

Marla Mateus de Lima Chraim

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA DE Fe@C APLICADAS NA REMOÇÃO DE CORANTE EM MEIO AQUOSO

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientadores: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares e Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori

Florianópolis
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Chraim, Marla Mateus de Lima

Síntese e Caracterização de Nanopartículas do tipo Núcleo-casca de fe@c Aplicadas na Remoção de Corante em Meio Aquoso / Marla Mateus de Lima Chraim ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientadora, Cintia Soares ; coorientador, Márcio Antonio Fiori. – Florianópolis, SC, 2017.

99 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Núcleo-casca. 3. Adsorção. 4. Síntese. 5. Tratamento de efluentes. I. Riella, Humberto Gracher. II. Soares, Cintia. III. Fiori, Márcio Antonio. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Síntese e Caracterização de Nanopartículas do Tipo Núcleo-Casca de Fe@C Aplicadas na Remoção de Poluentes em Meio Aquoso

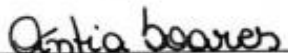
por

Marla Mateus de Lima Chraim

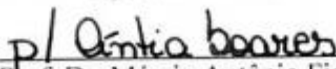
Tese julgada para obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de Concentração de **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.



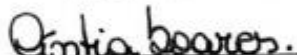
Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
orientador



Prof.ª Dr.ª Cíntia Soares
coorientadora

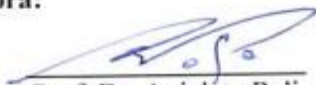


Prof. Dr. Márcio Antônio Fiori
coorientador

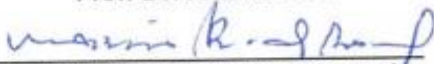


Prof.ª Dr.ª Cíntia Soares
coordenadora

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Anicleto Poli



Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha



Prof. Dr. Luciano Luiz Silva

Florianópolis, 11 de setembro de 2017.

Este trabalho é dedicado à Deus, aos meus amados pais, Mateus e Diva, e ao meu amado esposo Nabih.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter guiado meus passos e me dado forças para persistir perante cada obstáculo.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), pela oportunidade de cursar uma pós-graduação, e em especial a todos os professores que me auxiliaram até esta etapa.

Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e a Central de Análises EQA, pela disponibilidade e apoio na realização das análises.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ), pelo suporte financeiro.

Ao meu orientador Prof. Dr. Humberto Riella, e coorientadores Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares e Prof. Dr. Márcio Fiori, pelos ensinamentos, paciência, apoio e dedicação.

Ao Prof. Dr. Anicleto Poli, pelos ensinamentos, pela alegria com o que o fazia, pela disponibilidade e atenção.

Ao Prof. Dr. André Báfita, pela parceria laboratorial.

Aos meus amados pais Mateus e Diva, por acreditarem, por me incentivarem, por serem meus maiores educadores, exemplos de fé e perseverança. O meu amor por vocês é incondicional.

Ao meu amado esposo Nabih, pela paciência, pelas noites em claro que passou ao meu lado enquanto eu estudava, pelos finais de semanas e feriados que foi me auxiliar no laboratório, por me incentivar e sempre me lembrar que posso ser melhor.

Aos meus irmãos: Karla, Mateus, Ricardo, Samara e Beatriz. Obrigada por serem meus melhores amigos, por todo amor e carinho.

Aos meus sobrinhos amados: Arthur, Davi e Giovanna. Obrigada pelos sorrisos e alegria que renovam as forças de todos em volta.

Às minhas amigas e companheiras de todas as horas: Flávia, Jacqueline e Laura. Obrigada por sempre estarem ao meu lado.

Aos meus amigos Simoní e André, pela parceria, pela amizade sincera. Amo muito vocês!

Às minhas amigas Janaína e Leidiane, por terem me acompanhado e me ajudado em todas as etapas deste projeto e pela preciosa amizade.

Aos colegas do LABMAC que me auxiliaram durante esses anos de pesquisa: Camila Gonçalves, Camila Rodrigues, Eliana, Francisco, Larissa, Lúcio, Luiz, Gabriela, George, Jacqueline, Jarina, Jonas, Júlia, Luana, Lusitâneo, Rozineide e Wellington.

RESUMO

Nanopartículas do tipo núcleo-casca são caracterizadas por uma estrutura onde o núcleo e a casca podem ser constituídos de diferentes materiais. Esta estrutura confere vantagens sobre as nanopartículas convencionais, pois combina as propriedades dos dois materiais. Quando a casca é revestida por carbono, pode ser aplicado como adsorvente devido a sua alta capacidade de adsorção. Nesta direção, o objetivo deste trabalho foi sintetizar e caracterizar nanopartículas do tipo núcleo casca de ferro-carbono e avaliar a sua capacidade de adsorção e possível aplicação na remoção de corantes, como o azul de metileno. Para tanto, as nanopartículas foram sintetizadas por meio da rota de coprecipitação hidrotermal, aplicando o planejamento experimental fatorial 2^2 com ponto central, variando a concentração do precursor de ferro (nitrato de ferro) e a temperatura de reação. As nanopartículas foram caracterizadas por meio das seguintes análises: magnometria de amostra vibrante (MAV), difração de raio-X (DRX), espectroscopia infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) e BET. Após os ensaios de adsorção, a concentração remanescente do corante foi medida através da espectroscopia de UV-vis. Os resultados mostraram que, por meio da rota de síntese de coprecipitação hidrotermal, foi possível produzir nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ com dimensões entre 4-7 nm, onde o aumento de concentração de nitrato de ferro e da temperatura, durante a síntese, acarretou na diminuição do campo remanescente e da magnetização das nanopartículas. Além disso, os testes de adsorção mostraram que as nanopartículas do tipo núcleo-casca apresentaram alta eficiência na adsorção do corante azul de metileno, em todas as condições de sínteses estudadas, possibilitando a remoção de até 98% do corante em soluções aquosas, além de serem de fácil separação devido a característica magnética do núcleo ferroso.

Palavras-chave: Núcleo-casca. Adsorção. Síntese. Tratamento de efluentes.

ABSTRACT

Core-shell nanoparticles are characterized by a structure where the core and shell can be composed of different materials. This structure provides advantages over conventional nanoparticles, since it combines the properties of both structural materials. When shell is coated with carbon, it may be applied as an adsorbent due to its high adsorptive capacity. This way, the goal of this paper was to synthesize and characterize core-shell iron-carbon nanoparticles, and evaluate its adsorptive capacity and possible use in dyes removal in aqueous media, as methylene blue. For this purpose, nanoparticles were synthesized via hydrothermal co-precipitation route, applying the 2^2 factorial experimental design with a central point, and varying the concentration of the iron precursor (iron nitrate) and the reaction temperature. The nanoparticles were characterized via the following analysis: vibrating sample magnetometry (VSM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), high resolution Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy (FEG-SEM), transmission electron microscope (TEM) and BET. After the adsorption tests the remnant dye concentration was measured by UV-vis spectroscopy. The results showed that the hydrothermal co-precipitation synthesis route enabled the production of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ nanoparticles with dimensions between 5-7 nm, in which the increase in iron nitrate concentration and in temperature during synthesis entailed the decrease in the remnant field and the magnetization of the nanoparticles. Also, the adsorption tests showed that the core-shell presented high efficiency in the adsorption of methylene blue dye in every synthesis condition studied, enabling the removal of up to 98% of the dye in aqueous solutions, in addition to being of easy separation due to the magnetic characteristic of the ferrous core.

Keywords: core-shell. Adsorption. Synthesis. Wastewater treatment.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação de uma nanopartícula do tipo núcleo-casca de Fe@C.	27
Figura 2. Rotas de síntese para obtenção de nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C.	31
Figura 3. Esquema da síntese de nanopartícula do tipo núcleo-casca de Fe@C por coprecipitação hidrotermal.	32
Figura 4. Sistema de separação magnética de alto gradiente.	35
Figura 5. Etapas da síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca.	42
Figura 6. Diagrama de Pareto para a massa de nanopartícula do tipo núcleo-casca em função da temperatura e concentração de nitrato de ferro.	48
Figura 7. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas do tipo núcleo-casca sintetizadas com concentração de nitrato de ferro de: (a) 0,02 mg·L ⁻¹ e (b) 0,1 mg·L ⁻¹ e temperatura de síntese constante (140 °C).	49
Figura 8. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas do tipo núcleo-casca sintetizadas com concentração de nitrato de ferro de: (a) 0,02 mg·L ⁻¹ e (b) 0,1 mg·L ⁻¹ e temperatura de síntese constante (180 °C).	50
Figura 9. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de de transmissão das nanopartículas do tipo núcleo-casca sintetizadas a: (a) 140 °C e (b) 180 °C, com concentração de nitrato de ferro constante de 0,02 mg·L ⁻¹	51
Figura 10. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas do tipo núcleo-casca sintetizadas a (a) 140 °C e (b) 180 °C, com concentração de nitrato de ferro constante de 0,1 mg·L ⁻¹	52
Figura 11. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas de carbono (a) e de ferro (b) na temperatura de 160 °C.	53
Figura 12. EDS das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas a 140°C com 0,02 mg·L ⁻¹ (a) e 0,1 mg·L ⁻¹ (b), a 180°C com 0,02 mg·L ⁻¹ (c) e 0,1 mg·L ⁻¹ (d).	54
Figura 13. Espectros das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidos para os experimentos 1 e 3.	55
Figura 14. Espectros das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidos para os experimentos 2 e 4.	56
Figura 15. DRX das nanopartículas do tipo núcleo-casca variando a concentração de precursor de ferro de: (a) 0,02 mg·L ⁻¹ ; (b) e 0, 10 mg·L ⁻¹	

¹ a 140 °C e a (c) 0,02 (d) e 0, 10 mg·L ⁻¹ a 180 °C e das partículas de ferro (e).	57
Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das nanopartículas do tipo núcleo-casca e das partículas obtidas nos experimentos SC e SFe.	60
Figura 17. Diagramas de magnetização (a) das nanopartículas do tipo núcleo-casca, obtidas de acordo com os experimentos 1 e 3. Detalhes do diagrama de magnetização (b) e (c).	61
Figura 18. Diagramas de magnetização (a) das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas de acordo com os experimentos 2 e 4. Detalhes do diagrama de magnetização (b) e (c).	62
Figura 19. Diagramas de magnetização (a) das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas de acordo com os experimentos 1 e 2. Detalhes do diagrama de magnetização (b) e (c).	63
Figura 20. Diagramas de magnetização (a) obtidos por magnetometria de amostra vibrante com as nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas de acordo com os experimentos 3 e 4. Detalhes do diagrama de magnetização (b) e (c).	64
Figura 21 Espectros de absorção de UV-Vis (a) obtidos com soluções contendo diferentes concentrações de azul de metileno e (b) relação linear entre a absorbância da banda em 665 nm com a concentração de azul de metileno na solução (curva de calibração).	70
Figura 22. Comparação da solução padrão de AM com as submetidas ao processo de adsorção utilizando as nanopartículas do tipo núcleo-casca (a) obtidas com base no planejamento experimental; (b) nanopartículas de carbono obtidas no experimento SFe e (c) as nanopartículas de ferro obtidas no experimento SC.	73
Figura 23. Comportamento magnético das nanopartículas do tipo núcleo-casca após o processo de adsorção.	73
Figura 24. Resumo dos resultados.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições experimentais para as reações de síntese.	43
Tabela 2. Síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca.....	47
Tabela 3. Área superficial determinada para as nanopartículas do tipo núcleo-casca e para as nanopartículas obtidas nos experimentos SFe e SC.....	58
Tabela 4. Relação entre o tamanho e a área superficial das nanopartículas do tipo núcleo-casca de trabalhos encontrados na literatura e comparação com a obtida neste estudo.	59
Tabela 5. Valores de magnetização, campo remanescente, campo coercivo e susceptibilidade magnética, de acordo com o planejamento experimental 2 ² com ponto central.....	66
Tabela 6. Valores dos efeitos estimados para os valores de magnetização, de campo remanescente, de campo coercivo e de susceptibilidade magnética das nanopartículas do tipo núcleo-casca.....	67
Tabela 7. Remoção de AM após o processo de adsorção.....	71
Tabela 8. Quadro comparativo da capacidade adsortiva da nanopartícula núcleo-casca de trabalhos encontrados na literatura.....	72
Tabela 9. Valores de adsorção de acordo com o planejamento experimental 2 ² com ponto central.....	74
Tabela 10. Valores dos efeitos estimados dos fatores na capacidade adsortiva das nanopartículas do tipo núcleo-casca.....	75
Tabela 11. Efeito da temperatura e da concentração de nitrato de ferro nas características das nanopartículas Fe@C sintetizadas por meio da coprecipitação hidrotermal.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM – Azul de Metileno
BET – Brunauer Emmett Teller
DRX – Difração de Raio-X
EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FTIR – Infravermelho por Transformada de Fourier
GL – Graus de Liberdade
MAV – Magnetometria de Amostra Vibrante
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MQ – Média Quadrática
PEG – Polietilenoglicol
RhB – Rodamina B
SC – Sem Carbono
SFe – Sem Ferro
SMAG – Sistema de Separação Magnética de Alto Gradiente
SQ – Soma Quadrática;
VC – Vermelho Congo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	25
1.1.1 Objetivo Geral.....	25
1.1.2 Objetivos Específicos.....	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1. NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA DE Fe@C	27
2.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA DE Fe@C	29
2.3 APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA DE Fe@C NA REMOÇÃO DE POLUENTES AQUOSOS.....	34
2.3.1 Remoção de corantes por nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C	36
2.3.2 Remoção de metais pesados por nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C	37
2.3.3 Remoção de óleos por nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C	38
2.3.4 Remoção de fármacos por nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 MATERIAIS	41
3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA.....	41
3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	42
3.4 CARACTERIZAÇÃO.....	43
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	44
3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	44
3.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X	44
3.4.4 Espectroscopia de infravermelho	44
3.4.5 Magnetometria de amostra vibrante (MAV).....	44

3.4.6 Difração de raios-X.....	45
3.4.7 Área superficial.....	45
3.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO (AM).....	45
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.2 CARACTERIZAÇÃO.....	48
4.2.1 Microscopia eletrônica.....	48
4.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X	54
4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho.....	55
4.2.4 Difração de raios X.....	57
4.2.5 Área superficial.....	58
4.2.6 Propriedades magnéticas.....	60
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE AM	70
4.3.1 Estudo da capacidade adsortiva das nanopartículas do tipo núcleo-casca para a remoção de AM em meio aquoso	70
4.3.2 Avaliação do efeito da temperatura e da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na capacidade adsortiva das nanopartículas do tipo núcleo-casca.....	74
4.5 RESUMO DOS RESULTADOS	75
5 CONCLUSÕES.....	79
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o impacto das atividades humanas no meio ambiente tem afetado a qualidade da água, devido aos poluentes que são lançados constantemente (THAKUR e VOICU, 2016). Dentre os métodos aplicados para o tratamento de efluentes, o processo de adsorção é considerado um dos mais competitivos por sua extensa gama de aplicação, alta capacidade adsorptiva e excelente custo-benefício (QU et al., 2015).

Em geral, adsorventes tradicionais, como o carvão ativado, a sílica, as zeólitas, a turfa e a quitina, têm grande área de superfície e exibem excelente performance de adsorção de poluentes aquáticos (LINGLING et al., 2015). Contudo, tais adsorventes são limitados devido ao fato do processo de separação e recuperação serem demasiadamente demorados (YANMING et al., 2016).

Portanto, adsorventes magnéticos baseados em magnetita ou hematita recobertos com carbono obtiveram atenção considerável devido à sua boa dispersibilidade em água e à sua rápida separação através da aplicação de um campo magnético (BAO et al., 2014; HAO et al., 2014; LINGLING et al., 2015; TONG et al., 2016; ZHANG et al., 2013b). Além disso, segundo Laurent et al. (2008), o recobrimento de óxidos de ferro, como a magnetita e a hematita, pode, além de proteger o núcleo, promover o aumento da estabilidade das nanopartículas.

Os estudos de nanopartículas do tipo núcleo-casca encontrados na literatura, mostram que as Fe@C têm atraído a atenção dos pesquisadores devido a sua aplicação promissora no processo de adsorção de poluentes no tratamento de efluentes aquosos, tanto pela sua alta capacidade adsorptiva, quanto pelo caráter magnético que facilita a separação e reutilização do adsorvente ao final do processo (GANPUPOMU; SATTTLER; RAMIREZ, 2016; HAO et al., 2014; IHSANULLAH et al., 2016; JAURIS et al., 2016; LIN et al., 2014; MARYAM et al., 2015; HAO et al., 2014; TONG et al., 2016; WU et al., 2014; ZHANG; KONG, 2011; YEGANEHI; GHOLAMPOUR, 2016; YANMING et al., 2016). Assim, a rápida adsorção, a fácil separação magnética e a regeneração evidenciam o grande potencial de aplicação das nanopartículas de Fe@C no tratamento de águas contaminadas (WU et al., 2014).

Nanopartículas do tipo núcleo-casca possuem estruturas bem ordenadas, que são sintetizadas através de ligações químicas ou através de outras formas de interação entre dois materiais (ZHIHANG et al., 2016). Os avanços em novas técnicas de síntese possibilitam a obtenção

de uma variedade de tamanhos e formas, como esfera (CHEN et al., 2016; FAN et al., 2016; GENC et al., 2016; GUNAWIDJAJA; JIN et al., 2015; LI et al., 2016; LIU et al., 2015; SERENJEH; HASHEMI; RASOOLZADEH, 2015; YU et al., 2016), cubo (BROLLO et al., 2016; CLERCQ et al., 2016; CHOI, 2016; CASTILLO et al., 2016; CHAUHAN et al., 2016; LIU et al., 2016a; LEE et al., 2015; LIU et al., 2016b; PHAN; UDDIN; CHUNG, 2015; SEVER; UNAL, 2015; YANG et al., 2015a), prisma (DING et al., 2014; GUO et al., 2014; LI et al., 2012; PINKAEW et al., 2013; SÁENZ-TREVIZO, 2015; YANG et al., 2015b), plaquetas (DIOS et al., 2016; JADHAV; BISWAS, 2016; NADEJDE et al., 2016; ZHAO et al., 2015; WANG et al., 2013; SCITI et al., 2011), fios (BABU et al., 2016; ZHANG et al., 2016; ZHAO et al., 2016; SHAON et al., 2016; NAZARUDIN et al., 2014), haste (CHOMA et al., 2012; KARIMIPOUR; KHESHABNIA; MOLAEI, 2016; QIN et al., 2016; RANJITH et al., 2016; VUKOMANOVIC et al., 2011) e tubo (KIM; KIM; SHIN, 2016; LUO et al., 2014; QI et al., 2016; WANG et al., 2016d), etc.

Tanto o tamanho da partícula quanto a distribuição são fatores importantes na aplicação de partículas do tipo núcleo-casca em processos de adsorção. Tais características podem ser determinadas através do controle de parâmetros reacionais, como a temperatura e a concentração de reagentes (CHAUDHURI; PARIJA, 2012).

Na literatura são encontradas diversas metodologias para a síntese de nanoestruturas do tipo núcleo-casca de Fe@C, como a *laser-magnetron*, a síntese por micro-ondas, o solvotérmico, a decomposição química a vapor e a coprecipitação hidrotermal (CHEN et al., 2016; JIN et al., 2012; LEI et al., 2014; QIAO et al., 2016; TAN et al., 2016; WANG et al., 2016a; WU et al., 2016; XUAN et al., 2007; ZHANG et al., 2013a; ZHENG et al., 2012), sendo os três últimos os mais aplicados. Entretanto, o método para síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C mais eficiente é o de coprecipitação hidrotermal, que consiste em uma etapa de precipitação do óxido em meio alcalino seguido do recobrimento de carbono (XUAN et al., 2007).

Apesar de existirem pesquisas que visam sintetizar nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C, bem como a sua aplicação na remoção de poluentes aquosos, ainda não há pesquisas que objetivam avaliar o efeito de parâmetros reacionais, como a temperatura e a concentração de nitrato de ferro, da síntese de Fe@C na capacidade magnética e adsorptiva. Informações estas importantes, pois, sabendo o efeito destes parâmetros na obtenção das nanopartículas núcleo-casca de Fe@C é possível determinar as características desejáveis para a sua

aplicação. Assim, este trabalho tem como objetivo estudar a síntese de nanopartículas magnéticas do tipo núcleo-casca de Fe@C por meio da coprecipitação hidrotermal, avaliando a influência da temperatura e da concentração de precursor de ferro nas características morfológicas, magnéticas e adsortiva, e avaliar a sua capacidade de remover poluentes, como os corantes, em meios aquosos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar e caracterizar as nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C para aplicação na remoção de corante em meio aquoso.

1.1.2 Objetivos Específicos

Como objetivos específicos, destacam-se:

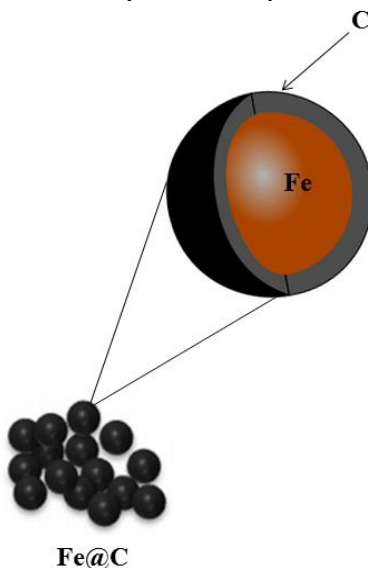
- avaliar a influência de parâmetros reacionais, como a concentração de nitrato de ferro e a temperatura, na formação da estrutura das nanopartículas do tipo núcleo-casca, com capacidade magnética e adsortiva;
- determinar as características magnéticas, estruturais e morfológicas das nanopartículas de Fe@C;
- avaliar a capacidade do Fe@C em adsorver corante em meio aquosos, como o azul de metileno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA DE Fe@C

Nanopartículas magnéticas Fe@C (Figura 1) consistem em um núcleo magnético revestido de carbono e são muito mais estáveis que as partículas magnéticas puras, uma vez que a casca não só protege o núcleo magnético da degradação ambiental como também inibe a aglomeração por forças de van der Waals (WANG et al., 2006). Assim, diversas fases de óxido de ferro já foram estudadas para a obtenção de nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C, incluindo Fe₃O₄ (magnetita) (KAKAVANDI et al., 2016; LUO et al., 2014; XIAO et al., 2014; XUAN et al., 2007), α -Fe₂O₃ (hematita) (CHENG et al., 2011; XUE et al., 2011; YANG et al., 2013); γ -Fe₂O₃ (maghemita) (LI et al., 2014; LUO et al., 2012; ZHOU et al., 2011) e FeO (wustita) (BHATTACHARYA et al., 2014).

Figura 1. Representação de uma nanopartícula do tipo núcleo-casca de Fe@C.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Na literatura há diversos trabalhos que tratam da síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C (BAO et al., 2014;

CHENG et al., 2011; KAKAVANDI et al., 2016; LUO et al., 2014; HAO et al., 2014; SHI et al., 2015; TONG et al., 2016; YANG et al., 2013; XIAO et al., 2014; XUAN et al., 2007; XUE et al., 2011), sendo que, dependendo das condições reacionais, é possível se obter nanopartículas ferromagnéticas (SHOUHU et al. 2007; XIAO et al., 2014) ou superparamagnéticas (BAO et al., 2014; KAKAVANDI et al., 2016; SHI et al., 2015). Materiais ferromagnéticos são aqueles em que os dipolos permanentes se alinham facilmente na presença de um campo magnético. Quando este campo é removido a partícula continua magnetizada. Já os materiais superparamagnéticos são formados por partículas ferromagnéticas ou ferrimagnéticas de tamanho entre 3-5 nm que são facilmente atraídos por um campo magnético. Contudo, quando este campo é removido o seu magnetismo é zero (ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010).

Wu et al. (2014) afirmaram em seu estudo que a fácil separação é uma das maiores vantagens dos adsorventes magnéticos. Contudo, alguns trabalhos mostram que o uso de revestimento de carbono em Fe_3O_4 ocasiona a redução do seu magnetismo, que pode ocorrer devido à estrutura amorfa da casca de carbono, promovendo momento magnético por unidade de massa menor do que o do núcleo ferromagnético (SHOUHU et al., 2007). Contudo, a magnitude dessa redução não afeta de forma relevante a aplicação deste material em processos de separação magnética. Kakavandi et al. (2016) afirmam que compostos magnéticos poderiam ser aplicados como catalisadores para fins ambientais e, então, ser facilmente removidos da solução sem deixar resíduos devido a sua excelente característica magnética. Wu et al. (2014) demonstraram a fácil separação magnética do $Fe_3O_4@C$ após a adsorção de azul de metileno (AM). O mesmo comportamento foi observado para $Fe_2O_3@C$. Hao et al. (2014) observaram que após a adsorção do corante vermelho congo as nanopartículas foram separadas facilmente do líquido por meio da exposição do mesmo ao um campo magnético externo.

Além do comportamento magnético, as nanopartículas do tipo núcleo-casca de $Fe@C$ possuem como característica uma elevada área superficial, que faz deste material um potencial adsorvente (GANPUPOMU et al., 2016; IHSANULLAH et al., 2016; JAURIS et al., 2016; LIN et al., 2014; MARYAM et al., 2015; HAO et al., 2014; WU et al., 2014; TONG et al., 2016; YEGANEGI; GHOLAMPOUR, 2016; ZHANG; KONG, 2011).

Além disso, há na literatura diversos trabalhos que mostram a eficiência deste nanoadsorvente magnético no tratamento de efluentes

(GANPUPOMU et al., 2016; IHSANULLAH et al., 2016; JAURIS et al., 2016; LIN et al., 2014; HAO et al., 2014; MARYAM et al., 2015; WU et al., 2014; TONG et al., 2016; YEGANEHI; GHOLAMPOUR, 2016; ZHANG; KONG, 2011).

Outra característica das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C é sua fácil regeneração. Lin et al. (2014) afirmaram que a estabilidade e a habilidade de regeneração dos adsorventes são cruciais para suas aplicações práticas, já que a remoção de contaminantes de águas residuais por adsorção gera gastos com a obtenção dos adsorventes, com o seu descarte ou regeneração, gastos estes que são determinantes para a viabilidade de aplicar estes adsorventes em operações de escala industrial. Os autores observaram que as nanopartículas de Fe₃O₄@C com carbono mesoporoso ainda demonstravam boa capacidade de estabilização após cinco ciclos de adsorção-dessorção. Zhang et al. (2016) afirmaram que a nanopartícula Fe₃O₄@C apresentou alta capacidade de regeneração, sendo a sua reutilização estável até 20 ciclos, permanecendo com 80% de eficiência de remoção de AM. O mesmo comportamento foi observado para as nanopartículas de Fe₂O₃@C, Tong et al. (2016) observaram que as nanopartículas mantiveram a eficiência de 88% após três ciclos de adsorção-dessorção, o que poderia reduzir significativamente os custos de operação em aplicações práticas.

2.2 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA DE Fe@C

Segundo Chaudhuri e Paria (2012), a síntese de nanomateriais pode ser dividida em duas categorias:

- *top-down*: método que parte de uma partícula maior para obter uma menor através da aplicação de ferramentas controladas externamente para cortar, moer e moldar materiais na forma e escala desejadas. As técnicas mais comuns são as litográficas (MARTIRADONNA et al., 2007), as de processamento a laser (RUFFINO et al., 2016) e as mecânicas (LI et al., 2015).
- *bottom-up*: método que explora as propriedades químicas das moléculas para induzi-las à automontagem. A partícula é construída átomo a átomo até o tamanho desejado. As técnicas mais comuns são: deposição à vapor (MOONNGAM et al., 2016), montagem induzida por laser (PANOV et al., 2016), automontagem (LUESAKUL et al., 2016), agregação coloidal,

deposição e crescimento de filmes (POMELOVA et al., 2016) e sínteses químicas, como a coprecipitação hidrotermal (XUAN et al., 2007).

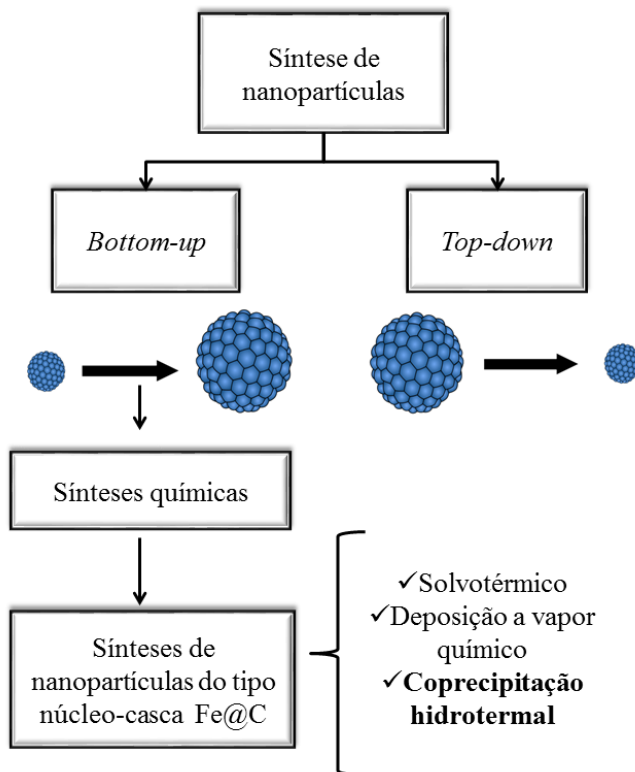
Tanto a *top-down* quanto a *bottom-up* possuem vantagens e desvantagens. Contudo, a *bottom-up* se destaca devido à capacidade de produzir partículas muito menores, apresentar maior precisão, maior controle do processo e perda mínima de energia. Este processo é considerado o mais indicado para a síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca devido ao maior controle do processo durante a síntese, obtendo-se, desta forma, um revestimento uniforme do núcleo durante a formação das partículas (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Segundo Laurent et al. (2008), o recobrimento de óxidos de ferro, como a magnetita e a hematita, pode, além de proteger o núcleo, promover o aumento da estabilidade das nanopartículas. Assim, há diversos estudos que abordam o uso de diferentes materiais de recobrimento de nanopartículas magnéticas, como sílica (LAI et al., 2016), polianila (ZHOU et al., 2016), quitosana (XIAO; SU; TAN, 2015), carbono (QIAO et al., 2016; TAN et al., 2016; WANG et al., 2016a; WU et al., 2016), entre outros. Comparando a sílica como material de recobrimento de partículas metálicas com o carbono, observa-se que o carbono apresenta uma estabilidade muito maior em vários tipos de ambientes e condições, seja em um meio ácido, básico ou a altas temperaturas e pressão (XUAN et al., 2007).

Na literatura são encontradas diversas metodologias para a síntese de nanoestruturas do tipo núcleo-casca de Fe@C, como a *laser-magnetron*, a síntese por micro-ondas, o solvotérmico, a decomposição química a vapor e a coprecipitação hidrotermal (CHEN et al., 2016; JIN et al., 2012; LEI et al., 2014; QIAO et al., 2016; TAN et al., 2016; WANG et al., 2016a; WU et al., 2016; XUAN et al., 2007; ZHANG et al., 2013a; ZHENG et al., 2012), sendo os três últimos os mais aplicados. Entretanto, o método para síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C mais eficiente é o de coprecipitação hidrotermal, que consiste em uma etapa de precipitação do óxido em meio alcalino seguido do recobrimento de carbono (XUAN et al., 2007).

A Figura 2 ilustra um esquema que resume os tipos de rotas de sínteses utilizados para se obter nanopartículas do tipo núcleo-casca estudadas neste trabalho.

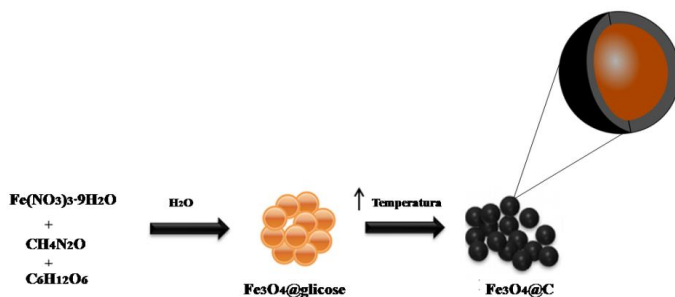
Figura 2. Rotas de síntese para obtenção de nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C.



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

Entende-se como processo hidrotermal aquele que envolve reações em solventes aquosos em altas temperaturas e pressões de vapor utilizando-se recipientes selados, como autoclaves e tubos de pressão (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007). Por outro lado, processos de coprecipitação ocorrem quando há uma reação entre dois ou mais sais solúveis em água com a formação de pelo menos um sal insolúvel que precipita (GRIBANOV et al., 1990; CHAUDHURI; PARIJA, 2012). Assim, no processo de coprecipitação hidrotermal ocorre a combinação destes dois métodos para que haja a formação tanto do núcleo, por meio da precipitação do óxido de ferro, quanto da casca de carbono, por meio do processo hidrotermal, como apresentado esquematicamente na Figura 3.

Figura 3. Esquema da síntese de nanopartícula do tipo núcleo-casca de Fe@C por coprecipitação hidrotermal.



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

O processo de coprecipitação ocorre em duas etapas: primeiro um rápido período de nucleação, quando a concentração do reagente atinge a supersaturação crítica, seguindo para a etapa de crescimento lento dos núcleos por difusão dos solutos na superfície do cristal (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012; GRIBANOV et al., 1990; LAURENT et al., 2008). A formação da casca no núcleo ocorre através de um processo de nucleação heterogênea. As partículas do material da casca são depositadas diretamente na superfície do núcleo e continuam o processo de formação do núcleo e crescimento na superfície, ao invés de formar novos núcleos na fase do *bulk* (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

Xuan et al. (2007) realizaram a síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ em uma única etapa por meio da coprecipitação. Os autores afirmaram que o uso desta rota de síntese proporcionou a obtenção de nanopartículas do tipo núcleo-casca uniformes e estáveis, de forma rápida e eficaz. Os autores afirmaram que a formação do $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ se deu da seguinte forma: as nanopartículas de Fe_3O_4 foram formadas por meio da redução do Fe^{3+} pela glicose, em condições alcalinas, obtidas através da decomposição da ureia. As partículas magnéticas formadas na solução possuem uma superfície reativa que, após a carbonização da glicose, se ligam com o carbono, formando, assim, a casca da partícula de Fe_3O_4 .

Durante a síntese das nanopartículas, fatores como o pH, a temperatura, a natureza dos sais (percloratos, cloretos, sulfatos e nitratos) e a razão de concentração $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ podem ser ajustados para controlar o formato, o tamanho, as características magnéticas e as propriedades de superfície (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012; GRIBANOV et al., 1990; LAURENT et al., 2008; LI et al., 2012). Além disso, o uso de agentes tensoativos pode ajudar a controlar a dispersão das

nanopartículas magnéticas, diminuindo a formação de aglomerados devido a sua capacidade de estabilizar as forças de atração e repulsão (BHATTACHARYA et al., 2014; LAURENT et al., 2008).

Os tópicos a seguir abordam os principais fatores que influenciam na síntese estudada neste trabalho, concentração dos reagentes precursores e temperatura do meio reacional.

- *Concentração de reagente*

Segundo Chaudhuri e Paria (2012), a concentração de reagente é um parâmetro importante no controle do tamanho do núcleo e na espessura da casca. Na formação do núcleo, o estabelecimento do equilíbrio da reação e, portanto, o tamanho final da partícula ocorre em duas etapas: (i) reação entre os reagentes para formação do núcleo, e (ii) colisão entre os núcleos ou difusão das moléculas para formação da superfície ao redor do núcleo (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012; LAURENT et al., 2008). Quanto a influência da concentração no tamanho das partículas, alguns trabalhos afirmam que este diminui (ZHANG et al., 2008), enquanto outros observam que o mesmo aumenta (MASCOLO; PEI; RING, 2013). Contudo, o aumento de concentração de reagente geralmente proporciona a formação de partículas maiores devido a quantidade total de reagente disponível (CHAUDHURI; PARIÁ, 2012; MASCOLO; PEI; RING, 2013).

Quando se trata da formação da casca, o aumento na concentração de reagente (fonte que derivará o material do recobrimento) ocasiona aumento da espessura da mesma e, conseqüentemente, a estrutura núcleo-casca formada é maior (BAO et al., 2008). Assim, uma concentração menor do reagente que dará origem a casca favorece a formação de um revestimento mais fino e uniforme e a formação de partículas menores.

- *Temperatura*

A temperatura é outro importante parâmetro que influencia na cinética de reação para formação das nanopartículas do tipo núcleo-casca. Em processos de coprecipitação é preferível a utilização de temperaturas brandas de, aproximadamente, 100 °C. Em processos hidrotermais a temperatura varia entre 100 e 500 °C (CHAUDHURI; PARIÁ 2012). Segundo Laurent et al. (2008), em processos hidrotermais o tamanho de partícula é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, sínteses realizadas em altas temperatura produzem

partículas menores, quando comparadas com aquelas realizadas em baixas temperaturas. Isso se deve ao fato de que o tamanho de partícula depende da taxa de reação da nucleação e crescimento e, em sistemas com altas temperaturas, a nucleação pode ser mais rápida que o crescimento do grão, resultando em partículas menores. Segundo Mascolo, Pei e Ring (2013), quanto menor a partícula, menor será a magnetização devido a desordem dos *spins* estar inversamente relacionada ao tamanho da partícula. De uma forma geral, para a formação da estrutura núcleo-casca é preferível o uso de temperaturas brandas (~100 °C). Isso se deve à necessidade de manter a formação do material da casca no estado não saturado. Assim, pode-se garantir que durante a reação ocorra o revestimento adequado da superfície do núcleo, evitando-se, assim, a formação de núcleos distintos, um de Fe₃O₄ e outro de carbono (CHAUDHURI; PARIA, 2012).

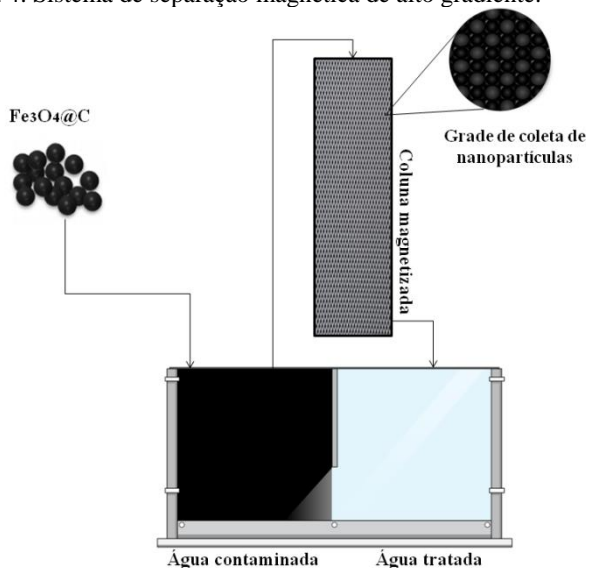
2.3 APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA DE Fe@C NA REMOÇÃO DE POLUENTES AQUOSOS

Nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C são aplicadas em diversos campos, tais como imunoensaios, administração de medicamentos e tratamento de efluentes (BLANEY, 2007; FAN et al., 2016). Dentre essas aplicações, o uso de Fe@C como adsorvente no tratamento de efluentes tem atraído atenção dos pesquisadores, tanto pela sua alta capacidade adsorptiva, quanto pelo caráter magnético que facilita a separação do adsorvente do líquido ao final do processo (ZHANG; KONG, 2011; LIN et al., 2014; HAO et al., 2014; WU et al., 2014; MARYAM et al., 2015; JAURIS et al., 2016; GANPUPOMU et al., 2016; IHSANULLAH et al., 2016; YEGANEHI; GHOLAMPOUR, 2016; YANMING et al., 2016). Neste processo de separação, a interação da força magnética e de outras forças é importante para controle e direcionamento do movimento de partículas (EICHHOLZ et al., 2014).

Recentemente, estudos mostraram a habilidade das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C na remoção de vários poluentes em meios aquosos, incluindo corantes (HAO et al., 2014; LIN et al., 2014; QU et al., 2015; TONG et al., 2016; WU et al., 2014; ZHANG; KONG, 2011), metais pesados (WU et al., 2012; ZHAO et al., 2014; ZHANG et al., 2013a; ZARE et al., 2016), antibióticos (BAO et al., 2014; CHEN et al., 2015; KAKAVANDI, et al., 2016; WANG et al., 2016b) e óleos (CHEN et al., 2013; YU et al., 2015; ZHU, et al., 2010). O uso deste adsorvente magnético em tratamento de efluentes é possível

através do sistema de separação magnética de alto gradiente (SMAG), como ilustrado na Figura 4. O uso industrial do sistema SMAG existe a mais de 100 anos e foi proposto por Faunce e Cabel no tratamento de água de alimentação de caldeiras, sendo a primeira patente obtida somente em 1873 por Hay (AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2010).

Figura 4. Sistema de separação magnética de alto gradiente.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

O sistema de tratamento de água por meio da SMAG inicia-se com a adição dos nanoadsorventes no tanque que contém a água contaminada, onde ocorre o processo de adsorção do poluente na nanopartícula. Após determinado tempo, inicia-se a etapa de separação, onde a água passa por uma coluna que contém uma grade magnetizada, sendo os nanoadsorventes magnéticos atraídos pelo campo magnético e retidos na grade. A água, agora livre do poluente, passa para o segundo tanque. Após esta etapa, as nanopartículas podem ser, então, recuperadas através do processo de dessorção.

2.3.1 Remoção de corantes por nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C

A indústria emprega com frequência moléculas orgânicas, denominadas de corantes, para definir o brilho e a cor dos produtos. Durante o processo de tingimento, de 10 a 60% da massa dos corantes aplicados são descartados, gerando, assim, enormes quantidades de efluentes industriais (LINGLING et al., 2015; JAURIS et al., 2016) que têm se tornado fontes de poluição com alto impacto ambiental para a saúde humana e animal devido aos seus efeitos mutagênicos e carcinogênicos (YANMING et al., 2016). Muitas técnicas são empregadas para o tratamento destes efluentes, a exemplo da adsorção, que é considerada uma das mais eficientes e baratas por permitir que a água tratada possa ser reutilizada nos processos industriais e que os adsorventes sejam regenerados e armazenados em um local seco para, posteriormente, serem reutilizados (JAURIS et al., 2016).

Wu et al. (2014) observaram que nanopartículas magnéticas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ apresentaram alta capacidade de adsorção de azul de metileno (AM), $117 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, e, ao estudarem os fatores que influenciaram nesse processo, observaram que pHs básicos e o aumento da temperatura favoreciam a adsorção. Zhang e Kong (2011) estudaram o uso das nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ superparamagnéticas na remoção de AM de soluções aquosas, além do efeito do pH e do tempo de adsorção na capacidade adsortiva. Os resultados mostraram que ambos os parâmetros têm influência no processo de adsorção, sendo que a nanopartícula mostrou alta capacidade de adsorção para o AM (90%) em pH básico (7-8) durante 210 min sob agitação. Estes resultados corroboram os obtidos por Linet al. (2014). Os autores mostraram que nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ com carbono mesoporoso são nanoadsorventes eficientes e que as concentrações de rodamina B (RhB) decresceram com o aumento no tempo de adsorção. Mais de 82,24% de RhB foram removidos em 5 min e 99,45% de RhB foram adsorvidos em 30 min.

O mesmo comportamento foi observado para as nanoprtículas do tipo núcleo-casca, onde o óxido empregado era a hematita. Tong et al. (2016) observaram que as nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ foram capazes de remover até 91% do corante violeta de metila em 30 min. Hao et al. (2014) mostraram que o nanocompósito $\text{Fe}_2\text{O}_3@C$ foi capaz de remover aproximadamente 80% do vermelho congo (VC) em 10 min, com uma eficiência final de remoção do VC de até 96,2% em 120 min.

2.3.2 Remoção de metais pesados por nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C

Com o rápido desenvolvimento das indústrias, como unidades de plaqueamento metálico, operações de mineração, indústrias de fertilizantes, curtumes, baterias, papel, pesticidas, etc., águas residuais contendo metais pesados são descartadas no meio ambiente (THATAI et al., 2014). Portanto, devido aos efeitos adversos causados por íons de metais pesados na saúde humana e no meio ambiente, algumas tecnologias são aplicadas para a descontaminação de metais pesados, como a osmose reversa, a precipitação e a adsorção. A vantagem da última é seu baixo custo e sua velocidade de tratamento comparativamente aos demais (Zhao et al., 2014).

Zhao et al. (2014) sintetizaram, aplicaram e reciclaram nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ para a remoção de Cu^{2+} . A mistura de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em água e submetida ao tratamento hidrotérmico. O estudo demonstrou uma capacidade de adsorção das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ de $54,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ para Cu^{2+} , uma remoção 10 vezes superior ao do carbono ativo. A próxima etapa consistiu na separação magnética, a qual reduziu em menos de 2,5% após seu quarto ciclo.

Zare et al. (2016) sintetizaram nanopartículas de Fe_3O_4 como um adsorvente para a remoção rápida de íons de amônia. As nanopartículas de Fe_3O_4 foram obtidas pelo método de coprecipitação química com tamanho de partícula de 6 nm. Esse estudo investigou o efeito do tempo de contato, do pH, da temperatura e da concentração inicial do íon de amônia. O pH foi considerado o fator mais influente no aumento da adsorção, na qual a porcentagem de remoção de amônia por nanopartículas de Fe_3O_4 aumentou de 21,25% para 93,12% de acordo com o aumento do pH até 10. Esse resultado corrobora o estudo desenvolvido por Sadegh et al. (2015), onde afirmam que o pH é um dos fatores mais importantes na capacidade de adsorção.

Wu et al. (2012) estudaram a aplicação de nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ na remoção de arsênio em meio aquoso. Os autores observaram que com cerca de $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ das nanopartículas foi capaz de remover 90% do arsênio ($5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) em 10 min e 98% após 3 h.

Zhang et al. (2013a) investigaram a influência de nanoesferas magnéticas mesoporosas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, com tamanho médio de poro de 6,2 nm, e compararam com as nanoesferas magnéticas de Fe_3O_4 para a remoção de Cr (IV) da água. Esse estudo mostra que as nanoesferas

magnéticas mesoporosas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ podem remover mais Cr (IV), alcançando percentuais de até 92,40%.

2.3.3 Remoção de óleos por nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}@\text{C}$

As nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}@\text{C}$ são capazes de absorver seletivamente uma vasta gama de óleos e solventes orgânicos (ZHU et al., 2010; CHEN et al., 2013).

Zhu et al. (2010), por exemplo, mostraram que nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ apresentaram uma capacidade de adsorção de óleo de até 3,8 vezes o seu peso. Similarmente, Yu et al. (2015) estudaram a capacidade de adsorção de nanocompósitos de Fe_3O_4 para solventes orgânicos e verificaram que era possível adsorver óleo diesel até 2,492 vezes seu próprio peso.

2.3.4 Remoção de fármacos por nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}@\text{C}$

A presença de produtos farmacêuticos na água, oriunda dos produtos de higiene pessoal, dos resíduos das indústrias farmacêuticas, dos resíduos veterinários e hospitalares e de drogas terapêuticas (KRÜMMERER, 2001; RIVERA-UTRILLA et al., 2013) apresentam sérios riscos para a saúde humana e ecológica (FU et al., 2014) devido a sua resistência aos tratamentos convencionais, como a degradação biológica (NAZARI et al., 2016).

Os fármacos, após serem utilizados em pessoas ou animais, podem ser excretados, pela urina ou biliar, na forma de derivados mais polares e hidrofílicos, como um metabólito ou como uma mistura de múltiplos metabólitos, e irem direto para o meio ambiente (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Segundo Maiza e Daley-Yates (1993), nos seres humanos, mais de 90% de antibiótico, é eliminado inalterado na urina após 8 h. No entanto, os procedimentos convencionais utilizados para o tratamento de águas residuais só podem eliminar parcialmente estes compostos (FU et al., 2014).

Os fármacos utilizados na medicina veterinária são excretados no solo ou diretamente nos rios, sem passar por uma estação de tratamento, tornando seu controle muito difícil. O solo pode atuar como uma fonte principal de contaminação da água, uma vez que a maioria desses compostos e seus metabólitos são solúveis em água (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Portanto, o solo e a água contaminados são a

base para plantações e para o cultivo de alimentos destinados aos seres humanos, promovendo a propagação da contaminação através da cadeia alimentar. Dentro deste contexto a resistência de traços de produtos farmacêuticos na água potável é uma preocupação de saúde pública, uma vez que pouco se sabe sobre os potenciais efeitos crônicos de saúde associados com a ingestão em longo prazo das misturas destes compostos através da água potável (KRÜMMERER, 2001; RIVERA-UTRILLA et al., 2013).

Os fármacos mais comumente encontrados no tratamento de efluentes são: antibióticos, antiácidos, esteroides, antidepressivos, analgésicos, anti-inflamatórios, antipiréticos, beta-bloqueadores, medicamentos hipolipemiantes, tranquilizantes e estimulantes (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Contudo, de acordo com Krümmerer (2001), alguns grupos de fármacos poluentes deveriam receber atenção especial, como os antibióticos devido a sua alta toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente e pelo aumento da resistência bacteriológica, fazendo com que as bactérias sejam cada vez mais resistentes à droga, o que acarreta a necessidade do desenvolvimento de antibióticos mais potentes para o tratamento da mesma doença.

Dentro deste contexto, a remoção eficaz destes produtos farmacêuticos de águas residuais antes da sua liberação no meio ambiente é uma questão emergente na ciência (RIVERA-UTRILLA et al., 2013). Deste modo, várias tecnologias têm sido desenvolvidas para a remoção de poluentes aquáticos, como: tratamento biológico, oxidação química, separação por membrana, adsorção e radiação ionizante (MOHSENI-BANDPI et al., 2016; PASTRANA-MARTÍNEZ et al., 2015; WEIYI; ZHAO-HONG; TEIK-THEYE, 2014; ZHANG et al., 2015).

A adsorção é considerada um método eficiente de remover antibióticos em meios aquosos (WANG et al., 2016c). Dentre os estudos realizados nesta área, o uso de nanopartículas do tipo núcleo-casca magneticamente estruturadas mostraram-se eficientes na adsorção de diferentes antibióticos (BAO et al., 2014; CHEN et al., 2015; KAKAVANDI, et al., 2016; WANG et al., 2016b).

Kakavandi et al. (2016) aplicaram as nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ no tratamento de águas residuais contaminadas com tetraciclina. Os autores observaram que, sob condições otimizadas, a eficiência de remoção da tetraciclina foi de 79% em 44 min de reação, ficando mantidas a estabilidade e a eficiência após diversos ciclos. Similarmente, Mohseni-Bandpi et al. (2016) estudaram o uso de nanopartícula do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{zeólita}$ (600

$\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na remoção de cefalexina ($40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). O processo de adsorção se deu em meio aquoso com pH 7, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação (350 rpm) e durante 2 h. Os autores observaram que a adsorção foi eficiente no tratamento de efluentes contaminados com cefalexina, removendo cerca de 93% de todo o antibiótico.

Outros estudos mostraram a eficiência de estruturas do tipo núcleo-casca nanoestruturadas para a adsorção de nafcilina (CHEN et al., 2015) e sulfonamidas (BAO et al., 2014). Bao et al. (2014) estudaram a aplicação das nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ na remoção de sulfonamidas e concluíram que a nanopartícula apresentou alta capacidade adsortiva, alcançando a remoção de até 96% dos antibióticos, e rápida separação quando expostas a um campo magnético externo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

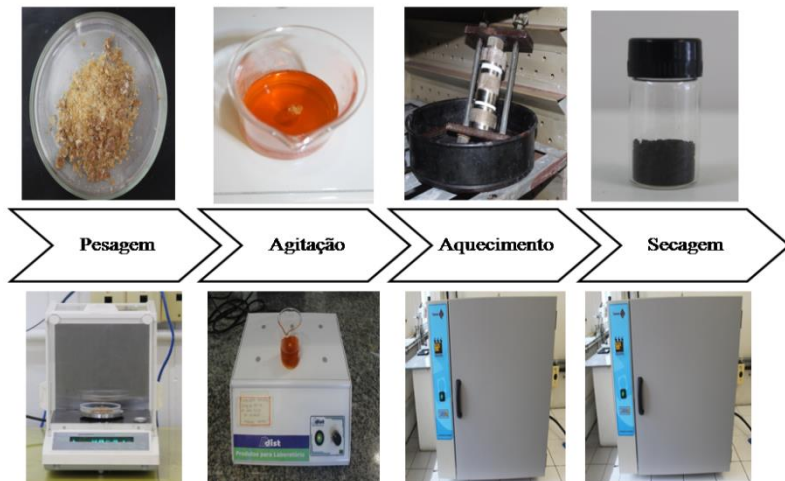
Para a síntese das nanopartículas foi utilizado como fonte de ferro o nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (Synth, Brasil), como fonte de carbono a dextrose anidra ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) (Dinâmica, Brasil), como fonte alcalina a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) (Vetec, Brasil) e como tensoativo o polietilenoglicol (PEG 1500) (Dinâmica, Brasil).

Para os ensaios de adsorção foram utilizados o azul de metileno (AM) ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (CAAL, Brasil).

3.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA

As nanopartículas do tipo núcleo-casca de foram sintetizadas, por coprecipitação hidrotermal (Figura 5). Para tanto, em 40 mL de água destilada foram adicionados 1,80 g de glicose, 6 g ureia, 0,50 g PEG e nitrato de ferro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($0,02$ a $0,1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$) e deixados sob agitação por 15 min. Logo após, a solução foi transferida para um reator de aço inox de 200 mL e aquecida em estufa (140 a $180 \text{ }^\circ\text{C}$) por 18 h. Após esse período, o reator foi resfriado a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) e, em seguida, o produto foi lavado 2 vezes com água destilada e 2 vezes com etanol absoluto. Em seguida o produto foi seco em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. A influência dos parâmetros temperatura e concentração de nitrato de ferro nas propriedades magnéticas e na capacidade adsorptiva das nanopartículas foi avaliada de acordo com o planejamento experimental descrito no item 3.3.

Figura 5. Etapas da síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca.



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

Além das sínteses realizadas com base no planejamento experimental, foram feitos mais dois experimentos independentes com o intuito de avaliar a influência da estrutura núcleo-casca em características como tamanho de partícula, morfologia e capacidade adsorviva. Para tal, foi realizado um experimento sem carbono (SC), ou seja, na ausência de carbono oriundo da glicose, obtendo-se somente partículas de ferro, e um experimento sem ferro (SFe), o qual foi realizado sem a presença de nitrato de ferro, obtendo-se somente partículas de carbono.

3.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Um planejamento experimental fatorial 2^2 com ponto central foi feito para determinar a melhor condição de síntese das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C. Foram estabelecidos como fatores a concentração de nitrato de ferro e a temperatura, e como respostas foram adotados os valores da adsorção de AM, momento magnético máximo, susceptibilidade magnética, campo coercivo e campo remanescente, por serem características determinantes para o estudo de nanoadsorventes magnéticos.

Os níveis inferior e superior considerados foram 0,02 e 0,10 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ para a concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e de 140 e 180 $^\circ\text{C}$ para a temperatura do meio reacional. Níveis estes baseados na leitura de

diversos artigos (BHATTACHARYA; GOGOI; BURAGOHAIN, 2014; QIAO et al., 2012; XUAN et al., 2007; ZHAO et al., 2015). Estas duas variáveis são parâmetros importantes para o processo de obtenção de partículas na estrutura núcleo-casca, considerando que a concentração do composto precursor poderá influenciar no tamanho do núcleo, e a temperatura na cinética de nucleação e crescimento de grão, conseqüentemente, no tamanho da partícula. Os resultados obtidos foram avaliados no *software Statistica* 10.0, através da análise de variância (ANOVA), com nível de significância de 9% entre as médias das amostras.

A matriz do delineamento experimental é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Condições experimentais para as reações de síntese.

Experimento	Fe(NO ₃) ₃ (g·mL ⁻¹)	Temperatura (°C)
1	0,02	140
2	0,10	140
3	0,02	180
4	0,10	180
5 (C)	0,06	160
6 (C)	0,06	160
7 (C)	0,06	160

Glicose: 1,80 g; ureia: 6 g; PEG: 0,50 g.

Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

3.4 CARACTERIZAÇÃO

Diferentes técnicas, como microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), magnetometria de amostra vibrante (MAV) e difração de raios-X (DRX), foram utilizadas com o intuito de determinar a composição e as características morfológicas e estruturais das nanopartículas do tipo núcleo-casca. Além disso, também foi determinada a área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das nanopartículas foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV, JEOL, modelo JSM-6701F, Japão). As amostras foram metalizadas com ouro e as avaliações das superfícies das amostras foram realizadas utilizando-se ampliações de 20.000, 25.000, 50.000 e 100.000 vezes com energia de 10 kV.

3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A formação da estrutura núcleo-casca e o tamanho das nanopartículas foram observadas por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, JEM-1011, Japão). As amostras foram dispersas em 1 mL de solução alcoólica, com auxílio de um ultrassom por 3 min, e gotejadas em grade de cobre (CF200-Cu) recoberta com filme de carbono.

3.4.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X

A identificação dos principais elementos químicos presentes nas nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C foi realizada através de análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X. Para tal, uma sonda (Thermo, modelo 6733A-1NES-SN) acoplada a um microscópio eletrônico de varredura (Jeol, modelo JSM – 6390 LV, Japão) foi utilizada.

3.4.4 Espectroscopia de infravermelho

Com o intuito de identificar os grupos funcionais das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C, análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas. Para tanto, inicialmente pastilhas de KBr contendo 2% (p/p) de amostra foram feitas. Os espectros no infravermelho foram obtidos em ampla região, de 500 a 4000 cm^{-1} , em espectrofotômetro (Shimadzu, IR Prestige-21) com transformada de Fourier.

3.4.5 Magnetometria de amostra vibrante (MAV)

A caracterização magnética das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C foi realizada por meio do ensaio de MAV (GMW 3473-

7 eletromagnet, USA). Para tanto, 0,120 g de amostra foi adicionado em uma haste suporte submetida a um campo magnético de ± 20 kO e a 25 °C.

3.4.6 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X (DRX) permitiram a identificação da estrutura cristalina das nanopartículas. As medidas foram realizadas em um difratômetro (Philips, modelo X'pert) com radiação cobre $K\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm), potência de 40 kV e 30 mA, variando-se de 10 a 80°, com intervalo 2θ de 0,02 °s⁻¹.

3.4.7 Área superficial

A análise da área superficial das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C foi realizada por meio da adsorção-dessorção de N₂ utilizando o equipamento Quantachrome (Autosorb-1). Para tanto, as amostras foram inicialmente mantidas a 250 °C, durante 12 h, sob atmosfera de nitrogênio. A partir dos dados foi possível determinar a área superficial pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

3.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO (AM)

Para avaliar qual rota de síntese do planejamento experimental produziu a nanopartícula com maior capacidade adsorptiva utilizou-se a adsorção do AM.

- *Preparo da solução de AM*

Para os ensaios de adsorção foi preparado um volume de 100 mL de uma solução estoque contendo 100 mg·L⁻¹ de AM (C₁₆H₁₈CLN_{3S}·3H₂O) (CAAL, Brasil) em água Milli-Q. Esta solução foi posteriormente diluída até a concentração padrão para os ensaios de adsorção (10 mg·L⁻¹) e nas concentrações utilizadas para a obtenção da curva de calibração (0,05; 0,15; 0,25; 0,50 e 1,00 mg·L⁻¹).

- *Ensaio de adsorção*

A capacidade de adsorção das nanopartículas foi avaliada em solução padrão de AM ($10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Para tanto, em 2 mL de solução de AM foram adicionados $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nanopartículas e mantidas sob agitação a 200 rpm (agitador magnético de 6 pontos, DIST, Brasil). O tempo de adsorção foi determinado através das observações de Qu et al. (2014), que afirmaram em seu trabalho que a adsorção completa de AM nas nanopartículas Fe@C ocorre em 30 min. Contudo, para assegurar a total adsorção, o tempo de 1 h foi estabelecido. Após esse período, as amostras foram centrifugadas a 14000 rpm por 30 min (Eppendorf 5810R, Alemanha) e a solução resultante foi retirada para posterior análise por espectroscopia de UV-vis (QUIMIS Q898U, Brasil) em um comprimento de onda padrão de 665 nm.

Para as análises, foi obtida uma correlação da magnitude de absorção do espectro de UV-Vis com a concentração de AM na solução e uma curva de calibração no comprimento de onda de 665 nm. A Equação (1) foi empregada para o cálculo do percentual de AM adsorvido da solução:

$$\% \text{ Removido} = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \cdot 100$$

(1)

onde C_0 é a concentração inicial de AM ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e C_t representa a concentração de AM na amostra após a adsorção ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Todos os testes foram realizados em triplicata e os resultados foram avaliados estatisticamente por meio da análise de variância (ANOVA) com auxílio do *software Statistica 10*. Os valores médios foram analisados com relação à diferença significativa através do teste de Tukey ao nível de 5% de significância.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DO TIPO NÚCLEO-CASCA

A influência da temperatura e da concentração de nitrato de ferro na produção de nanopartículas do tipo núcleo-casca é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca.

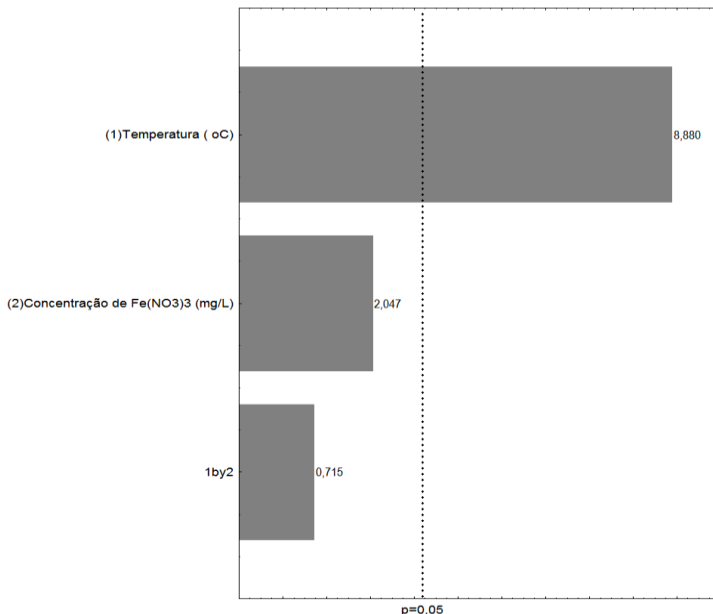
Experimento	Temperatura (°C)	Fe(NO₃)₃ (mg)	Nanopartícula (mg)
1	140	800	189,3
2	140	4000	297,6
3	180	800	853
4	180	4000	1077,6
5 (C)	160	2400	665,4
6 (C)	160	2400	700
7(C)	160	2400	744

Glicose: 1,80 g; ureia: 6 g; PEG: 0,50 g.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017)

A Figura 6 ilustra a influência da temperatura da reação de síntese e da concentração do precursor de ferro na massa de nanopartículas do tipo núcleo-casca.

Figura 6. Diagrama de Pareto para a massa de nanopartícula do tipo núcleo-casca em função da temperatura e concentração de nitrato de ferro.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

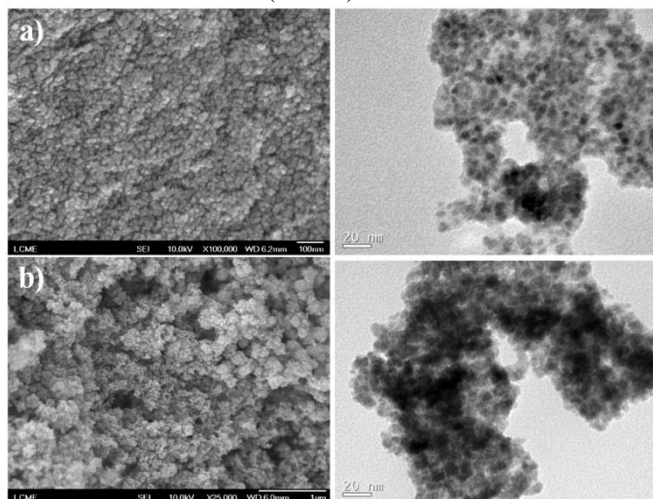
A partir da Figura 6 e da Tabela 2 observa-se que a temperatura tem efeito positivo na quantidade de nanopartículas do tipo núcleo-casca obtida neste trabalho. Assim, quanto maior a energia durante a reação de síntese, maior a taxa de nucleação (CHAUDHURI; PARIA, 2012; MASCOLO; PEI; RING, 2013) e, conseqüentemente, maior a massa de nanopartículas sintetizadas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Microscopia eletrônica

As Figuras 7, 8, 9 e 10 apresentam as imagens das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas através do planejamento experimental, avaliando a influência dos parâmetros reacionais: temperatura e concentração do precursor de ferro.

Figura 7. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas do tipo núcleo-casca sintetizadas com concentração de nitrato de ferro de: (a) $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (b) $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e temperatura de síntese constante ($140 \text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

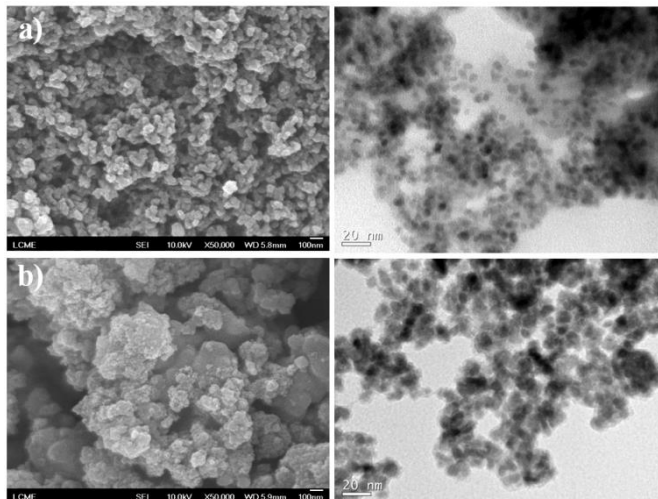
Nas imagens apresentadas na Figura 7 é notório que o aumento da concentração de espécies de ferro favoreceu o aumento do tamanho das nanopartículas (6 nm para 8 nm) e a formação de aglomerados com dimensões variadas, mas em grande parte com dimensões inferiores a 150 nm. Este fato pode estar associado com o aumento da taxa de crescimento das nanopartículas devido a maior disponibilidade de reagente.

Em igual condição de energia térmica, mesma temperatura, com concentrações maiores do precursor de ferro (Figura 7 (b)), a taxa de crescimento das nanopartículas é aumentada e, como consequência, são obtidas nanopartículas maiores ou até mesmo nanopartículas resultantes da coalescência. Com o aumento das nanopartículas, a formação de aglomerados é maior. Estes resultados estão de acordo com as observações realizadas por Chaudhuri e Paria (2012), que relataram que o aumento da concentração do precursor do elemento de núcleo pode promover a formação de partículas maiores.

Além disso, as imagens da Figura 7 comprovam a formação de estruturas do tipo núcleo-casca. É possível identificar nanopartículas constituídas por um núcleo mais denso (escuro) revestido por camadas

menos densas (clara). As regiões mais densas estão associadas com a estrutura de ferro, enquanto as regiões menos densas com as estruturas de carbono.

Figura 8. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas do tipo núcleo-casca sintetizadas com concentração de nitrato de ferro de: (a) $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e (b) $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e temperatura de síntese constante ($180 \text{ }^\circ\text{C}$).



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

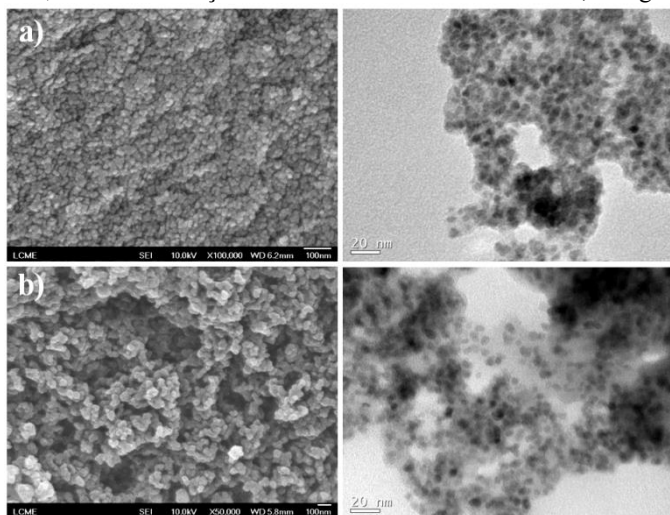
As imagens da Figura 8 (a) mostram que com concentrações de $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a $180 \text{ }^\circ\text{C}$, as nanopartículas apresentam formato regular e esférico, porém devido ao aumento da taxa de nucleação, maiores quantidades de nanopartículas são formadas, quando comparados com a reação em igual concentração de nitrato de ferro e a temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Além disso, proporcionando a formação de aglomerados. Nestas condições são formados aglomerados e com dimensões superiores a 100 nm .

Através da Figura 8 (b) é possível observar a formação de partículas esféricas e que em condição de maior temperatura ($180 \text{ }^\circ\text{C}$) o aumento da concentração de precursor de ferro favorece a formação de aglomerados maiores, com dimensões superiores a 500 nm , que podem ser considerados organizações de microestrutura. Porém, nesta condição, o efeito da concentração está combinado com o aumento da energia térmica disponível no meio reacional, efeito este também observado na Figura 10 (b). Segundo Chaudhuri e Paria (2012), o

emprego de temperaturas altas favorece a formação de aglomerado, já que nesta condição o tensoativo, no caso deste trabalho o PEG, não adere totalmente na superfície das partículas.

A Figura 9 mostra as imagens obtidas com microscopia eletrônica de transmissão e varredura das estruturas do tipo núcleo-casca sintetizadas com $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato de ferro e variando a temperatura de 140 a 180 °C.

Figura 9. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas do tipo núcleo-casca sintetizadas a: (a) 140 °C e (b) 180 °C, com concentração de nitrato de ferro constante de $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

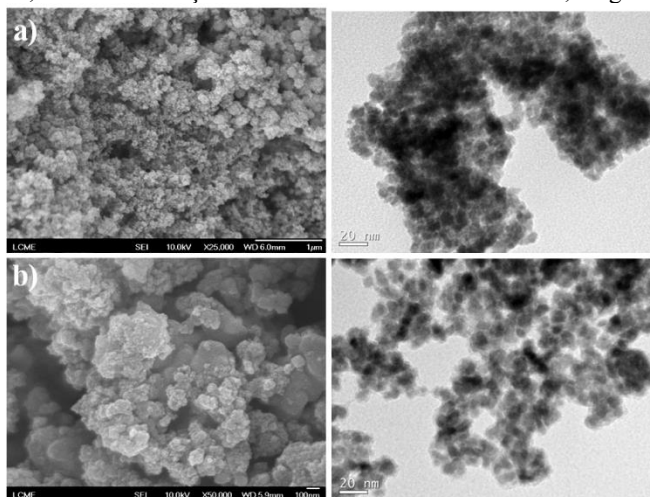
Através da Figura 9 nota-se que o aumento da temperatura de síntese proporcionou a redução do tamanho das nanopartículas (6 para 4 nm) devido ao aumento da taxa de nucleação que proporciona a formação de partículas menores (CHAUDHURI; PARIA, 2012; MASCOLO; PEI; RING, 2013).

Segundo Chaudhuri e Paria (2012), o uso de baixas temperaturas ($\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) durante a reação de coprecipitação hidrotermal é favorável para a síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca. Este efeito ocorre, principalmente, devido a necessidade de se manter o material de revestimento, no caso o carbono, na forma insaturada no meio reacional, o que influencia na formação da casca sobre o núcleo, evitando a formação de nanopartículas distintas.

Zhang et al. (2016) sintetizaram as nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ por meio do método de Stöber a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 h durante a obtenção de $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, primeira etapa, e a $150\text{ }^\circ\text{C}$ durante a obtenção de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$, segunda etapa. Os pesquisadores obtiveram partículas esféricas cerca de 10 vezes maior.

A Figura 10 apresenta as microscopias do tipo núcleo-casca sintetizadas com $0,01\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de nitrato de ferro e variando a temperatura de 140 a $180\text{ }^\circ\text{C}$.

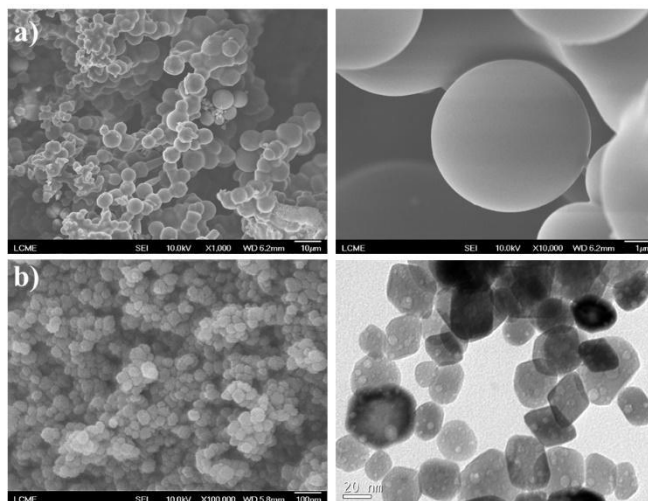
Figura 10. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas do tipo núcleo-casca sintetizadas a (a) $140\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $180\text{ }^\circ\text{C}$, com concentração de nitrato de ferro constante de $0,1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

A Figura 11 mostra as imagens das partículas de carbono e das partículas de ferro sintetizadas na temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 11. Imagens obtidas com microscopia eletrônica de varredura e de transmissão das nanopartículas de carbono (a) e de ferro (b) na temperatura de 160 °C.



Fonte: desenvolvida pela autora (2017).

Através da Figura 11 nota-se que as partículas de carbono possuem formato esférico e tamanho muito maior que as nanopartículas do tipo núcleo-casca, com cerca de 5 μm . Já as partículas de ferro apresentam diferentes formatos, aspecto cristalino e tamanho médio de 20 nm, cerca de 3 vezes o tamanho das nanopartículas do tipo núcleo-casca. Resultado semelhante foi encontrado por Xiao et al. (2014) que, ao sintetizarem a nanopartícula sem a presença de carbono, observaram que o seu tamanho aumentou de 10 para 20 nm.

Os resultados mostram que a junção destes dois materiais, ferro e carbono, por meio da síntese de coprecipitação hidrotérmica possibilitou a obtenção de nanopartículas com tamanhos muito pequenos, com boa dispersibilidade e homogeneidade. Além disso, segundo Laurent et al. (2008), o recobrimento de carbono em óxidos de ferro, como a magnetita, pode, além de proteger o núcleo, promover o aumento da estabilidade das nanopartículas e inibir o crescimento dos óxidos de metal (LUO et al., 2012).

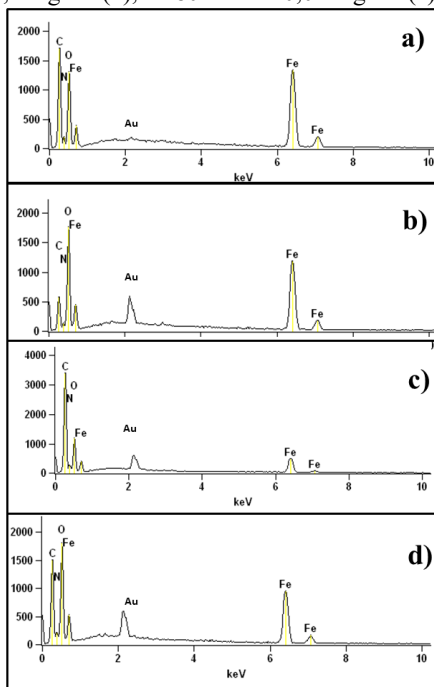
Assim, a formação da estrutura de núcleo-casca de Fe@C apresenta diversas vantagens em relação a partícula individualizada de ambos os materiais, Fe e C, já que este composto pode proporcionar a obtenção de nanopartículas menores, com características importantes

para a aplicação sugerida, como maior área de superfície e, consequentemente, com alta capacidade adsortiva.

4.2.2 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Os resultados da análise por espectroscopia de energia dispersiva de raio X das amostras estão apresentados na Figura 12.

Figura 12. EDS das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas a 140°C com 0,02 mg·L⁻¹ (a) e 0,1 mg·L⁻¹ (b), a 180°C com 0,02 mg·L⁻¹ (c) e 0,1 mg·L⁻¹ (d).



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

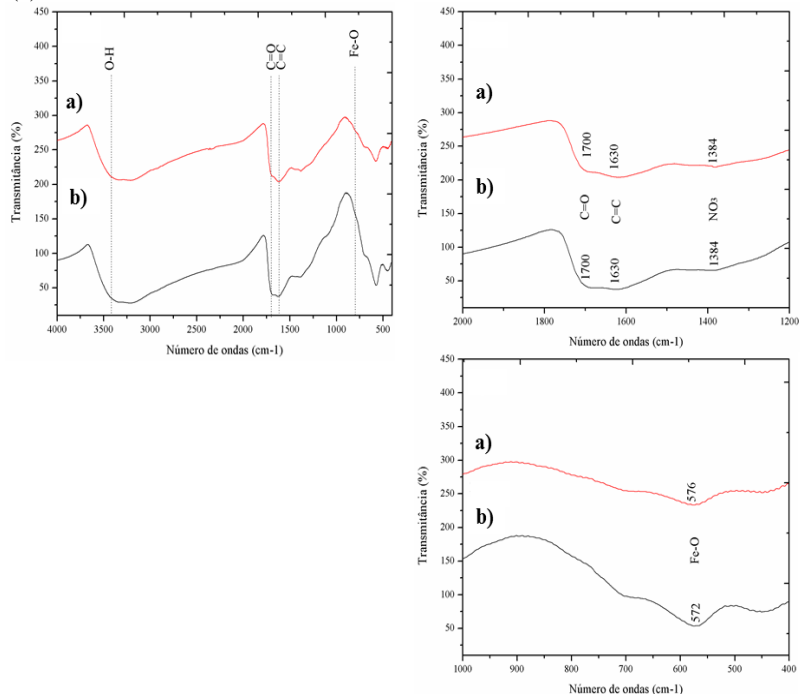
Os espectros apresentados na Figura 12 confirmaram a presença de carbono, ferro, oxigênio e nitrogênio nas estruturas do tipo núcleo-casca, Fe₃O₄@C e Fe₂O₃@C, sintetizadas. O nitrogênio é originário do nitrato de ferro utilizado na reação e o pico em 2,5 keV corresponde ao ouro referente ao filme de recobrimento das amostras para as análises.

Através dos resultados de EDS, foi possível observar a presença de oxido de ferro e carbono, resultado este esperado para a estrutura sintetizada neste trabalho.

4.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região de infravermelho são apresentados nas Figuras 13 e 14.

Figura 13. Espectros das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidos para as partículas sintetizadas a $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ variando a temperatura de 140 (b) para 180 °C (a).



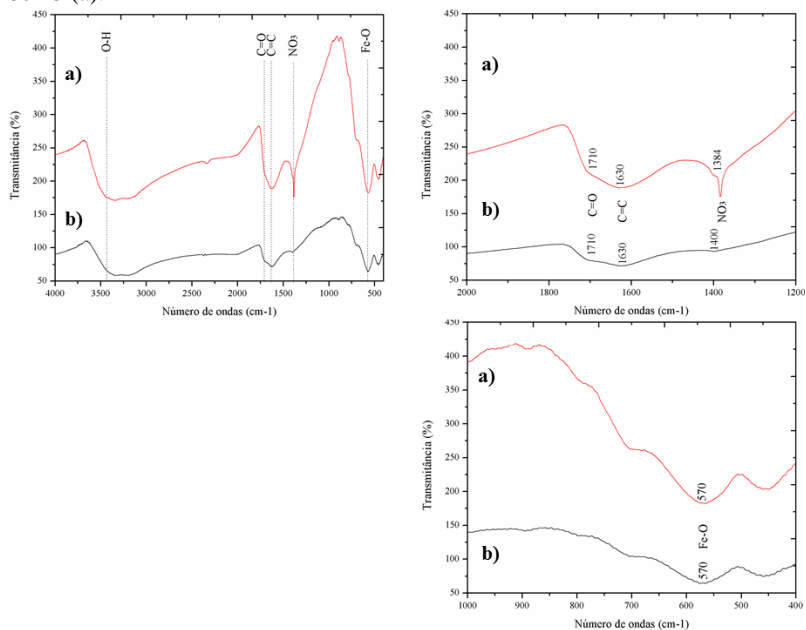
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Através das Figuras 13 e 14 observa-se que os espectros na região de infravermelho de todas as nanopartículas do tipo núcleo-casca possuem bandas em 3450 cm^{-1} referentes a grupos de hidroxila. As bandas em 1700 e 1630 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento de C=O e C=C, respectivamente, e são correspondentes às moléculas de glicose oxidada e formadoras do revestimento (casca) de carbono (XUAN et al., 2007; WU et al., 2014). Segundo Xuan et al. (2007), a presença destas bandas está associada com a presença destes grupos funcionais, C=O e O-H, na superfície do revestimento de carbono e

favorecem a ligação de biomoléculas ou de espécies catalíticas na superfície das nanopartículas do tipo núcleo-casca, o que é crucial para a aplicação destes materiais como adsorventes. A magnitude destas bandas é relativamente baixa devido a baixa concentração destes grupos em relação ao carbono puro, conforme relatado por Lou et al. (2014).

Também são observadas bandas relativas a presença de grupos NO_3 e de ligações Fe-O em 1384 cm^{-1} e em 576 cm^{-1} , respectivamente

Figura 14. Espectros das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidos para as partículas sintetizadas a $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ variando a temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) para $180 \text{ }^\circ\text{C}$ (a).



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

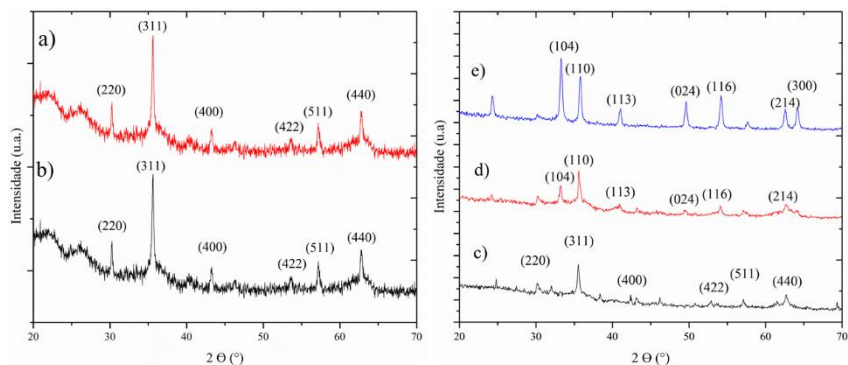
Comparando-se as Figuras 13 (b) e 14 (b), observa-se que o aumento na concentração de nitrato de ferro provocou um aumento na intensidade do pico de NO_3 , que pode ser causado devido ao aumento da espécie residual de nitrato. Contudo, quando a temperatura de reação foi de $140 \text{ }^\circ\text{C}$ (exp. 2), o pico de NO_3 diminuiu e sua banda deslocou-se para 1.400 cm^{-1} .

Os resultados obtidos com FTIR corroboram com os resultados obtidos com EDS, os quais mostram a presença de elementos de ferro, carbono, oxigênio e nitrogênio.

4.2.4 Difração de raios X

A Figura 15 ilustra os difratogramas obtidos para as nanopartículas.

Figura 15. DRX das nanopartículas do tipo núcleo-casca variando a concentração de precursor de ferro de: (a) 0,02 mg·L⁻¹; (b) e 0, 10 mg·L⁻¹ a 140 °C e a (c) 0,02 (d) e 0, 10 mg·L⁻¹ a 180 °C e das partículas de ferro (e).



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Através da Figura 15 é possível observar a formação de duas fases, hematita e magnetita, ambas passíveis de magnetização.

Durante a síntese das nanopartículas na ausência de glicose, Figura 15 (e), e na síntese das estruturas núcleo-casca a 180 °C com ponto de menor concentração de nitrato de ferro, Figura 15 (d), há formação de picos característicos de hematita, segundo o cartão JCPDS n.º 2-915. Contudo, quando a síntese das estruturas núcleo-casca foi realizada a 140 °C, independentemente da concentração de nitrato de ferro, e a 180 °C com 0,10 mg·L⁻¹ de nitrato de ferro, Figuras 15 (a) (b) e (c), foi observada a formação de magnetita, de acordo com o JCPDS n.º 19-0629. Com base nos resultados supracitados, ocorre a mudança ou mistura fases, este fato pode estar correlacionado com a presença do carbono e aumento da temperatura durante a síntese (MI et al., 2012). Segundo Qiao et al. (2012) a hematita na presença de carbono e de altas temperaturas pode facilmente reduzir a magnetita. Além disso, através do difratograma é possível observar que com maiores temperaturas a cristalinidade das amostras é maior. Este fato ocorre porque quanto maior temperatura, maior energia térmica, maior a taxa de nucleação e de crescimento, então, as estruturas cristalinas são formadas.

4.2.5 Área superficial

Na Tabela 3 são apresentados os valores de área superficial determinados para as nanopartículas obtidas com diferentes valores de temperatura e de concentração de precursor de ferro e para as partículas de ferro e as partículas de carbono obtidas nos experimentos SC e SFe, respectivamente.

Tabela 3. Área superficial determinada para as nanopartículas do tipo núcleo-casca e para as nanopartículas obtidas nos experimentos SFe e SC.

Experimento	Fe(NO ₃) ₃ (g·mL ⁻¹)	Temperatura (°C)	Área de superfície (m ² ·g ⁻¹)
1	0,02	140	50,11
2	0,10	140	99,30
3	0,02	180	81,31
4	0,10	180	88,70
SFe	0,00	160	35,03
SC	0,06	160	39,68

SFe: sem ferro; SC: sem carbono.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Na Tabela 3 observa-se que o aumento da temperatura de reação, de 140 °C até 180 °C, com concentração de nitrato de ferro de 0,02 mg·L⁻¹, proporcionou a formação de aglomerados de nanopartículas do tipo núcleo-casca com maiores áreas superficiais. Este resultado era esperado, uma vez que o aumento da temperatura de reação promove a formação de partículas menores, consequentemente, com maior área superficial. Contudo, o mesmo não é observado quando o aumento da temperatura ocorre com a concentração de nitrato de ferro de 0,1 mg·L⁻¹, porque tanto o aumento da temperatura quanto a maior disponibilidade de reagente proporcionam a formação de aglomerados maiores. Segundo Chaudhuri e Paria (2012) o emprego de temperaturas altas favorece a formação de aglomerado, já que nesta condição o tensoativo, no caso deste trabalho o PEG, não adere totalmente na superfície das partículas.

As micropartículas de carbono e as nanopartículas de ferro obtidas nos experimentos SFe e SC, respectivamente, apresentaram área superficial menor quando comparadas com as áreas superficiais das nanopartículas do tipo núcleo-casca. Este feito deve-se a diferença de

tamanho entre as nanopartículas, que reflete diretamente na área superficial do material.

As áreas superficiais das nanopartículas núcleo-casca sintetizadas neste trabalho têm valores superiores às obtidas em trabalhos encontrados na literatura, como apresentado na Tabela 4.

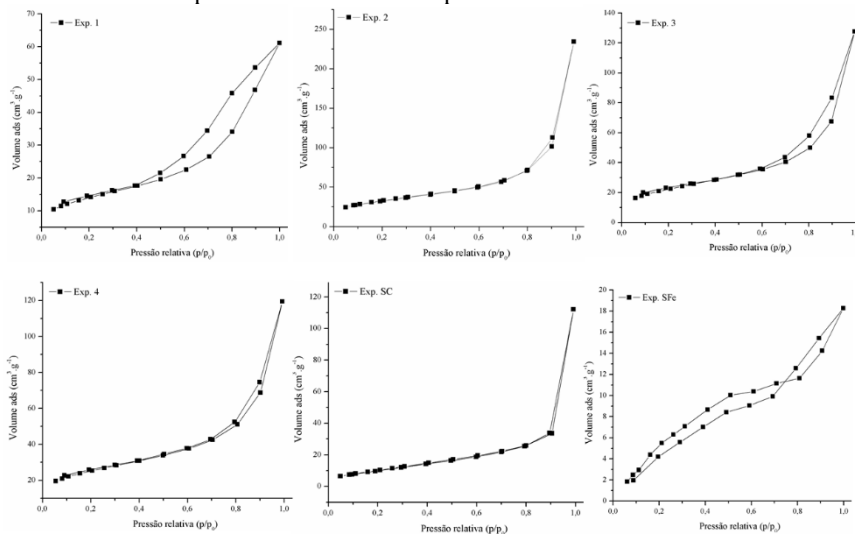
Tabela 4. Relação entre o tamanho e a área superficial das nanopartículas do tipo núcleo-casca de trabalhos encontrados na literatura e comparação com a obtida neste estudo.

Adsorvente	Tamanho	Área sup. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Referências
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$	micrômetro	11,50	LINGLING et al. (2015)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$	10 nm	49,00	WU et al. (2014)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$	7 nm	58,72	ZHANG et al. (2016)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$	50-150 nm	43,80	BAO et al. (2014)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$	4-7 nm	até 99,30	Este trabalho

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A Figura 16 ilustra as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para as nanopartículas do tipo núcleo-casca. As isotermas são do tipo IV e apresentam histerese do tipo I. Já para as nanopartículas de ferro obtidas no experimento SC não ocorre a formação de histerese, indicando que o processo de adsorção e dessorção de nitrogênio tiveram comportamentos semelhantes.

Figura 16. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das nanopartículas do tipo núcleo-casca e das partículas obtidas nos experimentos SC e SFe.



SFe: sem ferro; SC: sem carbono.

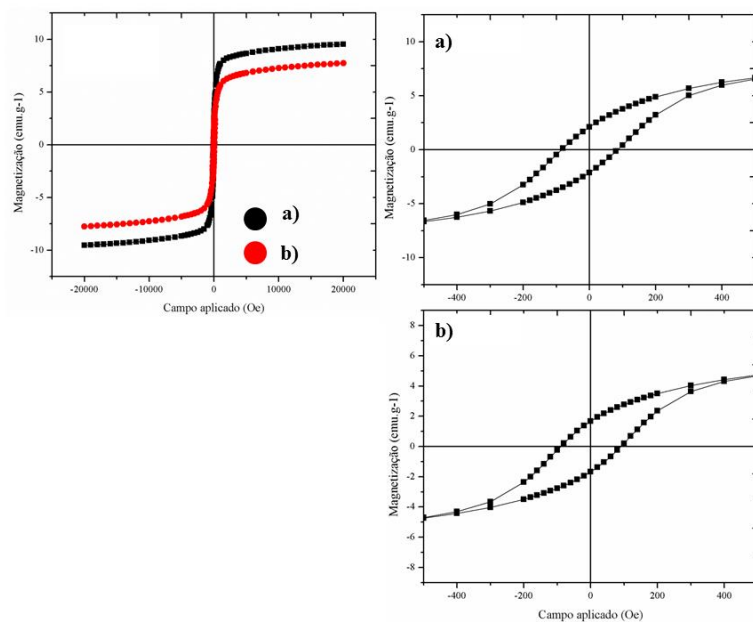
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

4.2.6 Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas das nanopartículas foram avaliadas por magnetometria de amostra vibrante (MAV), considerando a variação a temperatura do meio reacional e a concentração de precursor de ferro.

Na Figura 17 são apresentados os diagramas de magnetização das amostras obtidas com 0,02 g·mL⁻¹ de Fe(NO₃)₃ e variando a temperatura de reação de 140 a 180 °C.

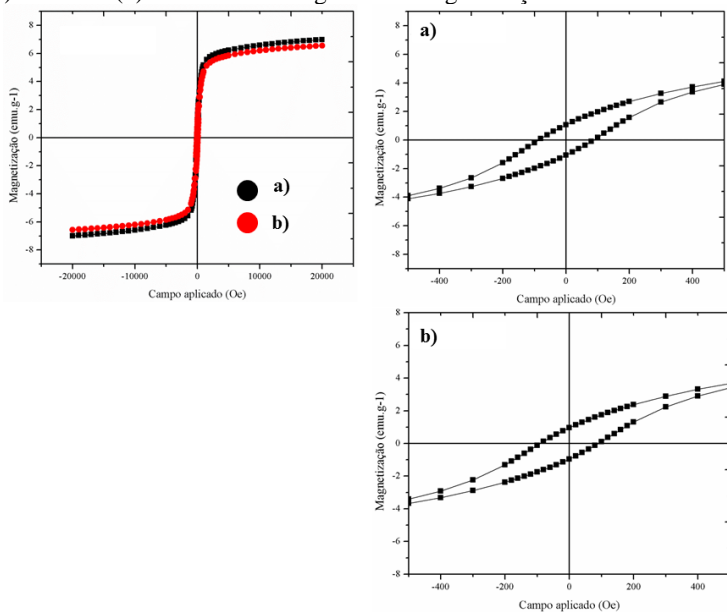
Figura 17. Diagramas de magnetização das nanopartículas do tipo núcleo-casca, obtidas com $0,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e variando a temperatura de reação de 140°C (a) a 180°C (b). Detalhes do diagrama de magnetização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Na Figura 18 são apresentados os diagramas de magnetização das amostras obtidas com $0,1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, e variando a temperatura de reação de 140 a 180°C .

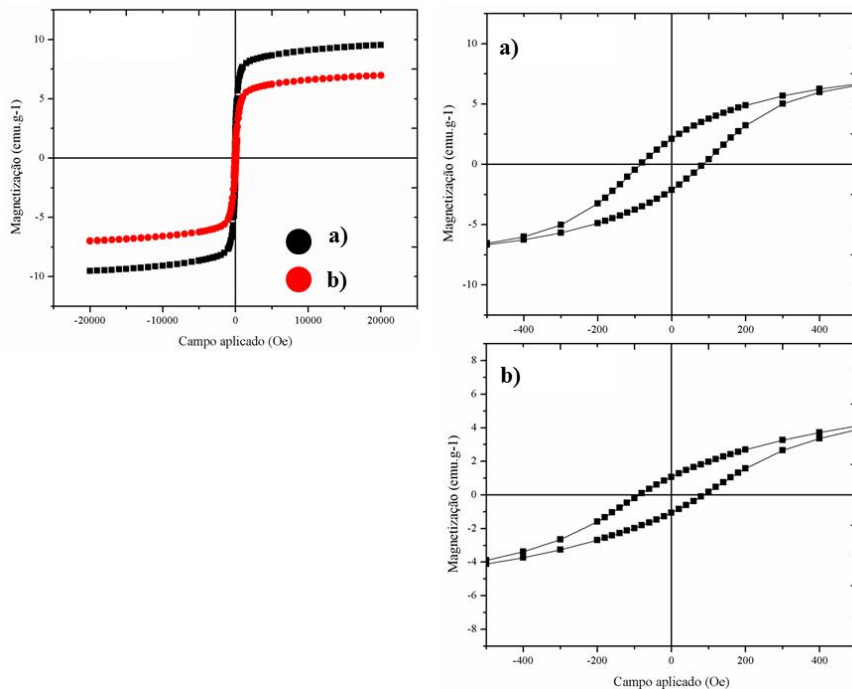
Figura 18. Diagramas de magnetização das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas com $0,1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, e variando a temperatura de reação de 140°C (a) a 180°C (b). Detalhes do diagrama de magnetização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A Figura 19 apresenta os diagramas de magnetização obtidos com as amostras sintetizadas com temperatura de reação de 140°C e variando a concentração do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de $0,02$ a $0,1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

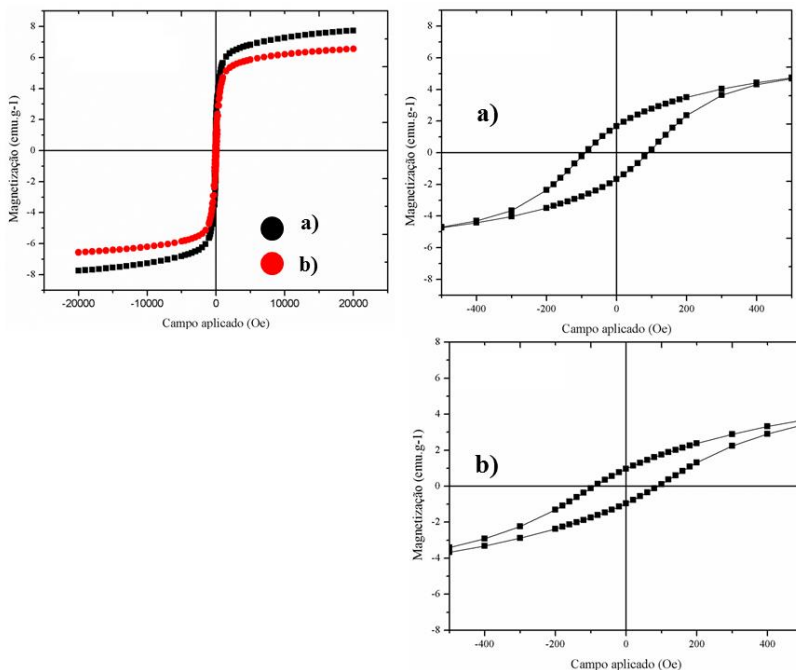
Figura 19. Diagramas de magnetização (a) das nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas com temperatura de reação de 140 °C e variando a concentração do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de 0,02 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (a) a 0,1 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ (b). Detalhes do diagrama de magnetização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A Figura 20 apresenta os diagramas de magnetização obtidos com as amostras sintetizadas com temperatura de reação de 180 °C e variando a concentração do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de 0,02 a 0,1 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Figura 20. Diagramas de magnetização obtidos por magnetometria de amostra vibrante com as nanopartículas do tipo núcleo-casca obtidas com temperatura de reação de 180 °C e variando a concentração do precursor $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ de 0,02 g·mL⁻¹ (a) a 0,1 g·mL⁻¹(b). Detalhes do diagrama de magnetização.



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Os diagramas de magnetização são característicos de materiais magnéticos com comportamento ferromagnético (LIU et al., 2016b). Os aglomerados de nanopartículas do tipo núcleo-casca constituem domínios magnéticos, e seus momentos de dipolos magnéticos são alinhados na mesma direção do campo externo aplicado às amostras. O campo magnético induzido na amostra aumenta até atingir a saturação, definindo a magnetização máxima. Ao se reduzir o campo externo, os valores do campo magnético induzido reduzem, porém não para valores nulos quando o campo externo é zerado. Logo, observa-se a presença de histerese magnética no diagrama de magnetização e a definição de um campo magnético remanescente nas amostras. Esta característica comprova que em todas as condições de síntese as nanopartículas do tipo núcleo-casca têm a capacidade de se manter magnetizadas após a

aplicação e retirada de campos magnéticos externos. A presença de um campo remanescente comprova que o material se mantém magnetizado mesmo quando o campo externo aplicado é igual a zero (LOWRIE, 2007).

Os diagramas de magnetização mostram também a presença de campo coercivo, que é o campo magnético necessário para que a magnetização do material seja anulada por um campo magnético externo (LOWRIE, 2007). Quando se trata de aplicação industrial das nanopartículas adsorventes no tratamento de efluentes, esta informação é importante, pois após o processo de adsorção as nanopartículas ficam retidas em uma grade (Figura 4) e para que a mesma siga para a etapa de regeneração é necessária a aplicação de um campo magnético capaz de desmagnetizá-las.

As características magnéticas das estruturas núcleo-casca são relevantes quando se trata da potencial aplicação como adsorventes de compostos poluentes, por exemplo. As propriedades magnéticas destes adsorventes são importantes para o conceito e dimensionamento do processo de extração destas nanopartículas dos sistemas onde estão sendo aplicadas como o material adsorvente.

Na Tabela 5 são apresentados os valores de campo de magnetização das amostras de Fe@C obtidas com diferentes concentrações de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e de temperatura de reação. Também são apresentados os respectivos valores de campo magnético remanescente, de campo magnético coercivo e de susceptibilidade magnética como respostas do planejamento fatorial 2^2 com ponto central. Na Tabela 6 são apresentados os respectivos efeitos estimados determinados para cada condição experimental.

Tabela 5. Valores de magnetização, campo remanescente, campo coercivo e susceptibilidade magnética, de acordo com o planejamento experimental 2² com ponto central.

Experimentos	Fe(NO₃)₃ (g·mL⁻¹)	Temperatura (°C)	Magnetização (emu·g⁻¹)	Campo remanescente (emu·g⁻¹)	Campo coercivo (Oe)	Suscep. magnética
1	0,02	140	9,54	2,08	-80,00	231,01
2	0,10	140	6,99	1,06	-79,56	247,00
3	0,02	180	7,74	1,63	-79,56	223,90
4	0,10	180	6,56	0,98	-79,56	255,89
5 (c)	0,06	160	8,84	1,29	-80,00	197,25
6 (c)	0,06	160	7,15	1,11	-80,00	206,13
7 (c)	0,06	160	7,87	1,28	-79,56	206,13

Glicose: 1,80 g; ureia: 6 g; PEG: 0,50 g.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Tabela 6. Valores dos efeitos estimados para os valores de magnetização, de campo remanescente, de campo coercivo e de susceptibilidade magnética das nanopartículas do tipo núcleo-casca.

	Efeito	Erro padrão	T	P
Magnetização				
Média	7,81	0,27	28,81	0,00*
(1) Fe(NO ₃) ₃ (g·mL ⁻¹)	-1,11	0,72	-1,55	0,22
(2) Temperatura (°C)	-1,86	0,72	-2,59	0,08*
Interação (1) e (2)	0,68	0,72	0,95	0,41
Campo remanescente				
Média	1,35	0,07	19,74	0,00*
(1) Fe(NO ₃) ₃ (g·mL ⁻¹)	-0,83	0,18	-4,62	0,02*
(2) Temperatura (°C)	-0,26	0,18	-1,46	0,24
Interação (1) e (2)	0,19	0,18	1,06	0,37
Campo coercivo				
Média	-79,75	0,10	-837,33	0,00*
(1) Fe(NO ₃) ₃ (g·mL ⁻¹)	0,22	0,25	0,88	0,44
(2) Temperatura (°C)	0,22	0,25	0,88	0,44
Interação (1) e (2)	-0,22	0,25	-0,88	0,44
Susceptibilidade magnética				
Média	223,90	10,49	21,35	0,00*
(1) Fe(NO ₃) ₃ (g·mL ⁻¹)	23,99	27,74	0,86	0,45
(2) Temperatura (°C)	0,89	27,74	0,03	0,98
Interação (1) e (2)	8,00	27,74	0,29	0,79

*P<0,09– limite de confiabilidade 9%.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

As análises estatísticas consideradas nos efeitos estimados (Tabela 6) mostram que a temperatura do meio reacional e a concentração de nitrato de ferro têm influência significativa ($P < 0,09$) nos valores de campo de magnetização máximo e no campo magnético remanescente, respectivamente. Em ambas as propriedades, os efeitos são negativos, indicando que o aumento da temperatura do meio reacional proporciona estruturas com menor capacidade de magnetização e que o aumento da concentração de nitrato de ferro

proporciona estruturas com menores valores de campos magnéticos remanescentes.

Assim, elevados valores de temperaturas de concentração de nitrato de ferro no processo de obtenção das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C apresentam efeitos indesejáveis (redução da magnetização e do campo remanescente), principalmente, quando considera a sua aplicação como adsorvente no processo de remoção de poluentes em meios aquosos, pois uma das etapas mais importante é a separação magnética após a adsorção (HAO et al., 2014; KAKAVANDI et al., 2016; LIANG et al., 2014; QU et al., 2015; TONG et al., 2016; WANG et al., 2015; WU et al., 2012; WU et al., 2014; XIAO et al., 2014; ZHANG et al., 2013a; ZHANG; KONG, 2011; ZHAO et al., 2014; ZHU et al., 2010).

As análises estatísticas mostram que o campo magnético coercivo não é significativamente afetado pelas condições de sínteses estudadas. O campo magnético externo necessário para promover a desmagnetização das nanopartículas é de aproximadamente -80,00 Oe. Uma conclusão similar para a susceptibilidade magnética é obtida, tendo como valor médio 223. Porém, a magnetização máxima é influenciada negativamente pela temperatura do meio reacional. O máximo valor de magnetização obtido foi de $9,54 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$ para as nanopartículas obtidas com os processos com temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$. Este valor de magnetização máxima é superior ao encontrado por Kakavandi et al. (2016), de $6,98 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, quando empregaram em seus experimentos a concentração de $0,03 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de FeSO_4 e a temperatura do meio reacional de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ para a síntese de nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@C}$.

O efeito significativo da concentração de precursor de ferro é observado apenas para os valores de campos magnéticos remanescentes, indicando que os melhores valores de campos remanescentes são obtidos com menores concentrações de precursor de ferro. O Maior valor de campo remanescente obtido foi de $2,08 \text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$, para as condições reacionais com concentração de $0,02 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de nitrato de ferro. Segundo Chaudhuri e Paria (2012), o aumento da concentração do precursor de ferro pode ocasionar o aumento do tamanho das partículas devido à maior disponibilidade de ferro. De acordo com Heider, Zitzelsberger e Fabian (1996), à medida que as partículas aumentam de tamanho, o campo remanescente diminui e, muitas vezes, este parâmetro é utilizado como indicador do tamanho de partícula. Isso pode acontecer porque o campo remanescente está associado com os domínios

magnéticos, que com o aumento do tamanho de partícula devem ser maiores. Quanto maior o tamanho dos domínios, menor será a área de contato (paredes magnéticas) entre eles e, conseqüentemente, menor será a energia magnética de interface, o que pode significar maior facilidade de desmagnetização, ou seja, menores campos remanescentes.

Os resultados de magnetização dão indicadores de que a temperatura de reação influencia na característica magnética das nanopartículas sintetizadas. O efeito da temperatura e da concentração do precursor de ferro deve estar associado com as condições cinéticas de nucleação das nanopartículas e com as características estruturais das nanopartículas. Com o aumento da temperatura de reação, a energia térmica do meio reacional aumenta e o processo de nucleação das nanopartículas é afetado. Com maiores temperaturas uma maior quantidade de nanopartículas são formadas no mesmo instante de tempo, e com isso são observadas nanopartículas com menores tamanhos. Quando isso ocorre, menores serão os domínios magnéticos e mais defeitos estruturais poderão ser induzidos na estrutura cristalina. Estas características tornam as estruturas do tipo núcleo-casca, sintetizadas com maior temperatura de reação, mais suscetíveis a defeitos estruturais e a desordens de *spins*, o que acarreta a redução da capacidade de magnetização do material, devido à dificuldade de alinhamento dos momentos magnéticos das nanopartículas (CHAUDHURI; PARIA, 2012; LIMA et al., 2006; MASCOLO; PEI; RING, 2013).

Estes resultados indicam que a condição experimental para a obtenção das nanopartículas do tipo núcleo-casca, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$, com a maior capacidade de magnetização e de maior valor de campo remanescente é com concentração de precursor de $0,02 \text{ g.mL}^{-1}$ e temperatura de $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

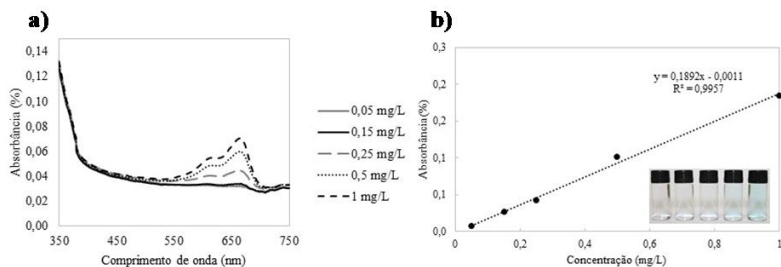
Por fim, através da técnica de magnetometria de amostra vibrante, foi possível obter a caracterização magnética das nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$. Observando-se que as curvas de magnetização são típicas de um material ferromagnético (BUTLER, 2004; LOWRIE, 2007; ASKELAND; FULAY; WRIGHT, 2010; LIU et al., 2016b). Comportamento semelhante foi obtido nas nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ sintetizadas por Xiao et al. (2014) a $155 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h.

4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE AM

4.3.1 Estudo da capacidade adsortiva das nanopartículas do tipo núcleo-casca para a remoção de AM em meio aquoso

As nanopartículas sintetizadas com diferentes condições experimentais foram submetidas a ensaios de adsorção do corante azul de metileno (AM). A Figura 21 (a) mostra a correlação entre a concentração de AM na solução em função da magnitude na banda de absorção em 665 nm.

Figura 21 Espectros de absorção de UV-Vis (a) obtidos com soluções contendo diferentes concentrações de azul de metileno e (b) relação linear entre a absorbância da banda em 665 nm com a concentração de azul de metileno na solução (curva de calibração).



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

A relação entre a magnitude da banda de absorção em 665 nm com a concentração, ilustrada na Figura 21, pode ser considerada linear, com coeficiente de correlação superior a 0,99. Portanto, a partir da lei de Bouguer Lambert Beer, é possível associar diretamente os valores de absorbância da banda no comprimento de onda de 665 nm com a concentração de AM na solução. Assim, a função determinada foi utilizada como curva de calibração para quantificar o corante remanescente nas soluções após os processos de adsorção.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos por espectroscopia de absorção UV-Vis com as soluções de AM após serem submetidas ao processo de adsorção com as nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C, com as nanopartículas de carbono do experimento SFe e com as nanopartículas de ferro do experimento SC.

Tabela 7. Remoção de AM após o processo de adsorção.

Experimento	Remoção de AM (%)
1	98,50 ± 0,12 ^a
2	97,77 ± 0,31 ^a
3	97,35 ± 0,35 ^a
4	97,04 ± 0,12 ^a
SFe	67,12 ± 6,12 ^b
SC	20,69 ± 0,38 ^c

As letras iguais indicam que não há diferença significativa entre as amostras $p \leq 0,05$ pelo teste de Tukey.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Como apresentado na Tabela 7, todas as condições de síntese do planejamento experimental produziram nanopartículas do tipo núcleo-casca Fe@C com alta capacidade adsorptiva, removendo até 98% de todo o corante da solução aquosa e promovendo o descoloramento da solução (Figura 22). Resultados semelhantes foram encontrados por Wu et al. (2014) e Zhang e Kong (2011).

As nanopartículas do tipo núcleo-casca apresentaram melhor desempenho no processo adsorção do que as partículas de carbono e as nanopartículas de ferro, provavelmente devido ao fato da nanopartícula núcleo-casca apresentar tamanho menor. Como consequência, possuem maior área superficial disponível para a adsorção. Além disso, é possível observar na Tabela 8 trabalhos na literatura que mostram a relação direta entre o tamanho de partícula, a área superficial e a capacidade de adsorção dos materiais. A obtenção de materiais com elevada área superficial é de extrema importância no desenvolvimento de adsorventes.

Tabela 8. Quadro comparativo da capacidade adsortiva da nanopartícula núcleo-casca de trabalhos encontrados na literatura.

Adsorvente	Poluente	Conc. de adsorvente (mg·L ⁻¹)	Conc. de adsorbato (mg·L ⁻¹)	% adsorvido	Referências
Fe ₃ O ₄ @C	AM	500	20	62,50	LINGLING et al. (2015)
Fe ₃ O ₄ @C	AM	625	10-175	96,30	WU et al. (2014)
Fe ₃ O ₄ @C	AM	1000	5-20	até 97,40	ZHANG et al. (2016)
Fe ₃ O ₄ @C	Sulfonamida	1000	0,1	94,00	BAO et al. (2014)
Fe ₃ O ₄ @C	AM	500	10	até 98,50	Este trabalho

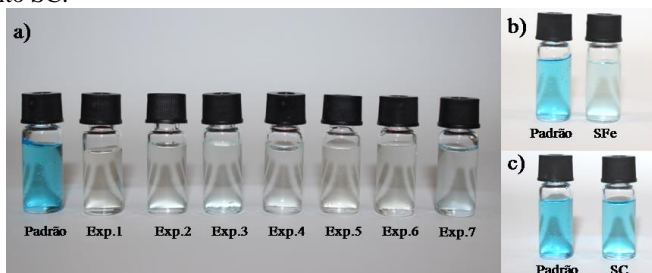
Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Wu et al. (2014) utilizaram a rota de síntese hidrotermal, em duas etapas, tendo como precursor de ferro FeCl₂·4H₂O e FeCl₃·6H₂O com a proporção de 1:1,5 a 160 °C para sintetizar nanopartículas de Fe₃O₄@C (625 mg·L⁻¹) com cerca de 10 nm de diâmetro e as aplicaram na adsorção de corantes, como o AM, durante 24 h sob agitação. Os resultados mostraram que as nanopartículas foram capazes de remover 96% do corante. A mesma rota de síntese foi utilizada por Zhang e Kong (2011), contudo, a 200 °C na presença de surfactante (etilenglicol) e usando como precursor de ferro o cloreto de ferro. Os autores estudaram o efeito do pH e do tempo de adsorção na capacidade adsortiva das nanopartículas de Fe₃O₄@C com cerca de 250 nm de diâmetro. Os resultados mostraram que ambos os parâmetros têm influência no processo de adsorção, sendo que a nanopartícula mostrou capacidade de adsorção máxima de 98% de AM em pH neutro (7-8) em 2,5 h sob agitação e de fácil separação do meio devido a sua característica magnética. Lingling et al. (2015) sintetizaram as partículas de Fe₃O₄@C por meio da rota hidrotermal em uma única etapa, tendo como precursor de ferro FeCl₃ a 200 °C. Como resultado os autores obtiveram micropartículas esféricas e as aplicaram para remoção de AM (20 mg·L⁻¹) a concentração de 500 mg·L⁻¹ sob agitação por 4 h, observaram que as nanopartículas removeram cerca de 62,5% de AM da solução.

Os resultados de remoção do corante AM por nanopartículas de Fe@C obtidos por Wu et al. (2014) e Zhang e Kong (2011) são semelhantes aos observados neste trabalho, com a diferença de que o

tempo necessário para que as estruturas núcleo-casca adsorvessem cerca de 98% foi de 1 h, consideravelmente menor ao dos autores em questão. Na pesquisa realizada por Lingling et al. (2015), a remoção de AM obtida foi cerca de 35% menor e em um tempo de contato 4 vezes maior quando comparado aos resultados obtidos neste trabalho.

Figura 22. Comparação da solução padrão de AM com as submetidas ao processo de adsorção utilizando as nanopartículas do tipo núcleo-casca (a) obtidas com base no planejamento experimental; (b) nanopartículas de carbono obtidas no experimento SFe e (c) as nanopartículas de ferro obtidas no experimento SC.



SC= sem ferro; SFe= sem carbono

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Todos os trabalhos mencionados na Tabela 8 também relatam a eficiência da estrutura núcleo-casca quando se trata da separação magnética após o processo de adsorção. Resultado semelhante pode ser observado neste trabalho, onde observa-se na Figura 23 o comportamento das nanopartículas do tipo núcleo-casca ao serem expostas a um campo magnético externo, sendo facilmente atraídas pelo ímã.

Figura 23. Comportamento magnético das nanopartículas do tipo núcleo-casca após o processo de adsorção



Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Os resultados mostraram a eficiência das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C tanto na etapa de adsorção quanto na de separação do adsorvente do meio aquoso após a remoção do corante. Assim, é possível observar o potencial de aplicação deste nanoadsorvente magnético na remoção de poluentes em meios aquosos.

4.3.2 Avaliação do efeito da temperatura e da concentração de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ na capacidade adsortiva das nanopartículas do tipo núcleo-casca

Após a síntese das nanopartículas do tipo núcleo-casca Fe@C foram realizados ensaios de adsorção de AM (Tabela 9) com o intuito de avaliar a influencia de condições reacionais, como concentração do precursor de ferro e da temperatura, na capacidade destas na remoção de poluentes em meio aquoso. Para tanto, foi feita uma análise estatística dos efeitos estimados dos parâmetros supracitados na remoção do corante AM, como mostrado na Tabela 10.

Tabela 9. Valores de adsorção de acordo com o planejamento experimental 2^2 com ponto central.

Experimentos	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Adsorção (%)
1	0,02	140	98,50
2	0,10	140	97,77
3	0,02	180	97,35
4	0,10	180	97,04
5 (c)	0,06	160	97,95
6 (c)	0,06	160	97,36
7 (c)	0,06	160	92,46

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Tabela 10. Valores dos efeitos estimados dos fatores na capacidade adsortiva das nanopartículas do tipo núcleo-casca.

	Efeito	Erro padrão	t	p
Média	96,92	1,05	91,93	0,00*
(1) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	-0,94	2,79	-0,34	0,76
(2) Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	-0,52	2,79	-0,19	0,86
Interação (1) e (2)	0,21	2,79	0,08	0,94

* $P < 0,09$ – limite de confiabilidade 9%.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Por meio da análise estatística, observa-se que fatores como temperatura e concentração de nitrato de ferro, nos limites estudados, não apresentaram efeito significativo na capacidade adsortiva de AM nas nanopartículas do tipo núcleo-casca de $\text{Fe}@C$, onde observa-se que em todas as condições experimentais as estruturas sintetizadas apresentaram alta capacidade adsortiva.

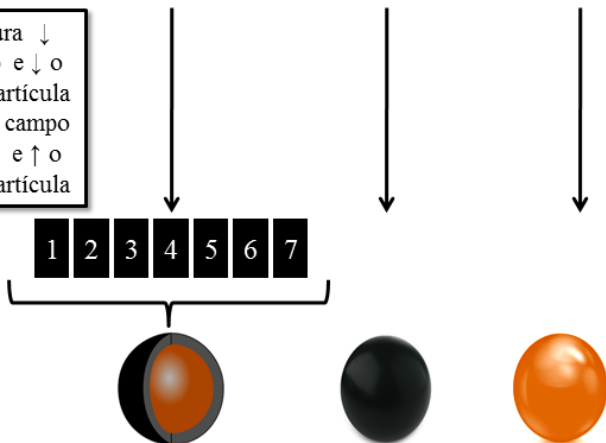
4.5 RESUMO DOS RESULTADOS

Para uma melhor compreensão do trabalho realizado, viu-se a necessidade de um tópico que reunisse todas as principais informações deste estudo. Assim, na Figura 24 está apresentado um esquema que resume o estudo realizado

Figura 24. Resumo dos resultados.

	Planejamento experimental	Sem precursor de Fe (SFe)	Sem precursor de C (SC)
T (°C)	140 a 180	160	160
Fe(NO ₃) ₃ (g.mL ⁻¹)	0,02 a 0,1	-	0,06

↑ Temperatura ↓ magnetização e ↓ o tamanho de partícula
 ↑ Fe(NO₃)₃ ↓ campo remanescente e ↑ o tamanho de partícula



Área superficial (m ² .g ⁻¹)	50-99	35	39
Remoção de AM (%)	92-98	67	20
Capacidade magnética (emu.g ⁻¹)	6-9	-	-
Tamanho	4-7 nm	5 µm	20 nm
Morfologia	esférica	esférica	diversa
Fase cristalina	magnetita e hematita	amorfa	hematita

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Durante o desenvolvimento deste trabalho, a influência de parâmetros reacionais nas características magnéticas e morfológicas e na capacidade adsorptiva das nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe@C foi estudada. Para tanto, um planejamento experimental 2² com ponto central foi realizado, variando-se a concentração de nitrato de ferro e a temperatura de reação.

Após executar os experimentos com base no planejamento experimental, e através dos resultados de DRX, FTIR e TEM, pode-se afirmar que por meio da coprecipitação hidrotérmica foi possível produzir nanopartículas do tipo núcleo-casca de Fe₃O₄@C e Fe₂O₃@C. Contudo, quando foi realizada a síntese sem a presença de glicose obteve-se somente Fe₂O₃ (hematita), salientando que a síntese da nanopartícula do tipo núcleo-casca provoca alteração na estrutura da partícula, podendo acarretar a mudança de fase para magnetita.

Além disso, para efeito de comparação, foram realizados dois experimentos adicionais, utilizando os parâmetros do ponto central, com o intuito de obter partícula de carbono e partícula de ferro, SC e SFe, respectivamente. Assim, foi observado que a nanopartícula do tipo núcleo-casca de Fe@C apresentou menor tamanho de partícula e, conseqüentemente, maior área superficial e maior remoção de AM, quando comparada com as micropartículas de carbono e as nanopartículas de ferro.

Quanto a aplicação da nanopartícula do tipo núcleo-casca na remoção de poluentes aquosos, como azul de metileno, foi possível observar que para a remoção de azul de metileno as partículas se mostraram eficientes, removendo até 98% deste.

Como mostrado na Tabela 11, os parâmetros reacionais estudados neste trabalho apresentaram efeito nas características das partículas de Fe@C sintetizadas. Quanto ao efeito do aumento da temperatura, foi observado que este proporciona partículas menores e com menor magnetização. Já o aumento da concentração do precursor de ferro ocasiona a formação de partículas maiores e com campo remanescente menor. Contudo, a variação de temperatura e de concentração de nitrato de ferro, no intervalo estudado, não teve influência significativa na área superficial e na capacidade adsorptiva do nanopartícula.

Tabela 11. Efeito da temperatura e da concentração de nitrato de ferro nas características das nanopartículas Fe@C sintetizadas por meio da coprecipitação hidrotermal.

Temp. (°C)	Fe(NO₃)₃ (g·mL ⁻¹)	Área superf. (m ² ·g ⁻¹)	Remoção AM (%)	Magnetização (emu×g ⁻¹)	Campo reman. (Oe)
140	0,02	50,11	98,50	9,54	2,08
140	0,10	99,30	97,77	6,99	1,06
180	0,02	81,31	97,35	7,74	1,63
180	0,10	88,70	97,04	6,56	0,98

Glicose: 1,80 g; ureia: 6 g; PEG: 0,50 g.

Fonte: desenvolvido pela autora (2017).

Assim, os resultados deste estudo mostram que tanto a temperatura quanto a concentração do precursor de ferro são parâmetros que influenciam diretamente nas características magnéticas e morfológicas das nanopartículas do tipo núcleo-casca, e que se mostraram adsorventes de alta capacidade adsortiva e de fácil separação, devido a característica adsortiva do carbono e a magnética do ferro, que podem ser aplicados em tratamentos de efluentes para a adsorção de corantes, como o azul de metileno.

5 CONCLUSÕES

Por meio da síntese de coprecipitação hidrotermal foi possível obter partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{C}$ de formato esférico e com estrutura do tipo núcleo-casca em escala nanométrica e com alta capacidade adsorptiva. Parâmetros reacionais, temperatura e concentração de nitrato de ferro, possuem influência nas características estruturais e magnéticas. A aplicação de temperatura mais alta durante a síntese proporcionou a obtenção de nanopartículas do tipo núcleo-casca menores e com magnetização mais baixa. Por outro lado, o aumento na concentração de nitrato de ferro proporcionou a formação de nanopartículas maiores, com menor campo remanescente e com maior magnetização. Contudo, tanto o aumento da temperatura, quanto da concentração do precursor de ferro não influenciaram significativamente na capacidade das nanopartículas do tipo núcleo-casca de remover o corante do meio aquoso, que apresentou grande potencial adsorptivo em todas as condições experimentais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O trabalho realizado apresentou aspectos relevantes para o desenvolvimento de nanomateriais estruturados na forma de núcleo-casca e sua possível aplicação como adsorvente. Assim, visando dar continuidade a este trabalho, são sugeridos os seguintes estudos:

- aplicação das nanopartículas do tipo núcleo-casca na remoção de outros poluentes aquosos;
- aplicação das nanopartículas núcleo-casca estudadas neste trabalho na remoção de poluentes oriundos de efluentes industriais contaminados;
- estudo do processo de dessorção;
- montagem de uma unidade piloto do sistema de separação magnética de alto gradiente para avaliação da aplicação industrial das nanopartículas magnéticas como adsorvente de poluentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBASHTA, R. D.; SILLANPAA, M. **Water purification using magnetic assistance: A review.** Journal of Hazardous Materials, v. 180, p. 38-49, 2010.

ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. J. **The science and engineering of materials.** Edit. Cengage, 6ª ed., 2010.

BABU, B.; MALLIKARJUNA, K.; REDDY, C. V.; PARK, J. **Facile synthesis of Cu@TiO₂ core shell nanowires for efficient photocatalysis.** Materials Letters, v. 176, p. 265–269, 2016.

BAO, F.; LI, J.-F.; REN, B.; YAO, J.-L.; GU, R.-A. TIAN, Z.-Q. **Synthesis and characterization of Au@Co and Au@Ni core-shell nanoparticles and their applications in surface-enhanced raman spectroscopy.** J. Phys. Chem. C, v. 112, p. 345-350, 2008.

BAO, X.; QIANG, Z.; CHANG, J. H.; BEN, W.; QU, J. **Synthesis of carbon-coated magnetic nanocomposite (Fe₃O₄@C) and its application for sulfonamide antibiotics removal from water.** Journal of Environmental Sciences, v.26, p.962-969, 2014.

BHATTACHARYA, K.; GOGOI, B.; BURAGOHAJAN, A. K.; DEB, P. **Fe₂O₃@C nanocomposites having distinctive antioxidant activity and hemolysis prevention efficiency.** Materials Science and Engineering C, v.42, p.5965-600, 2014.

BLANEY, L. **Magnetite (Fe₃O₄): Properties, Synthesis, and Applications.** Lehigh University Lehigh Preserve, v. 15, 2007.

BROLLO, M. E. F.; OROZCO-HENAO, J. M.; LÓPEZ, RUIZ, R.; MURACA, D.; DIAS, C. S. B.; PIROTA, K. R.; KNOBEL, M. **Magnetic hyperthermia in Brinck-like Ag@Fe₃O₄ core-shell nanoparticles.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 397, p. 20-27, 2016.

BUTLER, R. F. **Paleomagnetism: magnetic domains to geologic terranes.** Department of Chemistry and Physics University of Portland, edição eletrônica, 2004.

BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. **Hydrothermal technology for nanotechnology**. *Prog Cryst Growth Charact*, v. 53, p. 117-166, 2007.

CASTILLO, S. I. R.; KRANS, N. A.; POMPE, C. E.; OTTER, J. H.; THIES-WEESIE, D. M. E.; PHILIPSE, A. P. **Synthesis method for crystalline hollow titania micron-cubes**. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 504, p. 228–233, 2016.

CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. **Core/Shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterizations, and applications**. *Chemical Reviews*, pages 2373–2433. Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Rourkela 769 008, 2012.

CHAUHAN, S.; KUMAR, M.; CHHOKER, S.; KATYAL, S. C. **A comparative study on structural, vibrational, dielectric and magnetic properties of microcrystalline BiFeO₃, nanocrystalline BiFeO₃ and core-shell structured BiFeO₃@SiO₂ nanoparticles**. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 666, p. 454-467, 2016.

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

CHEN L, LIU Y, HE X, ZHANG Y. **Preparation and characterization of core-shell structural magnetic molecularly imprinted polymers for nafcillin**. *Chinese journal of chromatography*, v. 33, p. 481-487, 2015.

CHEN, L.; HONG, L.; LIN, J. C.; MEYERS, G.; HARRIS, J.; RADLER, M. **Epoxy-acrylic core-shell particles by seeded emulsion polymerization**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 473, p. 182–189, 2016.

CHENG, F.; HUANG, K.; LIU, S.; LIU, J.; DENG, R. **Surfactant carbonization to synthesize pseudocubic α -Fe₂O₃/C nanocomposite and its electrochemical performance in lithium-ion batteries**. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 5593–5598, 2011.

CHOI, S. **Facile synthesis of platinum octahedral and cubes through the manipulation of reduction kinetics.** *Advanced Powder Technology*, 2016.

CHOMA, J.; JAMIOŁA, D.; NYGA, P.; JARONIEC, M. **Synthesis of rod-like silica-gold core-shell structures.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 393, p. 37–41, 2012.

CHUNJING, Z.; SHIHUI, S. ZHENGPENG, Y. **A highly selective photoelectrochemical biosensor for uric based on core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@C$ nanoparticle and molecularly imprinted TiO_2 .** *Biosensor and Bioelectronics*, v. 65, p.115-120, 2015.

CLERCQ, A.; MARGEAT, O.; SITJA, G.; HENRY, C. R.; GIORGIO, S. **Core-shell Pd-Pt nanocubes for the oxidation.** *Journal of Catalysis*, v. 336, p. 33-40, 2016.

DING, K.; GUA, H.; ZHENG, C.; LIU, L.; LIU, L.; YANB, X.; GUO, Z. **Octagonal prism shaped lithium iron phosphate composite particles as positive electrode materials for rechargeable lithium-ion battery.** *Electrochimica Acta*, v. 146, p. 585–590, 2014.

DIOS, M.; GONZALEZ, Z.; GORDO, E.; FERRARI, B. **Semiconductor-metal core-shell nanostructures by colloidal heterocoagulation in aqueous medium.** *Materials Letters*, v. 180, p. 327–331, 2016.

EICHHOLZ, C.; KNOOL, J.; LERCHE, D.; NIRSCHL, H. **Investigations on the magnetization behavior of magnetic composite particles.** *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.368, p.139-148, 2014.

FAN, H.; LI, B.; FENG, Y.; QIU, D.; SONG, Y. **Multifunctional $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@GdVO_4: Eu^{3+}$ core-shell nanocomposite for a potential drug Carrier.** *Ceramics International*, v. 42, p. 13326–13330, 2016.

FENG, C.; KELONG, H.; SUQIN, L.; JIANLEI, L.; RUIJIE, D. **Surfactant carbonization to synthesize pseudocubic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/C$ battery.** *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 5593-5598, 2011.

FU, K.; YUE, Q. GAO, B.; SUN, Y.; WANG, Y; LI, Q.; ZHAO, P.; CHEN, S. **Physicochemical and adsorptive properties of activated carbons from *Arundodonax* Linn utilizing different iron salts as activating agents.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 45, p. 3007-3015, 2014.

GANPUPOMU, R. H.; SATTTLER, M. L.; RAMIREZ, D. **Comparative study of carbon nanotubes and granular activated carbon: physicochemical properties and adsorption capacities.** Journal of Hazardous Materials, v. 302, p. 362-374, 2016.

GENC, A.M.; AKDENIZ, M.V.; OZTURK, T.; KALAY, Y.E. **Synthesis of AlNiCo core/shell nanopowders.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 417, p. 112–116, 2016.

GHADIR, N.; HOSSEIN, A.; MOHAMAD, E. **Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 58, p. 357-365, 2016.

GRIBANOV, N. M.; BIBIK, E. E.; BUZUNOV, O. V.; NAUMOV, V. N. **Physico-chemical regularities of obtaining highly dispersed magnetite by the method of chemical condensation.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 85, p. 7-10, 1990.

GUNAWIDJAJA, R.; DIEZ-Y-RIEGA, H.; EILERS, H. **Synthesis and characterizations of spherical Eu: La₂O₃ and related core/shell nanoparticles.** Powder Technology, v. 271 p. 255–261, 2015.

GUO, K.; LI, M.; FANG, X.; LUOSHAN, M.; BAI, L.; ZHAO, X. **Performance enhancement in dye-sensitized solar cells by utilization of a bifunctional layer consisting of core-shell b-NaYF₄:Er_{3p}/Yb_{3p}@SiO₂submicron hexagonal prisms.** Journal of Power Sources, v. 249, p. 72-78, 2014.

HAO, T. RAO, X.; LI, Z.; NIU, C.; WANG, J.; SU, X. **Synthesis of magnetic separable iron oxide/carbon nanocomposites for efficient adsorptive removal of congo red.** Journal of Alloys and Compounds, v. 617, p. 76–80, 2014.

HEIDER, F.; ZITZELSBERGER, A.; FABIAN, K. **Magnetic susceptibility and remanent coercive force in grown magnetite crystals from 0.1/xm to 6 mm.** *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, v. 93, p. 239-256, 1996.

IHSANULLAH, ABBAS, A.; AL-AMER, A. M.; LAOUI, T.; AL-MARRI, M. J.; NASSER, M. S.; KHRAISHEH, M.; ATIEH, M. A. **Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications.** *Separation and Purification Technology*, v. 157, p. 141-161, 2016.

JADHAV, J.; BISWAS, S. **Surface plasmon enhanced near-UV emission in monodispersed ZnO: Ag core-shell type nanoparticles synthesized by a wet chemical method.** *Superlattices and Microstructures*, v. 91, p. 8-21, 2016.

JAURIS, I. M.; FAGA, S. B.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. **Adsorption of acridine Orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: a first principle approach.** *Computational and Theoretical Chemistry* 1076, P. 42-50, 2016.

JIN, H.; JI, Z.; LI, Y.; LIU, M.; YUANA, J.; XU, C.; HOU, S. **The preparation of a core/shell structure with alumina coated spherical silica powder.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 441, p. 170–177, 2014.

KAKAVANDI, B.; TAKDASTAN, A.; JAAFARZADEH, N.; AZIZI, M.; MIRZAEI, A.; AZARI, A. **Application of Fe₃O₄@C catalyzing heterogeneous UV-Fenton system for tetracycline removal with a focus on optimization by response surface method.** *Journal of Photochemistry and Photobiology a: Chemistry*, v. 314, p.178-188, 2016.

KIM, S.-H.; KIM, S. Y.; SHIN, U. S. **Core-shell structure and closest packing of electrically conductive polymer/carbon nanotube hybrid: High electrical conductivity of bucky paper.** *Composites Science and Technology*, v. 126, p. 78-85, 2016.

KARIMIPOUR, M.; KHESHABNIA, A.; MOLAEI, M. **Red luminescence of Zn/ZnO core-shell nanorods in a mixture of**

LTZA/Zinc acetate matrix: Study of the effects of Nitrogen bubbling, Cobalt doping and thioglycolic acid. Journal of Luminescence, v. 178, p. 234–240, 2016.

KRÜMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospital in relation to other sources – a review. Chemosphere, v. 45, p. 957-969, 2001.

LAI, L.; XIE, Q.; CHI, L.; GU, W.; WU, D. Adsorption of phosphate from water by easily separable $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. Journal of Colloid and Interface Science, v. 465, p. 76–82, 2016.

LAURENT, S.; FORGE, D.; PORT, M.; ROCH, A.; ROBIC, C.; VANDER, L.; MULLE, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. Chem. Rev. v. 108, p. 2064–2110, 2008.

LEE, Y.-W.; LEEA, J.-Y.; KWAKA, D.-H.; HWANGA, E.-T.; SOHNB, J. I.; PARK, K.-W. Pd@Pt core-shell nanostructures for improved electrocatalytic activity in methanol oxidation reaction. Applied Catalysis B: Environmental, v. 179, p. 178–184, 2015.

LI, Y.; LIU, Z.; WANG, Y.; LIU, Z.; HAN, J.; YA, J. ZnO/CuInS₂ core/shell heterojunction nanoarray for photoelectrochemical water splitting. International journal of hydrogen energy, v. 37, p. 15029-15037, 2012.

LI, Y.; SCOTT, J.; CHEN, Y.-T.; GUO, L.; ZHAO, M.; WANG, X.; LU, W. Direct dry-grinding synthesis of monodisperse lipophilic CuS nanoparticles. Materials Chemistry and Physics, v. 162, p. 671–676, 2015.

LI, H.; ZHU, L.; XIA, M.; JIN, N.; LUO, K.; XIE, Y. Synthesis and investigation of novel ZnO–CuO core-shell nanospheres. Materials Letters, v. 174, v. 99–101, 2016.

LIANG, L.; ZHU, Q.; WANG, T.; WANG, F.; MA, J.; JING, L.; SUN, J. The synthesis of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{mesoporous carbon}$ in acidic

medium and its efficient removal of dye. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 197, p. 221-228, 2014.

LIMA, E. J.; BRANDL, A. L.; ARELARO, A. D.; GOYA, G. F. **Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe₃O₄ nanoparticles.** *Journal of Applied Physics*, v. 99, 083908, 2006.

LIN, L.; QIANCHENG, Z.; TONGBAO, W.; FANGXIAO, W.; JUN, M.; LIQIANG, J.; JIANMIN, S. **The synthesis of core-shell Fe₃O₄@mesoporous carbon in acidic medium its efficient removal of dye.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 197 p. 221–228, 2014.

LINGLING, Q.; TINGTING, H.; ZHIJUN, L.; CANCA, L.; YAN, M. TING, Z. **One-step fabricated Fe₃O₄@C core-shell composites for dye removal: kinetics, equilibrium and thermodynamics.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids* v. 78, p. 20–27, 2015.

LIU, J.; YIN, D.; ZHANG, S.; LIU, H.; ZHANG, Q. **Synthesis of polymeric core/shell microspheres with spherical virus-like surface morphology by Pickering emulsion.** *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 466, p. 174–180, 2015.

LIU, Y.; WANG, H.; XIONG, C.; YUAN, Y.; CHAI, Y.; YUAN, R. **A sensitive electrochemiluminescence immunosensor based on luminophore capped Pd@Au core-shell nanoparticles as signal tracers and ferrocenyl compounds as signal enhancers.** *Biosensors and Bioelectronics*, v. 81, p. 334–340, 2016a.

LIU, Y.; LI, Y.; JIANG, K.; TONG, G.; LV, T.; WU, W. **Controllable synthesis of elliptical Fe₃O₄@C and Fe₃O₄/Fe@Cnanorings for plasmonresonanceenhanced microwave absorption.** *Journal of Material Chemistry C*, v. 4, p. 7316, 2016b.

LOWRIE, W. **Fundamentals of geophysics.** Second edition, Cambridge University Press, 2007.

LOU, Z.; HUANG, H.; LI, M.; SHANG, T.; CHEN, C. **Controlled Synthesis of Carbon Nanoparticles in a Supercritical Carbon Disulfide System.** *Materials*, v. 7, p. 97-105, 2014.

LUESAKUL, U.; KOMENEK, S.; PUTHONG, S.; MUANGSIN, N. **Shape-controlled synthesis of cubic-like selenium nanoparticles via the self-assembly method.** Carbohydrate Polymers, v. 153, p. 435–444, 2016.

LUO, P.; YU, J.; SHI, Z.; WANG, F.; LIU, L.; HUANG, H.; ZHAO, Y.; WANG, H.; LI, G.; ZOU, Y. **Fabrication and supercapacitive properties of Fe₂O₃@C nanocomposites.** Materials Letters, v. 80, p. 121–123, 2012.

LUO, H.; HUANG, K.; SUN, B.; ZHONG, J. **Strategy to Synthesize Fe₃O₄/C Nanotubes as Anode Material for Advanced Lithium-Ion Batteries.** Electrochimica Acta, v. 149, p. 11–17, 2014.

MAIZA, A.; DALEY-YATES, P. T. **Variability in the renal clearance of cephalixin in experimental renal failure.** Journal of Pharmacokinetics and Biopharmaceutics, v. 21, n° 1, 1993.

MARTIRADONNA, L.; QUALTIERI, A.; STOMEIO, T.; CARBONE, L.; CINGOLANI, R.; DE VITTORIO, M. **Lithographic nanopatterning of colloidal nanocrystal emitters for the fabrication of waveguide photonic devices.** Sensors and Actuators B: Chemical, v. 126, p. 116–119, 2007.

MARYAM, F.; GHANEI-MOTLAGH, M.; TAHER, M. A. **The adsorption of basic dye (Alizarin red S) from aqueous solution onto activated carbon/ γ -Fe₂O₃ nano-composite: Kinetic and equilibrium studies.** Material Science in Semiconductor Processing, v. 40, p. 35-43, 2015.

MASCOLO, C. M.; PEI, Y.; RING, T. A. **Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases.** Materials, v. 6, p. 5549-5567, 2013.

MI, H.; XU, Y.; SHI, W.; YOO, H.-D.; CHAE, O. B.; OH, S. M. **Flocculant-assisted synthesis of Fe₂O₃/carbon composites for superior lithium rechargeable batteries.** Materials Research Bulletin, v. 47, p. 152-155, 2012.

MOHSENI-BANDPI, A.; AL-MUSAWI, T. J.; GHAHRAMANI, E.; ZARRIBI, M.; MOHEBI, S.; VAHED, S. A. **Improvement of zeolite**

adsorption capacity for cephalexin by coating with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, v. 218, p. 615–624, 2016.

MOONNGAM, S.; TUNIJINA, P.; DEESOM, D.; BANJONGPRASERT, C. **Fe-Cr/CNTs nanocomposite feedstock powders produced by chemical vapor deposition for thermal spray coatings.** *Surface and Coatings Technology*, v. 306A, p. 323–327, 2016.

NADEJDE, C.; NEAMTU, M.; HODOROABA, V.-D.; SCHNEIDER, R.-J.; ABABEI, G.; PANNE, U. **Hybrid iron-based core-shell magnetic catalysts for fast degradation of bisphenol A in aqueous systems.** *Chemical Engineering Journal*, v. 302, p. 587–594, 2016.

NAZARI, G.; ABOLGHASEMI, H.; ESMAIELI, M. **Batch adsorption of cephalexin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon.** *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 58, p. 357–365, 2016.

NAZARUDIN, N. F. F. B.; AZIZAN, S. N. A. B.; RAHMAN, S. A.; GOH, B. T. **Growth and structural property studies on NiSi/SiC core-shell nanowires by hot-wire chemical vapor deposition.** *Thin Solid Films*, v. 570, p. 243–248, 2014.

PANOV, M. S.; TUMKIN, I. I.; SMIKHOVSKAIA, A. V.; KHAIRULLINA, E. M.; GORDEYCHUK, D. I.; KOCHEMIROVSKY, V. A. **High rate in situ laser-induced synthesis of copper nanostructures performed from solutions containing potassium bromate and ethanol.** *Microelectronic Engineering*, v. 157, p. 13–18, 2016.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; MORALES-TORRES, S.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L.; SILVA, A. M. T. **Graphene oxide based ultrafiltration membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants in salty water.** *Water Research*, v. 77, p. 179–190, 2015.

PHAN, D. T.; UDDIN, A. S. M. I.; CHUNG, G. S. **A large detectable-range, high-response and fast-response resistivity hydrogen sensor based on Pt/Pd core-shell hybrid with grapheme.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 220, p. 962–967, 2015.

PINKAEW, K.; YANG, G.; VITIDSANT, T.; JIN, Y.; ZENG, C.; YONEYAMA, Y.; TSUBAKI, N. **A new core-shell-like capsule catalyst with SAPO-46 zeolite shell encapsulated Cr/ZnO for the controlled tandem synthesis of dimethyl ether from syngas.** *Fuel*, v. 111, p. 727–732, 2013.

POMELOVA, T. A.; KHANDARKHAEVA, S. E.; PODLIPSKAYA, T. Y.; NAUMOV, N. G. **Top-down synthesis and characterization of exfoliated layered KLnS_2 (Ln = La, Ce, Gd, Yb, Lu) nanosheets, their colloidal dispersions and films.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 504, p. 298–304, 2016.

QI, X.; HU, Q.; XU, J.; XIE, R.; BAI, Z.; JIANG, Y.; QIN, S.; ZHONG, W.; DU, Y. **Enhanced microwave absorption properties and mechanism of core/shell structured magnetic nanoparticles/carbon-based nanohybrids.** *Materials Science and Engineering*, v. 211, p. 53–60, 2016.

QIAO, H.; LUO, Q.; FU, J.; LI, J.; KUMAR, D.; CAI, Y.; HUANG, F.; WEI, Q. **Solvothermal preparation and lithium storage properties of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ hybrid microspheres.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 513, p. 220–223, 2012.

QIAO, X., SUN, A., WANG, C., CHU, C.; MA, S.; TANG, X.; XU, G. **Electric field induced structural color changes of highly monodisperse hollow $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ colloidal suspensions.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 498, p. 74–80, 2016.

QIN, Y.; ZHANG, X.; LIU, Y.; XIE, W. **Highly aligned array of $\text{W18O49}/\text{CuO}$ core-shell nanorods and its promising NO_2 sensing properties.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 673, p. 364–371, 2016.

QU, L.; HAN, T.; LUO, Z.; LIU, C.; MEI, Y.; ZHU, T. **One-step fabricate $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ core-shell composites for dye removal: kinetics, equilibrium and thermodynamics.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 78, p. 20–27, 2015.

RANJITH, K. S.; SARAVANAN, P.; VINOD, V. T. P.; FILIP, J.; CERNÍK, M.; KUMA, R. T. R. **Ce_2S_3 decorated ZnO-ZnS core-shell**

nanorod arrays: Efficient solar-driven photocatalytic properties. Catalysis Today, 2016.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; FERRO-GARCÍA, M. A.; PRADOS-JOYA, G.; OCAMPO-PÉREZ, R. **Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water.** A review. Chemosphere, v. 93, p. 1268-1287, 2013.

RUFFINO, F.; MAUGERI, P.; CACCIATO, G.; ZIMBONE, M.; GRIMALDI, M. G. **Metal nanostructures with complex surface morphology: The case of supported lumpy Pd and Pt nanoparticles produced by laser processing of metal films.** Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, v. 83, p. 215–226, 2016.

SADEGH, H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. **Kinetic and thermodynamic studies for alizarin removal from liquid phase using poly-2-hydroxyethyl methacrylate (PHEMA).** Journal of Molecular Liquids, v. 207, p. 21-27, 2015.

SÁENZ-TREVIZO, A.; AMÉZAGA-MADRID, P.; PIZÁ-RUIZ, P.; ANTÚNEZ-FLORES, W.; ORNELAS-GUTIÉRREZ, C.; MIKI-YOSHIDA, M. **Single and multi-layered core-shell structures based on ZnO nanorods obtained by aerosol assisted chemical vapor deposition.** Materials Characterization, v. 105, p. 64–70, 2015.

SCITI, D.; SILVESTRONI, L.; MEDRI, V.; GUICCIARDI, S. **Pressureless sintered in situ toughened ZrB₂-SiC platelets ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, v. 31, p. 2145–2153, 2011.

SERENJEH, F. N.; HASHEMI, P.; RASOOLZADEH, F. **A simple method for the preparation of spherical core-shell nanomagnetic agarose particles.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, v. 465, p. 47–53, 2015.

SEVER, E.; UNAL, H. I. **Colloidal properties of surface functionalized nanocube-TiO₂/poly(3-octylthiophene) core/shell conducting nanocomposite.** Applied Surface Science, v. 355, p. 1028-1036, 2015.

SHAON, Z. M.; ZHOU, L.; ZHANG, R.; ZHANG, C.; HAN, J.; WEIN, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. **A flexible all-solid-state micro-supercapacitor based on hierarchical CuO@layered double hydroxide core-shell nanoarrays.** Nano Energy, v. 20, p. 294–304, 2016.

SHI, D.; YANG, H.; JI, S.; JIANG, S.; LIU, X.; ZHANG, D. **Preparation and characterization of core-shell structure Fe₃O₄@C magnetic nanoparticles.** Procedia Engineering, v. 102, p. 1555 – 1562, 2015.

SHOUHU, X.; LINGYUN, H.; WANQUAN, J.; XINGLONG, G.; YUAN, H.; ZUYAO, C. **A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe₃O₄ core/shell composites.** Nanotechnology, v. 18, 2007.

TAN, W.; WANG, K.; HE, X.; ZHAO, X. J.; DRAKE, T.; WANG, L.; BAQWE R. P. **Bionanotechnology based on silica nanoparticles.** Med. Res. Rev., v. 24, p. 621-638, 2004

TAN, P.; JIANG, Y.; LIU, X. Q.; ZHANG, D. Y.; SUN, L. B. **Magnetically Responsive Core-Shell Fe₃O₄@ C Adsorbents for Efficient Capture of Aromatic Sulfur and Nitrogen Compounds.** ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016.

TONG, A.; ZHENG, P.; BAI, B.; WANG, H.; SUO, Y. **Adsorption performance of methyl violet via α -Fe₂O₃@Porus Hollow Carbonaceous Microspheres and its effective regeneration through a fenton-like reaction.** Catalysts, v. 6, p. 58, 2016.

THAKUR, V. K. VOICU, S. I. **Recent advances in cellulose and chitosan based membranes for water purification: a concise review.** Carbohydr Polym, v. 146, p. 148-165, 2016.

THATAI, S.; KHURANA, P.; BOKEN, J.; PRASAD, S.; KUMAR, D. **Nanoparticles and core-shell nanocomposite based new generation water remediation materials and analytical techniques: A review.** Microchemical Journal, v. 116, p. 62-76, 2014.

VUKOMANOVIC, M.; ZAVASNIK-BERGANT, T.; BRACKO, I.; SKAPIN, S. D.; IGNJATOVIC, N.; RADMILOVIC, V.; USKOKOVIC,

D. **Poly(d,l-lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite core-shell nanospheres. Part 3: Properties of hydroxyapatite nano-rods and investigation of a distribution of the drug within the composite.** *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 87, p. 226–235, 2011.

XIAO, D.-L.; LI, H.; HE, H.; LIN, R.; ZUO, P.-L. **Adsorption performance of carboxylated multi-wall carbon nanotube-Fe₃O₄ magnetic hybrids for Cu(II) in water.** *New Carbon Materials*, v. 29, p. 15-25, 2014.

XIAO, G.; SU, H.; TAN, T. **Synthesis of core-shell bioaffinity chitosan-TiO₂ composite and its environmental applications.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 283, p. 888-896, 2015.

XUAN, S.; HAO, L.; JIANG, W.; GONG, X.; HU, Y.; CHEN, Z. **A facile method to fabricate carbon-encapsulated Fe₃O₄ core/shell composites.** *Nanotechnology*, v. 18, 2007.

WANG, Z.; XIAO, P.; HE, N. **Synthesis and characteristics of carbon encapsulated magnetic nanoparticles produced by a hydrothermal reaction.** *Carbon*, v. 44, p. 3277-3284, 2006.

WANG, J.; ZHU, W.; PENG, B.; CHEN, Y. **A facile way to prepare crystalline platelets of block copolymers by crystallization-driven self-assembly.** *Polymer*, v. 54, p. 6760-6767, 2013.

WANG, L.; GAN, K.; LU, D.; ZHANG, J. **Hydrophilic Fe₃O₄@ C for High-Capacity Adsorption of 2, 4-Dichlorophenol.** *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 6, p. 890-896, 2016a.

WANG, H.; YUAN, X.; WU, Y.; ZENG, G.; DONG, H.; CHEN, X.; LENG, L.; WU, Z.; PENG, L. **In situ synthesis of In₂S₃@MIL-125(Ti) core-shell microparticle for the removal of tetracycline from wastewater by integrated adsorption and visible-light-driven photocatalysis.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v.186, p.19–29, 2016b.

WANG, T.; PAN, X.; BEM, W.; WANG, J.; HOU, P.; QIANG, Z. **Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetic ion exchange resin.** *Journal of Environmental Sciences*, 2016c.

WANG, F.; ZHANG, X.; YANG, L.; XU, D.; MA, Y.; CHEN, D.; WANG, L.; ZHAO, C.; YANG, W. **A scalable route to prepare core-shell structured ZnO@PEDOT nanowires and PEDOT nanotubes and their properties as electrode materials.** *Applied Surface Science*, v. 370, p. 102–110, 2016d.

WEIYI, W.; ZHAO-HONG, H.; TEIK-THYE, L. **Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water.** *Applied Catalysis A: General*, v. 480, p. 58-78, 2014.

WU, Z.; LI, W.; WEBLEY, P. A.; ZHAO, D. **General and controllable synthesis of novel mesoporous magnetic iron oxide@carbon encapsulates for eficiente arsenic removal.** *Advanced Material*, v. 24, p. 485 – 491, 2012.

WU, R.; LIU, J. H.; ZHAO, L.; ZHANG, X.; XIE, J.; YU, B.; MA, X.; YANG, S. T.; WANG, H.; LIU, Y. **Hydrothermal preparation of magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles for dye adsorption.** *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, p. 907-913, 2014.

WU, T.; LIU, Y.; ZENG, X.; CUI, T.; ZHAO, Y.; LI, Y.; TONG, G. **Facile Hydrothermal Synthesis of Fe₃O₄/C Core-Shell Nanorings for Efficient Low-Frequency Microwave Absorption.** *ACS applied materials & interfaces*, v. 11, p. 7370-7380, 2016.

YANG, A. L.; LI, S. P.; WANG, Y. J.; WANG, L. L.; BAO, X. C.; YANG, R. Q. **Fabrication of Cu₂O@Cu₂O core-shell nanoparticles and conversion to Cu₂O@Cu core-shell nanoparticles in solution.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 25, p. 3643-3650, 2015a.

YANG, X.; YANG, Q.; HU, Z.; GUO, S.; LI, Y.; SUN, J.; XU, N.; WU, J. **Extended photoresponse of ZnO/CdS core/shell nanorods to solar radiation and related mechanisms.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*, v. 137, p. 169–174, 2015b.

YANMING, S.; LINCHENG, Z.; CHAO, B.; JUNJUN, M.; MINGZHU, L.; FEI, W. **Magnetic responsive metal-organic frameworks nanosphere with core-shell structure for highly**

efficient removal of methylene blue. Chemical Engineering Journal, v. 283 p. 1127–1136, 2016.

YEGANEHI, S.; GHOLAMPOUR, F. **Simulation of methane adsorption and diffusion in a carbon nanotube channel.** Chemical Engineering Science, v. 140, p. 62-70, 2016.

YU, L.; HAO, G.; GU, J.; ZHOU, S.; ZHANG, N.; JIANG, W. **Fe₃O₄/PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as sorbents of oil from waste water.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.394, p.14-21, 2015.

YU, C.; WEI, L.; ZHOU, W.; DIONYSIOU, D.; ZHU, L.; SHU, Q.; LIU, H. **A visible-light-driven core-shell like Ag₂S@Ag₂CO₃ composite photocatalyst with high performance in pollutants degradation.** Chemosphere, v. 157, p. 250-261, 2016.

ZARE, K.; SADEGH, H.; SHAHRYARI-GHOSHEKANDI, R.; ASIF, M.; TYAGI, I.; ARGAWAL, S.; GUPTA. **Equilibrium and kinetic study of ammonium ion adsorption by Fe₃O₄ nanoparticles from aqueous solutions.** Journal of Molecular Liquids, v. 213, p. 345-350, 2016.

ZHANG, Z.; KONG, J. **Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution.** Journal of Hazardous Materials, v. 193, p. 325-329, 2011.

ZHANG, Y.; PENG, H.; HUANG, W.; ZHOU, Y.; YAN, D. **Facile preparation and characterization of highly antimicrobial colloid Ag or Au nanoparticles.** Journal Colloid Interface Sci., v. 15, p. 325-371, 2008.

ZHANG, H.; LIU, DE-LEI.; ZENG, LI-LI.; LI, M. **β-Cyclodextrin assisted one-pot synthesis of mesoporous magnetic Fe₃O₄@C and their excellent performance for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions.** Chinese Chemical Letters, v. 24, p. 341-343, 2013a.

ZHANG, B.; ZHANG, H.; LI, X.; LEI, X.; LI, C.; YIN, D.; FAN, X.; ZHANG, Q. **Synthesis of BSA/Fe₃O₄ magnetic composite microspheres for adsorption of antibiotics.** Materials Science and Engineering: C, v.33, p. 4401–4408, 2013b.

ZHANG, M.; LIU, G. H.; CANÇÃO, K.; WANG, Z.; ZHAO, Q.; LI, S.; ZHENGFANG, Y. **Biological treatment of 2, 4, 6-trinitrotoluene (TNT) red water by immobilized anaerobic-aerobic microbial filters.** Chemical Engineering Journal, v. 259, p. 876-884, 2015.

ZHANG, W.; ZHANG, L. Y.; ZHAO, X. J.; ZHOU, Z. **Citrus pectin derived ultrasmall Fe₃O₄@C nanoparticles as a high-performance adsorbent toward removal of methylene blue.** Journal of Molecular Liquids, v. 222, p. 995-1002, 2016.

ZHANG, Y.; XU, S.; XIA, H.; ZHENG, F. **Facile synthesis of Fe₃O₄@C hollow nanospheres and their application in polluted water treatment.** Solid State Sciences (2016).

ZHAO, L.; CHANG, X.-L.; LIAO, R.; ZHANG, X.; XIE, J.; YU, B.; WU, R.; WANG, R.; YANG, S.-T. **Facile hydrothermal preparation of S-doped Fe₃O₄@C nanoparticles for Cu²⁺ removal.** Material letters, v. 135, p. 154-157, 2014.

ZHAO, W.; WANG, H.; FENG, X.; JIANG, W.; ZHAO, D.; LI, J. **Hydrothermal synthesis and photocatalytic activities of Bi₄Ti₃O₁₂/SrTiO₃ composite micro-platelets.** Materials Research Bulletin, v. 70, p. 179-183, 2015.

ZHAO, J.; SHU, X.; WANG, Y.; YU, C.; ZHANG, J.; CUI, J.; QIN, Y.; ZHENG, H.; LIU, J.; ZHANG, Y.; WU, Y. **Construction of CuO/Cu₂O@CoO core shell nanowire arrays for high-performance supercapacitors.** Surface & Coatings Technology, v. 299, p. 15-21, 2016.

ZHENG, J.; LIU, Z. Q.; ZHAO, X. S.; LIU, M., LIU, X.; CHU, W. **One-step solvothermal synthesis of Fe₃O₄@C core-shell nanoparticles with tunable sizes.** Nanotechnology, 23(16), 165601, 2012.

ZHIHANG, Z.; YANBAO, L.; SONG, Y.; HAICHEN, Y. **Preparation of calcium carbonate@graphene oxide core-shell microspheres in ethylene glycol for drug delivery.** Ceramics International, v. 42, p. 2281-2288, 2016.

ZHOU, J.; HE, J.; WANG, T.; LI, G.; GUO, Y.; ZHAO, J.; MA, Y. **Design of mesostructured γ -Fe₂O₃/carbon nanocomposites for electromagnetic wave absorption applications.** Journal of Alloys and Compounds, v. 509, p. 8211–8214, 2011.

ZHOU, Q.; WANG, Y.; XIAO, J.; FAN, H. **Adsorption and removal of bisphenol A, a-naphthol and b-naphthol from aqueous solution by Fe₃O₄@polyaniline core-shell nanomaterials.** Synthetic Metals, v. 212, p. 113–122, 2016.

ZHU, Q.; TAO, F.; PAN, Q. **Fast and selective removal of oils from water surface via highly hydrophobic core-shell Fe₂O₃@C nanoparticles under magnetic field.** Appl. Mater. Interfaces, v. 2, p. 3141-3146, 2010.