



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Gabriela Zanchettin

**Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$   
e avaliação do potencial catalítico**

Florianópolis  
2020

Gabriela Zanchettin

**Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$   
e avaliação do potencial catalítico**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química da Universidade Federal de  
Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em  
2020

Orientador: Prof. Dr. Dachamir Hotza

Coorientador: Dr. Gilberto da Silva Falk

Florianópolis

2020

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

Zanchettin, Gabriela

Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> e avaliação do potencial catalítico / Gabriela Zanchettin ; orientador, Dachamir Hotza, coorientador, Gilberto da Silva Falk, 2020.

78 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Nanopartículas. 3. Magnetita. 4. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>. 5. Fotofenton-Fotocatálise. I. Hotza, Dachamir. II. Falk, Gilberto da Silva. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Gabriela Zanchettin

**Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>  
e avaliação do potencial catalítico**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Sergio Yesid Gómez González,  
Universidade Federal de Santa Catarina

Dr.<sup>a</sup> Daliana Muller,  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cíntia Soares  
Coordenadora do Programa

---

Prof. Dr. Dachamir Hotza  
Orientador

Florianópolis, 2020.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço à minha família, meus pais, irmã e amigos próximos pelo incentivo e paciência, mas também pela amizade e companheirismo.

Agradeço imensamente a meus orientadores, Dachamir e Gilberto, por me orientar nesse trabalho, com competência, profissionalismo e pelo conhecimento compartilhado.

Aos colegas conhecidos durante o mestrado, à toda estrutura da UFSC, em especial aos laboratórios ProCer e Linden, e ao apoio financeiro da Capes.

Por fim, agradeço a todos que contribuíram para essa dissertação, seja direta ou indiretamente. Não teria chegado até aqui se não fosse o apoio de todos vocês.

"To myself I am only a child playing on the beach, while vast oceans of truth lie undiscovered before me."

(Isaac Newton)

## RESUMO

Neste trabalho, inicialmente, foi realizado um estudo detalhado da síntese de nanopartículas de magnetita utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas. Foram controlados parâmetros como tempo, temperatura, e concentração dos precursores para determinar as melhores condições de síntese. Os resultados obtidos indicaram que a síntese solvotérmica via micro-ondas levou a formação de nanopartículas semicristalinas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com tamanho médio de  $\sim 10$  a  $20$  nm, controlando as principais variáveis da síntese. Na sequência, as nanopartículas obtidas foram aplicadas em um processo fotofenton, apresentando uma degradação de 100% da concentração do corante em  $\sim 60$  min. O processo ainda possibilitou a recuperação do catalisador por meio da aplicação de um campo externo magnético com uma recuperação média de 90%. Em uma segunda etapa do trabalho, a fim de otimizar e avaliar a interação dos processos fotofenton-fotocatalíticos, nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  foram sintetizadas. Os resultados obtidos indicaram que o método proposto levou à obtenção de nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nas formas cristalinas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e anatase ( $\text{TiO}_2$ ). A interação dos processos foi avaliada no mesmo sistema do processo fotofenton. Os resultados indicaram que a interação  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  levou a uma degradação superior quando comparado aos processos separados. Sendo assim, a magnetita não apenas otimizou a degradação sob irradiação visível, mas também permitiu um aumento da quantidade recuperada de titânia usada como catalisador de 40% para 85%.

**Palavras-chave:** Síntese. Nanopartículas. Magnetita.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Fotofenton-Fotocatálise.

## ABSTRACT

In this work, a detailed study of the synthesis of magnetite nanoparticles was initially performed using a microwave-assisted solvothermal method. Parameters such as time, temperature, and concentration of precursors were controlled to determine the best conditions for synthesis. The results obtained indicate that the solvothermal synthesis via microwave led to the formation of semicrystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with an average size of  $\sim 10$  to  $20$  nm, controlling the main variables of synthesis. Subsequently, the obtained nanoparticles were applied in a photo-Fenton process, showing a 100% degradation of the dye concentration in  $\sim 60$  min. The process also enabled the recovery of the catalyst by applying an external magnetic field with an average recovery of 90%. In a second stage of the work, to optimize and evaluate the interactions of photo-Fenton-photocatalytic processes,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nanoparticles were synthesized. The results indicated that the proposed method led to the obtaining of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nanoparticles in crystalline forms of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and anatase ( $\text{TiO}_2$ ). The interactivity of the processes was evaluated in the same system as the photo-Fenton process. The results indicate that the interaction  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  led to a higher degradation when compared to the separate processes. Thus, magnetite not only optimized the degradation under visible irradiation but also enhanced the amount of titania recovered as catalyst from 40% to 85%.

**Keywords:** Synthesis. Nanoparticles. Magnetite.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . Photo Fenton-photocatalytic.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Estrutura cristalina de um espinélio inverso, (b) simetria octaédrica e (c) simetria tetraédrica. ....	19
Figura 2. Orientação do spin nos sítios tetraédricos e octaédricos. ....	20
Figura 3. Modelo de precipitação de LaMer. ....	22
Figura 4. Micela e micela reversa. ....	24
Figura 5. Espectro eletromagnético. ....	27
Figura 6. Materiais (a) refletores, (b) transparentes e (c) absorventes. ....	27
Figura 7. Aquecimento por micro-ondas e pelo método convencional. ....	28
Figura 8. Representação das estruturas cristalinas do $\text{TiO}_2$ . ....	33
Figura 9. Configuração dos elétrons (a) emparelhados e (b) desemparelhados. ....	34
Figura 10. Comportamento magnético com e sem campo externo “H”. ....	34
Figura 11. Esquema do mecanismo em processo fotocatalítico. ....	40
Figura 12. Ilustração do procedimento para a obtenção de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . ....	44
Figura 13. Ilustração do procedimento para a obtenção de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . ....	46
Figura 14. Ilustração do processo fotofenton-fotocatalítico. ....	49
Figura 15. Curvas de TG para as nanopartículas magnéticas em diferentes temperaturas. ....	52
Figura 16. DRX das nanopartículas sintetizadas em várias temperaturas. ....	53
Figura 17. Espectro FTIR das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas a $200\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	54
Figura 18. Curvas da distribuição de tamanho dos aglomerados de nanopartículas em várias temperaturas. ....	55
Figura 19. Imagens de MET das sínteses de 10 min em várias temperaturas, (a) $200\text{ }^\circ\text{C}$ (b) $220\text{ }^\circ\text{C}$ (c) $240\text{ }^\circ\text{C}$ e para a síntese de 5 min à $240\text{ }^\circ\text{C}$ (d). ....	56
Figura 20. Representação de TAUC para as nanopartículas em diferentes temperaturas. As setas indicam o valor do band gap calculado por extrapolação da região linear. ....	57
Figura 21. Curva de magnetização das nanopartículas em diferentes temperaturas. ....	58
Figura 22. DRX para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , razões de Fe/Ti em 25/75, 50/50 e 25/75. ....	61
Figura 23. DRX das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ e $\text{TiO}_2$ . ....	61
Figura 24. Imagens de MET das nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . ....	62
Figura 25. Imagens de MET das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . ....	63
Figura 26. Representação de TAUC para as nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . As setas indicam o valor do band gap calculado por extrapolação da região linear. ....	64

Figura 27. VSM para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> em várias razões Fe/Ti. ....	65
Figura 28. Degradação do alaranjado de metila catalisada por Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....	66
Figura 29. Mudanças dos espectros Uv-Vis na degradação do alaranjado de metila pelas nanopartículas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> sintetizadas em diversas temperaturas. ....	67
Figura 30. Esquema de formação dos intermediários (A) N,N dimetil-4-nitroanilina e (B) 4-nitrobenzenosulfonato. ....	67
Figura 31. Cinética do processo ajustado à lei de pseudo primeira ordem. ....	68
Figura 32. Degradação do alaranjado de metila catalisada por Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e TiO <sub>2</sub> . ....	69
Figura 33. Cinética do processo ajustado à lei de pseudo primeira ordem. ....	70

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Métodos de síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . .....	30
Tabela 2. Métodos de síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ hidrotérmico e solvotérmico. ....	31
Tabela 3. Sínteses realizadas com sua respectiva temperatura e tempo de reação.....	45
Tabela 4. Dados de taxa e tempo de meia vida para o processo de fotofenton. ....	68
Tabela 5. Dados de taxa e tempo de meia vida para o processo fotocatalítico. ....	70
Tabela 6. Comparação de fotocatalise. ....	71

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

AOPs Processos oxidativos avançados (*Advanced Oxidative Processes*)

BET Brunauer, Emmet e Teller

CAPES Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DLS Espalhamento Dinâmico de Luz (*Dynamic Light Scattering*)

DRX Difração de Raios X

EQA Engenharia Química e de Alimentos

MET Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MNPs nanopartículas magnéticas (*magnetic nanoparticles*)

Nps nanopartículas

TG Termogravimetria

UFSC Universidade Federal de Santa Catarina

UV Ultravioleta

Vis Visível

VSM Magnetometria de Amostra Vibrante (*Vibrant Sample Magnetometry*)

XMCD Dicroísmo Circular Magnético de Raios X (*X-ray Magnetic Circular Dichroism*)

XPS Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (*X-ray Photoelectronic Spectroscopy*)

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>15</b>
1.1	OBJETIVOS .....	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos .....	17
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>19</b>
2.1	MAGNETITA.....	19
2.2	MÉTODOS DE SÍNTESE.....	21
2.2.1	Coprecipitação .....	22
2.2.2	Decomposição térmica.....	23
2.2.3	Microemulsão .....	24
2.2.4	Sol-Gel.....	25
2.2.5	Hidrotérmica/solvotérmica convencional e assistida por micro-ondas .....	26
2.2.6	Comparação dos métodos .....	29
2.3	DIÓXIDO DE TITÂNIO.....	32
2.4	MAGNETISMO .....	33
2.4.1	Diamagnetismo.....	35
2.4.2	Paramagnetismo .....	35
2.4.3	Ferromagnetismo .....	35
2.4.4	Antiferromagnetismo .....	35
2.4.5	Ferrimagnetismo.....	36
2.5	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....	36
2.5.1	Processo fenton.....	37
2.5.2	Processo fotofenton.....	38
2.5.3	Vantagens e desvantagens do processo .....	38
2.5.4	Processo fotocatalítico .....	39

<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>43</b>
3.1	REAGENTES .....	43
3.2	OBTENÇÃO NANOPARTÍCULAS DE Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	43
3.3	OBTENÇÃO NANOPARTÍCULAS DE Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	45
3.4	CARACTERIZAÇÃO .....	47
<b>3.4.1</b>	<b>Espalhamento dinâmico de luz</b> .....	<b>47</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Espectroscopia de UV/VIS-IV</b> .....	<b>47</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Magnetômetro de Amostra Vibrante</b> .....	<b>47</b>
<b>3.4.4</b>	<b>Análises térmicas</b> .....	<b>48</b>
<b>3.4.5</b>	<b>Difração de raios X</b> .....	<b>48</b>
<b>3.4.6</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier</b> .....	<b>48</b>
<b>3.4.7</b>	<b>Avaliação da microestrutura das nanopartículas</b> .....	<b>48</b>
3.5	ENSAIOS CATALÍTICOS .....	49
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>51</b>
4.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	51
4.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	60
4.3	FOTOFENTON .....	65
4.4	PROCESSO FOTOCATALÍTICO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	69
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>72</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>73</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A síntese, a caracterização, e as aplicações de nanopartículas estão entre as seções mais importantes da ampla área de nanotecnologia. Usando técnicas já conhecidas, é possível sintetizar nanopartículas magnéticas com propriedades superiores quando comparadas com as partículas de tamanhos tradicional (micrométrica) (GHOSH CHAUDHURI; PARIA, 2012; HENGLEIN, 1997; SPANHEL; WELLER; HENGLEIN, 1987; YOUN; BARAL; FENDLER, 1988).

As nanopartículas magnéticas (MNPs) têm atraído interesse crescente em sensoriamento analítico e nanomedicina nas duas últimas décadas. Entretanto, outra aplicação que explora a sua propriedade magnética tem chamado a atenção nos últimos anos, apresentando benefícios ao meio ambiente. Isso se deve ao uso de nanomateriais magnéticos em processos oxidativos avançados, onde ocorre a produção de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\cdot$ ) para gerar a oxidação de poluentes orgânicos. Após a oxidação dos componentes orgânicos, é possível realizar a total recuperação dos nanomateriais por meio de simples atração magnética, permitindo reutilizá-los mais de uma vez. Nesse cenário, devido à elevada taxa de oxidação, facilidade de recuperação, baixa toxicidade e absorção na região do visível, os nanomateriais magnéticos apresentam-se como candidatos potenciais para o tratamento de compostos orgânicos em meio aquosos (GHOSH CHAUDHURI; PARIA, 2012).

Isso ocorre porque os nanomateriais magnéticos interagem com campos magnéticos e gradientes de campo (MORAES SILVA et al., 2016). As interações de MNPs com campos magnéticos podem significar que a posição das MNPs no espaço pode ser controlada. Assim, há importantes aplicações em química analítica (BEVERIDGE; STEPHENS; WILLIAMS, 2011; CHOU et al., 2005; LATHAM et al., 2005; LIN et al., 2006; LIU et al., 2008), como sensores para detecção (GAO et al., 2007; HIRSCH; KATZ; WILLNER, 2000; TSAI et al., 2007). Além disso, os campos magnéticos flutuantes podem ser usados para aquecer partículas para uso em nanomedicina. As propriedades de MNPs também podem influenciar os campos magnéticos para uso como agentes de contraste nas imagens por ressonância magnética (LIONG et al., 2008; LIU et al., 2005; SUN; LEE; ZHANG, 2008; WANG et al., 2015; YANG et al., 2012).

Entre as nanopartículas magnéticas, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresenta um grande potencial de aplicação em ferrofluidos (TAUFIQ et al., 2019), armazenamento de dados

(HYEON, 2003), catálise (TSANG et al., 2004), remoção de metal pesado em efluentes (CARLOS et al., 2013), separação mineral (HONG; PAN; LI, 2006), transferência de calor (NAKATSUKA et al., 2002), entre outras. Além disso, quando modificadas, podem ainda ser aplicadas em medicina e biologia como administração direcionada de medicamentos e imobilização de proteínas/enzimas (GUO; BAI; SUN, 2003; REVIA; ZHANG, 2016; SARAVANAN et al., 2004; ZHENG et al., 2010).

Além das aplicações já citadas, a magnetita pode ser utilizada com o objetivo de melhorar o desempenho fotocatalítico de catalisadores a base de  $\text{TiO}_2$ . A titânia é amplamente aplicada em fotocatalise em diversas áreas. Entretanto, apesar de seus ótimos resultados catalíticos, é de difícil recuperação, o que resulta em uma eliminação de NPs de  $\text{TiO}_2$  no meio ambiente. Uma alternativa seria a utilização de uma partícula magnética aliada ao  $\text{TiO}_2$ , que permitiria a recuperação por campo magnético externo. Um outro aspecto da fotocatalise com  $\text{TiO}_2$  é que esse apenas degrada quando submetido a uma irradiação UV abaixo de 388 nm, por apresentar um *band gap* de 3.2 e.V. Para contornar esse problema, a magnetita, além de reduzir o *band gap*, possibilita o uso de luz visível e solar para a degradação de compostos orgânicos (GEBREZGIABHER et al., 2019).

Em geral, os métodos de síntese utilizados para as nanopartículas magnéticas demandam um longo tempo de reação como as rotas por coprecipitação, decomposição térmica, microemulsão, sol-gel, hidrotérmica e solvotérmica convencional. Recentemente, uma técnica rápida vem se destacando para a síntese de diversas nanopartículas por meio de um sistema solvotérmico/hidrotérmico assistido por micro-ondas (UNSOY et al., 2015).

Desde 1986, a técnica vem se tornando cada vez mais frequente em rotas sintéticas, seja inovando ou otimizando técnicas de síntese. Inicialmente, foi empregado um forno doméstico de micro-ondas. No entanto, é extremamente importante a utilização de um reator específico para um maior controle de temperatura, pressão e poder de irradiação, que não seriam possíveis em micro-ondas doméstico (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

Esse mecanismo, além de ser rápido, com tempos de reação diminuídos para horas, minutos ou até mesmo segundos, também pode oferecer maior rendimento, aquecimento uniforme, pureza, propriedades aprimoradas, partículas menores e pequena variação de tamanho (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

Neste trabalho é apresentada uma rota de síntese rápida e eficiente de nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas.

Parâmetros como tempo, temperatura, e concentração dos precursores são controlados para determinar as melhores condições de síntese. Na sequência, estudos de degradação de corante a partir de um processo oxidativo avançado são realizados.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma rota síntese para a obtenção de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , magnéticas e fotoativas em luz visível para o uso em processos oxidativos avançados.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Desenvolver nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por meio do método solvotérmico assistido por micro-ondas, realizando o estudo das condições de síntese (tempo e temperatura) a fim de otimizar o processo de reação.
- b) Desenvolver a síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  com diferentes concentrações Fe:Ti, para avaliar a interação dos materiais sintetizados.
- c) Avaliar a evolução microestrutural e evolução das fases cristalinas nos materiais sintetizados, em função da temperatura de tratamento solvotérmico e sua eventual correlação com as propriedades catalíticas.
- d) Estudar a foto atividade, em relação a síntese das nanopartículas, na degradação de corantes por meio de processos oxidativos avançados (fotofenton-fotocatálise), a partir da irradiação de luz visível.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

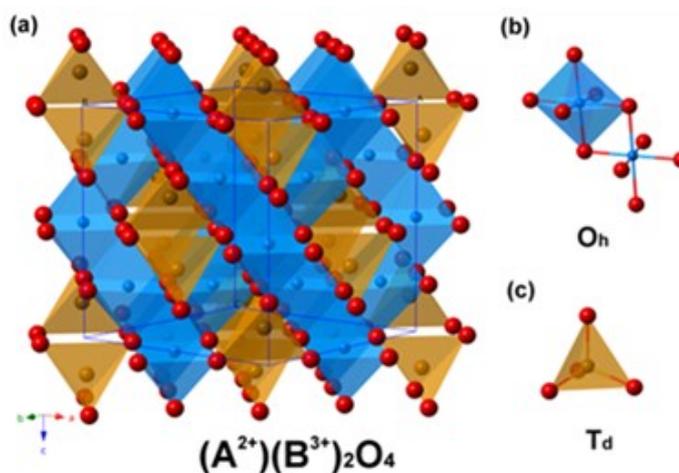
### 2.1 MAGNETITA

A magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , é um mineral de ocorrência natural que pode ser encontrado em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Por conter ambas as espécies de ferro, “ferroso” (reduzido  $\text{Fe}^{2+}$ ) e “férico” (oxidado  $\text{Fe}^{3+}$ ), também é denominada como óxido de ferro II e III, e representado pela fórmula  $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Cristais de magnetita apresentam brilho metálico na cor preta, sendo essa uma formação termodinamicamente favorável, com uma energia livre de Gibbs igual a 1012,6 kJ/mol (BLANEY, 2007; UNSOY et al., 2015).

Por ser um importante material natural, atrai muita atenção devido às suas propriedades. Em decorrência da composição química, estrutura cristalina, íons de ferro, e magnetismo pode ser considerada uma ferrita com estrutura cristalina de espinélio inverso (BLANEY, 2007).

Conforme apresentado na Figura 1, é possível observar que a estrutura da magnetita é um espinélio inverso, que contém uma célula unitária com 8 sítios de simetria tetraédrica e 16 sítios de simetria octaédrica. Sendo assim, o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , por apresentar uma maior energia de estabilização no campo cristalino, ocupa metade dos sítios octaédricos, enquanto o íon  $\text{Fe}^{3+}$  ocupa o restante da simetria octaédrica e também a simetria tetraédrica (BLANEY, 2007; CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; HILL; CRAIG; GIBBS, 1979).

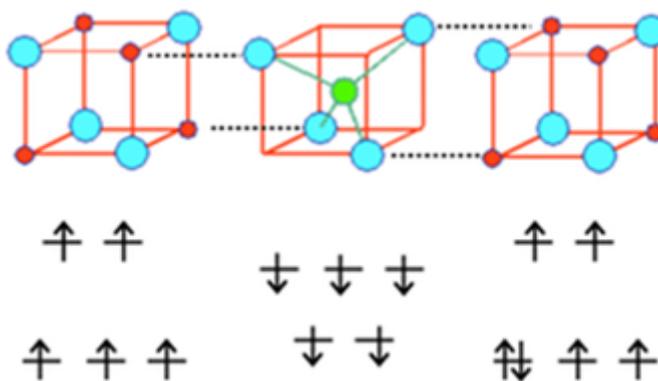
Figura 1. (a) Estrutura cristalina de um espinélio inverso, (b) simetria octaédrica e (c) simetria tetraédrica.



Fonte: (CHEN; HSU, 2017).

Entre as propriedades da magnetita, a mais visada é o magnetismo, que devido ao momento magnético os íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos e nos sítios octaédricos, provocam um alinhamento oposto entre os dois o que torna o sólido antiferromagnético, enquanto os íons  $\text{Fe}^{2+}$  dos sítios octaédricos estão alinhados para um sentido tornando o sólido ferromagnético, essa combinação fornece ao mineral a característica de ferrimagnetismo, condições ilustradas na Figura 2. Conforme já descrito na literatura, a temperatura de Curie da magnetita é de 850K, ou seja, à temperatura ambiente a magnetita é ferrimagnética (GANGADHARA, 2018; LAURENT et al., 2010).

Figura 2. Orientação do spin nos sítios tetraédricos e octaédricos.



Fonte: (LIBRETEXTS CHEMISTRY, 2019).

Entretanto ao aumentar a temperatura o alinhamento ferromagnético é destruído, diminuindo a força ferrimagnética. Acima da temperatura de Curie, a magnetita torna-se paramagnética, ou apresenta o comportamento superparamagnético em tamanhos nanométricos (GANGADHARA, 2018; HILL; CRAIG; GIBBS, 1979).

Grande parte das aplicações da magnetita estão voltadas para suas propriedades magnéticas. No entanto, em nanoescala, novas rotas sintéticas avançadas, assim como técnicas de dispersão e estabilização, proporcionam a esse material um vasto campo de oportunidades em diversas áreas desde biomédica à ambiental (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2012; GANGADHARA, 2018; UNSOY et al., 2015).

Dentre as inúmeras aplicações na área biomédica, é possível destacar administração de medicamentos guiados magneticamente e em ressonância magnética. Isso é possível devido

à biocompatibilidade e estabilidade química de nanopartículas magnéticas (GANGADHARA, 2018; LAURENT et al., 2010).

A administração de medicamentos guiados magneticamente tem sido amplamente estudada para melhorar a distribuição localizada, principalmente em tumores. O processo se torna possível através da aplicação de um campo magnético externo. Portanto, as nanopartículas magnéticas levam consigo agentes quimioterápicos, sendo esses transportados até o local alvo. Já em ressonância magnética, nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas como um agente de contraste (GAIHRE et al., 2009; LAURENT et al., 2010; TEJA; KOH, 2009).

Na área ambiental, nanopartículas magnéticas podem ser utilizadas na coagulação, auxiliando no tratamento de água ou lodo. Partículas coloidais são geralmente removidas com a adição de ferro ou alumínio, que atraem partículas suspensas, causando a floculação, sendo possível a separação e recuperação das nanopartículas (FARAJI et al., 2010).

Outra aplicação nessa área é o uso da magnetita em processos oxidativos avançados, onde ocorre a produção de radicais hidroxilas ( $\text{OH}^\cdot$ ) suficiente para promover a oxidação de poluentes orgânicos. O processo oxidativo avançado que a magnetita ocasiona é chamado de processo fenton, ou fotofenton caso seja utilizado uma fonte de irradiação. O primeiro trabalho foi reportado por Fenton em 1894, onde foi possível observar a oxidação do ácido tartárico por íons  $\text{Fe}(\text{II})$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Posteriormente, Heber e Weiss detalharam o mecanismo do processo fenton demonstrando a formação de radicais hidroxilas. A partir disso, diversos estudos apresentam a aplicação desses reagentes na degradação de diferentes compostos orgânicos, sendo aplicáveis em tratamento de água, auxiliando tratamentos convencionais (SIRÉS et al., 2014).

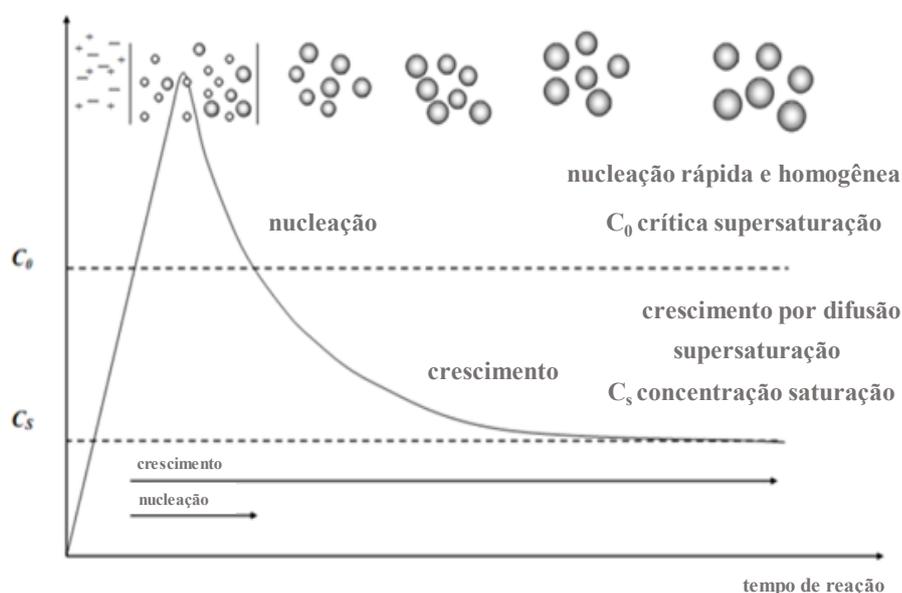
## 2.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Nanopartículas magnéticas, de um modo geral, são comumente sintetizadas por métodos como coprecipitação, decomposição térmica, microemulsão, sol-gel, síntese hidrotérmica e solvotérmica convencional ou assistida por micro-ondas. Esses métodos e suas condições influenciam na morfologia e tamanho modificando as propriedades finais (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

Dentre inúmeras rotas sintéticas, a decomposição térmica e a hidrotérmica/solvotérmica fornecem melhores resultados quanto ao tamanho e morfologia de nanopartículas. A síntese envolve a precipitação de nanopartículas a partir da solução, e o

alcance de partículas monodispersas é descrito pelo modelo de precipitação apresentado por LaMer *et al.*, observado na Figura 3. Segundo o modelo, em um determinado estágio de supersaturação, enquanto ocorre a precipitação, um pico é observado, o qual é caracterizado pela nucleação. As partículas crescem gradualmente em tamanho por difusão entre a solução e seus núcleos até que o tamanho final seja obtido (LAMER; DINEGAR, 1950; WILLARD *et al.*, 2004).

Figura 3. Modelo de precipitação de LaMer.



Fonte: (KHAN *et al.*, 2004), adaptado pelo Autor.

A síntese de nanopartículas magnéticas é um processo complexo devido à sua natureza coloidal. Um dos desafios é definir uma rota experimental que proporcione uma dispersão dos grãos magnéticos com um tamanho adequado. Nesta seção, serão discutidos alguns dos principais métodos de síntese de nanopartículas magnéticas.

### 2.2.1 Coprecipitação

As rotas sintéticas por coprecipitação são bem difundidas e provavelmente a rota mais simples de se obter magnetita. Nessa técnica, em geral, são utilizados dois precursores ( $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ ) com uma razão estequiométrica 2:1. Além disso, o pH deve estar entre 8 e 14 para que ocorra a total precipitação da magnetita, como apresentado na equação (1) (CULIȚĂ *et al.*, 2010; UNSOY *et al.*, 2015).



Lelis *et al.* sintetizaram nanopartículas de magnetita, e nanopartículas com cobalto e níquel, produzindo assim ferritas. Isso foi possível apenas utilizando os respectivos precursores,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , e adicionando hidróxido de amônia para alcançar a faixa de pH necessária (LELIS *et al.*, 2003).

A grande vantagem desse método é a possibilidade de obter grande quantidade de magnetita partindo de precursores baratos, entretanto, o controle da distribuição de tamanho é limitado (LAURENT *et al.*, 2010).

O processo de coprecipitação envolve dois estágios: o primeiro é uma pequena explosão de nucleação quando a concentração atinge uma supersaturação, e o segundo é o crescimento lento. Na produção de nanopartículas dispersas, esses dois estágios devem ser separados, ou seja, durante o período que ocorre o crescimento, a nucleação deve ser evitada (LAMER; DINEGAR, 1950; SCHWARZER; PEUKERT, 2004; SCHWERTMANN; CORNELL, 2008; SUGIMOTO, 2003).

Como já descrito no modelo de precipitação, em uma solução supersaturada vários núcleos se formam ao mesmo tempo, e em sequência ocorre o crescimento desses núcleos resultando na formação de partículas com uma faixa de distribuição de tamanho pequena. Portanto, o controle de tamanho deve ser realizado durante a nucleação, uma vez que o número de partículas é determinado no final da nucleação e não modifica durante o crescimento (LAMER; DINEGAR, 1950; WILLARD *et al.*, 2004).

Nesse método de síntese, tamanho, formato, composição e propriedades magnéticas das nanopartículas são fortemente dependentes da natureza do sal utilizado, da razão  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , da temperatura de reação, dos reagentes adicionados e a ordem dos mesmos (LAURENT *et al.*, 2010).

### 2.2.2 Decomposição térmica

O método de decomposição térmica envolve a decomposição de sais como  $\text{Fe}(\text{Acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , entre outros, com um solvente de alta temperatura de ebulição

e na presença de surfactantes que fornecem estabilização, como oleilamina e ácido oleico (UNSOY et al., 2015).

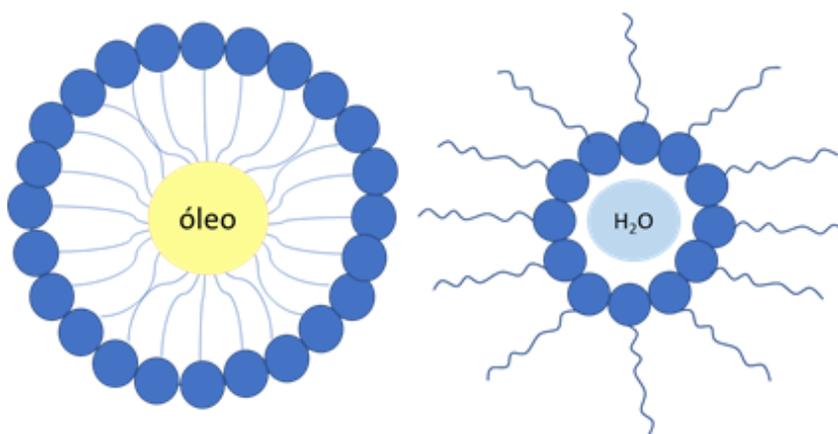
A síntese de nanopartículas de magnetita por decomposição térmica a partir de  $\text{Fe}(\text{Acac})_3$  na presença de trietilenoglicol foi apresentado por Wan *et al.* A rota utilizada proporcionou um controle de crescimento de partícula e também preveniu a agregação, devido ao uso do trietilenoglicol que forneceu alta temperatura de ebulição, agente redutor e agente estabilizante (WAN et al., 2007).

Wang *et al.* sintetizaram nanopartículas de magnetita a partir desse método, utilizando  $\text{Fe}(\text{Acac})_3$  como precursor, etoxibenzeno como solvente com alta temperatura de ebulição, ácido oleico e oleilamina para a estabilização do sistema e 1,2-hexadecandiol como agente redutor. Esse sistema possibilitou a síntese de nanopartículas monodispersas para posterior recobrimento com ouro (WANG et al., 2005).

### 2.2.3 Microemulsão

Um sistema de microemulsão consiste em gotículas de água dispersas em uma fase contínua de óleo, chamado também de micela reversa, ou pode ser constituído por óleo disperso em água sendo assim uma solução micelar, sistemas apresentados na Figura 4 (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Figura 4. Micela e micela reversa.



Fonte: Autor

Lee *et al.* sintetizaram nanopartículas de magnetitas uniformes e de alta cristalinidade a partir de método de microemulsão. Além disso, variando a concentração de sais de ferro, surfactante e solvente, foi possível controlar o tamanho das partículas. Nesse método, um surfactante (dodecilbenzenosulfonato) foi adicionado em um óleo (xileno), e uma solução contendo os sais de ferro e álcool foi adicionada a solução anterior e após 12 h de agitação a fase micela reversa estabilizou. E então foi possível prosseguir com a rota sintética adicionando um forte agente redutor. Mais adiante essa rota de síntese foi empregada para outras ferritas (LEE *et al.*, 2005).

#### 2.2.4 Sol-Gel

O método sol-gel é baseado em várias reações de hidroxilação e condensação dos precursores, originando um sol de partículas nanométricas. Em seguida, ocorre condensação e polimerização, dando origem a uma rede tridimensional chamada de gel. Essa rota tem se mostrado versátil promovendo a síntese de uma grande variedade de óxidos de metais. Em geral, essas reações são realizadas em temperatura ambiente, entretanto às vezes é necessário aquecer para atingir o estado de cristalinidade das nanopartículas (LAURENT *et al.*, 2010).

A técnica é amplamente aplicada na síntese de diversos materiais, principalmente de cerâmicos e de óxidos metálicos, por facilitar o controle da porosidade, tamanho, estequiometria e da estrutura cristalina. Essas características alteram as propriedades finais do produto como as mecânicas, magnéticas, elétricas, óticas e fotocatalíticas (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; LAURENT *et al.*, 2010).

Nanopartículas monodispersas de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, foram sintetizadas em grande escala por Cui *et al.*, a partir do cloreto de ferro tetra hidratado, em solução com etanol, como fonte de ferro. Em seguida, óxido de propileno foi adicionado a essa solução contendo etanol e o precursor de ferro, e, então, aquecida até o ponto de ebulição. As diferentes fases do óxido de ferro podem ser obtidas modificando apenas as condições de secagem do sol (CUI; LIU; REN, 2013).

Walker *et al.* trabalharam com a síntese de óxido de ferro III, a partir de um sal precursor (nitrato férrico hidratado), e uma base fraca como agente gelificante (óxido propileno, THF ou piridina) (WALKER; TANNENBAUM, 2006).

### 2.2.5 Hidrotérmica/solvotérmica convencional e assistida por micro-ondas

O método de síntese hidrotérmica é uma rota realizada em meio líquido (aquoso ou não) onde reatores permitem atingir altas pressões e temperaturas, inclusive maior do que a temperatura do ponto de ebulição do solvente. Essa técnica tem se mostrado eficiente em sintetizar cristais de diferentes materiais, principalmente óxidos, nanoestruturados de diversas morfologias (WILLARD et al., 2004).

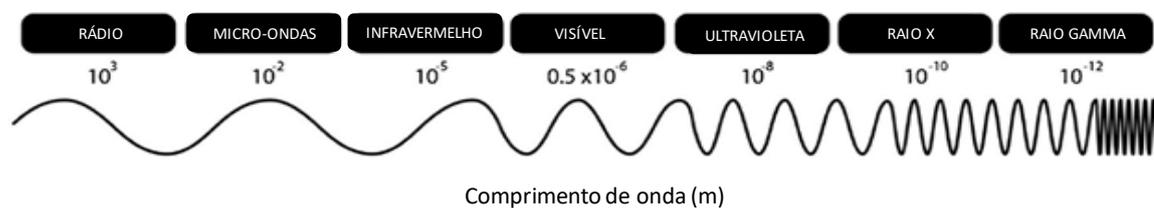
Nessa rota de síntese, é possível controlar o tamanho e morfologia a partir da temperatura e tempo de reação, já o pH e a natureza e condições dos precursores influenciam na pureza das nanopartículas. Isso fornece um domínio sobre tamanho, morfologia, cristalinidade do produto final (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; FALK, 2017; LOPES et al., 2015).

No método convencional, é necessária uma reação de aproximadamente 12 h, entretanto pode chegar a 48 h (FALK, 2017). Daou *et al.* utilizaram a via hidrotermal convencional para sintetizar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , com tamanho de aproximadamente 39 nm, em meio líquido aquoso. Para a síntese, dois sais de ferro foram escolhidos como fonte de ferro (II) e (III). Em um primeiro momento, o sistema é agitado por 20 min à 70 °C, na segunda etapa a temperatura é aumentada para 250 °C, e permanece em agitação por 24 h. Isso fornece uma nucleação e crescimento homogêneo das partículas, influenciando no produto final (DAOU et al., 2006).

Porém, apesar de apresentar vantagens na síntese de nanopartículas magnéticas, o método convencional demanda um tempo prolongado e alto gasto energético. Uma alternativa promissora é aliar o método hidrotermal com o uso de micro-ondas, sendo assim chamado de método hidrotermal assistido por micro-ondas (BYRAPPA; ADSCHIRI, 2007; FALK, 2017; LOPES et al., 2015).

Micro-ondas é uma radiação eletromagnética, apresentada na Figura 5 no espectro eletromagnético, com um intervalo de frequência de 0,3 a 300 GHz. Entretanto, os reatores de micro-ondas operam apenas a uma frequência de 2,4 GHz, a um comprimento de onda de 12,2 cm. Além de não causar interferência com a frequência utilizada em telecomunicações e tecnologias, a frequência utilizada em reatores é otimizada na conversão em energia térmica, uma vez que o aquecimento proveniente de um equipamento de micro-ondas transforma a energia eletromagnética em calor, acelerando a reação e tornando-a muito mais eficiente e rápida (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

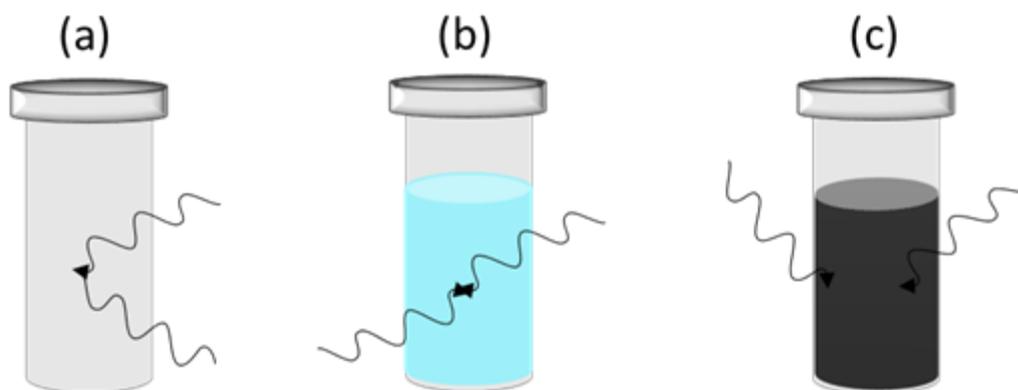
Figura 5. Espectro eletromagnético.



Fonte: (MIRZAEI; NERI, 2016), adaptado pelo Autor.

Os materiais podem ser divididos em três categorias, ilustrados na Figura 6 em relação às interações com as micro-ondas: a) Refletores, os quais são pouco aquecidos pelas ondas; b) Transparentes, nos quais as ondas penetram e passam pelo material sem sofrer qualquer alteração (absorção, perda e geração de calor); c) Absorventes, que absorvem a energia e aquecem rapidamente, sendo importantes para as sínteses realizadas por esse método (AIVAZOGLU; METAXA; HRISTOFOROU, 2018; GONZÁLEZ-PRIETO et al., 2017; RAMOS et al., 2011; ZITO; ORLANDI; VOLANTI, 2018).

Figura 6. Materiais (a) refletores, (b) transparentes e (c) absorventes.



Fonte: Autor

Um aquecimento eficiente dependerá do material e de sua propriedade de Fator de Perda ( $\tan \delta$ ), é expresso na equação 2:

$$\tan \delta = \frac{(\epsilon'')}{(\epsilon')} \quad \text{Equação 2}$$

onde  $\epsilon''$  representa a perda dielétrica e  $\epsilon'$  a constante dielétrica, ou seja, a capacidade de converter a radiação eletromagnética em calor e a capacidade das moléculas de serem

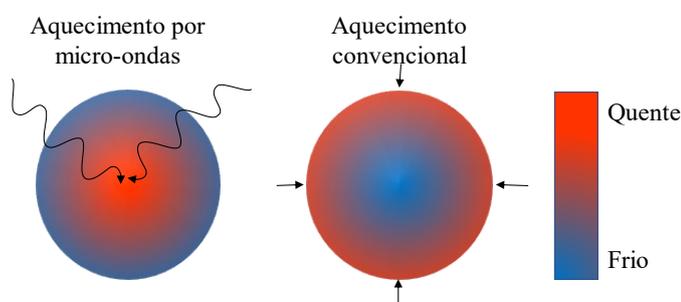
polarizadas pelo campo. Em geral, uma alta perda dielétrica confere ao material a característica de absorvedor de micro-ondas (BHATTACHARYA; BASAK, 2016; GERBEC et al., 2005; MIRZAEI; NERI, 2016; WANG; ZHU, 2007).

O aquecimento causado pelo campo eletromagnético tem dois mecanismos principais, a) polarização de dipolos e b) condução iônica. Conforme o campo aplicado oscila, o dipolo e os íons tentam se realinhar com o campo, e isso provoca uma perda de energia, a qual é liberada em forma de calor (BHATTACHARYA; BASAK, 2016; BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

Os métodos convencional e assistido por micro-ondas têm diferentes formas de aquecimento, mostrados na Figura 7. No primeiro, as partículas são aquecidas de fora para dentro, e é utilizada uma fonte de calor externo, um banho, por exemplo, que por convecção e condução térmica transfere o calor para o meio de reação, sendo um método lento e ineficiente em comparação ao aquecimento por micro-ondas. Além disso, a rota convencional pode desenvolver um gradiente de temperatura levando a um superaquecimento, podendo decompor reagentes ou produtos, ou levar a não uniformidade das propriedades do produto final (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010).

Já no método por micro-ondas, as partículas são aquecidas do núcleo para fora, resultando em temperaturas mais altas no núcleo e mais baixas na superfície, sendo mais eficiente e uniforme. Outra diferença a se destacar é que, no método convencional, o recipiente é o primeiro a ser aquecido, já na outra técnica o recipiente é feito de materiais transparentes à radiação, a qual atravessa sem sofrer alterações (BHATTACHARYA; BASAK, 2016; GERBEC et al., 2005; MIRZAEI; NERI, 2016; WANG; ZHU, 2007).

Figura 7. Aquecimento por micro-ondas e pelo método convencional.



Fonte: Autor

No trabalho de Zheng *et al.*, foi proposta uma rota sintética hidrotermal assistida por micro-ondas para a síntese de magnetita, utilizando um precursor de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e amônia a fim de basificar o meio até pH 11. A partir dessa técnica, foi possível sintetizar magnetita com aproximadamente 80 nm. Em seguida, foi recoberta por prata, levando cerca de 10 min para a síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ , um método simples, rápido e com um bom custo-benefício (ZHENG *et al.*, 2010).

Outra rota, desenvolvida por Hernández-Hernández *et al.*, propõe a utilização do método solvotermal assistido por micro-ondas, a qual utiliza etilenoglicol como solvente, acetato de amônia como dispersante e citrato de sódio como surfactante. Com experimentos variando tempo, temperatura e concentração de dispersante, foi possível obter nanopartículas com tamanhos de 10 a 30 nm em uma condição ótima controlando morfologia, tamanho e composição (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2018).

Diversos solventes nessas condições críticas aceleram a cinética da reação do sistema. Além disso, devido ao uso de altas temperaturas, a solubilidade dos reagentes iônicos aumenta e diminui a viscosidade melhorando a mobilidade dos íons. A mobilidade é um fator de grande influência no sistema. Se o mesmo estiver muito concentrado a mobilidade será baixa, e diminuirão os choques efetivos para que ocorra a formação das nanopartículas, afetando também na morfologia do produto final (BHATTACHARYA; BASAK, 2016).

### 2.2.6 Comparação dos métodos

Alguns dos principais métodos de síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou outros óxidos de ferro são apresentados na Tabela 1 e Tabela 2.

Tabela 1. Métodos de síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Método	Precursor	Reagentes	Produto	Tempo/ Temperatura	Tamanho	Ref.
Decomposição Termal	Fe(acac) <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O, C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> N C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2 h/210 °C	5,2 nm	(WANG <i>et al.</i> , 2005)
Microemulsão	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O e FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O, AOT, C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>13</sub> NO	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	7,3 nm	(DRESCO <i>et al.</i> , 1999)
Sol-Gel	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O, THF	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2 sem/25 °C	5-30 nm	(WALKER; TANNENBAUM, 2006)
Co-precipitação	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O ou NiCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	NH <sub>4</sub> OH	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> ou Ni <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub>	-25°C	1-10 µm	(LELIS <i>et al.</i> , 2003)
Sol-Gel	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O e C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	45 min/150 °C	5-10 nm	(CUI; LIU; REN, 2013)
Decomposição Termal	Fe(acac) <sub>3</sub>	TREG e C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1 h/278 °C	8 nm	(WAN <i>et al.</i> , 2007)
Microemulsão	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O e Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	NaDBS, C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	12 h/25 °C	2-10 nm	(LEE <i>et al.</i> , 2005)

Fonte: Autor

Tabela 2. Métodos de síntese de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hidrotérmico e solvotérmico.

Método	Precursor	Reagentes	Produto	Tempo/ Temperatura	Tamanho	Ref.
Co-precipitação + Hidrotérmica	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O e FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O, HCl, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> OH	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	24 h /250 °C	39 nm	(DAOU <i>et al.</i> , 2006)
Hidrotérmica + micro-ondas	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O, NH <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1-10 min /100 °C	80 nm	(ZHENG <i>et al.</i> , 2010)
Solvotérmica+ micro-ondas	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> , EG	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5-10 min/ 255- 275 °C	10-31 nm	(HERNÁNDEZ- HERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2018)
Solvotérmica+ micro-ondas	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	EG, CH <sub>3</sub> COONa e P123	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	15-60 min/ 160 °C	7-15 nm	(AI <i>et al.</i> , 2010)
Solvotérmica+ micro-ondas	Fe(ac) <sub>2</sub> , Fe(acac) <sub>2</sub> ou Fe(acac) <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	30 s-20 min /200 °C	30-50 nm	(BILECKA; DJERDJ; NIEDERBERGER, 2009)
Solvotérmica + micro-ondas	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	EG, CH <sub>3</sub> COONa, PEG-20000	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5 min/200 °C	100 nm	(NI <i>et al.</i> , 2009)
Solvotérmica + micro-ondas	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	PEG-20000, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	10 min/ 100 °C	20 nm	(WANG; ZHU; RUAN, 2007)

Fonte: Autor

De forma geral, percebe-se que todas as vias apresentadas têm suas vantagens e dependência das condições e parâmetros envolvidos na reação de síntese de nanomateriais. Em sua maioria, as rotas mencionadas necessitam de tempo longo de síntese e/ou alta temperatura de reação.

Nesse contexto, destaca-se o método hidrotermal/solvotermal assistido por micro-ondas que permite a síntese numa temperatura maior que a temperatura de ebulição do solvente, aquecimento uniforme e eficiente a partir do núcleo em direção à superfície, fornecendo rendimentos mais altos. Entretanto, esse método também possui algumas desvantagens, como alto custo de reatores, e a produção em larga escala limitada devido ao tamanho de reatores.

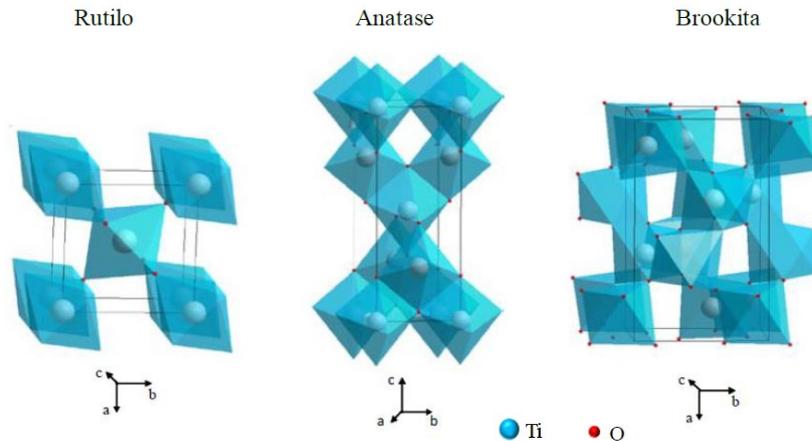
A utilização de altas temperaturas e aquecimento por micro-ondas também proporciona uma reação extremamente rápida, e por apresentar poucas desvantagens, permite com que esse método venha se destacando e se tornando uma alternativa de muito interesse frente aos outros métodos.

### 2.3 DIÓXIDO DE TITÂNIO

Dióxido de titânio,  $\text{TiO}_2$ , vem sendo amplamente estudado por ter um bom desempenho em várias funções como no tratamento de água, em células solares, eletrônica, entre outras. Essas funções se devem ao fato de a titânia possuir um ótimo conjunto de propriedades químicas, físicas, óticas e eletrônicas (FALK et al., 2018).

O  $\text{TiO}_2$  apresenta três fases cristalinas, Figura 8: brookita, anatase e rutilo. As duas últimas se apresentam na estrutura tetragonal, enquanto a primeira tem a estrutura romboédrica. A existência dessas fases depende do tamanho do cristal, o qual sofre influência da temperatura e tempo durante a formação, além de impurezas presentes no meio (FALK et al., 2018).

Figura 8. Representação das estruturas cristalinas do  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: (FALK et al., 2018).

A fase anatase é a que exibe maior atividade catalítica, devido à sua elevada área superficial, além de apresentar uma menor taxa de recombinação eletrônica nos pares elétron/buraco (mecanismo envolvido na fotocatalise). Entretanto, por apresentar um *band-gap* de 3.0 eV, absorve radiação menor que 390 nm, ou seja, em sua maior parte absorve luz UV e pouco absorve luz visível. Portanto, a titânia pode ser combinada com óxidos de ferro com o objetivo de diminuir o *band-gap* do material, aumentando a capacidade de absorver luz com maior comprimento de onda (FALK et al., 2018; GEBREZGIABHER et al., 2019).

Por isso, recentemente, diversos estudos trazem a combinação da titânia com a magnetita. Já que  $\text{TiO}_2$  apresenta pequenos tamanhos dificultando a recuperação, a magnetita facilita na recuperação do catalisador criando um material magnético, além de diminuir o *band-gap* do material.

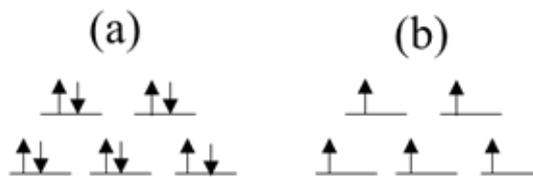
## 2.4 MAGNETISMO

O magnetismo é definido como um fenômeno físico de atração ou repulsão produzido pela aplicação de um campo elétrico e um campo magnético (MAHAN, 2019).

A partir da geração do campo elétrico, é criado um campo magnético perpendicular a ele formando a força eletromagnética que conseqüentemente gera o magnetismo. Entretanto, o magnetismo não é apenas produzido pela corrente, mas também pelo momento magnético do spin de partículas, como os elétrons (HELMENSTINE, 2019; LUCAS, 2015).

As configurações dos elétrons podem ser observadas na Figura 9 em geral tendem a formar pares: um deles é spin *up* e o outro é spin *down*. Os dois não irão ocupar o mesmo estado de energia, visto que o menor nível de energia é mais estável e desejável. Apenas irão ocupar o mesmo estado de energia caso nenhum outro estado estiver livre. E se formarem pares, a direção magnética será oposta e então se cancelarão (NOVAK, 1999).

Figura 9. Configuração dos elétrons (a) emparelhados e (b) desemparelhados.



Fonte: Autor

Alguns átomos têm elétrons desemparelhados onde é possível que um spin produza um campo magnético, sendo que a direção do spin determina a direção do campo. Quando uma maioria significativa de elétrons desemparelhados estão com o spin alinhados na mesma direção é possível produzir um campo magnético forte o suficiente para ser sentido em maiores escalas (NOVAK, 1999).

O magnetismo tem várias causas e comportamentos, Figura 10, sendo assim classificados de formas diferentes as quais serão brevemente discutidas a seguir.

Figura 10. Comportamento magnético com e sem campo externo “H”.

	H = 0	H ↑
Diamagnético	-	↓ ↓ ↓ ↓ ↓ ↓
Paramagnético	↙ ↑ ↑ → ↓	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑
Ferromagnético	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑ ↑ ↑ ↑
Antiferromagnético	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓
Ferrimagnético	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓

Fonte: Autor

### **2.4.1 Diamagnetismo**

Nos materiais diamagnéticos, os elétrons se apresentam como pares com spins opostos, ou seja, não há contribuição dos spins ao campo magnético. Quando um campo externo é aplicado, spins se alinham de uma forma oposta ao campo aplicado. Isso causa uma força repulsiva, que é fraca para ser percebida (THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2014).

### **2.4.2 Paramagnetismo**

Diferentes dos materiais diamagnéticos, os materiais paramagnéticos possuem elétrons desemparelhados, sendo possível o alinhamento dos momentos magnéticos. O alinhamento e o magnetismo estarão na direção do campo magnético. O material se torna magnético apenas durante a aplicação de um campo externo; após sua remoção, o material volta ao estado não magnético (THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2014).

### **2.4.3 Ferromagnetismo**

Assim como o paramagnetismo, materiais ferromagnéticos tem elétrons desemparelhados. No entanto, se diferenciam por apresentar um magnetismo permanente, ou seja, um alinhamento na ausência de um campo magnético externo. Esse fenômeno é apenas observado abaixo da temperatura de Curie; acima dela, a direção dos spins é desordenada, apresentando características de um material paramagnético (THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2011).

### **2.4.4 Antiferromagnetismo**

Materiais que apresentam antiferromagnetismo possuem spins alinhados. Porém, diferentemente dos ferromagnéticos, esse alinhamento espontâneo ocorre de forma oposta em todo o material. Assim, cada momento magnético aponta para uma direção anulando uns aos outros, como resultado não apresenta campo magnético (THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2011).

Analogamente aos materiais ferromagnéticos, os antiferromagnéticos também apresentam uma temperatura característica, nesse caso denominada Temperatura de Neel, a qual geralmente é baixa. Substâncias com essa característica se ordenam e se alinham com um campo externo quando a temperatura está abaixo da Temperatura de Neel apresentando um leve magnetismo. Quando acima desta, apresentam uma desordem e ordem antiparalela (THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2011).

#### **2.4.5 Ferrimagnetismo**

Igualmente como no antiferromagnetismo e ferromagnetismo, os materiais que apresentam o ferrimagnetismo manifestam um magnetismo permanente. Além disso se assemelha com o antiferromagnetismo em relação à direção do momento magnético. No entanto, nesse caso os momentos não se anulam (HELMENSTINE, 2019). Isso ocorre porque o momento magnético apontado para uma direção é mais forte do que a outra direção. Assim, o magnetismo resulta da direção que tem o alinhamento com maior intensidade (HELMENSTINE, 2019; LUCAS, 2015).

Outra semelhança que apresenta com o ferromagnetismo é que ao atingir a Temperatura de Curie há características de um material paramagnético. Por isso, o ferrimagnetismo é definido como uma mistura destes outros dois comportamentos: ferromagnetismo e antiferromagnetismo (HELMENSTINE, 2019; LUCAS, 2015).

### **2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Resíduos industriais geralmente contêm uma grande mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, e em muitos casos o tratamento tradicional envolvendo micro-organismos (biodegradação) ou processos químicos (floculação e cloração) seguidos de filtração e separações não são suficientes para remover algumas substâncias como fenóis, corantes, pesticidas, fármacos, entre outros (SIRÉS et al., 2014).

Uma alternativa que vem sendo estudada e aplicada são os processos oxidativos avançados (AOPs), que permite a remoção eficiente de poluentes orgânicos de águas residuais com grande estabilidade química. Esses processos operam em temperatura e pressão próximas

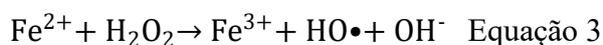
ao do ambiente e geram radicais com um forte poder oxidante promovendo a decomposição completa de poluentes orgânicos em produtos não tóxicos sendo possível prosseguir com o tratamento comum após a aplicação de um AOP (SIRÉS et al., 2014).

Existem vários processos chamados de AOPs e cada uma utiliza um sistema diferente. Um dos sistemas que envolvem um forte agente oxidante (radicais OH) é o fenton. Visando a otimização do processo é possível utilizar uma fonte de irradiação sendo assim chamado de fotofenton (BOKARE; CHOI, 2014; SIRÉS et al., 2014).

O processo oxidativo avançado que será abordado nesse trabalho é o fotofenton, no qual é utilizado um catalisador com ferro e uma fonte de luz visível com forma de irradiação para potencializar o processo de oxidação.

### 2.5.1 Processo fenton

Um processo fenton clássico envolve a ativação do peróxido de hidrogênio a partir de íons  $\text{Fe}^{2+}$  gerando radicais hidroxilas OH seguindo reações, apresentada pelas equações (3) e (4):



O radical hidropoxila ( $\text{HO}_2$ ) também é formado, mas apresenta um poder oxidante menor do que o OH. Na presença de um composto orgânico (R-H), o radical hidroxila abstrai um átomo de hidrogênio do mesmo e gera um radical orgânico  $\text{R}^*$ , que conseqüentemente sofre uma serie de oxidações formando outros produtos. Na ausência de qualquer radical OH e R, o excesso de ferro e peróxido de hidrogênio irá converter todos os compostos orgânicos em  $\text{CO}_2$  e água (BOKARE; CHOI, 2014).

O radical OH tem uma grande reatividade, podendo resultar em vários outros processos competitivos, que afetam negativamente o processo de oxidação de orgânicos. Íons de ferro podem reagir com íons hidroxilas e formar um precipitado de ferro insolúvel em pH neutro ou próximo de neutro. Isso prejudica a eficiência do processo e requer uma adição contínua de íons de ferro. Além disso, em um sistema extremamente ácido, haverá um excesso de  $\text{H}^+$ , os quais podem formar água juntamente com os radicais hidroxilas. Portanto o pH de um processo fenton deve estar entre 2,8-3,2 (BOKARE; CHOI, 2014; SIRÉS et al., 2014).

### 2.5.2 Processo fotofenton

Visando a otimização do processo fenton, diversas modificações foram feitas para aumentar a eficiência do processo. Em uma delas, é adicionada uma fonte de irradiação ultravioleta ou visível aumentando a produção de OH por foto redução de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  combinada com a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , como descrito nas equações (5) e (6).



O sistema fotofenton ainda pode ser utilizado com a irradiação solar, reduzindo o custo do processo. Além disso, a luz solar emite radiação UV, sendo assim aplicável para a fotólise do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por fim tornando-se mais vantajoso não apenas do ponto de vista econômico, mas também para o meio ambiente (BOKARE; CHOI, 2014; SIRÉS et al., 2014).

### 2.5.3 Vantagens e desvantagens do processo

Os principais atrativos para o processo fenton são: (a) sistema com pressão e temperatura ambiente, evitando instalações com reatores; (b) sistema simples, sendo facilmente aplicado em processos já existentes de tratamento de água; (c) tempo de degradação é curto, uma vez que as reações entre ferro e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ativação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e geração dos radicais OH são rápidas; (d) reagentes e sistema tornam o procedimento viável e econômico; (e) alta eficiência na degradação e produção final de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Devido a todos os motivos listados, a oxidação por fenton vem sendo amplamente utilizada em tratamento de efluentes de diversas indústrias como as de óleos, têxteis, papel e celulose, combustíveis e tratamento de efluentes (BOKARE; CHOI, 2014).

No fenton clássico, são utilizados sais solúveis de ferro promovendo uma maior transferência de massa e aumentando a eficiência do processo. Entretanto, em  $\text{pH} \geq 4$  íons de  $\text{Fe}^{3+}$  precipitam e formam um lodo de hidróxido férrico. Por esse motivo, é essencial uma condição ácida no sistema, o que acarreta gastos para acidificar o meio antes do tratamento e neutralizá-lo ao final do tratamento (BOKARE; CHOI, 2014; SIRÉS et al., 2014).

Bokare *et al.* apresentaram as faixas ótimas de pH para cada espécie de ferro, próximo ao pH 3. Nessa condição, as espécies de  $\text{Fe}^{2+}$  (fenton clássico),  $\text{Fe}^{3+}$  (tipo fenton) e  $[\text{Fe}^{3+}(\text{OH})]^{2+}$

(fotofenton) coexistem. A condição restrita de pH é compensada pelo aumento da eficiência do processo (BOKARE; CHOI, 2014).

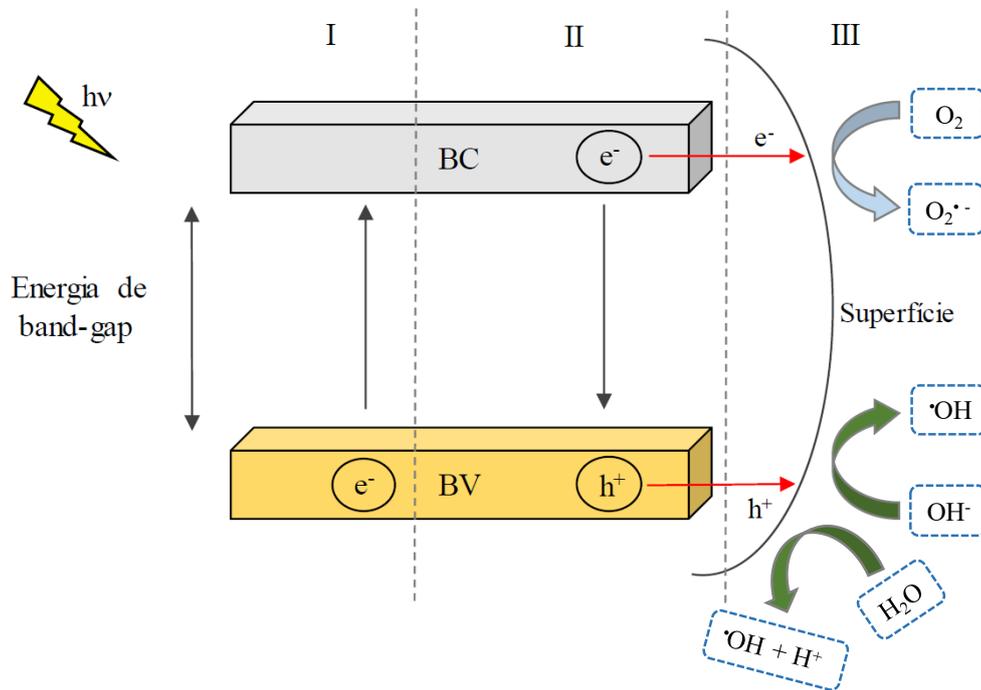
Uma alternativa ao fenton clássico contendo sais de ferro solúveis é a aplicação do fenton heterogêneo, contendo catalisador sólido. Apesar de ser vantajoso por um lado, por outro lado a reação entre o ferro e peróxido de hidrogênio será mais lenta e é essencial que haja uma fonte de irradiação para acelerar a geração de  $\text{Fe}^{2+}$  (BOKARE; CHOI, 2014).

#### 2.5.4 Processo fotocatalítico

Similar ao processo fotofenton, a fotocatalise também promove reações de oxirredução envolvendo, principalmente, radicais hidroxilas. No processo ocorre uma irradiação, energia a qual será absorvida por algum semicondutor inorgânico. Caso a energia absorvida seja maior ou igual ao valor de band gap do material haverá uma transição eletrônica da banda de valência, que está preenchida, para a banda de condução, que está vazia, criando um par: um elétron livre carregado negativamente e um buraco carregado positivamente (FALK et al., 2018; RAMESH et al., 2016).

As primeiras reações e processos ocorridos na fotocatalise são ilustrados na Figura 11, o elétron/buraco migrará até a superfície gerando sítios redutores e oxidantes; o buraco irá reagir com a água gerando radicais hidroxilas, e o elétron reagirá com o oxigênio gerando o ânion superóxido  $\text{O}^{-2}$ , responsável por degradar compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  (FALK et al., 2018).

Figura 11. Esquema do mecanismo em processo fotocatalítico.

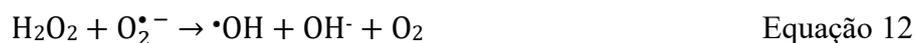


Fonte: (FALK *et al.*, 2018), adaptada pelo Autor.

Após a geração do radical superóxido, esse irá reagir o \$H^+\$ gerando o radical hidroperóxido (\$HO\_2\$), em seguida formará o peróxido de hidrogênio, conforme reações abaixo: (FALK *et al.*, 2018; RAMESH *et al.*, 2016).



E por fim a geração de radicais hidroxilas, a partir da quebra do peróxido de hidrogênio:



Um fotocatalisador muito utilizado nesse processo é a titânia por apresentar uma boa atividade catalítica, área superficial elevada, estabilidade química e fácil produção. Apesar das vantagens, \$TiO\_2\$ apresenta um band gap de aproximadamente 3.0 e.V., ou seja, absorve uma

quantidade reduzida de fótons na região do visível, sendo necessária uma irradiação de luz UV. Diversos estudos vêm mostrando que uma alternativa é combinar  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com dióxido de titânio, aumentando a absorção na região do visível, possibilitando o uso de luz solar e luz visível, facilitando a sua aplicabilidade industrial (RAMESH et al., 2016; SIRÉS et al., 2014).

Xuan *et al.* sintetizaram nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  por copolimerização em emulsão. Foi observada a ação fotocatalítica na degradação do corante Rodamina B sob a irradiação de uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão 250 W, alcançando uma degradação satisfatória em 80 min (XUAN et al., 2009a).

No presente trabalho será desenvolvido uma rota sintética rápida e eficiente para a síntese de nanopartículas magnéticas fotoativas, avaliando o seu uso em fotofenton com  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e fotocátalise com  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$  sob a irradiação de luz visível. Além disso, o sistema é heterogêneo por conter o catalisador na forma sólida, isso facilita a remoção por ser sólido não haverá formação de lama, e por ser magnético será recuperada ao final do processo por meio de um campo magnético externo. Assim, evitam-se altos índices de íons de ferro no efluente, e respeitando a resolução CONAMA 430/2011 em que a eliminação de ferro no meio ambiente não deve ultrapassar  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  (CONAMA, 2011; MOURA, 2017).



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi elaborado e realizado no Laboratório de Processamento Cerâmico (ProCer) pertencente ao Departamento de Engenharia Química e de Alimentos (EQA) na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), e contou com a coparticipação de diversos outros laboratórios para a realização das técnicas de caracterização vinculados ao LINDEN (Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas).

Nesta seção, serão apresentadas as metodologias de síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  e sua aplicação em processo catalítico.

#### 3.1 REAGENTES

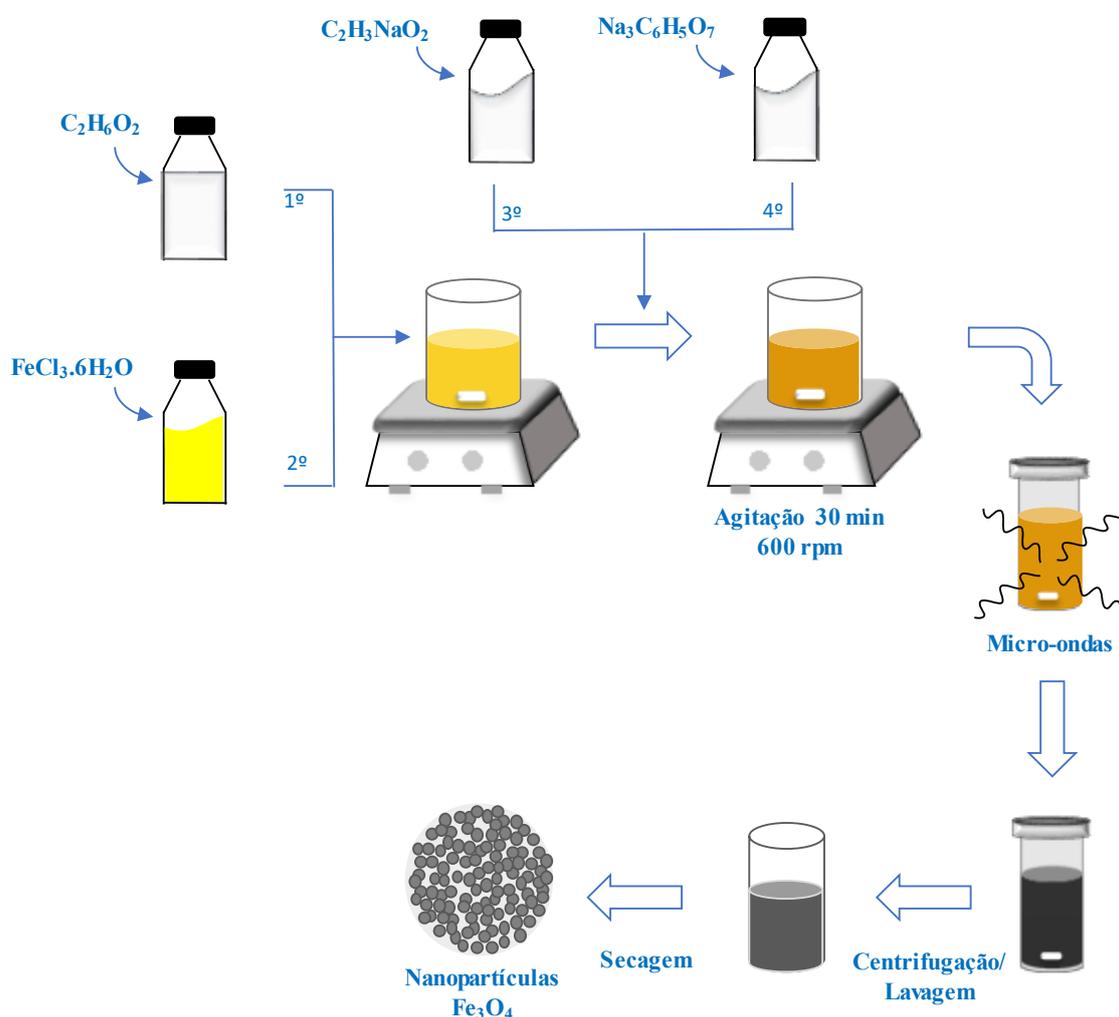
Os reagentes listados a seguir foram utilizados para a síntese das nanopartículas:

- Monoetilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  99% Neon)
- Cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 100% Neon)
- Citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 99% Neon)
- Acetato de sódio ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ , 99% Neon)
- Álcool etílico ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,8% Neon)
- Isopropóxido de titânio (IV),  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$  (97%, Sigma-Aldrich)

#### 3.2 OBTENÇÃO NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$

A rota sintética foi adaptada a partir das técnicas apresentadas por Hernández-Hernández *et al.* e Zhihui *et al.* (AI *et al.*, 2010; HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ *et al.*, 2018). No método utilizado, foi empregado o uso do micro-ondas com o objetivo de reduzir o tempo de reação. Na Figura 12 é representado esquematicamente o processo de síntese das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Figura 12. Ilustração do procedimento para a obtenção de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Autor

Inicialmente, foi dissolvido 4 mmol de cloreto de ferro III ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) em 50 mL de monoetilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ). Em seguida, foram adicionados 40 mmol de acetato de sódio ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ) e 2 mmol de citrato de sódio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ). Então, deixou-se agitar a 600 rpm por 30 min ou até completa dissolução, apresentando uma solução de cor marrom.

Com o fim do tempo de agitação, uma alíquota de aproximadamente 17 mL foi adicionada ao tubo de reação próprio para micro-ondas (Microwave Synthesis Reactor MonoWave 300, Anton Paar). No equipamento, foram ajustados os parâmetros; alguns se mantiveram fixos em todos os experimentos, como a rampa de aquecimento que foi fixada em

5 min, e a temperatura de resfriamento foi de 55 °C; pressão e potência são controladas pelo próprio equipamento. Os demais parâmetros são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Sínteses realizadas com sua respectiva temperatura e tempo de reação.

<b>Experimento</b>	<b>Temp. (°C)</b>	<b>Tempo (min)</b>
<b>1</b>	180	10
<b>2</b>	200	10
<b>3</b>	220	10
<b>4</b>	240	10
<b>5</b>	240	5

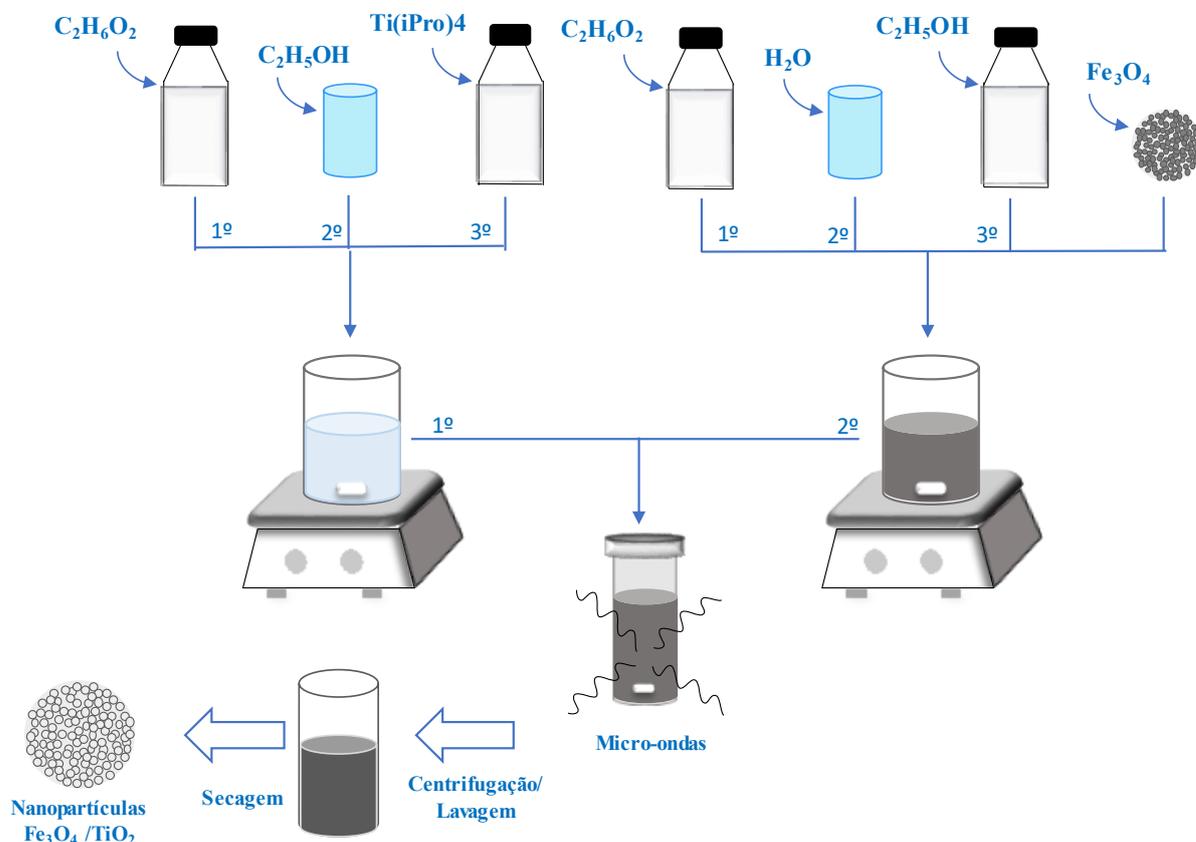
Fonte: Autor

Após o término do tempo de reação, o tubo foi retirado do reator apresentando uma solução de cor preta. Por fim, a solução preta foi lavada com álcool etílico por três vezes, separada por campo magnético externo, e finalmente, foi posta para secar em uma estufa a 100 °C durante 1 h. Depois de seca, a amostra foi pesada e macerada em um almofariz. A partir do peso das nanopartículas secas e com a relação molar 1:1 de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , foi obtido o rendimento da reação.

### 3.3 OBTENÇÃO NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Para a síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , foram utilizadas nanopartículas magnéticas previamente preparadas descritas pelo método anteriormente mencionado. Abaixo, a Figura 13 apresenta as etapas para a obtenção das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .

Figura 13. Ilustração do procedimento para a obtenção de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ .



Fonte: Autor

Inicialmente, foram preparadas duas soluções: a solução A com monoetilenoglicol, álcool etílico e  $\text{H}_2\text{O}$  numa proporção 3:1:1 com nanopartículas magnéticas dispersas no meio com o auxílio de um ultrassom de ponteira. A segunda solução B foi composta por monoetilenoglicol, álcool etílico e  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ . Em seguida, o conteúdo da solução B foi adicionado aos poucos à solução A. Na solução final, a relação molar Fe/Ti foi variada entre 75/25, 50/50, 25/75.

- 75/25 → Solução “A”: 3 mL de EG, 1 mL de álcool etílico, 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  e 0,1 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  
Solução “B”: 2 mL de EG, 2 mL de álcool etílico e 0,22 mL de  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ .
- 50/50 → Solução “A”: 3 mL de EG, 1 mL de álcool etílico, 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  e 0,1 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  
Solução “B”: 2 mL de EG, 2 mL de álcool etílico e 0,40 mL de  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ .
- 25/75 → Solução “A”: 3 mL de EG, 1 mL de álcool etílico, 1 mL  $\text{H}_2\text{O}$  e 0,1 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .  
Solução “B”: 2 mL de EG, 2 mL de álcool etílico e 1,20 mL de  $\text{Ti}(\text{iPrO})_4$ .

Por fim, a solução final foi levada ao reator de micro-ondas para a formação das nanopartículas a uma temperatura de 180 °C por 10 min. Com o fim da reação, a solução com uma coloração acinzentada foi lavada com álcool etílico por 3 vezes com separação magnética e então colocada na estufa para secagem a 100 °C durante 1 h. Depois de seco, o pó resultante foi pesado e macerado em um almofariz.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO

Na presente seção, serão discutidas as técnicas utilizadas para a caracterização das nanopartículas sintetizadas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>.

#### 3.4.1 Espalhamento dinâmico de luz

A medição da distribuição do tamanho de partícula das nanopartículas sintetizadas foi realizada em equipamento de espalhamento dinâmico de luz (DLS) em um intervalo de 0,3 nm a 10 µm (Zetasizer Nano ZS, Malvern). Para tal, as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram dispersas com o auxílio de um ultrassom de ponteira em álcool etílico.

#### 3.4.2 Espectroscopia de UV/VIS-IV

A espectroscopia de ultravioleta-vísivel (Uv-Vis SpectraMax Plus 384) foi utilizada para estimar o valor de *band gap* nos materiais sintetizados anteriormente, os quais foram dispersos em água com o auxílio de um ultrassom de ponteira. Para determinar os valores, foi utilizada a representação TAUC que apresenta os eixos  $(\alpha \cdot hv)^{0,5}$  (eV)<sup>0,5</sup> X  $hv$  (eV), onde  $hv$  é a energia de fótons e  $\alpha$  é o coeficiente de absorção em u.a. Por fim, a partir da extrapolação da tangente ao eixo x foi determinado o valor estimado de *band gap*.

#### 3.4.3 Magnetômetro de Amostra Vibrante

A análise de magnetômetro de amostra vibrante (VSM) foi realizada para verificar o momento magnético das amostras. Para isso, uma massa de aproximadamente 0,02 g foi

colocada no porta amostras e realizada a medição da curva de histerese. Todas as análises foram realizadas em temperatura ambiente.

#### **3.4.4 Análises térmicas**

A fim de analisar fenômenos de perda ou ganho de massa, devido a reações físicas ou químicas do material em função da variação da temperatura, foi realizado uma análise termogravimétrica (Netzsch STA 449-F3 Jupiter). Nas análises, foi utilizado uma amostra de pó e aplicada uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera inerte ( $\text{N}_2$ ), em um intervalo de temperatura entre 20 e  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### **3.4.5 Difração de raios X**

A análise das fases cristalinas das nanopartículas obtidas foram realizadas pela difração de raios X (DRX, MiniFlex600 Rigaku) com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , potência de 40 kV e 15 mA. Os difratogramas e tamanho do cristalito foram analisados com o auxílio de um programa computacional (X'Pert High Score Plus 2.2-Panalytical), com o banco de dados JCPDS-ICDD PDF-2 2004 (ICDD, 2004) e a base de dados ICSD (ICSD, 2012).

#### **3.4.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier**

Como complemento à análise de DRX, foi utilizada a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, IR Prestige 21 Shimadzu) com a finalidade de identificar ligações presentes na amostra, principalmente o estiramento Fe-O para a caracterização da magnetita

#### **3.4.7 Avaliação da microestrutura das nanopartículas**

Visando o estudo da morfologia e do tamanho das nanopartículas sintetizadas foi empregada a microscopia eletrônica de transmissão (MET, JEM 1011, 100 kV). Para tanto, as nanopartículas foram moídas em um almofariz de porcelana e posteriormente dispersas em álcool isopropílico sendo aplicando 1 min de ultrassom de ponteira e, em seguida, uma gota da

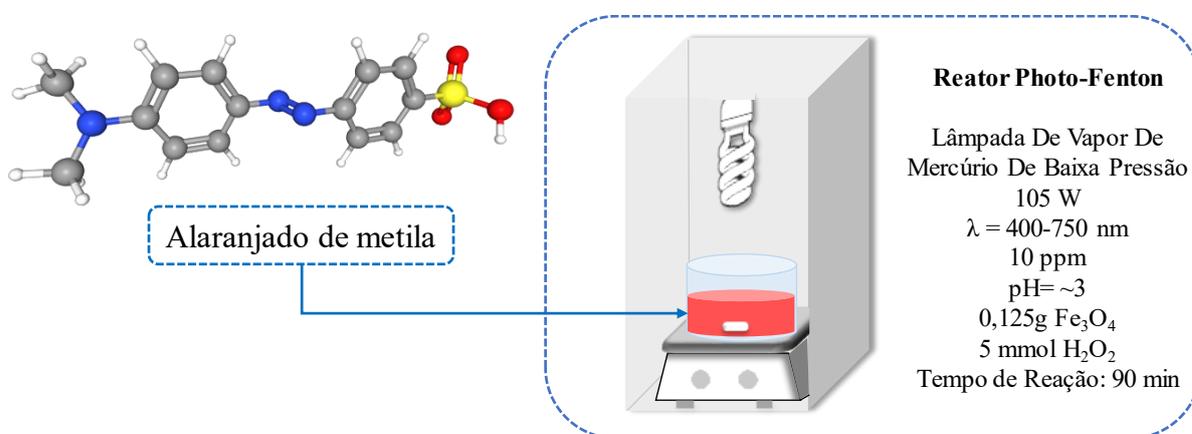
suspensão de foi vertida sobre um grid de cobre revestido de carbono. Por fim, as imagens foram analisadas junto ao programa ImageJ.

### 3.5 ENSAIOS CATALÍTICOS

O procedimento experimental para a atividade catalítica fotofenton foi adaptado da metodologia descrita por Zhong *et al* 2017 (ZHONG et al., 2017).

Inicialmente, foi montado um sistema constituído de uma caixa, conforme a Figura 14. Como fonte de radiação foi utilizado uma lâmpada de vapor de mercúrio de baixa pressão visível (105W  $\lambda=400-750$  nm), agitador magnético e pirex de vidro redondo. Por conseguinte, foram realizados testes da degradação catalítica de uma solução aquosa de 250 mL do corante alaranjado de metila de 10 ppm. O valor do pH foi ajustado em 3, foi adicionado 0,125 g de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0,5 \text{ gL}^{-1}$ ) permanecendo em agitação por 30 min no escuro, para obtenção da curva de adsorção com leituras em 0, 1, 5, 10, 20 e 30 minutos.

Figura 14. Ilustração do processo fotofenton-fotocatalítico.



Fonte: Autor

Em seguida, foram adicionados 5 mmol de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e ligada a lâmpada. A cada intervalo de tempo correspondente a 0, 1, 5, 10, 20, 30, 60 e 90 minutos, foi retirada uma alíquota, centrifugada, coletado sobrenadante e realizada a leitura da degradação do corante ( $\lambda_{\text{max}} = 505$  nm) no espectrofotômetro UV-vis (SpectraMax Plus 384). Ao final do procedimento, o catalisador foi recuperado por um campo magnético externo constituído por um imã de neodímio por um tempo de 10 minutos.

Além do procedimento com as nanopartículas, também foram realizados os experimentos: (a) sem as nanopartículas e (b) sem nanopartículas e sem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

O sistema utilizado para aplicação da catálise nas nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> foi o mesmo descrito anteriormente. A fotocatalise ainda foi aplicada em nanopartículas de TiO<sub>2</sub> previamente sintetizado conforme Falk *et al.* (2018), a fim de comparação do desempenho.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão reportados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Inicialmente, será abordado o estudo referente à síntese de nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Posteriormente, serão detalhados o mecanismo, caracterizações químicas e físicas e o desempenho fotocatalítico e fotofenton das nanopartículas sintetizadas. Na sequência, com o objetivo de comparar a performance fotocatalítica, serão discutidos os estudos referentes à síntese das nanopartículas magnéticas decoradas com titânia, e discutidas as caracterizações químicas e físicas, bem como seus resultados fotocatalíticos.

### 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$

Os primeiros experimentos realizados tiveram como objetivo avaliar diferentes temperaturas, mantendo o tempo de reação fixo em 10 min. A primeira temperatura escolhida foi de 180 °C (HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ et al., 2018; KOZAKOVA et al., 2015), na qual foi notado que houve a formação de partículas, que, no entanto, não apresentavam características magnéticas, assim, foi decidido aumentar a temperatura de síntese para 200 °C, 220 °C e 240 °C.

A 200 °C, observou-se a formação de um pó preto e magnético, características físicas da magnetita. A 220 °C e 240 °C, houve a mesma formação. Entretanto, foi possível notar que com o aumento da temperatura o produto se tornava mais preto, ou seja, possivelmente a pureza da magnetita sintetizada tenha sido maior, fato que foi confirmado na análise de TG apresentada na Figura 15.

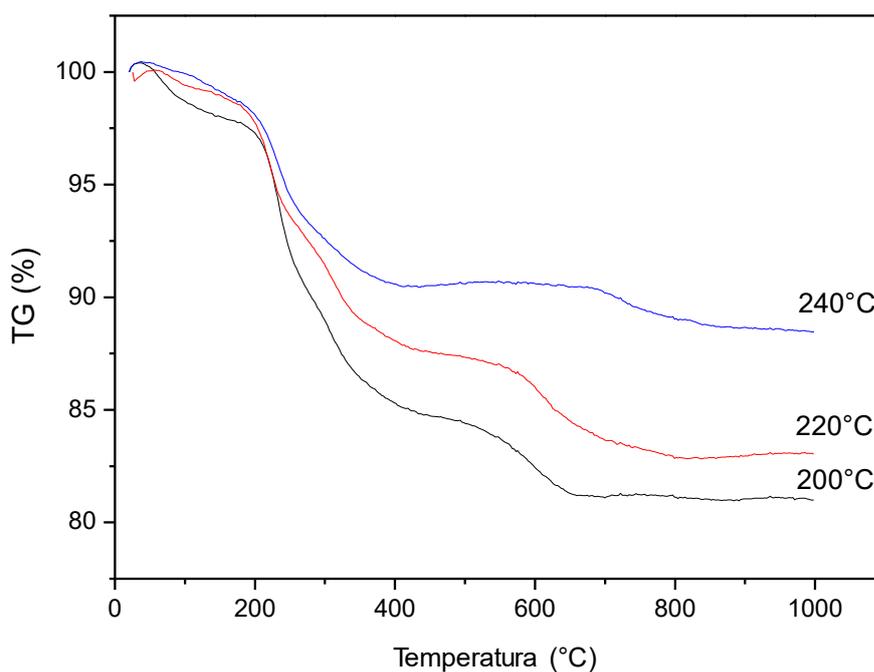
Na segunda abordagem de experimentos, foi decidido fixar a temperatura em 240 °C, devido a pureza, e diminuir o tempo de reação para 5 min visando a otimização do gasto energético do sistema. No entanto, o produto formado apresentou pouca magnetização comparado àquele produzido com 10 min.

Sendo assim, deu-se continuidade às caracterizações químicas/físicas e ensaios de fotofenton apenas com os materiais sintetizados realizadas em um tempo de 10 min e em temperaturas de 200, 220 e 240 °C.

Durante as sínteses, foi observado que o rendimento das reações ultrapassava o 100%, Portanto, houve a necessidade de realizar uma análise termogravimétrica para quantificar possíveis resíduos orgânicos originados do processo de síntese das nanopartículas.

A fim de evitar a oxidação da magnetita, a análise de TG foi realizada em atmosfera inerte. A primeira perda de massa ocorreu em torno de 85 °C, referente à água e álcool etílico residuais, observada na Figura 15. A técnica também evidencia a perda de massa referente a monoetilenoglicol em 220 °C (LANDOLL; HOLTZAPPLE, 2011), além de perdas entre 300 °C e 400 °C, referentes aos grupos acetato e citrato (ALI et al., 2011; MARCILLA et al., 2018). A perda de massa de orgânicos residuais fica em torno de 18%, 15% e 10% para as temperaturas 200, 220 e 240 °C, respectivamente, o que confere com o maior rendimento de reação.

Figura 15. Curvas de TG para as nanopartículas magnéticas em diferentes temperaturas.

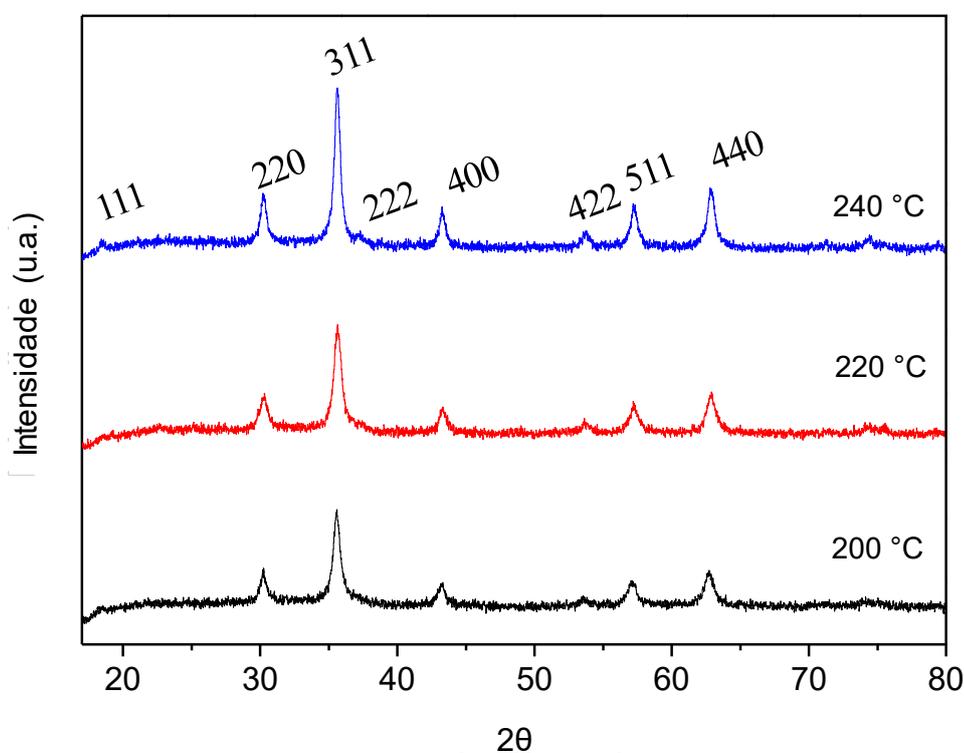


Fonte: Autor

As fases cristalinas das nanopartículas magnéticas sintetizadas nas temperaturas de 200, 220, e 240 °C foram detectadas por difração de raios X (DRX). O difratograma, Figura 16., pode ser atribuído ao sistema cristalino cúbico de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS 00-001-1111), sendo possível identificar a fase cristalina da magnetita com os picos em 30,22°, 35,56°, 43,25°,

53,71°, 57,09°, e 62,73° referentes às faces (220), (311), (400), (422), (511) e (440) em todas as temperaturas, respectivamente. Além disso, quanto maior a temperatura de tratamento solvotérmico, maior é a intensidade dos picos e menor é o alargamento dos mesmos. Dessa forma, é possível concluir que quanto maior a temperatura de síntese maior será a cristalinidade das nanopartículas. Em contrapartida, o aumento da cristalinidade levou a um aumento no tamanho de cristalito de 8 nm, 11 nm e 15 nm para as temperaturas 200, 220 e 240 °C, respectivamente.

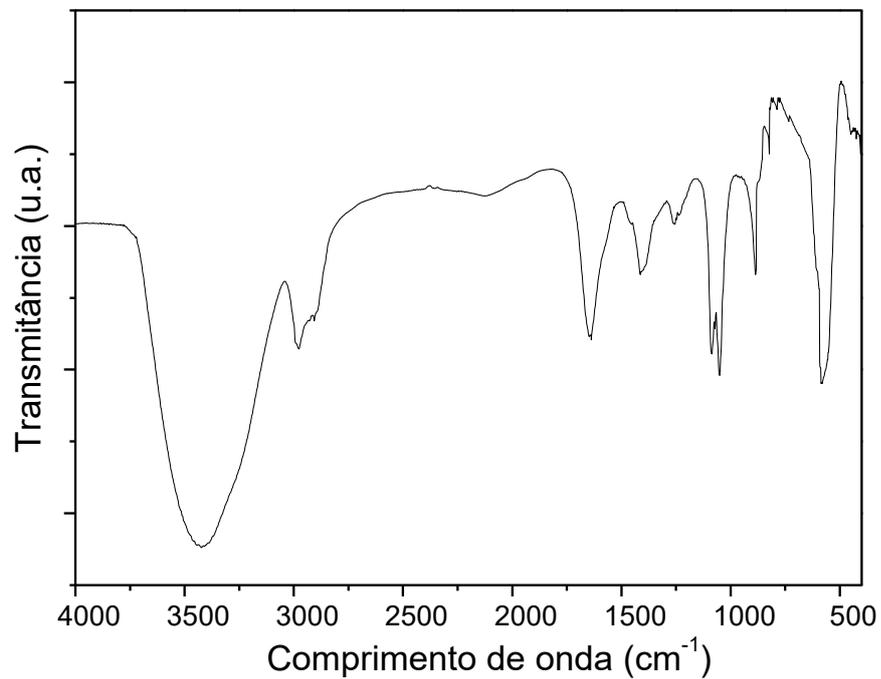
Figura 16. DRX das nanopartículas sintetizadas em várias temperaturas.



Fonte: Autor

Com o objetivo de auxiliar na identificação da magnetita foi realizada análise de FTIR nas nanopartículas sintetizadas a 200 °C. Na Figura 17 observa-se a vibração da magnetita em 570  $\text{cm}^{-1}$  referente a ligação Fe-O em sítios tetraédricos. A partir dessa análise também é possível notar, um residual que pode apontar a presença de monoetilenoglicol, citrato e acetato, demonstradas por vibrações nos intervalos de 1500-1800  $\text{cm}^{-1}$  e 1000-1500  $\text{cm}^{-1}$  representando as ligações duplas, como C=O, e ligações simples, como R-CH<sub>2</sub> e C-O, respectivamente. Também é possível notar vibração O-H em torno de 3400  $\text{cm}^{-1}$ .

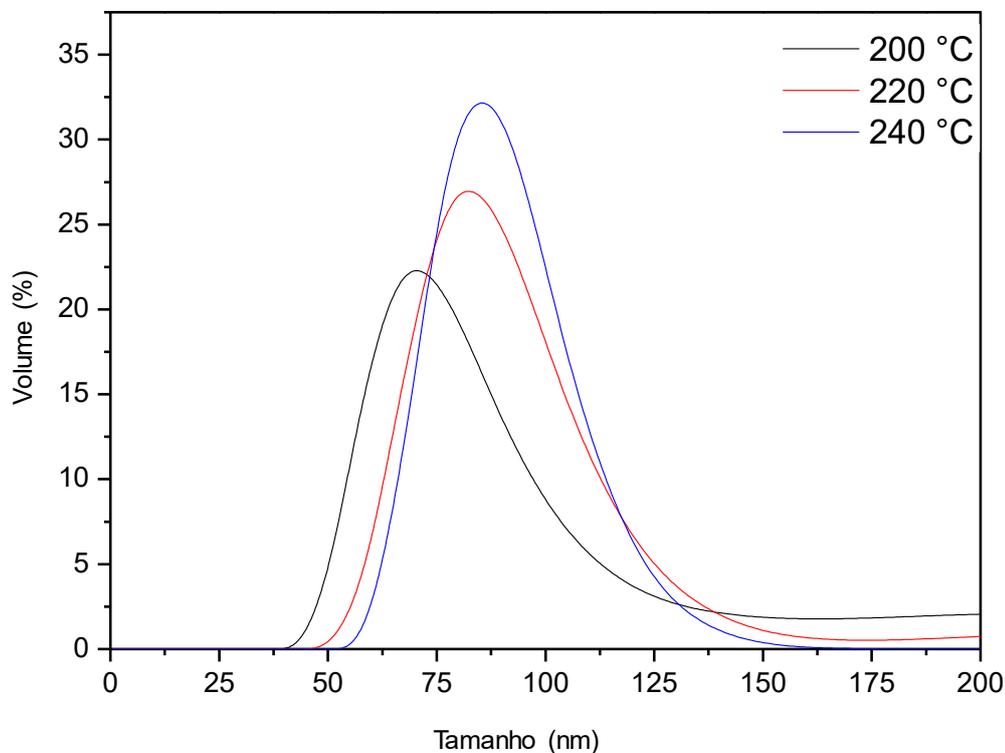
Figura 17. Espectro FTIR das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sintetizadas a 200 °C.



Fonte: Autor

Com o objetivo de avaliar o tamanho dos aglomerados de nanopartículas sintetizadas foi aplicada uma análise de DLS. Observa-se a partir da Figura 18 o tamanho médio das nanopartículas sintetizadas em diferentes temperaturas aumenta conforme o aumento da temperatura, em concordância com DRX. Quanto maior a temperatura do processo, maior será o crescimento do grão, devido ao fato de que quanto menor a energia superficial mais estável é o meio. Assim, quanto maior o grão, menor é a área de contorno do grão e conseqüentemente menor será a energia.

Figura 18. Curvas da distribuição de tamanho dos aglomerados de nanopartículas em várias temperaturas.

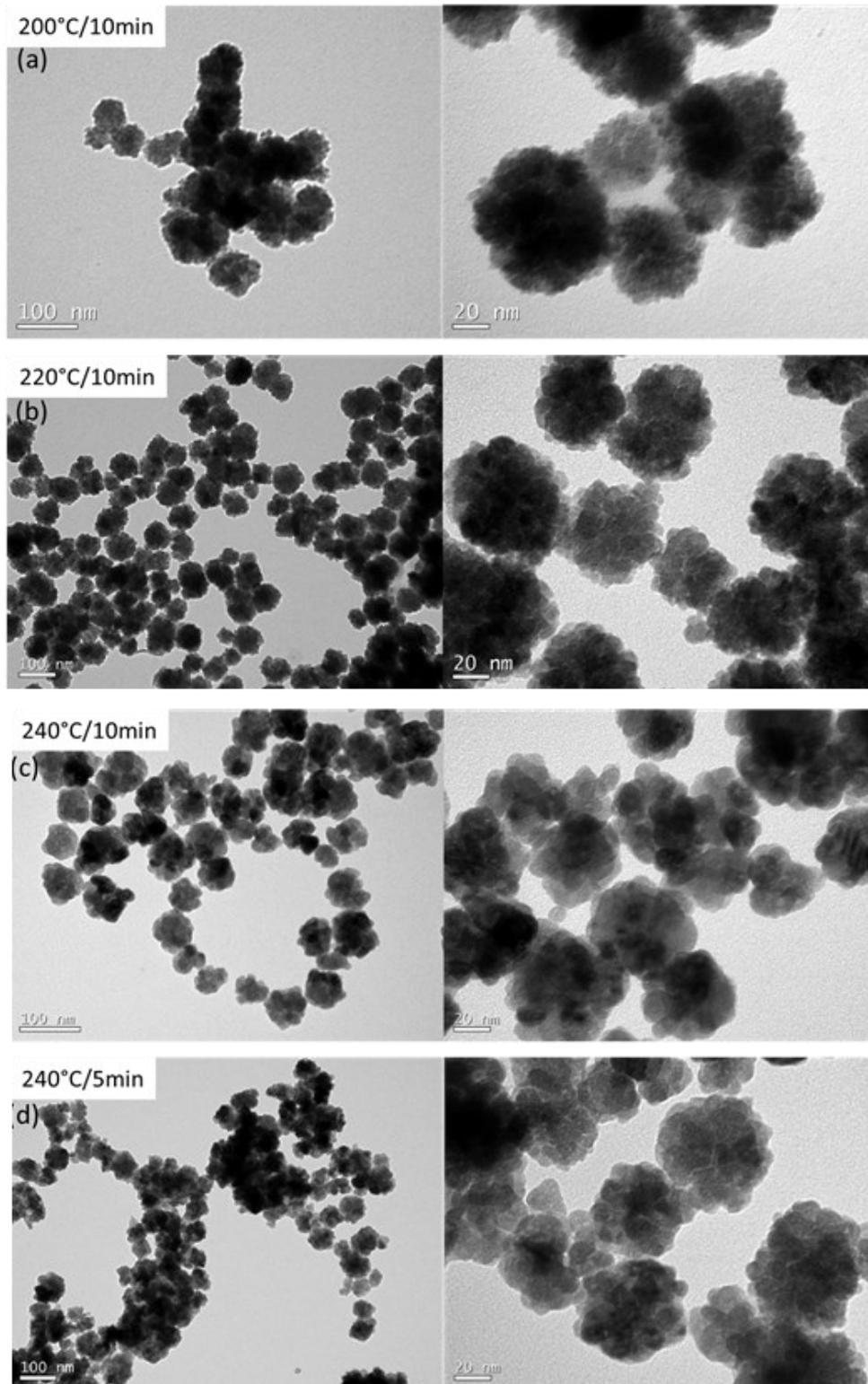


Fonte: Autor

Entretanto, a análise de distribuição de tamanho de partículas deve ser avaliada com restrições, uma vez que a leitura do equipamento não difere aglomerados de partículas primárias. Com o objetivo de contribuir para a avaliação do tamanho e da morfologia das nanopartículas foram obtidas imagens de microscopia de transmissão eletrônica (MET).

As imagens obtidas por meio do MET são apresentadas abaixo na Figura 19. É possível observar que nas sínteses de 10 min em temperaturas de (a) 200 °C, (b) 220 °C e (c) 240 °C, e na síntese de (d) 5 min na temperatura de 240 °C. Aglomerados de aproximadamente 50 nm, com partículas primárias com aproximadamente ~10 nm, 14 nm, 20 nm e 18 nm para as sínteses (a), (b), (c) e (d). Esses resultados estão em concordância com os resultados apresentado anteriormente nas análises de DRX e distribuição de tamanho de partículas.

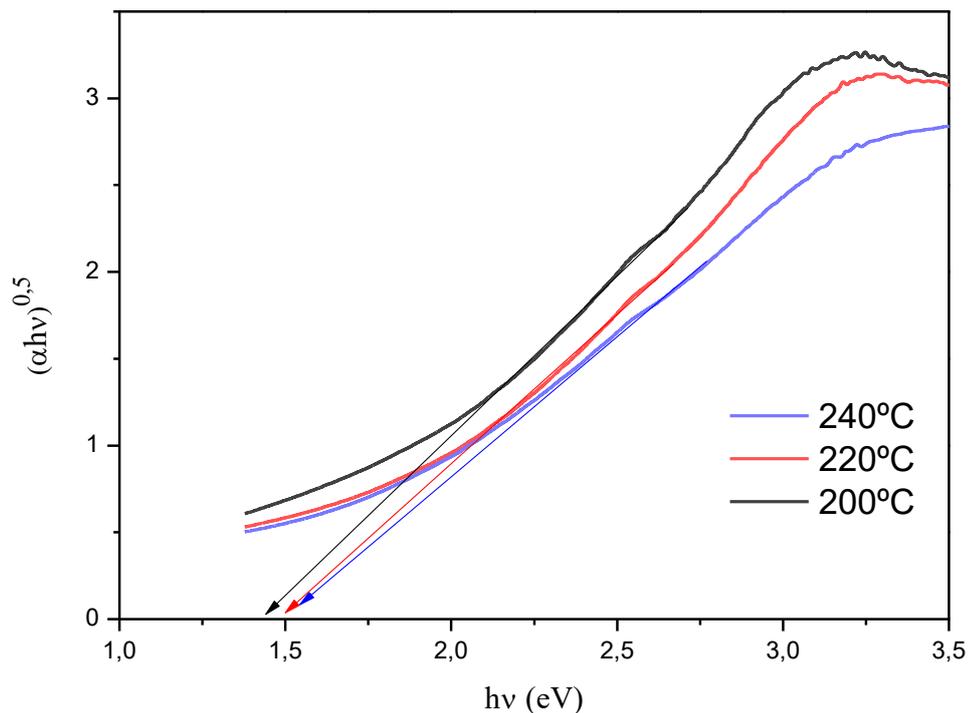
Figura 19. Imagens de MET das sínteses de 10 min em várias temperaturas, (a) 200 °C (b) 220 °C (c) 240 °C e para a síntese de 5 min à 240 °C (d).



Fonte: Autor

Os valores de *band-gap* estão representados na Figura 20, os valores resultantes para todas as temperaturas foram avaliados em torno de 1,40 e 1,45 e.V., valores similares e maiores já foram reportados por outros autores (FONIN et al., 2005; GOBARA et al., 2017; MUZAMMIL et al., 2018; RUALES-LONFAT et al., 2015).

Figura 20. Representação de TAUC para as nanopartículas em diferentes temperaturas. As setas indicam o valor do band gap calculado por extrapolação da região linear.

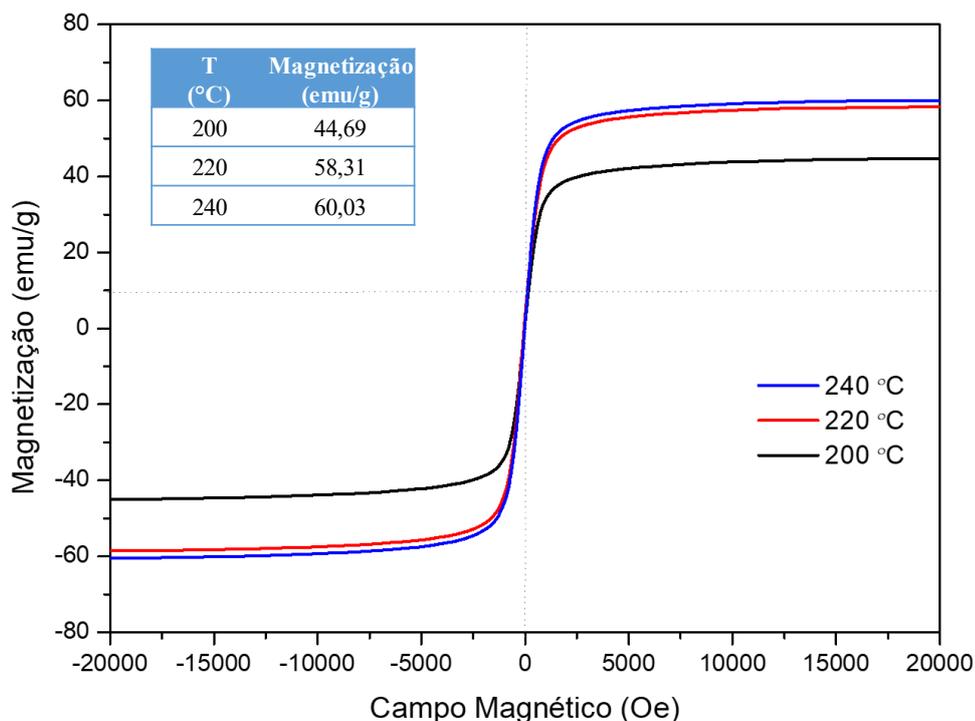


Fonte: Autor

Uma das características visadas nesse trabalho, além do processo de síntese e fenton, é o magnetismo das nanopartículas com o objetivo de recuperar as mesmas após a utilização em processos fotofenton e fotocatalise. Portanto, a fim de avaliar a magnetização das nanopartículas foi realizado uma análise de Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) conforme apresentado na Figura 21. Pela análise da figura, é possível observar que a magnetização aumenta conforme o aumento da temperatura de síntese. Nesse caso, tal fenômeno pode ser explicado pelo aumento da pureza do sistema, o qual contribuiu de forma mais significativa com o aumento da magnetização. Além disso, de uma maneira geral, é esperado a diminuição da magnetização com o aumento do tamanho das nanopartículas, sendo possível correlacionar com valores já reportados por Goya *et al.*, onde obteve nanopartículas

de 150 nm com 75.6 emu/g, e por Daou *et al.*, onde sintetizou nanopartículas de 40 nm com magnetização de 59,8 emu/g. (DAOU et al., 2006; GOYA et al., 2003)

Figura 21. Curva de magnetização das nanopartículas em diferentes temperaturas.



Fonte: Autor

É possível discutir um mecanismo, similar ao que foi apresentado por Kozakova *et al.* 2015. Em uma síntese solvotérmica assistida por micro-ondas um modelo de dois estágios de crescimento pode ser adotado. Em um primeiro momento, a nucleação de cristais primários ocorre, seguida pela agregação das nanopartículas secundárias (KOZAKOVA et al., 2015; XUAN et al., 2009b).

Na síntese apresentada nesse trabalho foi utilizado o acetato de sódio, o qual é uma base fraca e auxilia o monoetilenoglicol na redução do cloreto de ferro hexahidratado em magnetita, alterando a alcalinidade do sistema. Além disso, pode ser hidrolisada em altas temperaturas e na presença de água, a qual é proveniente do  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  demonstrado nas reações representadas pelas equações (13), (14) e (15):



A partir da formação de íons OH, o sal contendo Fe (III) segue para a formação do hidróxido de ferro (III), descrito na reação (16):



A formação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também ocorre de acordo com a reação (17):



A partir do monoetilenoglicol, como agente redutor, o ferro III pode dar origem ao ferro II. Segundo a reação, o etileno glicol sofre desidratação e forma acetaldeído, que por sua vez reduz o ferro III para ferro II, processo mostrado nas equações (18), (19) e (20):



Portanto, após as seguidas reações, ambos Fe III e Fe II estão presentes no meio, o que permite a formação da magnetita na reação (21):



O etilenoglicol além de ser utilizado como agente redutor, também representa no meio como solvente do sistema. Esse solvente pode ser muito bem aproveitado no uso de micro-ondas, uma vez que apresenta uma boa absorção de micro-ondas, ou seja, aumenta rapidamente a temperatura do meio logo no início da reação, fornecendo uma condição estável em um meio de alta pressão.

A agregação em um meio com etileno glicol presente é lenta, devido à pouca quantidade de grupos hidroxilas na superfície e a alta viscosidade, o que fornece uma configuração de baixa energia na interface. Entretanto a presença da água, com elevada constante dielétrica e baixo fator de perda, acelera a nucleação. Por isso o citrato de sódio foi utilizado a fim de evitar a aglomeração das nanopartículas.

#### 4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE $Fe_3O_4/TiO_2$

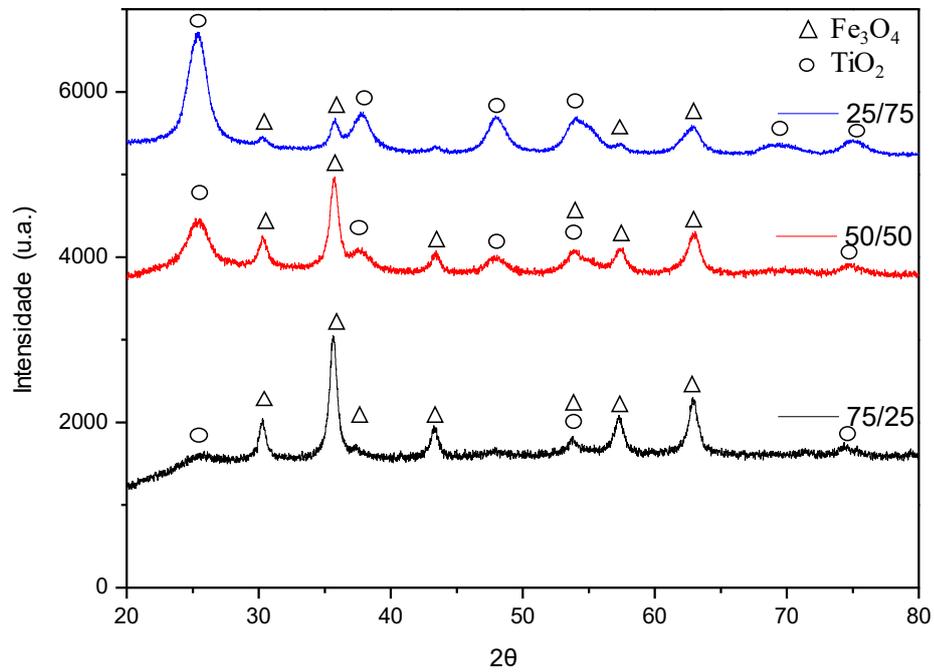
Após os ensaios de fotofenton, o qual será discutido na próxima seção, e a caracterização da magnetização das nanopartículas magnéticas, chegou-se ao resultado de que as nanopartículas sintetizadas a 200 °C obtiveram um desempenho otimizado nos processos de tratamento/recuperação, por conseguinte, essa foi a escolhida para realizar as sínteses de nanopartículas  $Fe_3O_4/TiO_2$ .

Para essa síntese foram testadas diferentes razões entre Fe/Ti 75/25, 50/50 e 25/75, com o objetivo de melhorar os resultados de catálise podendo ainda ser possível recuperá-las com um campo magnético externo, uma vez que a magnetita dopada com titânia ainda apresenta características magnéticas.

Seguiu-se com as caracterizações visando seu desempenho catalítico e recuperação por campo magnético externo.

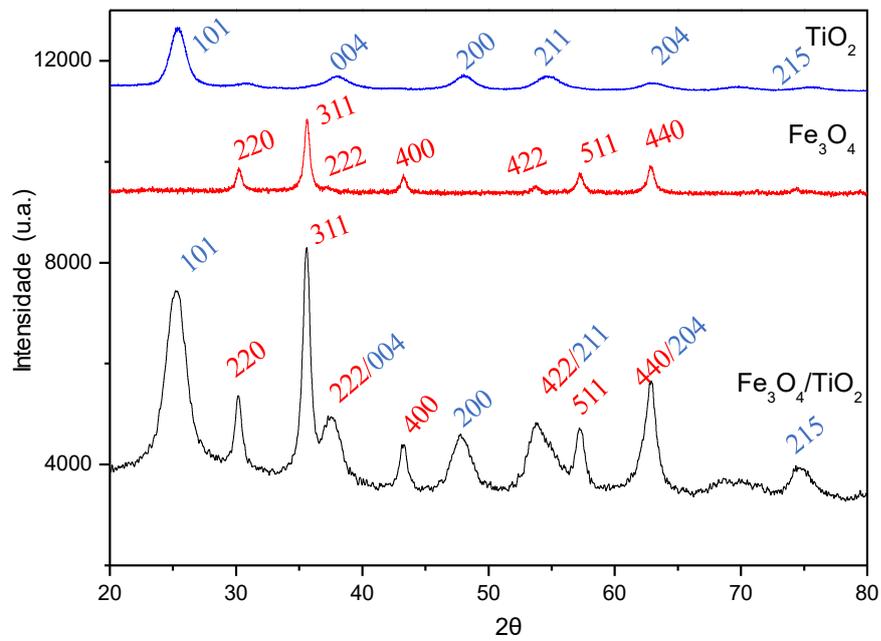
Para assegurar que o produto final era constituído de magnetita e titânia análises de DRX foram realizadas conforme a Figura 22 e Figura 23. É possível observar no padrão de difração apresentado os picos referentes a magnetita (JCPDS 00-001-1111), bem como os picos referentes à  $TiO_2$  cristalizada na forma anatase (JCPDS 01-071-1166) em 25,37°, 37,64°, 47,72°, 53,70°, e 73,12° correspondente as fases (101), (004), (200), (211), (204) e (215). Sendo que a proporção Fe/Ti é visivelmente notada nos difratogramas demonstrados na Figura 22, a intensidade um dos principais picos da magnetita (311) em aproximadamente ~ 35° aumenta, enquanto a intensidade de um pico característico da anatase (101) em aproximadamente ~ 25° diminui, conforme a mudança da relação Fe/Ti nas razões 25/75, 50/50 e 75/25.

Figura 22. DRX para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , razões de Fe/Ti em 25/75, 50/50 e 25/75.



Fonte: Autor

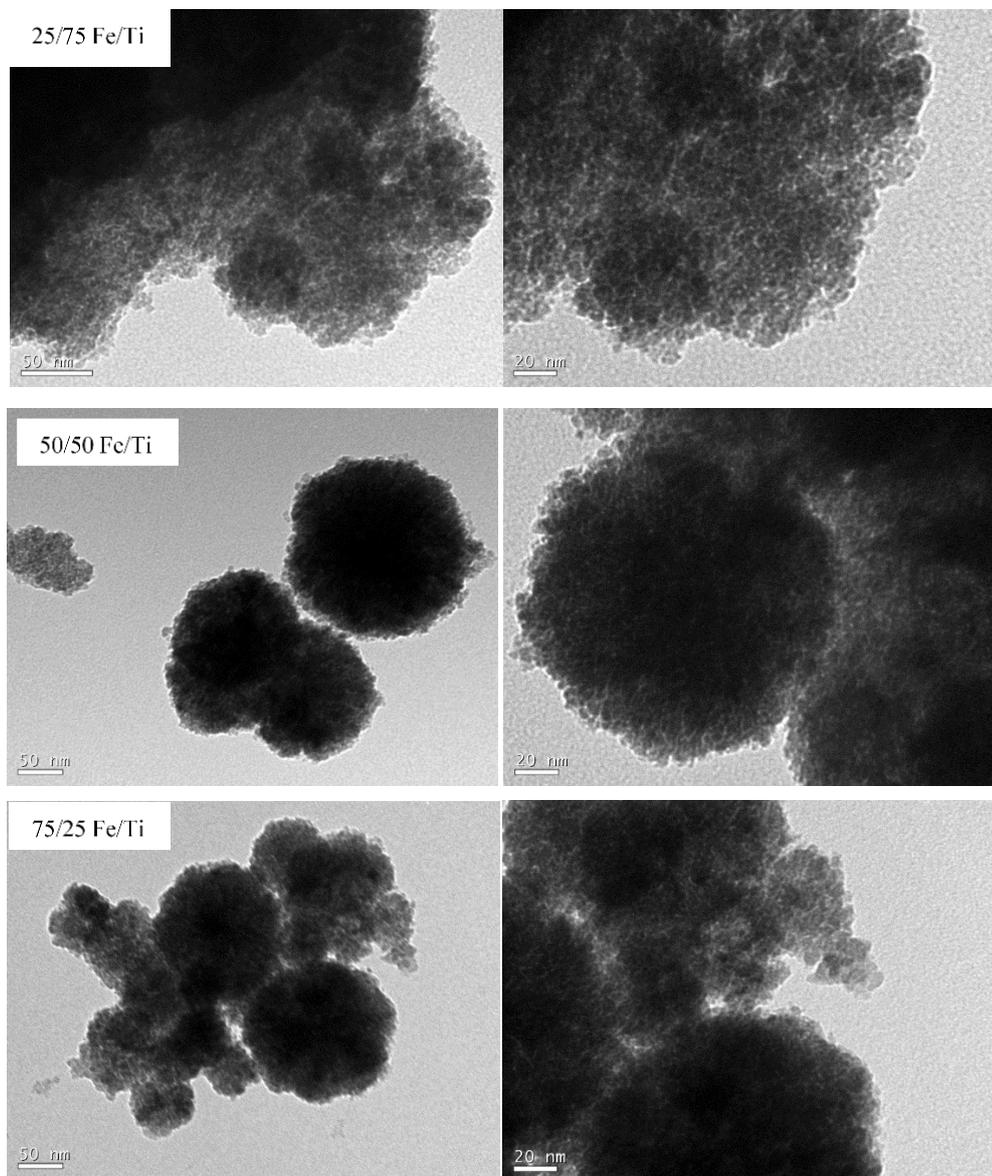
Figura 23. DRX das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ .



Fonte: Autor

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  são mostradas na Figura 24. É possível observar que as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  com tamanho médio de  $\sim 4$  nm estão distribuídas em volta dos aglomerados de nanopartículas magnéticas observados anteriormente na Figura 19. Conforme as razões de síntese são alteradas, é possível observar a sobreposição das nanopartículas, sendo observada no sistema 50/50 de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  a melhor distribuição e homogeneidade entre os sistemas.

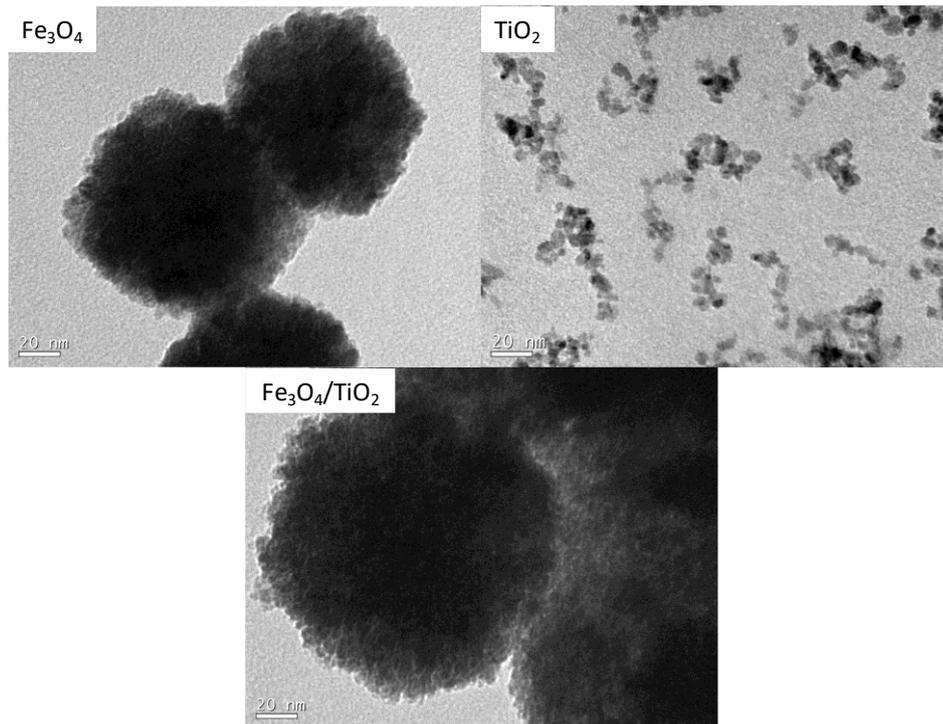
Figura 24. Imagens de MET das nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .



Fonte: Autor

A partir da Figura 25, é possível analisar a aparência das nanopartículas de magnetita e titânia separadamente, e também o aspecto entre elas. Portanto, nessas condições, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  estão decorando as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , formando um sistema  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .

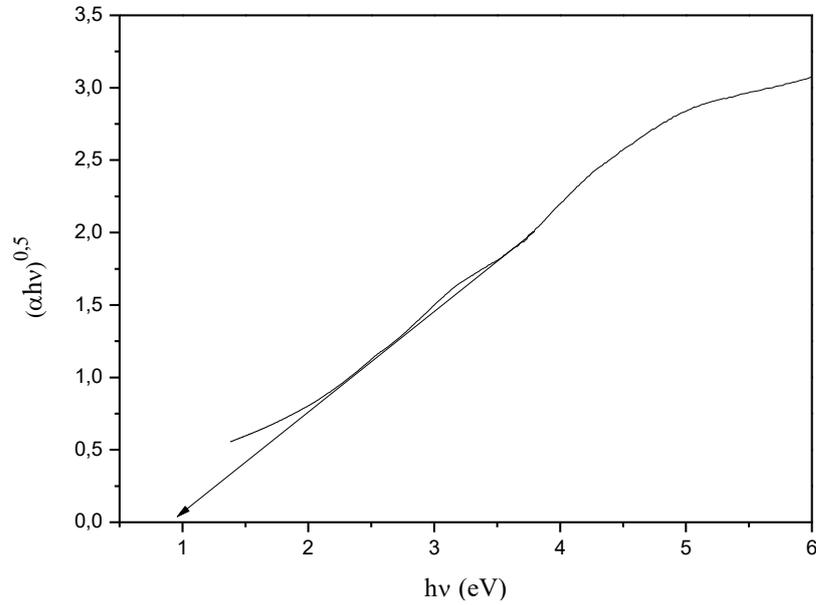
Figura 25. Imagens de MET das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ .



Fonte: Autor

Na Figura 26, é mostrado o resultado da representação de TAUC e a partir da extrapolação linear obteve-se o valor de *band gap* para a razão Fe/Ti de 50/50 de aproximadamente 1.0 e.V para as partículas de magnéticas dopadas com titânia. O valor relatado de *band gap* para  $\text{TiO}_2$  era de 3.0 e.V (FALK et al., 2018). Para as novas nanopartículas, houve a diminuição da energia necessária para a excitação do elétron, sendo promovido da banda de valência para a banda de condução. Essa mudança ocorre porque a magnetita introduz novos elétrons e elétrons/buracos na superfície da titânia. O novo valor de *band gap* referente a uma absorção de luz acima de 400 nm, permite uma melhor absorção da luz visível na aplicação fotocatalítica do produto comparada com o dióxido de titânio (FALK et al., 2018; GEBREZGIABHER et al., 2019).

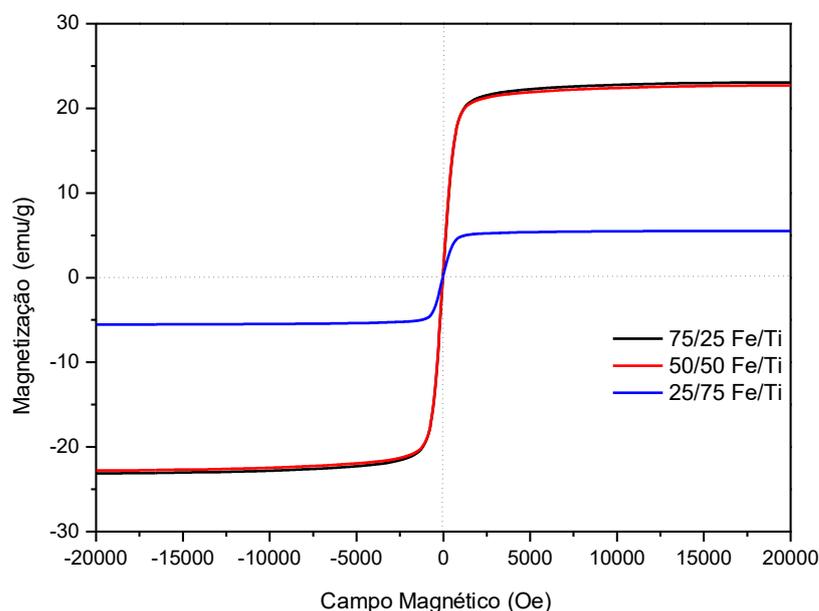
Figura 26. Representação de TAUC para as nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . As setas indicam o valor do band gap calculado por extrapolação da região linear.



Fonte: Autor

Como esperado, Figura 27, conforme aumenta a proporção de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , diminui a magnetização, sendo, portanto, a 25/75 a que mais perdeu essa característica. Tanto a 75/25 e 50/50 tiveram um resultado muito próximo; entretanto, a razão 25/75 apresenta uma grande perda na recuperação magnética. Logo, a sua aplicação em fotocatalise será prejudicada.

Figura 27. VSM para  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  em várias razões Fe/Ti.



Fonte: Autor

O resultado dessa análise leva em consideração toda a massa do material. Considerando apenas a massa de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nas amostras, ou seja, 75%, 50% e 25%, os valores correspondentes seriam de 30,7; 45,4 e 22,1 emu/g. É notável que na amostra 50/50 não houve perda do momento magnético em relação à magnetita sintetizada a 200 °C, já nas outras houve uma perda, sendo a última considerável, em torno de 50%.

### 4.3 FOTOFENTON

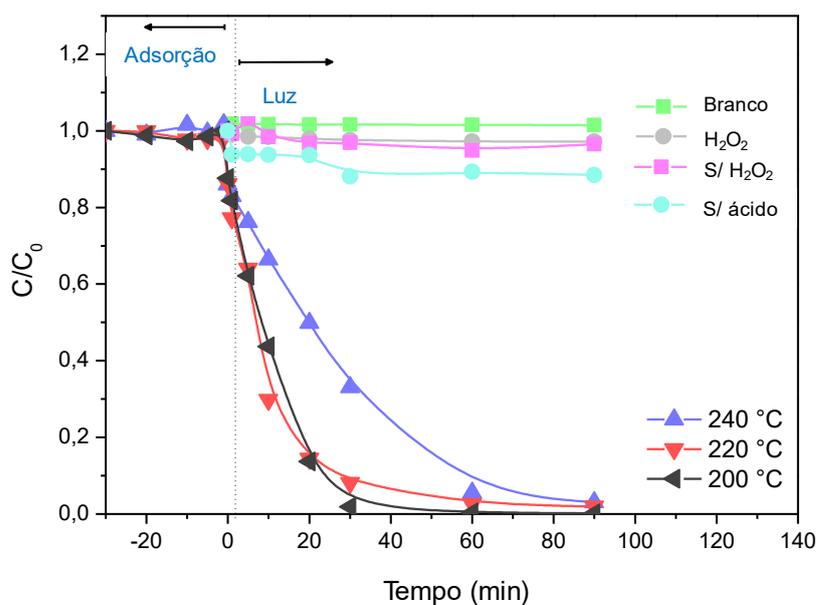
Como já discutido anteriormente, o processo fotofenton foi aplicado à degradação do corante alaranjado de metila, a partir das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , utilizadas como catalisadores. Os materiais sintetizados a 200, 220 e 240 °C foram aplicados no sistema para investigar o desempenho catalítico.

No sistema o pH foi ajustado à 3, o qual é considerado um pH ótimo para o processo fotofenton. Foi utilizada uma lâmpada que, por mais que seja considerada uma irradiação visível também produz um pouco de irradiação UV, devido ao processo de produção da própria luz.

Inicialmente, foram analisados diversos parâmetros para assegurar sua real influência no processo catalítico: (a) branco (corante + ácido); (b) branco + peróxido de hidrogênio; (c)

branco + catalisador; e (d) corante + peróxido de hidrogênio + catalisador, como apresentado na Figura 28. Em todos esses sistemas não houve uma degradação significativa, sendo a degradação máxima em torno de 0,1%.

Figura 28. Degradação do alaranjado de metila catalisada por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

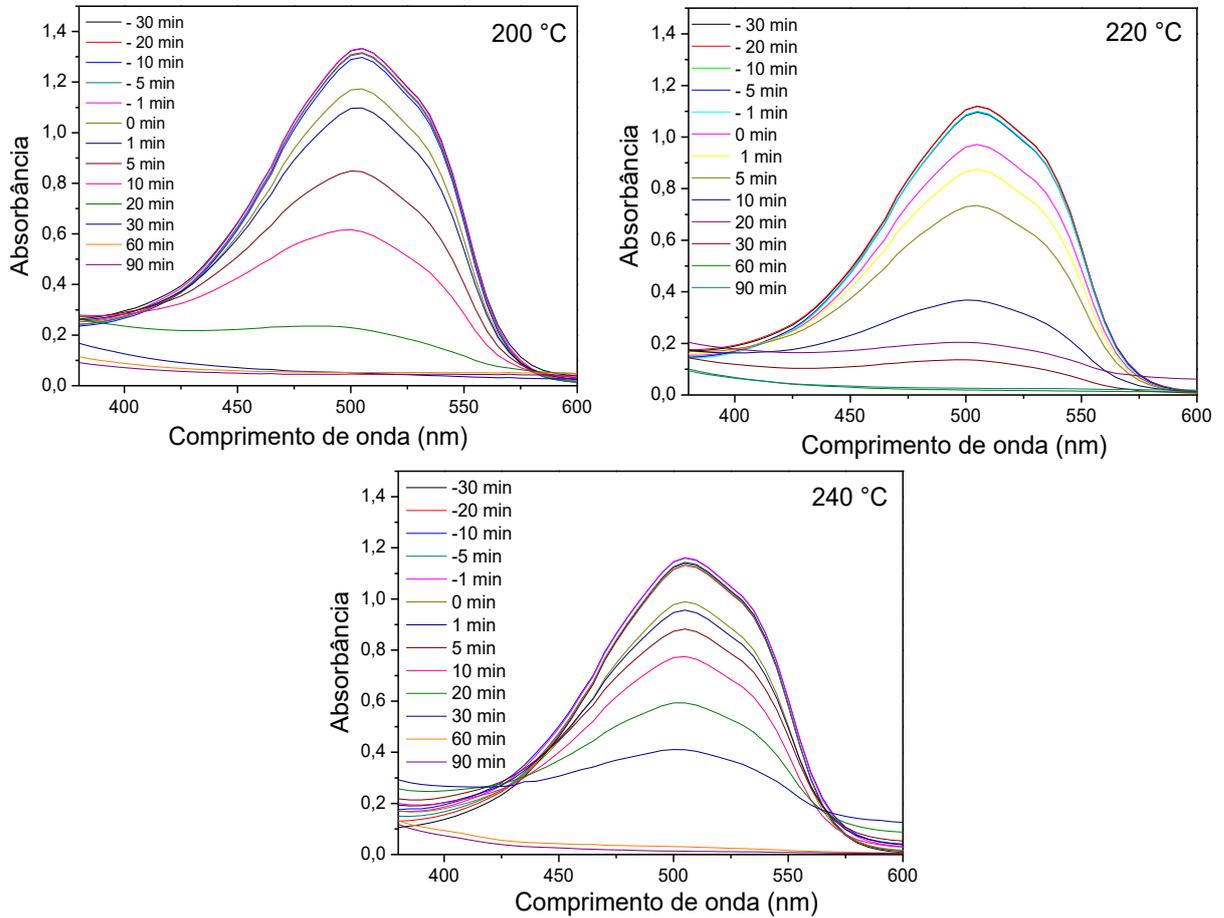


Fonte: Autor

Empregando o sistema branco + peróxido de hidrogênio + catalisador, sendo as nanopartículas magnéticas utilizadas como catalisador, Figura 28, é observada uma melhor degradação do corante pelo produto obtido pela síntese à 200 °C. Isso se deve, provavelmente, ao menor tamanho das NPs além da morfologia e faces expostas. As nanopartículas produzidas a 220 °C apresentaram um desempenho semelhante às de 200 °C, havendo uma diminuição gradual da degradação até as NPs de 240 °C.

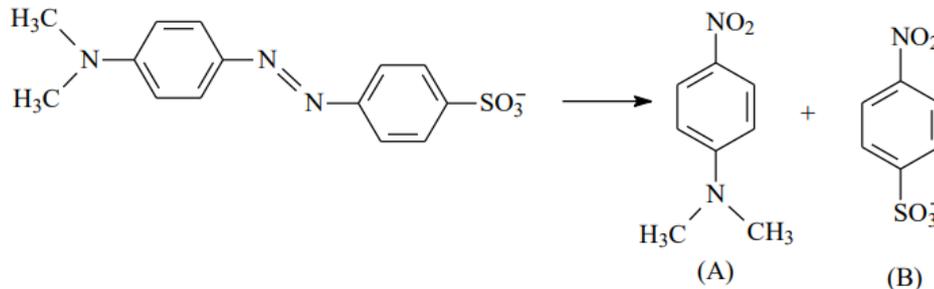
A Figura 29 mostra a degradação do corante em função do tempo. O alaranjado de metila em pH 3 apresenta um  $\lambda_{\text{máx}}$  em 505 nm. Além da degradação dessa banda, também é possível notar que houve uma pequena formação de um intermediário, N,N dimetil-4-nitroanilina, o que é comum na degradação do alaranjado de metila e de grande influência no espectro Uv-Vis que absorve em 420 nm (MOUSSA et al., 2007). Tal substância, é gerada devido ao ataque dos radicais em grupos azo presentes no corante formando N,N dimetil-4-nitroanilina e 4-nitrobenzenosulfonato, ilustrada na Figura 30. No entanto, com o passar do tempo de degradação, também foi degradada pelo processo.

Figura 29. Mudanças dos espectros Uv-Vis na degradação do alaranjado de metila pelas nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> sintetizadas em diversas temperaturas.



Fonte: Autor

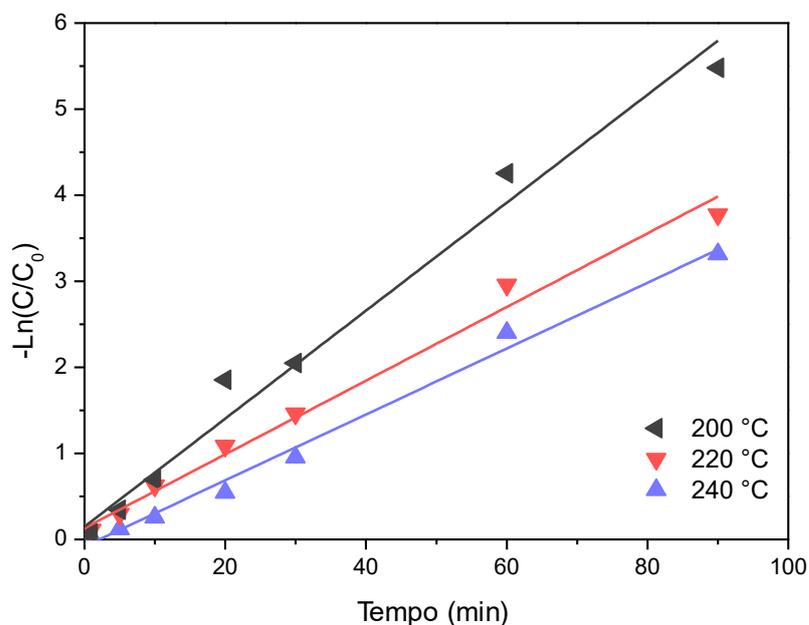
Figura 30. Esquema de formação dos intermediários (A) N,N dimetil-4-nitroanilina e (B) 4-nitrobenzenosulfonato.



Fonte: (CADORIN, 2009)

A cinética do processo fotofenton é apresentada na Figura 31, ajustada para a lei de pseudo primeira ordem.

Figura 31. Cinética do processo ajustado à lei de pseudo primeira ordem.



Fonte: Autor

A taxa de degradação do corante foi maior para o pó produzido a 200 °C. Além disso, as nanopartículas de 200 °C degradam a metade da concentração inicial do corante em apenas 11 min, e a degradação total ocorre em 30 min. As NPs de 220 °C apresentam um tempo de meia vida de 16 min, e degradação total em 60 min, e as de 240 °C têm um valor de 18 min para  $T_{1/2}$  e em 90 min apresentam a degradação total, Tabela 4. A recuperação magnética dos catalisadores utilizados de todas as temperaturas foi semelhante tendo uma média aproximada de 90%.

Tabela 4. Dados de taxa e tempo de meia vida para o processo de fotofenton.

T (°C)	$k \times 10^{-2}$ (min) <sup>-1</sup>	$T_{1/2}$ (min)
200	$6,3 \pm 0,3$	11
220	$4,3 \pm 0,2$	16
240	$3,8 \pm 0,1$	18

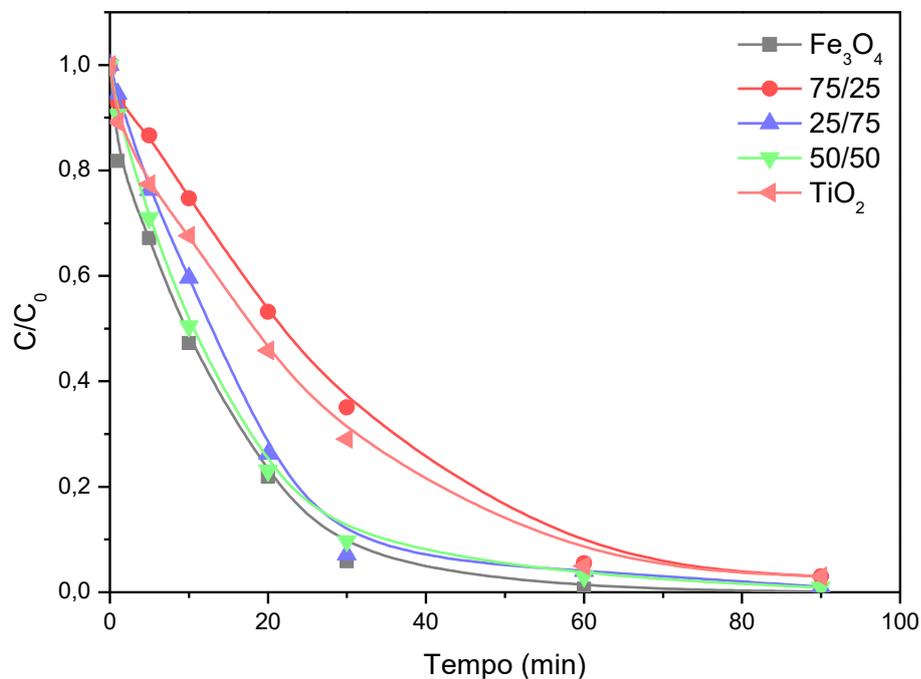
Fonte: Autor

#### 4.4 PROCESSO FOTOCATALÍTICO $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Com o objetivo de melhorar a fotocatalise do  $\text{TiO}_2$  no processo fotocatalítico das nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  foi utilizado o mesmo sistema.

A partir da Figura 32, nota-se que a degradação de todas as razões Fe:Ti e  $\text{TiO}_2$  aconteceu por volta de 60 min. A descoloração do alaranjado de metila pelo catalisador  $\text{TiO}_2$  pode ser explicada pelo fato da lâmpada utilizada ainda emitir irradiação UV.

Figura 32. Degradação do alaranjado de metila catalisada por  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{TiO}_2$ .

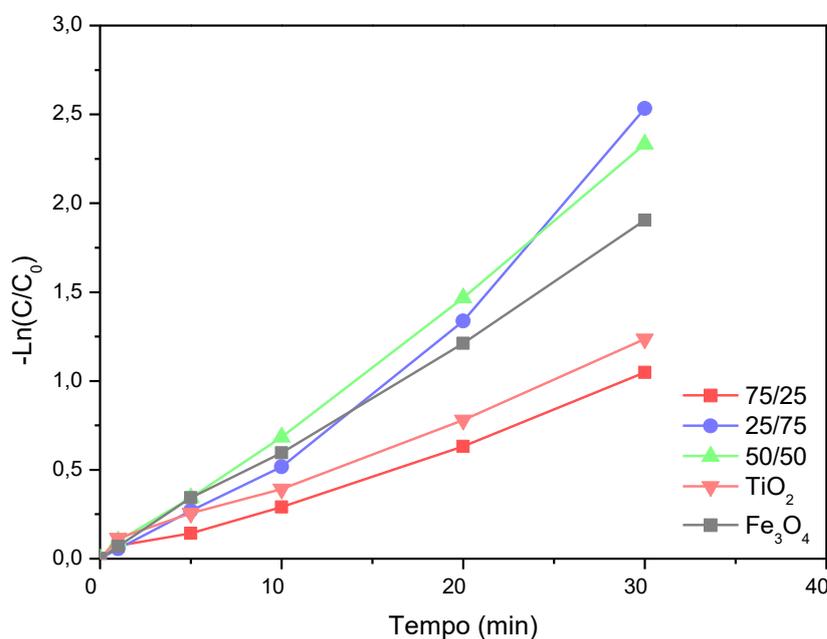


Fonte: Autor

As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  nas razões Fe:Ti de 50/50 e 25/75 apresentaram uma melhor degradação do corante em relação ao dióxido de titânio, confirmando que diminuindo o *band-gap* do material aumenta a absorção de energia de irradiação com comprimento de onda acima de 400 nm. A incorporação de novos elétrons e elétrons/buracos na superfície da titânia tornou o mecanismo de transferência de elétrons muito mais complexo; entretanto, isso de fato diminui a energia requerida.

A cinética do processo fotocatalítico é apresentada na Figura 33 ajustada para a lei de pseudo primeira ordem.

Figura 33. Cinética do processo ajustado à lei de pseudo primeira ordem.



Fonte: Autor

Assim como apresentando no gráfico anterior, o desempenho das amostras 50/50 e 25/75 é superior ao da titânia e semelhantes apresentando um tempo de meia vida de 9 e 8 min, respectivamente, apresentados na Tabela 5. Também é possível notar que o tempo de meia vida nesses dois experimentos foi mais satisfatório do que o processo catalítico das nanopartículas separadas. Portanto, a relação Fe/Ti apresenta um ponto ótimo de degradação, uma vez que 25% de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> aumenta o desempenho da degradação em relação a titânia; porém, ao aumentar ainda mais a porcentagem de magnetita para 50% tem-se uma piora no desempenho fotocatalítico.

Tabela 5. Dados de taxa e tempo de meia vida para o processo fotocatalítico.

Fe/Ti	$k \times 10^{-2}$ (min) <sup>-1</sup>	T <sub>1/2</sub> (min)
75/25	3,4 ± 0,1	20
50/50	7,7 ± 0,2	9
25/75	8,4 ± 0,8	8
TiO <sub>2</sub>	3,9 ± 0,1	18

Fonte: Autor

A recuperação por campo magnético externo obteve uma notável melhora visto que a porcentagem de recuperação esteve em torno de 40%. Para a titânia com magnetita houve uma recuperação de 87%, 85% e 76% nas razões 75/25, 50/50 e 25/75, respectivamente. Uma alta recuperação do catalisador é uma questão importante para o processo de fotocatalise, já que pode permitir a viabilidade econômica desse processo.

Visando a recuperação e uma melhor eficiência, no geral, as amostras de 25/75 e 50/50 obtiveram resultados similares e superiores quando comparados com as outras amostras.

Além disso, a aplicabilidade de uma lâmpada visível na indústria é mais simples e acessível do que uma lâmpada UV. Além disso, seria ainda possível estender esse sistema para a utilização da luz solar, tornando ainda mais econômico o processo.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos no processo fotocatalítico  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ , a Tabela 6 mostra resultados já reportados por outros autores, a partir de experimentos realizados com diferentes fontes de irradiação, corantes e catalisadores.

Tabela 6. Comparação de fotocatalise.

Catalisador	Método de Síntese	Composto Orgânico	Fonte de luz	Tempo/ degradação	Ref.
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	Copolimerização em emulsão	Rodamina B	250 W Hg	120 min/ 100%	(XUAN et al., 2009a)
C- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$	Sol-gel	Alaranjado de Metila	Solar	150 min/ 100%	(GEBREZGIABHER et al., 2019)
C- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$	Co-precipitação	Vermelho congo	Solar	30 min/ 100%	(ZHU et al., 2020)
C- $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{AC}$	Co-precipitação	Vermelho congo	Visível	30 min/ 65%	(ZHU et al., 2020)
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	Solvotérmica via micro-ondas	Alaranjado de Metila	105 W Hg	60 min/ 100%	Esse trabalho

Fonte: Autor

É possível notar que o método de síntese influencia na catálise, já que diversos parâmetros ajustados durante a síntese, como temperatura, tempo, proporção de reagentes entre outros, têm direta relação com o produto final. As nanopartículas sintetizadas neste trabalho demonstram ser promissoras tanto para outras fontes de irradiação como para degradação de outros compostos orgânicos.

## 5 CONCLUSÕES

O método proposto para a síntese de nanopartículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foi eficiente, e produziu nanopartículas magnéticas com pouca variação de forma e tamanho, além de alto rendimento e pureza. O reator de micro-ondas além de proporcionar vantagens na produção das nanopartículas, também ofereceu um controle de temperatura e pressão, aquecimento homogêneo e tempo inferior de reação comparado com os outros métodos.

A aplicação da magnetita em um processo fotofenton com a irradiação de uma luz visível obteve um desempenho satisfatório, degradando totalmente o corante em menos de 1 h. Assim, comprovou-se a aplicabilidade do sistema fotofenton com irradiação solar, favorecendo o meio ambiente e diminuindo custos de operação.

A nova rota de síntese proposta para a obtenção da magnetita decorada com titânia apresentou-se adequada, sendo possível sintetizar e observar a interação dos materiais com diferentes concentrações de Fe/Ti em ensaios fotocatalíticos.

Os ensaios fotocatalíticos no sistema utilizado para o processo fotofenton apresentaram uma evolução entre a titânia e magnetita, separadamente, e as partículas  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . As últimas apresentaram uma degradação mais rápida em relação a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{TiO}_2$ , além de otimizar a recuperação das partículas com a aplicação de um campo externo em relação a titânia, não apresentando diferença significativa da recuperação média do catalisador no processo fotofenton, onde no contexto geral envolvendo degradação e recuperação a razão Fe/Ti de 50/50 obteve o melhor resultado.

Assim como o processo fotofenton, o processo fotocatalítico ocorreu sob irradiação de luz visível, reduzindo custos de processamento e sendo de melhor aplicabilidade industrial do que quando utilizada luz UV. Por fim, sugere-se o estudo do processo sob a irradiação de luz solar, que propiciaria diversas vantagens.

## REFERÊNCIAS

- AI, Z; DENG, K; WAN, Q; ZHANG, L; LEE, S. Facile microwave-assisted synthesis and magnetic and gas sensing properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoroses. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 14, p. 6237–6242, 2010.
- AIVAZOGLU, E.; METAXA, E.; HRISTOFOROU, E. Microwave-assisted synthesis of iron oxide nanoparticles in biocompatible organic environment. **AIP Advances**, v. 8, n. 4, 2018.
- ALI, M., ZAFAR, M., JAMIL, T., BUTT, M. T. Z. Influence of glycol additives on the structure and performance of cellulose acetate/zinc oxide blend membranes. **Desalination**, v. 270, n. 1-3, p. 98-104, 2011.
- BEVERIDGE, J. S.; STEPHENS, J. R.; WILLIAMS, M. E. The Use of Magnetic Nanoparticles in Analytical Chemistry. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, p. 251-273, 2011.
- BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, v. 97, p. 306–338, 2016.
- BILECKA, I; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010.
- BLANEY, L. Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Properties, Synthesis, and Applications. **Lehigh Review**, v. 15, n. Paper 5, 2007.
- BOKARE, A. D.; CHOI, W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 275, p. 121–135, 2014.
- BYRAPPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 53, n. 2, p. 117-166, 2007.
- CADORIN, B. M. **Degradação do corante alaranjado de metila por plasma frio de descarga corona**. 2009.
- CARLOS, L., EINSCHLAG, F. S. G., GONZÁLEZ, M. C., MÁRTIRE, D. O. Applications of Magnetite Nanoparticles for Heavy Metal Removal from Wastewater. In: **Waste Water - Treatment Technologies and Recent Analytical Developments**, p. 63-77, 2013 .
- CHEN, H. M; HSU, C. Developed in-situ X-ray spectroscopy to investigate the catalyst system toward oxygen evolution reaction, v. 22, p. 297–305, 2017.
- CHOU, P.H; CHEN, S. H; LIAO, H. K; LIN, P. C; HER, G. R; LAI, A. C. Y; CHEN, J.H; LIN, C; CHEN, Y. Nanoprobe-based affinity mass spectrometry for selected protein profiling in human plasma. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 18, p. 5990-5997, 2005.
- CONAMA. Resolução CONAMA 430/2011. **Diário Oficial da União**, 2011.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions and Uses**. New York, Wiley, 2003.
- CUI, H; LIU, Y; REN, W. Structure switch between  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> during the large scale and low temperature sol-gel synthesis of nearly monodispersed iron oxide nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, v. 24, n. 1, p. 93–97, 2013.
- CULIȚĂ, D. C; MARINESCU, G; PATRON, L; DIAMANDESCU, L. Synthesis and characterization of maltol modified magnetite nanoparticles. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 55, p. 131-135 2010.
- DAOU, T. J; POURROY, G.; BÉGIN-COLIN, S.; GRENÈCHE, J. M.; ULHAQ-BOUILLET, C.; LEGARÉ, P.; BERNHARDT, P.; LEUVREY, C.; ROGEZ, G.

Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 18, p. 4399–4404, 2006.

FALK, G. S.; BORLAF, M.; LÓPEZ-MUÑOZ, M. J.; FARIÑAS, J. C.; RODRIGUES NETO, J. B.; MORENO, R. Microwave-assisted synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: photocatalytic activity of powders and thin films. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 20, n. 23, 2018.

FALK, G. S. **Síntese e processamento de pentóxido de nióbio e óxidos mistos de nióbio e titânio nanoparticulados e estudo de suas propriedades fotocatalíticas**. Tese de doutorado, UFSC, 2017.

FARAJI, M.; YAMINI, Y.; TAHMASEBI, E.; SALEH, A.; NOURMOHAMMADI AN, F. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetite nanoparticles as highly efficient adsorbent for rapid removal of reactive dyes from the textile companies' wastewaters. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 7, p. 130-144, 2010.

FONIN, M.; PENTCHEVA, R.; DEDKOV, Yu S.; SPERLICH, M.; VYALIKH, D. V.; SCHEFFLER, M.; RÜDIGER, U.; GÜNTHERODT, G. Surface electronic structure of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(100): Evidence of a half-metal to metal transition. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 72, n. 10, p. 1–8, 2005.

FRANCISQUINI, E; SCHOENMAKER, J; SOUZA, J. A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. In: **Química Supramolecular e Nanotecnologia**, p. 269–289, 2012.

GAIHRE, B; KHIL, M. S; LEE, D. E; KIM, H. Y. Gelatin-coated magnetic iron oxide nanoparticles as carrier system: Drug loading and in vitro drug release study. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 365, n. 1–2, p. 180–189, 2009.

GANGADHARA, K. **What is the difference between ferromagnetism and ferrimagnetism?** 2018. Disponível em: <https://www.quora.com/What-is-the-difference-between-ferromagnetism-and-ferrimagnetism>. Acesso em: (05/11/2019)

GAO, L; KHIL, M. S; LEE, D. E; KIM, H. Y. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. **Nature Nanotechnology**, v. 2, n. 9, p. 577-583 2007.

GEBREZGIABHER, M.; GEBRESLASSIE, G; GEBRETSADIK, T; YEABYO, G; ELEMU, F; BAYEH, Y; THOMAS, M; LINERT, W. A C-Doped TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for photocatalytic dye degradation under natural sunlight irradiation. **Journal of Composites Science**, v. 3, n. 3, p. 75, 2019.

GERBEC, J A; MAGANA, D; WASHINGTON, A; STROUSE, G F. Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 45, p. 15791–15800, 2005.

GHOSH CHAUDHURI, R; PARIJA, S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 2012.

GOBARA, H. M. NASSAR, I. M.; EL NAGGAR, A. M. A.; ESHAQ, G. Nanocrystalline spinel ferrite for an enriched production of hydrogen through a solar energy stimulated water splitting process. **Energy**, v. 118, p. 1234–1242, 2017.

GONZÁLEZ-PRIETO, R.; HERRERO, S; JIMÉNEZ, A. R; MORÁN, E.; PRADO G. J.; PRIEGO, J. L; SCHMIDT, Rainer. Microwave-assisted solvothermal synthesis of inorganic compounds (molecular and non molecular). **Microwave Chemistry**, p. 225–247, 2017.

GOYA, G. F., BERQUO, T. S., FONSECA, F. C., MORALES, M. P. Static and dynamic magnetic properties of spherical magnetite nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 5, p. 3520-3528, 2003.

GUO, Z.; BAI, S.; SUN, Y. Preparation and characterization of immobilized lipase on magnetic hydrophobic microspheres. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 32, n. 7, p. 776-782 2003.

HELMENSTINE, A. M. **What Is Magnetism? Definition, Examples, Facts**. 2019. Disponível em: <https://www.thoughtco.com/magnetism-definition-examples-4172452>. Acesso em: (04/11/2019)

HENGLEIN, A. Nanoclusters of semiconductors and metals colloidal nanoparticles of semiconductors and metals: Electronic structure and processes. **Berichte der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 101, n. 11, p. 1562–1572, 1997.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, A. A.; ÁLVAREZ-ROMERO, G. A.; CASTAÑEDA-OVANDO, A.; MENDOZA-TOLENTINO, Y.; CONTRERAS-LÓPEZ, E.; GALÁN-VIDAL, C. A.; PÁEZ-HERNÁNDEZ, M.E. Optimization of microwave-solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. Coating, modification, and characterization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 205, p. 113–119, 2018.

HILL, R.J.; CRAIG, J. R.; GIBBS, G. V. Systematics of the spinel structure type. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 4, p. 317-339, 1979.

HIRSCH, R.; KATZ, E.; WILLNER, I. Magneto-switchable bioelectrocatalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 12053–12054, 2000.

HONG, R. Y.; PAN, T. T.; LI, H. Z. Microwave synthesis of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 303, n. 1, p. 60–68, 2006.

HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, p. 927-934, 2003.

KHAN, K. Synthesis and applications of magnetic nanoparticles. In: *Nanomagnetism*. p. 1–27, 2004.

KOZAKOVA, Z.; KURITKA, I.; KAZANTSEVA, N. E.; BABAYAN, V.; PASTOREK, M.; MACHOVSKY, M.; BAZANT, P.; SAHA, P. The formation mechanism of iron oxide nanoparticles within the microwave-assisted solvothermal synthesis and its correlation with the structural and magnetic properties. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 48, p. 21099–21108, 2015.

LAMER, V. K.; DINEGAR, R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950.

LANDOLL, M. P., HOLTZAPPLE, M. T. Thermal decomposition of mixed calcium carboxylate salts: Effects of lime on ketone yield. **Biomass and Bioenergy**, v. 35, n. 8, p. 3592-3603, 2011.

LATHAM, A.H.; FREITAS, R. S.; SCHIFFER, P.; WILLIAMS, M.E. Capillary magnetic field flow fractionation and analysis of magnetic nanoparticles. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 15, p. 5055-5062, 2005.

LAURENT, S; FORGE, D; PORT, M; ROCH, A; ROBIC, C; VANDER ELST, L; MULLER, R. N. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications (Chemical Reviews (2008) 108 (2064)). **Chemical Reviews**, v. 110, n. 4, p. 2574, 2010.

LEE, Y; LEE, J; BAE, C J; PARK, J G; NOH, H J; PARK, J H; HYEON, T. Large-scale synthesis of uniform and crystalline magnetite nanoparticles using reverse micelles as nanoreactors under reflux conditions. **Advanced Functional Materials**, v. 15, n. 3, p. 503–509, 2005.

- LELIS, M. F. F; FABRIS, J. D; MUSSEL, W. N; TAKEUCHI, A. Y. Preparation and characterization of Nickel-and cobalt-doped magnetites. **Materials Research**, v. 6, n. 2, p. 145–150, 2003.
- LIBRETEXTS CHEMISTRY. **Crystal Structure**, 2019.
- LIN, P.C; CHOU, P.H; CHEN, S.H; LIAO, H.K; WANG, K.Y; CHEN, Y.J; LIN, C.C. Ethylene glycol-protected magnetic nanoparticles for a multiplexed immunoassay in human plasma. **Small**, v. 2, n. 4, p. 485-489, 2006.
- LIONG, M; LU, J; KOVOCHICH, M; XIA, T; RUEHM, S.G.; NEL, A. E.; TAMANOI, F; ZINK, J. I. Multifunctional inorganic nanoparticles for imaging, targeting, and drug delivery. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 889-896, 2008.
- LIU, J.; TSAI, P. J; LEE, Y. C.; CHEN, Y. C. Affinity capture of uropathogenic Escherichia coli using pigeon ovalbumin-bound  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{Al}_2\text{O}_3$  magnetic nanoparticles. **Analytical Chemistry**, v. 80, n. 14, p. 5425-5432, 2008.
- LIU, Z.; LIU, Y.; YANG, H.; YANG, Y.; SHEN, G.; YU, R. A phenol biosensor based on immobilizing tyrosinase to modified core-shell magnetic nanoparticles supported at a carbon paste electrode. **Analytica Chimica Acta**, 2005.
- LOPES, O. F.; de MENDONÇA, V. R.; SILVA, F. B.F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Óxidos de nióbio: Uma visão sobre a síntese do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e sua aplicação em fotocatalise heterogênea. **Química Nova**, 2015.
- LUCAS, J. **What Is Magnetism? | Magnetic Fields & Magnetic Force**, 2015.
- MAHAN, G. D. **Crystal**, 2019.
- MARCILLA, A., GÓMEZ-SIURANA, A., BELTRÁN, M., MARTÍNEZ-CASTELLANOS, I., BLASCO, I., BERENGUER, D. TGA-FTIR study of the pyrolysis of sodium citrate and its effect on the pyrolysis of tobacco and tobacco/SBA-15 mixtures under  $\text{N}_2$  and air atmospheres. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 98, n. 15, p. 5916-5931, 2018.
- MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 237, p. 749–775, 2016.
- MORAES SILVA, S; TAVALLAIE, R; SANDIFORD, L; TILLEY, R. D.; GOODING, J. J. Gold coated magnetic nanoparticles: From preparation to surface modification for analytical and biomedical applications. **Chemical Communications**, 2016.
- MOURA, M. N. **Síntese a partir de baterias exauridas de íon-Li e  $\text{Zn-MnO}_2$  de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  e suas aplicações como catalisadores nas reações de foto Fenton heterogêneo**. 2017.
- MOUSSA, D; DOUBLA, A; KAMGANG-YOUBI, G; BRISSET, J. L. Postdischarge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical degradation of an azoic dye. **IEEE Transactions on Plasma Science**, 2007.
- MUZAMMIL; TAUFIQ, A; YULIANTIKA, D; HARIYANTO, Y.A; SUNARYON O; HIDAYAT, A. Effect of template on structural and band gap behaviors of magnetite nanoparticles. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 1093, n. 1, 2018.
- NAKATSUKA, K.; JEYADEVAN, B.; NEVEU, S.; KOGANEZAWA, H.. The magnetic fluid for heat transfer applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 252, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 360–362, 2002.
- NOVAK, M. A. Introdução ao magnetismo. **IF-UFRJ**, p. 13f, 1999.
- RAMESH, T; NAYAK, B; AMIRBAHMAN, A; TRIPP, CP.; MUKHOPADHYAY, S. Application of ultraviolet light assisted titanium dioxide photocatalysis for food safety: A review. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 38, p. 105–115, 2016.

RAMOS, M; CASTILLO, K; FERRER, D A.; FARIAS, R. J. FLORES, S; CHIANELLI, R.R. Microwave-Assisted Synthesis Core-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Shell-Au Cubic Nanoparticles. **ISRN Nanotechnology**, v. 2011, n. 1, p. 1–3, 2011.

REVIA, R. A., ZHANG, M. Magnetite nanoparticles for cancer diagnosis, treatment, and treatment monitoring: Recent advances. **Materials Today**, v. 19, n. 3, p. 157-168, 2016.

RUALES-LONFAT, C.; BARONA, J. F.; SIENKIEWICZ, A.; BENSIMON, M.; VÉLEZ-COLMENARES, J.; BENÍTEZ, N.; PULGARÍN, C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 166–167, n. January, p. 497–508, 2015.

SARAVANAN, M; BHASKAR, K; MAHARAJAN, G; PILLAI, K. S. Ultrasonically controlled release and targeted delivery of diclofenac sodium via gelatin magnetic microspheres. **International Journal of Pharmaceutics**, 2004.

SCHWARZER, H. C.; PEUKERT, W. Tailoring particle size through nanoparticle precipitation. **Chemical Engineering Communications**, 2004.

SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R. M. **Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization**, 2008.

SIRÉS, I; BRILLAS, E; OTURAN, M A.; RODRIGO, M. A.; PANIZZA, M. Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 14, p. 8336–8367, 2014.

SPANHEL, L.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry of semiconductor colloids. Electron ejection from illuminated cadmium sulfide into attached titanium and zinc oxide particles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 22, p. 6632-6635, 1987.

SUGIMOTO, T. Formation of monodispersed nano- and micro-particles controlled in size, shape, and internal structure. **Chemical Engineering and Technology**, v. 26, n. 3, p. 313-321, 2003.

SUN, C; LEE, J.S. H.; ZHANG, M. Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 60, 1252–1265, 2008.

TAUFIQ, A., HIDAYAT, N., SAPUTRO, R. E., SUSANTO, H. Crystal Structure Evolution of Magnetite Ferrofluids: Effect of Heating Treatment. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, p. 012004, 2019.

TEJA, A.S.; KOH, P. Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, 55, 22–45, 2009.

THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Antiferromagnetism**. 2011. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/antiferromagnetism>>. Acesso em: (05/11/2019).

THE EDITORS OF ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA. **Ferromagnetism**. 2014. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/ferromagnetism>>. Acesso em: (05/11/2019).

TSAL, H. Y.; HSU, C. F.; CHIU, I. W.; BOR FUH, C. Detection of C-reactive protein based on immunoassay using antibody-conjugated magnetic nanoparticles. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 21, p. 8416-8419, 2007.

TSANG, S C; CAPS, V; PARASKEVAS, I; CHADWICK, D; THOMPSETT, D. Magnetically separable, carbon-supported nanocatalysts for the manufacture of fine chemicals. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 43, n. 42, p. 5645-5649, 2004.

UNSOY, G; GUNDUZ, U; OPREA, O; FICAI, D; SONMEZ, M; RADULESCU, M; ALEXIE, M; FICAI, A. Magnetite: From Synthesis to Applications. **Current Topics in Medicinal Chemistry**, v. 15, n. 16, p. 1622–1640, 2015.

WALKER, J.D.; TANNENBAUM, R. Characterization of the sol-gel formation of iron (III) oxide/hydroxide nanonetworks from weak base molecules. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 20, p. 4793–4801, 2006.

WAN, J; CAI, W; MENG, X; LIU, E. Monodisperse water-soluble magnetite nanoparticles prepared by polyol process for high-performance magnetic resonance imaging. **Chemical Communications**, v. 4, n. 47, p. 5004–5006, 2007.

WANG, J; ZHOU, Z; WANG, L; WEI, J; YANG, H; YANG, S; ZHAO, J. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polypyrrole nanocomposites for in vitro photothermal/magnetothermal combined therapy. **RSC Advances**, v. 5, n. 10, p. 7349–7355, 2015.

WANG, L; LUO, J; FAN, Q; SUZUKI, M; SUZUKI, I.S.; ENGELHARD, M.H.; LIN, Y; KIM, N; WANG, J.Q.; ZHONG, Chuan Jian. Monodispersed core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Au nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 46, p. 21593–21601, 2005.

WANG, W; ZHU, Y. Microwave-Assisted Synthesis of Magnetite Nanosheets in Mixed Solvents of Ethylene Glycol and Water. **Current Nanoscience**, v. 3, n. 2, p. 171–176, 2007.

WILLARD, M. A.; KURIHARA, L. K.; CARPENTER, E. E.; CALVIN, S.; HARRIS, V. G. Chemically prepared magnetic nanoparticles. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 3–4, p. 125–170, 2004.

XUAN, S; JIANG, W; GONG, X; HU, Y; CHEN, Z. Magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow spheres: Fabrication and photocatalytic activity. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 2, p. 553–558, 2009.

XUAN, S; WANG, Y.J.; YU J.C.; LEUNG, K. Tuning the grain size and particle size of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microparticles. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 21, p. 5079–5087, 2009.

YANG, D; GAO, F; CUI, D; YANG, M. Microwave Rapid Synthesis of Nanoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Microspheres. **Current Nanoscience**, v. 5, n. 4, p. 485–488, 2012.

YOUN, H; BARAL, S; FENDLER, J.H. Dihexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed CdS and ZnS semiconductor particles. Preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 22, p. 6320–6327, 1988.

ZHENG, B; ZHANG, M; XIAO, D; JIN, Y; CHOI, M. M.F. Fast microwave synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag magnetic nanoparticles using Fe<sup>2+</sup> as precursor. **Inorganic Materials**, v. 46, n. 10, p. 1106–1111, 2010.

ZHONG, Y; YU, L; CHEN, Z; HE, H; YE, F; CHENG, G; ZHANG, Q. Microwave-Assisted Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocrystals with Predominantly Exposed Facets and Their Heterogeneous UVA/Fenton Catalytic Activity. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 34, p. 29203–29212, 2017.

ZHU, L; KONG, X; YANG, C; REN, B; TANG, Q. Fabrication and characterization of the magnetic separation photocatalyst C-TiO<sub>2</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, n. July 2019, p. 120910, 2020.

ZITO, C. A.; ORLANDI, M. O.; VOLANTI, D. P. Accelerated microwave-assisted hydrothermal/solvothermal processing: Fundamentals, morphologies, and applications. **Journal of Electroceramics**, v. 40, n. 4, p. 271–292, 2018.