



LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA

**NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS
EM NÚCLEOS DE ÓXIDO DE FERRO
MAGNÉTICO REVESTIDOS POR SÍLICA**

LAVRAS – MG

2017

LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA

**NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM NÚCLEOS DE
ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO REVESTIDOS POR SÍLICA**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós Graduação
Multicêntrico de Química Minas
Gerais, área de concentração em
Química para obtenção do título de
Mestre.

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

**LAVRAS – MG
2017**

**Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).**

Pereira, Larissa Emilly das Chagas.

Nanopartículas de ouro suportadas em núcleos de óxido de ferro magnético revestidos por sílica / Larissa Emilly das Chagas Pereira.
- 2016.

78 p. : il.

Orientador(a): Mário César Guerreiro.

.
Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2016.

Bibliografia.

1. Óxido de ferro magnético. 2. Sílica fumed. 3. Nanopartículas de ouro. I. Guerreiro, Mário César. . II. Título.

LARISSA EMILLY DAS CHAGAS PEREIRA

**NANOPARTÍCULAS DE OURO SUPORTADAS EM NÚCLEOS DE
ÓXIDO DE FERRO MAGNÉTICO REVESTIDOS POR SÍLICA
GOLD NANOPARTICLES SUPPORTED IN SILICON-COATED
MAGNETIC RAIN OXIDE NUCLEI**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do
Programa de Pós Graduação
Multicêntrico de Química Minas
Gerais, área de concentração em
Química para obtenção do título de
Mestre.

APROVADA em 16 de dezembro de 2016

Dr. Jonas Leal Neto - UFLA

Dra. Priscila Ferreira de Sales - IFMG

Prof. Dr. Mário César Guerreiro
Orientador

**LAVRAS – MG
2017**

A minha mãe, Cláudia Cecília das Chagas, minha razão de viver, minha musa inspiradora, mulher guerreira, a qual não mediu esforços para que eu pudesse chegar até aqui, não permitindo que eu desistisse. Ao seu imenso amor e dedicação para comigo

Dedico

AGRADECIMENTOS

Palavras não serão suficientes para expressar minha eterna gratidão por ter chegado até aqui, momento tão importante em minha vida.

À Deus porque se não fosse da vontade Dele nada disso seria possível.

À minha mãe que nunca mediu esforços para que eu pudesse ser alguém na vida, para me ver feliz e se hoje sou a pessoa que sou devo totalmente a ela.

À minha família que sempre me apoiou nos mais variados momentos.

À Universidade Federal de Lavras (UFLA) e ao Departamento de Química (DQI) por ter me concedido esta oportunidade.

Ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico de Química de Minas Gerais (PPGMQ-MG) por ter permitido mais essa etapa em minha carreira profissional.

Ao meu orientador, professor. Dr. Mário César Guerreiro, pela atenção, paciência, amizade e por todo conhecimento a mim transmitido que foram de grande valia para realização desse trabalho e para meu crescimento tanto profissional quanto pessoal.

A Geila Carvalho do Laboratório de Pedologia e Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciências do Solo (DCS) por ter contribuído de forma significativa com as análises deste trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Catálise e Novos materiais, pela acolhida, paciência, boas risadas, compartilhamento de experiências e principalmente por todo apoio e ajuda para que esse trabalho pudesse ser realizado. Vocês estarão sempre em meu coração. Amo vocês.

Enfim, a todos que de forma direta ou indireta contribuíram para que eu pudesse chegar até aqui. Muito obrigada.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”. (Madre Teresa de Calcuta)

RESUMO

As nanopartículas magnéticas (NPMs), como a magnetita e a maghemita, tem despertado grande interesse tecnológico devido à capacidade de adaptar-se de acordo com a finalidade para qual serão empregadas. A possibilidade de recobrimento com diversos tipos de ligantes, como a sílica, seria uma de suas características de interesse para aplicações tecnológicas. A sílica foi escolhida devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade e por favorecer a dispersão das nanopartículas magnéticas em meio líquido, funcionalizando quimicamente a superfície, o que torna o núcleo magnético mais estável. Além da funcionalização de materiais magnéticos, a sílica ainda pode ser utilizada como suporte para outros nanomateriais. O ouro nanoparticulado é um dos materiais com potencial a serem suportados pela sílica. Catalisadores de ouro quando suportados e nanodispersos apresentam como vantagem a alta atividade e seletividade em diversas reações a baixas temperaturas. Em comparação com outros metais nobres tais como platina, paládio, titânio, ródio, o ouro apresenta menor custo e maior estabilidade na balança comercial tornando maior sua viabilidade para diferentes aplicações. O óxido de ferro magnético será sintetizado através do método de decomposição térmica e sua funcionalização será dada por meio de uma solução sol-gel a partir da sílica *fumed* solubilizada. Posteriormente nanopartículas de ouro foram suportadas. As nanopartículas de ouro foram sintetizadas a partir de uma solução de H_{Au}Cl₄ 1%, pelo método sol-ouro. Os seguintes materiais foram sintetizados MagSili (50-50) 1ª filtração (material suspenso) e MagSili (50-50) 2ª filtração (material decantado) onde os valores entre parênteses representam as proporções do óxido de ferro magnético e sílica respectivamente. Testes de atividade catalítica utilizando o azul de metileno como molécula modelo e de decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) utilizando o sistema de equalização de pressão foram realizados a fim de avaliar a eficiência catalítica dos materiais. A caracterização estrutural foi feita por infravermelho, fluorescência de raios X (TXRF) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Assim, o presente trabalho teve por objetivo revestir um óxido de ferro magnético com sílica, suportar nanopartículas de ouro as quais atuaram como catalisador no processo de descoloração do azul de metileno e decomposição do peróxido de hidrogênio.

Palavras –chave: Revestimento. Funcionalização. Óxido de ferro magnético. Nanopartículas de ouro .

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles (NPMs), such as magnetite and maghemite, have aroused great technological interest due to the ability to adapt according to the purpose for which they will be employed. The possibility of coating with several types of binders, such as silica, would be one of its characteristics of interest for technological applications. Silica was chosen due to its low cost, great availability and to favor the dispersion of the magnetic nanoparticles in liquid medium, chemically functionalizing the surface, which makes the magnetic core more stable. In addition to the functionalization of magnetic materials, silica can still be used as support for other nanomaterials. Nanoparticulate gold is one of the potential materials to be supported by silica. Gold catalysts when supported and nanodispersed have the advantage of high activity and selectivity in various reactions at low temperatures. Compared to other noble metals such as platinum, palladium, titanium, rhodium, gold presents lower cost and greater stability in the trade balance making it more feasible for different applications. The magnetic iron oxide will be synthesized through the thermal decomposition method and its functionalization will be given by means of a sol-gel solution from the solubilized fumed silica. Subsequently gold nanoparticles were supported. The gold nanoparticles were synthesized from a solution of 1% HAuCl₄ by the sol-gold method. The following materials were synthesized MagSili (50-50) 1st filtration (suspended material) and MagSili (50-50) 2nd filtration (decanted material) where the values in parentheses represent the ratios of the magnetic iron oxide and silica respectively. Tests of catalytic activity using methylene blue as a model molecule and hydrogen peroxide (H₂O₂) decomposition using the pressure equalization system were performed in order to evaluate the catalytic efficiency of the materials. The structural characterization was done by infrared, X-ray fluorescence (TXRF) and scanning electron microscopy (SEM). Thus, the objective of the present work was to coat a magnetic iron oxide with silica, to support gold nanoparticles which acted as catalysts in the process of methylene blue discoloration and decomposition of hydrogen peroxide.

Key words: Coating. Functionalization. Magnetic iron oxide. Gold nanoparticles.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	11
1.1 Objetivo geral	13
1.1.1 Objetivos específicos:	13
2.0 REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1 Nanopartículas magnéticas (NPMs)	14
2.2 Óxidos de Ferro	15
2.2.1 Superparamagnetismo.....	18
2.2.2 Ferrimagnetismo	20
2.2.3 Magnetita	21
2.2.4 Magnemita	25
2.3 Sílica	27
2.4 Nanopartículas de ouro	34
2.5 Núcleo core-shell	38
3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	42
3.1 Síntese do óxido de ferro magnético.....	42
3.1.2 Recobrimento do óxido de ferro magnético por sílica <i>fumed</i>	43
3.2 Preparo da solução contendo 1% de Au	45
3.2.1 Adição das nanopartículas de ouro ao núcleo de magnetita revestido com sílica <i>fumed</i>	45
3.3 Teste da atividade catalítica	45
3.4 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	46
3.5 Caracterizações	47
3.5.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR/ATR).....	47
3.5.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
3.5.3 Análise por fluorescência de raio-X.....	47
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
4.1 Síntese do óxido de ferro magnético.....	49

4.2 Recobrimento da magnetita com sílica <i>fumed</i>	50
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
4.4 Fluorescência de raio – X (TXRF).....	56
4.5 Teste de atividade catalítica	58
4.6 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	61
5.0 CONCLUSÃO.....	66
6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67

1.0 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a questão ambiental tem sido além de uma das grandes preocupações da sociedade alvo de inúmeras pesquisas para a comunidade científica, tendo em vista a sustentabilidade e a qualidade de vida. Assim, a busca por estratégias que possam minimizar e melhorar a situação do meio ambiente se faz necessária.

A catálise heterogênea como uma dessas estratégias, mostra-se bastante promissora no sentido de que através dela é possível desenvolver materiais com propriedades químicas e físicas bastante específicas e ainda controlar alguns parâmetros tais como composição química, forma, tamanho das partículas, interfaces e interações entre os constituintes dos materiais.

A pesquisa na área de catálise começou a ser desenvolvida a partir de 1901, quando um catalisador foi definido por Ostwald, como substância que ao ser adicionada em uma reação altera sua velocidade ao diminuir a energia de ativação, no entanto sem participar da reação, ou seja, sem aparecer como produto final.

Algumas características são fundamentais para que um catalisador possa ser considerado eficiente, são elas: atividade; seletividade; estabilidade frente à natureza e condições térmicas do processo; resistência; vida útil longa e pode ser recuperado quimicamente.

A catálise associada à nanotecnologia tem apresentado resultados bastante satisfatórios, uma vez que materiais em escala nanométrica têm suas propriedades modificadas. Neste sentido, as nanopartículas magnéticas (NPMs) tem despertado grande interesse tecnológico devido à capacidade de adaptar-se de acordo com a finalidade para qual serão empregadas.

Sabe-se também que um catalisador além de poder ter uma elevada área superficial, pode formar monodomínios magnéticos e ser recoberto por diversos tipos de ligantes específicos entre os quais a sílica vem sendo bastante utilizada devido ao seu baixo custo e sua disponibilidade. Assim, pode-se dizer que estas

estão entre as principais características das nanopartículas magnéticas voltadas para aplicações tecnológicas.

Metais nobres como o ouro, platina, ródio, paládio, titânio quando em escala nanométrica tem sido muito empregados em catálise uma vez que apresentam propriedades de interesse como alto potencial catalítico e quando são adicionados à plásticos, tintas e outros materiais promovem uma melhoria em seu desempenho.

A sílica, o carvão ativado, a alumina, tem sido há muito tempo utilizados na preparação de catalisadores metálicos nanoparticulados, uma vez que apresentam estabilidade e alta área superficial. Assim, os catalisadores têm sido desenvolvidos levando-se em consideração o suporte a ser utilizado e as partículas metálicas em escala nanométrica que serão sustentadas por tal suporte.

Assim, partindo desse pressuposto, o presente trabalho se propôs a fazer núcleos de óxido de ferro magnético revestidos por sílica onde nanopartículas de ouro serão suportadas baseando-se na vertente de que catalisadores de ouro quando suportados e nanodispersos apresentam alta atividade e seletividade em diversas reações a baixas temperaturas.

Além disso, o revestimento favorece a dispersão das partículas em meio líquido, funcionaliza quimicamente a superfície, reduz a toxidez e torna o núcleo magnético mais estável a oxidação.

Nanopartículas de ouro quando atuam como catalisador, se comparadas a nanopartículas de platina, tem apresentado algumas vantagens devido a sua alta atividade e seletividade. Além disso, do ponto de vista econômico, são mais baratas e estáveis na balança comercial o que para as indústrias é muito importante, principalmente para indústrias emergentes como as de células a combustível.

1.1 Objetivo geral

Sintetizar núcleos de óxido de ferro magnético revestidos por sílica onde nanopartículas de ouro serão suportadas.

1.1.1 Objetivos específicos:

- Sintetizar óxido de ferro magnético;
- Revestir o óxido de ferro magnético pela sílica *fumed* visando a formação de um núcleo core shell;
- Preparar catalisadores de ferro magnético revestido com sílica e suportados com nanopartículas de ouro;
- Caracterizar os materiais através das seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura (MEV); fluorescência de raio-X (PXRF e TXRF); espectroscopia na região do infravermelho (IFR/ ATR);
- Realizar teste catalíticos entre eles os principais que incluem atividade dos materiais usando azul de metileno, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) e hidróxido de sódio (NaOH) e a utilização de um sistema de equalização de pressão para também avaliar o potencial catalítico dos materiais.

2.0 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Nanopartículas magnéticas (NPMs)

As nanopartículas magnéticas (NPMs) podem ser entendidas como um sistema de partículas cuja dimensão está na ordem de nanômetros (10^{-9} m). Essas partículas tem despertado interesse em diversas áreas de pesquisa devido ao seu alto potencial de aplicação tecnológica nas mais variadas formas e funções, como por exemplo, sensores, fios, produção de energia, carregamento de drogas, materiais para catálise, etc.

As propriedades físico-químicas bem como as propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas, mecânicas ou catalíticas das nanopartículas são bastante características em particular quando comparadas a partículas de tamanho macroscópicas dentre as quais a atividade catalítica é a que recebe mais destaque (MARTINS e TRINDADE, 2012; BOITA et al., 2014). Tais propriedades estão diretamente relacionadas com a estrutura cristalina, morfologia e tamanho das partículas. Que por sua vez estão correlacionadas ao método de síntese e ao controle de diversos parâmetros entre os quais destacam-se o pH; temperatura e concentração de reagentes.

Os óxidos de ferro são as nanopartículas magnéticas que tem sido mais utilizadas devido a sua capacidade de serem manejadas na presença de um campo magnético, levando-se em consideração que suas propriedades magnéticas estão relacionadas não apenas ao tamanho da partícula, mas também a disposição das partículas na estrutura cristalina (MARTINS et al., 2014).

Dentre as diversas propriedades físicas das nanopartículas magnéticas destaca-se sua elevada área superficial quando comparada ao volume (estima-se que em um 1g de nanopartículas haja cerca de 1000 m^2 de área), monodomínios magnéticos, possibilidade de recobri-las com diversos tipos de ligantes específicos e alta reatividade (XU et al.,2012).

Outras propriedades podem ser mencionadas tais como: magnetização de saturação (propriedade a qual se relaciona quando o material atinge o estado máximo de magnetização); energia de anisotropia (energia necessária pra mudar

a tendência direcional de uma propriedade física do material); temperatura de ordenamento magnético (temperatura a qual promove o alinhamento dos momentos magnéticos de um dado material); transição de fases magnéticas e cristalinas (quando um material transita entre os diferentes estados magnéticos ou mesmo cristalino respondendo a estímulos externos como presença de um campo magnético externo ou mudança de temperatura).

Além dessas propriedades, as nanopartículas magnéticas apresentam baixa toxicidade, biocompatibilidade, baixo custo e alta eficiência de remoção para íons metálicos (HUA et al., 2012).

Assim, devido a essas inúmeras propriedades, os óxidos de ferro tem despertado grande interesse tecnológico em diversas reações, como a reação para obtenção do hidrogênio, além disso sua vasta disponibilidade natural, seu custo relativamente baixo, têm despertado bastante atenção (CRUZ, 2016; FUENTES et al., 2014; JEONG et al., 2016; MESHKANI, REZAEI, 2011) e tem sido amplamente aplicada em diversas áreas científicas e tecnológicas, como biomedicina, biotecnologia, catálise, ressonância magnética e inclusive no tratamento de águas residuárias (KAUR et al., 2014).

2.2 Óxidos de Ferro

O ferro, elemento de transição do grupo 8B (primeira fila), compõe cerca de 35% da massa total do planeta Terra e se apresenta na natureza principalmente na forma de óxidos. Na crosta terrestre, tanto na atmosfera, hidrosfera, litosfera, pedosfera e biosfera, em geral, encontra-se na forma de Fe^{2+} mas rapidamente oxida-se para a forma Fe^{3+} . Em sua forma natural, os principais minérios de ferro encontrados são: hematita, goethita e magnetita, a qual essa última apresenta um teor em massa de 72% (KAWA, 2015).

Uma das características que auxiliam na diferenciação dos óxidos ferro é a sua coloração que pode variar desde o amarelo ao vermelho, sendo a estrutura do composto e a concentração de ferro fatores que irão determiná-la. Neste sentido, a hematita com 70% de ferro tem cor vermelha, enquanto a goethita com 42% de

ferro é de coloração amarelada e a magnetita de coloração negra (REZENDE, 2012).

Os óxidos de ferro, que também podem ser sintetizados em laboratório, têm atraído grande interesse e vem sendo aplicados em diversas áreas tendo com destaque para o emprego na catálise. Esse interesse deve-se à elevada atividade catalítica que esses materiais apresentam frente a inúmeras reações de importância tecnológica (GUO et al., 2012).

As principais reações que estes óxidos de ferro atuam são a síntese da amônia, conversão do monóxido de carbono a dióxido de carbono à altas temperaturas, desidrogenação do etilbenzeno a estireno, amoxidação do propeno a acrilonitrila e desidrogenação oxidativa de buteno a butadieno, reação de gás de água pelo processo vapor-ferro, na síntese de Fischer-Tropsch, oxidação de alcoóis para aldeídos e cetonas, processo Fenton (PERGHER, 2005; SOUZA; URASAKI et al, 2005; PIOTROWSKI et al, 2005; GALVITA, SUNDMACHER, 2005; MOURA, 2006), adsorção de compostos como por exemplo, corantes têxteis, além de suas propriedades redoxes e texturais.

E também, além de ser a base para se produzir ferro metálico alguns desses óxidos apresentam diversas aplicações tecnológicas e industriais como, por exemplo, sensores, baterias de íons lítio, armazenagem e produção de energia, utilização na leitura/escrita de superfícies magnéticas, transmissão de micro-ondas, dispositivos de mudança de fase, etc (ITO, 2013; CORNELL, SCHWERTMANN, 2003).

Os óxidos de ferro podem ser preparados por diferentes métodos os quais pode-se citar a precipitação, co-precipitação, decomposição térmica, síntese hidrotérmica, microemulsão, síntese sonoquímica e sonoquímica sintética, evaporação, impregnação, tais métodos tem sido escolhidos como os de maior eficiência no que diz respeito aos óxidos de ferro (ZHU ET AL. 2014; MARINHO ET AL., 2014; JEONG et al., 2016).

A existência de diversos métodos de síntese, também pode ser justificada no intuito de controlar estabilidade, forma e tamanho das partículas

(SILVA, 2013). Alguns métodos citados anteriormente e algumas de suas principais características estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1: Principais métodos de síntese de óxidos de ferro e suas principais características (adaptado de SILVA, 2013)

Método	Temperatura de reação (°C)	Solvente	Agente de superfície	Distribuição de tamanho	Controle da forma
Co-precipitação	20 – 90	Água	Necessário durante ou após a reação	Relativamente estreita	Ruim
Decomposição Térmica	100 – 320	Orgânico	Necessário durante a reação	Muito estreita	Muito bom
Microemulsão	20- 50	Orgânico / Água	Necessário durante a reação	Relativamente estreita	Bom
Síntese Hidrotérmica	220	Água - etanol	Necessário durante a reação	Muito estreita	Bom

O método de coprecipitação, utilizados na síntese clássica da magnetita, tem sido bastante empregado devido a sua simplicidade e eficiência (Laurent et al., 2008; Gupta and Gupta, 2005) e que permite obter partículas com uma ampla escala de tamanho de 5- 180 nm (Sato et al., 1987 citado por FERREIRA, 2009). É um método que consiste em uma solução aquosa de sais de ferro que posteriormente será precipitada por hidróxido.

As principais vantagens em se utilizar o método de coprecipitação consiste no fato de apresentar homogeneidade química, baixas temperaturas no que diz respeito à reação e a sinterização, possibilidade de obter partículas finas, produtos com boa reatividade e uniformidade, tempo de reação e aglomeração pequenos, baixo custo, permite obter uma grande quantidade de partículas e de processamento em grande escala (GUPTA AND GUPTA, 2005; TARAT et al., 2005).

2.2.1 Superparamagnetismo

O estado conhecido como superparamagnético, característico da magnetita, pode ser definido pelas propriedades magnéticas de partículas que contém monodomínios magnéticos que não se interagem embora apresentem uma distribuição larga de tamanhos e formas (SCHETTINO JUNIOR, 2009).

O fenômeno do superparamagnetismo ocorre em partículas magnéticas muito pequenas (NPMs) onde a direção de magnetização pode flutuar por meio de excitação térmica (GUIMARÃES, 2000). Assim, abaixo da denominada temperatura de bloqueio (T_B), os momentos magnéticos se encontram bloqueados e acima dessa temperatura o material sai do estado bloqueado e passa a ter um comportamento paramagnético uma vez que os momentos magnéticos se alinham na direção cristalográfica (FERREIRA, 2009). A temperatura de bloqueio irá depender do campo magnético aplicado, do tamanho das partículas e do tempo de medida.

As partículas menores que são ordenadas magneticamente tem a tendência por formar monodomínios, já as partículas maiores, ou seja, partículas cujo diâmetro é maior que o diâmetro crítico (d_c), formam multidomínios (HUBERT e SCHAFER, 1998 citado FRANCISQUINI, 2013). Quando se refere à energia, a mesma está associada à anisotropia e diminui de modo que a energia térmica seja suficiente para superar a orientação preferencial do momento da partícula, pois uma partícula considerada superparamagnética alcança o equilíbrio de magnetização em temperaturas experimentais em um período de tempo em geral, relativamente curto (FERREIRA, 2009) conforme pode ser observado na Figura 1 onde **a**) partícula de monodomínio magnético com eixo de fácil magnetização definido e **b**) os dois mínimos locais de energia e a barreira energética que deve ser ultrapassada pelo momento magnético para que sofra reversão.

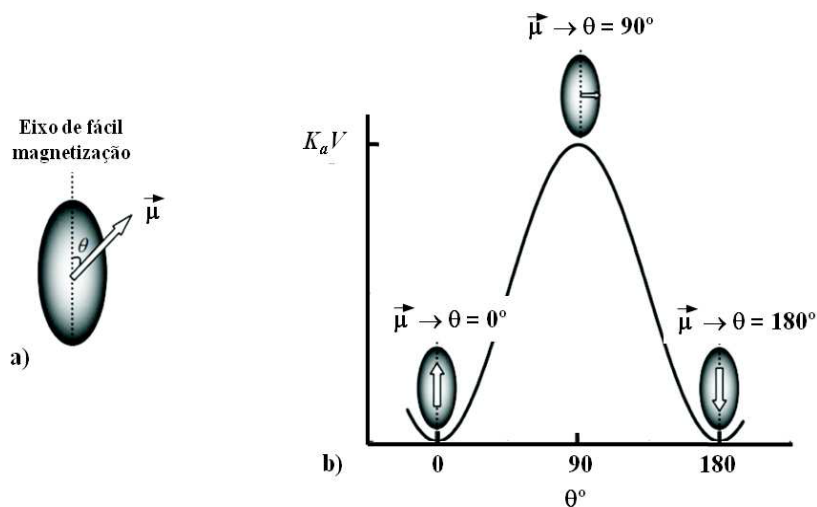


Figura 1: Mínimos de energia de uma nanopartícula magnética (FERREIRA, 2009)

Quando há um campo magnético externo, os momentos das partículas superparamagnéticas tendem a se alinhar na direção do campo, quando o mesmo é removido, o fenômeno é conhecido por relaxação magnética (FERREIRA, 2009). Se o tempo de relaxação é curto faz com que a magnetização não seja estável e assim tem-se o fenômeno do superparamagnetismo (GUIMARÃES, 2000). A relaxação magnética é importante tanto para fins práticos, quanto para conceituação.

Para partículas, cujos tempos de relaxação são maiores que 100 segundos ou cujos os diâmetros têm valores superiores aos valores críticos tem sua temperatura de bloqueio do material representada pela equação:

$$T_B = KV / 25kT$$

Equação 1: Determinação da temperatura de bloqueio

Assim, abaixo da temperatura de bloqueio (T_B) o movimento livre do momento magnético é bloqueado pela anisotropia da partícula. Acima desta temperatura, é possível alinhar o momento livre na direção do campo magnético externo que é aplicado, tornando-se assim uma partícula superparamagnética (FERREIRA, 2009).

Portanto, uma temperatura de bloqueio (T_B) elevada indica que maior será o volume crítico para que as partículas sejam superparamagnéticas, e ainda quando se trata da distribuição de tamanhos das partículas, um aumento na temperatura permite a passagem das partículas menores para o estado superparamagnético antes das partículas maiores (SCHETTINO JUNIOR, 2009).

O primeiro procedimento de extrema importância para utilização das nanopartículas magnéticas é a preparação dessas partículas no tamanho desejado, o que o torna um pré-requisito para que elas possam ser utilizadas. Além disso, as diferentes formas de se preparar tais partículas conduzem a diferenças na estrutura cristalina, morfologia e superfície química, pois há uma grande influência da técnica utilizada para a fabricação em relação às propriedades magnéticas dos materiais que são obtidos. E ainda, o tipo de solvente, tempo de reação, temperatura, pH e a concentração dos reagentes utilizados exercem grande influência sobre a formação das nanopartículas magnéticas (NPMs) (SCHIMID, 2004).

2.2.2 Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo é um comportamento característico de óxidos de ferro magnéticos tais como a magnetita e a maghemita. Pode ser entendido como qualquer material cujas propriedades magnéticas estão relacionadas a qualquer campo magnético quando este é aplicado.

Os materiais do tipo ferrimagnéticos são constituídos por íons com momento de dipolo magnético de sentido oposto. No entanto, como os valores

são diferentes acabam por se anular, fazendo com que sempre haja um magnetismo espontâneo.

Neste sentido, como os materiais irão apresentar momentos magnéticos alinhados antiparalelamente e com diferentes magnitudes, acabam por ter altos valores positivos de susceptibilidade magnética na presença de um campo magnético externo (CULLITY, 1972 citado por FERREIRA, 2009; GOMES et al, 2014) conforme pode ser observado na Figura 2.

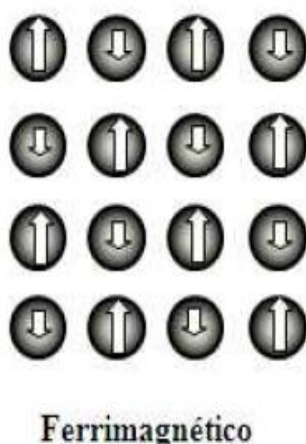


Figura 2: Comportamento ferrimagnético (SCHETTINO JUNIOR,2009)

2.2.3 Magnetita

A magnetita é um óxido de ferro, magnético de fórmula molecular Fe_3O_4 . É o óxido magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo raro a sua ocorrência na forma pura.

Trata-se de um minério de ferro de coloração preta, com 72,36% de ferro e 27,64% de oxigênio quando pura. É responsável pelas propriedades magnéticas das rochas, relaciona-se com a valência mista em sua estrutura cúbica de espinélio inverso, dureza de 5,5 – 6 na escala de Möhs, densidade aproximada de $5,1 \text{ g.cm}^{-3}$ (MELO, 2014).

A magnetita é considerada um mineral de comportamento ferrimagnético que apresenta estados de oxidação Fe^{2+} e Fe^{3+} acomodados em sítios cristalográficos diferentes, característica que a diferencia dos demais óxidos. Metade dos íons Fe^{3+} presentes na magnetita ocupam sítios do tipo tetraédricos enquanto a outra metade desses íons juntamente com os íons Fe^{2+} , ocupam sítios octaédricos (GUIMARÃES, 2007). A magnetita pode ser representada conforme a Figura 3 (SCHETTINO JUNIOR, 2009)

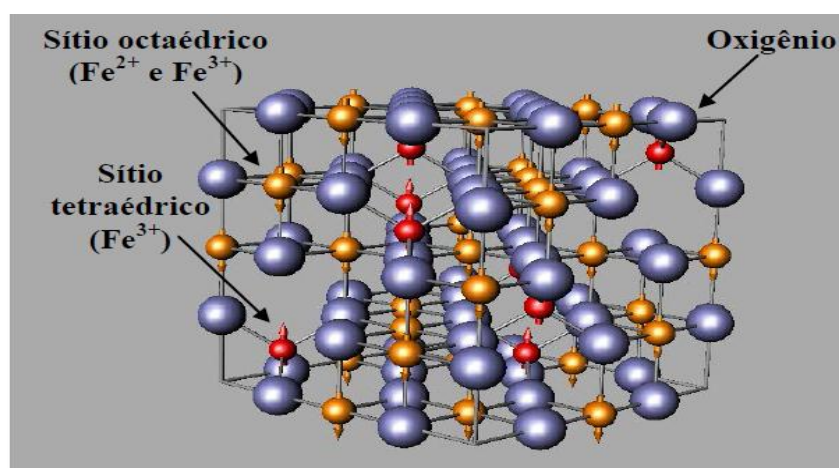


Figura 3: Estrutura cristalina da magnetita (SCHETTINO JUNIOR, 2009)

Na magnetita, pode-se observar que não há momento magnético resultante da presença de íons Fe^{3+} , uma vez que estes se dividem de forma igual entre os sítios tetraédricos e octaédricos. No entanto, quanto se refere aos íons Fe^{2+} , estes encontram em sua totalidade nos interstícios dos sítios octaédricos, ou seja, eles serão responsáveis pelo comportamento magnético do material (OLIVEIRA et al., 2013).

É considerada um dos primeiros minerais que foram estudados pela técnica de difratometria de raio X. Sua estrutura em espinélio invertido foi determinada pela primeira vez em 1915 e era constituída por 32 íons de oxigênio (O^{2-}) organizados de modo a formar uma célula unitária compacta da face centrada (BRAGG, 1915 citado por SCHETTINO JUNIOR, 2009)

O espinélio forma uma estrutura cuja fórmula geral é dada por $(A)B_2O_4$, dessa forma, cada célula unitária pode ser representada pela fórmula $A_8B_{16}O_{32}$ onde os íons do oxigênio estão distribuídos de forma regular e em posições cúbicas ao longo de todo eixo [111] (FERREIRA, 2009).

A estrutura da magnetita em temperatura ambiente apresenta os spins tanto dos sítios tetraédricos quanto dos octaédricos orientados de forma antiparalela. No entanto, o sítio octaédrico possui o dobro de átomos de ferro e, além disso, devido à presença de um momento magnético líquido adquire um caráter ferrimagnético e magnetização espontânea (GUIMARÃES, 2007).

Em uma célula unitária cúbica de face centrada da magnetita, há oito íons no estado de oxidação Fe^{3+} no sítio A (sítio tetraédrico), dezesseis íons no sítio B (sítio octaédrico) sendo oito íons no estado de oxidação Fe^{2+} e o restante no estado de oxidação Fe^{3+} , havendo ainda trinta e dois átomos de oxigênio (O^{2-}) (WANG et al, 2009; MOURA, 2006). Uma magnetita para ser considerada perfeita, deveria apresentar o número de átomos de Ferro (III) igual ao número de átomos de ferro (II), porém isso não acontece, pois o que se encontra com mais frequência são óxidos cuja estrutura não é estequiométrica sendo dada pela razão $Fe(III)/Fe(II) \neq 2$ (CORNELL, SCHWERTMANN, 1996).

O sítio A ou sítio tetraédrico recebe esta denominação devido o cátion se encontrar no centro do tetraedro que tem como vértices íons oxigênio. No sítio B ou sítio octaédrico os oxigênios se encontram nos vértices de um octaedro e os cátions se encontram no espaço entre eles (FERREIRA, 2009).

As propriedades magnéticas e elétricas características da magnetita estão relacionadas não só aos raios iônicos e de valência como também as propriedades químicas, morfológicas, estequiométricas e ao tamanho das partículas (TRISTÃO, 2010).

As nanopartículas magnéticas de magnetita (Fe_3O_4) despertam grande interesse por apresentarem baixa toxicidade, magnetização espontânea, elevada saturação do momento magnético em temperatura ambiente, comportamento superparamagnético, magnetização de saturação e susceptibilidade magnéticas

relativamente altas, biocompatibilidade, além de ser menos sensível à oxidação que outros metais de transição magnéticos como cobalto e níquel.

Porém, é necessário destacar algumas desvantagens, uma vez que a magnetita tende a se agregar em grandes “clusters” devido à atração anisotrópica dipolar, perdendo suas propriedades específicas associadas às estruturas de monodomínio magnético. A magnetita apresenta constantes importantes relacionadas com suas propriedades magnéticas conforme descrito na Tabela 2 (FERREIRA, 2009).

Tabela 2: Propriedades físicas da magnetita (adaptado de FERREIRA, 2009)

Parâmetro de rede (a)	8,393 – 8,3963 Å
Constantes de anisotropia magneto-cristalina a 300 K	$K_1 = -1,35 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ $K_2 = -0,44 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$
Temperatura de Curie (T_C)	847 K

A constante de anisotropia magneto-cristalina K_1 da magnetita apresenta uma contribuição negativa por parte dos cátions Fe^{3+} nos sítios octaédricos. Nos sítios tetraédricos, há uma contribuição positiva por parte desses cátions. Assim, o valor de K_1 acaba sendo negativo uma vez que os sítios octaédricos são mais numerosos que os tetraédricos em uma razão de 2:1. Além disso, esta constante apresenta uma dependência em relação à temperatura para magnetita, mas com o aumento da temperatura, o valor de K_1 diminui devido ao efeito da desordem térmica (ARANTES, 2010).

A superfície da magnetita tem átomos de ferro que não estão ligados aos átomos de oxigênio e podem agir como ácidos de Lewis coordenando as moléculas que podem doar par de elétrons (bases de Lewis). Além disso, dependendo do pH da solução esta superfície pode ser positiva ou negativa. Quando a superfície tem o mesmo número de cargas positivas e negativas é o chamado ponto isoelétrico, que é 6,8, para a magnetita (FERREIRA, 2009).

A magnetita nanoparticulada pode-se estabilizar por estabilização estérica ou por modificação do ponto isoelétrico com revestimentos diversos

como, por exemplo, a sílica (ALMEIDA, et al., 2010), foco de estudo do presente trabalho, polietileno glicol, álcool polivinílico (TASSA, SHAW e WEISSLEDER, 2011), surfactantes, entre outros.

A sílica tem chamado à atenção devido ao seu baixo custo, quando comparado com os demais revestimentos, bem como sua grande disponibilidade, além de favorecer a dispersão das partículas em meio líquido, deixar a superfície quimicamente funcional, reduzir a toxidez, e tornar as nanopartículas mais estáveis em relação à oxidação (FERREIRA, 2009). A estabilização é necessária para a obtenção de ferrofluidos estáveis contra agregação na presença de campo magnético (HARRIS, 2002).

Quando se reduz as dimensões das nanopartículas magnéticas, tende-se a aumentar a reatividade dessas partículas magnéticas e assim podem se degradar de forma rápida quando estão em ambientes biológicos (Berry e Curtis, 2003).

As nanopartículas magnéticas têm sido também alvo de inúmeras pesquisas tendo em vista suas diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, biomedicina e bioengenharia; em tratamentos por magneto-hipertermia, carregamento de droga magneticamente assistido, purificação biomacromolecular, biossensores e melhoria na qualidade das imagens por ressonância magnética nuclear (FERREIRA, 2009).

A aplicação da magnetita *in vivo* requer que as nanopartículas sejam envolvidas como uma camada não magnética a fim de prevenir a agregação e a sedimentação, permitir uma funcionalização quando se trata de aplicações específicas e de reduzir a toxidez.

2.2.4 Maghemita

A maghemita é um óxido de ferro cuja fórmula pode ser dada por ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) apresenta uma estrutura semelhante a da magnetita, estrutura cúbica de espinélio. No entanto, a principal diferença entre esses óxidos de ferro, consiste no fato de que a maghemita possui apenas Fe^{3+} em sua composição (MAGALHÃES, 2008).

Neste sentido, cada célula unitária da maghemita é composta em média por 32 íons de O^{2-} , 21 íons de Fe^{3+} e 2 vacâncias distribuídos em 8 sítios tetraédricos e 33 íons de Fe^{3+} e 66 vacâncias dispostos em 16 sítios octaédricos conforme pode ser observado na Figura 4 (ELSDON, 1975 citado por MAGALHÃES, 2008; CORNEL & SCHUWERTMANN, 1996; OLIVEIRA, 2013).

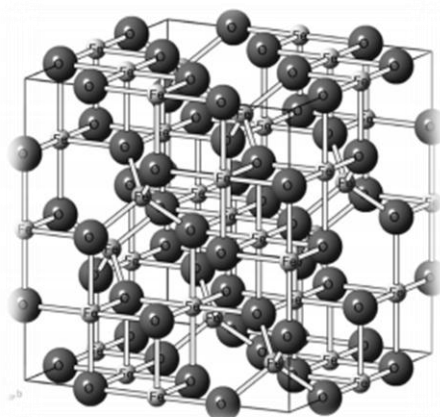


Figura 4: Estrutura cristalina da maghemita (OLIVEIRA, 2013)

A maghemita, assim como a magnetita, caracteriza-se por ser um óxido de caráter ferrimagnético a temperatura ambiente, cujas propriedades magnéticas estão relacionadas com o tamanho das partículas e com os efeitos de superfície. Além disso, sabe-se que partículas maiores que 10 nm são magnéticas a temperatura ambiente, enquanto partículas menores são superparamagnéticas (KARUNAKARAN e SENTHILVELAN, 2005).

Além da maghemita ser utilizada em diversas aplicações tecnológicas, a mesma tem sido aplicada nos processos fenton e fotofenton, mas principalmente na degradação de espécies de relevância ambiental como os corantes têxteis (OLIVEIRA, 2013).

Neste sentido, Xugang et al estudaram a fotodegradação do 2-mercaptobenzotiazol, composto organosulfurado, utilizando a maghemita com oxalato, para simular ambientes aquáticos com a presença desses compostos,

pois são encontrados em solos e águas de superfícies em regiões tropicais e subtropicais (MEIFANG et al. 2008).

Yanhui et al. estudaram o potencial fotocatalítico da maghemita, para a degradação de diversos compostos orgânicos e obtiveram resultados bastante promissores (YANHUI et al, 2009). Assim, diversos outros estudos tem sido feitas no intuito de investigar o potencial de degradação de compostos pela maghemita.

2.3 Sílica

A sílica é um composto inorgânico formado principalmente pelo dióxido de silício (SiO_2). Este, é um óxido binário, constituído dos elementos químicos silício e oxigênio, dentre os quais o oxigênio é o elemento mais abundante da crosta terrestre representando cerca de 23% de sua composição e também da constituição da atmosfera terrestre. Ocorre principalmente nas formas de silicatos e carbonatos.

O silício é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre depois do oxigênio ocorrendo 74% em silicatos (PRADO, FARIAS e PADILHO, 2005; SHRIVER e ATKINS, 2008). A origem da sílica pode ser de caráter mineral (proveniente de rochas, por exemplo, quartzo), biogênica (proveniente de plantas e/ou animais) ou sintética. E ainda pode ser encontrada nas formas vítrea, cristalina e amorfa (BON, SANTOS, 2014).

A unidade estrutural básica da sílica e da maioria dos silicatos é a de um tetraedro onde cada átomo de silício liga-se à quatro átomos de oxigênio conforme Figura 5, onde – a) vista em perspectiva; b) vista de cima; c) vista de frente; d) vista do lado direito.. Há grupos siloxanos(Si-O-Si) em seu interior e grupos silanois (Si-OH) em sua superfície, os quais podem se ligar covalentemente com ligantes específicos de interesse para determinadas aplicações biomédicas (FERREIRA, 2009). A sílica em sua maioria apresentam cerca de 90% de SiO_2 .

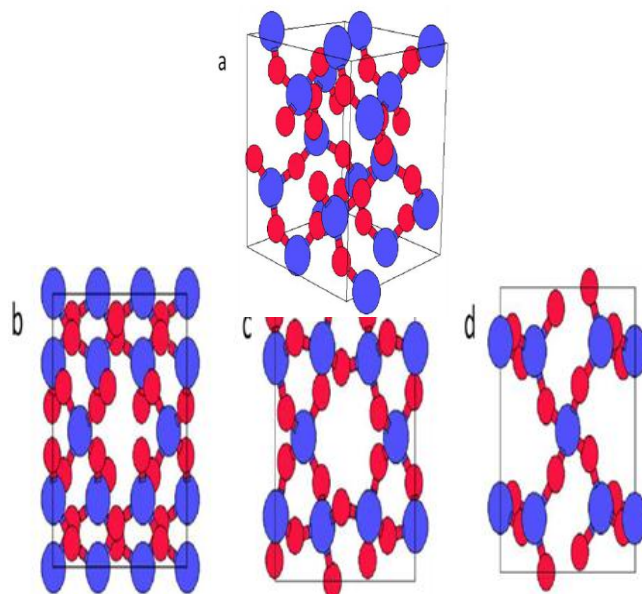


Figura 5: Estrutura reticular do quartzo vista de diferentes formas (FERREIRA, 2009)

Em catálise, um suporte para um material é aquele que compõe a maior parte do catalisador, servindo de base, suporte ou ligante do constituinte ativo. No entanto, possui pequena ou nenhuma atividade em relação à reação considerada (CIOLA, 1981). Assim, para desempenhar o papel de suporte, a sílica deve produzir os seguintes efeitos:

- Permitir que o agente ativo fique mais exposto e dessa forma aumentar sua atividade catalítica;
- Aumentar a estabilidade do catalisador;
- Complexar quimicamente o suporte com a massa ativa e dessa forma aumentar a atividade por unidade de área;

- Aumentar a atividade por deixar o substrato mais acessível aos agentes ativos depositados no suporte poroso;
- Proteger o catalisador de envenenamentos;
- Catalisar um dos passos nas reações que se processam por mecanismo de ação dupla;
- Dissipar o calor nas reações que devido ao fato de serem altamente exotérmicas, sintetizariam o constituinte ativo ou alterariam a cinética da reação bem como sua seletividade.

Neste sentido, a sílica é o principal suporte inorgânico utilizado na imobilização de moléculas orgânicas sendo bastante utilizada no preparo de novos materiais cujas propriedades são superiores aos materiais já existentes e podem ser aplicado em adsorção, catálise, cromatografia, detergentes, adesivos, entre outras tantas aplicações (JAL, PATEL & MISHRA, 2004; JAL et al., 2001)

Um catalisador pode ser incorporado ao suporte por diversas formas impregnação, precipitação, co-precipitação, mistura mecânica, adsorção em fase de vapor e adsorção em fase líquida.

Esta última, a qual será empregada no presente trabalho para suportar as nanopartículas de ouro sobre a sílica, pode ser definida como a técnica quando o componente catalítico pode ser seletivamente adsorvido em fase líquida como forma de introduzir o catalisador a superfície. É um método que ocorre com a impregnação (CIOLA, 1981).

Quando utilizada como revestimento em partículas magnéticas como os óxidos de ferro, a sílica permite que tais partículas possam ser confinadas ou até mesmo isoladas uma das outras. Além disso, no caso da magnetita, a mesma permite que o material possa ser separado na presença de um campo magnético ou através da geração de calor (SOUZA, 2011)

A sílica vítrea ou amorfa pode ser classificada em natural ou sintética, onde esta última pode ser encontrada nas formas de sílica coloidal; sílica gel; sílica pirogênica e ainda sílica precipitada. A sílica gel é um polímero

inorgânico, amorfo, resistente, inerte e que apresenta alta porosidade (PINTO, 2009).

Segundo a classificação da IUPAC, sólidos porosos podem ser classificados em três categorias de acordo com o diâmetro (d) dos poros, são elas: micro ($d < 2\text{nm}$); meso ($2\text{nm} < d < 50\text{nm}$) e macroporosos ($d > 50\text{nm}$) (MCCUSKER, LIEBAU E ENGELHARDT, 2003). Assim, baseando-se nessa classificação, a sílica *fumed* utilizada no presente trabalho pode ser considerada um material mesoporoso. Sua estrutura pode ser vista conforme Figura 6.

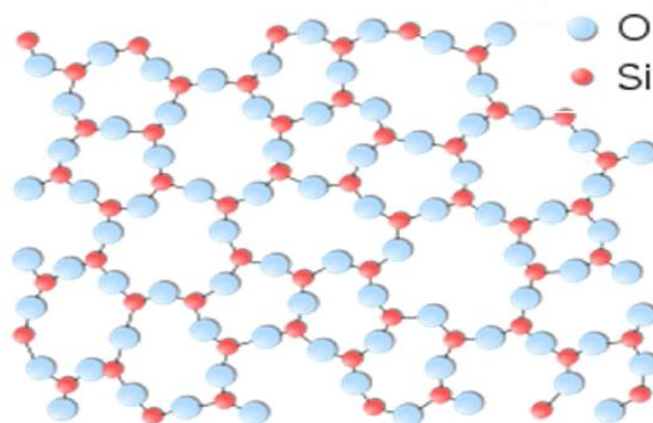


Figura 6: Representação da sílica gel amorfa em 2D.(PINTO, 2009)

A sílica gel pode ser produzida de acordo com a finalidade que será empregada. Podendo estar na forma de folhas, géis, fibras ou pós. Há vários parâmetros específicos que são controlados independentemente, são eles: área superficial, volume de poro, tamanho do poro e tamanho das partículas. Esses parâmetros, são muito importantes, pois determinam o comportamento físico-químico da sílica. Dessa forma alguma alteração no preparo da amostra afeta o comportamento da sílica (PINTO, 2009).

A sílica sintética pode ser preparada por dois processos: o Processo em fase de vapor (VPP) onde o pó da sílica pirogênica é obtido através da decomposição térmica do tetracloreto de silício (SiCl_4) ou tetraflureto de silício sob atmosfera de hidrogênio e oxigênio. E o outro processo, denominado

Processo de fase líquida (LPP), no qual um meio reacional líquido pode ser dividido em diferentes formas sendo as principais o método sol-gel e a acidulação de solução aquosa de silicato de sódio (PINTO, 2009).

Quando se trata de nanopartículas, as mesmas podem ser preparadas por diferentes métodos físicos e químicos, sendo que obter partículas cujos tamanhos sejam razoavelmente uniformes é um dos aspectos mais importantes no preparo da amostra e o método sol-gel é um dos métodos que atende a este aspecto (ZHANG et al., 2006).

O processo sol-gel foi empregado pela primeira vez em escala industrial por Schott Glass para deposição de camadas delgadas de óxidos sobre vidro (HIRATSUKA, SANTILLI e PULCINELLI, 1995). Atualmente, tem sido empregado para a produção de pós, monólitos e filmes de alta pureza e homogeneidade, permitindo assim maior controle da estequiometria, morfologia e tamanho das partículas.

Esse método oferece algumas vantagens operacionais que incluem a possibilidade de obter partículas com uma distribuição de tamanhos relativamente estreita, emprego de baixas temperaturas na reação, tornando possível a incorporação de substâncias orgânicas em matrizes inorgânicas de modo que não aconteça a decomposição e a possibilidade de se ter materiais em diversas formas (SOLLER-ILLIA e AZZARONI, 2011; JOSÉ e PRADO, 2005; FONSECA, SILVA e AIROLDI 1999).

A utilização de agentes direcionadores é um outro diferencial do processo sol-gel. Tais agentes podem ser entendidos como moléculas volumosas com cabeça polar e cauda apolar que ao adicionar água formam micelas e ao redor delas promovem a condensação do precursor inorgânico para a formação da estrutura mesoporosa. O agente direcionador é removido do material por meio da calcinação ou pelo processo Soxhelt usando o etanol, por exemplo.

Os surfactantes moleculares, os copolímeros (polímeros formados por mais de um tipo de monômero, como por exemplo, a borracha sintética) em bloco anfifílico, dendrímeros ou biomoléculas que irão promover uma organização micelar e mesofases de cristal líquido, são exemplos de substâncias

que podem atuar como agentes direcionadores (SOUZA, 2011). Além disso, os surfactantes irão evitar a aglomeração (SILVA, 2013). A forma como o agente direcionador atua na molécula pode ser observado no esquema da figura 7 (CHEN et al., 1999; CHEN & YANG, 2003).

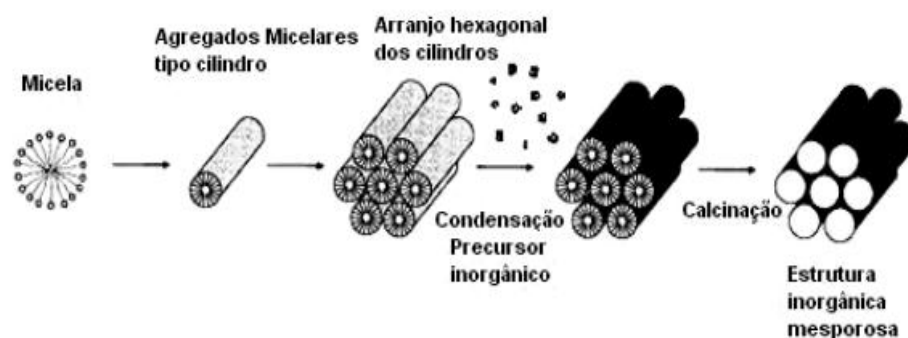


Figura 7: Esquema de formação da estrutura mesoporosa mediada por agente direcionador (CHEN et al., 1999; CHEN & YANG, 2003)

O processo sol-gel é muito utilizado a fim de que materiais vítreos e vitro-cerâmicos sejam obtidos. A técnica consiste na transição de um Sol (dispersão coloidal de partículas sólidas em um líquido) para um Gel (aglomerado polimérico viscoso). As técnicas utilizadas podem ser preparadas de diversas formas. Além disso, suas rotas químicas são úteis na dopagem de compostos e corantes (GIORGI FILHO, 2014).

Para as nanopartículas, esse processo se inicia com a obtenção de uma suspensão coloidal, que corresponde a uma suspensão de partículas sólidas tão pequenas, cujos efeitos gravitacionais são desprezíveis e por isso passam a predominar as atrações eletrostáticas e do tipo Van der Waals. Esta primeira fase é denominada sol.

A segunda fase é denominada gel que se dá a partir de uma transição também conhecida por gelificação ou transição sol-gel que consiste na formação de um agregado sólido (gel úmido) que irá aumentar até expandir-se por todo sol. O gel úmido transforma-se em um gel seco composto denominado xerogel (esse nome vem do grego “*xeros*” que significa seco) que se forma quando o

solvente é removido por evaporação à temperatura ambiente (FIGUEIREDO, 2007).

Os diversos produtos são então classificados como xerogéis ou aerogéis, dependem do método de secagem utilizado e disposição dos poros, se apresentando em forma de filmes finos depositados, fibras, pós ou monólitos (GIORGI FILHO, 2014).

No método sol-gel reações de hidrólise e de condensação são as principais envolvidas em relação aos chamados agentes precursores, que são em geral os alcóxidos de silício ou ainda de metais como alumínio ou titânio. Um solvente apropriado é empregado e um catalisador também pode ser adicionado durante a realização da síntese (MACKENZIE e BESCHER, 2003; BENVENUTTI et al, 2009).

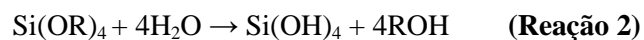
Os alcóxidos metálicos cuja fórmula se dá por $M(OR)_n$ onde R pode ser um metil, etil, propil, isopropil, butil, terc-butil, etc, consiste em um metal com quatro ligantes ao redor. São precursores ideais uma vez que reagem facilmente com a água (FIGUEIREDO, 2007).

A hidrólise é uma reação que possui um íon hidroxila que irá se ligar ao átomo de interesse como forma a Reação 1:



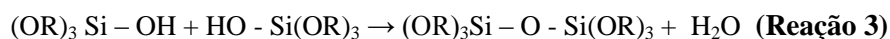
onde R representa um próton ou outro ligante e o travessão representa uma ligação química.

A quantidade de água e de catalisador que irá determinar se a hidrólise será completa ou não onde todo o grupo OR será substituído pelo grupo OH é representada conforme a reação 2:



Ainda nesta reação, a mesma pode terminar com o átomo de interesse parcialmente hidrolisado como o composto representado por $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$.

Duas moléculas hidrolisadas parcialmente podem unir-se através de uma reação de condensação tais como a reação 3 ou a reação 4:



Assim, a estrutura, a morfologia e o produto final irão depender das contribuições relativas das reações de hidrólise e condensação. Essas reações podem ser controladas variando-se as condições experimentais como, por exemplo, tipo de metal; natureza do ligante orgânico; estrutura molecular do precursor; razão água/ alcóxido; solvente; catalisador, temperatura e concentração do alcóxido.

Além disso, o pH é considerado um parâmetro de grande importância ao longo das primeiras fases do processo Sol-Gel, pois o intervalo de valores mais ácidos (~ 1,5) promovem mais facilmente reações de hidrólise e limitam a condensação, enquanto que, ao se elevar este valor (~ 4 a 5) promove-se uma condensação mais acelerada e diminui-se a taxa de hidrólise. Este é um dos motivos pelo qual o procedimento pode adotar dois estágios: primeiramente a hidrólise é promovida diminuindo o pH (~ 2), ocorrendo pouca condensação e em seguida o pH é corrigido para valores maiores (~ 4 a 5) aumentando a taxa de condensação e conseqüentemente promovendo a gelificação (GIORGI FILHO, 2014).

2.4 Nanopartículas de ouro

O ouro é um elemento químico de transição do grupo 11, tem como símbolo Au, possui número atômico igual a 79 e configuração eletrônica do tipo $4f^{14}5d^{10}6s^1$. Sua coloração característica é amarela, mas pode variar desde o negro, passando pelo rubi até o arroxeadado, cor que indica que o ouro possa estar

sendo reduzido para sua forma metálica. E como todo metal, possui propriedades características tais como: dureza, brilho, maleabilidade, durabilidade, alta condução de calor, etc. (RIBEIRO, 2008).

O ouro durante muito tempo não despertava nenhum interesse do ponto de vista catalítico devido ao fato de não quimiossorver moléculas como H_2 e O_2 . No entanto, com a redução de sua dimensão, propriedades catalíticas surgem, principalmente quando seu tamanho se dá em escala nanométrica, na ordem 10nm, onde o ouro passa a ser considerado o elemento que apresenta maior inércia diante às agressões de natureza corrosiva dentro da classe dos metais nobres, de difícil oxidação (PEREIRA, 2007).

Quando se refere à eletronegatividade, o ouro é considerado o metal mais eletronegativo e, por essa razão, não reage de forma direta com outros elementos também eletronegativos tais como enxofre e oxigênio. Não obstante, o ouro tem a capacidade de formar o ânion Au^- o que permite a possibilidade de sintetizar Au^-Cs^+ na forma de sal (BOND e THOMPSON 2000, BOND 2002).

Além disso, nanopartículas de ouro tem chamado à atenção devido a sua alta seletividade em reações de redução e oxidação (OLIVEIRA, 2009), quando estão na forma mássica e como um potente catalisador atuando a temperatura ambiente quando disperso sobre óxidos (RIBEIRO, 2008).

A seletividade é um fator relevante em reações de síntese, de modo que em processos de obtenção de especialidades, como na química fina, esta apresenta grande importância, sendo que esses produtos obtidos se caracterizam por destinar a atender um mercado final de produtos com grande valor unitário (OLIVEIRA, 2005).

Os nanocatalisadores de ouro podem ser utilizados tanto em catálise homogênea, como heterogênea.

Estes catalisadores podem ser obtidos por diferentes técnicas, sendo que uma das mais utilizadas para sua obtenção consiste da deposição por precipitação. Assim, a escolha de um método de síntese adequado é extremamente importante no resultado das propriedades catalíticas das

nanopartículas. Para a maioria das reações, apenas partículas de ouro menores que 5 nm produzem catalisadores com grande atividade (CALHEIRO, 2013).

Dentre as técnicas utilizadas para a preparação desses catalisadores, a deposição por precipitação é amplamente utilizada para geração de espécies contendo as nanopartículas de ouro. Esta técnica consiste na precipitação de hidróxido insolúvel metálico $[\text{Au}(\text{OH})_3]$ na superfície do suporte, que é formado através do aumento do pH de uma solução contendo $[\text{AuCl}_4]^-$ usando principalmente hidróxido e carbonato de sódio (OLIVEIRA, 2009).

Os catalisadores a base de ouro podem ser preparados por diferentes métodos além da precipitação, como por exemplo, a co-precipitação, impregnação e sol-ouro, em que este último será empregado neste trabalho.

O método sol-ouro consiste no preparo de uma solução de baixa concentração contendo HAuCl_4 na qual é adicionado um agente protetor que tem por finalidade impedir a aglomeração das partículas durante o processo de redução. Em geral os agentes protetores mais empregados são macromoléculas como álcool polivinílico (PVA) polivinilpirrolidona (PVP).

Posteriormente após a adição desses agentes, há a redução do ouro através do boro hidreto de sódio (NaBH_4) ou citrato de sódio. Em seguida, um suporte é adicionado a essa solução e fica em agitação até completa adsorção e então o material é lavado com água e seco. Assim, a concentração de HAuCl_4 está diretamente relacionada com o tamanho da partículas, pois quanto mais baixa a concentração, menor serão as partículas obtidas por meio desse (PRATI; MARTRA, 1999).

O pH é outro fator que influencia na solução de HAuCl_4 , uma vez que irá determinar qual o complexo de ouro depositado, o teor máximo de ouro, a quantidade de cloro depositado, bem como a atividade final do catalisador (OH et al. 2002).

O íon $[\text{AuCl}_4]^-$ pode formar diversos complexos dependendo do pH do meio. Desse modo, um dos principais papéis do pH consiste da transformação das espécies de ouro AuCl_4^- para o complexo $[\text{AuCl}_4^- \cdot x(\text{OH})_x]^-$ ($x = 1-3$) que se adsorvem na superfície do catalisador formando as espécies $\text{Au}(\text{OH})_3$, que são

precursoras das nanopartículas de ouro (LEE e GAVRIILIDIS, 2002). As principais reações podem ser observadas na Figura 8.

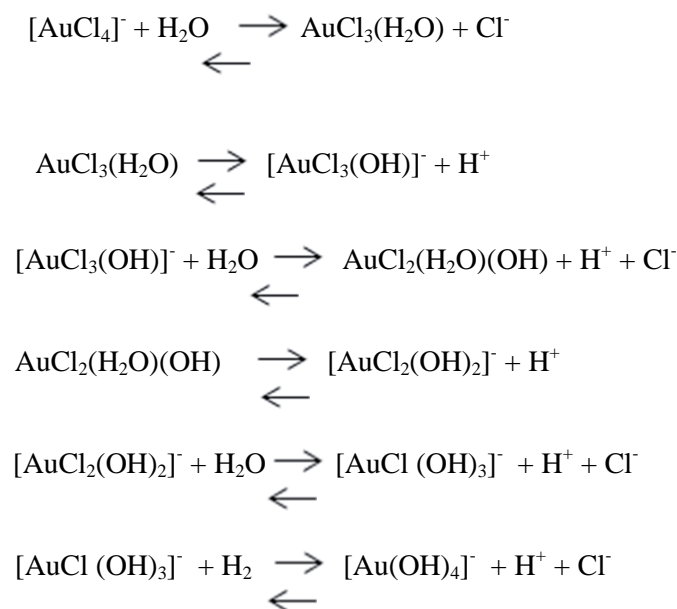


Figura 8: Principais reações tendo ouro como precursor (LEE e GAVRIILIDIS, 2002)

Os nanocatalisadores de ouro têm sido empregados em diversos processos de síntese, promovendo alta seletividade, entre esses processos destaca-se a hidrogenação catalítica que é uma das reações mais importantes e extensivamente empregadas em indústrias.

Neste sentido, o ouro catalisa várias reações de hidrogenação, tais como hidrogenação de alcenos, alcinos, compostos α , β - insaturados e os compostos nitro. Além da hidrogenação, o ouro catalisa outras reações, entre as quais pode-se destacar a epoxidação do propileno, a síntese do peróxido de hidrogênio e do cloreto de vinila, a oxidação seletiva de álcoois, as reações de acoplamento de ligações carbono-carbono e a oxidação de glicerol, entre outras (HUTCHINGS, 2005; MCPHERSON; THOMPSON, 2009; CORMA; GARCIA, 2008).

Assim, a catálise com nano - ouro também vem expandindo-se em uma vasta área da química sintética e também, tendo sido empregada em reações de

acoplamento, alquilação, ciclização, dentre outras (CALHEIRO, 2013) como pode ser observado na Figura 9 (CORMA; GARCIA, 2008).

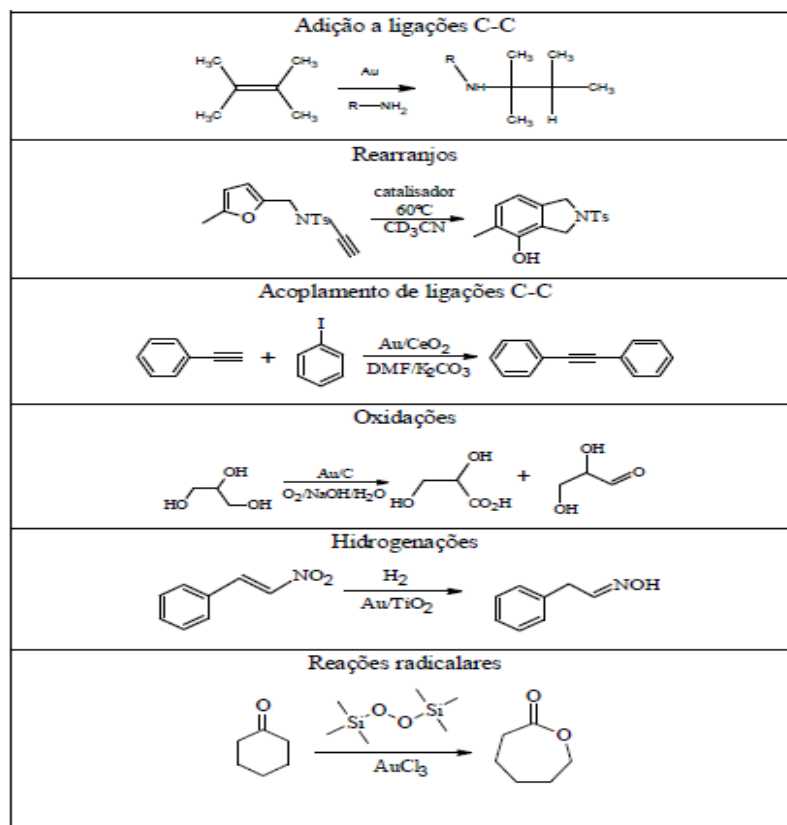


Figura 9: Exemplos das principais reações nas quais as nanopartículas de ouro tem apresentado atividade catalítica. (CORMA; GARCIA, 2008)

2.5 Núcleo core-shell

As estruturas do tipo core-shell são aquelas compostas por um núcleo denominado “Core” o qual será revestido por uma casca denominada “Shell” constituída por uma substância diferente do núcleo. Na literatura, as estruturas core shell podem aparecer nomeadas como X@Y onde x é o núcleo e Y a casca. A Figura 10 ilustra um modelo de estrutura do tipo core shell (GAWANDE et al., 2015).

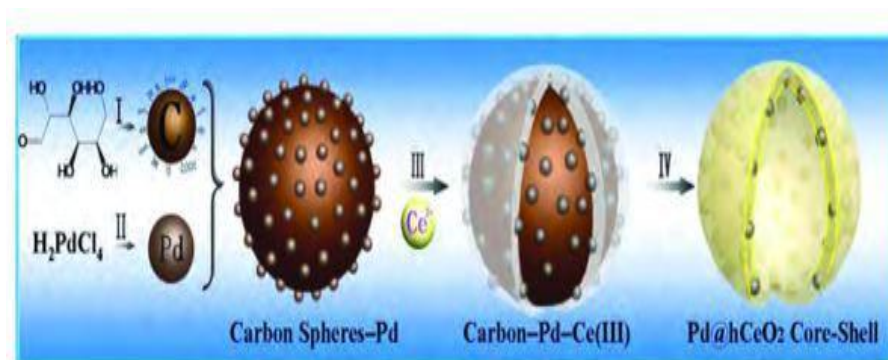


Figura 10: Exemplo de uma estrutura do tipo core shell (GAWANDE et al., 2015)

Esse tipo de estrutura tem sido bastante aplicada em diversas áreas devido às suas propriedades inovadoras, uma vez que apresentam a combinação das propriedades de ambos os materiais, do core (núcleo) e do shell (casca), resultando em propriedades diferentes daquelas encontradas nas matérias primas originais (EDUARDO, 2015).

Neste sentido, o interesse por esse tipo de material tem sido cada vez maior devido às suas potenciais aplicações, principalmente no que diz respeito a aplicações eletrônicas, magnéticas e ópticas, o que contribuiu para o seu estudo tanto na pesquisa laboratorial quanto para o desenvolvimento industrial (WANG et al., 2008; KAWAHASHI e MATIJEVIC, 1991; GHOW e ENTEZARI, 2012; SHARMA, KUMAR e PANDEY, 2008; SILVA et al., 2011).

Um exemplo clássico onde de uma estrutura core shell são os óxidos de ferro revestidos por alguma outra substância, como por exemplo a sílica, onde o principal precursor é um alcóxido de silicato, o TEOS (tetraetilortossilicato).

Os óxidos de ferro sendo magnéticos dará um caráter magnético a essa substância e como suporte para que nanopartículas possam ser suportadas uma vez que assim poderão ser deslocadas na presença de um campo magnético.

Esse tipo de material tem sido muito aplicado no carregamento de fármacos para um local específico para tratamento de doenças (VERMA et al., 2013), como catalisador em diversas finalidades mas principalmente em células a combustível, devido as suas propriedades eletroquímicas, que lhes permiti reagir com diversos elementos químicos, como o cobre, platina (SIEBEN et al., 2014), ouro e prata (CSAPÓ et al., 2012).

A sílica além de revestimento, também pode servir como núcleo para que outros metais possam revesti-la no intuito de reduzir o metal em cima do núcleo. Zhang et al. 2016, estudaram o revestimento de nanopartículas de sílica com cobalto conforme Figura 11, reduzindo um sal de cobalto com borohidreto de sódio.

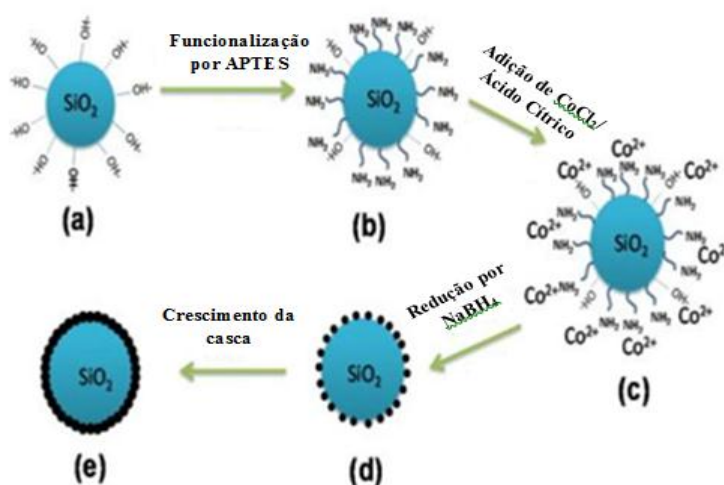


Figura 11: Mecanismo de síntese de nanopartículas de sílica revestida por cobalto (SiO₂@Co (ZHANG et al., 2016)

A galvanoplastia ou tratamento de superfície consiste em um processo onde há a otimização de superfícies e que fornece ao material revestido maior durabilidade, resistência à corrosão, além disso, o processo de galvanoplastia pode ser aplicado para fins estéticos e proporcionar ao material características seletivas (SOUSA et al., 2016).

Neste sentido, um sistema Au@Ag foi desenvolvido baseando-se num processo galvânico, onde a prata tende a reduzir sobre o ouro. No entanto, em um sistema invertido, requer alguns ajustes e um agente catalisador ou redutor para forçar a redução do ouro sobre a prata.

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Síntese do óxido de ferro magnético

A síntese do óxido de ferro magnético foi feita baseada no método já otimizado por Zhang, Hang e Tang (2013). E suas principais características estão descritas conforme Figura 12.

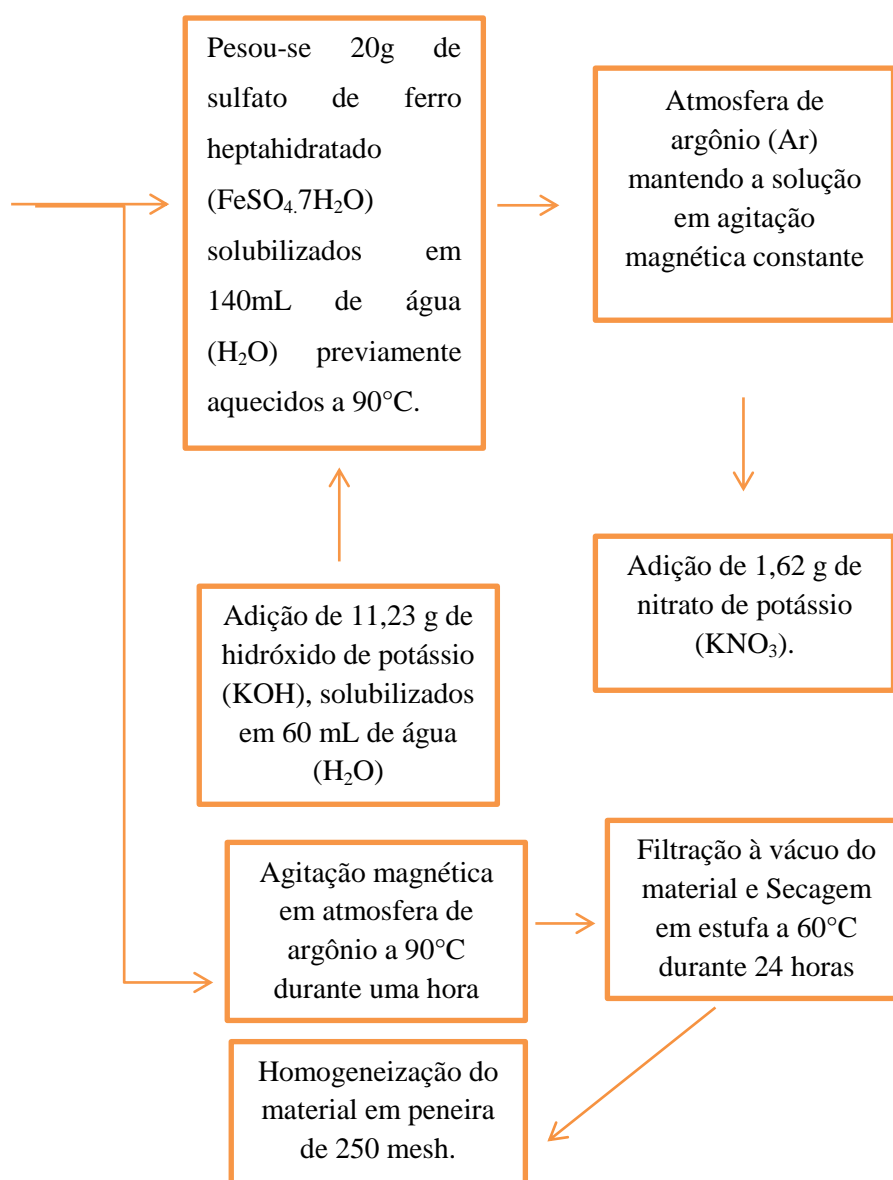


Figura 12: Método de síntese do óxido de ferro magnético

3.1.2 Recobrimento do óxido de ferro magnético por sílica *fumed*

Após o óxido de ferro magnético ter sido preparado, o mesmo foi recoberto com a sílica *fumed*, cuja síntese pode ser descrita conforme Figura 13, dando origem ao material MagSili (50-50) os valores entre parênteses representam as diferentes proporções de magnetita e sílica *fumed* respectivamente. O recobrimento da magnetita foi adaptado aos processos já otimizados por Zhang e Li (2004), Xuegang et al. (2004), Ziyang et al. (2006), conforme descrito na Figura 14.

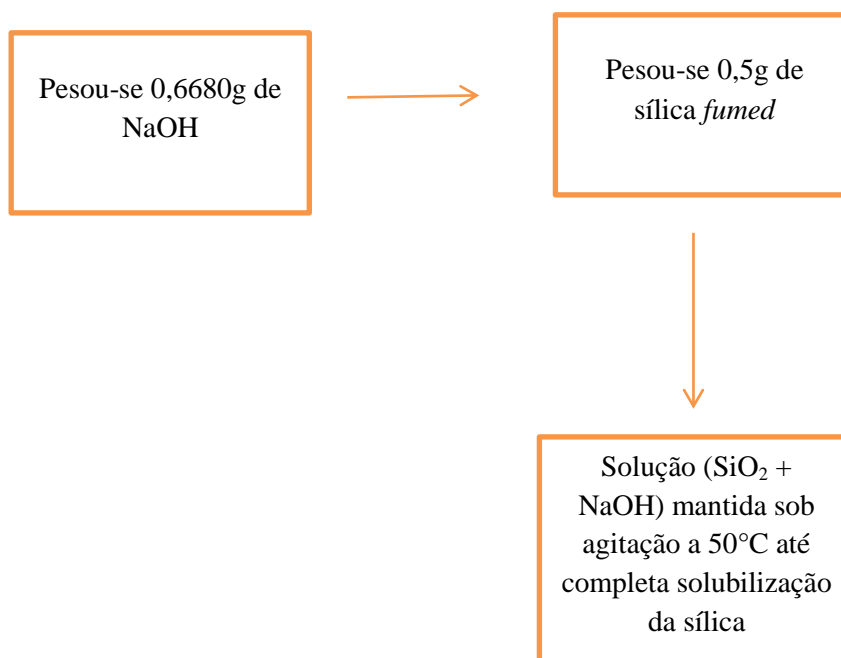


Figura 13: Síntese da sílica

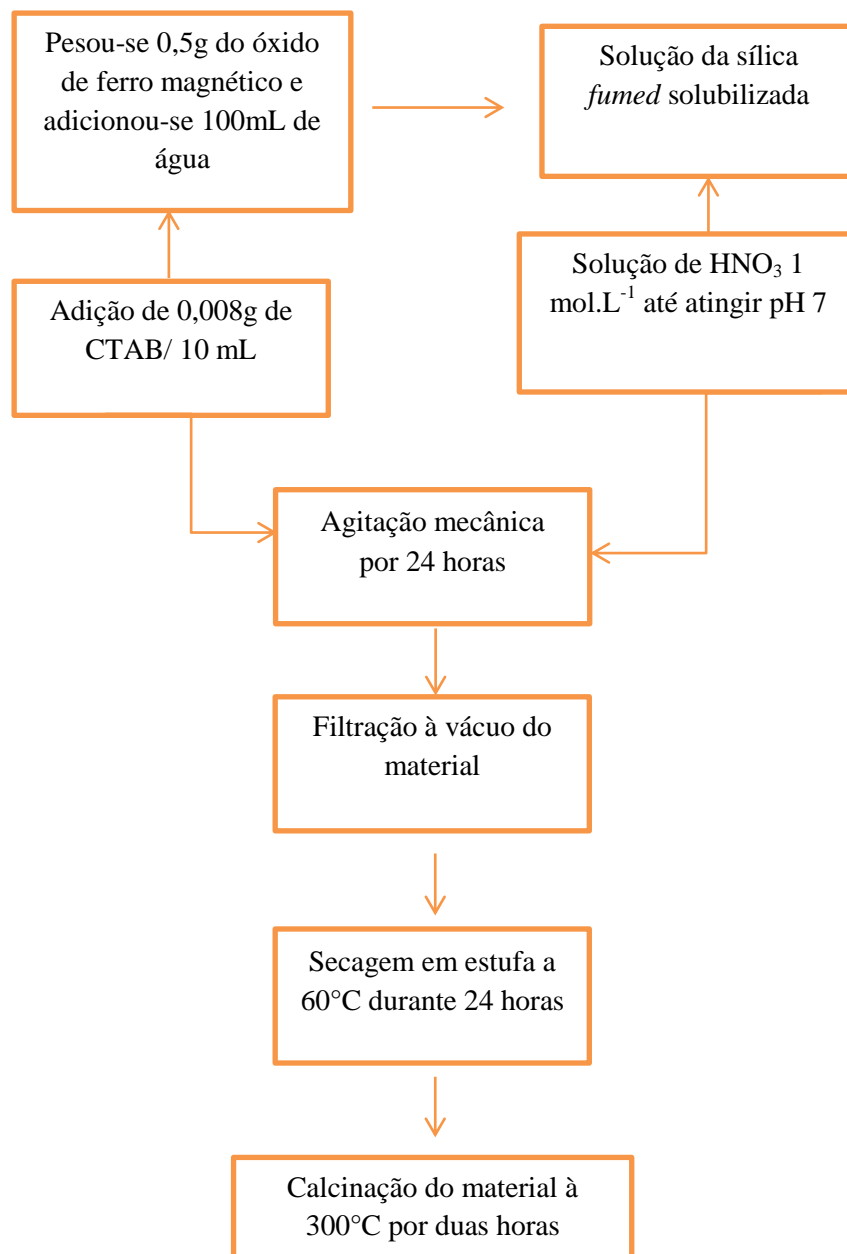


Figura 14: Revestimento do óxido de ferro magnético pela sílica *fumed*

3.2 Preparo da solução contendo 1% de Au

O preparo dessa solução foi adaptado às condições já otimizadas por (NUNES, 2011). Para tal, mediu-se a massa de 0,03683 g de ácido tetracloroáurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) solubilizados em 736,6 mL de água (H_2O). A essa solução foi adicionado 2,2 mL de uma solução de álcool polivinílico (PVA) 1%, deixando agitar por 3 min e em seguida adicionou-se 4,6 mL de borohidreto de sódio (NaBH_4) que irá funcionar como agente redutor do ouro (Au^{3+} para Au^0). Assim, a solução inicialmente amarela ao adicionar o borohidreto de sódio (NaBH_4) deve ficar vermelho-violácea indicando que houve a redução.

3.2.1 Adição das nanopartículas de ouro ao núcleo de magnetita revestido com sílica *fumed*

Após o preparo da solução contendo 1% de Au, o material já calcinado foi adicionado e essa mistura foi deixada em agitação mecânica durante 24 h e após esse período o material foi filtrado a vácuo e colocado em estufa a 60°C por 15 h.

3.3 Teste da atividade catalítica

Para esse teste foram gastos 10 mg do material, 9,9 mL de uma solução de azul de metileno $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 0,1 ml de peróxido de hidrogênio e algumas gotas de hidróxido de sódio (NaOH) $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ até acertar o pH para 11 uma vez que os materiais sintetizados possuem ouro (Au) e este só apresentam atividade em pH alcalino.

Neste teste o fator que variou foi tempo. Para tal foram feitos seguintes pontos: 0, 15, 30,45, 60, 90 e 120 minutos. Após cada intervalo de tempo foram feitas leituras no espectrofotômetro (Shimadzu – UV – 1601) de análise no

ultravioleta (UV) com varredura de comprimento de onda de 400 – 800 nm com comprimento de interesse de 665 nm que é característico do azul de metileno, molécula modelo. Foram feitos testes de adsorção e descoloração e ao final desses foi calculado a atividade dos materiais MagSili (50 – 50) calcinado, MagSili (50 – 50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material em suspensão) e MagSili (50 – 50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material decantado).

Os materiais por serem magnéticos foram separados da solução com auxílio de um ímã, quando necessário centrifugado e de acordo com a leitura algumas diluições das soluções foram feitas.

3.4 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio (H_2O_2)

O teste de decomposição foi realizado para verificar a eficiência do catalisador e o valor consumido de O_2 foi observado pelo deslocamento da coluna em um sistema de equalização de pressão. Para isso, foram utilizados 5 mL de água destilada (H_2O), 2 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), 30mg da amostra e gotas de hidróxido de sódio até atingir pH alto (pH = 11). Foram adicionados na seguinte ordem: amostra, água e peróxido de hidrogênio, os quais foram colocados em um balão volumétrico de 10 mL, sob agitação magnética constante, conectados a um sistema de medição de evolução de gás com equalizador de pressão, observando assim o volume de O_2 desprendido, de acordo com a Figura15 (LELO, 2015).

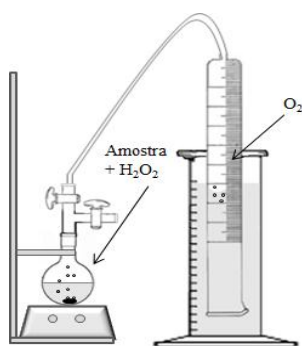


Figura 15: Sistema de equalização de pressão - utilizado no estudo da atividade dos catalisadores na decomposição de H_2O_2 (LELO, 2015)

3.5 Caracterizações

3.5.1 Análise por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR/ATR)

As análises foram feitas num Espectrofotômetro na região do Infravermelho Varian 660IR acoplado a um ATR marca PIKE. As análises dos materiais óxido de ferro magnético puro; sílica fumed pura; MagSili (50-50) não calcinado; MagSili (50-50) calcinado; MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material em suspensão) e MagSili (50-50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material decantado) foram feitas à temperatura ambiente, com 16 varreduras, uma resolução de 4 cm^{-1} e faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.5.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises foram feitas num Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) LEO EVO 40 XVP com sistemas de microanálise de raios X da Bruker e as amostras analisadas foram: óxido de ferro magnético puro; sílica fumed pura; MagSili (50-50) não calcinado; MagSili (50-50) calcinado; MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material em suspensão) e MagSili (50-50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material decantado).

Para o preparo das amostras analisadas no MEV foram utilizados *stubs*, os quais foram recobertos com papel alumínio, colocado um pedaço de fita de carbono de modo a cobrir todo *stub*, em seguida com auxílio de uma pinça foi retirado à proteção da fita e adicionou-se a amostra com suaves batidas do *stub* sobre a mesma e depois retirou-se o excesso.

3.5.3 Análise por fluorescência de raio-X

As análises por fluorescência de raio-X foram realizadas utilizando o detector de fluorescência de raio X TXRF o S2 Picofox da Bruker. Foram analisadas as seguintes amostras: MagSili (50-50) não calcinado; MagSili (50-50) calcinado; MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material em

suspensão) e MagSili (50-50) calcinado com ouro 2ª filtração (material decantado).

As amostras foram preparadas conforme o método descrito por Pierangeli et al. (2015), onde mediu-se a massa de 50 mg de cada amostra em tubos falcon de 15 mL. Aos tubos falcon foram adicionados 2,5 mL da solução Triton 5% v/v em água ultrapura e 0,5 mL do padrão de gálio (Ga) 1000 mgL⁻¹ resultando assim em uma concentração final de gálio de 166,67 mgL⁻¹; esses tubos foram agitados em um agitador de tubos do tipo vortex onde foi obtida uma suspensão homogênea.

Após a agitação, de cada tubo retirou-se uma alíquota de 10 µL da suspensão que foi pipetada no centro de um porta amostra de plástico. As amostras foram analisadas em duplicatas durante 300 s.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese do óxido de ferro magnético

A síntese realizada pelo método descrito por Zhang, Hang e Tang (2013) teve como resultado um material de coloração preta e magnético. Partindo de 20g do sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) obteve-se 5,14 g do óxido de ferro magnético tendo um rendimento de aproximadamente 30%. Como o intuito do trabalho era apenas obter um óxido de ferro que fosse magnético a fim de que o catalisador, nanopartículas de ouro, pudesse ser recuperado, o material obtido foi bastante satisfatório.

Com intuito de comprovar o sucesso da síntese foram feitas análises por espectroscopia na região do infravermelho comparando os espectros da magnetita feita com a síntese clássica e o óxido de ferro magnético obtido pelo método de (ZHANG, HANG E TANG, 2013), conforme pode ser observado nas Figuras 16.

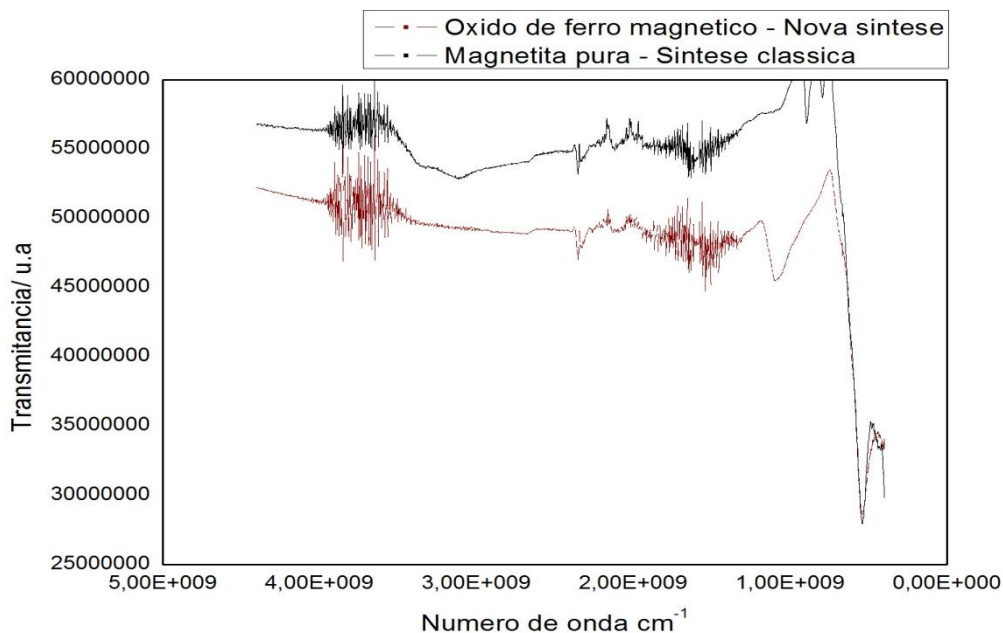


Figura 16: Espectros de FTIR/ ATR do óxido de ferro magnético e magnetita pura (síntese clássica)

Ao observar os espectros de infravermelho de ambas as sínteses, pode-se perceber que são semelhantes com bandas características como as da região de 1100 cm^{-1} que representam a banda de C-O-C. E também, as bandas da região de 467 e 790 cm^{-1} , no óxido de ferro magnético, que correspondem aos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura da magnetita bem como a deformação das ligações Fe-O. Tais bandas de absorção também podem ser encontradas na região entre 600 e 550 característica da estrutura de espinélio inverso (XU et al., 2009; BARRERA et al., 2009; BAGARIA et al., 2006; ASLAM et al., 2005; SOUZA NETO e ARAÚJO, 2011).

4.2 Recobrimento da magnetita com sílica *fumed*

Após o recobrimento do óxido de ferro com sílica *fumed* pode-se perceber através dos espectros obtidos na região do infravermelho a semelhança entre os espectros da sílica pura e os dos materiais conforme as Figura 17 a 20, sílica *fumed* pura e materiais MagSili (50-50) calcinado, MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material em suspensão) e MagSili (50-50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material decantado) respectivamente.

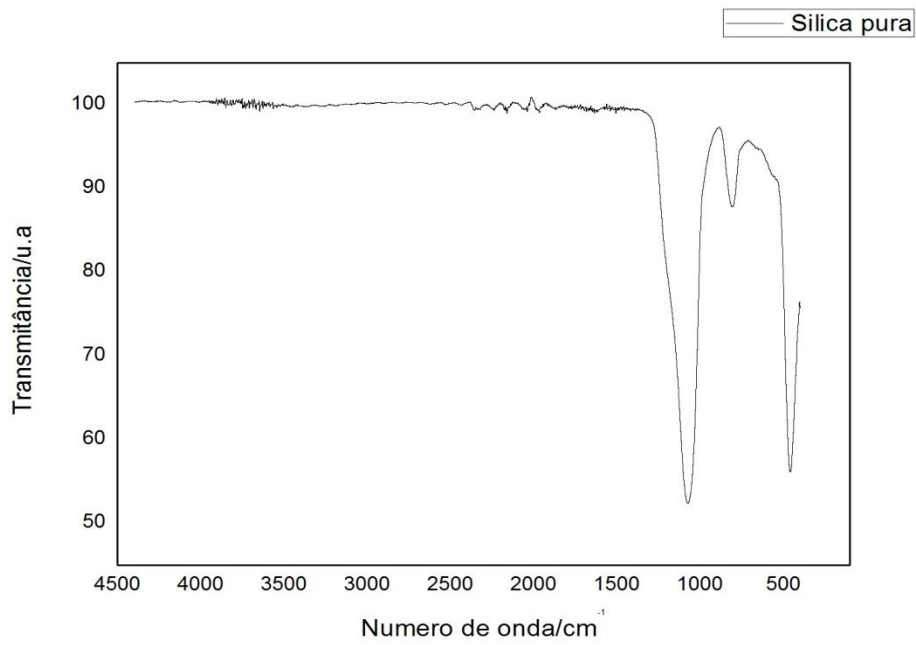


Figura17: Espectro da sílica *fumed* pura

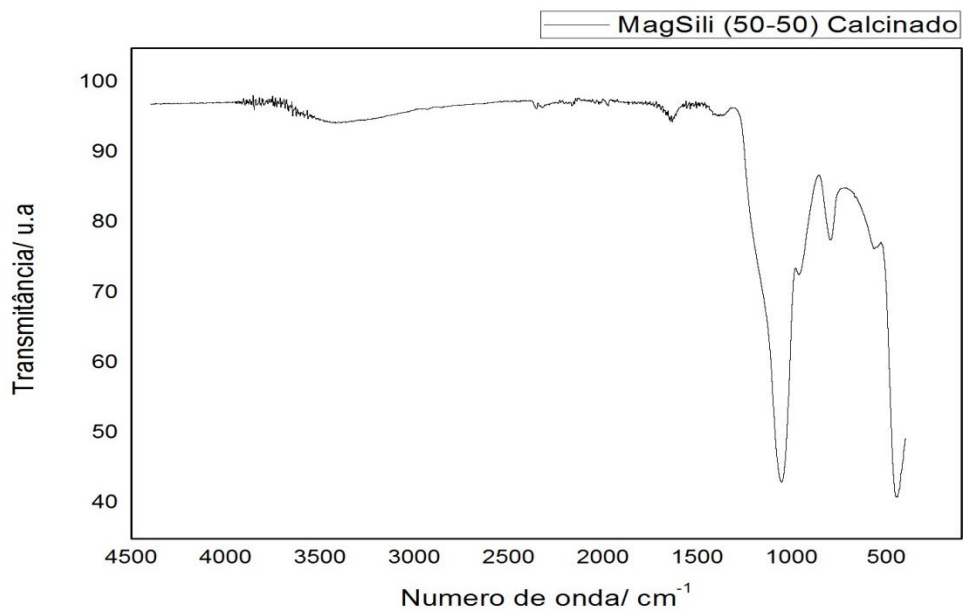


Figura 18: Espectro na região do infravermelho do material MagSili (50-50) calcinado

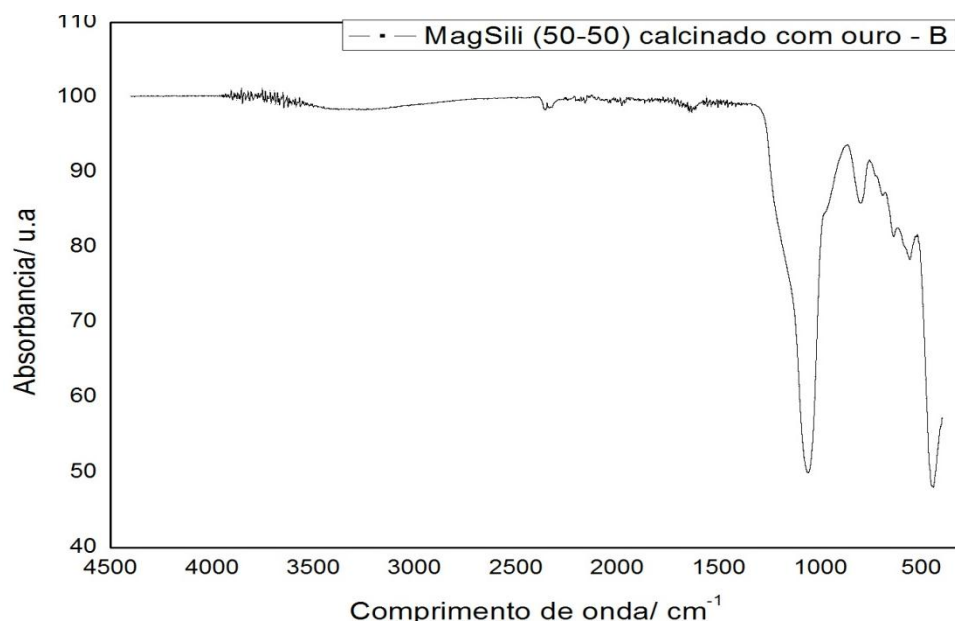


Figura 19: Espectro na região do infravermelho do material MagSili (50-50) calcinado com ouro - A

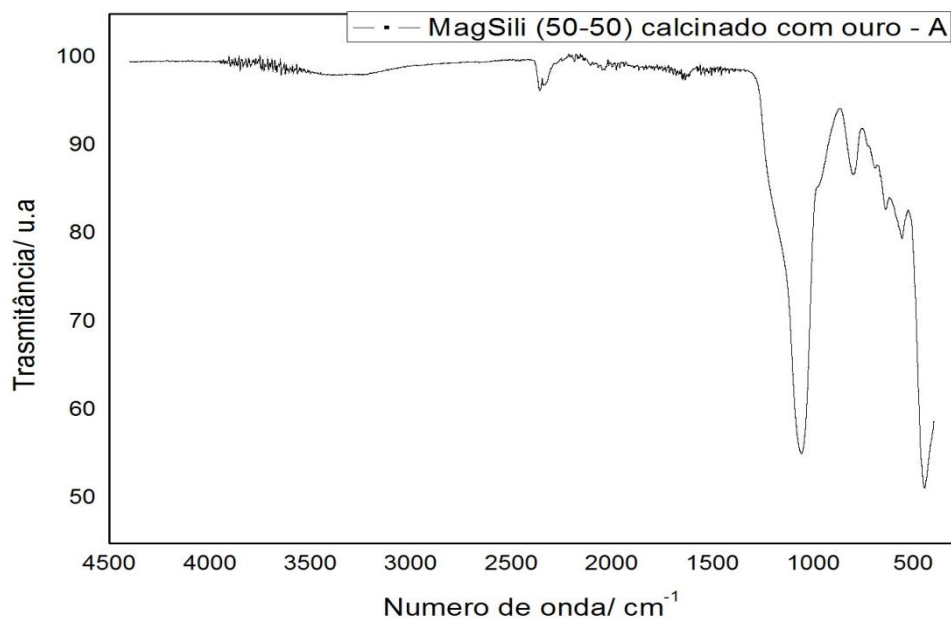


Figura 20: Espectro na região do infravermelho do material MagSili (50-50) calcinado com ouro - B

Pelos espectros na região do infravermelho é possível perceber os picos característicos da sílica que consistem na faixa entre 1200 e 1100 cm^{-1} referente aos estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos (Si – O – Si); um pico na região de 900 e 920 cm^{-1} que representam o estiramento do grupo silanol (Si – OH) e também podem indicar o estiramento simétrico dos grupos siloxanos (Si – O – Si) e um pico na região de 480 cm^{-1} que estão relacionados com a vibração (α (Si – O – Si)).

A semelhança entre espectros de IV é um indício de que a síntese utilizada para fazer material apresentou resultados promissores. Apesar das semelhanças no espectro da sílica e dos materiais MagSili (50-50) calcinado; material MagSili (50-50) calcinado com ouro – A e MagSili (50-50) calcinado com ouro – B, há alguns sinais que apareceram apenas no do material, como por exemplo, um pico entre 3000 e 3700 cm^{-1} que indicam estiramento do radical O-H dos grupos silanois (Si – O – Si) e, também, à água remanescente adsorvida.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

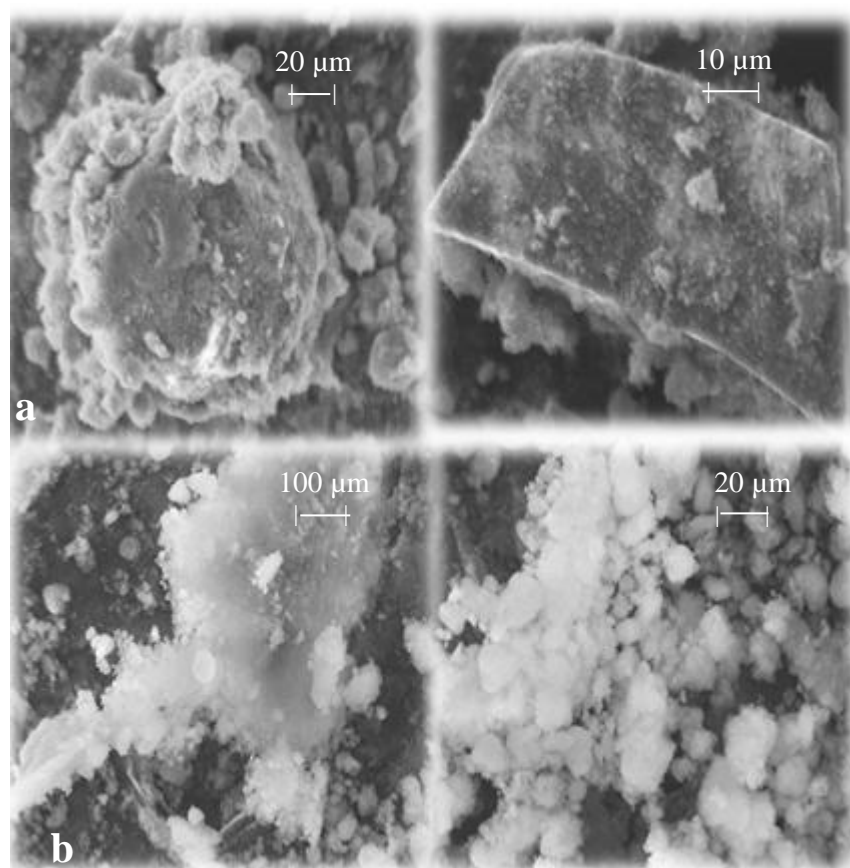
As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas seguintes amostras: óxido de ferro puro, sílica *fumed* pura, magsli (50-50) não calcinado, magsli (50-50) calcinado, magsli (50-50) calcinado com ouro 1^a filtração (material em suspensão) e magsli (50-50) calcinado com ouro 2^a filtração (material decantado).

Segundo Souza (2011), as técnicas relacionadas à microscopia eletrônica são muito úteis quando se quer caracterizar tanto a morfologia quanto a estrutura dos poros de materiais sólidos. A Figura 20 representa as micrografias do óxido de ferro magnético puro, sílica *fumed* pura, magsili (50-50) calcinado e magsili (50-50) calcinado com ouro - 1^a filtração (material em suspensão) e magsili (50-50) calcinado com ouro 2^a filtração (material decantado).

As micrografias do óxido de ferro magnético puro Figura 21(a) foram feitas utilizando elétrons primários e demonstram que o óxido, supostamente a

magnetita, ser um material cuja superfície é lisa, com partículas aglomeradas na forma esférica de tamanho irregular.

Agora, ao observar as micrografias referente a sílica *fumed* pura Figura 21 (b), nota-se que se trata de um material amorfo, bastante aglomerado, cujas partículas são de tamanho e forma irregulares. Além disso, pode-se perceber que a sílica é um material de aspecto esponjoso.



As micrografias referentes à Figura 21 (c) e 21 (d) sugerem que o óxido de ferro magnético tenha sido revestido com a sílica *fumed*, deixando sua superfície mais porosa o que é muito favorável para um catalisador. Assim, dessa forma, observou-se indícios relacionados à formação de um núcleo core shell que foi

utilizado para suportar o catalisador, as nanopartículas de ouro (Au). Embora as micrografias da Figura 21 (d) estejam mais escuras que as demais, o brilho mais intensificado sugere que as nanopartículas de ouro (Au) estejam suportadas na sílica *fumed*.

Materiais como a magnetita revestidos com sílica despertam bastante interesse uma vez que a sílica previne interações dipolares entre as partículas o que irá proporcionar uma dispersão mais uniforme o que para a área de catálise é uma característica muito interessante (SOUZA, 2013).

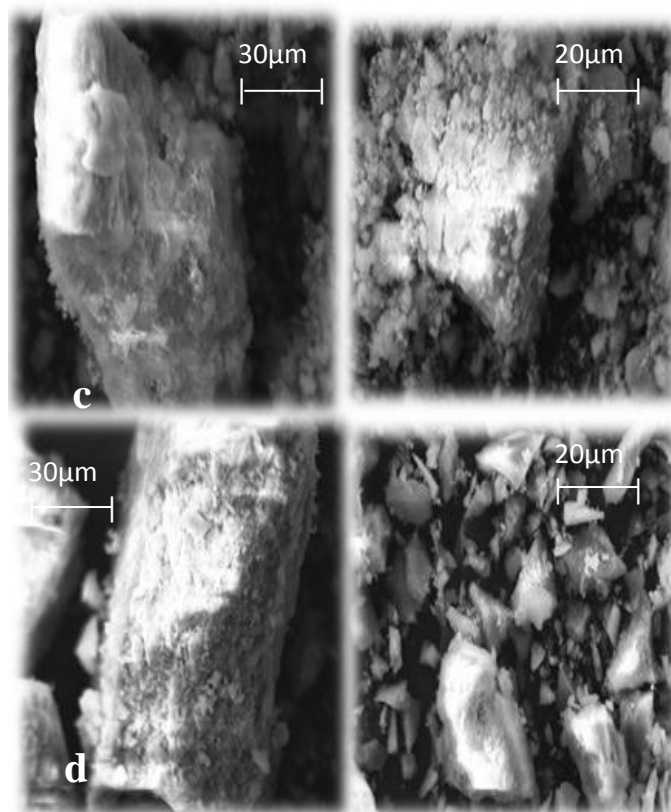


Figura 21: Micrografias a) óxido de ferro magnético puro b) sílica *fumed* pua c) MagSili (50-50) calcinado d) MagSili (50-50) calcinado com ouro.

4.4 Fluorescência de raio – X (TXRF)

Para as medidas de fluorescência de raios – X as análises foram realizadas pela técnica TXRF. As seguintes amostras foram caracterizadas: MagSili (50-50) não calcinado; MagSili (50-50) calcinado; MagSili (50-50) calcinado com diferentes proporções de ouro (Au).

As Figuras de 22 a 25 demonstram, de forma qualitativa, os principais elementos de interesse presentes nos materiais. No entanto, para os materiais que contém ouro, as Figuras 24 e 25, pode-se estimar um teor para tal.

Os espectros de fluorescência das Figuras 22 e 23 demonstram que os principais elementos de interesse, ferro (Fe) e silício (Si), estão presentes nos materiais, o que é um fator positivo, uma vez que sugere a eficiência da síntese.

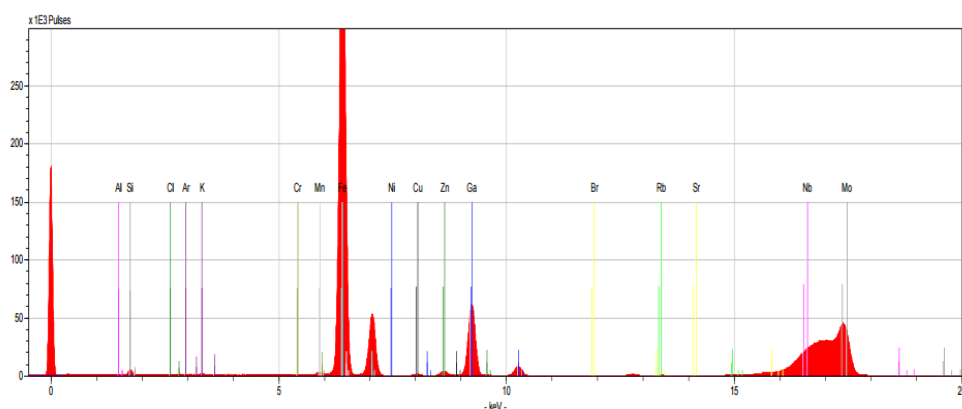


Figura 22: Espectro de fluorescência por TXRF para o material MagSili (50-50) não calcinado.

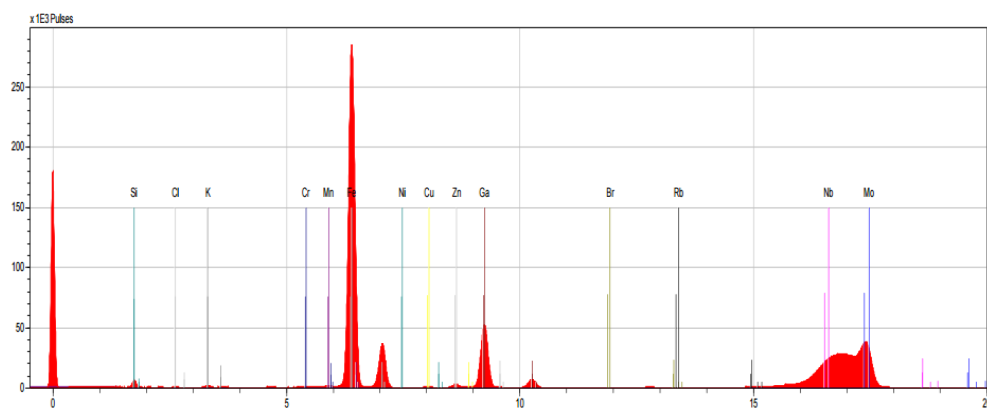


Figura 23: Espectro de fluorescência por TXRF para o material MagSili (50-50) calcinado.

Os espectros de fluorescência das Figuras 24 e 25 demonstram que os principais elementos de interesse esperados para as amostras, ferro (Fe), silício (Si) e ouro (Au) estão presentes nos materiais, o que é um fator positivo, uma vez que sugere novamente a eficiência da síntese. Embora o pico do ouro não esteja visível, uma vez que o mesmo foi suprimido pelo gálio (Ga) devido à proximidade da faixa onde esses elementos fluorescem.

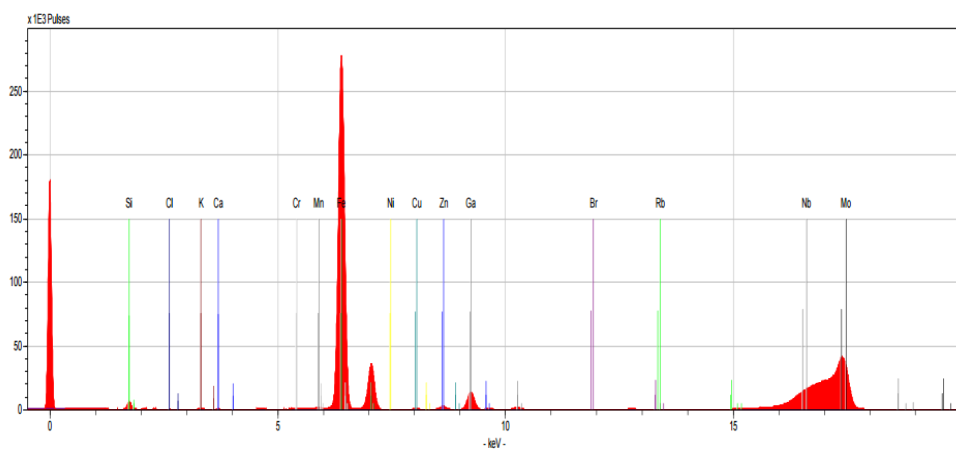


Figura 24: Espectro de fluorescência por TXRF para o material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material suspenso)

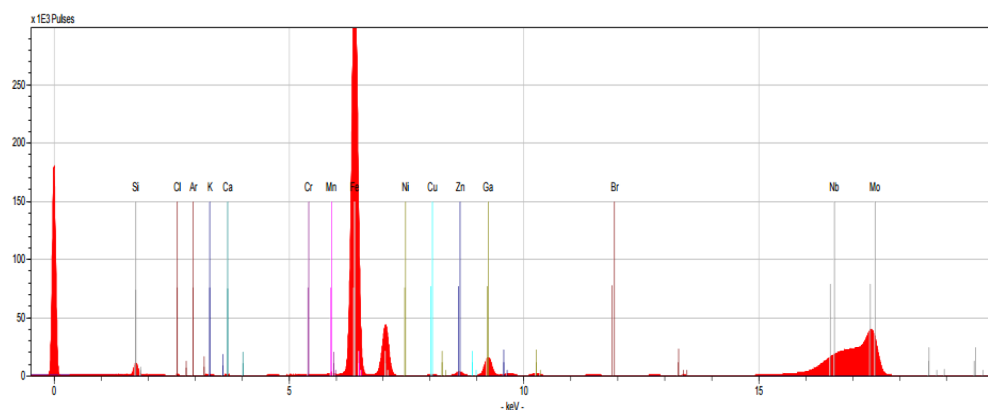


Figura 25: Espectro de fluorescência por TXRF para o material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material suspenso)

Os teores estimados dos principais elementos determinados pelo PICOFOX para as amostras MagSili (50-50) não calcinado; MagSili (50-50) calcinado; MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material suspenso) e MagSili (50-50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material decantado) , estão descritos na Tabela 3. Os resultados demonstram que os elementos de interesse ferro (Fe), silício (Si) e ouro (Au) de fato estão presentes nos materiais.

Tabela 3: Elementos de interesse determinados por fluorescência de raio-X TXRF (PICOFOX)

Amostra	Teor de Ferro (Fe)	Teor de Silício (Si)	Teor de Ouro (Au)
MagSili (50-50) não calcinado	9,93	30,13	Não detectado
MagSili (50-50) calcinado	9,86	38,10	Não detectado
MagSili (50-50) calcinado com ouro – A	8,98	31,58	0,306
MagSili (50-50) calcinado com ouro – B	8,89	29,95	0,0537

Tais teores comprovam mais uma vez a eficiência da síntese e que os elementos esperados realmente se encontram nos materiais.

4.5 Teste de atividade catalítica

Os testes de atividade catalítica foram realizados utilizando os materiais MagSii (50-50) calcinado e os materiais MagSili (50-50) calcinado com ouro - 1ª filtração (material suspenso) e MagSii (50-50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material calcinado). As curvas foram feitas a partir leituras

espectrofotômetro de UV visível nos tempos de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. Neste teste foram avaliadas a capacidade de adsorção dado pela isoterma e de descoloração do azul de metileno, molécula modelo, pelos materiais.

Os resultados demonstrados na Figura 26, sugerem que tanto o tempo como o meio influenciam tanto na adsorção quanto na descoloração em relação ao azul de metileno na presença do material, nesse caso, o MagSii (50-50) calcinado.

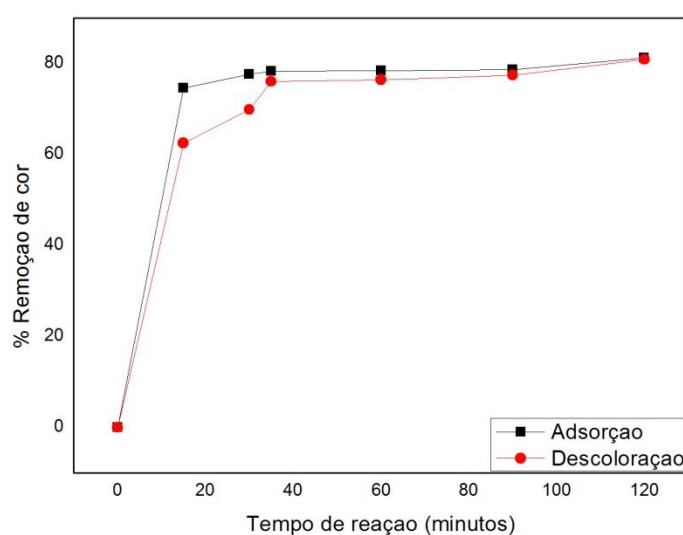


Figura 26: Curvas referentes a adsorção e descoloração do material MagSili (50-50) calcinado

Assim, para o material MagSili (50-50) calcinado pode-se perceber que a adsorção foi maior do que descoloração do azul de metileno indicando que o peróxido de hidrogênio influencia de forma negativa no processo, uma vez que torna o processo de remoção da cor do azul de metileno (molécula modelo) mais lento, portanto não é necessário usa-lo a adição da base já é o suficiente.

A Figura 27 demonstra os resultados para o material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material suspenso), que apresenta um comportamento bastante diferente do material MagSili (50-50) calcinado, em que a adsorção foi menor do que descoloração do azul de metileno, indicando

assim que o material possui atividade, o que é muito promissor para um catalisador. A influência do meio reacional deve-se ao fato de que a adição de base ($\text{NaOH } 0,5\text{mol.L}^{-1}$) para a adsorção, no intuito de manter as mesmas condições tanto para o material sem quanto o com ouro, base ($\text{NaOH } 0,5\text{mol.L}^{-1}$) mais peróxido de hidrogênio (H_2O_2) para a descoloração ajudam a acelerar o processo, principalmente no que diz respeito a base quando reage com as nanopartículas de ouro uma vez que tais partículas apresentam atividade quando em pH alcalino.

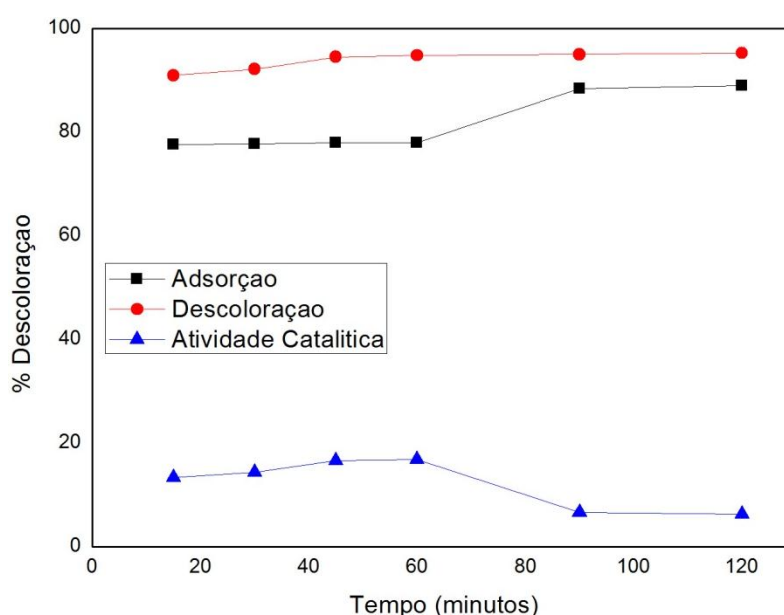


Figura 27: Curvas referentes à adsorção, descoloração e atividade catalítica do material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material suspenso).

A Figura 28 se refere ao material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material decantado) e a partir dos resultados pode perceber que o material apresenta uma descoloração maior que adsorção para a molécula padrão do azul de metileno. Pode-se dizer que o material apresenta atividade catalítica, porém é menor quando comparada com o material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ª filtração (material suspenso). Isso pode ser justificado devido as diferentes proporções de ouro presente em cada material.

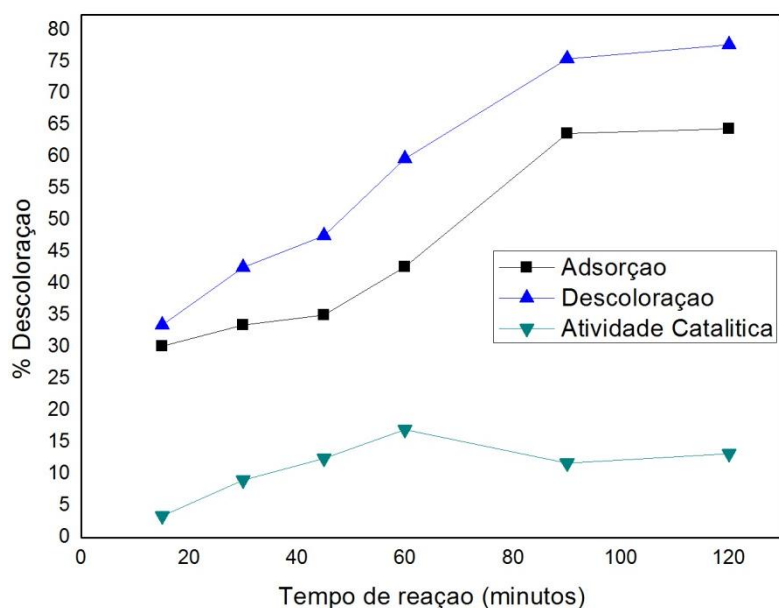
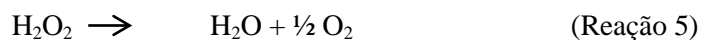


Figura 28: Curvas referentes a adsorção, descoloração e atividade catalítica do material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material decantado)

4.6 Teste de decomposição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂)

O teste de decomposição do peróxido de hidrogênio é realizado no intuito de também avaliar a atividade catalítica do material. O volume de oxigênio (O₂) deslocado mede de forma indireta a capacidade de decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂), como pode ser observado na reação 5.



Neste sentido, o volume de O₂ deslocado a partir da decomposição permite avaliar a capacidade de um catalisador no que diz respeito à geração de radicais intermediários, HO• e sua capacidade na oxidação de compostos orgânicos.

A Figura 29 demonstra os resultados da decomposição do peróxido de hidrogênio pelo material MagSili (50-50) calcinado e pode-se observar que houve um pequeno descolamento de 3,9 mL o que é um indicio de que o material apresenta uma baixa atividade na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). No entanto, o lixiviado, obtido através da centrifugação e filtração por membrana porosa de $25\mu m$ do material após o teste de evolução de O_2 , deslocou 2,3 mL, o que indica que o material é ainda menos ativo.

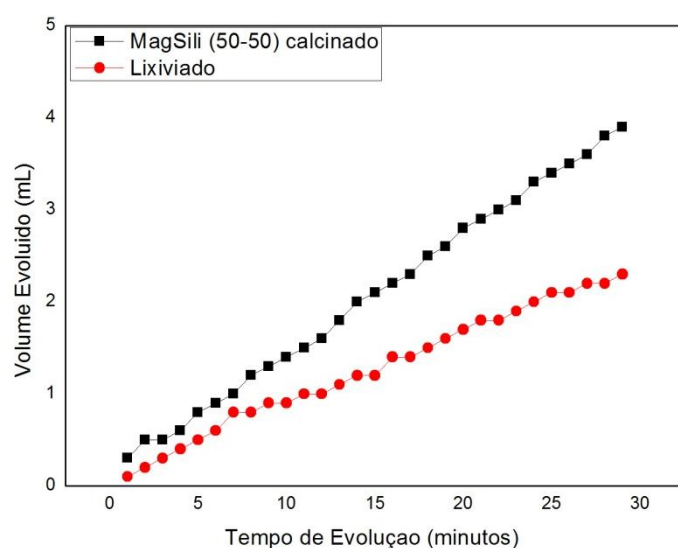


Figura 29: Teste de evolução de O_2 para o material MagSili (50-50) calcinado

O gráfico representado na Figura 30 demonstra a decomposição do peróxido de hidrogênio pelo material MagSili (50-50) calcinado com ouro 1ª filtração (material suspenso) e pode-se observar que houve um descolamento bem maior que o material MagSili (50-50) calcinado, cerca de 8,7mL o que é um indicio de que o material apresenta uma atividade catalítica mais elevada, considerando um indicativo para a catálise.

O lixiviado deslocou bem menos, 2,7mL, do que o material o que é um fator muito positivo, pois indica que o material não está indo para a fase líquida, ou seja, de catálise heterogênea para a homogênea, ou ainda que nanopartículas

ativas do material estivessem indo para outra fase e promovendo assim a decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

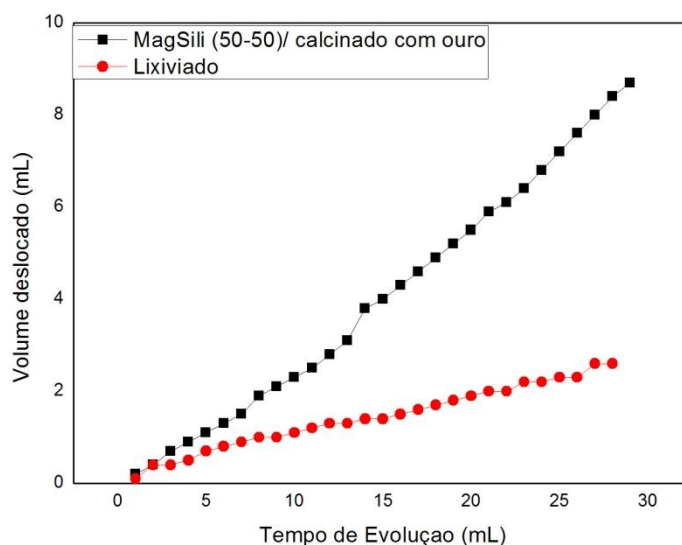


Figura 30: Teste de evolução de O₂ para o material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 1ªfiltração (material suspenso)

O material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 2ªfiltração (material decantado) cujos resultados da decomposição do peróxido de hidrogênio estão representados na Figura 33, apresentou um comportamento diferente dos demais materiais, uma vez que o lixiviado, de aspecto incolor, promoveu uma decomposição maior do que o próprio material 5,5 mL em contrapartida 2,7mL do material. Esse fato indica que o material apresenta baixa decomposição e que suspostamente nanopartículas ativas estão indo para a fase líquida promovendo assim a decomposição do peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

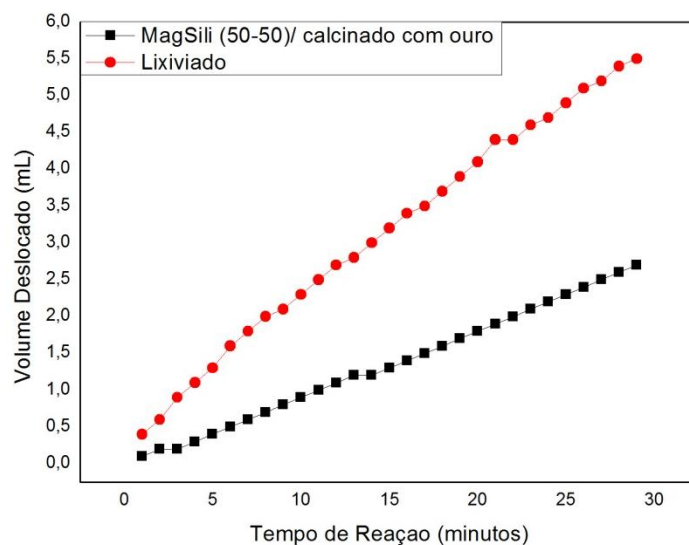


Figura 31: Teste de evolução de O_2 para o material MagSili (50-50) calcinado com ouro – 2ª filtração (material decantado)

No intuito de avaliar se há material particulado na fase líquida, foi feita uma análise de UV vis do lixiviado, com varredura de comprimento de onda de 320 a 800nm, conforme Figura 32.

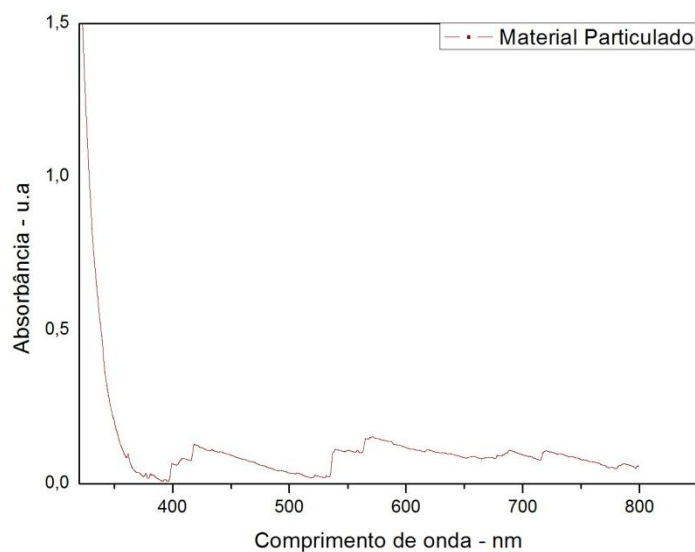


Figura 32: Espectro de varredura do material particulado

O espectro obtido na Figura 32 através de leitura feita em cubeta de quartzo em um espectrofotômetro (Shimadzu – UV – 1601) comprova que de fato pode haver material particulado na solução devido à presença de bandas acima da região de 400nm. E esse material pode ser o responsável pelo aumento na decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

5.0 CONCLUSÃO

Em suma, com o presente trabalho pode-se concluir que o óxido de ferro magnético sintetizado pelo método de decomposição térmica foi revestido pela sílica *fumed* formando um núcleo do tipo core shell para que nanopartículas de ouro fossem suportadas.

A sílica *fumed* escolhida como revestimento em substituição ao TEOS (tetraetilortosilicato), se mostrou bastante eficiente tanto como revestimento quanto suporte para as nanopartículas.

Em relação aos materiais sintetizados MagSili (50-50) calcinado, MagSili (50-50) calcinado com ouro 1ª filtração e MagSili (50-50) calcinado com ouro 2ª filtração, pode-se concluir a partir das caracterizações que a síntese foi satisfatória, e com os testes catalíticos e de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) que apresentam capacidade de adsorção, descoloração, atividade catalítica. No entanto, dos três materiais o MagSili (50-50) calcinado com ouro 1ª filtração (de menor granulometria) se mostrou o mais eficiente.

Nesse sentido, sugere-se que para trabalhos futuros que esse material possa ser aplicado para na remoção de compostos orgânicos como a quinolina e tiofenos, tendo em vista que estes produtos comumente presentes em derivados de petróleo e biomassa apresentam potencial de aplicação em processos industriais.

Assim, se faz necessário destacar a importância tanto ambiental quanto tecnológica desses compostos orgânicos. Quando se refere à importância ambiental, a mesma está relacionada com a produção de petróleo e dispersão dos poluentes atmosféricos além de estar associada ao seu potencial carcinogênico. No que diz respeito à tecnologia, esses compostos podem provocar o envenenamento do catalisador quando presentes em grandes quantidades bem como formar compostos secundários indesejados.

6.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, M. P. S. et al. Preparation and sizemodulation of silica-coated maghemite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 500, p. 149-152, 2010.
2. ARANTES, F. R. **Estudo do comportamento magnético de nanopartículas de magnetita e nanofios de níquel diluídos em cristais líquidos liotrópicos**. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências. São Paulo, 2010.
3. ASLAM, M. et al. Silica encapsulation and magnetic properties of FePt nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 290, p. 444–449, 2005.
4. BARGARIA, H. G. et al. Understanding Mercapto Ligand Exchange on the Surface of FePt Nanoparticles. **Langmuir**, v. 22, p. 7732-7737, 2006.
5. BARRERA, C. et al. Surface modification of magnetite nanoparticles for biomedical applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p.1397–1399, 2009.
6. BRITTO, J. M. et al. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon. **Catalysis Today** v. 133–135, p. 582–587, 2008.
7. BOITA, J. et al. Observing Pt nanoparticle formation at the atomic level during polyol synthesis. **Physical Chemistry Chemical Physics**. v. 16, p. 17640-17647, 2014.

8. Bond G.C., “Gold: a relatively new catalyst”, **Catalysis Today**, v. 72, p. 5–9, 2002.
9. Bond G. C. e Thompson D. T. “Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide”, **Gold Bulletin** vl. 33, p. 41-51, 2000.
10. CALHEIRO, T. P. **Catálise com nano-ouro: síntese na química fina.** Seminários em química apresentado a Universidade Federal de Santa Maria - Centro de Ciências Naturais e exatas como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química para obtenção do Título de Mestre em Química. Santa Maria, 2013.
11. CARVALHO, L. S. et al. Effect Of The Solvent Used During Preparation On The Properties Of Pt/Al₂O₃ And Pt-Sn/Al₂O₃. Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 5557-5563, 2001.
12. CARVALHO, L. S. Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt–Re–Sn/-Al₂O₃–Cl. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 91–103, 2004.
13. CARVALHO, L. S. Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/-Al₂O₃-Cl. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, p. 105–116, 2004.
14. CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** Obra publicada com a colaboração da Universidade de São Paulo. Editora Moderna: Editora da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1981.

15. COEY, J.M.D. Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: The contribution of Moessbauer spectroscopy. **Atomic Energy Review**, 18(1), 73-124, 1980.
16. CORMA, A. GARCIA, H. Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions. **Chemical Society Reviews**, England, v. 37, p. 2096, 2008.
17. CORNELL, R. W., SCHUWERTMANN, U. The Iron Oxides. Weinheim: VCH, 1996,
18. CORNELL, R. W., SCHUWERTMANN, U. The Iron Oxides. Weinheim: VCH, 2003.
19. CORTI C.W.; HOLLIDAY R. J.; THOMPSON D.T. Commercial aspects of gold catalysis. **Applied Catalysis A: General**, vol. 291, pp. 253-261, 2005.
20. CSAPÓ, E. et al. Synthesis and characterization of Ag/Au alloy and core(Ag)-shell(Au) nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 415, p. 281–287, 2012.
21. CRUZ, M. G.A. et al. Effect of the calcination temperatures of the Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for FTS Synthesis. **Catalysis Today**, p. 1–11, 2016.
22. FERREIRA, R. V. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Funcionalizadas com Núcleo Magnético de Magnetita**. Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química – Físico-Química. Belo Horizonte, 2009.

23. FRANCISQUINI, E. **Caracterização das Propriedades Morfológicas, Estruturais e Magnéticas de Nanopartículas Fe₃O₄ e Fe₂CoO₄ em Matriz orgânica.** Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em nanociências e materiais avançados. Santo André, 2013.
24. FUENTES, E. M. et al. The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGS in one step. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 2, p. 815–828, 2014.
25. GAWANDE, M. B. et al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 21, p. 7540–7590, 2015.
26. GHOWS, N.; ENTEZARI, M.H. “Sono-synthesis of core-shell nanocrystal (CdS/TiO₂) without surfactant”. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 1070, 2012.
27. GOMES, C.R. et al. **Proveniência de materiais nos sistemas a partir das suas propriedades magnéticas: potencialidades e alguns casos de estudo.** Disponível em <https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/32066/1/7%20-%20RomualdoGomes.pdf>> acessado em 02 de fevereiro de 2017 às 17:40.
28. GUIMARÃES, A.P. Propriedades magnéticas de sistemas granulares. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, 382-386, 2000.
29. GUIMARÃES, I. R. et al. Modified goethites as catalyst for oxidation of quinoline: Evidence of heterogeneous Fenton process. **Applied Catalysis A: General**, v. 347, p. 89–93, 2008.

30. GUO, X. et al. Ferrous Centers Confined on Core–Shell Nanostructures for LowTemperature CO Oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v.134, p.12350-12353 2012.
31. GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, p. 3995–4021, 2005.
32. HARRIS, L. A. **Polymer Stabilized Magnetite Nanoparticles and Poly(propylene oxide) Modified Styrene-Dimethacrylate Networks.** Dissertation Submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry. Blacksburg, Virginia, 2002.
33. HARUTA, M. et al. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon-monoxide”, **Journal of Catalysis**, vol. 115, p. 301-309, 1989.
34. HEWER, T. R. L. **Preparação, modificação, caracterização e aplicação de catalisadores visando a degradação de compostos orgânicos poluentes por processos oxidativos avançados.** Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Química Inorgânica). São Paulo, 2010.
35. HUA, M. et al. Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: A review. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 211-212, p. 317-331, 2012.

36. HUTCHINGS, G. J. Catalysis by gold. **Catalysis Today**, v.100, p.55–61, 2005.
37. ITO, N. M. **Estudo das propriedades físico-químicas de nanoestruturas de óxido de ferro para aplicações fotocatalíticas.** Dissertação apresentada a Universidade Federal do ABC como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em nanociências e materiais avançados. Santo André, 2013.
38. JAL, P. K.; PATEL, S.; MISHRA, B. K. Chemical modification of silica surface by. **Talanta**, v. 62, p. 1005 – 1028, 2004.
39. JEONG, D. W. et al. High temperature water-gas shift without pre-reduction over spinel ferrite catalysts synthesized by glycine assisted sol-gel combustion method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 6, p. 3870–3876, 2016.
40. KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, v. 8, p. 95–101, 2006.
41. KAWA, L. **Química, Meio Ambiente e Edificações - Óxidos de Ferro e suas Aplicações.** Disponível em <<http://professoralucianekawa.blogspot.com.br/2015/11/oxidos-de-ferro-e-suas-aplicacoes-em.html>> acessado em 23 de janeiro de 2017 as 17:40.
42. KAUR, R. et al. Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review. **Journal of Separation Science**, vol. 37, p. 1805 – 1825, 2014.

43. KAWAHASHI, N.; MATIJEVIC, E. "Preparation of Hollow Spherical Particles of Yttrium Compounds". **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 143, p.103, 1991.
44. Lee S-J, Gavriilidis, A., "Supported catalysts for low-temperature CO oxidation prepared by impregnation", **Journal of Catalysis**, v. 206, p. 305-313, 2002.
45. LELO, R.V. **Preparação de óxidos de ferro magnéticos dopados com cobre e níquel, suportados em sílica e testes quanto à atividade catalítica**. Projeto de dissertação de mestrado em Agroquímica apresentado na Universidade Federal de Lavras – UFLA como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre. Lavras, 2015.
46. MARINHO, J. Z et al. Rapid preparation of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 572–576, 2014.
47. MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, Vol. 35, No. 7, 1434-1446, 2012.
48. MCPHERSON, J. S.; THOMPSON, D. T. Selectivity of gold catalysts for applications of commercial interest. **Topics in Catalysis**, United States, v. 52, p.743, 2009.
49. MEIFANG, H. et al. The effect of different divalent cations on the reduction of hexavalent chromium by zerovalent iron. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 84, p. 170–175, 2008.

50. MELO, C. N. M. **Estudo da autorredução de óxidos de ferro usando diferentes fontes carbonáceas.** Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro. Rio de Janeiro, 2014.
51. MESHKANI, F.; REZAEI, M. Ni catalysts supported on nanocrystalline magnesium oxide for syngas production by CO₂ reforming of CH₄. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 198–203, 2011.
52. MOURA, F. C. C. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Baseados em Compositos Ferro Metálico-Oxidos para Aplicações Ambientais e Tecnológicas;** Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, 2006.
53. NUNES, C. A. **Estudos quimiométricos da oxidação De glicerol usando nanopartículas de ouro suportadas em carvão ativado como catalisador.** Tese apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós- Graduação em Agroquímica para obtenção do título de Doutor. Lavras, 2011.
54. OH H-S. et al. “Selective catalytic oxidation of CO: Effect of chloride on supported Au catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 210, p. 375-386, 2002.
55. OLIVEIRA, L.C.A. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química. Nova**, v. 36, n.1, p. 123-130, 2013.
56. OLIVEIRA, S. B. et al. Evaluation of copper supported on polymeric spherical activated carbon in the ethylbenzene dehydrogenation. **Catalysis Today** v. 133–135, p. 92 – 98, 2008.

57. OLIVEIRA, R.L. **Nanocatalisadores de ouro: preparação, caracterização e desempenho catalítico.** Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Inorgânica). São Paulo, 2009.
58. PEREIRA, F. C. Características ópticas e morfológicas de nanoestruturas de ouro. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1550-1554, 2007.
59. PIERANGELI, M. A. P. et al. Elementos-Traço em Áreas de Vegetação Nativa e Agricultura Intensiva do Estado de Mato Grosso Determinados por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 39, p. 1048-1057, 2015.
60. PRATI, L.; MARTRA, G. New gold catalysts for liquid phase oxidation. **Gold Bulletin**, v. 32, p. 96, 1999.
61. PHURUANGRAT, A. et al. Synthesis of cubic CuFe₂O₄ nanoparticles by microwave-hydrothermal method and their magnetic properties. **Materials Letters**, v.167, p. 65–68, 2016.
62. RASHBA, E.; GAMOTA, D. Anticipatory standards and the commercialization of nanotechnology. **Journal of Nanoparticle Research**, v.5, p. 401–407, 2003.
63. REZENDE, C.C. **Síntese e caracterização de compósitos de nióbio e ferro: teste como catalisadores na decomposição do azul de metileno.** Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de mestre. Lavras, 2012.

64. RIBEIRO, N. F. P. **Catalisadores de ouro nano-suportados aplicados na reação de oxidação seletiva do Co.** Tese submetida ao corpo docente da coordenação dos programas de pós-graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de doutor em ciências em Engenharia Química. Rio de Janeiro, 2008.
65. SHARMA, M.; KUMAR, S.; PANDEY, O.P. “Photo-Physical and Morphological studies of organically passivated core-shell ZnS nanoparticles.” **Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v.3, p.189, 2008.
66. SCHETTINO JUNIOR, M. A. **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil Ferro.** Tese apresentada ao Programa de PósGraduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada. Vitória, 2009.
67. SHUKLA, N. et al. FTIRstudy of surfactant bonding to FePt nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 266, p. 178–184, 2003.
68. SIEBEN, J. M. et al. Synthesis and characterization of Cu core Pt-Ru shell nanoparticles for the electro-oxidation of alcohols. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 16, p. 8667–8674, 2014.
69. SILVA, M. F. **Engenharia de superfície de nanopartículas magnéticas para biomedicina: recobrimentos com macromoléculas visando estabilização e compatibilidade em meio fisiológico.** Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da

Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Química. São Carlos, 2013.

70. SILVA, T.P. et al. Development and characterization of nanocoated particles based on halloysite nanoclay”. **Cerâmica**, v.57, p.115, 2011.
71. SOLLER-ILLIA, G. J. A. A.; AZZARONI, O. Multifunctional hybrids by combining ordered mesoporous materials and macromolecular building blocksw. **Chemical Society Reviews**, 2011, 40, 1107–1150.
72. SOMORJAI, G. A.; BORODKO, Y. G. Research in nanosciences – Great opportunity for catalysis science. **Catalysis Letters**, v. 76, n. 1–2, 2001.
73. SOUSA, M.C. et al. **Aplicação do processo de galvanoplastia para obtenção de superfície seletiva**. Trabalho apresentado no I Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências –CONAPESC. Campina Grande, 2016.
74. SOUZA NETO, F. N.; ARAÚJO, O.A. **Preparação e Caracterização de Ferritas de Ferro Revestidas com Polidimetilsiloxano**. Trabalho apresentado na 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Florianópolis, 2011.
75. TASSA, C.; SHAW, Y. S.; WEISSLEDER, R. Dextran- Coated Iron Oxide Nanoparticles: A Versatile Platform for Targeted Molecular Imaging, Molecular Diagnostics, and Therapy. **Accounts of Chemical Research**, v. 44(10), p. 842-852, 2011.
76. TRISTÃO, J. C. **Materiais Nanoestruturados Magnéticos à Base de Ferro Recobertos por Carbono: Síntese, Caracterização e Aplicações**. Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto

de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito para obtenção do grau de Doutora em Ciências – Química, Belo Horizonte, 2010.

77. XU, P. et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, vol. 424, p. 1-10, 2012.
78. XU, Z. et al. Oleylamine as Both Reducing Agent and Stabilizer in a Facile Synthesis of Magnetite Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 1778–1780, 2009.
79. ZHANG, Q.; HAN, X.; TANG, B. Preparation of a magnetically recoverable biocatalyst support on monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles. **RSC Advances**, v.3, 9924, 2013.
80. ZHANG, Y. et al. High efficiency reductive degradation of a wide range of azo dyes by SiO₂-Co core-shell nanoparticles. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 504–513, 2016.