

Série Tecnologia Ambiental

Síntese de Nanopartículas de Óxido de Ferro

Ellen Cristine Giese

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Síntese de Nanopartículas de Óxido de Ferro

PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA

Michel Miguel Elias Temer Lulia

Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES

Gilberto Kassab

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

Elton Santa Fé Zacarias

Secretário Executivo

Gustavo Zarif Frayha

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

Isabela Sbampato Batista Reis de Paula

Coordenadora-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Fernando Antonio Freitas Lins

Diretor

Durval Costa Reis

Coordenador de Administração - COADM

Robson de Araújo D'Ávila

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

Claudio Luiz Schneider

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

Francisco Wilson Hollanda Vidal

Coordenador do Núcleo Regional do Espírito Santo - CONES

José Antônio Pires de Mello

Coordenador de Análises Minerais – COAMI

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-8261-089-3

STA - 103

Síntese de Nanopartículas de Óxido de Ferro

Ellen Cristine Giese

Química, D.Sc. em Engenharia e Ciência de Alimentos pela
Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, SP
Tecnologista Pleno do CETEM/MCTIC

CETEM/MCTIC

2018

SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL

Luis Gonzaga Santos Sobral

Editor

Andréa Camardella de Lima Rizzo

Subeditora

CONSELHO EDITORIAL

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

Valéria Cristina de Souza

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

Ellen Cristine Giese

Revisão

Ana Maria Silva Vieira de Sá

CRB7 3982

Catologação na Fonte

Giese, Ellen Cristine

Síntese de nanopartículas de óxido de ferro / Ellen Cristine Giese.

__Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018.

33p. (Série Tecnologia Ambiental, 103)

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas. 3. Magnetita. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Giese, Ellen Cristine. III. Título. IV. Série

CDD – 549.526

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1 INTRODUÇÃO	9
2 MÉTODOS DE PREPARO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO	13
2.1 Coprecipitação	13
2.2 Decomposição Térmica	14
2.3 Síntese Hidrotérmica e Solvotérmica	15
2.4 Método Sol-gel	16
2.5 Método Poliol	16
2.6 Microemulsão	17
2.7 Sonólise	18
2.8 Síntese Assistida por Micro-ondas	18
2.9 Biossíntese	19
2.10 Síntese Eletroquímica	20
2.11 Síntese por Injeção em Fluxo	20
2.12 Síntese por Aerossol/vapor	21
3 CONCLUSÕES	22
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23

RESUMO

A nanotecnologia busca a obtenção e caracterização de materiais com dimensões nanométricas (10^{-9} m) para aplicações em diversas áreas, desde as indústrias farmacêutica e biomédica até nos processos de biorremediação de solos e águas contaminadas. As nanopartículas magnéticas apresentam características físicas e químicas diferenciadas dos mesmos materiais em dimensões maiores devido à alta razão superfície-volume. A alta reatividade química na superfície destas partículas favorece a ligação de biomoléculas e átomos, uma vez que as nanopartículas magnéticas apresentam comportamento super-paramagnético a temperatura ambiente. As nanopartículas de óxido de ferro, como a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), vêm sendo investigadas como sistemas transportadores e liberadores de fármacos assim como vem sendo utilizadas na ressonância magnética de imagem para o aumento do contraste. Assim, esta revisão bibliográfica realiza uma abordagem sobre os métodos de preparação de nanopartículas magnéticas de óxidos de ferro, com ênfase no estado da arte das metodologias de síntese por coprecipitação, decomposição térmica, hidrotérmica e solvotérmica, sol-gel, poliol, microemulsão, sonólise, micro-ondas, eletroquímica, injeção em fluxo, aerossol/vapor e biossíntese.

Palavras-chave

Nanotecnologia; nanopartículas; magnetita; maghemita.

ABSTRACT

Nanotechnology seeks to obtain and characterize materials with nanometric dimensions (10^{-9}m) for applications in several areas, from the pharmaceutical and biomedical industries to the bioremediation processes of contaminated soils and water. Magnetic nanoparticles have different physical and chemical characteristics of the same materials in larger dimensions due to high surface-volume ratio. The high chemical reactivity on the surface of these particles favors the binding of biomolecules and atoms since the magnetic nanoparticles exhibit superparamagnetic behavior at room temperature. Iron oxide nanoparticles, such as magnetite (Fe_3O_4) and maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), have been investigated as drug delivery and transport systems as well as being used in magnetic resonance imaging to increase contrast. Thus, this literature survey approaches the methods for preparing magnetic nanoparticles of iron oxides, with an emphasis on the state-of-the-art methodologies of synthesis by co-precipitation, thermal decomposition, hydrothermal and solvothermal, sol-gel, polyol, microemulsion, sonolysis, microwave, electrochemistry, flow injection, aerosol/vapor and biosynthesis.

Keywords

Nanotechnology; nanoparticles; magnetite; maghemite

1 | INTRODUÇÃO

O magnetismo desempenha atualmente um papel importante no estudo e fabricação de materiais nanoestruturados com características magnéticas. Para tanto, é necessário manipular materiais com tamanho semelhante a agrupamentos de moléculas, moléculas individuais e átomos; sendo que o diâmetro dessas nanoestruturas é menor que 1000 nanômetros (nm). O objetivo da manipulação de materiais em escala nanométrica envolve a possibilidade de criar nanoestruturas com propriedades que permitam exercer funções específicas que imitem o comportamento da natureza (MARTÍN *et al.*, 2003; ABOLFAZL *et al.*, 2012).

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, ou NPMs de óxido de ferro, oferecem vantagens devido às suas propriedades químicas, físicas e farmacológicas inerentes (RAZ *et al.*, 2012), as quais encontram-se ilustradas na Figura 1.



Figura 1. Propriedades das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro.

Entre os materiais nanoestruturados magnéticos estão a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), materiais magnéticos comumente utilizados devido suas fortes propriedades magnéticas e baixa toxicidade, permitindo aplicações no campo da biotecnologia e medicamentos (REDDY *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, devido ao rápido desenvolvimento da nanotecnologia, as partículas magnéticas de tamanhos nanométricos receberam atenção considerável. As NPMs podem apresentar dimensões comparáveis ao vírus (20-500 nm), proteínas (5-50 nm) ou genes (2 nm de largura e 10-100 nm de comprimento) (TARTAJ *et al.*, 2005).

As propriedades super paramagnéticas das NPMs têm grande importância, do ponto de vista prático, pois significa que essas partículas magnéticas podem ser localizadas e transportadas para locais específicos do corpo humano, como órgãos ou vasos sanguíneos, com a ajuda de um campo magnético externo (KONERACKÁ *et al.*, 2002). As principais vantagens do uso de NPMs para aplicações biomédicas estão ilustradas na Figura 2.



Figura 2. Vantagens das nanopartículas magnéticas na área biomédica (REDDY *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2015).

A separação magnética pode, também, ser considerada como uma inovação para as tecnologias de bio-separação (MARSZAŁŁ, 2011). Neste caso, as NPMs podem ser usadas para imobilizar moléculas e, assim, uma vez formados os complexos imobilizados, esses podem ser separados em solução através da aplicação de um gradiente de campo magnético externo. Este princípio pode ser utilizado, ainda, na imobilização de proteínas, peptídeos e enzimas (BAGHER *et al.*, 2016; GAO *et al.*, 2016), detecção de micro-organismos (DU *et al.*, 2016; SHI *et al.*, 2014; YIN *et al.*, 2016), bio-separação (GU *et al.*, 2016; PAULUS *et al.*, 2015), imunoenaios (AHN *et al.*, 2016; VIDAL *et al.*, 2016), detecção de patógenos (BRANDÃO *et al.*, 2015; CHEN *et al.*, 2015), liberação de medicamentos controlados (HYUN, 2015; MÜLLER *et al.*, 2017), biossensores (JAMSHAIID *et al.*, 2016;

XU, WANG, 2012), classificação celular (CARINELLI *et al.*, 2015; THORNHILL *et al.*, 1994), adsorção e purificação de proteínas (MIRAHMADI-ZARE *et al.*, 2016), ressonância magnética diagnóstica (VALDORA *et al.*, 2016), terapia de hipertermia fluida magnética (FARZIN *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2015) e na separação de ácidos nucleicos (ALI *et al.*, 2016; SUN *et al.*, 2014), entre outros.

Por outro lado, em processos de separação *in vitro*, as NPMs devem ser estáveis e apresentar uma alta concentração de nanopartículas superparamagnéticas (MEDEIROS *et al.*, 2011).

A principal dificuldade na síntese dessas partículas ultrafinas é controlar o tamanho das partículas formadas em uma escala nanométrica devido à alta energia superficial desses sistemas (SUGIMOTO *et al.*, 1987). Assim, faz-se necessário o desenvolvimento de rotas flexíveis de síntese de nanopartículas de óxido de ferro com boa distribuição do tamanho desejado e com alta dispersibilidade (TARTAJ *et al.*, 2005).

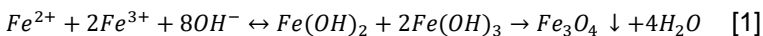
2 | MÉTODOS DE PREPARO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS DE FERRO

Os métodos utilizados na síntese de nanopartículas de óxidos de ferro são baseados em rotas em meios aquoso e não aquoso como coprecipitação (WU *et al.*, 2008), decomposição térmica (SUN; ZENG, 2002), síntese hidrotérmica e solvotérmica (WU *et al.*, 2008), síntese sol-gel (DONG; ZHU, 2002), microemulsão (LÓPEZ PÉREZ *et al.*, 1997), irradiação de ultrassom (ALI *et al.*, 2016) e síntese biológica (YAN *et al.*, 2012).

O principal desafio da síntese de NPMs é melhorar as propriedades magnéticas dessas nanopartículas mantendo seu pequeno tamanho, o que pode ser bem complexo devido à natureza coloidal das NPMs. Também se faz necessário manter as características de alta biocompatibilidade e estabilidade para ampliar a possibilidade de suas aplicações.

2.1|Coprecipitação

A coprecipitação é o método mais simples e utilizado na obtenção de NPMs de óxido de ferro. Esta metodologia consiste na mistura de íons férricos e ferrosos em uma proporção molar 2:1 (Fe^{3+}/Fe^{2+}) resultando no crescimento do núcleo de magnetita (Fe_3O_4) em soluções muito básicas ($pH > 11$) em temperatura ambiente ou elevada (*i.e.*, da ordem de 85 °C). A reação de precipitação ocorre segundo a Equação 1.



Dependendo das condições reacionais, a magnetita também pode ser transformada em maghemita. MASSART (1981) descreveu, pela primeira vez, a coprecipitação como um método para sintetizar partículas esféricas de magnetita em meios alcalino e ácido. Desde então, este processo tem sido utilizado na produção de NPMs, estando geralmente associado a diferentes técnicas de obtenção de Fe_3O_4 .

A desvantagem do método é que as NPMs geradas pela coprecipitação apresentam uma grande distribuição de tamanho, sendo necessária uma etapa posterior para seleção das NPMs formadas de acordo com sua dimensão (WU *et al.*, 2008).

2.2 | Decomposição Térmica

A decomposição térmica é um método alternativo que permite o controle do tamanho da partícula formada. As NPMs obtidas a partir da decomposição em alta temperatura (aproximadamente 250 °C) exibem propriedades superiores, uma vez que apresentam boa distribuição de tamanho e alta cristalinidade. Na coprecipitação, por sua vez, as partículas obtidas exibem baixa cristalinidade por serem formadas à temperatura ambiente (SUN; ZENG, 2002).

As abordagens de decomposição térmica incluem: a) método de injeção à quente, onde os precursores de NPMs são injetados na mistura reacional à alta temperatura (TIAN *et al.* 2011); e b) método convencional, onde a mistura reacional é preparada à temperatura ambiente e depois aquecida num recipiente de reação, o qual pode ser um sistema fechado ou aberto (WU *et al.*, 2015).

Moléculas orgânicas também podem ser usadas como estabilizadores de reação na obtenção de NPMs monodispersas. Compostos como ácido oleico e derivado do polieterglicol podem afetar o processo de nucleação, diminuindo o tempo gasto para o crescimento de nanocristais e favorecendo a formação de pequenas NPMs esféricas ($\leq 30\text{nm}$) (DEMORTIERE *et al.*, 2011). O uso de solventes específicos pode contribuir para a preparação de nanocristais de óxido de ferro fortemente facetados como nanocubos ou estruturas octaédricas (SHAVEL; LIZ-MARZA, 2009).

2.3 | Síntese Hidrotérmica e Solvotérmica

O uso de técnicas de cristalização às altas temperaturas ($130\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$) e sob altos valores de pressão de vapor ($0.3\text{-}4.0\text{ MPa}$) tem sido descrito na literatura (WU *et al.*, 2008). A síntese hidrotérmica permite o crescimento de cristais em diferentes fases cristalinas resultando em NPMs com tamanhos e formas controladas (SUN *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2010; XU; ZHU, 2011).

A síntese de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ envolve a oxidação controlada de Fe_3O_4 e mineralização direta de íons Fe^{3+} , sendo que o método hidrotermal garante a melhor cristalinidade de partículas de cristal único das NPMs de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 (DAOU *et al.*, 2006). No processo hidrotermal (aquoso) e solvotérmico (não aquoso), íons Fe^{3+} são adicionados a uma solução contendo acetato, uréia ou citrato de sódio. Com adição de etilenoglicol, uma dispersão homogênea se forma, a qual é transferida para um recipiente de aço inoxidável revestido com teflon, sendo posteriormente selado e levado à autoclave em temperaturas próximas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ em um período que pode variar entre 8 e 24 h (HU *et al.*, 2009; LIN *et al.*, 2012).

O método solvotérmico é usado para sintetizar NPMs que apresentem condutividade iônica, magnetismo, magneto-resistência, baixa expansão térmica e ferro-eletricidade; propriedades que tornam o método vantajoso em comparação com as rotas sintéticas tradicionais (WALTON, 2002).

2.4 | Método Sol-gel

O método sol-gel utiliza uma solução coloidal como precursora de uma dispersão estável que favorece a aglomeração de partículas coloidais ou subcoloidais para formar NPMs através de duas fases: $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \beta\text{-FeOOH} \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Nos sistemas sólidos, essas partículas interagem com forças de Van der Waals, ou ligações de hidrogênio, formando cadeias poliméricas. Nos sistemas de gel, as interações são de natureza covalente e irreversível (QI *et al.*, 2011; LEMINE *et al.*, 2012).

Os precursores das reações de hidrólise e policondensação incluem alcóxidos de ferro e sais de ferro, e a reação é realizada à temperatura ambiente seguida por aquecimento para obter as NPMs em estado cristalino (DONG; ZHU, 2012; PANDEY; MISHRA, 2011).

2.5 | Método Poliol

O método poliol consiste em um método reverso sol-gel; uma vez que a formação da NPM ocorre através de uma reação de redução ao contrário do método sol-gel, onde as reações de formação de cristais são baseadas na oxidação.

Neste método, os polióis servem como solventes e agentes redutores estabilizadores, permitindo o controle do crescimento das partículas e impedindo a agregação inter-partículas (LEMINE *et al.*, 2012). O composto precursor de ferro é agitado em suspensão e aquecido até a temperatura do ponto de ebulição do poliol utilizado, gerando diferentes tamanhos de NPMs de acordo com a natureza dos polióis (CARUNTU *et al.*, 2007; SHEN *et al.*, 2009).

Como a superfície das NPMs produzidas contém muitos ligantes hidrofílicos, as nanopartículas podem ser facilmente dispersas em solução aquosa e outros solventes polares. Essas NPMs apresentam, também, uma maior magnetização de cristalinidade e saturação obtida sob alta temperatura de reação (LÓPEZ PÉREZ *et al.*, 1997).

2.6 | Microemulsão

No método da microemulsão, uma monocamada de moléculas de surfactante forma uma interface entre o óleo e a água, com a parte hidrofóbica das moléculas de surfactantes dissolvidas na fase oleosa e a parte hidrofílica na fase aquosa, ou vice-versa, à temperatura ambiente. Os agregados formados são chamados de micelas reversas, que podem ser formadas na presença ou na ausência de água (LÓPEZ PÉREZ *et al.*, 1997).

A fase aquosa pode conter sais metálicos e a fase hidrofóbica pode ser uma mistura complexa de diferentes hidrocarbonetos e olefinas. A proporção desses componentes e o valor do

equilíbrio hidrófilo-lipofílico do surfactante usado podem culminar na formação de NPMs em diferentes sistemas como óleo em água, água em óleo, bi-continua e micro-emulsões supercríticas de CO₂ (MALIK *et al.*, 2012).

2.7 | Sonólise

O método de sonólise (irradiação sonoquímica ou por ultrassom) utiliza ultrassom de alta intensidade na produção de estruturas de NPMs baseadas na formação de bolhas e cavidades de tamanhos determinados. Neste método, as NPMs são sintetizadas pela sonicação de uma solução aquosa de sais iônicos de Fe³⁺ ou Fe²⁺ combinada com diferentes polímeros sob temperatura ambiente. Outra vantagem deste método é a possibilidade do uso de precursores organometálicos voláteis o que facilitaria os processos finais de separação (HEE *et al.*, 2005; LAURENT *et al.*, 2008). A sonólise também é usada na síntese de nanopartículas de óxido de ferro super-paramagnéticas com alta magnetização e cristalinidade (MAHMOUDI *et al.*, 2011; YOFFE *et al.*, 2013).

2.8 | Síntese Assistida por Micro-ondas

A síntese assistida por micro-ondas é baseada no intenso aquecimento interno das moléculas sob excitação causada pela radiação de micro-ondas e pela forte agitação das fases e variação do campo elétrico. Este método vem sendo utilizado desde o final da década de 80 na preparação de compostos

organometálicos e pode reduzir o tempo de processamento e custo de energia, e tem sido usado para preparar NPMs aumentando os rendimentos e a reprodutibilidade (HU *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2011; ZHU, CHEN, 2014).

Este método tem sido empregado com sucesso na melhoria das propriedades de NPMs aplicadas na terapia de hipertermia como tratamento direto ou complementar para câncer (BLANCO-ANDUJAR *et al.*, 2015). A preparação de NPMs de diferentes tamanhos, na síntese assistida por micro-ondas, é realizada em temperaturas que variam entre 45 e 85 °C. Estas NPMs apresentam comportamento super-paramagnético à temperatura ambiente e o tamanho das mesmas pode ser variado controlando-se a temperatura de reação dentro de um reator de micro-ondas (KALYANI *et al.*, 2015).

2.9 | Biossíntese

A biossíntese de NPMs é baseada em reações de redução e oxidação catalisadas por enzimas microbianas ou vegetais. Neste método, a habilidade especial apresentada por bactérias magnetotáticas Gram-negativas é explorada na obtenção de NPMs (YAN *et al.*, 2012). Os magnetossomos consistem em cristais intracelulares com altos níveis de pureza e cristalinidade constituídos de óxido de ferro, magnetita (Fe_3O_4), ou sulfeto de ferro, greigita (Fe_3S_4) (ALPHANDÉRY, 2014).

Os magnetossomos apresentam uma grande vantagem em aplicações biomédicas uma vez que a biomembrana que envolve os cristais é composta de lipídeos e proteínas, e esses grupos funcionais os tornam adequados para uso em organismos vivos (UEBE; SCHÜLER, 2016).

Devido ao seu ferrimagnetismo próprio, os magnetossomos de magnetita bacteriana são utilizados na imobilização de substâncias bioativas como as enzimas glicose-oxidase e uricase (MATSUNAGA; KAMIYA, 1987), assim como anticorpos utilizados em imunoenaios (BAZYLINSKI E SCHÜBBE 2007; TANG *et al.*, 2011).

2.10 | Síntese Eletroquímica

O método eletroquímico gera NPMs com alto grau de pureza. O tamanho da partícula formada é controlado ajustando-se a corrente ou o potencial aplicado ao sistema de reação. Em uma síntese galvanostática, o potencial pode ser controlado diminuindo-se a atividade do reagente (RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014).

As NPMs são sintetizadas através de uma polarização anódica do ferro na faixa transpassiva do potencial, gerando, principalmente, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 em pH neutro (STAROWICZ *et al.*, 2011; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014). As NPMs podem ser assim sintetizadas dentro de microesferas de sílica mesoporosa (JUNG, 2007; LIBERMAN, 2014).

2.11 | Síntese por Injeção de Fluxo

A síntese por injeção de fluxo é um método de coprecipitação modificado, baseado na injeção de fluxo, onde diferentes precursores são adicionados através de um reator capilar. A vantagem do método é a sua alta reprodutibilidade e homogeneidade em uma reação de síntese contínua (MOHAPATRA; ANAND, 2010; RAMIMOGHADAM *et al.*, 2014).

Há alguns anos, uma técnica baseada em uma injeção de fluxo foi desenvolvida usando mistura contínua ou segmentada de reagentes sob regime de fluxo laminar em um reator capilar. As NPMs obtidas desta maneira apresentaram uma distribuição de tamanho na faixa de 2-7 nm. Observou-se que a variação das concentrações de reagentes e as taxas de fluxo permitiram a manipulação do tamanho de partícula e diminuíram a distribuição do tamanho de partícula sem diminuir a qualidade das partículas (SALAZAR-ALVAREZ *et al.*, 2006).

2.12 | Síntese por Aerossol/vapor

O método de aerossol consiste no uso de técnicas de pulverização e pirólise a laser na produção controlada continuamente de NPMs. Na pirólise por pulverização, as partículas ultrafinas são agregadas em partículas maiores, sendo obtidas por evaporação de sais férricos, seguida de secagem e reação de pirólise de gotas líquidas (um agente redutor em solvente orgânico) dentro de uma atmosfera de alta temperatura. Na pirólise a laser, as partículas ultrafinas são menos agregadas e são obtidas a partir do aquecimento de uma mistura fluida de gases com um laser de CO₂ de onda contínua, que inicia e sustenta uma reação química (WU *et al.*, 2008; 2015).

3 | CONCLUSÕES

As nanopartículas de óxido de ferro (NPMs) têm apresentado um vasto campo de aplicações em nanotecnologia, destacando-se na área médica, sendo caracterizadas como um material apropriado para a utilização como meio de contraste em ressonância magnética, para entrega de drogas em locais específicos no organismo, agente de hipertermia, para aplicações *in vitro* em diagnósticos, em pesquisas gênicas, entre outras.

No que concerne às suas mais diversas aplicações, é necessário que a metodologia desenvolvida e utilizada em sua produção seja reprodutível e suas características físico-químicas possam ser devidamente controladas através dos diferentes processos de síntese. Assim, este trabalho de revisão buscou elucidar os principais métodos de obtenção de NPMs utilizados na atualidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOLFAZL, A.; MOHAMAD, S.; SOODABEH, D. Magnetic nanoparticles: preparation physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale Research Letters*, v. 7, n. 1, p. 144-151, 2012.

AHN, S.; CHO, J.; KIM, S.I.; YIM, J.; LEE, S-G.; KIM, J-H. Characterization of circulating antibodies with affinity to an epitope used in antibody-conjugated magnetic immunoassays from a case of falsely elevated cyclosporine A. *Clinica Chimica Acta*, v. 458, p. 35-39, 2016.

ALI, M.E.; RAHMAN, M.M.; DHAHI, T.S.; KASHIF, M.; SARKAR, M. S.; BASIRUN, W.J.; ABD, S.; BHARGAVA, S. Nanostructured materials: bioengineering platforms for sensing nucleic acids. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering: Elsevier; 2016.

ALPHANDÉRY, E. Applications of magnetosomes synthesized by magnetotactic bacteria in medicine. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 2, p. 5, 2014.

BAGHERI, H.; RANJBARI, E.; AMIRI-AREF, M.; HAJIAN, A.; ARDAKANI, Y.H.; AMIDI, S. Modified fractal iron oxide magnetic nanostructure: A novel and high performance platform for redox protein immobilization, direct electrochemistry and bioelectrocatalysis application. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 85, p. 814-821, 2016.

BAZYLINSKI, D. A.; SCHÜBBE, S. Controlled biomineralization by and applications of magnetotactic bacteria. *Advances in Applied Microbiology*, v. 62, n. 7, p. 21-62, 2007.

BLANCO-ANDUJAR, C.; ORTEGA, D.; SOUTHERN, P.; PANKHURST, Q. A.; THANH, N.T. High performance multi-core iron oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia: microwave synthesis, and the role of core-to-core interactions. *Nanoscale*, v. 7, n. 5, p. 1768-1775, 2015.

BRANDÃO, D.; LIÉBANA, S.; PIVIDORI, M.I. Multiplexed detection of foodborne pathogens based on magnetic particles. *New Biotechnology*, v. 32, n. 5, p. 511-520, 2015.

CARINELLI, S.; MARTÍ, M.; ALEGRET, S.; PIVIDORI, M.I. Biomarker detection of global infectious diseases based on magnetic particles. *New Biotechnology*, v. 32, n. 5, p. 521-532, 2015.

CARUNTU, D.; CARUNTU, G.; O'CONNOR, C.J. Magnetic properties of variable-sized Fe₃O₄ nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.40, n. 19, p. 5801, 2007.

CHEN, J.; LIN, Y.; WANG, Y.; JIA, L. Cationic polyelectrolyte functionalized magnetic particles assisted highly sensitive pathogens detection in combination with polymerase chain reaction and capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography B*, v. 991, p. 59-67, 2015.

DAOU, T.J.; POURROY, G.; BÉGIN-COLIN, S.; GRENÈCHE, J.M.; ULHAQ-BOUILLET, C.; LEGARÉ, P.; BERNHARDT, P.; LEUVREY, C.; ROGEZ, G. Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 18, p. 4399-4404, 2006.

DEMORTIERE, A.; PANISSOD, P.; PICHON, B.P.; POURROY, G.; GUILLON, D.; DONNIO, B.; BÉGIN-COLIN, S. Size-dependent properties of magnetic iron oxide nanocrystals. *Nanoscale*, v. 3, n. 1, p. 225-232, 2011.

DONG, W.; ZHU, C. Use of ethylene oxide in the sol-gel synthesis of α -Fe₂O₃ nanoparticles from Fe(III) salts. *Journal of Materials Chemistry*, v. 12, n. 6, p. 1676-1683, 2002.

DU, J.; ZHAO, Y.; YANG, Z.; XU, C.; LU, Y.; PAN, Y.; SHI, D.; WANG, Y. Influence of controlled surface functionalization of magnetic nanocomposites on the detection performance of immune chromatographic test. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 237, p. 817-825, 2016.

FARZIN, A.; FATHI, M.; EMADI, R. Multifunctional magnetic nanostructured hardystonite scaffold for hyperthermia, drug delivery and tissue engineering applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 70, n. 1, p. 21-31, 2017.

GAO, G.; LIU, X.; SHI, R.; ZHOU, K.; SHI, Y.; MA, R.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.; QIU, G. Shape-controlled synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe₃O₄ nanocubes. *Crystal Growth & Design*, v. 10, n. 7, p. 2888-2894, 2010.

GAO, R.; HAO, Y.; ZHANG, L.; CUI, X.; LIU, D.; ZHANG, M.; TANG, Y.; ZHENG, Y. A facile method for protein imprinting on directly carboxyl-functionalized magnetic nanoparticles using non-covalent template immobilization strategy. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 139-148, 2016.

GU, J-L.; TONG, H-F.; LIN, D-Q. Evaluation of magnetic particles modified with a hydrophobic charge-induction ligand for antibody capture. *Journal of Chromatography A*, v. 1460, p. 61-67, 2016.

HEE KIM, E.; SOOK LEE, H.; KOOK KWAK, B.; KIM, B-K. Synthesis of ferrofluid with magnetic nanoparticles by sonochemical method for MRI contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 328-330, 2005.

HU, X.; YU, J.C.; GONG, J.; LI, Q.; LI, G. α -Fe₂O₃ Nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties. *Advanced Materials*, v. 19, n. 17, p. 2324-2329, 2007.

HU, P.; YU, L.; ZUO, A.; GUO, C.; YUAN, F. Fabrication of monodisperse magnetite hollow spheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 3, p. 900-906, 2009.

HYUN, D.C. Magnetically-controlled, pulsatile drug release from poly(ϵ -caprolactone) (PCL) particles with hollow interiors. *Polymers*, v. 74, p. 159-165, 2015.

JAMSHAD, T.; NETO, E.T.T.; EISSA, M.M.; ZINE, N.; KUNITA, M.H.; EL-SALHI, A.E.; ELAISSARI, A. Magnetic particles: From preparation to lab-on-a-chip, biosensors, microsystems and microfluidics applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 79, p. 344-362, 2016.

JUNG, H.; PARK, H.; KIM, J.; LEE, J.H.; HUR, H.G.; MYUNG, N.V.; CHOI, H. Preparation of biotic and abiotic iron oxide nanoparticles (NPMs) and their properties and applications in heterogeneous catalytic oxidation. *Environmental Science & Technology*, v. 41, n. 13, p. 4741-4747, 2007.

KALYANI, S.; SANGEETHA, J.; PHILIP, J. Microwave assisted synthesis of ferrite nanoparticles: effect of reaction temperature on particle size and magnetic properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 15, n. 8, p. 5768-5774, 2015.

KONERACKÁ, M.; KOPČANSKÝ, P.; TIMKO, M.; RAMCHAND, C.N. Direct binding procedure of proteins and enzymes to fine magnetic particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, p. 409-411, 2002.

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

LEMINE, O.M.; OMRI, K.; ZHANG, B.; EL MIR, L.; SAJIEDDINE, M.; ALYAMANI, A.; BOUOUDINA, M. Sol-gel synthesis of 8 nm magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles and their magnetic properties. *Superlattices and Microstructures*, v. 52, n. 4, p. 793-799, 2012.

LIBERMAN, A.; MENDEZ, N.; TROGLER, W.C.; KUMMEL, A.C. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. *Surface Science Reports*, v. 69, n. 1-3, p. 132-158, 2014.

LIN, X.; JI, G.; LIU, Y.; HUANG, Q.; YANG, Z.; DU, Y. Formation mechanism and magnetic properties of hollow Fe_3O_4 nanospheres synthesized without any surfactant. *CrystEngComm*, v. 14, n. 24, p. 8658-8663, 2012.

LÓPEZ PÉREZ, J.A.; LÓPEZ QUINTELA, M.A.; MIRA, J.; RIVAS, J.; CHARLES, S.W. Advances in the preparation of magnetic nanoparticles by the microemulsion method. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 41, p. 8045-8047, 1997.

MAHMOUDI, M.; SANT, S.; WANG, B.; LAURENT, S.; SEN, T. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 63, n. 1-2, p. 24-46, 2011.

MALIK, M.A.; WANI, M.Y.; HASHIM, M.A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, n. 4, p. 397-417, 2012.

MARZAŁŁ, M.P. Application of magnetic nanoparticles in pharmaceutical sciences. *Pharmacy Research*, v. 28, n. 3, p. 480-483, 2011.

MARTÍN, J.I.; NOGUÉS, J.; LIU, K.; VICENT, J.L.; SCHULLER, I.K. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 256, n. 1-3, p. 449-501, 2003.

MATSUNAGA, T.; KAMIYA, S. Use of magnetic particles isolated from magnetotactic bacteria for enzyme immobilization. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 26, n. 4, p. 328-332, 1987.

MASSART, R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 17, n. 2, p. 1247-1248, 1981.

MEDEIROS, S.F.; SANTOS, A.M.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Stimuli-responsive magnetic particles for biomedical applications. *International Journal of Pharmacy*, v. 403, n. 1-2, p. 139-161, 2011.

MIRAHMADI-ZARE, S.Z.; ALLAFCHIAN, A.; ABOUTALEBI, F.; SHOJAEI, P.; KHAZAIE, Y.; DORMIANI, K.; LACHINANI, L.; NASR-ESFAHANI, M.H. Super magnetic nanoparticles NiFe_2O_4 , coated with aluminum-nickel oxide sol-gel lattices to safe, sensitive and selective purification of his-tagged proteins. *Protein Expression and Purification*, v. 121, p. 52-60, 2016.

MOHAPATRA, M.; ANAND, S. Synthesis and applications of nanostructured iron oxides/hydroxides - a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, v. 2, n. 8, p. 127-146, 2010.

MÜLLER, R.; ZHOU, M.; DELLITH, A.; LIEBERT, T.; HEINZE T. Melttable magnetic biocomposites for controlled release. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 431, p. 289-293, 2017.

PANDEY, S.; MISHRA, S.B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 59, n. 1, p. 73-94, 2011.

PAULUS, A.; TILL, N.; FRANZREB, M. Controlling the partitioning behavior of magnetic micro-particles via hydrophobization with alkylamines: Tailored adsorbents for continuous bioseparation. *Applied Surface Science*, v. 332, p. 631-639, 2015.

QI, H.; YAN, B.; LU, W.; LI, C.; YANG, Y. A non-alkoxide sol-gel method for the preparation of magnetite (Fe_3O_4) Nanoparticles *Current Nanoscience*, v. 7, n. 3, p. 381-388, 2011.

RAMIMOGHADAM, D.; BAGHERI, S.; HAMID, S.B.A. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 368, p. 207-229, 2014.

RAZ, M.; MOZTARZADEH, F.; ANSARIHAMEDANI, A.; ASHURI, M.; TAHRIRI, M. Controlled synthesis, characterization and magnetic properties of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles without surfactant under N_2 gas at room temperature. *Key Engineering Materials*, v. 493-494, p. 746-751, 2012.

REDDY, L.H.; ARIAS, J.L.; NICOLAS, J.; COUVREUR, P. Magnetic nanoparticles: design and characterization, oxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 11, p. 5818-5878, 2012.

SALAZAR-ALVAREZ, G.; MUHAMMED, M.; ZAGORODNI, A.A. Novel flow injection synthesis of iron oxide nanoparticles with narrow size distribution *Chemical Engineering Science*, v. 61, p. 4625-4633, 2006.

SHAVEL, A.; LIZ-MARZAN, L.M. Shape control of iron oxide nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, n. 19, p. 3762-3766, 2009.

SHEN, Y.F.; TANG, J.; NIE, Z.H.; WANG, Y.D.; REN, Y.; ZUO, L. Preparation and application of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology*, v. 68, n. 3, p. 312-319, 2009.

SHI, D.; HUANG, J.; CHUAI, Z.; CHEN, D.; ZHU, X.; WANG, H.; PENG, J.; WU, H.; HUANG, Q.; FU, W. Isothermal and rapid detection of pathogenic microorganisms using a nano-rolling circle amplification-surface plasmon resonance biosensor. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 62, p. 280-287, 2014.

STAROWICZ, M.; STAROWICZ, P.; ŻUKROWSKI, J.; PRZEWOŹNIK, J.; LEMAŃSKI, A.; KAPUSTA, C.; BANAŚ, J. Electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles with controlled size. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 1-2, p. 7167-7176, 2011.

SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 28, p. 65-108, 1987.

SUN, S.; ZENG, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of American Chemistry Society*, v. 124, n. 28, p. 8204-8205, 2002.

SUN, X.; ZHENG, C.; ZHANG, F.; YANG, Y.; WU, G.; YU, A.; GUAN, N. Size-controlled synthesis of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles coated with glucose and gluconic acid from a single Fe(III) precursor by a sucrose bifunctional hydrothermal method. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 36, p. 16002-16008, 2009.

SUN, N.; DENG, C.; LIU, Y.; ZHAO, X.; TANG, Y.; LIU, R.; XIA, Q.; YAN, W.; GE, G. Optimization of influencing factors of nucleic acid adsorption onto silica-coated magnetic particles: Application to viral nucleic acid extraction from serum. *Journal of Chromatography A*, v. 1325, p. 31-39, 2014.

TANG, Y.; XU, X.; LIU, X.; HUANG, X.; CHEN, Y.; WANG, W.; XIANG, J. Development of a lateral flow immunoassay (LFA) strip for the rapid detection of 1-aminohydantoin in meat samples. *Journal of Food Science*, v. 76, n. 6, p. T138-T143, 2011.

TARTAJ, P.; MORALES, M.P.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T.; VEINTEMILLAS-VERDAGUER, S.; SERNA, C.J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 290-291, n. 1, p. 28-34, 2005.

THORNHILL, R.H.; GRANT BURGESS, J.; SAKAGUCHI, T.; MATSUNAGA, T. A morphological classification of bacteria containing bullet-shaped magnetic particles. *FEMS Microbiology Letters*, v. 115, n. 2-3, p. 169-176, 1994.

UEBE, R.; SCHÜLER, D. Magnetosome biogenesis in magnetotactic bacteria. *Nature Reviews Microbiology*, v. 14, p. 621-637, 2016.

VALDORA, F.; CUTRONA, G.; MATIS, S.; MORABITO, F.; MASSUCCO, C.; EMIONITE L. A non-invasive approach to monitor chronic lymphocytic leukemia engraftment in a xenograft mouse model using ultra-small superparamagnetic iron oxide-magnetic resonance imaging (USPIO-MRI). *Clinical Immunology*, v. 172, p. 52-60, 2016.

VIDAL, J.C.; BERTOLÍN, J.R.; BONEL, L.; ASTURIAS, L.; ARCOS-MARTÍNEZ, M.J.; CASTILLO, J.R. Rapid determination of recent cocaine use with magnetic particles-based enzyme immunoassays in serum, saliva, and urine fluids. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, v. 125, p. 54-61, 2016.

XU, J-S.; ZHU, Y-J. α -Fe₂O₃ hierarchically hollow microspheres self-assembled with nanosheets: surfactant-free solvothermal synthesis, magnetic and photocatalytic properties. *CrystEngComm*, v. 13, n. 16, p. 5162-5169, 2011.

XU, Y.; WANG, E. Electrochemical biosensors based on magnetic micro/nano particles. *Electrochimica Acta*, v. 84, p. 62-73, 2012.

WALTON, R.I. Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. *Chemical Society Reviews*, v. 31, n. 4, p. 230-238, 2002.

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

WU, L.; YAO, H.; HU, B.; YU, S-H. Unique lamellar sodium/potassium iron oxide nanosheets: facile microwave-assisted synthesis and magnetic and electrochemical properties. *Chemistry of Materials*, v. 23, n. 17, p. 3946-3952, 2011.

WU, W.; WU, Z.; YU, T.; JIANG, C.; KIM, WS. Recent progress on magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, surface functional strategies and biomedical applications. *Science and Technology of Advanced Materials*, v. 16, n. 2, p. 023501, 2015.

YAN, L.; ZHANG, S.; CHEN, P.; LIU, H.; YIN, H.; LI, H. Magnetotactic bacteria, magnetosomes and their application. *Microbiology Research*, v. 167, n. 9, p. 507-519, 2012.

YANG, C.; BIAN, X.; QIN, J.; GUO, T.; ZHAO, S. Fabrication and hyperthermia effect of magnetic functional fluids based on amorphous particles. *Applied Surface Science*, v. 330, p. 216-220, 2015.

YIN, B.; WANG, Y.; DONG, M.; WU, J.; RAN, B.; XIE, M. One-step multiplexed detection of foodborne pathogens: Combining a quantum dot-mediated reverse assaying strategy and magnetic separation. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 86, p. 996-1002, 2016.

YOFFE, S.; LESHUK, T.; EVERETT, P.; GU, F. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): synthesis and surface modification techniques for use with MRI and other biomedical applications. *Current Pharmaceutical Design*, v. 19, n. 3, p. 493-509, 2013.

ZHU, Y-J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 12, p. 6462-6555, 2014.

SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2017, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 320 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-102 – **Desaguamento de rejeitos minerais para utilização de métodos de disposição alternativos às barragens de rejeitos convencionais.** Sílvia Cristina Alves França e Bruna Câmara Trampus, 2018.

STA-101 – **Avaliação das emissões de mercúrio em garimpos brasileiros: fontes de emissão e rotas de processamento.** Patrícia Correia de Araújo e Júlia Nascimento Souza, 2018.

STA-100 – **Recuperação de zinco de sucata de aço galvanizado.** Ana Maria Garcia Lima, Luis Gonzaga Santos Sobral e Débora Monteiro de Oliveira, 2018.

INFORMAÇÕES GERAIS

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral
Avenida Pedro Calmon,900 – Cidade Universitária
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ
Geral: (21)3865-7222
Biblioteca:(21) 3865-7218
E-mail: biblioteca@cetem.gov.br
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

NOVAS PUBLICAÇÕES

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

Weask for interchange.



Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m² de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 40 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.