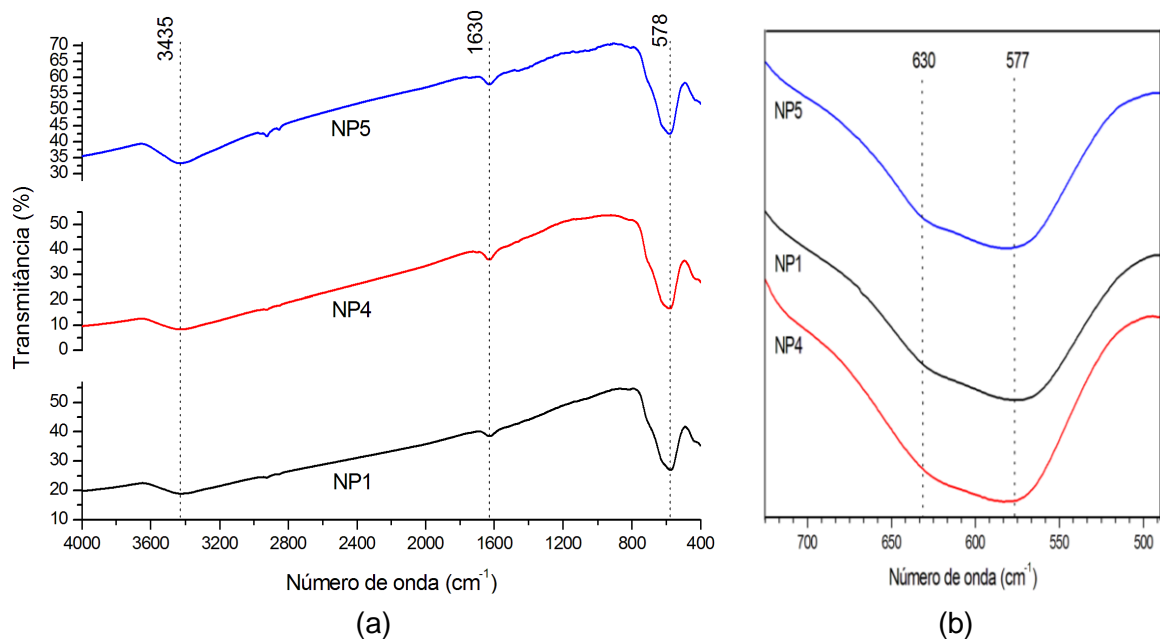
Fonte: Próprio autor.

Todas as amostras sintetizadas possuem coloração preta amarronzada e apresentam comportamento magnético o que sugere a formação de fase predominantemente magnetita, embora a presença de fase maguemita não deva ser descartada.

5.2.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 12 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho das amostras NP1, NP4 e NP5. As principais bandas de absorção e suas respectivas atribuições vibracionais estão apresentadas na Tabela 7.

Figura 12 – (a) Espectro vibracional na região do infravermelho e (b) espectros ampliados em 725-490 cm^{-1} das amostras de óxido de ferro magnético NP1, NP4 e NP5, obtidas em pastilha de KBr.



Fonte: Próprio autor.

Uma banda de absorção larga na região em 3.435 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H proveniente da presença de água de cristalização ou superfícies hidroxiladas. A banda de absorção em 1.633 cm^{-1} é característico de deformação angular –OH de moléculas de água adsorvidas na superfície dos óxidos (SINGH; TIWARY; SINHA, 2014). A absorção forte em 578 cm^{-1} é atribuída ao modo de estiramento Fe-O de sítios tetraédricos que evidenciam que a fase das partículas de óxido de ferro é principalmente magnetita (HOSSEINI-MONFARED; PARCHEGANI; ALAVI, 2015). As diferenças entre a forma da banda de absorção localizada na faixa de 630 cm^{-1} foram estudadas por Wei et al. (2011). Esta banda é atribuída ao estiramento Fe-O característico da fase maguemita. Os autores relatam que a intensidade dessa banda aumenta gradualmente com a formação da maguemita. Nas amostras deste trabalho (Figura 12(b)), a baixa intensidade dessa banda é atribuída ao início da oxidação da magnetita para maguemita, indicando à presença de ambas as fases cristalinas e as amostras podem ser descritas como magnetita parcialmente oxidada.

Tabela 7 – Principais bandas de absorção observadas para as amostras de óxido de ferro magnético nos espectros de infravermelho.

Número de onda/cm ⁻¹	Amostras	Atribuições
3.435	NP1, NP4 e NP5	Estiramento O-H provenientes de H ₂ O de cristalização ou superfícies hidroxiladas
1.630	NP1, NP4 e NP5	Deformação –OH de moléculas de água
578	NP1, NP4 e NP5	Estiramento Fe-O de sítios tetraédricos

5.2.2 Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) baseia-se no fenômeno de interferência que ocorre quando duas ou mais ondas passam por uma mesma região ocasionando um aumento ou diminuição na amplitude total da onda. Quando os picos de uma onda coincidem com os vales de outra onda, então ocorre interferência destrutiva, acarretando a diminuição na amplitude total da onda. Se as amplitudes das ondas são somadas, então a interferência é construtiva e o feixe difratado é composto por um grande número de ondas que se reforçam mutuamente. O fenômeno da difração provém da combinação de dois efeitos: (i) ocorrência de interferência construtiva e (ii) os espaçamentos atômicos das redes cristalinas devem ser da ordem do comprimento de onda dos raios X, que possuem comprimentos na ordem de alguns ângstrons ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Caso ocorra feixe difratado as condições devem satisfazer a Lei de Bragg, Equação (5.2), que correlaciona às posições angulares dos feixes difratados em termos do comprimento de onda dos raios X e da distância interplanar d_{hkl} dos planos cristalográficos (CALLISTER JÚNIOR, 2002).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (5.2)$$

em que: $n = 1, 2, 3, \dots$, é designado por ordem de difração; λ é o comprimento de onda da radiação; d_{hkl} é a distância interplanar de um determinado plano (hkl), sendo função dos índices de Miller (h, k e l) e dos parâmetros de rede; θ é o ângulo de difração associado ao plano (hkl) (CALLISTER JÚNIOR, 2002).

À distância interplanar, distância entre dois planos paralelos adjacentes, isto é, planos com os mesmos índices de Miller, foi calculada a partir da Lei de Bragg, considerando-se a difração de primeira ordem, ou seja, $n = 1$. Nesse caso, a Lei de Bragg pode ser reescrita na forma da Equação (5.3) (CALLISTER JÚNIOR, 2002).

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (5.3)$$

Como dito anteriormente, a magnitude da distância interplanar é uma função dos índices de Miller (h , k e l), bem como dos parâmetros de rede. Desta forma, os parâmetros de rede das estruturas cristalinas cúbicas foram calculados a partir da linha de difração (311), utilizando-se a Equação (5.4) (KUMAR et al., 2015).

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (5.4)$$

Além disso, do parâmetro de rede provém informações sobre a estequiometria das amostras de óxido de ferro magnético. Como as sínteses não foram realizadas em atmosfera inerte, a estequiometria das amostras podem variar largamente, devido à instabilidade de cátions Fe^{2+} localizados nos sítios octaédricos na estrutura cristalina de espinélio inverso, que oxidam para Fe^{3+} conduzindo a criação de vacâncias na rede. A fórmula unitária da maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) pode ser expressa como $\text{Fe}_{2,67}\text{O}_{3,33}$, sendo que os íons de ferro existem como cátions Fe^{3+} e que, comparada com magnetita (Fe_3O_4), existe uma deficiência de 0,33 íons de ferro por célula unitária. Assim, de forma geral, magnetita parcialmente oxidada pode ser expressa como $\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$, em que δ é denominado desvio estequiométrico e pode variar de 0 para magnetita estequiométrica até 0,33 para maguemita estequiométrica (VEREDA et al., 2008). Baseado na diferença dos parâmetros de rede dessas fases, magnetita ($a = 8,396 \text{ \AA}$) e maguemita ($a = 8,346 \text{ \AA}$) (CARVALHO et al., 2013). Gorski e Scherer (2010) apud Mahmed et al. (2014) obtiveram uma correlação linear entre os parâmetros de rede, calculados através dos padrões de DRX em pó, e a razão

molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, denominado por x , obtido em amostras de magnetita com diferentes estequiometrias. Esta interpolação linear é dada pela Equação (5.5).

$$a = 8,34134 + 0,10512x \quad (5.5)$$

em que: x é a razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, variando de 0 para maguemita até 0,5 para magnetita, fases intermediárias são referidas como magnetita parcialmente oxidada ou não estequiométrica. Através da razão molar foi possível obter o desvio estequiométrico, δ , das amostras sintetizadas de óxido de ferro magnético, aplicando-se a Equação (5.6), e, em seguida, utilizou-se na determinação da estequiometria das partículas ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) (MAHMED et al., 2014).

$$x = \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = \frac{1-3\delta}{2+2\delta} \quad (5.6)$$

em que: δ é o desvio estequiométrico.

O tamanho médio dos cristalitos (D_{DRX}) foi calculado a partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade (FWHM) aplicando a Equação de *Scherrer*, mostrada na Equação (5.7) (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

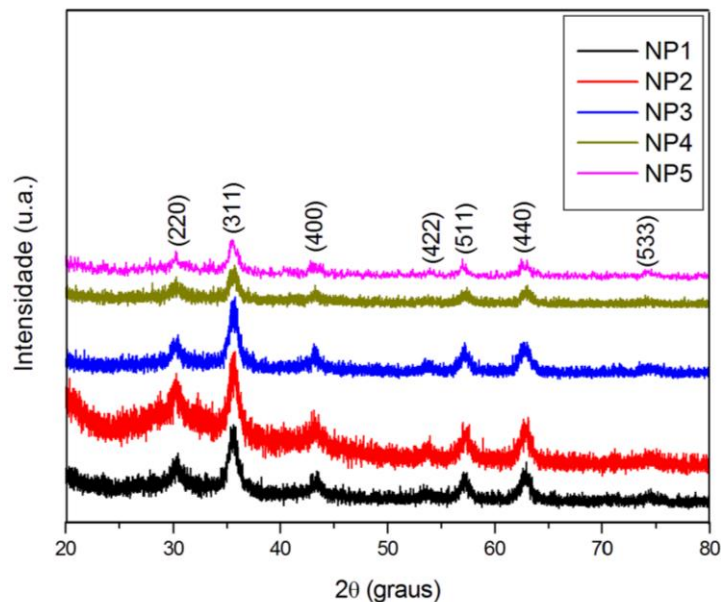
$$D_{\text{DRX}} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.7)$$

em que: 0,9 é a constante de proporcionalidade relativa ao formato esférico das partículas; λ é o comprimento de onda da radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54184 Å); β é a largura à meia altura corrigida em relação a uma amostra padrão, sendo obtida por $\sqrt{B^2 - b^2}$, em que B corresponde à largura a meia altura do pico mais intenso obtida da linha difratada (FWHM) da amostra e b é a largura intrínseca obtida do cristal de

silício utilizado como padrão; θ é o ângulo de difração de Bragg do pico mais intenso referente à reflexão do plano cristalino (311).

A estrutura cristalina das partículas de óxido de ferro magnético avaliada pela técnica de DRX em pó e seus padrões comparativos são mostrados em Figura 13. Todos os picos evidenciados foram analisados e comparados usando os dados de *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

Figura 13 – Difratogramas de raios X das amostras de óxido de ferro magnético obtidos pelo método de coprecipitação.



Fonte: Próprio autor.

Ambas as curvas possuem picos de difração em $2\theta = 30,4^\circ, 35,7^\circ, 43,2^\circ, 53,6^\circ, 57,3^\circ, 62,8^\circ$ e $74,4^\circ$, os quais são referentes às reflexões dos planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (533), respectivamente, indicando a presença de estrutura espinélio inverso formando uma rede cúbica de face centrada típica de magnetita (Fe_3O_4) e/ou maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Araújo-Neto et al. (2014) usaram a posição do pico correspondente ao plano cristalino (440), a fim de identificar a fase predominante nos óxidos de ferro. A posição deste pico na estrutura da magnetita é $62,5^\circ$ enquanto na fase maguemita ocorre um deslocamento e o pico localiza-se em torno de $62,9^\circ$. A posição deste pico nas

amostras deste trabalho foi de 62,8° indicando a presença de ambas as fases cristalinas ou formação de magnetita não estequiométrica, corroborando com os dados de espectroscopia vibracional.

A magnetita e a maguemita são muito similares em relação à sua estrutura cristalina, cúbicas tipo espinélio, exibindo padrões de difração semelhantes, e apresentam propriedades físicas similares. Entretanto, essas fases possuem pequenas diferenças nas distâncias interplanares, d_{hkl} , e no parâmetro de rede, a , que podem ser calculados e utilizados como diferenciação dessas fases cristalinas (CARVALHO et al., 2013).

A distância interplanar, o parâmetro de rede, a razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} determinada por titulação potenciométrica (x_{tit}) e por DRX (x), a estequiometria ($Fe_{3-\delta}O_4$) e o diâmetro médio dos cristalitos das amostras sintetizadas de óxido de ferro magnético juntamente com as posições angulares (2θ) são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Estimativas das distâncias interplanares, parâmetros de rede, razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} determinado por titulação potenciométrica (x_{tit}) e por DRX (x), estequiometria ($Fe_{3-\delta}O_4$) e tamanho médio dos cristalitos das amostras de óxido de ferro magnético.

Amostras	2θ (graus)	Parâmetro de rede (Å)	x_{tit}	x	$Fe_{3-\delta}O_4$	Diâmetro do cristalito (nm)
NP1	35,57	8,371	0,199	0,282	$Fe_{2,88}O_4$	8,29
NP2	35,59	8,365	0,206	0,229	$Fe_{2,84}O_4$	8,64
NP3	35,60	8,365	0,201	0,224	$Fe_{2,84}O_4$	8,12
NP4	35,61	8,362	0,204	0,192	$Fe_{2,82}O_4$	8,75
NP5	35,54	8,378	0,204	0,346	$Fe_{2,92}O_4$	8,83

Os parâmetros de rede calculados, Tabela 8, de todas as amostras de óxido de ferro magnético foram menores do que os parâmetros da magnetita ($a = 8,396$ Å) e maiores do que os valores relatados para maguemita ($a = 8,346$ Å) (CARVALHO et al., 2013). Os valores da razão molar Fe^{2+}/Fe^{3+} determinado por titulação potenciométrica e por DRX foram intermediários aos valores dessas duas fases cristalinas e a estequiometria das amostras foi intermediária aos valores da magnetita (Fe_3O_4) e da maguemita ($Fe_{2,67}O_4$), indicando que as amostras são parcialmente oxidadas durante o processo de síntese, corroborando com os dados

obtidos por espectroscopia vibracional na região do infravermelho e pela análise da posição do pico correspondente ao plano cristalino (440), discutido anteriormente. Portanto, esses resultados indicam que as amostras possuem estequiometrias mais próximas da magnetita e em comparação a outros trabalhos da literatura, a estequiometria destas amostras também é mais próxima do valor de magnetita (OZKAYA et al., 2009; MAHMED et al., 2014).

O processo de síntese influencia na extensão de oxidação das amostras, visto que as amostras NP1 e NP5 apresentaram valores de parâmetros de rede e estequiometrias mais próximas dos valores de magnetita estequiométrica. De acordo com a literatura o grau de oxidação aumenta com o decréscimo do diâmetro médio dos cristalitos (MÜRBE; RECHTENBACH; TÖPFER, 2008; CARVALHO et al., 2013). Entretanto, nas amostras não observa-se uma correlação entre o diâmetro médio dos cristalitos e o grau de oxidação, possivelmente devido o tamanho das partículas serem relativamente próximas.

Os picos de difração das amostras de óxido de ferro magnético, Figura 13, são alargados, indicando a baixa cristalinidade (IVASHCHENKO et al., 2015) e partículas com tamanho médio pequeno (GUNAY; KAVAS; BAYKAL, 2013). O tamanho médio dos cristalitos calculados pela Equação de *Scherrer* (Equação 5.6) é mostrado na Tabela 8. Todas as amostras sintetizadas apresentam tamanho médio menores que 9 nm.

Os resultados obtidos mostram que a acidificação da solução aquosa de íons (amostra NP2) não evitou a oxidação de magnetita para maguemita. Era de se esperar que o grau de oxidação desta amostra fosse menor do que da amostra NP1, uma vez que em meio ácido ocorre o retardamento da oxidação de Fe^{2+} para Fe^{3+} favorecendo a formação da magnetita. Esta oxidação é explicada pelo fato da síntese ser conduzida na presença de oxigênio, o que favorece a oxidação de magnetita para maguemita.

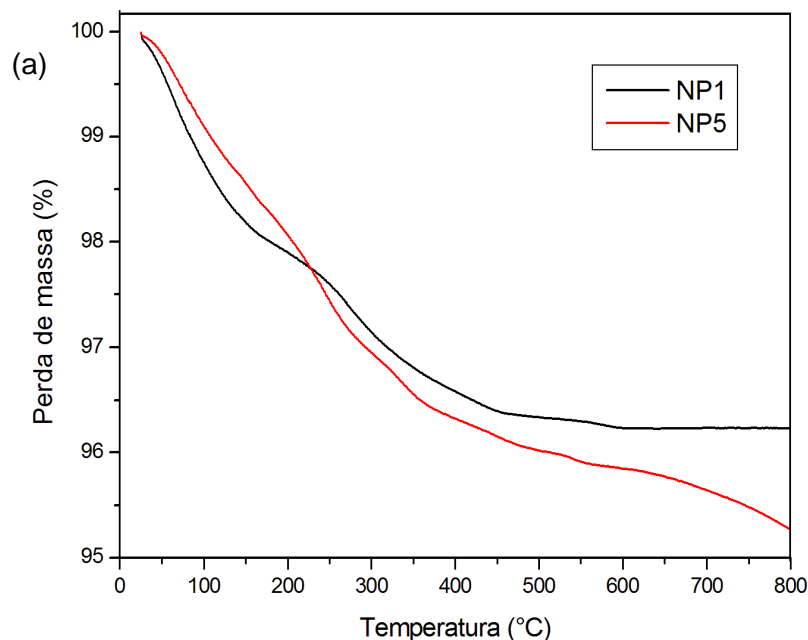
O aumento da velocidade de agitação (amostra NP3) provoca uma maior difusão da solução e conduz a formação de vários centros de cristalização, o que favorece a nucleação e, portanto, leva a formação de partículas de menores tamanhos e com distribuição de tamanho mais estreita (VALENZUELA et al., 2009).

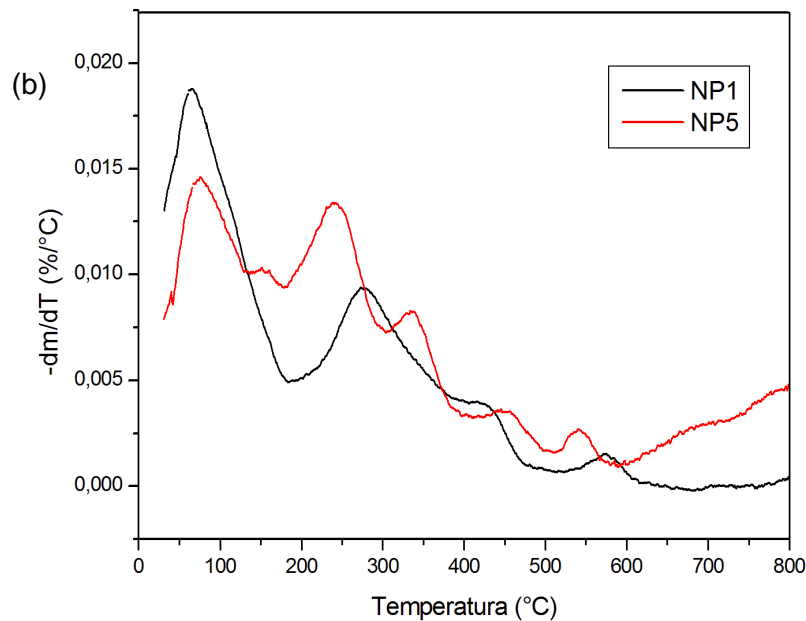
A redução do valor de pH, para 10, após a precipitação dos íons (amostra NP4) conduz um aumento no tamanho dos cristalitos, devido o processo de nucleação ser desfavorecido em valores de pH mais baixo, prevalecendo o processo de crescimento das partículas (HOSONO et al., 2009). Nas amostras sintetizadas sob os mesmos valores de pH (amostras NP4 e NP5), o aumento da concentração de íons dos metais conduz um aumento no tamanho das partículas (ROTH et al., 2015).

5.2.3 Análise termogravimétrica

A Figura 14 mostra as curvas TG e suas respectivas derivadas (DTG) das nanopartículas de óxido de ferro magnético, obtidas sob atmosfera de nitrogênio. A Tabela 9 mostra o percentual de perda de massa em cada estágio de decomposição, a temperatura de degradação máxima e a proporção residual.

Figura 14 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG das nanopartículas de óxido de ferro magnético NP1 e NP5 obtidas em atmosfera inerte de N_2 .





Fonte: Próprio autor.

As curvas termogravimétricas das nanopartículas de óxido de ferro apresentam três estágios de perda de massa. A primeira etapa, referente à perda de água adsorvida fisicamente ou superfícies hidroxiladas, ocorre até uma temperatura de 184 °C para a amostra NP1 e até 154 °C para a amostra NP5, com a temperatura de perda máxima em 64 °C e 73 °C, respectivamente, e perda de massa de 2,0% e 1,4%. A segunda etapa de perda de massa para a amostra NP1 ocorre no intervalo de 184 a 384 °C com perda de massa de 1,3% e para a amostra NP5 o intervalo de perda de massa corresponde de 154 a 400 °C com perda de 2,2%. Este evento térmico é atribuído à remoção de moléculas de água retidas na rede cristalina (RAHMAN; MOHAPATRA; AHMAD, 2012; SHETE et al., 2015). A terceira etapa ocorre na faixa de temperatura de 384 a 620 °C, com temperatura do pico de degradação máxima em 575 °C, correspondente à perda de 0,4% para a amostra NP1, e para a amostra NP5 esta etapa ocorre no intervalo de 400 a 800 °C caracterizando-se a presença de dois eventos térmicos que ocorrem concomitantemente. O primeiro ocorre na faixa de 400 a 600 °C, com pico de degradação máxima em 541 °C e com perda de 0,4% e o segundo ocorre no intervalo de 600 a 800 °C, correspondendo à perda de 0,7%, sendo associados à decomposição da magnetita em outras espécies de óxidos de ferro ou a transição de fase de magnetita para FeO (RAHMAN; MOHAPATRA; AHMAD, 2012).

Tabela 9 – Correspondentes valores de perda de massa (Δm) e temperatura de degradação máxima (T_{DTG}) em cada estágio de decomposição térmica, e massa residual.

Amostra	Estágio	ΔT (°C)	T_{DTG} (°C)	Δm (%)	Resíduo (%)
NP1	I	25 – 184	64	2,0	96,2
	II	184 – 384	278	1,3	
	III	384 – 620	575	0,4	
NP5	I	25 – 154	73	1,4	95,2
	II	154 – 400	241 e 338	2,2	
	III	400 – 800	541	1,1	

5.2.4 Espectroscopia Mössbauer

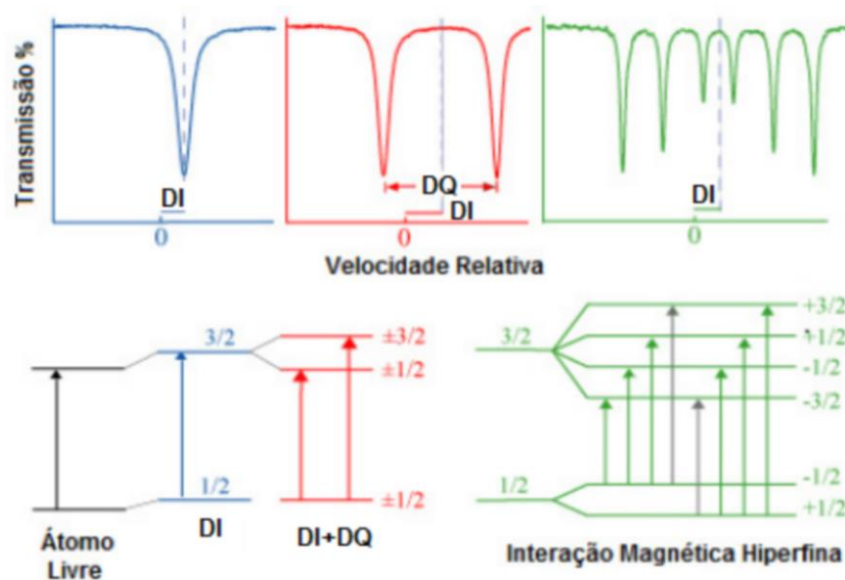
A espectroscopia Mössbauer baseia-se no fenômeno conhecido como efeito Mössbauer que consiste na emissão e absorção ressonante dos raios γ pelos núcleos de uma amostra, sem perda de energia devido ao recuo destes núcleos. Dessa maneira, um núcleo excitado emite raios gama e outro núcleo idêntico absorve essa radiação. A absorção ressonante ocorrerá somente quando a energia dos raios γ for igual à energia de transição nuclear de um núcleo absorvedor desta radiação. É uma técnica bastante empregada em compostos que apresentam ferro em sua composição, fornecendo informações sobre os estados de valência de Fe em diferentes sítios cristalográficos e as respectivas proporções de suas diferentes espécies (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; DUARTE, 2005; PANTA, 2013).

Dentre os parâmetros que podem ser obtidos, a estrutura hiperfina é a de maior interesse, uma vez que está relacionado com o momento magnético do átomo. As interações hiperfinas nucleares surgem devido as diferentes perturbações que as vizinhanças provocam nos níveis nucleares, os quais produzem campos elétricos e magnéticos. Assim, qualquer perturbação nos níveis de energia nuclear é percebida pela absorção ressonante nuclear e, desta maneira, é detectada pela espectroscopia Mössbauer, o espectro consiste de um gráfico de contagens de raios γ (ou absorção relativa), em função da velocidade da fonte com respeito ao absorvedor (mm/s), que corresponde ao valor de energia (PANTA, 2013).

De forma geral, esta espectroscopia permite a análise da vizinhança eletrônica do núcleo em estudo, a partir das principais interações hiperfinas que são:

deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ) e campo magnético hiperfino (B_{hf}) (PANTA, 2013). O DI é o deslocamento do valor de energia para a qual ocorre a absorção ressonante. Este deslocamento ocorre quando há pequenas diferenças de energia entre os núcleos emissores e absorvedores da radiação. Este deslocamento fornece informações a respeito do número de coordenação, a valência e o estado de *spin* do Fe. O DQ é gerado quando um gradiente de campo elétrico atua nos núcleos, provocando um desdobramento do espectro em duas linhas espectrais. Este desdobramento mede o desvio da simetria cúbica ou esférica das cargas próximas ao núcleo. O B_{hf} é o campo magnético sentido pelo núcleo quando ocorre o desdobramento hiperfino do espectro em certo número de linhas. Ele fornece informações sobre a valência e as propriedades magnéticas do composto (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Estas interações hiperfinas são mostradas graficamente na Figura 15 que representa um diagrama de níveis de energia e seus respectivos espectros Mössbauer para o núcleo de ^{57}Fe .

Figura 15 – Representação do diagrama de níveis de energia e o espectro Mössbauer para o núcleo de ^{57}Fe , mostrando as principais interações hiperfinas.



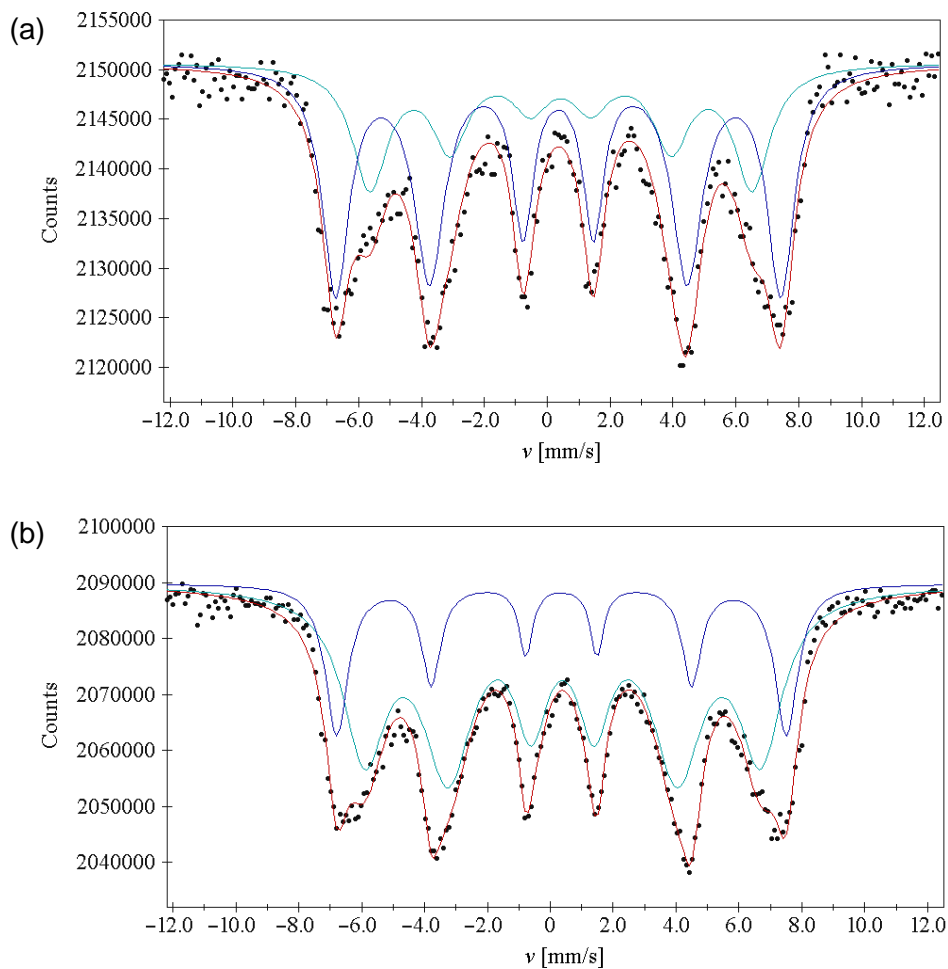
Fonte: Adaptado de (PANTA, 2013).

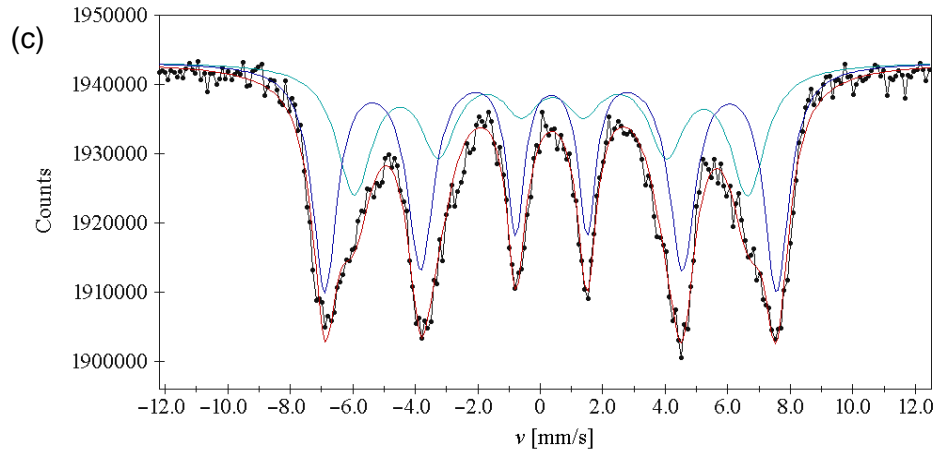
O espectro Mössbauer do *bulk* de magnetita estequiométrica a temperatura ambiente consiste de dois sextetos, um deles correspondente para Fe^{3+} spin alto

localizado em sítios tetraédricos (sítios A) ($B_{hf} = 493$ KOe e $DI = 0,26$ mm/s) e o outro para o acoplamento $[Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}]$ ou mistura $Fe^{2,5+}$ em sítios octaédricos (sítios B) ($B_{hf} = 461$ KOe e $DI = 0,66$ mm/s), da estrutura espinélio inverso $(Fe^{3+})[Fe^{2+} Fe^{3+}]O_4$.

A Figura 16 mostra os espectros Mössbauer das amostras de óxido de ferro, NP1, NP4 e NP5, obtidos à temperatura ambiente. A Tabela 10 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes do espectro de Mössbauer registrado à temperatura ambiente dos respectivos óxidos de ferro.

Figura 16 – Espectro Mössbauer das amostras (a) NP1, (b) NP4 e (c) NP5 obtidos à temperatura ambiente.





Fonte: Próprio autor.

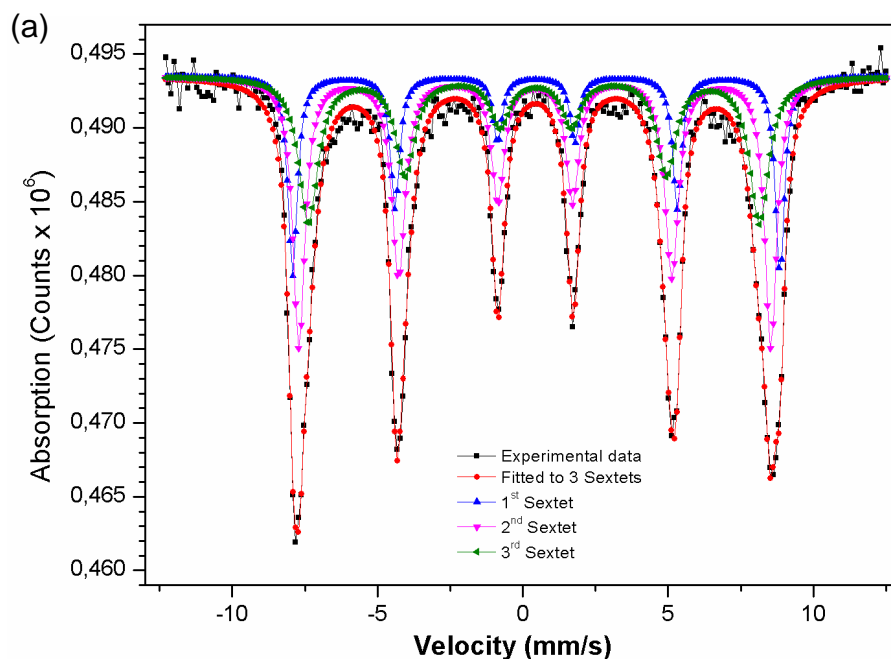
Na Figura 16 são observados para todos os espectros dois sextetos magnéticos com linhas assimétricas alargadas que ocorrem devido ao caráter nanométrico das amostras e a larga distribuição de tamanhos das partículas. Os valores obtidos dos parâmetros ajustados para as amostras de óxido de ferro diferem em relação ao *bulk* da magnetita estequiométrica. Estas diferenças podem estar relacionadas à obtenção de magnetita não estequiométrica, devido à oxidação parcial de $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Lu et al. (2013) obtiveram para amostra de magnetita, valores de B_{hf} de 477,0 e 352,0 KOe referentes aos sítios A e B, respectivamente. Segundo Apesteguy et al. (2010) o aumento no valor do deslocamento isomérico (DI) para os sítios tetraédricos e a diminuição do DI para os sítios octaédricos em relação ao *bulk* da magnetita, indicam a presença de Fe^{3+} e Fe^{2+} em ambos os sítios. Os valores obtidos do desdobramento quadrupolar (DQ), próximos de zero, indicam simetria cúbica para todas as amostras (FULTZ, 2011). A ausência de um dubleto central em espectros à temperatura ambiente pode ser relatado para a forte interação partícula-partícula e para ocorrência de correlação magnética entre as partículas menores (LEÓN-FÉLIX et al., 2014). Estes resultados indicam que os óxidos de ferro são constituídos pelas fases magnetita e maguemita.

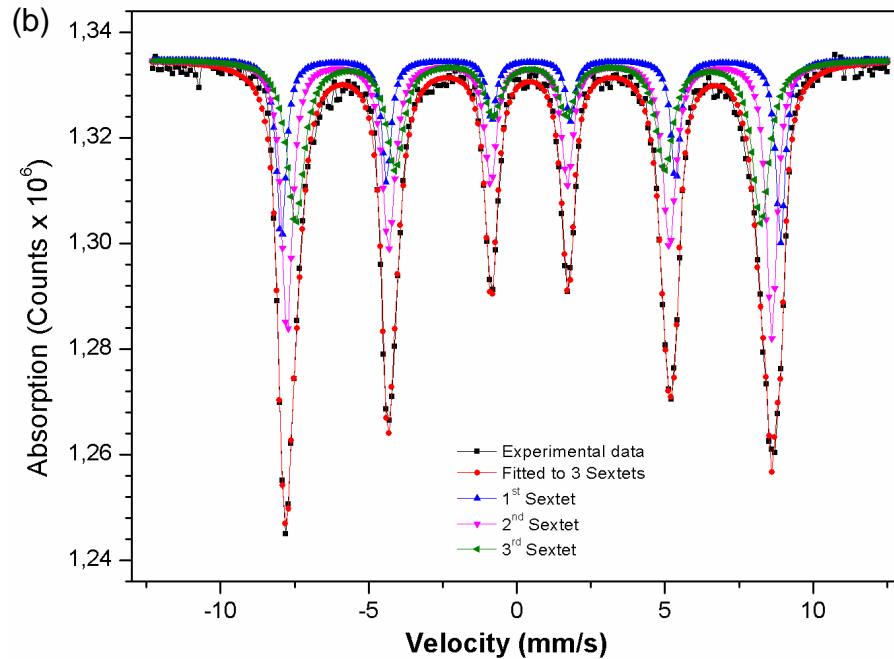
Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura ambiente das amostras NP1, NP4 e NP5. Os valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%).

Amostras	Sítios de Fe	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (KOe)	Área (%)
NP1	Sexteto 1	$0,35 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,02$	$44,01 \pm 0,10$	64,7
	Sexteto 2	$0,44 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,04$	$37,78 \pm 0,28$	35,3
NP4	Sexteto 1	0,34	0,01	44,47	24,0
	Sexteto 2	0,38	0,00	39,14	76,0
NP5	Sexteto 1	$0,33 \pm 0,01$	$-0,03 \pm 0,01$	$44,94 \pm 0,07$	60,2
	Sexteto 2	$0,36 \pm 0,01$	$-0,04 \pm 0,03$	$39,14 \pm 0,19$	39,8

A Figura 17 mostra os espectros Mössbauer das amostras de óxido de ferro, NP1 e NP5, obtidos à temperatura de nitrogênio líquido. A Tabela 11 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes do espectro de Mössbauer registrados à temperatura de nitrogênio líquido.

Figura 17 – Espectro Mössbauer das amostras (a) NP1 e (b) NP5 obtidos à temperatura de nitrogênio líquido.





Fonte: Próprio autor.

Os espectros Mössbauer à temperatura de nitrogênio líquido foram ajustados com três sextetos. Os sextetos com valores de B_{hf} de 521,8 e 525,9 KOe e área relativa de 19,6 e 24,6%, para as amostras NP1 e NP5, respectivamente, são atribuídos à fase maguemita. Encontra-se na literatura valores dos parâmetros para a maguemita à temperatura de nitrogênio líquido com $DI = 0,50 \pm 0,5$ mm/s, $DQ = -0,04 \pm 0,05$ mm/s e $B_{hf} = 520 \pm 10$ KOe (SPRENKEL-SEGEL, 1970). Os resultados dos parâmetros encontrados para os demais sextetos das amostras NP1 e NP5, referentes aos sítios A e B, estão de acordo com os citados na literatura para a magnetita, no qual são encontrados valores de B_{hf} de 511 e 478 KOe (KOVACHEVA et al., 2012). Esses resultados corroboram com os resultados obtidos no DRX indicando que as amostras apresentam uma mistura de fases de magnetita e maguemita.

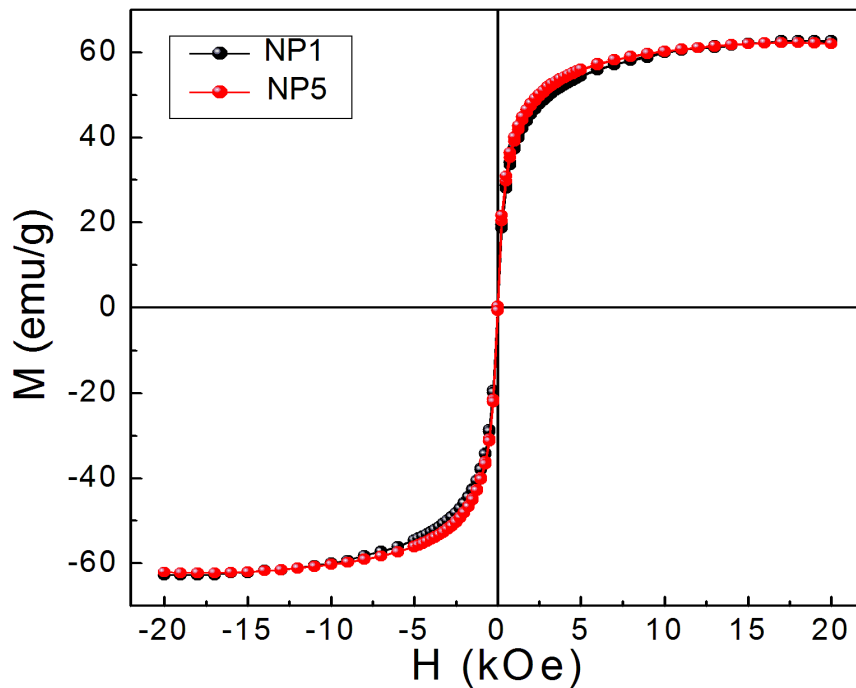
Tabela 11 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer registrado à temperatura de nitrogênio líquido das amostras NP1 e NP5. Os valores de deslocamento isomérico (DI), deslocamento quadropolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%).

Amostras	Componentes	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (KOe)	Área (%)
NP1	Sexteto 1	$0,46 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,01$	$521,8 \pm 0,72$	19,6
	Sexteto 2	$0,42 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,01$	$505,3 \pm 0,93$	45,3
	Sexteto 3	$0,41 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,02$	$483,2 \pm 2,69$	35,1
NP5	Sexteto 1	$0,47 \pm 0,00$	$0,02 \pm 0,01$	$525,9 \pm 0,42$	24,6
	Sexteto 2	$0,43 \pm 0,00$	$0,02 \pm 0,01$	$510,7 \pm 0,41$	23,5
	Sexteto 3	$0,41 \pm 0,00$	$-0,04 \pm 0,01$	$492,3 \pm 1,45$	51,9

5.2.5 Magnetometria de amostra vibrante

O comportamento magnético das amostras foi estudado em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante com campo magnético oscilando de -20 a +20 kOe. A Figura 18 apresenta as curvas de magnetização das nanopartículas de óxido de ferro NP1 e NP5.

Figura 18 – Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente para as nanopartículas de óxido de ferro NP1 e NP5.



Fonte: Próprio autor.

Os valores de magnetização de saturação (M_s) obtidos a partir das curvas magnéticas apresentadas na Figura 18 foram de 62,8 e 62,1 emu/g respectivamente para as amostras NP1 e NP5. Todos os valores de magnetização de saturação foram menores do que os relatados para o *bulk* da magnetita à temperatura ambiente (92 emu/g) (MAITY; AGRAWAL, 2007), o que corresponde uma redução de aproximadamente 32%. A redução nos valores de M_s pode estar relacionada a dois fatores: (i) a oxidação de íons Fe^{2+} conduz a modificação na composição química das nanopartículas, variando de Fe_3O_4 para $\gamma-Fe_2O_3$. A maguemita ($\gamma-Fe_2O_3$) tem um momento magnético de $2,3 \mu_B$ por mol, enquanto a magnetita apresenta $4,1 \mu_B$ por mol. Dessa maneira, a transformação de magnetita para maguemita geralmente é acompanhada por diminuição da magnetização de saturação média; (ii) à efeitos de tamanho finito. Neste caso, a diminuição dos valores de M_s pode ser atribuído às desordens de *spin* nas camadas superficiais, devido a coordenação incompleta e/ou vacâncias. Assim, camadas superficiais que não contribuem magneticamente (camadas magnéticas mortas) no valor de M_s podem aparecer e serem responsáveis pela diminuição da magnetização de saturação. Isto significa

que, como as partículas tornam-se magneticamente desordenadas a camada superficial pode dominar inteiramente sobre as propriedades magnéticas das nanopartículas, reduzindo-se os valores de magnetização de saturação (DODI et al., 2015; OZKAYA et al., 2009).

Os valores de magnetização de saturação obtidos neste trabalho foram maiores do que aqueles obtidos usando o método de coprecipitação (WEI et al., 2011), de polirol (CHEN et al., 2013a) ou adquiridas comercialmente (LI et al., 2013), contudo são menores do que aqueles obtidos pelo método de coprecipitação sobre influência de altas velocidades de agitação (VALENZUELA et al., 2009) ou pelo método de hidrólise oxidativa de íons Fe^{2+} (DODI et al., 2015).

As curvas de magnetização das nanopartículas NP1 e NP5 não apresentam ciclo de histerese e são reversíveis à temperatura ambiente. Foram observadas para essas amostras valores de magnetização de remanescência (M_r) e coercividade (H_c) próximos de zero, que é indicativo do comportamento superparamagnético das nanopartículas (WU et al., 2015). Isto significa que, as amostras exibem magnetização quase nula quando o campo magnético externo é removido. As propriedades magnéticas das nanopartículas de óxido de ferro dependem fortemente da cristalinidade e tamanho das partículas, sendo que o comportamento superparamagnético é característico de partículas que apresentam um diâmetro médio menor do que 20 nm (MATHEW; JUANG, 2007; ROTH et al., 2015).

A presença de superfícies hidroxiladas torna as nanopartículas de óxido de ferro facilmente dispersas em água, e como discutido anteriormente as nanopartículas exibem rápida resposta ao ser aplicado um campo magnético externo e ausência de magnetização após a remoção do campo magnético. Como mostrado na Figura 19(a), as nanopartículas de óxido de ferro são dispersas em solução aquosa e com a aproximação de um ímã, após aproximadamente 30 s, as partículas são atraídas para a parede do recipiente (Figura 19(b)). Após a remoção do ímã as nanopartículas podem ser redispersas em meio aquoso por ligeira agitação (Figura 19(c)). Esse fenômeno é devido às propriedades superparamagnéticas das nanopartículas de óxido de ferro.

Figura 19 – Fotografias da amostra NP1 dispersa em água: (a) na ausência de um ímã, (b) após a aproximação de um ímã por 30 s e (c) depois da remoção do ímã e de uma ligeira agitação.



Fonte: Próprio autor.

5.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão

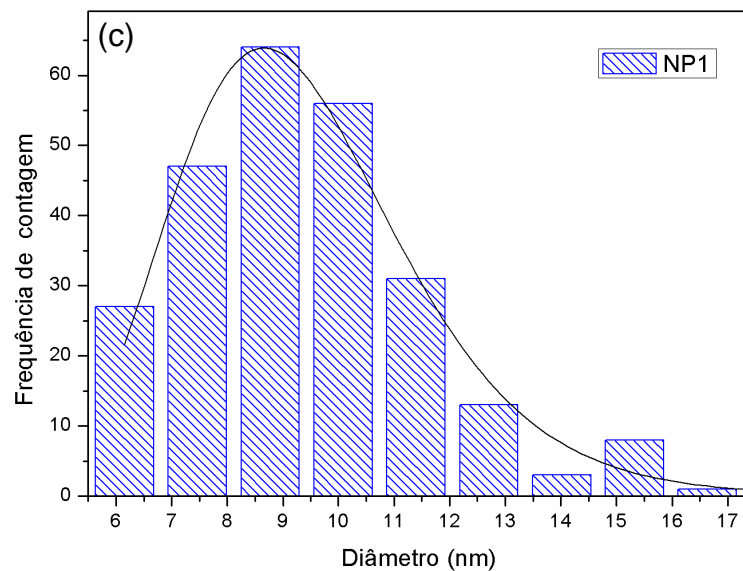
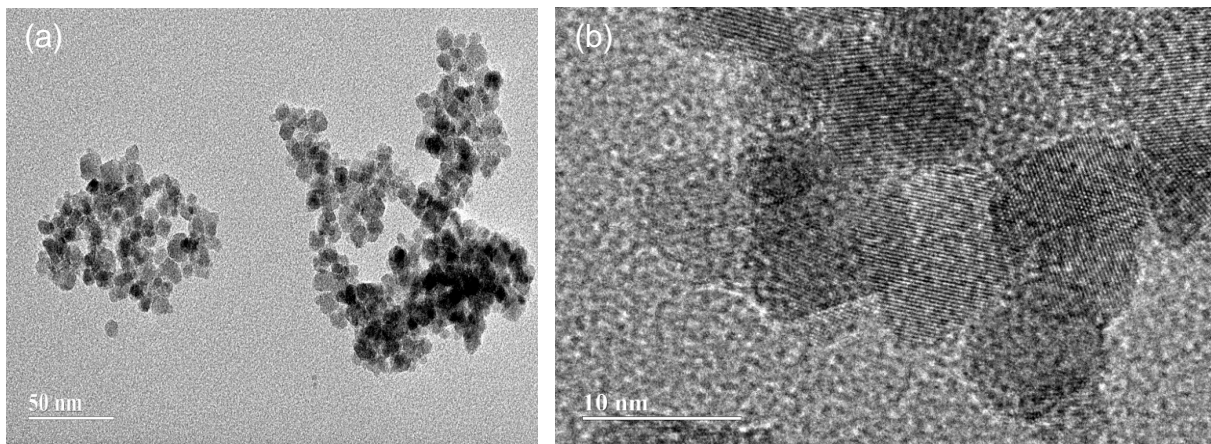
A Figura 20(a) e (b) mostra as micrografias eletrônicas de transmissão da amostra NP1. O histograma de distribuição de tamanho dessa amostra foi obtido medindo 250 partículas em 3 diferentes micrografias utilizando o *software Scandium* e é mostrado na Figura 20(c).

O histograma de distribuição de tamanho foi obtido utilizando o método de Sturges, sendo que a amplitude da classe (W) (isto é, a largura das colunas) é obtida a partir da relação: $W = \frac{(D_{\text{máx}} - D_{\text{mín}})}{k}$, em que $D_{\text{máx}}$ e $D_{\text{mín}}$ referem, respectivamente, ao diâmetro máximo e mínimo da amostra e k é o número de classe, na qual $k = 1 + 3,322 \log n$, de tal forma que $2^k \geq n$, sendo n a quantidade de elementos. Este histograma de distribuição de tamanho foi modelado através de uma função de distribuição log-normal, mostrada na Equação (5.8) (LEÓN-FÉLIX et al., 2014).

$$P(D) = \frac{1}{4\pi^2 D \sigma} \exp \left[-\frac{\ln^2(D/D_{\text{MET}})}{2\sigma^2} \right] \quad (5.8)$$

sendo que: D é o diâmetro atual das nanopartículas; D_{MET} é o diâmetro médio das partículas e σ é o desvio padrão do diâmetro.

Figura 20 – (a) e (b) Micrografias obtidas por MET e (c) histograma de distribuição de tamanho da amostra NP1.



Fonte: Próprio autor.

As micrografias confirmam que a amostra de óxido de ferro apresenta partículas com dimensões nanométricas. As partículas são relativamente uniformes em tamanho e forma, na qual apresentam certa esfericidade, com baixa formação de agregados e diâmetro médio de $9,39 \pm 2,18$ nm. O diâmetro médio estimado pela técnica de microscopia de transmissão está em acordo com o tamanho médio dos cristalitos calculados pela técnica de DRX. Esta concordância também foi observada nos trabalhos de Mahmed et al. (2014) e Dodi et al. (2015).

5.3 REVESTIMENTO DO ÓXIDO DE FERRO COM GLICEROL FUNCIONALIZADO

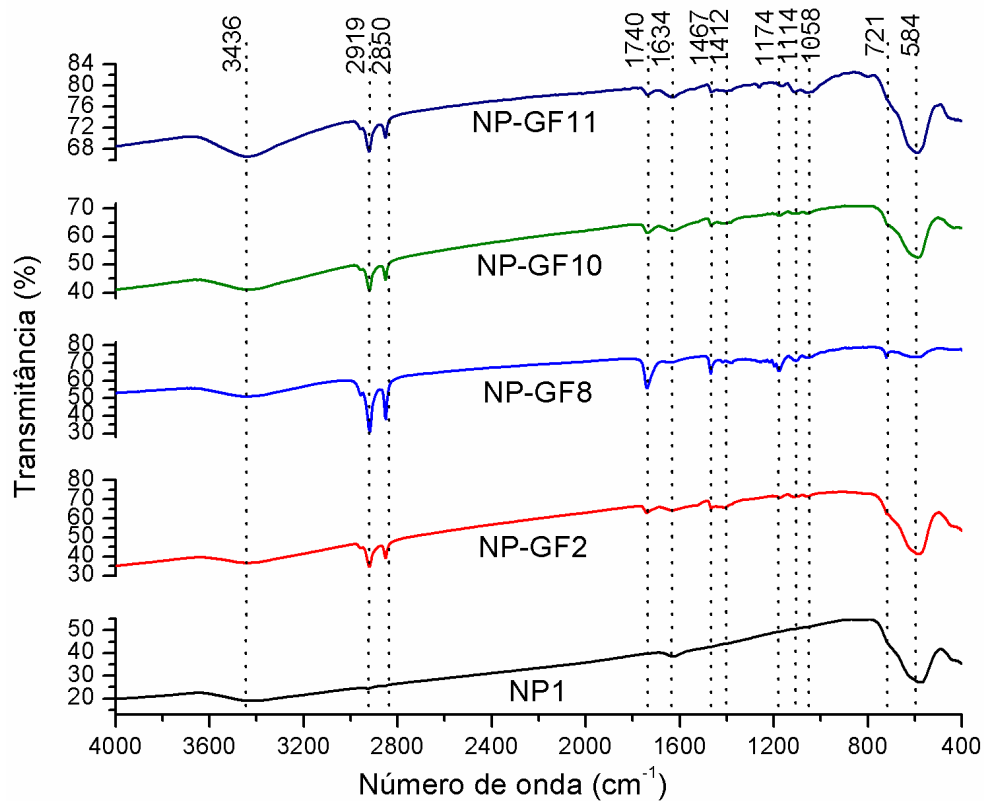
As sínteses dos revestimentos das superfícies dos óxidos de ferro com glicerol funcionalizado foram realizadas por dois métodos distintos. O método de uma única etapa consiste no revestimento das superfícies antes da secagem das partículas de óxido de ferro. Enquanto, o método de duas etapas consiste na utilização de partículas de óxido de ferro previamente secas. Em ambos, o revestimento ocorreu sob refluxo utilizando solventes polares. Inicialmente, foram realizados testes utilizando etanol. No entanto, após o revestimento das superfícies foi observado que o etanol favorece a oxidação do material magnético, produzindo um material com coloração amarronzada, o que provoca a redução nos valores de magnetização. A partir disto, fez-se escolha por isopropanol e propanol, pois ambos apresentam baixos pontos de ebulição, e com isso menor será a temperatura de refluxo o que evita a oxidação do material magnético durante o revestimento.

Com base nos resultados obtidos a partir das caracterizações das partículas de óxido de ferro, a amostra escolhida para realizar o revestimento com glicerol funcionalizado foi à amostra denominada NP1. A estequiometria desta amostra ($\text{Fe}_{2,88}\text{O}_4$) e o parâmetro de rede ($a = 8,371\text{Å}$), calculados com base nos dados de DRX, apresenta-se próxima em relação aos valores de magnetita. Além disso, o tamanho nanométrico e suas propriedades superparamagnéticas com valor de magnetização de saturação relativamente alto, conjuntamente com sua maior estabilidade térmica propiciaram a utilização dessa amostra no revestimento com glicerol funcionalizado.

5.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A Figura 21 mostra o espectro vibracional na região do infravermelho das amostras de óxido de ferro magnético revestidos com glicerol funcionalizado através dos procedimentos em uma e duas etapas.

Figura 21 – Espectro vibracional na região do infravermelho das amostras revestidas com glicerol funcionalizado através dos procedimentos em uma e em duas etapas, obtidas em pastilha de KBr.



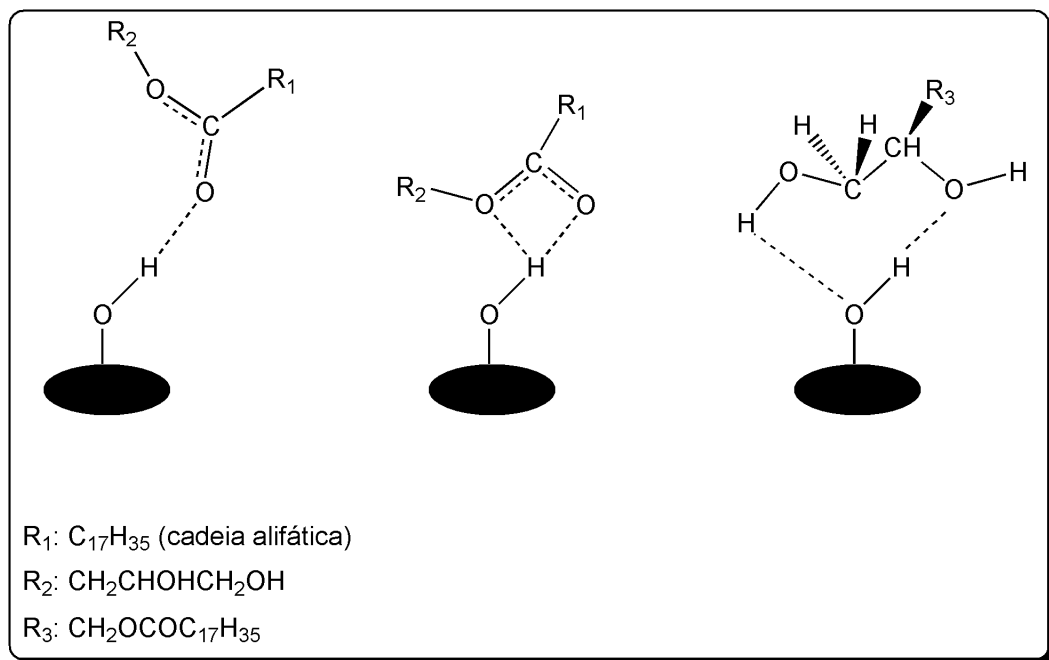
Fonte: Próprio autor.

Os espectros vibracionais das amostras de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado, Figura 21, apresentaram bandas de absorções localizadas em 3.436 cm^{-1} e em 1.634 cm^{-1} atribuídas, respectivamente, a vibrações de estiramento e deformação angular O-H provenientes da presença de água de cristalização ou superfícies hidroxiladas. Em conjunto com a banda centrada em 584 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento Fe-O de sítios tetraédricos, evidenciam picos característicos dos óxidos de ferro, confirmando sua presença (XU et al., 2013; DODI et al., 2015). Os picos em 2.919 e 2.850 cm^{-1} são referentes ao estiramento assimétrico e simétrico C-H atribuído para o glicerol funcionalizado. Assim como, as bandas em 1.114 e 1.058 cm^{-1} referentes à absorção de estiramento C-O de álcool secundário e primário, respectivamente, comprovando sua presença no produto (PAVIA et al., 2010; GUNAY; KAVAS; BAYKAL, 2013).

As bandas localizadas em 1.740 e 1.174 cm^{-1} evidenciam o estiramento C=O e C-O de éster, respectivamente (MIGNECO et al., 2009), indicando a presença do

material orgânico interagindo na superfície dos óxidos de ferro. Esses resultados indicam que os óxidos de ferro são estabilizados e funcionalizados com a substância orgânica, sendo possível propor alguns modelos de interação do glicerol funcionalizado com as superfícies das nanopartículas, conforme mostra o Esquema 3. Estas interações podem ocorrer entre o grupamento éster do glicerol funcionalizado com as superfícies hidroxiladas dos óxidos de ferro ou então entre os grupos hidroxilas do material orgânico com a superfície das partículas.

Esquema 3 – Modelos propostos para as possíveis interações do glicerol funcionalizado com as nanopartículas de óxido de ferro.



Fonte: Próprio autor.

Os espectros vibracionais das amostras revestidas com glicerol funcionalizado através do método em uma única etapa utilizando isopropanol como solvente (NP-GF2 e NP-GF8) apresentaram bandas de absorção localizadas nas mesmas regiões do espectro vibracionais na região do infravermelho. Contudo, a amostra NP-GF8 (razão molar óxido de ferro: glicerol funcionalizado de 1:3) apresentou um pico localizado em 721 cm⁻¹ atribuído ao estiramento de rock provenientes de cadeias alifáticas do glicerol funcionalizado (PAVIA et al., 2010). Na amostra NP-GF2 (razão molar óxido de ferro: glicerol funcionalizado de 1:1), essa absorção é parcialmente

sobreposta pela banda em 584 cm^{-1} e as bandas características do óxido de ferro apresentaram maiores intensidades em relação às absorções provenientes do glicerol funcionalizado. Ao passo que, na amostra NP-GF8 ocorreu o inverso. Dessa maneira, o aumento da proporção de glicerol funcionalizado faz com que as bandas de absorções do material orgânico aumentem em intensidade quando comparadas com as bandas do óxido de ferro, conduzindo um aumento na quantidade de glicerol funcionalizado revestindo as superfícies dos óxidos de ferro (DEY; PURKAIT, 2015).

As amostras revestidas com glicerol funcionalizado NP-GF2, NP-GF10 e NP-GF11 foram sintetizadas utilizando-se a razão molar óxido de ferro: glicerol funcionalizado de 1:1 e sob refluxo por 4 horas, diferindo-se apenas no solvente utilizado (isopropanol ou propanol) e no método de revestimento (uma ou duas etapas). Essas amostras apresentaram espectros vibracionais similares, indicando que o solvente utilizado na síntese e o método de revestimento não influenciaram no recobrimento das superfícies dos óxidos de ferro. As principais bandas de absorção e as atribuições vibracionais existentes nas amostras de óxido de ferro magnético revestidos com glicerol funcionalizado através dos procedimentos em uma e duas etapas estão apresentadas na Tabela 12.

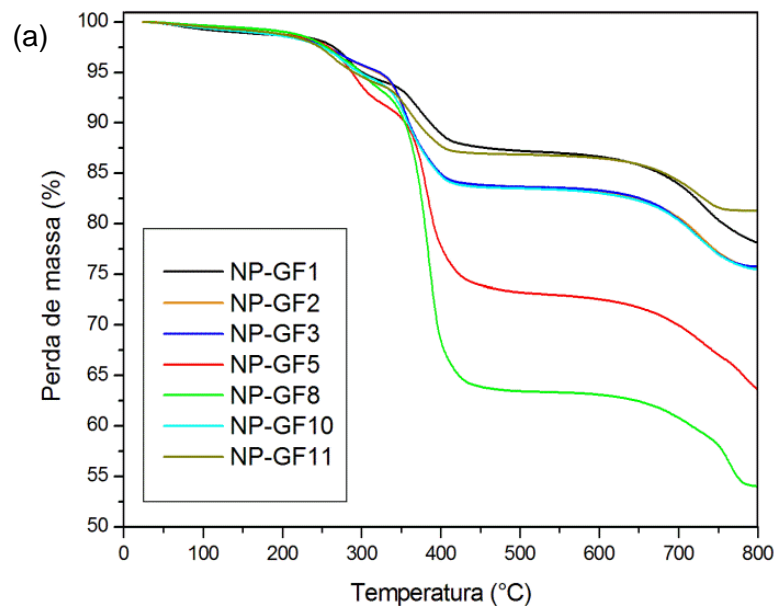
Tabela 12 - Principais bandas de absorção observadas para as amostras de óxido de ferro magnético revestido com glicerol funcionalizado nos espectros de infravermelho.

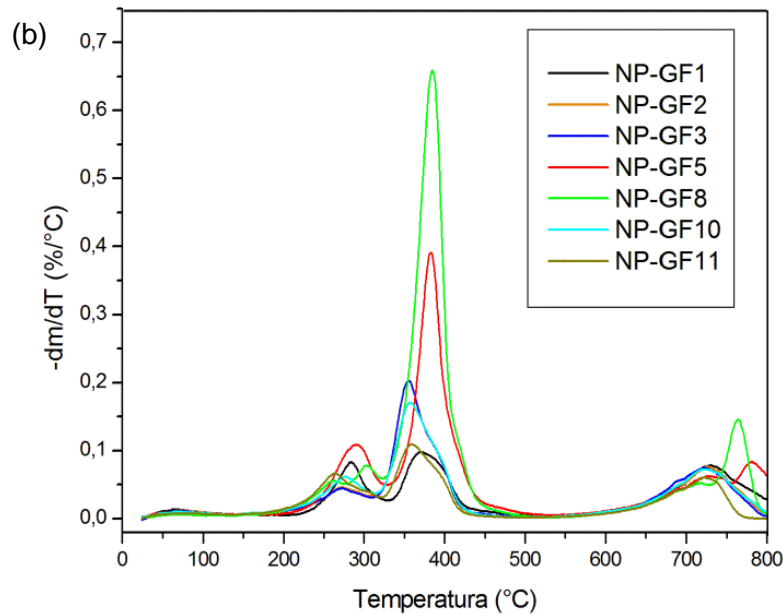
Número de ondas/cm⁻¹	Atribuições
3.436	Estiramento do grupo O-H
2.919 e 2.850	Estiramento assimétrico e simétrico C-H
1.740	Estiramento C=O proveniente do éster
1.634	Deformação angular do grupo -OH
1.467	Deformação angular CH ₂
1.412	Deformação angular CO-H do álcool
1.174	Estiramento C-O de éster
1.114	Estiramento C-O de álcool secundário
1.058	Estiramento C-O de álcool primário
721	Estiramento de rock (cadeias alifáticas)
584	Estiramento Fe-O de sítios tetraédricos

5.3.2 Análise termogravimétrica

As amostras de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado através do procedimento de uma e duas etapas foram submetidas à avaliação do comportamento térmico com o intuito de verificar a presença e a proporção de substância orgânica sobre a superfície dos óxidos. A Figura 22 ilustra as curvas TG e suas respectivas derivadas (DTG) para essas amostras. Os valores dos intervalos de temperatura dos eventos térmicos, suas respectivas perda de massa, temperatura de degradação máxima e massa residual são apresentados na Tabela 13.

Figura 22 – (a) Curvas termogravimétricas e (b) DTG das amostras revestidas com glicerol funcionalizado através do método de uma e duas etapas obtidas em atmosfera inerte de N₂.





Fonte: Próprio autor.

As curvas termogravimétricas das amostras de óxido de ferro revestidas com o glicerol funcionalizado apresentam quatro eventos térmicos. O primeiro evento térmico ocorre até uma temperatura de 240 °C, associado a uma perda de massa de aproximadamente 2,0%, sendo atribuído à dessorção de água adsorvida fisicamente ou superfícies hidroxiladas (SINGH et al., 2013). O segundo estágio ocorre na faixa de temperatura de 240 a 330 °C e corresponde à decomposição do revestimento fissorvido nas superfícies dos óxidos de ferro (PETCHAROEN; SIRIVAT, 2012). A temperatura do pico de degradação máxima (T_{DTG}) ocorreu na faixa de temperatura de 271 °C, valor próximo ao relatado anteriormente para o início da degradação do glicerol funcionalizado. Em geral, nas amostras com maiores perda de massa observa-se o deslocamento deste pico para maiores valores de temperatura. Esse deslocamento é devido a maior quantidade de interações físicas existentes entre as substâncias orgânicas o que ocasiona um aumento na temperatura de degradação. A terceira etapa de perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 330 a 420 °C e é atribuída à decomposição do revestimento quimissorvido nas superfícies dos óxidos de ferro magnéticos (PETCHAROEN; SIRIVAT, 2012; SINGH et al., 2013).

Tabela 13 – Valores dos intervalos de temperatura dos eventos térmicos (ΔT), sua respectiva perda de massa (%), temperatura de degradação máxima (T_{DTG}) e massa residual para cada amostra de óxido de ferro revestido com glicerol funcionalizado.

Amostras	Perda de massa										Resíduo (%)
	Estágio I		Estágio II			Estágio III			Estágio IV		
	$\Delta T(^{\circ}C)$	(%)	$\Delta T(^{\circ}C)$	$T_{DTG}(^{\circ}C)$	(%)	$\Delta T(^{\circ}C)$	$T_{DTG}(^{\circ}C)$	(%)	$\Delta T(^{\circ}C)$	(%)	
NP-GF1	25-240	1,7	240-330	283	4,3	330-420	371	6,0	650-800	7,7	78,1
NP-GF2	25-240	2,0	240-310	271	2,7	310-420	355	11,4	650-800	6,9	75,6
NP-GF3	25-240	2,0	240-310	271	2,6	310-420	355	11,3	650-800	6,8	75,7
NP-GF4	25-240	2,0	240-310	266	3,4	310-440	371	19,6	650-800	7,9	65,2
NP-GF5	25-240	1,8	240-330	288	6,5	330-440	383	17,5	650-800	8,1	63,6
NP-GF6	25-240	1,8	240-330	270	4,7	330-440	376	20,0	650-800	6,7	65,4
NP-GF7	25-240	1,3	240-340	312	7,9	340-440	382	25,7	650-800	9,6	50,9
NP-GF8	25-240	1,8	240-330	261	5,3	330-440	385	28,8	650-800	8,5	54,0
NP-GF9	25-240	1,8	240-340	310	8,0	340-440	388	26,4	650-800	8,9	53,0
NP-GF10	25-240	2,1	240-310	276	3,4	310-420	357	10,6	650-800	6,8	75,5
NP-GF11	25-220	1,6	200-320	264	4,5	320-420	360	6,7	630-770	4,9	81,3

Em todas as amostras observa-se que a decomposição do glicerol funcionalizado revestindo as nanopartículas ocorreu antes do intervalo de temperatura de sua degradação total (temperatura entre 395 a 460 °C) e a temperatura do pico de degradação máxima deslocou-se de 434 °C para aproximadamente 370 °C. Dessa maneira, o glicerol funcionalizado tornou-se termicamente menos estável durante o revestimento das superfícies dos óxidos de ferro.

O conteúdo de glicerol funcionalizado revestindo os óxidos de ferro pode ser estimado na série de temperatura de 240 a 420 °C. As amostras revestidas com glicerol funcionalizado através do método de uma etapa NP-GF2, NP-GF5 e NP-GF8 obtidas com tempo de aquecimento de 4 horas e usando diferentes proporções molares de óxido de ferro: glicerol funcionalizado de 1:1, 1:2 e 1:3, respectivamente, apresentam aumento do conteúdo da substância orgânica com o aumento da quantidade de glicerol funcionalizado utilizado na síntese, sendo, respectivamente, de 14,1%, 24,0% e 34,1%. Como evidenciado nos espectros vibracionais na região do infravermelho, o aumento na proporção de glicerol funcionalizado faz com que maior quantidade de substância orgânica interage com as superfícies dos óxidos de ferro.

As amostras NP-GF1, NP-GF2 e NP-GF3 obtidas usando as mesmas proporções molares óxido de ferro: glicerol funcionalizado e variando-se o tempo de aquecimento de 2, 4 e 6 horas, respectivamente, apresentam diferentes valores de glicerol funcionalizado revestindo as nanopartículas, sendo de 10,3%, 14,1% e 13,9%, respectivamente. Esse aumento da substância orgânica nas superfícies dos óxidos é devido principalmente o aumento de sua adsorção química nas superfícies, variando-se de 6,0% até 11,3% com o aumento de temperatura de 2 a 6 horas. Assim, o aumento do tempo de aquecimento reforça a camada do glicerol funcionalizado revestindo os óxidos de ferro (LI et al., 2013) e observa-se que as amostras obtidas por 4 e 6 horas de aquecimento não apresentaram diferenças significativas.

As amostras revestidas com glicerol funcionalizado através do método de uma etapa NP-GF2 e NP-GF10 obtidas usando diferentes solventes, isopropanol e propanol, respectivamente, apresentaram comportamento térmicos similares,

indicando que o solvente utilizado na síntese não influenciou no comportamento térmico das amostras.

As amostras obtidas por diferentes métodos (NP-GF2 e NP-GF11) apresentaram diferentes comportamentos térmicos, uma vez que as quantidades de glicerol funcionalizado revestindo as nanopartículas foram de 14,1% e 10,8%. A diminuição de material orgânico incorporado as nanopartículas é devido ao modo de preparação das amostras, pois o método de duas etapas baseia-se na secagem dos óxidos de ferro e, em seguida, realiza-se o revestimento de suas superfícies. A secagem das nanopartículas induziu a formação de aglomerados, pois as nanopartículas apresentam larga área superficial em relação ao seu volume e tendem a aglomerar com o intuito de reduzir as forças dipolo-dipolo magnéticas. A formação desses aglomerados criam regiões com alta densidade de partículas o que dificulta o revestimento das nanopartículas com o glicerol funcionalizado. No método de uma etapa as nanopartículas estão mais dispersas o que possibilita a maior incorporação de material orgânico nas suas superfícies.

A quarta etapa de perda de massa ocorre no intervalo de 650 a 800 °C, sendo associada a uma perda de massa de aproximadamente 7,0%, atribuída à transição de fase de Fe₃O₄ para FeO, devido a estabilidade termodinâmica de FeO acima de 570 °C (ZHAO et al., 2006). Estequiometricamente, a reação completa de transição magnetita – FeO (Equação 5.8) e a transição maguemita – FeO, conduzem a perdas de massa de 6,9% e 10,0%, respectivamente. As amostras que apresentaram perdas de massa neste intervalo indicam que as nanopartículas revestidas com o material orgânico estão parcialmente oxidadas.



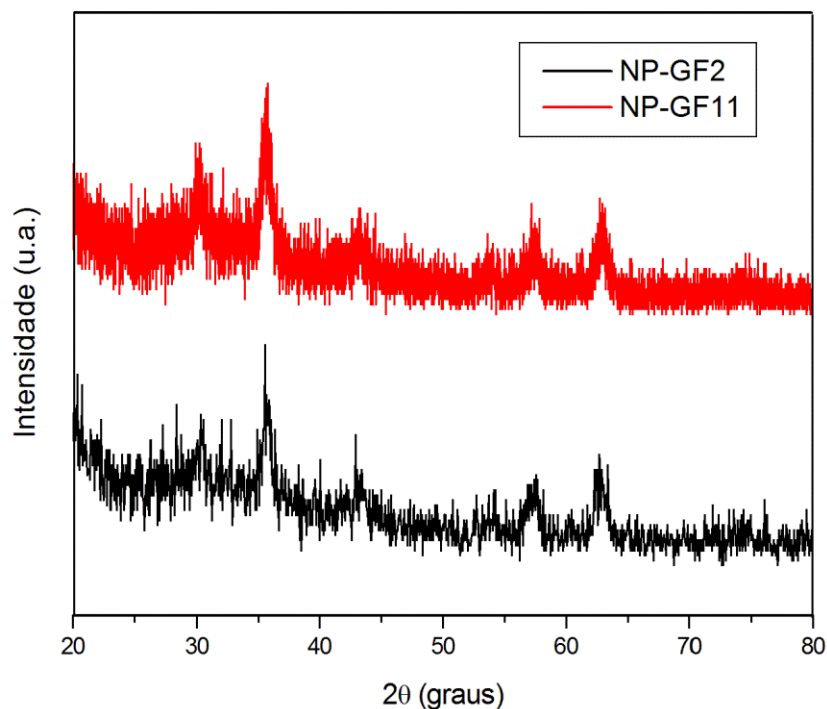
Dessa maneira, o grau de oxidação das amostras pode ser determinado através desta etapa de perda de massa. As amostras obtidas por diferentes métodos (NP-GF2 e NP-GF11) apresentaram diferentes perdas de massa, sendo de 6,9% e 4,9%, respectivamente, o que indica uma maior oxidação das amostras obtidas pelo método de uma etapa. Este método baseia-se na utilização de partículas de óxidos

de ferro úmidas e, em seguida, realiza-se o revestimento de suas superfícies. A presença de moléculas de água durante o revestimento favorece a oxidação destas partículas, devido à elevação do ponto de ebulição do isopropanol o que ocasiona um aumento na temperatura de refluxo e conseqüentemente um aumento no grau de oxidação.

5.3.3 Difração de raios X

A Figura 23 mostra os padrões de difração de raios X das amostras em pó de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de uma e duas etapas.

Figura 23 – Difratoogramas de raios X das nanopartículas de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de uma e duas etapas.



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas apresentam picos de difração que são referentes às reflexões dos planos cristalinos atribuídos a presença de estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio inverso. Comparando-se o difratograma do óxido de ferro sem

revestimento (Figura 13) com as amostras revestidas com glicerol funcionalizado observa-se que os padrões de DRX são similares, isto significa que o material de revestimento não influenciou nas propriedades estruturais e cristalinas das nanopartículas de óxido de ferro, resultados similares foram obtidos por Masoudi et al. (2012) e Castelló et al. (2015).

A Tabela 14 mostra os valores das posições angulares (2θ), da distância interplanar, parâmetro de rede, razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ determinada por titulação potenciométrica (x_{tit}) e por DRX (x), estequiometria ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) e diâmetro médio dos cristalitos das amostras de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado.

Tabela 14 – Estimativas das distâncias interplanares, parâmetros de rede, razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ determinado por titulação potenciométrica (x_{tit}) e por DRX (x), estequiometria ($\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$) e tamanho médio dos cristalitos das nanopartículas de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado.

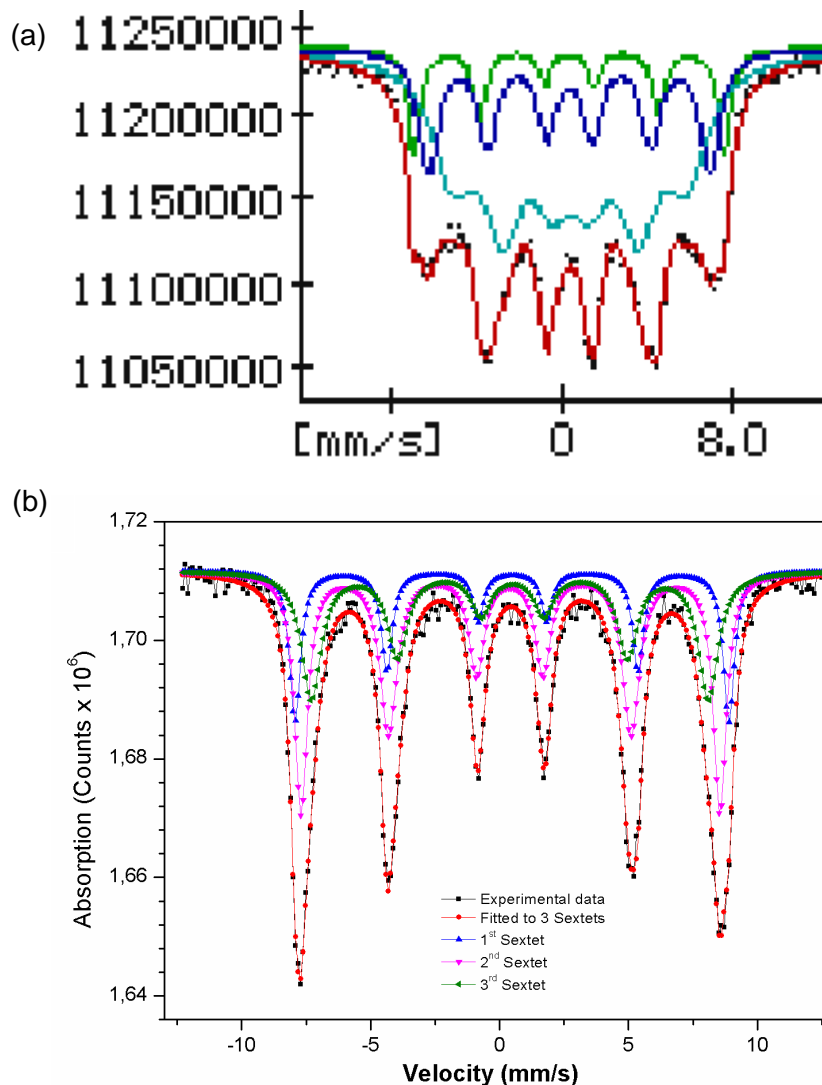
Amostras	2θ (graus)	d_{311} (Å)	Parâmetro de rede (Å)	x_{tit}	x	$\text{Fe}_{3-\delta}\text{O}_4$	Diâmetro do cristalito (nm)
NP-GF2	35,66	2,518	8,350	0,063	0,087	$\text{Fe}_{2,74}\text{O}_4$	10,79
NP-GF11	35,61	2,521	8,362	0,055	0,194	$\text{Fe}_{2,82}\text{O}_4$	8,57

Observa-se que as amostras de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de uma e duas etapas apresentaram parâmetros de rede e estequiometria mais próxima dos relatados para maguemita do que a amostra do óxido de ferro sem revestimento ($a = 8,371 \text{ \AA}$ e estequiometria $\text{Fe}_{2,88}\text{O}_4$). Este resultado sugere que o aquecimento durante o revestimento provoca a oxidação das amostras e que aquelas obtidas pelo método de uma etapa apresentam-se mais oxidadas, corroborando com os resultados de análise térmica. As amostras com revestimento apresentaram maiores diâmetros médios dos cristalitos do que aquela amostra sem revestimento. O aumento do diâmetro médio sugere à formação de aglomerados de partículas.

5.3.4 Espectroscopia Mössbauer

A Figura 24 mostra as imagens dos espectros Mössbauer da amostra NP-GF2 obtidos à temperatura (a) ambiente e (b) de nitrogênio líquido. A Tabela 15 apresenta os parâmetros obtidos dos ajustes destes espectros.

Figura 24 – Espectro Mössbauer da amostra NP-GF2 obtido à temperatura (a) ambiente e (b) de nitrogênio líquido.



Fonte: Próprio autor.

Os espectros Mössbauer obtidos à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido para a amostra NP-GF2 foram ajustados com três sextetos magnéticos. Por ambos os métodos foram obtidos um sexteto referente à presença de fase

maguemita com valores de B_{hf} de 410,3 e 523,5 KOe e áreas relativas de 25,7% e 25%, respectivamente, para à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Na literatura, são relatados espectros Mössbauer à temperatura ambiente para a maguemita com valores de parâmetros de $DI = 0,36 \pm 0,02$ mm/s, $DQ = -0,04 \pm 0,02$ mm/s e $B_{hf} = 410 \pm 0,20$ KOe (BABAY; MHIRI; TOUMI, 2015). O aumento da área relativa referente à fase maguemita na amostra NP-GF2 corrobora com os dados obtidos por DRX, que sugerem uma maior oxidação nas amostras revestidas com glicerol funcionalizado, devido o processo de aquecimento conduzir a formação de uma quantidade maior de Fe^{3+} presente nas amostras em comparação as amostras sem revestimento.

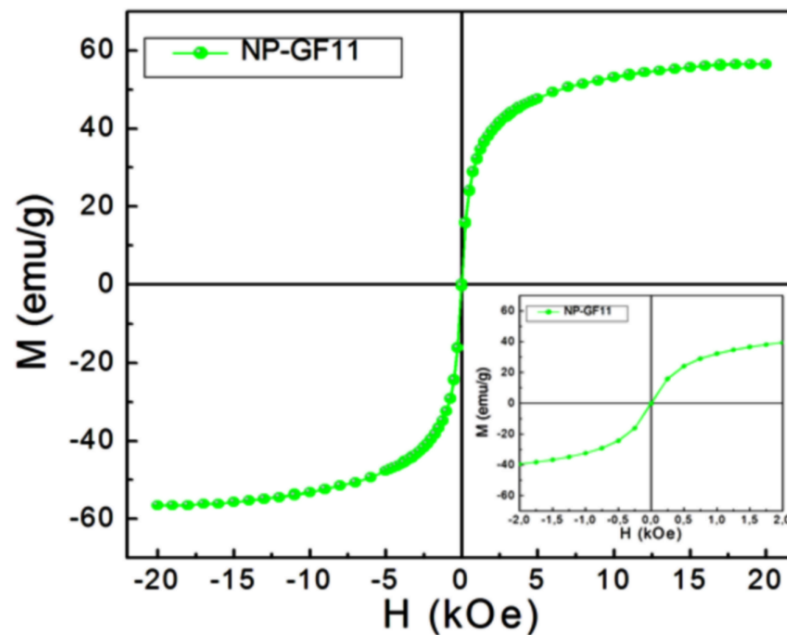
Tabela 15 – Parâmetros obtidos dos ajustes do espectro Mössbauer da amostra NP-GF2 registrado à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Os valores de deslocamento isomérico (DI), desdobramento quadrupolar (DQ), campo magnético hiperfino (B_{hf}) e área relativa (%).

Amostras	Componentes	DI (mm/s)	DQ (mm/s)	B_{hf} (KOe)	Área (%)
NP-GF2 (ambiente)	Sexteto 1	$0,35 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,01$	$410,3 \pm 1,43$	25,7
	Sexteto 2	$0,39 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,02$	$342,1 \pm 3,12$	62,6
	Sexteto 3	$0,34 \pm 0,01$	$-0,02 \pm 0,01$	$451,6 \pm 0,87$	11,7
NP-GF2 (nitrogênio)	Sexteto 1	$0,48 \pm 0,01$	$-0,01 \pm 0,02$	$523,5 \pm 1,06$	25,0
	Sexteto 2	$0,41 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,02$	$505,2 \pm 1,06$	32,5
	Sexteto 3	$0,44 \pm 0,01$	$-0,08 \pm 0,03$	$481,8 \pm 3,41$	42,5

5.3.5 Magnetometria de amostra vibrante

O comportamento magnético das nanopartículas revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de duas etapas à temperatura ambiente é apresentado na Figura 25.

Figura 25 – Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado à temperatura ambiente para as nanopartículas revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de duas etapas.



Fonte: Próprio autor.

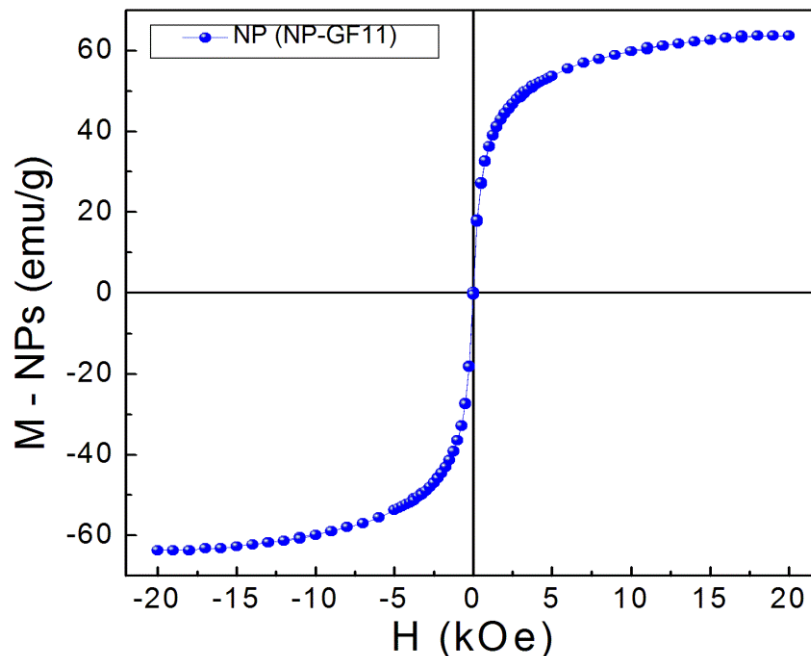
O valor de magnetização de saturação (M_s) obtido a partir da curva magnética apresentada na Figura 25 foi de 56,5 emu/g para a amostra NP-GF11. O valor de magnetização de saturação obtido para a amostra NP-GF11 foi menor do que o obtido para as nanopartículas sem revestimento (62,8 emu/g), o que corresponde uma redução de aproximadamente 10%. Em processos de revestimento das superfícies dos óxidos de ferro com diferentes materiais encontra-se na literatura valores variados de magnetização de saturação, de 33,29 emu/g e 58,72 emu/g através do revestimento com ácido oléico e ácido hexanóico, respectivamente (PETCHAROEN; SIRIVAT, 2012), 81,5 emu/g com ácido poliacrílico (XU et al., 2013) e 61,8 emu/g com poli(γ -ácido glutâmico) (INBARAJ; CHEN, 2011).

Os valores de magnetização de saturação considera a soma de todos os momentos magnéticos dos materiais presentes nas nanopartículas, sendo expressa em unidades eletromagnéticas por grama (emu/g), isto significa que este valor corresponde à combinação do material magnético (partículas de óxido de ferro) e do material não magnético (glicerol funcionalizado). Dessa maneira, a redução no valor de magnetização de saturação da amostra NP-GF11 em relação àquelas sem revestimento, é explicada pela existência da camada de revestimento não magnética

presente na amostra NP-GF11 com proporção de aproximadamente 10%, corroborando com os resultados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, na qual evidência a presença de material orgânico, e análise termogravimétrica que atribui uma camada de revestimento de 11,2% de material fissorvido e quimissorvido (Tabela 13).

A Figura 26 mostra a curva de magnetização à temperatura ambiente das partículas de óxido de ferro presente na amostra NP-GF11. Esta curva de magnetização obtida a partir dos valores de magnetização (emu/g) em função do campo magnético aplicado foi obtida considerando-se apenas a proporção de material magnético presente na amostra. Para isso, a proporção em massa de óxido de ferro na amostra NP-GF11 foi obtida a partir dos dados da análise termogravimétrica, sendo que essa amostra apresenta aproximadamente 88,8% de óxido de ferro (Tabela 13).

Figura 26 – Curva de magnetização dos óxidos de ferro presente nas nanopartículas revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de duas etapas.



Fonte: Próprio autor.

O valor de magnetização de saturação para o óxido de ferro presente na amostra NP-GF11 é de 63,7 emu/g. Este resultado indica que não houve variações

nas propriedades magnéticas das partículas de óxido de ferro, e como discutido anteriormente a diminuição da magnetização é atribuída à presença do material não magnético revestindo as nanopartículas.

O revestimento das superfícies dos óxidos de ferro com glicerol funcionalizado torna-as com características hidrofóbicas, preservando as propriedades magnéticas obtidas antes do revestimento. A Figura 27(a) mostra uma fotografia da amostra NP-GF11 na superfície da água, evidenciando o comportamento hidrofóbico das nanopartículas revestidas com substância orgânica. Com a aproximação de um ímã as partículas são atraídas para a parede do recipiente (Figura 27(b)) e após sua remoção as nanopartículas tendem a retornar ao seu estado inicial (Figura 27(c)), característico de suas propriedades superparamagnéticas.

Figura 27 – Fotografias da amostra NP-GF11 em meio aquoso: (a) na ausência de um ímã, (b) após a aproximação de um ímã e (c) depois da remoção do ímã.

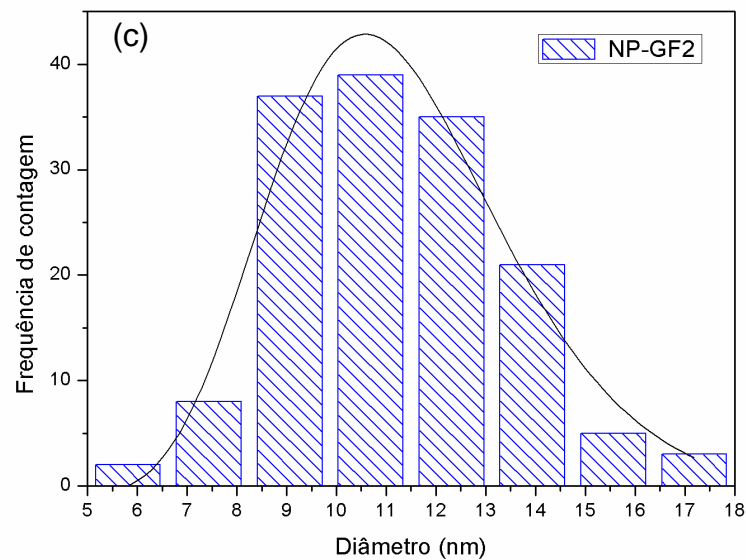
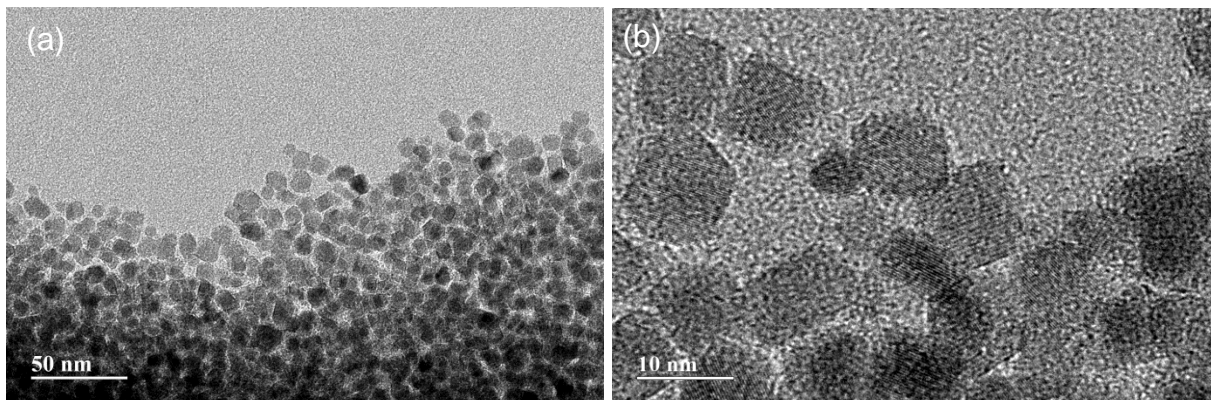


Fonte: Próprio autor.

5.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias das nanopartículas de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado pelo método de uma etapa (NP-GF2) obtidas pela técnica de MET são mostradas na Figura 28(a) e (b). O histograma de distribuição de tamanho, mostrado na Figura 28(c), foi obtido medindo 150 partículas em 2 diferentes micrografias utilizando o *software Scandium*, ajustando-se a uma função de distribuição do tipo log-normal, mostrada na Equação (5.8).

Figura 28 – (a) e (b) Micrografias obtidas por MET e (b) histograma de distribuição de tamanho da amostra NP-GF2.



Fonte: Próprio autor.

As micrografias mostram que as nanopartículas são relativamente uniformes em tamanho e forma. O tamanho médio das partículas obtidas por MET é de $11,17 \pm 2,22$ nm. Este valor apresenta concordância em comparação com o tamanho médio dos cristalitos obtido a partir das medidas de DRX. Assim como observado nas micrografias das nanopartículas sem revestimento (NP1), as partículas da amostra NP-GF2 apresentam certa esfericidade. Contudo, observa-se a formação de partículas aglomeradas, isto se deve, possivelmente, a presença de substância orgânica fissorvida na superfície das nanopartículas na qual interagem através de forças de Van der Waals conduzindo a formação de aglomerados. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por análise termogravimétrica, no qual o

revestimento das superfícies é explicado pela presença de substância fisisorvida e quimiossorvida.

5.3.7 Medidas do ângulo de contato

A molhabilidade de uma superfície é caracterizada por um parâmetro denominado ângulo de contato (θ), que é o ângulo formado entre o substrato e o líquido, e mede o quanto um líquido pode aderir ou espalhar-se sobre a superfície. O espalhamento de uma gota de um líquido polar sobre a superfície do material indica afinidade entre a gota com a mesma e o composto apresenta superfície polar. Em contrapartida, se a gota de um líquido polar não espalha sobre a superfície, indica que tem pouca afinidade pela água, ou seja, a superfície é apolar. O ângulo θ é medido entre a linha da tangente da gota líquida com a superfície sólida do substrato, conforme indicado na Figura 29 (BURKARTER, 2010).

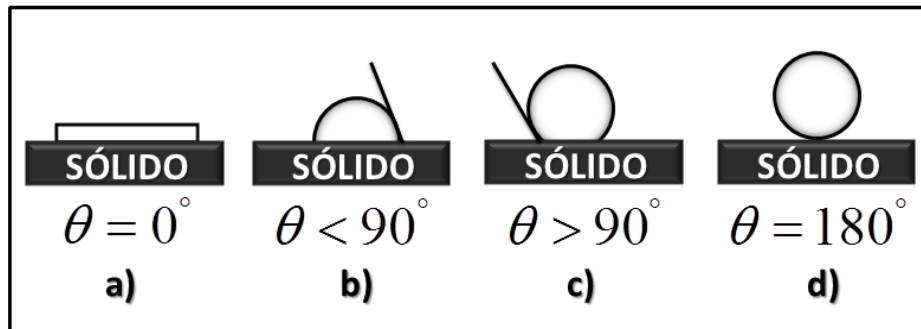
Figura 29 – Representação mostrando como o ângulo de contato de uma gota em uma superfície sólida é calculado.



Fonte: Adaptado de (BURKARTER, 2010).

Quando o valor de θ varia de 0° a 90° a gota de líquido se espalha sobre a superfície, ou seja, obtém-se uma superfície molhante, se no caso o líquido for água o composto é hidrofílico. Quando $\theta > 90^\circ$ a gota não se espalha sobre a superfície e ela é designada como não molhante, se a gota for água o composto é hidrofóbico e se $\theta > 150^\circ$ e a gota for de água a superfície é superhidrofóbica, conforme mostra a Figura 30. Superfícies superhidrofóbicas apresentam propriedades peculiares, tais como: repelência da água, separação de dispersão água/óleo, antiaderência e resistência à corrosão (BURKARTER, 2010; ABDULHUSSEIN et al., 2016).

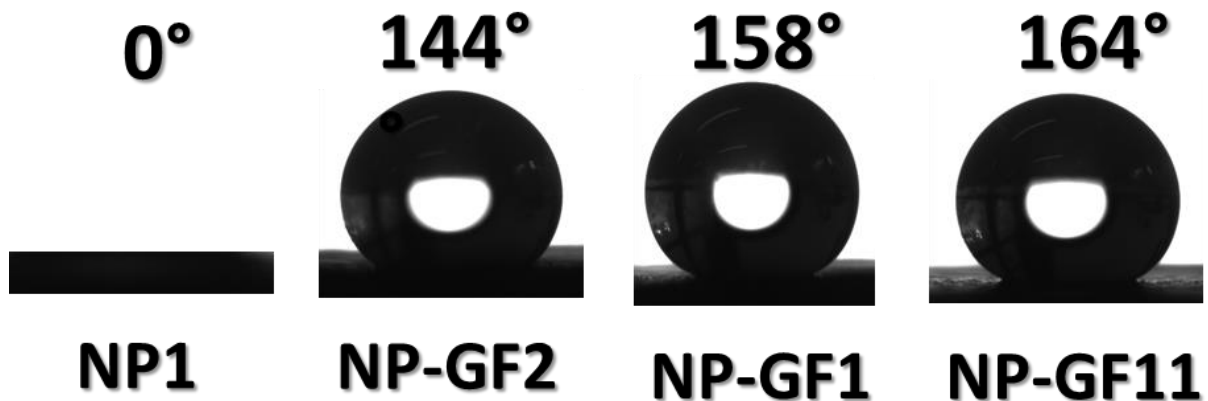
Figura 30 – Representação de diferentes condições de molhabilidade de uma superfície: (a) superfície molhante, (b) predominantemente molhante; (c) e (d) não molhantes.



Fonte: Adaptado de (SOUZA NETO, 2012).

A Figura 31 mostra o perfil da gota de água sobre as superfícies das amostras de óxido de ferro sem e com revestimento.

Figura 31 – Perfil de gotas de água deionizada depositada sobre as superfícies das amostras de óxido de ferro sem revestimento (NP1) e das amostras revestidas com glicerol funcionalizado.



Fonte: Próprio autor.

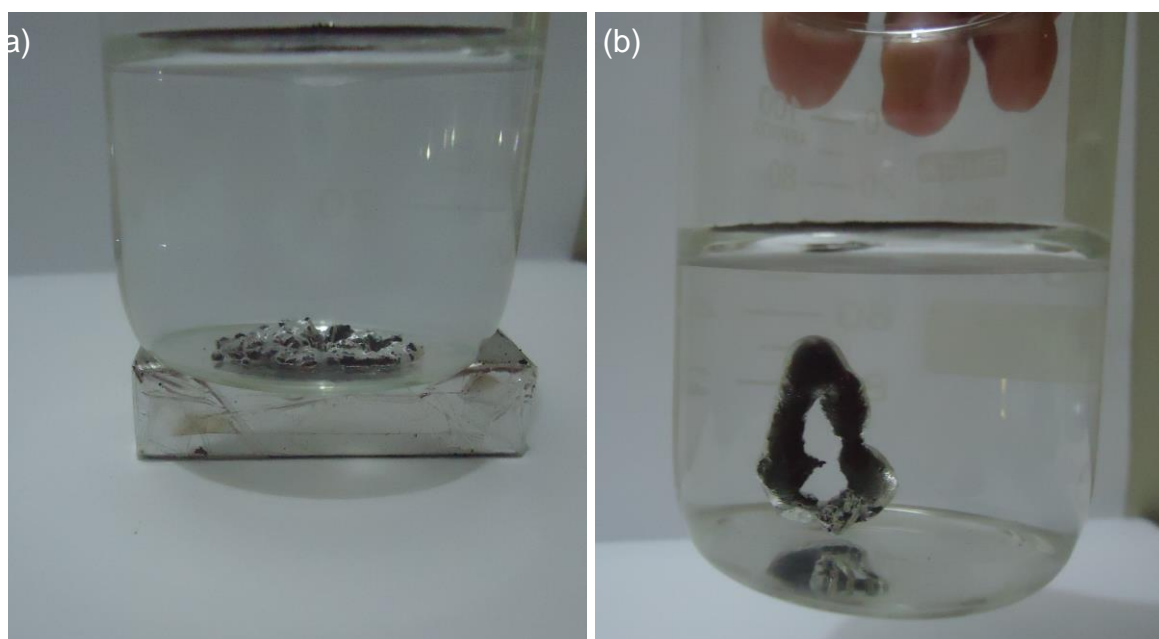
Na ausência de qualquer revestimento as nanopartículas de óxido de ferro apresentam ângulo de contato igual a 0° , caracterizando seu comportamento hidrofílico. Por outro lado, o revestimento das superfícies dos óxidos de ferro com glicerol funcionalizado ocasiona pouca afinidade da superfície pela água, assim as nanopartículas apresentam características hidrofóbicas. Observa-se que as amostras NP-GF1 e NP-GF11 apresentam superfícies superhidrofóbicas.

Geralmente, a obtenção de uma superfície superhidrofóbica é resultado da combinação de dois fatores: baixa polaridade ou baixa energia de superfície do material, dependente da composição química do material, e superfícies rugosas (BURKARTER, 2010; SHUAI et al., 2015; JIA et al., 2016).

Os resultados obtidos por medidas do ângulo de contato corroboram com os resultados de TG, no qual as amostras com menores teores de água adsorvida em suas superfícies apresentaram maiores ângulos de contato, indicando baixa afinidade pela água. Por outro lado, não se pode correlacionar o teor de material orgânico revestindo as superfícies dos óxidos de ferro com a medida do ângulo de contato. Portanto, com os resultados obtidos pelas medidas de ângulo de contato conclui-se que a amostra NP-GF2 é hidrofóbica e as amostras NP-GF1 e NP-GF11 são superhidrofóbicas.

Uma propriedade peculiar dessas nanopartículas magnéticas superhidrofóbicas é observada quando aproxima-se um ímã sob um recipiente contendo água e esse material. A Figura 32 mostra a influência da aproximação de um ímã sob um béquer de 100 mL contendo cerca de 60 mL de água destilada e a amostra NP-GF11.

Figura 32 – Fotografias da influência de um ímã sob um béquer contendo a amostra NP-GF11 em meio aquoso (a) com o ímã próximo ao béquer e (b) durante a remoção do ímã.



Fonte: Próprio autor.

As nanopartículas superhidrofóbicas não apresentam afinidade pela água e na ausência de um ímã as partículas ficam na superfície da água. A aproximação de um ímã sob o béquer faz com que parte do material fique retido no fundo do recipiente e observa-se que há formação de uma película protetora de ar revestindo a superfície da amostra impedindo o contato entre o material e o meio aquoso, como é observado na Figura 32. Durante a remoção do ímã, Figura 32(b), observa-se que a película protetora continua envolvendo a amostra, à medida que esta retorna para a superfície da água. Portanto, estes resultados mostram que as superfícies das nanopartículas não são molháveis pela água.

5.3.8 Testes de arraste e remoção de óleos

Os testes de arraste e remoção de óleos em superfície aquosa foram realizados utilizando a amostra NP-GF11, pois esta apresenta a maior hidrofobicidade (164°), maior magnetização de saturação (56,5 emu/g), teor relativamente alto de glicerol funcionalizado (11,2%) e parâmetro de rede ($a = 8,362 \text{ \AA}$) mais próximo da magnetita.

Durante a realização deste procedimento optou-se por utilizar óleos mais viscosos, uma vez que apresentam propriedades químicas mais próximas as do petróleo em comparação aos óleos com menores viscosidades e não necessitam da adição de um corante orgânico para melhorar a visualização e distinção da fase água/óleo, minimizando fatores tais como interações do material magnético com o corante orgânico. A Tabela 16 mostra as propriedades físico-químicas dos óleos utilizados nos testes de arraste e remoção.

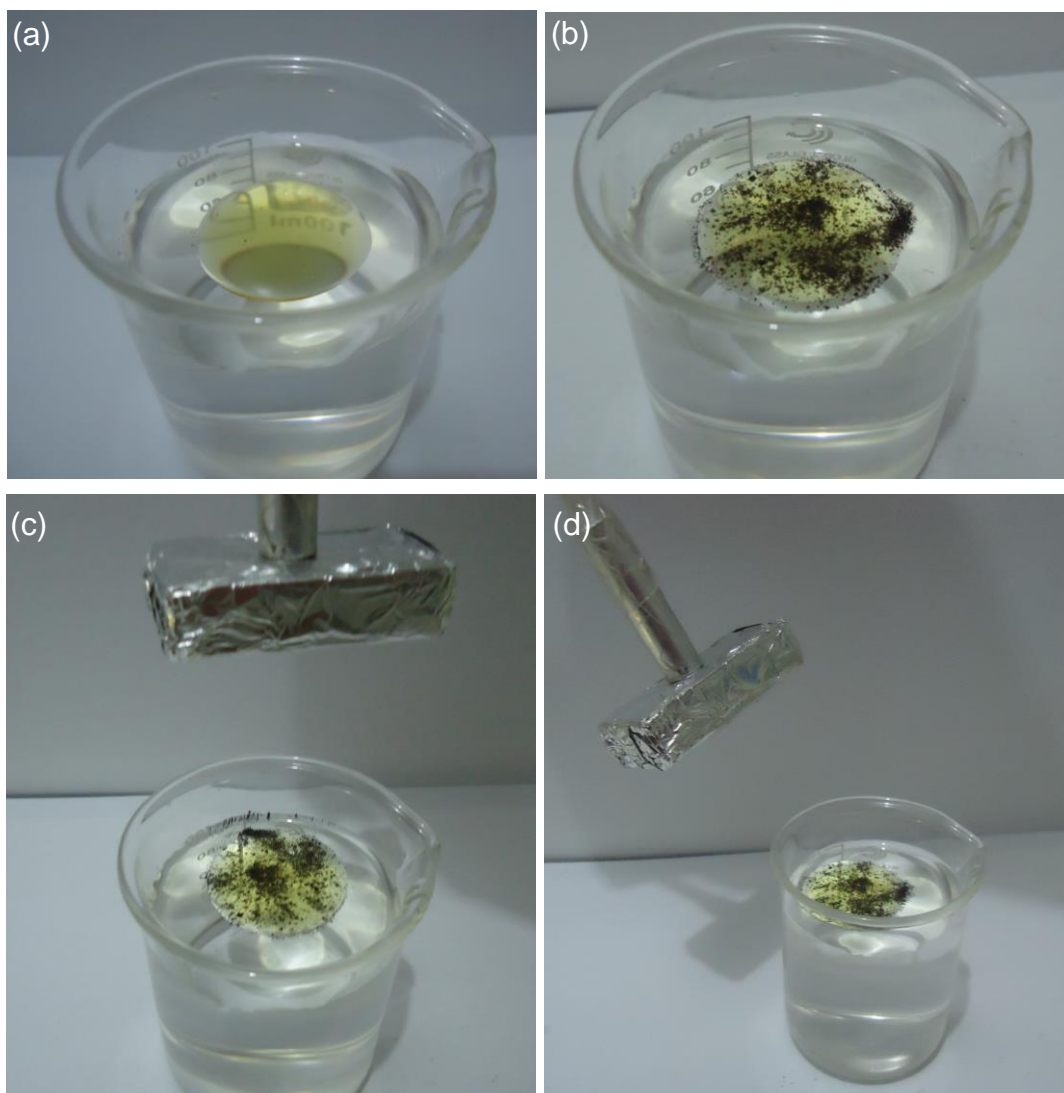
Tabela 16 – Propriedades físico-químicas dos óleos utilizados nos testes de arraste e remoção.

Propriedades físico-químicas	LUBRAX Essencial SJ 20W-50	Óleo Bardahl Stop Smoke
Estado físico	Líquido límpido	Líquido viscoso
Cor	Amarelado	Castanho âmbar
Odor	Inodoro	Característico de derivados de petróleo
pH	Não disponível	Não disponível
Ponto de Fusão	Não disponível	Não disponível
Ponto de Ebulição	Não disponível	Não disponível
Ponto de Fulgor (°C)	> 246	220
Pressão do vapor	< 666,5 Pa a 25 °C	Não disponível
Densidade (gcm ⁻³)	0,9420 a 20 °C	0,870
Solubilidade	Água	Insolúvel
	Solventes Orgânicos	Solúvel
Ponto de fluidez	Não disponível	18 °C
Viscosidade a 100 °C, cSt	16,3 a 21,9	33,0 a 36,0

Fonte: Próprio autor.

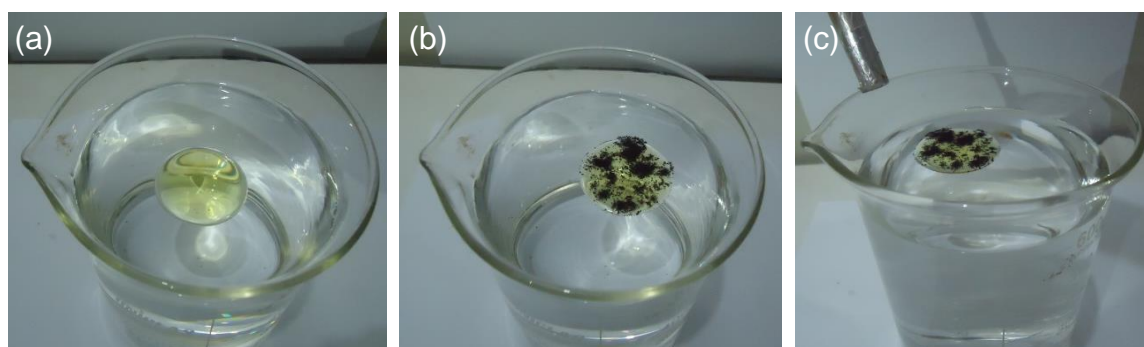
Os testes de arraste de óleo em superfície aquosa foram realizados depositando alíquotas de óleos lubrificantes: *i)* mineral SJ 20W-50 e *ii)* óleo Bardahl em um béquer contendo água destilada e, em seguida, adicionou-se sobre a mancha de óleo a amostra NP-GF11 e aproximou-se um ímã sobre os respectivos sistemas. As Figuras 33 e 34 mostram as fotografias do processo de arraste da mancha destes óleos lubrificantes sobre a superfície aquosa.

Figura 33 – Fotografias do arraste de óleo lubrificante da superfície aquosa: (a) óleo derramado sobre a superfície, (b) adição da amostra NP-GF11, (c) aproximação do ímã e (d) arraste de mancha.



Fonte: Próprio autor.

Figura 34 – Fotografias do arraste do óleo Bardahl da superfície aquosa: (a) óleo derramado na superfície, (b) adição da amostra NP-GF11 e (c) arraste da mancha com a aproximação de um ímã.

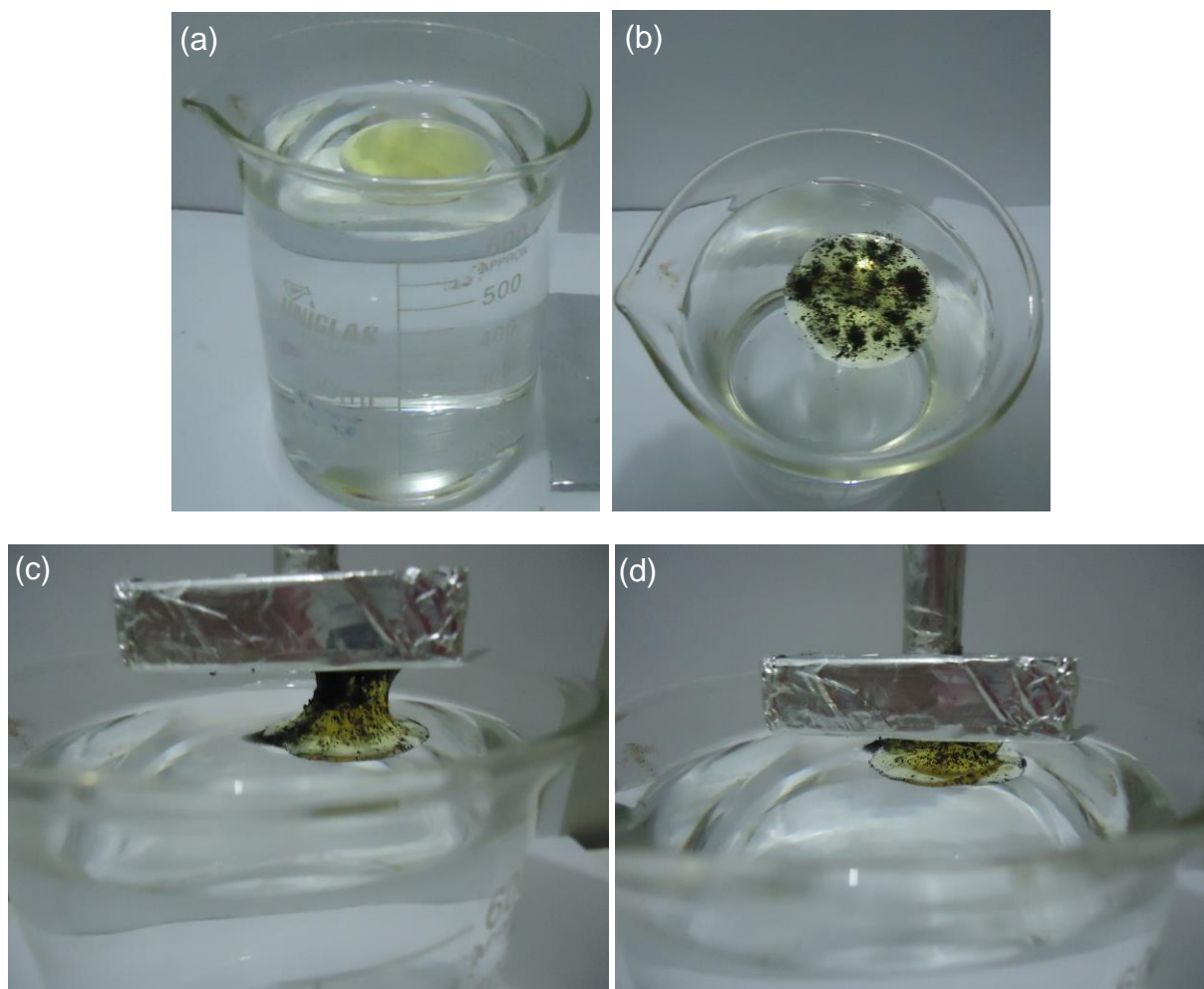


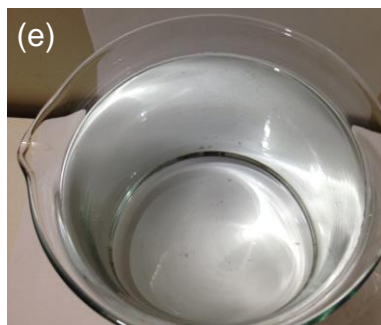
Fonte: Próprio autor.

As fotografias mostram que as nanopartículas superhidrofóbicas, NP-GF11, apresentam afinidade química pelo óleo e quando dispersas em cima da gota de óleo é capaz de movê-la facilmente ao longo da superfície aquosa pela influência de um campo magnético externo.

Os testes de remoção de óleo em superfície aquosa foram realizados depositando alíquotas de óleo Bardahl em um béquer contendo água destilada e, em seguida, adicionou-se sobre a mancha de óleo a amostra NP-GF11 e aproximou-se um ímã. A Figura 35 mostra as fotografias da remoção de óleo em meio aquoso.

Figura 35 – Fotografias da remoção do óleo Bardahl da superfície aquosa: (a) óleo derramado na superfície, (b) adição da amostra NP-GF11, (c) e (d) remoção da mancha com a aproximação do ímã e (e) limpeza final.





Fonte: Próprio autor.

As fotografias ilustram que as nanopartículas superhidrofóbicas, NP-GF11, são capazes de remover a mancha de óleo dispersa em superfície aquosa, uma vez que ambas as fases interagem quimicamente, na qual a cadeia alifática do glicerol funcionalizado fornece a fixação do material magnético na gota do óleo. A utilização de um campo magnético externo permite a remoção completa do óleo derramado sobre a água, Figura 35(c), (d) e (e). Portanto, as amostras de óxido de ferro revestidas com glicerol funcionalizado podem ser promissoras no processo de arraste e na remoção de óleos em superfície aquosa, tendo potencial aplicação na limpeza de óleos derramados em mananciais aquáticos.

6 CONCLUSÕES

O glicerol funcionalizado foi obtido através de reação de condensação a partir de uma mistura equimolar de glicerol: ácido esteárico. Os resultados obtidos pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear mostraram que a modificação do glicerol com ácido esteárico ocorre por esterificação em uma das hidroxilas primárias do glicerol formando o 2,3-diidroxi-estereato de propila que possui um grupamento éster e a análise termogravimétrica evidenciou que o glicerol funcionalizado possui maior estabilidade térmica do que seus constituintes.

Os parâmetros de síntese estudados na obtenção de partículas de óxido de ferro magnético pelo método de coprecipitação levaram a formação de partículas com estruturas cristalinas cúbicas do tipo espinélio inverso, sendo descritas como amostras de magnetita parcialmente oxidadas. Este resultado corrobora com os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, no qual o aparecimento de uma banda na região de 630 cm^{-1} é característico do início da oxidação magnetita para maguemita, e da análise de magnetometria de amostra vibrante, atribuindo a redução da magnetização de saturação em relação ao *bulk* da magnetita às possíveis modificações na estequiometria das partículas.

Foram observados que o aumento da concentração de íons $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ conduz um aumento no tamanho médio dos cristalitos, o que influencia nos parâmetros de rede e na estequiometria, tornando-os mais próximos aos valores da magnetita. O aumento da velocidade de agitação e do valor de pH e a diminuição da concentração de íons metálicos favorece a formação de partículas de óxido de ferro com os menores valores de tamanho médio dos cristalitos.

Através das metodologias propostas, foi possível realizar o revestimento das superfícies dos óxidos de ferro com glicerol funcionalizado através do método de uma e duas etapas. A presença de substância orgânica foi confirmada através da diminuição nos valores de magnetização de saturação e os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho indica que o glicerol funcionalizado revestiu as superfícies dos óxidos de ferro. O teor de glicerol funcionalizado revestindo as partículas de óxido de ferro é dependente do método utilizado e do tempo de aquecimento. O aumento da proporção óxido de ferro: glicerol funcionalizado, no

método em uma única etapa, conduziu um aumento no teor de substância orgânica revestindo as partículas. Além disso, o método de revestimento também influencia no grau de oxidação das partículas. As amostras apresentam morfologia com certa esfericidade e diâmetro médio de 11,17 nm, comportamento superparamagnético e características superhidrofóbicas, com ângulo de contato de 164°.

Estas propriedades possibilitaram a utilização das nanopartículas no processo de arraste e remoção de óleos em superfície aquosa. As partículas magnéticas apresentaram afinidade química pelo óleo e quando dispersas sobre a gota de óleo foram capazes de movê-la facilmente ao longo da superfície aquosa e removê-la ao aplicar um campo magnético externo.

7 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

- Aplicar as nanopartículas na remoção de óleos em maiores escalas;
- Investigar métodos de separação das nanopartículas aderidas ao óleo, de tal forma que permita o reaproveitamento do material;
- Quantificar a capacidade de remoção de óleo usando as nanopartículas superhidrofóbicas;
- Utilizar solventes com menores pontos de ebulição para realizar o revestimento das superfícies dos óxidos de ferro;
- Utilizar um material de revestimento que combine cadeias alifáticas e aromáticas, utilizando-o na remoção de óleos.
- Reduzir a camada físsorvida do material orgânico, com o intuito de formar um ferrofluido;
- Utilizar o ferrofluido para aplicação em óleos de transformadores.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBAS, M.; RAO, B. P.; NAGA, S. M.; TAKAHASHI, M.; KIM, C. Synthesis of high magnetization hydrophilic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles in single reaction-surfactantless polyol process. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7605–7611, 2013.
- ABDULHUSSEIN, A. T.; KANNARPADY, G. K.; WRIGHT, A. B.; GHOSH, A.; BIRIS, A. S. Current trend in fabrication of complex morphologically Tunable superhydrophobic nano scale surfaces. **Applied Surface Science**, v. 384, p. 311–332, 2016.
- AHMADI, R.; MASOUDI, A.; HOSSEINI, H. R. M.; GU, N. Kinetics of magnetite nanoparticles formation in a one step low temperature hydrothermal process. **Ceramics International**, v. 39, n. 5, p. 4999–5005, 2013.
- ANDRADE, Â. L.; VALENTE, M. A.; FERREIRA, J. M. F.; FABRIS, J. D. Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 10, p. 1753–1757, maio 2012.
- APHESTEGUY, J. C.; JACOBO, S. E.; SCHEGOLEVA, N. N.; KURLYANDSKAYA, G. V. Characterization of nanosized spinel ferrite powders synthesized by coprecipitation and autocombustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 2, p. 509–512, 2010.
- ARAÚJO-NETO, R. P.; SILVA-FREITAS, E. L.; CARVALHO, J. F.; PONTES, T. R. F.; SILVA, K. L.; DAMASCENO, I. H. M.; EGITO, E. S. T.; DANTAS, A. L.; MORALES, M. A.; CARRIÇO, A. S. Monodisperse sodium oleate coated magnetite high susceptibility nanoparticles for hyperthermia applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 364, p. 72–79, 2014.
- ASHRAFUL, A. M.; MASJUKI, H. H.; KALAM, M. A. Particulate matter, carbon emissions and elemental compositions from a diesel engine exhaust fuelled with diesel–biodiesel blends. **Atmospheric Environment**, v. 120, p. 463–474, 2015.
- AVDEEV, M. V.; BICA, D.; VÉKÁS, L.; AKSENOV, V. L.; FEOKTYSTOV, A. V.; MARINICA, O.; ROSTA, L.; GARAMUS, V. M.; WILLUMEIT, R. Comparative structure analysis of non-polar organic ferrofluids stabilized by saturated monocarboxylic acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 334, n. 1, p. 37–41, 2009.
- AYOUB, M.; ABDULLAH, A. Z. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2671–2686, 2012.
- BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Synthesis, structural and spectroscopic characterizations of maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ prepared by one-step coprecipitation route. **Journal of Molecular Structure**, v. 1085, p. 286–293, 2015.
- BAKHTIARY, Z.; SAEI, A. A.; HAJIPOUR, M. J.; RAOUFI, M.; VERMESH, O. MAHMOUDI, M. Targeted superparamagnetic iron oxide nanoparticles for early detection of cancer: possibilities and challenges. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine**, v. 12, n. 2, p. 287–307, 2016.

BASSAN, I. A. L.; NASCIMENTO, D. R.; GIL, R. A. S. S.; SILVA, M. I. P.; MOREIRA, C. R.; GONZALEZ, W. A.; FARO JÚNIOR, A. C.; ONFROY, T.; LACHTER, E. R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619–624, 2013.

BORIN, D. Y.; KOROLEV, V. V.; RAMAZANOVA, A. G.; ODENBACH, S.; BALMASOVA, O. V.; YASHKOVA, V. I.; KOROLEV, D. V. Magnetoviscous effect in ferrofluids with different dispersion media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 416, p. 110–116, 2016.

BRIOUDE, M. M.; GUIMARÃES, D. H.; FIÚZA, R. P.; PRADO, L. A. S. A.; BOAVENTURA, J. S.; JOSÉ, N. M. Synthesis and characterization of aliphatic polyesters from glycerol, by-product of biodiesel production, and adipic acid. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 335–339, 2007.

BUENO, L.; TORO, C.; MARTÍN, M. Techno-economic evaluation of the production of polyesters from glycerol and adipic acid. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 93, p. 432–440, 2015.

CAI, W.; WAN, J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 2, p. 366–370, 2007.

CALLISTER JÚNIOR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589 p.

CARVALHO, M. D.; HENRIQUES, F.; FERREIRA, L. P.; GODINHO, M.; CRUZ, M. M. Iron oxide nanoparticles: the influence of synthesis method and size on composition and magnetic properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 201, p. 144–152, 2013.

CASTELLÓ, J.; GALLARDO, M.; BUSQUETS, M. A.; ESTELRICH, J. Chitosan (or alginate)-coated iron oxide nanoparticles: a comparative study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 468, p. 151–158, 2015.

CHAKRABORTY, R.; MANDAL, E. Fast and energy efficient glycerol esterification with lauric acid by near and far-infrared irradiation: taguchi optimization and kinetics evaluation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 93–99, 2015.

CHEN, F.; ZHAO, T.; CHEN, Q.; HAN, L.; FANG, S.; CHEN, Z. Size-controlled monodisperse hydrophobic and hydrophilic magnetite nanoparticles: one-pot synthesis, characterization, and the mechanism study. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 4093–4099, 2013a.

CHEN, M.; JIANG, W.; WANG, F.; SHEN, P.; MA, P.; GU, J.; MAO, J.; LI, F. Synthesis of highly hydrophobic floating magnetic polymer nanocomposites for the removal of oils from water surface. **Applied Surface Science**, v. 286, p. 249–256, 2013b.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

DEY, A.; PURKAIT, M. K. Effect of fatty acid chain length and concentration on the structural properties of the coated CoFe_2O_4 nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 24, p. 181–187, 2015.

DODI, G.; HRITCU, D.; DRAGANESCU, D.; POPA, M. I. Iron oxide nanoparticles for magnetically assisted patterned coatings. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 388, p. 49–58, 2015.

DUARTE, E. L. **Síntese e caracterização de nanopartículas baseadas em óxidos de ferro**, 2005. 147 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

FRIMPONG, R. A.; DOU, J.; PECHAN, M.; HILT, J. Z. Enhancing remote controlled heating characteristics in hydrophilic magnetite nanoparticles via facile co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 3, p. 326–331, 2010.

FULTZ, B. Mössbauer Spectrometry. **Characterization of Materials**, p. 1–23, 2011.

GIRI, S. K.; DAS, N. N.; PRADHAN, G. C. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles using waste iron ore tailings for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 389, n. 1-3, p. 43–49, 2011.

GORSKI, C. A.; SCHERER, M. M. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mössbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: a critical review. **American Mineralogist**, v. 95, p. 1017-1026, 2010 apud MAHMED, N.; HECZKO, O.; LANCOK, A.; HANNULA, S-P. The magnetic and oxidation behavior of bare and silica-coated iron oxide nanoparticles synthesized by reverse co-precipitation of ferrous ion (Fe^{2+}) in ambient atmosphere. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 353, p. 15–22, mar. 2014.

GRANCE, E. G. O.; SOUZA JÚNIOR, F. G.; VARELA, A.; PEREIRA, E. D.; OLIVEIRA, G. E.; RODRIGUES, C. H. M. New petroleum absorbers based on lignin-CNSL-formol magnetic nanocomposites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, n. S1, p. E305–E312, 2012.

GUIMARÃES, D. H.; BRIOUDE, M. M.; FIÚZA, R. P.; PRADO, L. A. S. A.; BOAVENTURA, J. S.; JOSÉ, N. M. Synthesis and characterization of polyesters derived from glycerol and phthalic acid. **Materials Research**, v. 10, n. 3, p. 257–260, 2007.

GUNAY, M.; KAVAS, H.; BAYKAL, A. Simple polyol route to synthesize heptanoic acid coated magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 3, p. 1296–1303, 2013.

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

HASANY, S. F.; AHMED, I.; RAJAN, J.; REHMAN, A. Systematic review of the preparation techniques of iron oxide magnetic nanoparticles. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 2, n. 6, p. 148–158, 2012.

HATAMIE, A.; PARHAM, H.; ZARGAR, B.; HEIDARI, Z. Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 694–702, 2016.

HOSONO, T.; TAKAHASHI, H.; FUJITA, A.; JOSEYPHUS, R. J.; TOHJI, K.; JEYADEVAN, B. Synthesis of magnetite nanoparticles for AC magnetic heating. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, n. 19, p. 3019–3023, 2009.

HOSSEINI-MONFARED, H.; PARCHEGANI, F.; ALAVI, S. Carboxylic acid effects on the size and catalytic activity of magnetite nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 437, p. 1–9, 2015.

ILLÉS, E.; SZEKERES, M.; KUPCSIK, E.; TÓTH, I. Y.; FARKAS, K.; JEDLOVSZKY-HAJDÚ, A.; TOMBÁ CZ, E. PEGylation of surfacted magnetite core-shell nanoparticles for biomedical application. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 460, p. 429–440, 2014.

INBARAJ, B. S.; CHEN, B. H. Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid). **Bioresource Technology**, v. 102, n. 19, p. 8868–8876, 2011.

IVASHCHENKO, O.; LEWANDOWSKI, M.; PEPLISKA, B.; JAREK, M.; NOWACZYK, G.; WIESNER, M.; ZALESKI, K.; BABUTINA, T.; WAROWICKA, A.; JURGA, S. Synthesis and characterization of magnetite/silver/antibiotic nanocomposites for targeted antimicrobial therapy. **Materials Science and Engineering: C**, v. 55, p. 343–359, 2015.

JADHAV, S. A.; BONGIOVANNI, R. Synthesis and organic functionalization approaches for magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. **Advanced Materials Letters**, v. 3, n. 5, p. 356–361, 2012.

JEFFERY, G. H.; BASSETT, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. 9 ed. New York: John Wiley & Sons, 1989. 877p.

JIA, S.; LIU, M.; WU, Y.; LUO, S.; QING, Y.; CHEN, H. Facile and scalable preparation of highly wear-resistance superhydrophobic surface on wood substrates using silica nanoparticles modified by VTES. **Applied Surface Science**, v. 386, p. 115–124, 2016.

JIANG, Q. L.; ZHENG, S. W.; HONG, R. Y.; DENG, S. M.; GUO, L.; HU, R. L.; GAO, B.; HUANG, M.; CHENG, L. F.; LIU, G. H.; WANG, Y. Q. Folic acid-conjugated Fe_3O_4 magnetic nanoparticles for hyperthermia and MRI in vitro and in vivo. **Applied Surface Science**, v. 307, p. 224–233, 2014.

JOLIVET, J. P.; BELLEVILLE, P.; TRONC, E.; LIVAGE, J. Influence of Fe(II) on the formation of the spinel iron oxide in alkaline medium. **Clays and Clay Minerals**, v. 40, n. 5, p. 531–539, 1992.

KOVACHEVA, D.; RUSKOV, T.; KRYSTEV, P.; ASENOV, S.; TANEV, N.; MÖNCH, I.; KOSEVA, R.; WOLF, U.; GEMMING, T.; MARKOVA-VELICHKOVA, M.; NIHTIANOVA, D.; ARNDT, K.-F. Synthesis and characterization of magnetic nano-sized Fe_3O_4 and CoFe_2O_4 . **Bulgarian Chemical Communications**, v. 44, p. 90–97, 2012.

KUMAR, R.; SAKTHIVEL, R.; BEHURA, R.; MISHRA, B. K.; DAS, D. Synthesis of magnetite nanoparticles from mineral waste. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 645, p. 398–404, 2015.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; ELST, L. V.; MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, 2008.

LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138–145, 2012.

LEÓN-FÉLIX, L.; CHAKER, J.; PARISE, M.; COAQUIRA, J. A. H.; VALLADARES, L. L. S.; BUSTAMANTE, A.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; MORAIS, P. C. Synthesis and characterization of uncoated and gold-coated magnetite nanoparticles. **Hyperfine Interactions**, v. 224, n. 1-3, p. 179–188, 2014.

LI, H.; LI, Y.; LIU, Q. ZnO nanorod array-coated mesh fil for the separation of water and oil. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 183–188, 2013.

LI, L.; MAK, K. Y.; LEUNG, C. W.; CHAN, K. Y.; CHAN, W. K.; ZHONG, W.; PONG, P. W. T. Effect of synthesis conditions on the properties of citric-acid coated iron oxide nanoparticles. **Microelectronic Engineering**, v. 110, p. 329–334, out. 2013.

LOPES, M. C.; SOUZA JÚNIOR, F. G.; OLIVEIRA, G. E. Espumados magnetizáveis úteis em processos de recuperação ambiental. **Polímeros**, v. 20, n. especial, p. 359–365, 2010.

LU, T.; WANG, J.; YIN, J.; WANG, A.; WANG, X.; ZHANG, T. Surfactant effects on the microstructures of Fe₃O₄ nanoparticles synthesized by microemulsion method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 675–683, 2013.

MADRAKIAN, T.; AFKHAMI, A.; AHMADI, M. Adsorption and kinetic studies of seven different organic dyes onto magnetite nanoparticles loaded tea waste and removal of them from wastewater samples. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 99, p. 102–109, 2012.

MAHMED, N.; HECZKO, O.; LANCOK, A.; HANNULA, S-P. The magnetic and oxidation behavior of bare and silica-coated iron oxide nanoparticles synthesized by reverse co-precipitation of ferrous ion (Fe²⁺) in ambient atmosphere. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 353, p. 15–22, mar. 2014.

MAITY, D.; AGRAWAL, D. C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 1, p. 46–55, 2007.

MAJEWSKI, P.; THIERRY, B. Functionalized magnetite nanoparticles-synthesis, properties, and bio-applications. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 32, n. 3, p. 203–215, 2007.

MALLAKPOUR, S.; MADANI, M. A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 86, p. 194–207, 2015.

MAMANI, J. B.; COSTA-FILHO, A. J.; CORNEJO, D. R.; VIEIRA, E. D.; GAMARRA, L. F. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles coated with lauric acid. **Materials Characterization**, v. 81, p. 28–36, 2013.

MARCHEGANI, G.; IMPERATORI, P.; MARI, A.; PILLONI, L.; CHIOLERIO, A.; ALLIA, P.; TIBERTO, P.; SUBER, L. Sonochemical synthesis of versatile hydrophilic magnetite nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, n. 4, p. 877–882, 2012.

MASCOLO, M. C.; PEI, Y.; RING, T. A. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. **Materials**, v. 6, n. 12, p. 5549–5567, 28 nov. 2013.

MASOUDI, A.; HOSSEINI, H. R. M.; SHOKRGOZAR, M. A.; AHMADI, R.; OGHABIAN, M. A. The effect of poly(ethylene glycol) coating on colloidal stability of superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agent. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 433, n. 1-2, p. 129–141, 2012.

MATHEW, D. S.; JUANG, R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. **Chemical Engineering Journal**, v. 129, n. 1-3, p. 51–65, 2007.

MIGNECO, F.; HUANG, Y-C.; BIRLA, R. K.; HOLLISTER, S. J. Poly(glycerol-dodecanoate), a biodegradable polyester for medical devices and tissue engineering scaffolds. **Biomaterials**, v. 30, n. 33, p. 6479–6484, 2009.

MONTOYA, P.; MEJÍA, S.; GONÇALES, V. R.; TORRESI, S. I. C.; CALDERÓN, J. A. Performance improvement of macroporous polypyrrole sensor for detection of ammonia by incorporation of magnetite nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 213, p. 444–451, 2015.

MOTTA, G. C. DA; MÜLLER, R.; SILVA, S. A. DA. Desenvolvimento de um material de caráter apolar voltado para absorção seletiva. **Scientiaprime**, v. 2, n. 1, p. 28–35, 2014.

MOURA, C. V. R.; NUNUES, A. S. L.; NETO, J. M. M.; NERES, H. L. S.; CARVALHO, L. M. G.; MOURA, E. M. Synthesis and characterization of polyesters from glycerol by-product of biodiesel production. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 1226–1231, 2012.

MÜRBE, J.; RECHTENBACH, A.; TÖPFER, J. Synthesis and physical characterization of magnetite nanoparticles for biomedical applications. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 2-3, p. 426–433, ago. 2008.

NKURIKIYIMFURA, I.; WANG, Y.; PAN, Z. Heat transfer enhancement by magnetic nanofluids - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 548–561, 2013.

OKOYE, P. U.; HAMEED, B. H. Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 558–574, 2016.

OZKAYA, T.; TOPRAK, M. S.; BAYKAL, A.; KAVAS, H.; KÖSEOĞLU, Y.; AKTAS, B. Synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles at 100 °C and its magnetic characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 472, n. 1-2, p. 18–23, 2009.

PANTA, P. C. **Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro por coprecipitação, sua estabilização com surfactantes e caracterização quanto à morfologia, cristalinidade e comportamento magnético**, 2013. 115 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

PAVIA, D. L.; KRIZ, G. S.; LAMPMAN, G. M.; JAMES, R. V. **Introdução à Espectroscopia**. Tradução de Pedro de Barros. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. 716p.

PETCHAROEN, K.; SIRIVAT, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. **Materials Science and Engineering B**, v. 177, n. 5, p. 421–427, mar. 2012.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JÚNIOR, J. A. Glycerol: production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 475–493, 2013.

RAHMAN, O. U.; MOHAPATRA, S. C.; AHMAD, S. Fe₃O₄ inverse spinal super paramagnetic nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, n. 1, p. 196–202, 2012.

ROTH, H.-C.; SCHWAMINGER, S. P.; SCHINDLER, M.; WAGNER, F. E.; BERENSMEIER, S. Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: a model based study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 377, p. 81–89, 2015.

SANTANDER, C. M. G.; RUEDA, S. M. G.; SILVA, N. L.; CAMARGO, C. L.; KIECKBUSCH, T. G.; MACIEL, M. R. W. Measurements of normal boiling points of fatty acid ethyl esters and triacylglycerols by thermogravimetric analysis. **Fuel**, v. 92, p. 158–161, 2012.

SASAKI, T.; TANAKA, S. Adsorption behavior of some aromatic compounds on hydrophobic magnetite for magnetic separation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 327–334, 2011.

SHETE, P. B.; PATIL, R. M.; TIWALE, B. M.; PAWAR, S. H. Water dispersible oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 377, p. 406–410, 2015.

SHUAI, Q.; YANG, X.; LUO, Y.; TANG, H.; LUO, X.; TAN, Y.; MA, M. A superhydrophobic poly(dimethylsiloxane)-TiO₂ coated polyurethane sponge for selective absorption of oil from water. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 94–99, 2015.

SINGH, M.; ULBRICH, P.; PROKOPEC, V.; SVOBODA, P.; ŠANTAVÁ, E.; ŠTĚPÁNEK, F. Effect of hydrophobic coating on the magnetic anisotropy and radiofrequency heating of γ -Fe₂O₃ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 339, p. 106–113, 2013.

SINGH, P. N.; TIWARY, D.; SINHA, I. Improved removal of Cr(VI) by starch functionalized iron oxide nanoparticles. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 4, p. 2252–2258, 2014.

SOUZA JÚNIOR, F. G.; MARINS, J. A.; RODRIGUES, C. H. M.; PINTO, J. C. A magnetic composite for cleaning of oil spills on water. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 295, n. 10, p. 942–948, 2010.

SOUZA NETO, F. N.; ARAÚJO, O. A.; GUILHERME, L. R.; GARG, V. K.; OLIVEIRA, A. C.; SOUZA, P. E. N.; FRANCO JÚNIOR, A. Particles that slide over the water surface: synthesis and characterization of iron oxides particles coated with PDMS, with hydrophobic and magnetic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 100–105, 2015.

SPRENKEL-SEGEL, E. L. Recoilless resonance spectroscopy of meteoritic iron oxides. **Journal of Geophysical Research**, v. 75, n. 32, p. 6618–6630, 10 nov. 1970.

SUN, C.; LEE, J. S. H.; ZHANG, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 60, n. 11, p. 1252–1265, 2008.

SUN, J.; ZHOU, S.; HOU, P.; YANG, Y.; WENG, J.; LI, X.; LI, M. Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, p. 333–341, 2006.

ŠUTKA, A.; LAGZDINA, S.; KÄÄMBRE, T.; PÄRNA, R.; KISAND, V.; KLEPERIS, J.; MAIOROV, M.; KIKAS, A.; KUSSIK, I.; JAKOVLEVS, D. Study of the structural phase transformation of iron oxide nanoparticles from an Fe²⁺ ion source by precipitation under various synthesis parameters and temperatures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 149-150, p. 473–479, nov. 2015.

TANG, J.; ZHANG, Z.; SONG, Z.; CHEN, L.; HOU, X.; YAO, K. Synthesis and characterization of elastic aliphatic polyesters from sebacic acid, glycol and glycerol. **European Polymer Journal**, v. 42, n. 12, p. 3360–3366, 2006.

TANG, S. C. N.; LO, I. M. C. Magnetic nanoparticles: essential factors for sustainable environmental applications. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2613–2632, 2013.

TAO, M.-L.; GUAN, H.-Y.; WANG, X.-H.; LIU, Y.-C.; LOUH, R.-F. Fabrication of sulfonated carbon catalyst from biomass waste and its use for glycerol esterification. **Fuel Processing Technology**, v. 138, p. 355–360, 2015.

TÖPFER, J.; ANGERMANN, A. Nanocrystalline magnetite and Mn-Zn ferrite particles via the polyol process: synthesis and magnetic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1-2, p. 337–342, 2011.

VALENZUELA, R.; FUENTES, M. C.; PARRA, C.; BAEZA, J.; DURAN, N.; SHARMA, S. K.; KNOBEL, M.; FREER, J. Influence of stirring velocity on the synthesis of magnetite nanoparticles (Fe₃O₄) by the co-precipitation method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 488, n. 1, p. 227–231, 2009.

VARELA, A.; OLIVEIRA, G.; SOUZA JÚNIOR, F. G.; RODRIGUES, C. H. M.; COSTA, M. A. S. New petroleum absorbers based on cardanol-furfuraldehyde magnetic nanocomposites. **Polymer Engineering and Science**, v. 53, n. 1, p. 44–51, 2012.

VEREDA, F.; VICENTE, J.; MORALES, M. del P.; RULL, F.; HIDALGO-ÁLVAREZ, R. Synthesis and characterization of single-domain monocrystalline magnetite particles by oxidative aging of Fe(OH)₂. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 15, p. 5843–5849, 2008.

WEI, X.; WEI, Z.; ZHANG, L.; LIU, Y.; HE, D. Highly water-soluble nanocrystal powders of magnetite and maghemite coated with gluconic acid: preparation, structure characterization, and surface coordination. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, n. 1, p. 76–81, 2011.

WU, W.; WU, Z.; YU, T.; JIANG, C.; KIM, W.-S. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 1–43, 2015.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.

XU, Y.; ZHUANG, L.; LIN, H.; SHEN, H.; LI, J. W. Preparation and characterization of polyacrylic acid coated magnetite nanoparticles functionalized with amino acids. **Thin Solid Films**, v. 544, p. 368–373, 2013.

YANG, C.; WU, J.; HOU, Y. Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. **Chemical Communications**, v. 47, n. 18, p. 5130–5141, 2011.

ZHANG, T.; HOWELL, B. A.; DUMITRASCU, A.; MARTIN, S. J.; SMITH, P. B. Synthesis and characterization of glycerol-adipic acid hyperbranched polyesters. **Polymer**, v. 55, n. 20, p. 5065–5072, 2014.

ZHAO, S.-Y.; LEE, D. K.; KIM, C. W.; CHA, H. G.; KIM, Y. H.; KANG, Y. S. Synthesis of magnetic nanoparticles of Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ and their surface modification by surfactant adsorption. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 237–242, 2006.