

EFEITO DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE COPRECIPITAÇÃO DE NANOPARTÍCULA MAGNÉTICAS

EFFECT OF TEMPERATURE IN THE PROCESS OF MAGNETIC NANOPARTICLE COPRECIPITATION

EFEECTO DE LA TEMPERATURA EN EL PROCESO DE COPRECIPITACIÓN DE NANOPARTÍCULA MAGNÉTICA

Victor Crepaldi Ramos ¹

Michel Augusto Massambani Michelotti ²

Edilson Moura Pinto ³

Angela Kinoshita ⁴

Resumo: Diversos métodos de sínteses e de proteção de núcleos magnéticos, funcionalização da superfície têm sido estudados, de modo a prover a ampliação de aplicações. Nesse estudo foi investigada síntese de nanopartículas de óxido de ferro (NPM) por coprecipitação, avaliando os efeitos da temperatura. As partículas foram avaliadas por diferentes técnicas a fim de aferir o raio e força magnética. Os resultados obtidos demonstram que as melhores sínteses se encontram em temperaturas entre 40-55 °C.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas. Temperatura. Coprecipitação

Abstract: Several methods of synthesis and protection in magnetic cores, surface functionalization has been studied, in order to improve of application. This work investigated the synthesis of iron oxide nanoparticles by coprecipitation, evaluating the effects of temperature. The nanoparticles were evaluated by different techniques to measure the radius and magnetic force. The results obtained showed to us the better synthesis was using temperature among 40-55 °C

Keywords: Magnetic nanoparticles. Temperature. Coprecipitation

Resumen: Diversos métodos de síntesis y de protección de núcleos magnéticos, funcionalización de la superficie han sido estudiados, para proveer la ampliación de aplicaciones. En este estudio se investigó síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (NPM) por coprecipitación, evaluando los efectos de la temperatura. Las partículas fueron evaluadas por diferentes técnicas a fin de medir el radio y la fuerza magnética. Los resultados obtenidos demuestran que las mejores síntesis se encuentran a temperaturas entre 40-55 °C

Palabras-clave: Nanopartículas magnéticas. Temperatura. coprecipitación

Envio 09/02/2019

Revisão 09/03/2019

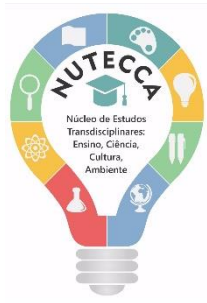
Aceite 09/03/2019

¹ Discente de Engenharia de Produção. Universidade do Sagrado Coração. victorcrepaldi@gmail.com

² Discente do Programa de Mestrado de Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade do Sagrado Coração. michel.engquim@gmail.com

³ Docente da Faculdade do Interior Paulista FAIP – edilson.m.pinto@gmail.com

⁴ Docente do Programa de Mestrado de Ciência e Tecnologia Ambiental. Universidade do Sagrado Coração. angelamitie@gmail.com



Introdução

Desde o início dos pensamentos humanos, grandes pensadores, como Aristóteles, Leucipo e Demócrito, buscam a compreensão da constituição dos corpos. Muitos fatos cientificamente analisados desdobraram-se de forma surpreendente e neste campo do conhecimento científico ocorreram avanços quando as teorias de Thomson e Rutherford provaram a existência da estrutura atômica dos materiais, com isso houve um amplo interesse por parte da comunidade científica em trabalhar com matérias em escalas reduzidas. (Campello, 2010)

Richard P. Feynman foi um dos primeiros pesquisadores que apresentou a ideia de miniaturização extrema, conceito apresentado no ano de 1959 em sua palestra *“There’s plenty of room at the bottom”*, porém foi somente neste século, que o desenvolvimento de nanopartículas tornou-se possível. (Francisque; Schoenmaker; Souza, 2014)

Estes novos materiais apresentam características físicas e químicas diferentemente das macromoléculas. Por causa destas diversificações, as nanopartículas vêm chamando a atenção dos pesquisadores para aplicações alternativas na área da tecnologia e ambiental.

Dentre os diferentes tipos nanopartículas, as magnéticas (NPMs) vêm recebendo destaque perante a comunidade científica (Faraji; Yamini; Rezaee, 2010), devido a sua ampla gama de aplicações. Isso se deve ao fato de que as NPMs podem ser manuseadas por um campo magnético externo, uma vez que sua movimentação ocorre com a presença de linhas de campo magnética. (Batlle; Labarta, 2002)

As nanopartículas magnéticas apresentam diferentes atuações, contudo cada aplicação depende diretamente da síntese, uma vez que esta influencia no tamanho e forma das partículas, aglomeração e a química superficial do material. (Mascolo; Pei; Ring, 2013)

Neste projeto foi utilizado o método de coprecipitação para a produção de NPMs. Isso se deve ao fato de ser o processo mais simples e eficiente. O solvente utilizado é a água, apresenta um baixo custo, apresenta baixas temperaturas de síntese comparadas aos outros métodos e pode ser sintetizado em larga escala.



O objetivo deste trabalho foi caracterizar raio médio e a força magnética das NPMs sintetizadas em diferentes temperaturas, variando de 25°C até 70°C.

Levantamento bibliográfico

Nanopartículas magnéticas (NPMs) possui efeitos quânticos resultantes das propriedades relacionadas entre as suas dimensões e a grande razão entre a área superficial e o seu volume. Cada NPM pode ser considerada como um monodomínio magnético e, por resultado, são observados efeitos e alterações drásticas nas suas propriedades tais como, superparamagnetismo e tunelamento quântico de magnetização (Kim et al., 2001).

Estas propriedades, fazem com que estas ofereçam um alto potencial de aplicações, tais como, processos catalíticos (Caiulo et al., 2007); fluídos magnéticos (Raj; Moskowitz; Casciari, 1995);(Lu et al., 2004); (Morrish; Haneda; Schurer, 1976); (Figueiredo et al., 2008), coloração de imagens e tintas magnéticas (Nedkov et al., 2006), refrigeração magnética (Nelson; Bennett; Wagner, 2002), recobrimento de discos rígidos e memórias magnéticas para armazenamento de informações (Chen; Liu; Sun, 2004); (Varanda; Jafelicci, 2006); (Sun, 2006), biomedicina (Tartaj; Veintemillas-Verdaguer; Serna, 2003); (Gupta; Gupta, 2005). As nanopartículas magnéticas também encontram aplicações promissoras na área ambiental, pela possibilidade de uso na descontaminação (Li; Elliott; Zhang, 2006).

Além destas aplicações, onde NPMs se encontra pura, esta pode ser funcionalizada por diferentes matérias, aumentando assim sua gama de aplicações. Alguns exemplos de materiais que podem funcionalizar a NPMs são: quitosana que permite seu uso na adsorção de íons metálicos, tais como: Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} (Kumar et al., 2017); o EDTA realiza adsorção do íon Pb^{2+} (Tanhaei et al., 2017); com titânio para degradação fotocatalítica (Salamat; Younesi; Bahramifar, 2017).

A susceptibilidade magnética é uma característica intrínseca dos materiais, podem ser consideradas as suas identidades e estão relacionadas às estruturas atômicas e moleculares. Os átomos possuem momentos de dipolo magnético em virtude do movimento orbital dos respectivos elétrons, e cada elétron possui um momento de dipolo magnético associado ao seu spin (Carneiro; Touse; Baffa, 2003); (Cano et al., 2008).



O momento magnético de um átomo depende da disposição dos elétrons no seu interior, isto implica que para que um material produza um campo magnético, tanto pode ele está magnetizado, como esta magnetização ser resultante de uma corrente de transporte de portadores de carga (Carneiro; Touse; Baffa, 2003); (Cano et al., 2008).

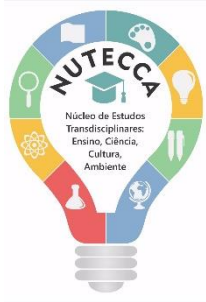
Quando um material está na presença de um campo magnético, este é modificado por causa da magnetização resultante do momento de dipolo molecular. Esta magnetização pode ser puramente devido à interação do campo aplicado com a matéria, conforme ocorre com os materiais diamagnéticos e paramagnéticos ou pode já existir mesmo na ausência do campo externo, conforme ocorre com os materiais ferromagnéticos (Carneiro; Touse; Baffa, 2003); (Cano et al., 2008).

No caso específico do Fe, por exemplo, Luborsky, (1958) observaram a invariância entre a magnetização de saturação de nanopartículas de ferro preparadas por eletrodeposição e, o tamanho das partículas de dimensões próximas a 1,5 nm, indicando um completo acoplamento ferromagnético. Porém, a maioria das nanopartículas metálicas possui uma fina camada de óxido recobrando a sua superfície e por esta razão, estas exibem um valor muito menor de magnetização, comparado ao mesmo material em dimensões macroscópicas (Du et al., 1987); (Gangopadhyay et al., 1993).

Entretanto, Morrish; Haneda; Schurer, (1976) e Coey; Khalafalla, (1972), afirmam em seus trabalhos que os baixos valores de magnetização observados em partículas metálicas passivadas por óxidos ocorrem devido à inclinação dos spins dos elétrons localizados nas superfícies, ambos os distintos trabalhos forma efetuados separadamente e chegaram a mesma conclusão. Já Parker; Berkowitz, (1991) sugere que esta inclinação ocorre em toda a nanopartícula, devido aos efeitos quânticos relacionados às suas dimensões nano métricas.

Por outro lado, alguns trabalhos recentes sugerem que o momento magnético das superfícies microscópicas de certos tipos de partículas, aumenta com a diminuição de seu tamanho (Tamura; Hayashi, 1984); (Hasegawa; Herman, 1988).

Tal observação também foi feita por Respaud et al., (1998), que notaram um significativo aumento do momento magnético das nanopartículas metálicas de cobalto à medida que era diminuía as suas dimensões. Neste estudo, os autores associaram este resultado à alta



razão área superficial/volume. O estudo destas propriedades por si só já seriam motivações suficientes para a pesquisa destes materiais, porém, além destas, outras motivações têm despertado um profundo interesse dos pesquisadores.

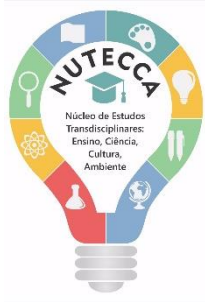
Uma grande diversidade de trabalhos encontrados na literatura reporta a busca por diferentes métodos de síntese de nanopartículas magnéticas, as quais permitam um maior controle possível sobre as mais variadas características e propriedades do produto obtido.

Desta forma, nanopartículas magnéticas com diferentes tamanhos, formas, composições e fases têm sido sintetizadas por diferentes métodos e estratégias.

Dentre os mais variados métodos de síntese de nano partículas magnéticas, destacam-se os métodos de coprecipitação. (Nedkov et al., 2006), os sistemas micelares ou de microemulsões (Lopez Perez et al., 1997), as sínteses hidrotérmicas (You et al., 2007), as pirólises a lasers (Veintemillas-Verdaguer et al., 2003) e as decomposições e reduções térmicas (Park et al., 2004), cada qual com suas propriedades.

Recentemente, métodos químicos envolvendo decomposição térmica de precursores organometálicos têm demonstrado grande eficiência no controle de tamanho (dimensão), morfologia, arranjos bi e tridimensionais, composição, entre outras propriedades das nanopartículas obtidas. Outros métodos como a síntese eletroquímica de nanopartículas tem despertado o interesse por outras rotas sintéticas desses novos materiais ou mesmo encapsulamento em matrizes poliméricas a base de látex, tem sido utilizada para proteção do núcleo metálico composto por nanopartículas de prata, com vias a aplicação em biomateriais. A elevada razão área superficial / volume das nanopartículas faz com que a energia livre total do sistema seja bastante elevada, resultando principalmente da elevada energia livre de Gibbs da superfície. Visando a diminuição dessa energia, as partículas tendem a se aglomerar ou crescer durante a síntese para que assim ocorra diminuição da área superficial (Guidelli; Baffa; Clarke, 2013).

No caso específico de nanopartículas magnéticas, uma contribuição adicional para a aglomeração é dada pela atração magnética existente entre as partículas. Tais fenômenos têm influência não somente sobre o tamanho e a forma das partículas, mas também sobre a estabilidade quando dispersas em meios fluidos.

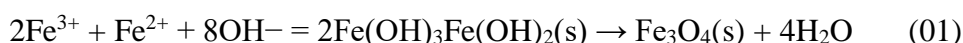


Para a elaboração deste trabalho optou-se pela co-precipitação, por apresentar na sua execução uma aparelhagem simples, por apresentar um baixo custo de produção e sua facilidade de execução quando comparado aos outros métodos (Souza, 2011). Outro ponto importante a ser ressaltado e que este método é o único que tem a possibilidade de fabricação em alta escala, porém apresenta uma dispersividade de raios maior quando comparada a outros métodos (Martinez, 2013).

Dentro do processo de co-precipitação existem diferentes variáveis, como temperatura da reação, pH do meio reacional e intensidade de agitação da solução, que influenciam diretamente nas propriedades físico-químicas das amostras produzidas, como o tamanho da partícula e o comportamento magnético (Souza, 2011).

Materiais e métodos

A síntese das nanopartículas magnéticas foi realizada pelo método de co-precipitação (Regazzoni et al., 1981); (Nedkov et al., 2006); (Liu et al., 2008); (Kitamoto; He, 2009) com algumas alterações necessárias. A produção da nanopartícula magnética, pelo método de co-precipitação, ocorre pela presença do par conjugado Fe^{+3} e Fe^{+2} a uma razão molar de 2:1, em meio alcalino (Kim et al., 2001), como pode ser observada na equação (01) simplificada.



Neste trabalho foram utilizados os sais: sulfato de ferro (II) heptaidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) (0,004mol) e sulfato de ferro (III) pentahidratado ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$) (0,008mol) e a base utilizada foi hidróxido de amônio (NH_4OH) (pH 11). A reação de co-precipitação foi realizada quatro vezes, variando-se a temperatura da síntese, sendo amostra 1 (25°C), amostra 2 (40°C), amostra 3 (55°C) e amostra 4 (70°C); e mantendo constante o nível de agitação. O processo de co-precipitação foi efetivado em um meio de N_2 , evitando assim a oxidação do ferro (II), mantendo-se constante a concentração molar deste elemento.

Ao adicionar NH_4OH em uma solução aquosa, contendo os sais e álcool polivinílico, houve a formação da magnetita (Fe_3O_4), observada devido à mudança de coloração (Figura 1). Ao final do gotejamento da base a solução ficou sobre agitação por 30 minutos. Durante este processo foi coletado uma alíquota para verificar o pH das amostras (Figura 2), uma vez que o

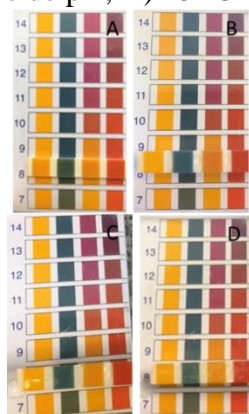
pH deve-se encontrar na faixa de 8,5~10 para que ocorra a precipitação completa da nanopartícula magnética. (Kim et al., 2001)

Figura 1: Antes e após do processo de gotejamento da base.



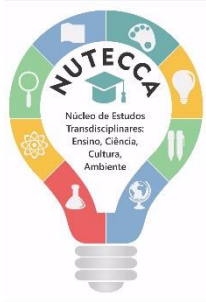
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 2: Controle de pH, A) 25 °C B) 40 °C C) 55°C D) 70°C



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao término do gotejamento a solução foi separada em partes e estas depositadas em tubos Falcon, que foram levados para centrifuga a uma rotação de 4000rpm por 15 minutos em temperatura ambiente. Ao final, o sobrenadante foi retirado com auxílio de uma pipeta. Adicionou-se água destilada aos tubos e posteriormente foi agitada no Vortex, depois a solução foi levada novamente a centrifuga.



Este método de lavagem, ressuspensão, centrifugação e sucção foram realizados três vezes por amostra. No término deste conjunto de processos o pH das nanopartículas foi reduzido de básico para neutro.

O último passo da síntese é a realização da calcinação, ocorrida a 100 °C, a fim de retirar a parte orgânica não desejável do material, sobrando um pó (preto) de nanopartículas magnéticas (Figura 3).

Figura 3: Nanopartícula magnética



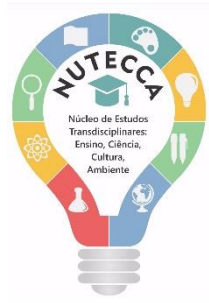
Fonte: Elaborado pelo autor

Resultados

Microscopia eletrônica de varredura (eds)

As amostras foram analisadas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss EVO 50 (Figura 4), a fim de se produzir imagens da morfologia, para fazer uma comparação previa com a finalidade de se observar se houve uma diferenciação nos diâmetros. O MEV utiliza em seu funcionamento um feixe de elétrons de alta energia que incide na amostra, que por sua vez gera diferentes sinais que são captados por detectores diferentes, formando a imagem. (Andrade; Olivi; Silva, 2015)

Figura 4: Microscópio eletrônico de varredura Zeiss Evo 50.



Fonte: (Andrade; Olivi; Silva, 2015)

A partir das imagens obtidas, utilizou o software livre Imagem para determinar um raio médio das nanopartículas magnéticas. Para cada imagem foi mensurado 60 raios, a tabela 1 demonstra os raios médios para cada síntese.

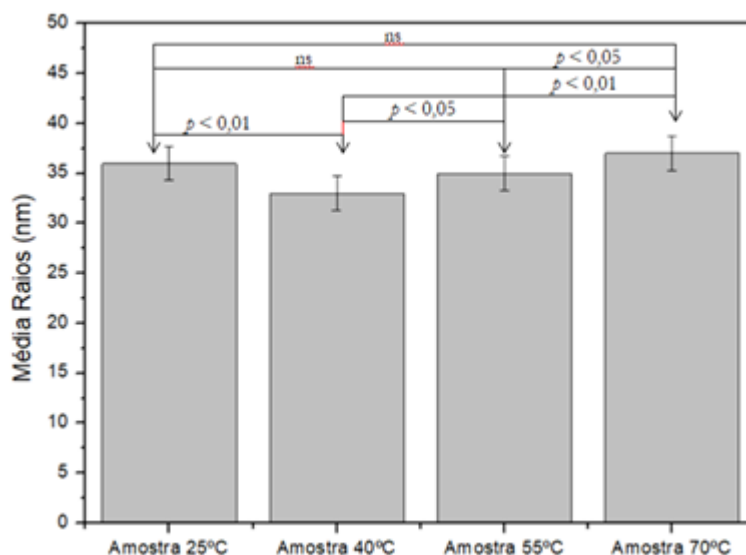
Tabela 1: Raios médios das nanopartículas magnéticas.

	Raios Médios em (nm)
síntese a 25 °C	36
síntese a 40 °C	33
síntese a 55 °C	35
síntese a 70 °C	37

Aplicou-se a técnica ANOVA (Figura 5) sobre os dados obtidos na tabela 1. Para tanto foram criadas duas hipóteses, quando $p < 0,05$ ocorre a influência direta da temperatura nos raios médios, quando $p > 0,05$ não há influência da temperatura sobre a síntese.



Figura 5: ANOVA ~ Diferença entre as médias dos raios.



Fonte: Elaborado pelo autor

Espectroscopia para microanálise elementar (eds)

Acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) Zeiss EVO 50, existe outro equipamento o Espectrômetro para Microanálise Elementar (EDS) IXRF Systems 500 Digital Processing. Em que através da detecção dos raios-x das amostras, o equipamento é capaz de identificar os elementos que estão presentes na amostra.

Este procedimento foi realizado nas amostras das quatro sínteses, sendo que em todas as amostras foi observada a presença de picos de ferro e de oxigênio, porém em diferentes porcentagens, como pode ser observado na tabela 2.

Tabela 2: Porcentagens atômicas dos elementos nas diferentes sínteses

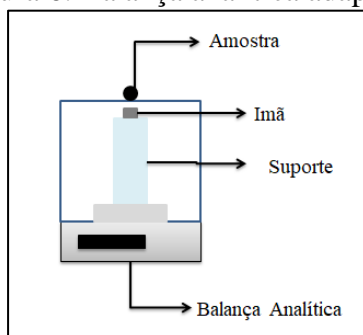


	porcentagem atômica do oxigênio	Porcentagem atômica do ferro
Amostra 1	39,537	60,463
Amostra 2	26,551	73,449
Amostra 3	40,727	59,273
Amostra 4	34,251	65,749

Susceptibilidade magnética

A fim de calcular a força magnética produzida pelas nanopartículas, foi utilizada uma balança analítica adaptada (Carneiro; Touse; Baffa, 2003), como se pode observar na Figura 6. Colocou-se um suporte e um ímã no equipamento.

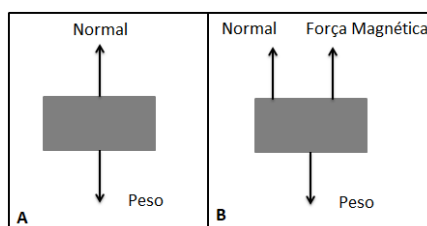
Figura 6: Balança analítica adaptada

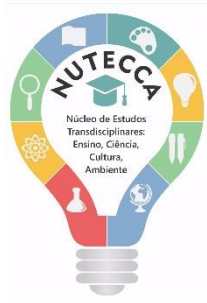


Fonte: Elaborado pelo autor

Por sua vez, as diferentes amostras foram colocadas suspensas, deste modo as nanopartículas interagiram com ímã, devido à presença da força magnética. A Figura 7 ilustra as principais forças que estão interagindo no corpo (ímã e suporte), sem e com a presença das amostras.

Figura 7: Interações de força com o corpo A: sem amostra B: com amostra





Após realizar a primeira pesagem, do suporte e imã, a balança analítica foi normalizada e colocou as diferentes amostras para-se calcular a força exercida em cada uma delas. Os valores coletados apresentam valores negativos devido à atração do imã em sentido contrário ao exercido pela gravidade. (Carneiro; Touse; Baffa, 2003) Os resultados (Tabela 3) demonstram que houve uma variação significativa na força magnética das amostras.

Tabela 3: Comparação das forças magnéticas

Amostra	Massa (g)	“Força Magnética” (g)	Mag/massa
25°C	0.0968	3.887	40.1550
40°C	0.0804	5.519	68.6443
55°C	0.0844	7.413	87.8318
70°C	0.061	4.9	80.32787

Difração de raios-x

Através da técnica Difração de Raios-X (DRX) houve a formação de diferentes gráficos, no qual quando comparada com o banco de dados pode-se comprovar a formação da magnetita.

Conclusão

Apesar das porcentagens atômicas (resultado obtido pelo EDS) não se aproximarem de uma função, os demais resultados preliminares demonstraram-se satisfatórios. Quando comparado aos bancos de dados padrões do difratograma de raios-x (Magalhães, 2008), as análises obtidas através do DRX atestaram, na sua maioria, a formação da magnetita. Os raios das NPMs sintetizadas se encontram próximos aos resultados encontrados nas literaturas, como exemplo 10~15 nm (Kayal; Ramanujan, 2010). Enquanto o teste estatístico ANOVA, confirmou que a temperatura influencia diretamente nos raios das NPMs, como demonstrado por Souza (2011).

Para facilitar a determinação da melhor faixa de temperatura para realizar a síntese de coprecipitação, realizou-se um gráfico (Figura 8) para comparar as duas características mais relevantes: a força magnética e os raios de cada nanopartícula.

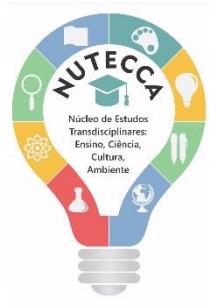
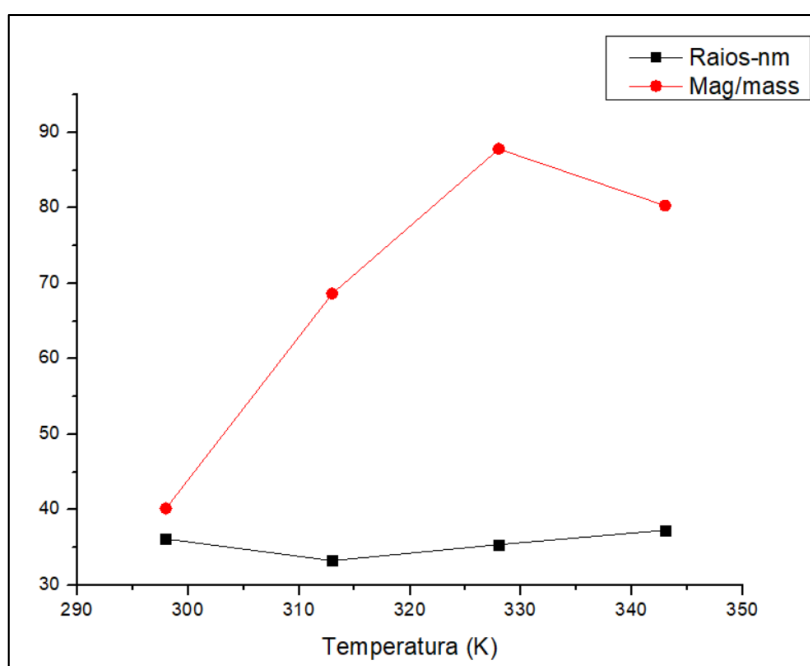


Figura 8 – Comparação das diferentes sínteses



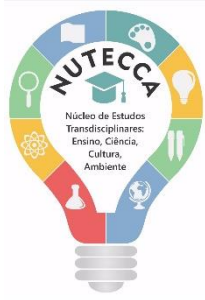
Fonte: Elaborado pelo autor

Como observado na Figura 8, os melhores resultados foram obtidos ente 40 °C e 55 °C, porém é necessário realizar novamente diferentes sínteses para analisar se ocorre reprodutibilidade dos resultados obtidos.

Referências

ANDRADE, A. R. De; OLIVI, P; SILVA, R. F. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Elementar. **emu.ffclrp.usp**, 2015. Disponível em :< <http://emu.ffclrp.usp.br/mev/>>Acessado em: 20 out. 2017

BATLLE, Xavier; LABARTA, Am Icar. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. **Journal of Physics-London-D Applied Physics** v. 35, n. 6, p. R15–R42, 2002.



CAIULO, Nick et al. Carbon-Decorated FePt Nanoparticles. **Advanced Functional Materials** v. 17, n. 8, p. 1392–1396, 2007.

CAMPELLO, J. C. **Propriedades magneto-ópticas de colóides magnéticos á base de nanopartículas de magnetita recobertas com prata**. 2010. 93 f. Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de física, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.

CANO, M E et al. Understanding the magnetic susceptibility measurements by using an analytical scale. **European Journal of Physics** v. 29, n. 2, p. 345, 2008.

CARNEIRO, Antonio Adilton O; TOUSO, Alessandro Tadeu; BAFFA, Oswaldo. Avaliação da susceptibilidade magnética usando uma balança analítica. **Química Nova** v. 26, n. 6, p. 952–956, 2003.

CHEN, Min; LIU, J P; SUN, Shouheng. One-step synthesis of FePt nanoparticles with tunable size. **Journal of the American Chemical Society** v. 126, n. 27, p. 8394–8395, 2004.

COEY, J M D; KHALAFALLA, D. Superparamagnetic γ -Fe₂O₃. **Physica status solidi (a)** v. 11, n. 1, p. 229–241, 1972.

DU, You-wei et al. Magnetic properties of fine iron particles. **Journal of applied physics** v. 61, n. 8, p. 3314–3316, 1987.

FARAJI, M; YAMINI, Y; REZAEI, M. Magnetic nanoparticles: synthesis, stabilization, functionalization, characterization, and applications. **Journal of the Iranian Chemical Society** v. 7, n. 1, p. 1–37, 2010.

FIGUEIREDO, L C et al. Magnetic resonance study of maghemite-based magnetic fluid. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 320, n. 14, p. e347–e350, 2008.

FRANCISQUINE, E; SCHOENMAKER, Jeroen; SOUZA, José Antonio. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia** p. 269, 2014.

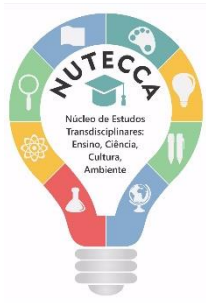
GANGOPADHYAY, S et al. Magnetism in ultrafine Fe and Co particles. **IEEE transactions on magnetism** v. 29, n. 6, p. 2602–2607, 1993.

GUIDELLI, Éder José *et al.* Silver nanoparticles delivery system based on natural rubber latex membranes. **Journal of nanoparticle research** v. 15, n. 4, p. 1536, 2013.

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

HASEGAWA, Hideo; HERMAN, Frank. Finite-temperature band theory of surfaces and interfaces of transition metals. **Le Journal de Physique Colloques** v. 49, n. C8, p. C8-1677, 1988.

KIM, D K et al. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** v. 225, n. 1, p. 30–36, 2001.



KITAMOTO, Yoshitaka; HE, Jing-Sha. Chemical synthesis of FePt nanoparticles with high alternate current magnetic susceptibility for biomedical applications. **Electrochimica Acta** v. 54, n. 25, p. 5969–5972, 2009.

KUMAR, Pawan *et al.* Progress in the sensing techniques for heavy metal ions using nanomaterials. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2017.

LI, Xiao-qin; ELLIOTT, Daniel W; ZHANG, Wei-xian. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. **Critical reviews in solid state and materials sciences** v. 31, n. 4, p. 111–122, 2006.

LIU, Yushan *et al.* Attapulgitite–Fe₃O₄ magnetic nanoparticles via co-precipitation technique. **Applied Surface Science** v. 255, n. 5, p. 2020–2025, 2008.

LOPEZ PEREZ, J A *et al.* Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method. **The Journal of Physical Chemistry B** v. 101, n. 41, p. 8045–8047, 1997.

LU, An-Hui *et al.* Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst. **Angewandte Chemie** v. 116, n. 33, p. 4403–4406, 2004.

LUBORSKY, F E. Loss of exchange coupling in the surface layers of ferromagnetic particles. **Physical Review** v. 109, n. 1, p. 40, 1958.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. 2008. Tese (Doutorado em Química), Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MASCOLO, Maria Cristina; PEI, Yongbing; RING, Terry A. Room temperature co-precipitation synthesis of magnetite nanoparticles in a large pH window with different bases. **Materials** v. 6, n. 12, p. 5549–5567, 2013.

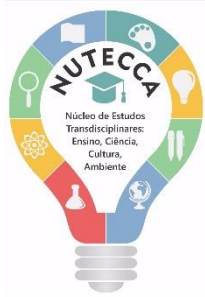
MORRISH, A Hanada; HANEDA, K; SCHURER, P J. Surface magnetic structure of small γ -Fe₂O₃ particles. **Le Journal de Physique Colloques** v. 37, n. C6, p. C6-301, 1976.

MARTINEZ, G. A. L. **Síntese de nanopartícula magnéticas com elevada magnetização de saturação e estabilidade química**. 2013. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

NEDKOV, I *et al.* Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation. **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 300, n. 2, p. 358–367, 2006.

NELSON, Jennifer A; BENNETT, Lawrence H; WAGNER, Michael J. Solution synthesis of gadolinium nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society** v. 124, n. 12, p. 2979–2983, 2002.

PARK, Jongnam *et al.* Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. **Nature materials** v. 3, n. 12, p. 891, 2004.



PARKER, F T; BERKOWITZ, A E. Field response of surface spins on Co-adsorbed γ -Fe₂O₃. **Physical Review B** v. 44, n. 14, p. 7437, 1991.

RAJ, K; MOSKOWITZ, B; CASCIARI, R. Advances in ferrofluid technology. **Journal of magnetism and magnetic materials** v. 149, n. 1–2, p. 174–180, 1995.

REGAZZONI, A E et al. Some observations on the composition and morphology of synthetic magnetites obtained by different routes. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry** v. 43, n. 7, p. 1489–1493, 1981.

RESPAUD, M et al. Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. **Physical Review B** v. 57, n. 5, p. 2925, 1998.

SOUZA, Aryane Tofanello De. **Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para aplicações biomédicas—um estudo citotóxico em linhagem celular de carcinoma cervical humano (células HeLa)**. , 2011. 111 f. Dissertação (Mestrado em Biofísica Molecular), Instituto de Biociência, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2011.

SALAMAT, Saeid; YOUNESI, Habibollaah; BAHRAMIFAR, Nader. Synthesis of magnetic core-shell Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater. **RSC Advances** v. 7, n. 31, p. 19391-19405, 2017.

SUN, Shouheng. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials** v. 18, n. 4, p. 393–403, 2006.

TAMURA, Ichiro; HAYASHI, Mitsuhiro. Mössbauer effect in the oxide surface layer on iron microcrystals and an interpretation of the spectrum. **Surface Science** v. 146, n. 2–3, p. 501–510, 1984.

TANHAEI, Bahareh *et al.* Magnetic EDTA functionalized Preyssler cross linked chitosan nanocomposite for adsorptive removal of Pb (II) ion. **CLEAN-Soil, Air, Water**, 2017.

TARTAJ, Pedro; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, Sabino; SERNA, Carlos J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics** v. 36, n. 13, p. R182, 2003.

VARANDA, Laudemir Carlos; JAFELICCI, Miguel. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L10 ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society** v. 128, n. 34, p. 11062–11066, 2006.

VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S et al. Iron ultrafine nanoparticles prepared by aerosol laser pyrolysis. **Materials Letters** v. 57, n. 5, p. 1184–1189, 2003.

YOU, C X et al. Facile hydrothermal synthesis and growth kinetics of Fe-based magnetic nanoparticles. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)** v. 20, n. 6, p. 434–440, 2007.