



**UnB - Universidade de Brasília**  
Instituto de Química - Laboratório de Catálise



**Anna Carolina Britto de Faria**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE  
NANOADSORVENTES A BASE DE FERRO  
REVESTIDO COM SÍLICA**

**Orientador: Prof. José Alves Dias**

**Co-orientador (a): Profa. Fernanda Ribeiro do Carmo Damasceno**

**BRASÍLIA – DF  
2018**

Anna Carolina Britto de Faria

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOADSORVENTES A BASE DE FERRO REVESTIDO COM SÍLICA

Trabalho de conclusão de curso em Química Tecnológica apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: Prof. José Alves Dias

Co-orientador (a): Profa. Fernanda Ribeiro do Carmo Damasceno

BRASÍLIA – DF

2018

*“Quem disse que não pode ser feito. Nunca deve interromper aquele que está fazendo.”*

- Luffy

## Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida, por manter minha saúde mental, física e emocional ao longo desses anos e pela graça de finalizar mais uma etapa da minha vida. Por sempre cuidar de mim e me acariciar com amigos, famílias e orientadores que sempre me fizeram crescer como pessoa e pesquisadora.

Aos meus pais Orlando e Mércia pelo apoio sem medida ao longo dos anos, por permanecerem ao meu lado em cada altos e baixos sempre me apoiando e encorajando. Por cada conselho, lágrima, oração, bronca e carinho. Ao meu irmão João Alexandre, aos meus tios, tias, primos, primas e aos meus avós, por sempre me apoiarem nesta jornada.

Aos meus professores Zeca e Silvia, agradeço por terem me aceitado como uma aluna, por cada conversa, orientação, incentivo, risada e principalmente por me mostrarem como ser uma pesquisadora e profissional. A professora Fernanda que mesmo chegando na etapa final sua contribuição foi imensa para realização deste trabalho e pra minha vida profissional.

Aos meus amigos do IQ que permaneceram comigo nesta caminhada. A Munique, Juliene e Giovana pelas risadas, companhia, conselhos, séries e doramas assistidos. Ao Mateus e Estelle por me apresentarem a família LabCat e ao começo de jornada na pesquisa. Aos meus amigos do LabCat Deborah, Júlio, Samy, André, Andréia, Gabriel, Elon, pelas risadas, piadas e companhias que me marcaram.

Aos meus líderes André, Gabi, Lucas e Fabrícia por me acolherem e ensinarem o caminho de Cristo. E a cada um que faz parte desse grande grupo e família chamado Pibb Jovem aos que entraram agora e aos que estão comigo desde sempre, obrigada pelo companheirismo, pela amizade, brincadeiras, saídas e acampamentos, mas acima de tudo obrigada por me aceitarem e ajudarem a ser uma melhor pessoa, líder e amiga.

## Resumo

Ao longo dos anos, novas formas de tratamento de efluentes em indústrias têxteis vem sendo exploradas, devido a produção de grandes volumes de efluentes contendo alta carga orgânica e forte coloração pela utilização de corantes (alto potencial poluidor). Entre as novas tecnologias para se evitar essa contaminação, a adsorção tem se mostrado uma alternativa cada vez mais explorada. Um material que vem sendo amplamente estudado como um adsorvente para tratamento de efluentes industriais é a nanopartícula magnética, que tem como principal vantagem a facilidade no processo de separação. No presente trabalho a magnetita foi sintetizada pelo método de co-precipitação a partir dos precursores de Fe(III) e Fe(II) em proporção molar 2:1, respectivamente, em meio alcalino sob refluxo por 6 h. A fim de manter o material estável, o mesmo foi revestido com o tetraetilortosilicato (TEOS), que após decomposição térmica forma sílica. O material foi caracterizado e aplicado em soluções de diferentes concentrações do corante azul de metileno (AM), a fim de estudar a capacidade de adsorção do material. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), análises térmicas (TG/DTG/DTA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e propriedades magnéticas por meio de um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). Pela análise de TG observou-se perda de água fisissorvida na faixa de temperatura até aproximadamente 170 °C e um máximo de perda de massa em aproximadamente 277 °C atribuída à perda de grupos OH superficiais da magnetita. A partir de DRX confirmou-se que o material sintetizado foi a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), antes e após o revestimento com a sílica. Os espectros de FT-IR para as amostras sem o revestimento confirmaram as principais bandas correspondentes as ligações Fe-O e O-H. Para a amostra com revestimento de sílica, obteve-se bandas referentes a ligação Si-O e Si-O-Si com deslocamentos para menor número de onda, confirmando a formação de ligações Si-O-Fe. Por microscopia eletrônica de varredura e transmissão foi observado um formato esférico para as amostras, as quais não variam quando redispersas em meio básico e alcóolico pelo revestimento. A partir das análises de magnetismo foi possível perceber que a magnetização de saturação decresce com o aumento da deposição de SiO<sub>2</sub> do material, porém sem uma perda significativa. Pelo estudo do efeito do pH, confirmou-se que em pH = 6,6 não ocorre interferência do meio pelas cargas da superfície do adsorvente e assim é favorecido o processo de adsorção. Por meio de estudos por espectroscopia Uv-Vis de soluções de AM, foi possível calcular as concentrações de equilíbrio e determinar a capacidade máxima de adsorção sendo igual a 20,08 mg g<sup>-1</sup>.

## Abstract

Over the years, new forms of treatment of effluents from textile industries have been explored, due to the production of large volumes of effluents that contain high organic loading and strong staining, because the use of dyes (highest polluting potential). Among the new technologies, adsorption has been an increasingly explored alternative. A material that has been widely studied as an adsorbent for treatment of industrial effluents is the magnetic nanoparticle, which has as main advantage the ease in the separation process. In the present work magnetite was synthesized by the co-precipitation method from Fe(III) and Fe(II) precursors in 2:1 molar ratio, respectively, in alkaline medium under reflux for 6 h. In order to maintain the material stable, it was coated with tetraethylorthosilicate (TEOS), which after thermal decomposition forms silica. The material was characterized and applied in solutions of different concentrations of the methylene blue (MB) dye in order to study the adsorption capacity of the material. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal analysis (TG/DTG/DTA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and magnetic properties by means of a vibrating sample magnetometer (VSM). By TG analysis, loss of adsorbed water was observed in the temperature range up to approximately 170 °C and a maximum mass loss at approximately 277 °C attributed to release of OH surface groups on the magnetite surface. The XRD pattern confirmed that the synthesized material was magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), before and after coating with silica. The FT-IR spectra for the uncoated samples showed the major bands corresponding to Fe-O and O-H bonds. Samples with silica coating showed the Si-O and Si-O-Si bands, which were shifted to lower wavenumbers, and thus confirming the bonding formation of Si-O-Fe bonds. Scanning and transmission electron microscopy showed a spherical shape for the samples, which do not vary when redispersed in basic and alcoholic medium in the coating process. From the magnetism analysis, it was possible to notice that the saturation magnetization decreased with the increased loading of  $\text{SiO}_2$ , but without significant loss. By the study of the pH effect, it was confirmed that at pH = 6.6 no interference of the medium took place due to adsorbent surface charges, and thus the adsorption process is favored. Using UV-Vis spectroscopy to study MB solutions, it was possible to calculate the equilibrium concentrations and determine the maximum adsorption capacity being equivalent to 20.08 mg g<sup>-1</sup>.

## Sumário

Agradecimentos.....	iii
Resumo .....	iv
Abstract.....	v
Lista de Abreviaturas e Acrônimos .....	viii
Lista de Tabelas.....	ix
Lista de Figuras .....	x
1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	3
2.1    Objetivo Geral.....	3
2.2    Objetivos Específicos .....	3
3. Revisão Bibliográfica .....	4
3.1    Nanopartículas Magnéticas .....	4
3.1.1Magnetita .....	4
3.2    Síntese das Nanopartículas Magnéticas .....	7
3.3    Revestimento da Magnetita .....	8
3.4    Propriedades Magnéticas.....	9
3.4.1Comportamento Magnético das Nanopartículas .....	9
3.5    Corantes .....	11
3.5.1Azul de metileno.....	12
3.6    Adsorção .....	12
3.6.1Isotermas de Adsorção.....	13
3.6.1.1 Isoterma de Langmuir.....	15
3.6.1.2 Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET).....	16
3.6.1.3 Isoterma de Freundlich.....	17
3.6.2Cinética de Adsorção.....	17
3.6.2.1 Modelo de Pseudoprimeira ordem .....	18
3.6.2.2Modelo de Pseudossegunda ordem .....	18
3.6.2.3Modelo de Elovich.....	18
3.7    Lei de Lambert - Beer.....	19
4. Materiais e Métodos.....	20
4.1    Materiais .....	20
4.2    Metodologia.....	20
4.2.1 Preparação das Nanopartículas.....	20
4.2.2 Revestimento das Nanopartículas com Sílica.....	21
4.3    Soluções do corante azul de metileno .....	22

<b>4.4</b>	<b>Técnicas de Caracterização</b> .....	23
4.4.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 23	
4.4.2	Análise Elementar (EDX/FRX).....	23
4.4.3	Análises Térmicas (TG/DTG) .....	23
4.4.4	Difração de raios X (DRX) .....	23
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	23
4.4.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	24
4.4.7	Espectroscopia na Região do Ultravioleta/Visível (UV-VIS) .....	24
4.4.8	Efeito do pH .....	24
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussão</b> .....	25
5.1	Síntese e Revestimento da Magnetita .....	25
5.2	Estudo da capacidade adsortiva das NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 µL TEOS 36	
5.2.1	Efeito do pH.....	36
5.2.2	Espectro de adsorção de soluções do corante AM .....	37
5.2.3	Estudo da Adsorção do AM.....	38
<b>6.</b>	<b>Conclusão</b> .....	43
<b>7.</b>	<b>Referências</b> .....	45



## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

AM – Azul de metileno

$C_e$  – concentração final de soluto na solução em equilíbrio

$C_o$  – concentração inicial

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DRX – difração de raios X

FRX/EDX – fluorescência de raios X por energia dispersiva

FT-IR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

IUPAC – “International Union of Pure and Applied Chemistry”

MET – microscopia eletrônica de transmissão

MEV – microscopia eletrônica de varredura

NPM – nanopartícula magnética

PAH – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

$q$  – capacidade de adsorção

$q_e$  – capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio

$q_{máx}$  – capacidade máxima de adsorção do adsorvente

TEOS – tetraetilortosilicato

TG/DTG/DTA – termogravimetria / termogravimetria derivada / análise térmica diferencial

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Descrição das principais diferenças das classes dos materiais magnéticos.....	10
<b>Tabela 2.</b> Análise elementar por FRX/EDX.....	28
<b>Tabela 3.</b> Magnetização de saturação ( $M_s$ , emu g <sup>-1</sup> ) a diferentes temperaturas (K) em função da quantidade de sílica agregada.....	35
<b>Tabela 4.</b> Efeito do pH do material revestido.....	36
<b>Tabela 5.</b> Ajuste dos modelos cinéticos.....	39
<b>Tabela 6.</b> Taxa de adsorção das NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS.....	41

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estrutura cristalina da magnetita.....	5
<b>Figura 2.</b> Ilustração da célula unitária de uma ferrita cúbica onde: (a) representação de um sítio tetraédrico; (b) representação de um sítio octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção composta por $\frac{1}{4}$ da célula unitária.....	6
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática do cancelamento de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos de $\frac{1}{4}$ de uma célula unitária da magnetita.....	7
<b>Figura 4.</b> Esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais magnéticos: (A) magnéticos ou superparamagnéticos, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético.....	10
<b>Figura 5.</b> Fórmula estrutural do azul de metileno.....	12
<b>Figura 6.</b> Esquema representativo do processo de adsorção.....	14
<b>Figura 7.</b> Representação hipotética envolvendo a capacidade de adsorção.....	14
<b>Figura 8.</b> Descrição das equações dos modelos de adsorção.....	15
<b>Figura 9.</b> Síntese de preparo da nanopartícula magnética.....	21
<b>Figura 10.</b> Síntese do revestimento de sílica da nanopartícula magnética.....	22
<b>Figura 11.</b> Curvas TG/DTG a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em ar; b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em N <sub>2</sub> ; c) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 $\mu$ L TEOS em ar; d) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 $\mu$ L TEOS em N <sub>2</sub> .....	26
<b>Figura 12.</b> DRX das NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em triplicata (a, b e c).....	27
<b>Figura 13.</b> DRX a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 $\mu$ L TEOS.....	28
<b>Figura 14.</b> Espectros de FT-IR: a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 $\mu$ L TEOS; c) SiO <sub>2</sub> .....	29
<b>Figura 15.</b> Microscopia Eletrônica de Varredura: a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 $\mu$ L TEOS. Barra de escala = 500 nm.....	30
<b>Figura 16.</b> Microscopia eletrônica de transmissão: a) amostra 1 <sup>a</sup> da NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; b) mistura físicas das amostras 1b e 1c sintetizadas na triplicata da NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	31
<b>Figura 17.</b> Magnetização em função de um alto campo magnético a 300 K. a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 $\mu$ L TEOS.....	32

<b>Figura 18.</b> Magnetização em função de um alto campo magnético a 5 K; a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS.....	33
<b>Figura 19.</b> Magnetização de saturação e, função do campo magnético a 300 K; a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS.....	34
<b>Figura 20.</b> Laço de histerese de curvas M versus H para as amostras, em 5 K; a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS.....	35
<b>Figura 21.</b> Gráfico da absorbância em função das concentrações.....	37
<b>Figura 22.</b> Gráfico da absorbância <i>versus</i> comprimento de onda.....	38
<b>Figura 23.</b> Gráfico da adsorção dinâmica do Azul de Metileno.....	40
<b>Figura 24.</b> Gráfico da isoterma de adsorção do AM.....	41
<b>Figura 25.</b> Gráfico da isoterma (Linearizada) de adsorção do AM.....	42

## 1. Introdução

A poluição da água a partir de fontes de poluentes orgânicos e inorgânicos, como PAH, ânions, metais tóxicos e outros, mostrou a necessidade de se desenvolver novas tecnologias afim de remover esses poluentes encontrados em resíduos. Esses contaminantes encontram-se em quantidades traço, oferecendo resistência aos métodos de tratamento de efluentes convencionais.<sup>1</sup> Braga e colaboradores<sup>2</sup> definem a poluição como qualquer alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera que cause ou possa causar prejuízo à saúde, a sobrevivência ou as atividades dos seres humanos e outras espécies ou ainda deteriorar materiais.

Dos setores industriais, o efluente produzido no setor têxtil tem sido taxado como o mais poluente,<sup>3</sup> devido ao elevado volume gerado contendo forte coloração por causa da presença dos corantes que não se fixam totalmente as fibras, e aos contaminantes complexos, quimicamente resistentes e persistentes aos processos de biodegradação.<sup>4</sup> Para o tratamento de efluentes oriundos da indústria têxtil, vários processos têm sido propostos, tais como, a coagulação-floculação, precipitação química e oxidação. Esses processos geralmente produzem um resíduo que também necessita de tratamento, além de serem caros e possuírem eficiência limitada.<sup>3</sup>

Um processo mais recente tem começado a ser explorado para a remoção de corantes de águas, o qual se baseia na adsorção, que envolve menores custos, simplicidade de operação, além de apresentar alta eficiência. A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas residuárias e está sendo empregada nos efluentes das indústrias, a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos presentes para que o mesmo possa se enquadrar em padrões de descarte ao meio ambiente.<sup>1</sup> Em alguns casos, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo.<sup>5</sup>

A adsorção é o resultado de uma combinação de forças físicas e químicas, assim vários fatores podem influenciar o processo de adsorção, tais como, a área superficial do adsorvente, propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente, o tempo de contato e o pH do meio.<sup>1</sup> Um dos materiais que vem sendo aplicados como adsorventes para a remoção de corante no tratamento de águas residuárias é a nanopartícula magnética, pois possui boa capacidade de adsorção e forte caráter magnético.<sup>6</sup>

As nanopartículas magnéticas apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas.<sup>7</sup> Devido à grande razão

superfície/volume, as nanopartículas magnéticas vem recebendo considerável destaque entre as mesmas de modo geral. Estas nanopartículas, além de apresentarem propriedades magnéticas, mecânicas e térmicas únicas, oferecem um alto potencial para diversas aplicações, tais como descontaminação ambiental, fluidos magnéticos, processos catalíticos, coloração de imagens, tintas magnéticas e agentes de contraste em ressonância magnética de imagem.<sup>8</sup>

Das nanopartículas magnéticas, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresenta algumas vantagens em relação às demais, pois possui baixa toxicidade e alto valor de suas propriedades magnéticas. Essa nanopartícula pode ser facilmente magnetizada com um campo magnético externo, e quando removido, não apresenta magnetização residual.<sup>9</sup>

As nanopartículas magnéticas apresentam como principal vantagem o seu uso em processos de remoção de poluentes em efluentes industriais e soluções é a facilidade com que o material pode ser separado do meio. Essas propriedades magnéticas do adsorvente podem ser aplicadas na confecção de colunas de adsorção de altura variável, em leitos de adsorção móveis, e após a saturação, aplicação de um campo magnético permite que o adsorvente saturado seja facilmente separado do meio. Assim, uma facilidade durante o preparo, manutenção e descarte do material adsorvente pode ser obtido.<sup>10</sup>

Portanto, nesse trabalho pretende-se sintetizar e caracterizar as nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) com revestimentos de sílica como uma alternativa na adsorção de corantes, usando-se uma molécula modelo para a estimativa de suas propriedades, bem como, de sua capacidade de adsorção.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Sintetizar, caracterizar, revestir com sílica e aplicar as nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  em amostras de soluções aquosas com diferentes concentrações do corante azul de metileno, a fim de determinar a sua capacidade adsortiva.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Sintetizar as nanopartículas magnéticas a partir de compostos químicos de ferro;
- Revestir as nanopartículas com sílica;
- Caracterizar as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (com e sem revestimento) por difração de Raios X (DRX), análises térmicas (TG/DTG/DTA), espectroscopia no infravermelho (FT-IR), análises texturais (área específica, volume de poros, etc.), magnetização, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET);
- Aplicar as nanopartículas magnéticas em processos de adsorção em soluções com diferentes concentrações do corante azul de metileno;
- Verificar a capacidade de adsorção das nanopartículas magnéticas nas soluções do corante.

### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1 Nanopartículas Magnéticas**

As nanopartículas magnéticas apresentam dimensão entre 1 e 100 nm e suas estruturas podem ser semicristalinas ou amorfas. Apresentam propriedades que podem ser modificadas de acordo com a síntese, como por exemplo, área superficial, cinética de adsorção e uniformidade de tamanho.<sup>11</sup>

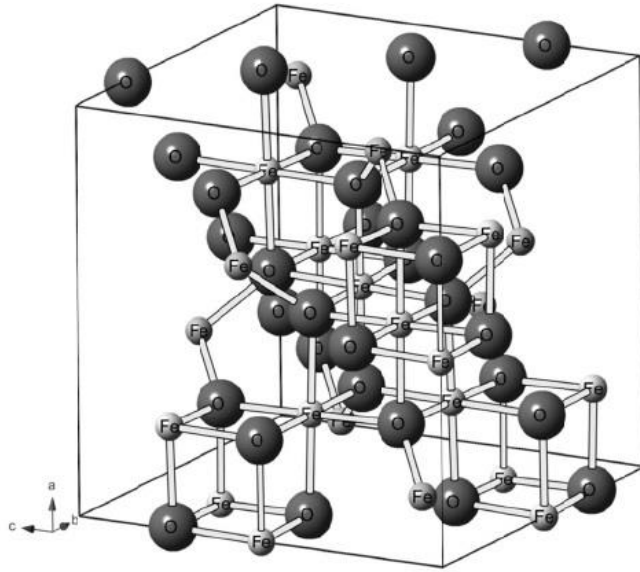
Devido a efeitos quânticos de tamanho e a grande razão superfície/volume, as nanopartículas magnéticas vem recebendo considerável destaque entre as mesmas de modo geral. Estas nanopartículas, além de apresentarem propriedades magnéticas, mecânicas e térmicas interessantes, oferecem um alto potencial para diversas aplicações, tais como descontaminação ambiental, fluidos magnéticos, processos catalíticos, coloração de imagens, tintas magnéticas e agentes de contraste em ressonância magnética de imagem.<sup>8</sup>

Das nanopartículas magnéticas, a de óxido de ferro apresenta duas vantagens em relação às demais nanopartículas, pois possui baixa toxicidade e controla suas propriedades magnéticas. Essa nanopartícula pode ser facilmente magnetizada com um campo magnético externo, que quando removido, não apresenta magnetização residual. Se expostas a um campo magnético alternado, as nanopartículas de óxido de ferro são eficientes fontes de calor, pois transformam a energia deste campo em calor.<sup>9</sup>

##### **3.1.1 Magnetita**

A magnetita (Figura 1) é uma ferrita, que têm o que é conhecido por estrutura de espinélio. Dentro dessa classificação encontra-se uma grande classe de óxidos metálicos que apresentam a estrutura cristalina do mineral espinélio,  $MgAl_2O_4$ .<sup>12</sup>

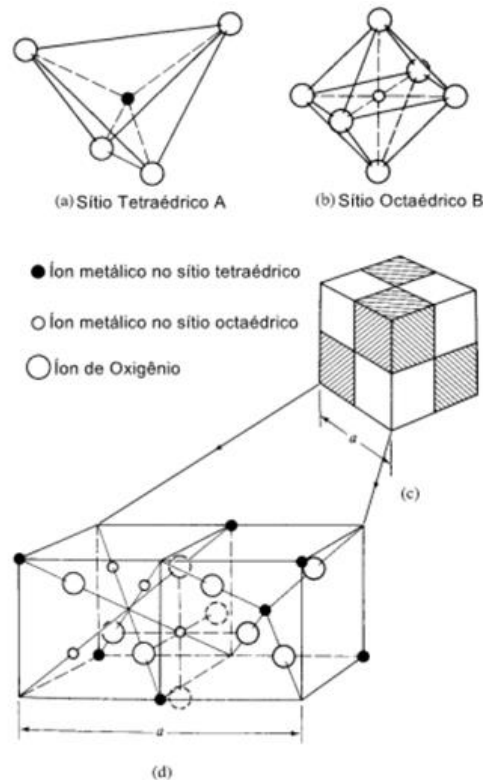




**Figura 1.** Estrutura cristalina da magnetita.<sup>13</sup>

A grande abundância destes óxidos é um sinal de que a estrutura cristalina apresentada por eles possui alta estabilidade. As ferritas espinélio são óxidos metálicos duplos que contém, obrigatoriamente, o íon  $\text{Fe}^{3+}$ , e um íon metálico divalente representado por  $\text{M}^{2+}$  (por exemplo,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ). A fórmula geral de uma ferrita é representada por  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .<sup>14</sup>

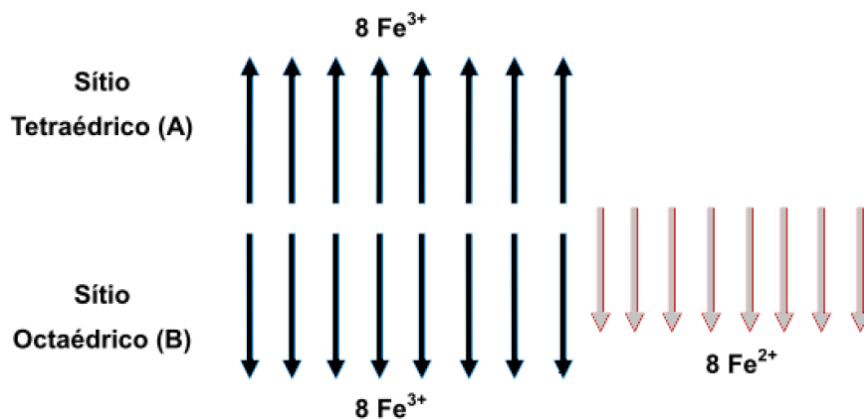
A célula unitária de espinélio contém 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, porém, apenas 8 e 16 sítios desses são ocupados por íons metálicos, respectivamente. Se metade dos íons metálicos trivalentes ocuparem o sítio A que representa a geometria tetraédrica, e, a outra metade dos íons trivalentes mais os íons metálicos divalentes o sítio B que representa a geometria octaédrica, esta ferrita será classificada como espinélio inverso (Figura 2).



**Figura 2.** Ilustração da célula unitária de uma ferrita cúbica onde: (a) representação de um sítio tetraédrico; (b) representação de um sítio octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção composta por  $\frac{1}{4}$  da célula unitária.<sup>15</sup>

A preferência de ocupação de um dos sítios por íons metálicos depende do raio iônico dos íons metálicos, do tamanho dos interstícios, da temperatura no momento da ocupação e da preferência para coordenação específica.<sup>13</sup>

Sendo assim, a magnetita é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , tendo composição  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ . Os íons  $\text{O}^{2-}$  coordenam tanto os íons  $\text{Fe}^{2+}$  quanto os  $\text{Fe}^{3+}$  nos interstícios octaédricos e os íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos interstícios tetraédricos. As propriedades magnéticas nesta ferrita estão baseadas no fato de que os momentos de spin dos oito átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  estão divididos entre as posições tetraédricas e octaédricas e então não existe momento magnético resultante da presença destes íons, pois são opostos e se cancelam. Desse modo os oito átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  determinarão o magnetismo (Figura 3), pois residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material.<sup>13, 16</sup>



**Figura 3.** Representação esquemática do cancelamento de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos de  $\frac{1}{4}$  de uma célula unitária da magnetita.<sup>17</sup>

### 3.2 Síntese das Nanopartículas Magnéticas

A síntese de nanopartículas de metal com propriedades específicas é uma área de pesquisa recém-criada e que tem atraído muita atenção. Numerosas rotas têm sido desenvolvidas e classificadas quanto ao método: i) métodos físicos e ii) métodos químicos.

Dentro dos métodos físicos estão inclusos aqueles como: condensação do vapor, pirólise, deformação mecânica, processos aerossóis associados a fontes de energia que fornecem temperatura elevada durante a conversão gás-partícula, entre outros.<sup>18</sup>

Com relação aos métodos químicos, estes se baseiam na redução de íons ou decomposição de precursores de metal para formar átomos, seguido de agregação dos mesmos, podendo-se citar a síntese por microemulsão, síntese pelo método sol-gel, reações hidrotérmicas e co-precipitação. O método de síntese mais utilizado é a co-precipitação de sais de ferro divalentes e trivalentes em presença de base forte devido à simplicidade e eficiência da técnica.<sup>19, 20</sup>

O método químico da co-precipitação, que consiste na precipitação simultânea de dois ou mais íons metálicos em solução, tiveram seus princípios descritos por Courty e Marcilly,<sup>24</sup> no qual co-precipitados podem ser obtidos fisicamente, por meio da variação da temperatura da solução ou pela evaporação do solvente, e quimicamente pela adição de compostos que diminuem a solubilidade, como um íon comum, por modificações do pH, entre outros ou pela mistura de soluções formando sais insolúveis que precipitam.

Neste processo de co-precipitação, o crescimento do cristal é determinado por fatores cinéticos que dificultam o controle da distribuição de tamanho. O processo ocorre em duas etapas: a nucleação e o subsequente crescimento das partículas. A nucleação é um processo rápido que ocorre quando a concentração dos íons alcança uma

supersaturação crítica. Posteriormente, ocorre o crescimento lento dos núcleos por difusão na superfície dos cristais.<sup>19</sup>

As taxas relativas de nucleação e crescimento das partículas controlam o tamanho e a polidispersão das partículas. Quando o processo de nucleação predomina são obtidas partículas pequenas em grande quantidade, porém, se o processo de crescimento for predominante, será obtido um pequeno número de partículas com grande tamanho.<sup>19, 25</sup>

Os co-precipitados obtidos podem diferir em termos de sua morfologia, textura, homogeneidade, tamanho, estrutura, etc., sendo estas características dependentes de alguns parâmetros, tais como natureza do agente precipitante utilizado (uma base, em geral), pH, temperatura, ordem da adição dos reagentes, precursores utilizados, razão entre estes precursores, etc., que por conseguinte terá um impacto na aplicação do material.<sup>26</sup>

As nanopartículas de óxido de ferro, como mostradas, apresentam um grande interesse tecnológico devido às suas propriedades magnéticas, catalíticas, óticas e outras. Tais propriedades possibilitam uma série de aplicações nas mais diversas áreas da nanotecnologia, como em processos magnéticos de gravação e armazenamento de informações,<sup>27</sup> fluidos magnéticos,<sup>28</sup> agentes de contraste para Imagem por Ressonância Magnética (IRM),<sup>29</sup> liberação controlada de drogas e tratamento de câncer por hipertermia,<sup>19, 30</sup> adsorventes na remoção de poluentes em águas residuárias,<sup>1, 6</sup> nas reações tipo Fenton<sup>13, 27</sup> e como suportes catalíticos magnéticos.<sup>32</sup>

### **3.3 Revestimento da Magnetita**

Para processos industriais faz-se necessário o revestimento das nanopartículas magnéticas, pois esse revestimento promove não somente uma melhora na estabilidade da nanopartícula em condições de alta temperatura e valor baixo de pH, como também previne a corrosão e a sinterização do mesmo.<sup>19</sup>

Na superfície da magnetita existe átomos de ferro que além de ligados com os átomos de oxigênio na rede, podem agir como ácidos de Lewis coordenando as moléculas que podem doar pares de elétrons. Assim, em meio aquoso, os átomos de ferro coordenam-se com moléculas de água, e se dissociam deixando a superfície do óxido de ferro funcionalizada com grupos hidroxila. Dependendo do pH da solução a superfície da magnetita será negativa ou positiva. O ponto isoelétrico observado para a magnetita é de 6,8. Próximo a esses valores, a densidade de carga superficial apresenta valores baixos e as partículas não são mais estáveis em água e floculam.<sup>19</sup>

NPM de magnetita podem ser estabilizadas por modificação do ponto isoelétrico com revestimentos diversos como, por exemplo, a sílica.<sup>23</sup> Usualmente, o revestimento com a sílica na superfície da NPM previne sua agregação em líquidos, melhora a estabilidade química, é promovida uma melhor proteção contra toxicidades. O revestimento estabiliza as nanopartícula em duas formas. Primeiro protegendo a interação do dipolo magnético com a camada de sílica. Porém, a nanopartícula revestida com a sílica são negativamente carregadas. Assim, o revestimento da sílica aumenta a repulsão de *coulomb* da nanopartícula magnética.<sup>19, 20</sup>

Em geral, existem três métodos principais para o revestimento com a sílica. O primeiro é o método mais aplicado e conhecido, o método de Stober, onde a sílica é formada *in situ* através da hidrólise e condensação de um precursor sol-gel, como por exemplo o tetraetilortosilicato (TEOS). O segundo método é baseado na deposição de sílica a partir da solução de ácido silícico. O terceiro método é da microemulsão, no qual tensoativos aniônicos são utilizados na preparação da suspensão de nanopartículas magnéticas, com o objetivo de que a sílica seja formada em torno das nanopartículas magnéticas.<sup>19, 21, 22</sup>

Entre estes métodos, o processo sol-gel tem sido o mais explorado para a preparação de NPM revestidas com sílica. Algumas das vantagens desse método em relação aos outros, são o baixo custo, condições reacionais mais brandas e ausência da necessidade de uso de surfactantes.<sup>19</sup>

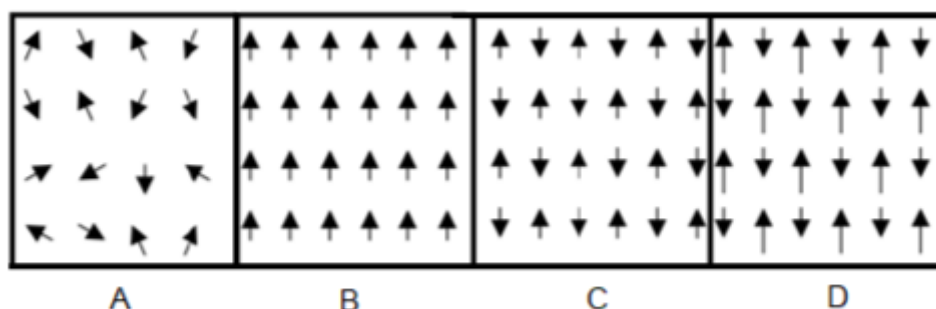
### **3.4 Propriedades Magnéticas**

#### **3.4.1 Comportamento Magnético das Nanopartículas**

O magnetismo é um fenômeno físico ligado ao movimento dos elétrons nos átomos, sendo que, uma carga em movimento gera um campo magnético. A maneira como os elétrons estão arrançados nos átomos constituintes dos diversos materiais e o número de elétrons, caracterizam o tipo de magnetismo apresentado por estes materiais.<sup>33</sup>

O grande interesse no estudo da nanopartícula de óxido de ferro é devido sua propriedade magnética. A propriedade magnética corresponde à força ou influência atrativa ou repulsiva que um material impõe sobre outros materiais.<sup>34</sup> Quando os átomos magnéticos se agregam em uma estrutura cristalina, a rede magnética pode se arrançar como, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo e superparamagnetismo.<sup>35</sup> O esquema do alinhamento dos momentos magnéticos para

estes materiais está representado na Figura 4 e as principais diferenças das classes desses estão descritas na Tabela 1.



**Figura 4.** Esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais magnéticos: (A) magnéticos ou superparamagnéticos, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético.<sup>36</sup>

O  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que possui um comportamento magnético do tipo ferrimagnético, apresenta uma transição de fase do estado desordenado para um estado ordenado antiparalelo dos spins atômicos e magnetização espontânea não nula em temperatura Curie ( $T_C$ ) correspondente a 585 °C. O ordenamento magnético faz com que o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresente magnetização em temperatura ambiente.<sup>35</sup>

**Tabela 1.** Descrição das principais diferenças das classes dos materiais magnéticos.<sup>36</sup>

Classe	Estrutura atômica
<b>Paramagnética (PM)</b>	Átomos têm momentos de dipolo permanentes, mas momentos adjacentes não interagem
<b>Ferromagnética (FM)</b>	Átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento (paralelo)
<b>Antiferromagnética (AFM)</b>	Átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento (antiparalelo)
<b>Ferrimagnética (FIM)</b>	Átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento antiparalelo desigual
<b>Superparamagnética (SPM)</b>	Átomos têm momentos de dipolo permanentes e interagem causando alinhamento

### 3.5 Corantes

Os corantes apresentam grande aplicabilidade tecnológica e são utilizados em larga escala nas indústrias cosméticas, têxteis, de fabricação de papel e alimentícia, resultando em uma poluição significativa dos efluentes gerados. Os corantes utilizados pelas indústrias têxteis são considerados os mais perigosos, principalmente por apresentarem baixa taxa de degradabilidade, alta solubilidade em água e serem tóxicos.<sup>3</sup>

Os corantes sintéticos são bastante eficazes quanto ao seu tingimento e possuem baixo gasto para a produção. Eles vem sendo cada vez mais aprimorados para aumentar o poder de fixação contra os agentes provocadores de desbotamento e atender as exigências do mercado, porém tornam-se cada vez mais tóxicos e prejudiciais para o meio ambiente.<sup>37</sup>

Chamados também de colorantes, os corantes compõem um grupo de materiais que são caracterizados por sua capacidade em absorver luz visível (400 a 700 nm), e podem ser completamente ou parcialmente solúveis quando aplicados em solução aquosa em vários substratos.<sup>38</sup>

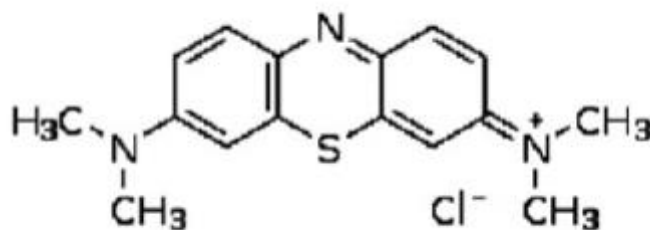
A principal estrutura das moléculas dos corantes que também é responsável pela exposição da cor e absorção da radiação visível é chamada de grupo cromóforo. A outra parte das moléculas é composta pelo grupo auxocromo, responsável pela intensificação da sua cor e fixação do corante à fibra têxtil.<sup>39</sup>

O efluente produzido na indústria têxtil é conhecido como o mais poluente entre as indústrias em termos de volume e composição de efluentes. Além do efeito visual e ao efeito adverso dos corantes em termos de impacto de Demanda Química de Oxigênio (DQO), muitos dos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos.<sup>3</sup>

Os efluentes da indústria têxtil são geralmente descartados em corpos de água naturais diariamente ao redor do mundo. E uma vez no meio aquático, os corantes apresentam toxicidade e efeitos genotóxicos nos organismos vivos. Além da não biodegradabilidade destes efluentes, outros componentes adicionados no processo industrial, como surfactantes e aditivos, são também causadores de grandes poluições em corpos de água. Em geral, os principais poluentes presentes neste tipo de efluente causam como efeito: altos valores de Demanda Química de Oxigênio (DQO); alta Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO); cor e variação do pH.<sup>3</sup>

### 3.5.1 Azul de metileno

O azul de metileno (AM) é um composto aromático heterocíclico, onde a temperatura ambiente é um sólido de coloração vinho-violeta que em solução apresenta cor azul, praticamente inodoro, de fórmula molecular  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  e massa molar igual a  $373,90 \text{ g mol}^{-1}$ , como visto na Figura 5.<sup>40</sup>



**Figura 5.** Fórmula estrutural do azul de metileno.<sup>40</sup>

O corante AM existe na forma de uma mistura de monômeros e dímeros na faixa de concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e uma mistura de dímeros e trímeros na faixa de concentração entre  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . A forma de trímeros existe na faixa de concentração acima de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>41</sup>

De acordo com a Ficha de Segurança dos Produtos Químicos (FISPQ), embora não seja perigoso, o AM provoca efeitos indesejáveis se ingerido ou inalado. Sua ingestão pode produzir náusea, vômito, sensação de queimação e diarreia, já sua inalação pode causar dificuldades respiratórias.

### 3.6 Adsorção

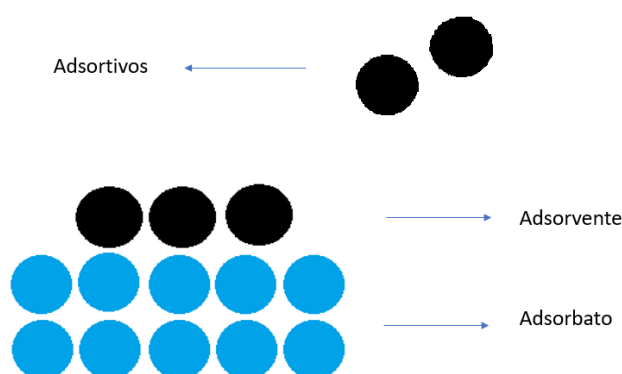
O processo da adsorção foi primeiramente observado no século XVIII, quando C. W. Scheele percebeu que as substâncias porosas possuíam propriedade de adsorver vapores. Estudos em sistemas constituídos desde materiais sólidos, gases e até soluções começaram a ser desenvolvidos a partir desse momento.<sup>41</sup>

Atualmente, a adsorção tem sido cada vez mais apresentada com importância tecnológica, biológica, além de aplicabilidade na área industrial e na proteção ambiental, tornando-se uma importante ferramenta para vários setores.<sup>1</sup> Adsorção é um dos processos mais eficientes para tratamento de águas e águas residuárias, sendo utilizada nas indústrias a fim de reduzir seus poluentes a níveis aceitáveis pela legislação.<sup>3</sup>



Dependendo da natureza envolvida no processo, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química. A adsorção física é baseada nas Forças de Van der Waals, onde as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície. A adsorção química envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química.<sup>1</sup>

É conhecido como adsorbato o material concentrado ou substância absorvida, como gás, fluido ou líquido. Já a fase que adsorve é conhecida como adsorvente (Figura 6) e pode estar na forma de metal, substância covalente (por exemplo, carvão) ou iônica.<sup>1</sup>



**Figura 6.** Esquema representativo do processo de adsorção.

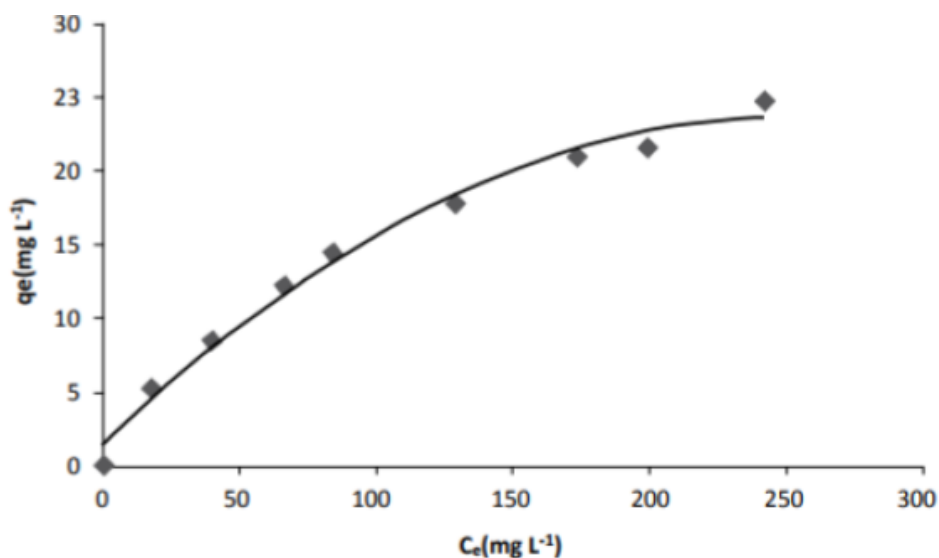
Existem muitos modelos que são o resultado de várias equações destinadas a quantificar a quantidade de adsorvato presente, em uma determinada temperatura, as denominadas isotermas de adsorção. As isotermas de Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Langmuir são alguns exemplos de modelos de isotermas de adsorção.<sup>40,42</sup> Informações extremamente relevantes podem ser obtidas sobre o processo de adsorção analisando-se as diversas formas das isotermas de adsorção.<sup>1</sup>

### 3.6.1 Isotermas de Adsorção

O comportamento das isotermas é a primeira ferramenta experimental para determinar o tipo de interação existente entre o adsorvente e o adsorvato. Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção é importante descrever os dados de equilíbrio através de um modelo matemático, que são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção.<sup>1</sup>

A isoterma de adsorção pode ser obtida adicionando uma massa de adsorvente em um determinado volume de uma quantidade de soluções com concentrações iniciais ( $C_0$ ) diferentes e conhecidas. Quando se atinge o equilíbrio de adsorção, tem-se a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ , em massa ou mols de adsorvato, por unidade de massa de adsorvente) e a concentração final de soluto na solução em equilíbrio ( $C_e$ , em gramas ou mols por litro de solução).<sup>1,40</sup>

A isoterma de adsorção, portanto, informa a quantidade de adsorvato que foi adsorvido no equilíbrio em função da concentração dele no equilíbrio e pode ser observada na Figura 7, através da modelagem com equações de isotermas. Então a relação envolvendo a capacidade de adsorção ( $q$ ) versus ( $C_e$ ) pode ser expressa na forma matemática, a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode então ser calculada experimentalmente.<sup>1</sup>



**Figura 7.** Representação hipotética envolvendo a capacidade de adsorção.<sup>1</sup>

Das isotermas de adsorção (descritas na Figura 8), as desenvolvidas por Langmuir e Freundlich são as utilizadas com maior frequência, pois descrevem de maneira mais adequada as adsorções em monocamada e multicamadas.<sup>1</sup>

<b>Modelos</b>	<b>Equação</b>
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$
Freundlich	$q_e = k_F C_e^n$
Sips	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} (k_s C_e)^{n_s}}{1 + (k_s C_e)^{n_s}}$
Temkin	$q_e = \beta \ln(k_T e C_e)$
Tóth	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} C_e}{\left(1/k_T + C_e^{n_T}\right)^{1/n_T}}$
Radke e Praunsnitz	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} b_{rad} C_e}{(1 + b_{rad} C_e)^{n_{rad}}}$
Redlich e Peterson	$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^g}$

**Figura 8.** Equações matemáticas dos modelos de adsorção<sup>1</sup>

### 3.6.1.1 Isoterma de Langmuir

Uma das equações mais utilizadas para representação de processos de adsorção é a equação de Langmuir, representada pela equação 1.<sup>43</sup>

No modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, as unidades de soluto são adsorvidas na superfície do sólido em uma monocamada na qual cada soluto adsorvido não interfere na adsorção ocorrida no sítio vizinho.<sup>1, 43</sup>

$$q = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

q: quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g<sup>-1</sup>);

q<sub>max</sub>: capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);

K<sub>L</sub>: constante de equilíbrio da interação adsorvato/adsorvente (L mg<sup>-1</sup>);

C<sub>e</sub>: concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L<sup>-1</sup>)

A isoterma de adsorção do modelo de Langmuir pode ser ajustada a partir seguinte equação linearizada, para a determinação dos valores de  $K_L$  e  $q_{m\acute{a}x}$ .<sup>1</sup>

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_{m\acute{a}x}} + \frac{C_e}{q_{m\acute{a}x}} \quad (\text{Equação 2})$$

A isoterma de Langmuir descreve de maneira mais precisa a adsorção que ocorre em uma monocamada e é aplicada em alguns casos de quimiossorção e fisiossorção em baixas pressões e concentrações.<sup>1</sup> Quando o processo de adsorção ocorrer em camadas múltiplas, a isoterma simples de Langmuir passa a não descreve-la corretamente, sendo necessário a consideração de equilíbrios em camadas sucessivas, que pode ser determinada através da isoterma do tipo BET.<sup>42</sup>

### 3.6.1.2 Isoterma de Brunauer, Emmet e Teller (BET)

A isoterma mais utilizada para analisar a adsorção que ocorre em multicamadas se deve a Brunauer, Emmett e Teller, denominada isoterma BET.<sup>44</sup> A isoterma de BET é aplicável a fisiossorção, considera a adsorção de várias camadas moleculares<sup>45</sup> e envolve uma extensão da teoria cinética de Langmuir de adsorção monomolecular para a formação de um número infinito de camadas adsorvidas.<sup>46</sup> A isoterma é dada pela equação 3.

$$X_{eq} = \frac{X_m \cdot C \cdot a_w}{(1 - a_w)} \cdot \left[ \frac{1 - (n+1) \cdot (a_w)^n + n \cdot (a_w)^{n+1}}{1 - (1-C) \cdot a_w - C \cdot (a_w)^{n+1}} \right] \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

$X_{eq}$ : umidade de equilíbrio (g água / g sólidos secos);

$X_m$ : umidade na monocamada molecular (g água / g sólidos secos);

$n$ : número de camadas moleculares;

$a_w$ : atividade da água;

$C$ : constante de BET.

Portanto, o modelo BET descreve que:

- cada funcionalidade de uma camada é um possível local de adsorção (sítio) para outra de uma camada adjacente;
- As moléculas da segunda camada e das subsequentes apresentam o comportamento de líquido saturado, enquanto as moléculas da primeira camada apresentam

comportamento diferenciado. Isso pode ser explicado, pois, as moléculas da primeira camada estão em contato com a superfície do adsorvente, já as moléculas da segunda camada estão em contato com outras moléculas.<sup>46</sup>

### 3.6.1.3 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas.<sup>1</sup> A isoterma de Freundlich tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos e é modelada como uma equação exponencial.<sup>47</sup> Essa isoterma parte da hipótese de que a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorvato.<sup>46</sup>

Portanto, para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato é utilizada a isoterma de Freundlich representada pela equação 4.<sup>1,40,47</sup>

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Equação 4})$$

onde:

$Q_e$ : quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração de equilíbrio em solução ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K_F$ : constante de Freundlich, que representa a capacidade de adsorção do sólido [ $(\text{mg. g}^{-1}) (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$ ];

$1/n$ : constante relacionada á heterogeneidade da superfície.

### 3.6.2 Cinética de Adsorção

Segundo Nascimento *et al* (2014)., cinética de adsorção é dita como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo transferência de massa de um ou mais componentes presentes no material adsorvente. Trata-se de um processo que depende das características físicas e químicas do adsorvente, adsorvato e do sistema experimental. A cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos, dentre eles transferência de massa, difusão no poro ou difusão na superfície.

Dentre os diversos modelos cinéticos estudados para avaliar o mecanismo limitante no processo adsorptivo, o modelo de Pseudoprimeira ordem e o Pseudossegunda ordem são os mais utilizados.<sup>1,40</sup>

### 3.6.2.1 Modelo de Pseudoprimeira ordem

Esse modelo é uma análise simples da cinética de adsorção, realizado pela equação de Lagergren e baseia-se na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 5.<sup>1,40</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

$k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$q_e$  e  $q_t$ : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

A equação na sua forma linearizada é utilizada para obtenção dos parâmetros  $k_1$  e  $q_e$ .

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Equação 6})$$

### 3.6.2.2 Modelo de Pseudossegunda ordem

O modelo de pseudossegunda ordem é expresso pela equação 7.<sup>1,40</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

$k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )

Integrando e linearizando a equação 7, obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Equação 8})$$

Os valores de  $q_e$  e  $k_2$  podem ser encontrados através do intercepto e da inclinação da curva do gráfico ( $t/q_t$ ) versus  $t$ .<sup>1,40</sup>

### 3.6.2.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich foi primeiramente utilizada para estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Supreendentemente este modelo se ajusta adequadamente para processos de diferentes espécies químicas em meio líquido. A equação não linear é expressa a partir da seguinte equação diferencial:<sup>1,40</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

$\alpha$ : taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$\beta$ : constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

Após integração e aplicação de condições de contorno a equação 9 toma a seguinte forma linear. Onde a partir do gráfico  $q$  versus  $\ln(t)$  gera uma reta que se obtém os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  a partir do coeficiente linear e angular da reta, respectivamente.<sup>1,40</sup>

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (\text{Equação 10})$$

### 3.7 Lei de Lambert - Beer

Johann Lambert e Wilhelm Beer propuseram que a absorvância de uma amostra depende da concentração e do comprimento do caminho da luz através da amostra. A Lei de Lambert–Beer é dada pela relação entre absorvância, concentração e comprimento do caminho percorrido pela luz, onde, “A” corresponde a absorvância da amostra, “C” a concentração da amostra em  $\text{mol L}^{-1}$ , “l” o comprimento do caminho percorrido pela luz através da amostra, em centímetros (cm) e “ $\epsilon$ ” a absorvância molar em  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .<sup>48</sup>

$$A = C.l.\epsilon \quad (\text{Equação 11})$$

A densidade de elétrons em uma molécula está relacionada com a absorção de luz pelos compostos orgânicos e inorgânicos. Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto e os que possuem ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda onde a molécula absorve, podendo chegar à região do visível.<sup>48</sup>

Estas absorções são caracterizadas pela alteração eletrônica na molécula promovendo um elétron de seu estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia), as transições mais comuns são as  $\pi - \pi^*$  presente em alquenos e alquinos e  $n - \pi^*$ , presentes em grupamentos carbonilas.<sup>48</sup>

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

- Sulfato ferroso heptahidratado,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , PA, Merck
- Cloreto de ferro(III) hexahidratado,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Vetec
- Água deionizada (DI)
- Álcool Etílico, P.A.,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,8%, Vetec
- Amônia aquosa (Hidróxido de amônio),  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 27%, Alphatec
- Tetraetilortosilicato,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 98%, Aldrich
- Azul de metileno  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Vetec

### 4.2 Metodologia

#### 4.2.1 Preparação das Nanopartículas

As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação. Foi adicionado 1,251 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 2,433 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada (DI) sob agitação à temperatura ambiente, e em seguida 6 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  27% gota-a-gota. Então a mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 6 h (Figura 9).<sup>52</sup> Foi obtido um precipitado preto, o qual foi lavado com água deionizada até pH neutro. O precipitado foi separado do solvente com o auxílio de um ímã e seco a 60 °C. A amostra foi denominada: NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .





**Figura 9.** Aparato para a síntese da nanopartícula magnética.

#### **4.2.2 Revestimento das Nanopartículas com Sílica**

As nanopartículas magnéticas de ferro (NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foram revestidas posteriormente com sílica pelo método de Stober<sup>49</sup> com algumas modificações. 0,3 g de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi redisperso em uma solução contendo 60 mL de DI, 240 mL de etanol e uma quantidade de NH<sub>4</sub>OH 27% (5:1 em relação ao TEOS). O sistema foi submetido à agitação vigorosa, e, em seguida, adicionou-se a devida quantidade de TEOS, mantendo a reação por 6 h à temperatura ambiente (Figura 10).<sup>50</sup> O precipitado foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C. A quantidade de TEOS selecionada para a preparação das amostras foi de 375 µL.



**Figura 10.** Aparato para a síntese do revestimento com sílica da nanopartícula magnética.

### 4.3 Soluções do corante azul de metileno (AM)

A partir de uma solução estoque 500 mg L<sup>-1</sup> de corante AM foram preparadas soluções diluídas de diversas concentrações, variando entre 50 a 450 mg L<sup>-1</sup>.

Em cada frasco de vidro de reação contendo 5 mL de cada uma das soluções diluídas de azul de metileno, foram adicionados 25 mg do sólido sintetizado por coprecipitação, com o propósito de testar a capacidade de adsorção da mesma. Os frascos foram colocados em um reator do tipo bloco seco da marca LOCCUS, com agitação constante de 400 rpm e temperatura de constante de 25 °C por 24 h.

A taxa de remoção do AM ( $\eta$ , %) foi calculada usando a equação abaixo.<sup>43</sup>

$$\eta (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (\text{Equação 12})$$

Onde: C<sub>0</sub> (mg L<sup>-1</sup>) e C<sub>t</sub> (mg L<sup>-1</sup>) são as concentrações das soluções do corante AM, inicial e no tempo t, respectivamente.

## **4.4 Técnicas de Caracterização**

### **4.4.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)**

Os espectros no infravermelho (FT-IR) foram obtidos em um espectrômetro Nicolet 6700 da Thermo Scientific, equipado com detector DTGS, utilizando-se uma mistura de 1% da amostra diluída em KBr para a verificação da natureza dos sítios ácidos após o experimento de adsorção gasosa com piridina. Os espectros foram adquiridos com 4  $\text{cm}^{-1}$  de resolução após o acúmulo de 128 aquisições abrangendo a região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **4.4.2 Análise Elementar (EDX/FRX)**

A análise elementar dos materiais foi obtida a partir de um espectrômetro de fluorescência de raios X da Shimadzu (modelo EDX 720) sob vácuo (45 MPa) e fonte de raios X de ródio a 15 kV (Na-Sc) e 50 kV (Ti-U), analisando, portanto, a faixa de elementos do sódio ( $_{11}\text{Na}$ ) ao urânio ( $_{92}\text{U}$ ).

### **4.4.3 Análises Térmicas (TG/DTG/DTA)**

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas em um analisador térmico modelo SDT 2960 (Simultaneous DSC-TGA) da TA Instruments. As análises foram obtidas com razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , variando da temperatura ambiente até 600  $^{\circ}\text{C}$ , em fluxo de nitrogênio de 100  $\text{mL min}^{-1}$ , em cadinhos de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , empregando aproximadamente 10 mg de amostra.

### **4.4.4 Difração de raios X (DRX)**

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios X Bruker D8 FOCUS com radiação  $\text{Cu-K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$  a 40 kV e 30 mA, coletada na faixa de  $2\theta = 10$  a  $70^{\circ}$  a  $0,5^{\circ} \text{ min}^{-1}$ .

### **4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens por MET foram obtidas utilizando-se um microscópio de transmissão JEOL 1011 operando a 80 kV. Para preparação das amostras, as nanopartículas foram dispersas em álcool isopropílico com auxílio de um banho de ultrassom, depositadas em tela de cobre de 300 malhas cobertas com Formvar 0,4% e secas a temperatura ambiente por 24 h em papel filtro.

#### **4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As imagens por MEV foram obtidas utilizando-se um microscópio de varredura Quanta FEG 250 operando a 7,5 kV. Para preparação das amostras, as nanopartículas foram depositadas sobre uma fita de carbono adesiva, sobre o porta amostra (“stub”), seguida de metalização com platina.

#### **4.4.7 Espectroscopia na Região do Ultravioleta/Visível (UV-VIS)**

A leitura das absorbâncias das soluções de azul de metileno, foi realizada com cubetas quadradas de quartzo de 1 cm em um espectrofotômetro marca Varian, modelo Cary 5000 na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

#### **4.4.8 Efeito do pH**

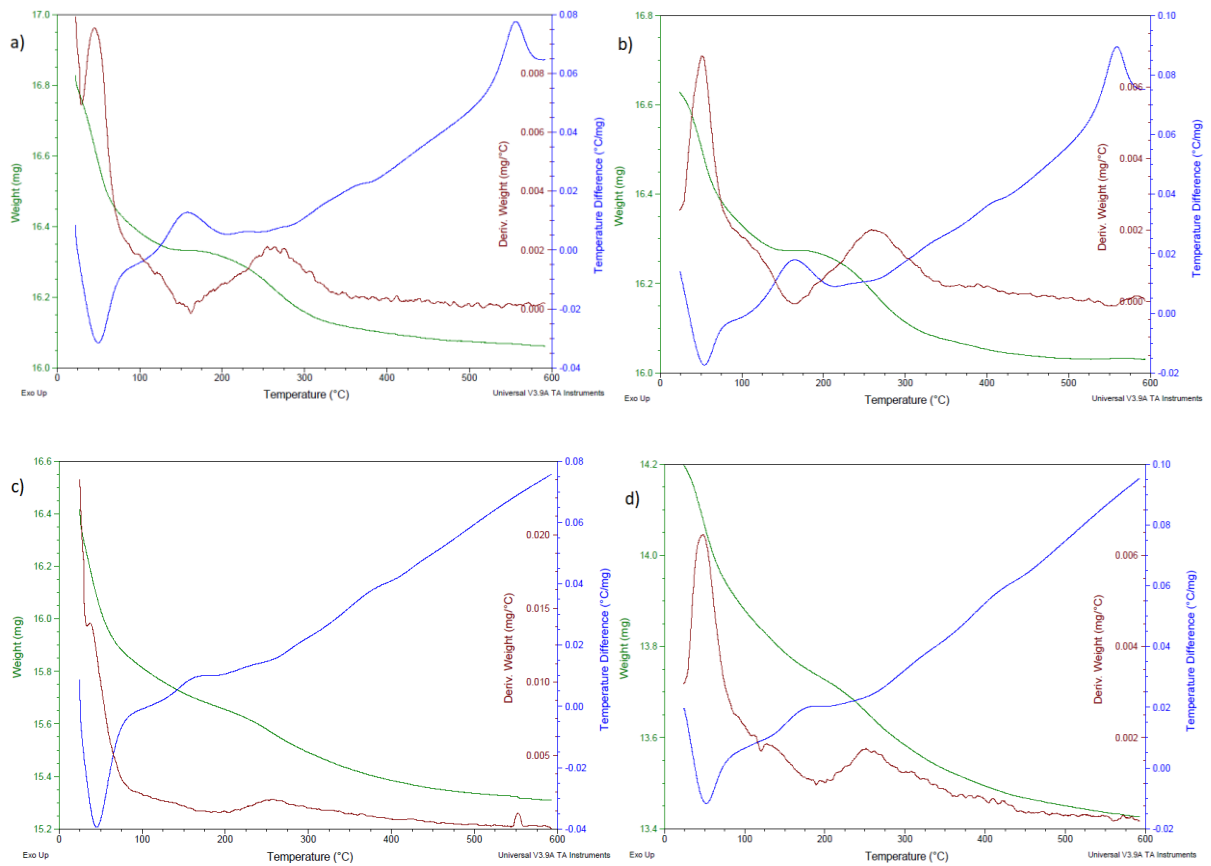
A avaliação do meio adequado para adsorção foi realizada por análise do pH. O estudo ocorreu pela agitação de 0,15 gramas do composto sintetizado em béqueres contendo 15 mL de solução preparada consecutivamente nos pH de: 7,50; 8,60; 9,21; 10,01 e 11,03. As soluções nos pH citadas foram preparadas com a adição gota a gota de uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol L<sup>-1</sup> e uma solução de hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, foi realizada a leitura do pH das amostras em um pHmetro, previamente calibrado, da marca Tecnoyon até que atingirem um pH constante.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Síntese e Revestimento da Magnetita

A curva termogravimétrica das nanopartículas magnéticas de magnetita (NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS) sintetizadas (Figura 11 a-b) mostrou : i) perda de água fisissorvida na faixa de temperatura até aproximadamente 150 °C (pico endotérmico na curva de DTA em temperatura máxima de 48 °C); ii) um pico exotérmico na curva DTA e temperatura máxima de 145 °C, correspondente a mudança de fase magnetita – maghemita ( $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e provavelmente perda de hidroxila grupos na superfície do material liberando água<sup>51, 52</sup> ( $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ); iii) transição de fase de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) para hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), de acordo com o pico exotérmico máximo a 565 °C na curva de DTA. Porém quando as amostras foram submetidas sob atmosfera de nitrogênio os mesmos eventos foram observados, e o aparecimento de dois outros picos endotérmicos na faixa de 50 a 125 °C poderiam ser atribuídos a reação de desidroxilação. Provavelmente, a atmosfera de ar facilitou a oxidação de ferro, mas o aquecimento foi responsável pela liberação de água, e a termodinâmica de transformação para a forma mais estável de óxido, isto é, hematita.<sup>52</sup>

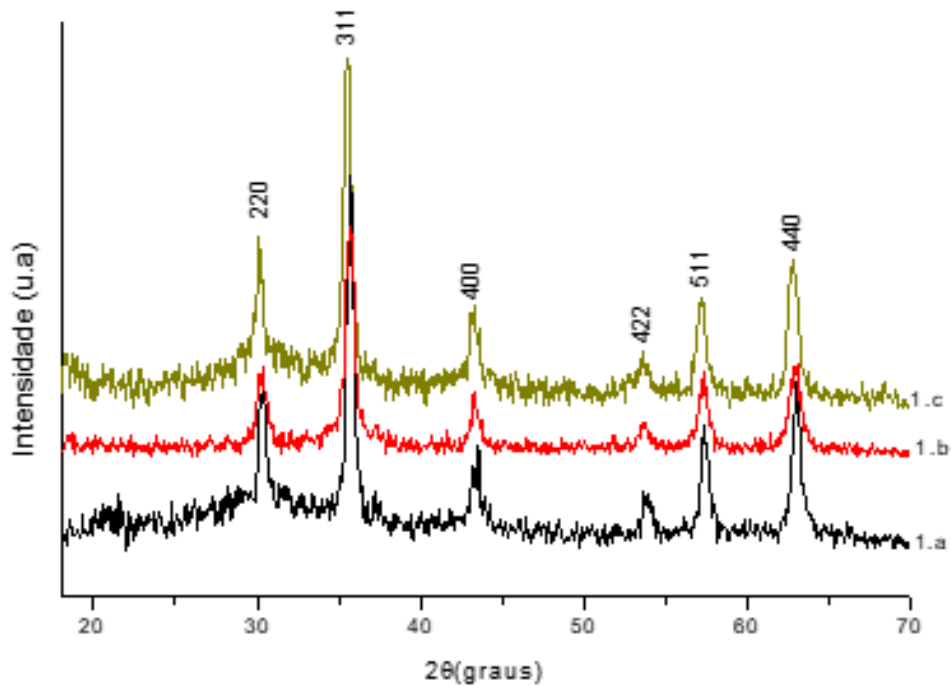
As amostras NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS reagiu com o ar, causou uma ligeira mudança para temperaturas mais altas nas curvas DTA, (Figura 11 c-d). Assim, a presença de sílica na superfície de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indicou um ligeiro ganho na estabilidade da NPM. Revestir o MNP-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com SiO<sub>2</sub> e aquecê-lo sob atmosfera de nitrogênio leva a um comportamento semelhante do material não revestido. Isto foi especialmente notado nas amostras pela ausência do pico exotérmico a 565 °C no NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS. Além disso, o material NPM revestido teve sua cor alterada de forma menos pronunciada (preto a cinzento-avermelhado-castanho), e apresentou atração a um ímã, considerando que o NPM puro onde apresentou uma cor marrom-avermelhada completa e pouca atração. Estas observações foram consistentes com a provável presença de uma mistura de maghemita e hematita para NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS e somente a fase de hematita para NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> após o aquecimento, sob atmosfera de ar ou nitrogênio, até 600 °C, mostrando que o material revestido permanece estável até essa faixa de temperatura.<sup>52</sup>



**Figura 11.** Curvas TG/DTG/DTA: a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em ar; b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em N<sub>2</sub>; c) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS em ar; d) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS em N<sub>2</sub>.

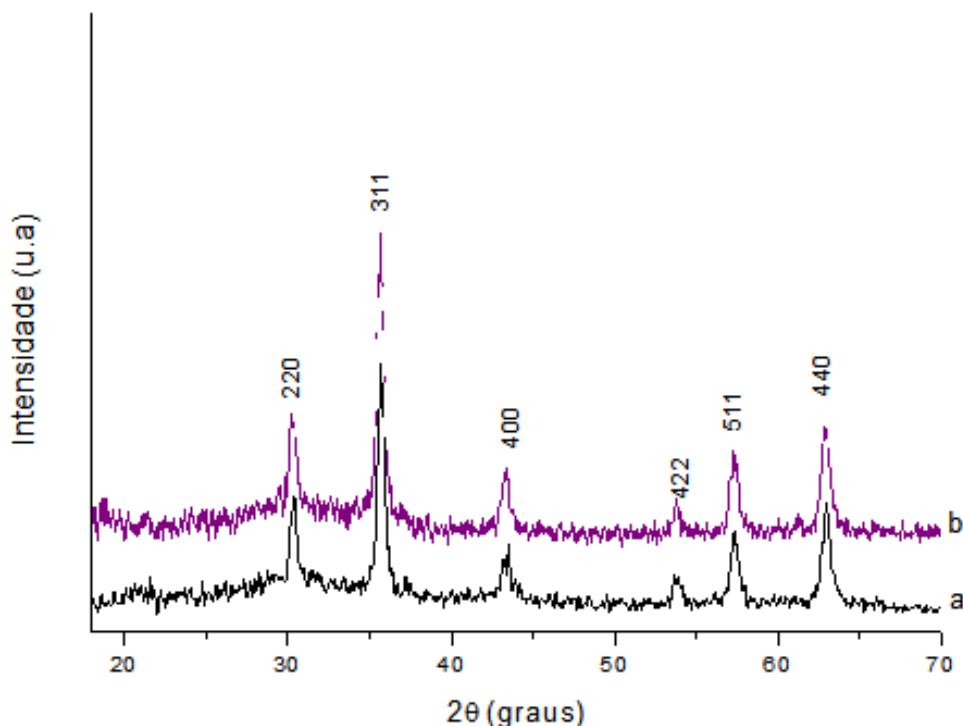
A síntese da magnetita sem revestimento foi realizada em triplicata (Figura 12) e por meio dos difratogramas de raios X, observou-se há presença de um pico em  $2\theta = 30,27^\circ$  e um pico intenso em  $2\theta = 35,71^\circ$ , além de outros 4 picos característicos, mostrando uma alta concordância com os picos da magnetita no padrão cristalográfico de número 01-71-6337 da base de dados *Power Diffraction File* (PDF), podendo assim, indexar os mesmos como tal.<sup>24</sup> Além disso, a partir da equação de Scherer, as dimensões médias das nanopartículas foram calculadas obtendo uma média de  $16,3 \pm 2,3$  nm.

$$D_m = k \lambda / \beta \cos \theta \quad (\text{Equação 13})$$



**Figura 12.** DRX das NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em triplicata (a, b e c).

A partir da adição do TEOS na síntese da NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, foi possível observar, analisando a Figura 13, que existe a presença característica de sílica no material devido a uma contribuição de um halo amorfo na região de  $2\theta$  entre 20 e 30°, além da diminuição relativa da intensidade dos picos devido a presença da sílica. No entanto, não foi observada uma perda significativa da cristalinidade, indicando que a amostra revestida manteve a estrutura interior da NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 13.** DRX a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS.

A análise por FRX/EDX (Tabela 2) corroborou com o observado anteriormente que houve um aumento do teor de sílica agregada ao material. Também foram detectadas moléculas SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> em níveis traço oriundos do reagente precursor de ferro (sulfato ferroso heptahidratado), conforme informado pelo fabricante. Além disso, para a amostra sem revestimento com sílica, foi identificada uma porcentagem de SiO<sub>2</sub>, podendo estar relacionada a contaminação a partir da vidraria utilizada em contato com solução contendo hidróxido de amônio sob aquecimento.

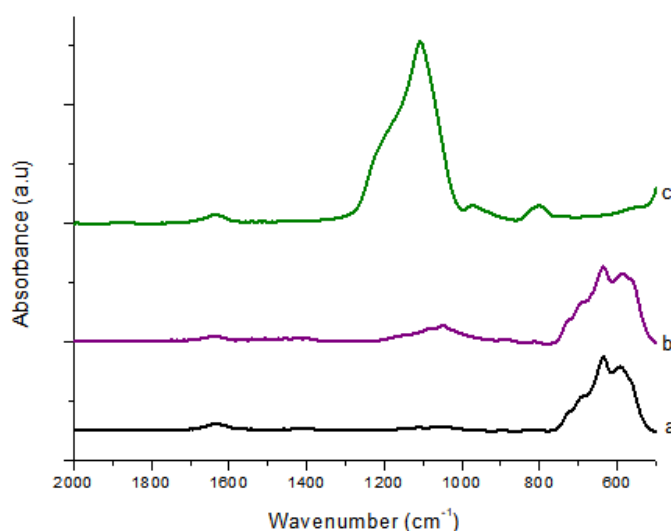
**Tabela 2.** Análise elementar por FRX/EDX.

TEOS (μL)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
0	99,6	0,4
375	97,8	2,2

Os espectros de FT-IR (Figura 14 a,b) das NPM à base de ferro com o revestimento de sílica, apresentaram bandas em 636-592 e 451 cm<sup>-1</sup> (estiramento da ligação Fe-O) na estrutura da ferrita. As principais bandas de vibração de sílica gel (Figura 14c) foram aproximadamente 1200 e 1100 cm<sup>-1</sup> (muito forte alongamento anti-simétrico de Si-O-Si ligação), 900 e 920 cm<sup>-1</sup> (banda de alongamento fraca de Si-OH e

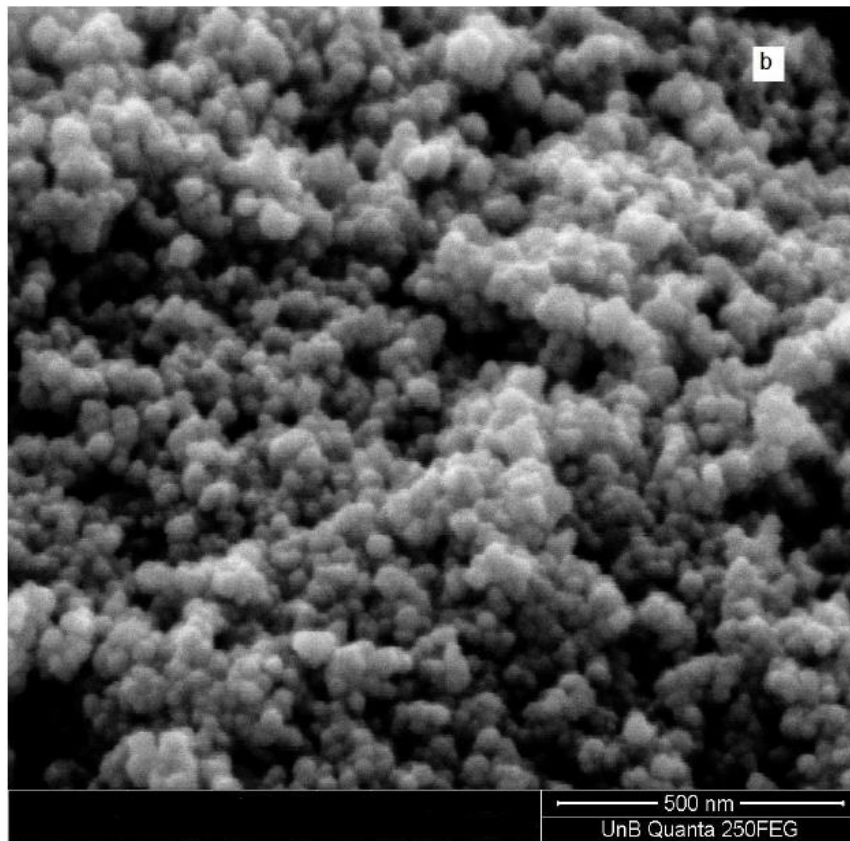
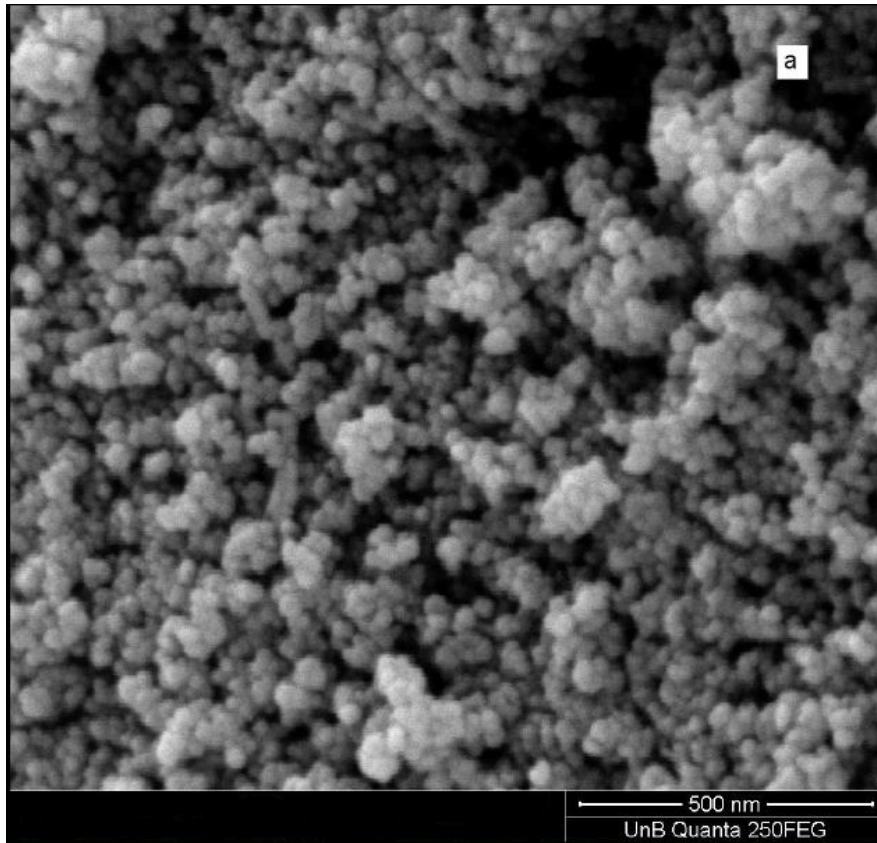


alongamento simétrico Si-O-Si)  $808\text{ cm}^{-1}$  (vibração de estiramento de simetria média do Si-O-Si) e  $560$  e  $472\text{ cm}^{-1}$  (flexão das vibrações de Si-O e Si-O-Si). Além disso, bandas de  $3750\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento e flexão de O-H da água adsorvida nos grupos silanol na superfície da sílica. Os espectros resultantes de NPM revestidas de sílica são mostrados na Figura 14 b. Claramente, os espectros mostraram a presença da camada de sílica nas NPM pelo aparecimento das bandas fortes a cerca de  $1074$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , o que aumentou com carregamento de sílica.



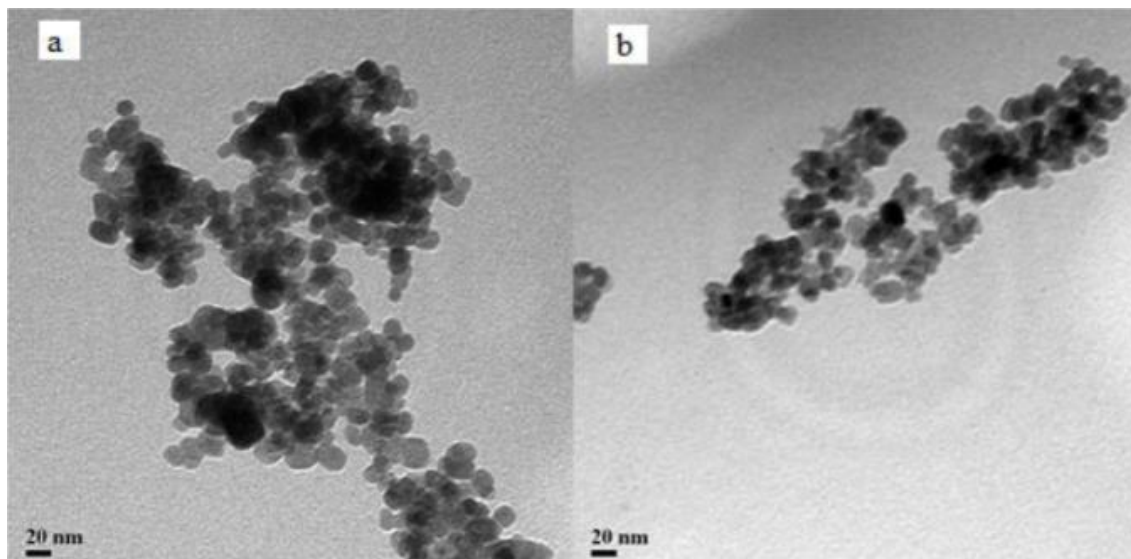
**Figura 14.** Espectros de FT-IR: a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375  $\mu\text{L}$  TEOS; c) SiO<sub>2</sub>.

As amostras foram submetidas a análise morfológica por meio de microscopia eletrônica de varredura (Figura 15) mostrando que existe homogeneidade no material, porém com significativa quantidade de aglomerados em todas as amostras. Nas amostras em que existe somente as NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sem revestimento por sílica, pode ter ocorrido a formação de aglomerados devido à atração dipolar anisotrópica presentes em nanopartículas magnéticas de óxido de ferro não modificadas.<sup>16</sup> Já nas amostras revestidas por sílica, a formação dos aglomerados pode ocorrer por meio da ligação entre grupos hidroxila de superfície (Si-OH) acoplados aos diversos cristalitos.<sup>52</sup>



**Figura 15.** Microscopia Eletrônica de Varredura: a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS. Barra de escala = 500 nm.

Os materiais também tiveram sua morfologia investigada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (Figura 16).

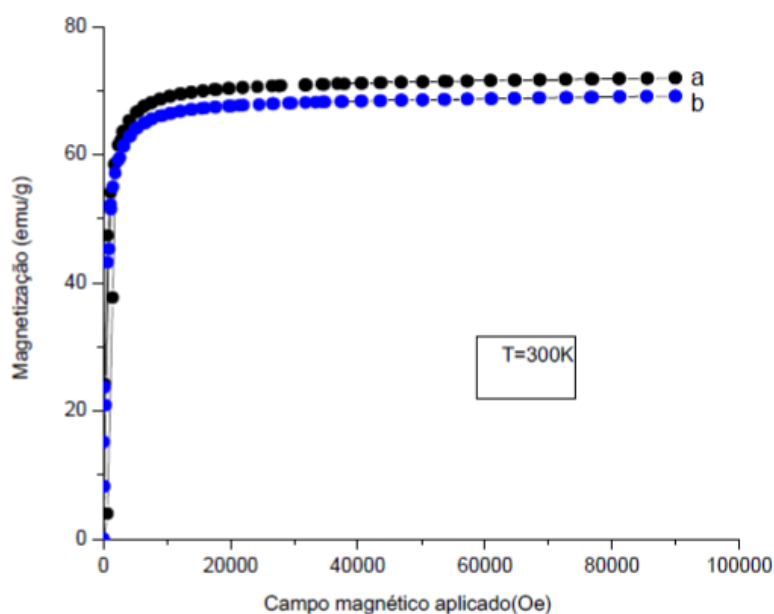


**Figura 16.** Microscopia eletrônica de transmissão: a) amostra 1<sup>a</sup> da NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) mistura físicas das amostras 1b e 1c sintetizadas na triplicata da NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

A Figura 16a refere-se à primeira síntese da magnetita sem revestimento e a Figura 16b à combinação de duas outras sínteses (referentes à triplicata) de magnetita sem revestimento, mostrando que existe uma reprodutibilidade na preparação do material. Além disso, as imagens mostraram um formato esférico para as nanopartículas de todas as amostras, as quais não variaram quando redispersas em meio básico e alcóolico para revestimento das NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ainda no que se refere à morfologia, há vários estudos na literatura<sup>52-55</sup> que consideram o tempo e os contra-íons na síntese da magnetita como os principais responsáveis pelo formato da nanopartícula, uma vez que, a depender da combinação destes fatores, a formação da magnetita pode passar por diferentes intermediários. No entanto, no presente trabalho, foi possível deduzir que o principal fator determinante é a utilização da base. Por exemplo, Drummond<sup>30</sup> sintetizou nanopartículas nas mesmas condições (mesmos contra-íons, proporções e tempo de reação), utilizando ureia e obteve nanopartículas com formato acicular.

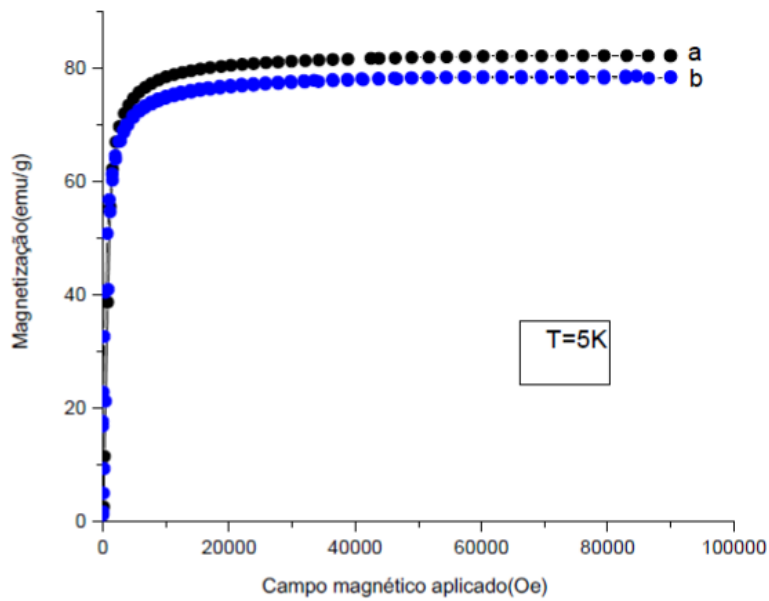
As propriedades magnéticas das amostras foram obtidas aplicando-se um campo magnético H. Foi possível notar que a sua magnetização M aumentou com o aumento da força do campo aplicado até um valor máximo, denominado magnetização de saturação, Ms. As curvas M vs H das nanopartículas obtidas (Figura 17) mostraram que

ambas as amostras atingiram a saturação magnética. Os valores de  $M_s$  encontrados foram 71,97 emu/g e 67,13 emu/g para a amostra sem revestimento e para a amostra NPM- $Fe_3O_4@SiO_2$ -375  $\mu$ L TEOS (revestida com 2,2% de sílica conforme dados obtidos por FRX/EDX), respectivamente, evidenciando a existência de uma pequena queda de  $M_s$  quando o material é revestido, não afetando porém o objetivo de preparar um suporte que seja facilmente isolado do meio reacional, através de um emprego magnético.



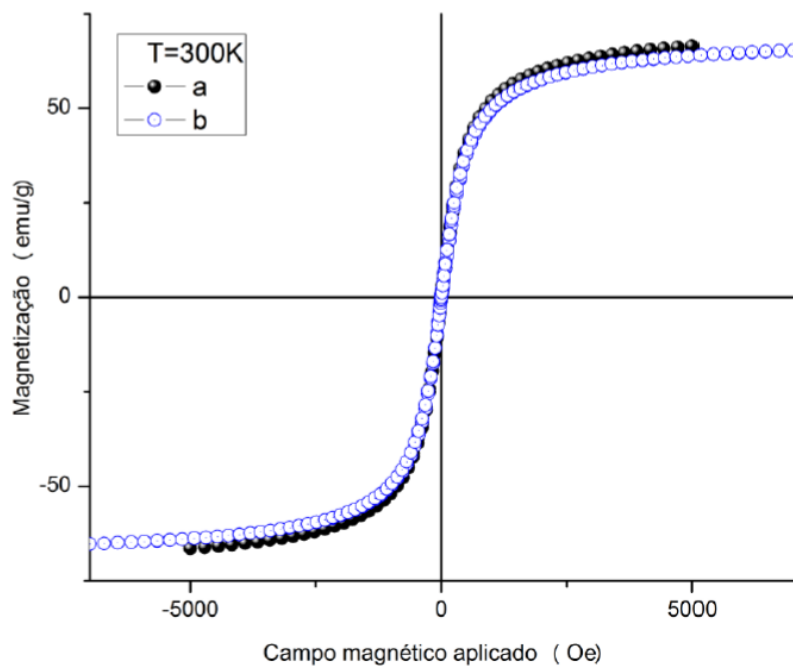
**Figura 17.** Magnetização em função de um alto campo magnético a 300 K. a) NPM- $Fe_3O_4$  b) NPM- $Fe_3O_4@SiO_2$ -375  $\mu$ L TEOS.

As mesmas amostras foram submetidas a regime quase-estático, empregando uma temperatura de 5 K, apresentando uma curva  $M$  vs  $H$  com o mesmo perfil para a mesma situação em temperaturas ambientes (Figura 18), porém apresentaram diferentes valores de magnetização de saturação. Os novos valores foram 82,27 emu/g e 78,51 emu/g para a amostra sem revestimento e para a mesma amostra revestida com 2,2% de sílica, respectivamente. Pode-se inferir que os valores de  $M_s$  mais baixos para a situação a 300 K foi devido ao não alinhamento dos momentos magnéticos de todos os domínios em virtude da agitação magnética.<sup>52</sup>



**Figura 18.** Magnetização em função de um alto campo magnético a 5 K; a) NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  b) NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ -375  $\mu\text{L}$  TEOS.

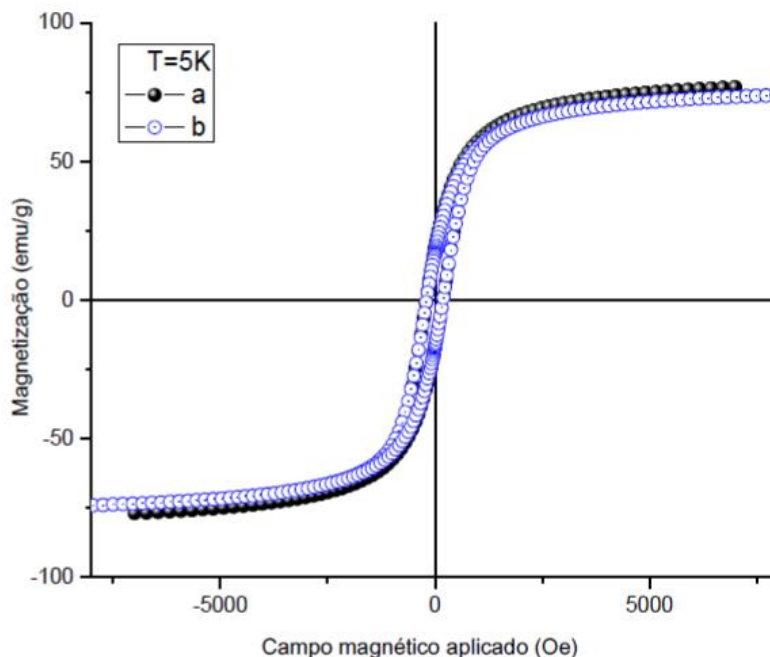
As amostras foram também submetidas a um campo magnético variando de -5000 a 5000 Oe em 300 K (Figura 19). Sabendo-se que quando um campo magnético é aplicado, os momentos magnéticos tendem a se orientar na direção desse campo, e que a partir de certo valor, conduz todos os momentos magnéticos a se alinharem paralelamente à sua direção, atingindo a magnetização de saturação. Na medida em que o campo é reduzido, não há magnetização remanente e, portanto, não há laço de histerese.<sup>12</sup>



**Figura 19.** Magnetização de saturação e, função do campo magnético a 300 K; a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS.

Dessa forma, observou-se que para as amostras estudadas, à temperatura ambiente, as mesmas não apresentam laço de histerese e sendo assim se comportam como superparamagnéticas.

Ao aplicar um campo magnético variando de -5000 Oe a 5000 Oe em 5 K, a curva de M vs H mostrou um laço de histerese correspondente à magnetização e desmagnetização (Figura 20), porque nem todos os domínios magnéticos da amostra retornaram às suas orientações originais, quando o campo magnético aplicado é reduzido, após ter atingido a Ms. Nessa situação, quando aplicado o campo magnético, os momentos magnéticos de todos os domínios estão alinhados e quando H retorna a zero, há uma magnetização remanente, Mr, que pode ser removida pela aplicação de um campo magnético reverso, denominado campo coercivo, Hc. Dessa forma, se conclui que elas apresentaram comportamento ferrimagnético em baixas temperaturas.<sup>52</sup>



**Figura 20.** Laço de histerese de curvas M versus H para as amostras, em 5 K; a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS.

Através da Tabela 3, correlacionou-se a quantidade de SiO<sub>2</sub> agregada ao material à magnetização de saturação das amostras acima investigadas; utilizando-se os dados a 5 K, uma vez que os dados a 300 K possui a contribuição da agitação térmica, cuja influência o alinhamento do domínio magnético, foi possível perceber que a magnetização de saturação para todas as amostras decresce com o aumento da deposição de SiO<sub>2</sub> do material.

**Tabela 3.** Magnetização de saturação ( $M_s$ , emu g<sup>-1</sup>) a diferentes temperaturas (K) em função da quantidade de sílica agregada.

Quantidade de TEOS (μL)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	$M_s$	$M_s$
			300 K*	5 K*
0	99,6	0,4	71,97	82,27
125	97,8	2,2	67,13	78,51

\*Dados de magnetização de saturação normalizados em função da massa de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Assim, a partir dos dados de magnetização acima, foi possível inferir a existência de uma parcial oxidação da magnetita a maghemita, uma vez que a literatura descreve um  $M_s$  para a magnetita de 90-100 emu/g enquanto para a maghemita 60 – 80 emu/g<sup>56</sup> ou ainda, a probabilidade de que essa diminuição nos valores de  $M_s$  se refira à reação

de revestimento no material, uma vez que a reação de condensação também é uma reação de oxidação. O mais importante é que foi demonstrado que não houve prejuízo das propriedades magnéticas em função do revestimento do material com sílica, tornando assim esse material um material promissor para reação de adsorção de corantes e posterior separação usando-se um campo magnético.

## 5.2 Estudo da capacidade adsortiva das NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 µL TEOS

### 5.2.1 Efeito do pH

Dentre todas as variáveis presentes no processo de adsorção o pH é o parâmetro fundamental no processo, pois determina carga da superfície do adsorvente e interações eletrostáticas entre o adsorvente e adsorvato.<sup>1</sup> Devido a isso, procurou-se determinar qual o pH ideal para que se possa alcançar maior eficiência na adsorção do azul de metileno no composto sintetizado. Os resultados do efeito do pH estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Efeito do pH do material revestido.

Amostra	m <sub>ads</sub> (g)	pH (inicial)	pH (final)
1	0,15	7,50	6,38
2	0,15	8,60	6,37
3	0,15	9,21	6,38
4	0,15	10,01	6,88
5	0,15	11,03	7,02

O estudo do pH é necessário para determinar o ponto isoelétrico, ou seja, o valor de pH onde o material apresenta carga elétrica igual a zero. O ponto isoelétrico do material revestido baseado na Tabela 4 se encontra próximo de 6,6. Resultados obtidos por *Laurent et al.* (2008) indicaram um valor em torno de 6,8 para o material nanoparticulado sem revestimento, mostrando que o material sintetizado obteve uma boa estabilidade.

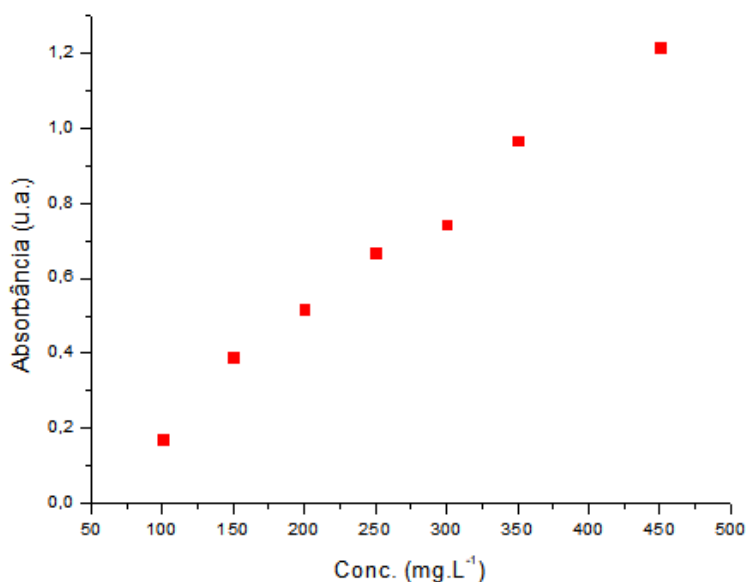
Como o pH da solução afeta diretamente a carga na superfície dos adsorventes e que por sua vez afeta o processo de adsorção de diferentes grupos funcionais nos sítios ativos da superfície do adsorvente, pode-se concluir então que o material sintetizado está carregado positivamente.



## 5.2.2 Espectro de absorção de soluções do corante AM

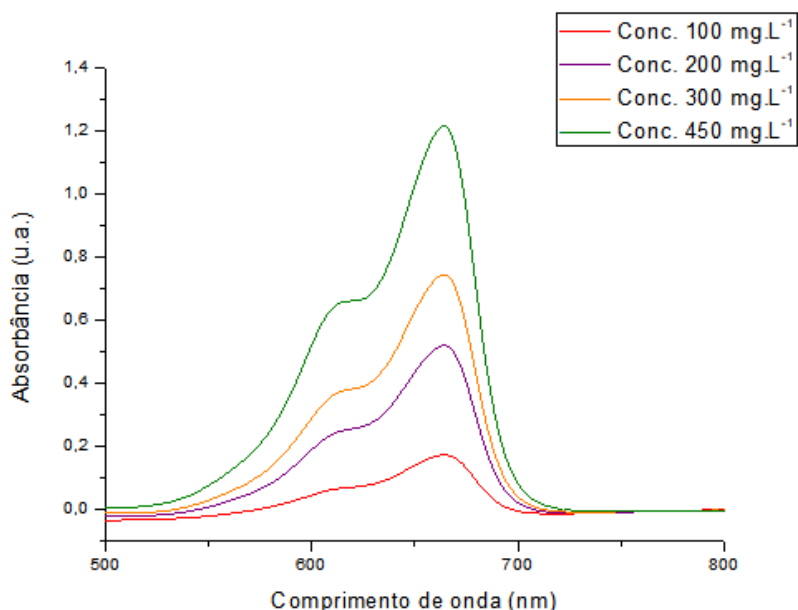
Afim de se determinar a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) e analisar as absorbâncias em função das concentrações das soluções de azul de metileno sem o adsorvente construiu-se curvas analíticas no comprimento de onda máximo  $\lambda_{\text{máx}} = 655 \text{ nm}$  representada na Figura 21 para amostras com concentrações variando de  $100,0 \text{ mg L}^{-1}$  a  $450,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

Como observado pelo ajuste linear da Figura 21, a curva analítica apresentou boa linearidade, obtendo um  $R^2 = 0,993$ . A partir da lei de Lambert-Beer, foi possível calcular a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) do corante azul de metileno, sendo encontrado o valor de  $0,13638 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 21.** Curva da absorbância em função da concentração para soluções de AM.

O espectro de absorção está apresentado na Figura 22. Foi observado a presença de um ombro na região próxima a  $610 \text{ nm}$  devido a formação de um agregado em solução, onde quanto maior a intensidade na banda do agregado menor a intensidade na banda do monômero e desta forma, maior a concentração do agregado em solução.



**Figura 22.** Espectro de absorção do AM em diferentes concentrações em solução.

### 5.2.3 Estudo de Adsorção do AM

Um adsorvente ideal para o tratamento de efluentes deve ter além de alta capacidade de adsorção, uma taxa de adsorção rápida. A eficiência e as taxas de adsorção são bons critérios para a escolha de um adsorvente.<sup>40</sup> Assim realizou-se um experimento de cinética de adsorção, com o objetivo de se descobrir o tempo necessário para que o adsorvente atingisse o equilíbrio.

O teste ocorreu com as amostras de 100 mg L<sup>-1</sup> e 300 mg L<sup>-1</sup> na presença do adsorvente nanoparticulado, pH neutro e com agitação de 400 rpm, onde tomou-se alíquotas de soluções a cada uma hora.

A capacidade de adsorção no equilíbrio para o corante AM foi calculada a partir de um balanço de massa, em que a quantidade de adsorvato adsorvido no adsorvente dever ser igual à quantidade de adsorvato removido da solução:<sup>1</sup>

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \times V}{m} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde: C<sub>o</sub> (mg L<sup>-1</sup>) e C<sub>t</sub> (mg L<sup>-1</sup>) são as concentrações iniciais e no instante t das soluções do corante, respectivamente. V é o volume da solução (L), e m é a massa (g) do adsorvente.<sup>40, 43</sup>

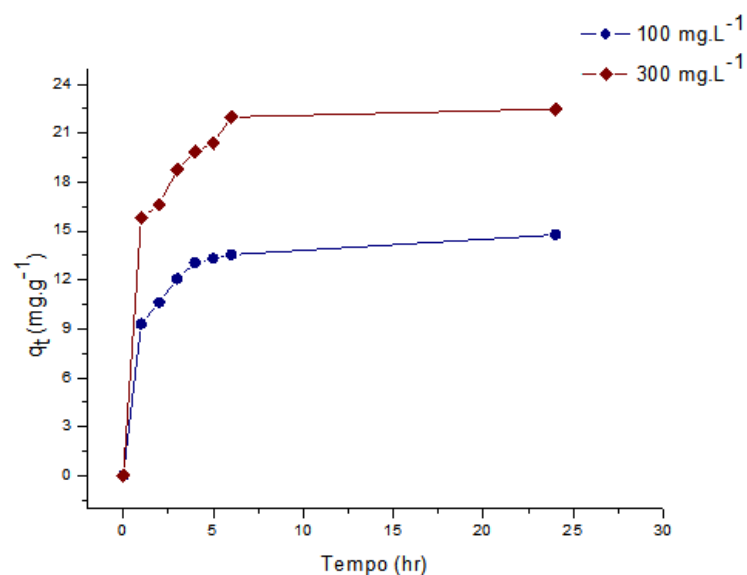
Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e o modelo de Elovich foram testados. Os parâmetros cinéticos foram obtidos por meio das

equações 6, 8 e 10. A Tabela 5 traz o ajuste dos modelos cinéticos neste trabalho e a qualidade do ajuste de cada modelo.

**Tabela 5.** Ajuste dos dados experimentais aos diferentes modelos cinéticos

Modelo	Parâmetros	Valores	
		C <sub>0</sub> 100 mg L <sup>-1</sup>	C <sub>0</sub> 300 mg L <sup>-1</sup>
<b>Pseudoprimeira Ordem</b>	k <sub>1</sub>	0,005	0,0078
	q <sub>e</sub>	7,25	13,98
	R <sup>2</sup>	0,979	0,866
<b>Pseudossegunda Ordem</b>	k <sub>2</sub>	0,0015	0,00095
	q <sub>e</sub>	15,24	23,92
	R <sup>2</sup>	0,998	0,992
<b>Modelo de Elovich</b>	α	1,65	0,304
	β	2,59	3,66
	R <sup>2</sup>	0,980	0,932

Na construção dos gráficos dos modelos cinéticos constatou-se que o modelo Pseudossegunda ordem em comparação aos demais modelos apresentou o melhor R<sup>2</sup> e valores de q<sub>e</sub> próximos ao encontrado experimentalmente para ambas as concentrações. Desta forma, optou-se por avaliar apenas este modelo.



**Figura 23.** Curva da adsorção dinâmica do AM na NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 µL TEOS.

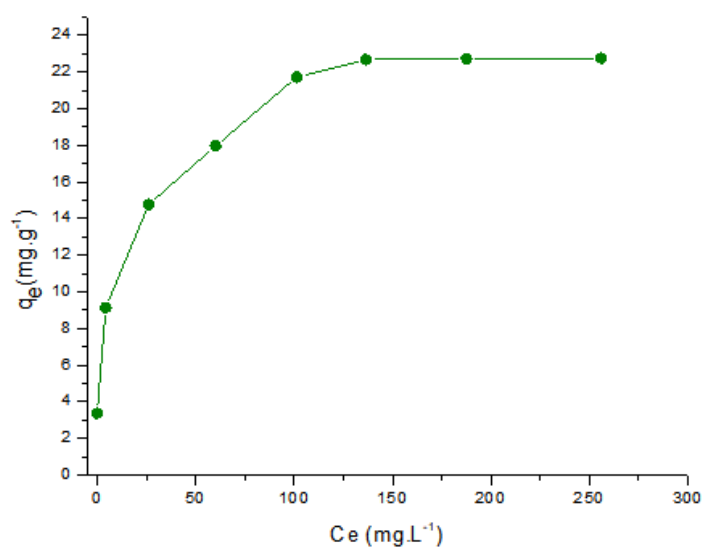
A Figura 23 mostra a curva de adsorção dinâmica do azul de metileno com duas concentrações diferentes no NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 µL TEOS. Constatou-se que com o aumento do tempo de contato, a capacidade adsorptiva do AM ( $q_t$ ) aumenta gradualmente, atingindo posteriormente um platô, indicando que a quantidade de AM adsorvido e dessorvido no adsorvente atinge um equilíbrio.<sup>43</sup> Observou-se que para as duas concentrações de AM, o tempo para se atingir o equilíbrio está em torno de 240 minutos. Logo, o tempo de 24 h proposto na literatura é mais do que suficiente para se atingir o equilíbrio.

Os dados mostrados na Tabela 6 apresentam os valores de  $\eta$  (%) calculados a partir da equação 6, mostrando a taxa de adsorção do material nanoparticulado ao longo do tempo de estudo do teste cinético. Observa-se, que ao longo do tempo a taxa de adsorção do material aumenta até atingir o valor constante, e que a amostra de 100 mg L<sup>-1</sup> apresenta melhor taxa de remoção obtendo valor de aproximadamente 74% de remoção do corante.

**Tabela 6.** Taxa de adsorção das NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS.

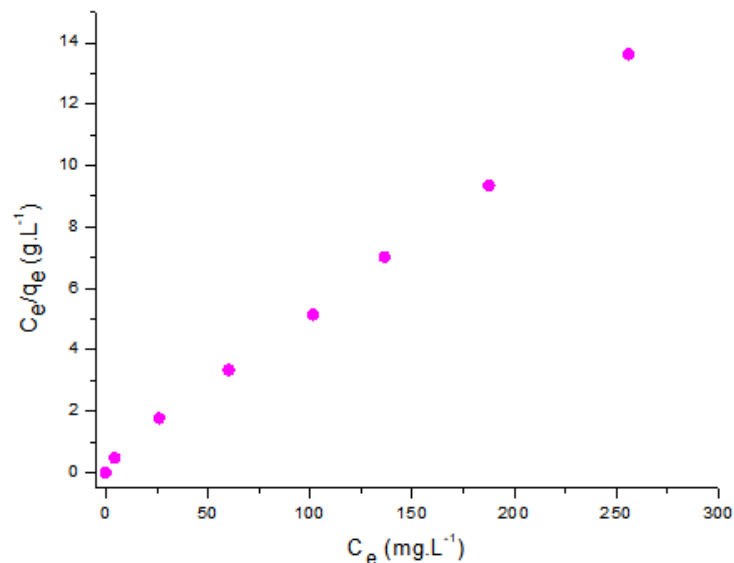
Tempo (h)	C <sub>0</sub> = 100 mg L <sup>-1</sup>	C <sub>0</sub> = 300 mg L <sup>-1</sup>
	η (%)	η (%)
0	0	0
1	46,51	26,35
2	53,12	27,68
3	60,34	31,27
4	65,29	33,10
5	66,60	33,97
6	67,74	36,65
24	73,83	37,46

Os dados para a determinação do estudo da adsorção do AM foram obtidos a partir da análise de amostras contendo diferentes concentrações do corante (16 mg L<sup>-1</sup> a 350 mg L<sup>-1</sup>), na presença do adsorvente nanoparticulado, pH neutro e agitação 400 rpm.



**Figura 24.** Isoterma de adsorção do AM em NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS.

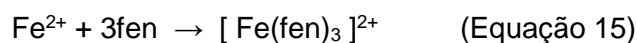
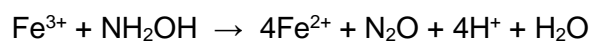
As isotermas podem apresentar diferentes formas onde cada uma fornece informação importante sobre o mecanismo de adsorção. Com base na isoterma de Langmuir, construiu-se um gráfico de C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub> versus C<sub>e</sub> (Figura 25).



**Figura 25.** Gráfico da isoterma de adsorção (linearizada) do AM em NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -375  $\mu\text{L}$  TEOS

Tomando a equação 2, a construção do gráfico  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  obteve-se uma equação de reta do tipo  $y = ax + b$  por meio de ajuste linear por mínimos quadrados, com inclinação  $1/(K_L q_{\max})$  e interseção  $1/q_{\max}$ . Assim pode-se calcular os valores de  $K_L$  e  $q_{\max}$  como, respectivamente 0,1174 e 20,08. As isotermas de AM no adsorvente foram encontradas linear ao longo de toda a gama de concentração estudada neste trabalho. A coeficiente de correlação foi extremamente elevado ( $R^2 > 0,99$ ), confirmando que devido à natureza catiônica do AM, a repulsão inibe a formação de novas camadas de adsorção, mostrando que as isotermas se adequam as isotermas de Langmuir.<sup>40</sup>

Para analisar se o material nanoparticulado sofria algum tipo de lixiviação durante o processo de adsorção, foi realizado um teste de determinação de Fe(III) pelo método clássico da redução com hidroxilamina e complexação com ortofenantrolina.<sup>57</sup>



Observou-se o mesmo padrão de cor para o branco e as amostras, mostrando que as concentrações de Fe na solução de AM não são significativas, i.e., não houve degradação da nanopartícula magnética por lixiviação de ferro. Assim pode-se concluir que o material se manteve estável após o teste de adsorção, e que o revestimento com a sílica protegeu as nanopartículas magnéticas durante a adsorção.

## 6. Conclusão

As NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas no presente trabalho se apresentaram com características estruturas e magnéticas da magnetita, em conformidade com a literatura, com processos reprodutíveis. A estrutura do material nanoparticulado não sofre alteração após o revestimento da sílica com o emprego do TEOS em meio básico e alcóólico. A estabilidade térmica de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS depende da natureza do meio atmosférico. Sob o ar, três eventos foram marcadamente visível: i) perda endotérmica de água fisicamente adsorvida por dessorção em temperaturas abaixo de 100 °C; ii) uma transformação exotérmica de magnetita em maghemita (pico a temperatura máxima a 145 °C) e provavelmente perda de hidroxila grupos na superfície do material liberando água; e iii) perda exotérmico com transformação de maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (pico máximo em 565 °C).

Foi possível observar por DRX que o material revestido se manteve cristalino com uma leve diminuição das intensidades dos picos, inferindo que a estrutura do material não foi alterada durante a síntese de revestimento com a sílica. As amostras preparadas com revestimento de sílica, apresentaram um deslocamento nas bandas de FT-IR referentes à ligação Si-O e O-Si-O para menores números de onda em relação à sílica pura, indicando que ocorreu uma interação com as NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formando ligações do tipo Si-O-Fe.

As imagens de microscopia mostram que o material apresenta um formato esférico após o revestimento com sílica, sendo o formato dependente da escolha dos precursores de Fe(III) e Fe(II) e o meio reacional, de acordo com a literatura. As curvas de magnetização das nanopartículas mostram que todas as amostras atingiram a saturação magnética e mantem a magnetização mesmo após o revestimento com sílica.

Através do estudo do efeito do pH foi possível confirmar que o mesmo afeta a carga da superfície dos adsorventes e que a mudança deste interfere no processo de adsorção. O estudo também possibilitou avaliar que o material sintetizado está carregado positivamente.

Os resultados encontrados na cinética de adsorção do AM mostraram que a capacidade de adsorção é mais rápida inicialmente, isso se deve provavelmente a maior superfície inicial disponível com alta energia livre dos sítios adsorventes. O adsorvente (NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS) possui boa capacidade de adsorção e próximos a 240 min a capacidade adsortiva torna-se constante. Além disso, constatou-se que o modelo Pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos.

Nos testes de adsorção do corante azul de metileno mostram que a remoção do AM é um processo rápido e a adsorção é um fenômeno de superfície, onde a mesma é facilmente acessível ao corante em solução. Dentre os modelos de isotermas de adsorção mais utilizadas, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais.

Sendo assim, as NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS mostraram-se um material promissor para o emprego na adsorção do corante azul de metileno, os processos empregados foram adequados, indicando que a sua utilização como um material adsorvente pode continuar a ser investigado para potencial emprego em uso na indústria.



## 7. Referências

- [1] Nascimento, R. F; Lima, A. C. A; Vidal, C. B; Melo, D. Q; Raulino, G. S. C. Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [2] Braga, B. *et al.* Introdução à engenharia ambiental. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- [3] Peixoto, F; Marinho, G; Rodrigues, K. Corantes Têxteis: Uma Revisão. HOLOS. vol. 5. Ceará. Out. 2013.
- [4] Queiroz, M. T; Lima, M. R; Alvim, L. B; Leão, M. M; Amorim, C. C. Gestão de Resíduos na Indústria Têxtil e sua Relação com a Qualidade da Água: Estudo de Caso. Revista Iberoamericana de Engenharia Industrial. vol. 8. nº 15. Florianópolis. 2016.
- [5] Perini, B. L; Drews, J. L; Cunha, S. K; Krohl, D. R; Sellin, N. Adsorção de Corantes de Efluente Têxtil por Resíduos da Bananicultura. Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Goiânia, 2012.
- [6] Melo, N. H. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.
- [7] Quina, F. H. Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos. Química Nova. vol. 27. nº 6. São Paulo. Nov. /Dez. 2004.
- [8] Junior, W. B. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [9] Souza, K. C. 2011. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [10] G. A. Parks, The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and aqueous Hydroxo Complex Systems. Chemical Reviews, 65 (1965) 177.
- [11] Debrassi, A. Dissertação de Mestrado, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2011.
- [12] Nussbaum, A.; Comportamento Eletrônico e Magnético dos Materiais, EdUSP, São Paulo, 1971.
- [13] Oliveira, L. C. A; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; Quim. Nova. 2013, 36 (1), 123-130.
- [14] Navarro, R. M.; Pena, M. A.; Fierro, J. L. G.; *Methane Oxidation on Metal Oxides*. Em FIERRO, J. L. G.; *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press Inc., Boca Raton, 2006.

- [15] Cullity, B. D.; Graham, C. D.; *Introduction to Magnetic Materials*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2009.
- [16] Andrade, A. L.; *Cerâmica*. 2009, 55.
- [17] Silva, F. C.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil 2011.
- [18] Tavakoli, A.; Sohrabi, M.; Kargari, A. ;*Chem. Pap.* 2007, 61.
- [19] Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. ;*Chem. Rev.* 2008, 108.
- [20] G.M. Chow, K.E. Gonsalves, in: M.R. Zachariah, R.D. Shull, B.K. McMillin, P. Biswas. *Nanotechnology: Molecularly Designed Materials*, ACS Symposium Series, 622, ACS, Washington, DC, 1996, 42.
- [21] Ohmori, M.; Matijević, E. ;*J. Colloid Interface Sci.* 1992, 150.
- [22] Kakihana, M. *Journal of sol-gel science and technology*, 1996, 7.
- [23] Gupta, A. K.; Gupta, M. ;*Biomaterials*, 2005, 26.
- [24] Courty, P.; Marcilly, C.; A scientific approach to the preparation of bulk mixed oxide catalysts – Preparation of Catalysts III, Elsevier Science Publishers B. V.; Amsterdam, 1983, 16.
- [25] Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*; Thomson, São Paulo, 2006, 300.
- [26] Ferreira, R. V., *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 2009.
- [27] Wang, J. P.; *Proc. IEEE*, 2008, 96.
- [28] Slavov, L.; Abrashev, M. V.; Merodiiska, T.; Gelev, Ch.; Vandenberghe, R. E.; Markova-Deneva, I.; Nedkov, I.; *J. Magn. Magn. Mater.*; 2010, 322.
- [29] Corr, S. A.; Byrne, J.; Tekoriute, R.; Meledandri, C. J.; Brougham, D. F.; Lynch, M.; Kerskens, C.; O'Dwyer, L.; Gun'ko, Y. K.; *J. Am. Chem. Soc.*; 2008, 130.
- [30] Drummond, A. L.; *Tese de Doutorado*. Universidade de Brasília, Brasília, Brasil, 2012.

- [31] Lima, S. B.; Borges, S. M. S.; Rangel, M. do C.; Marchetti, S. G. ; *J. Braz. Chem. Soc.* 2013, 24.
- [32] Zhang, S.; Niu, H.; Hu, Z.; Cai, Y.; Shi, Y. ; *J. Chromatogr. A* 2010, 1217.
- [33] Junior, W. B. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [34] Rossato, J. Efeitos de Escala em Nanoestruturas. Centro Universitário Franciscano, 2012.
- [35] Francisquini, E; Sshoenmaker, J; Souza, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas Aplicações. UFABC - Universidade Federal do ABC: São Paulo, 2015.
- [36] Zalich, M. A. Tese de Doutorado, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2005.
- [37] Rodrigues, J. A. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [38] Ferreira, P. C. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2015.
- [39] Vandevivere, P. C; Bianchi, R; Verstraete, W. Treatment and Reuse of Wastewater from the Textile Wet-Processing Industry: Review of Emerging Technologies. v. 92. London: Willey, 1998.
- [40] Ghaedi, M; Nazari, E; Sahraie, R; Purkait, M.K. Desalination and Water Treatment, 2014, 28.
- [41] Silva, A. T. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.
- [42] Netz, P. A; Ortega, G. G. Fundamentos de Físico-Química: uma Abordagem Conceitual para as Ciências Farmacêuticas. Porto Alegre: Artmed, 2008.
- [43] Zhang. X; Cheng, L; Wu, X; Tang, Y; Wu, Y. *Journal of Environmental Sciences*, 2015, 97.
- [44] Martínez, S; Saéz, R; Inmaculada, J. Diccionario de Química. Madrid: Complutense, 1997.
- [45] Costa, J. M. Diccionario de Química Física. Madrid: Universitat de Barcelona. 2005.
- [46] Amgarten, D. R. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

- [47] Ortiz, N; Susca, C; Oliveira, K.M.R; Bressiani, J.C. *Cerâmica* 2003, 216.
- [48] Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A. *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, Porto Alegre, 2006, 836.
- [49] Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* 1968, 62.
- [50] Deng, Y.; Qi, D.; Deng, C.; Zhang, X.; Zhao, D.; *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 28.
- [51] Drummond, A. L.; Feitoza, N. C.; Duarte, G. C.; Sales, M. J. A.; Silva, L. P.; Chaker, J. A.; Bakuzis, A. F.; Sousa, M. H.; *Nano Sci. Nano Technol.* 2012, 8061.
- [52] Diorato, E. S. Tese de mestrado, Universidade de Brasília, 2016.
- [53] Liu, X. Q.; Ma, Z. Y.; Xing, J. M.; Liu, H. Z.; *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, 1.
- [54] Musić, S.; Maljković, M.; Czakó-Nagy, I.; *Mater. Lett.* 1997, 43.
- [55] Sugimoto, T.; Wang, Y.; *J. Coll. Int. Sci.* 1998, 137.
- [56] Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, VCH Publishers, New York, 1996.
- [57] Vogel, A. I. *Análise inorgânica quantitativa*. Ed. Guanabara, 1981.