

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
(CEFET-MG)**

CAROLINA ARAUJO TÁVORA CORRÊA

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS
SÓLIDOS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA**

Belo Horizonte (MG)

2024

CAROLINA ARAUJO TÁVORA CORRÊA

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS
SÓLIDOS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA**

**Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do
título de Bacharel em Química Tecnológica.**

**Orientadora: Prof^a. Dra. Raquel Vieira
Mambrini**

**Coorientadora: Prof^a. Dra. Patrícia Elizabeth
de Freitas**

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG)

2024

Carolina Araujo Távora Corrêa

**INVESTIGAÇÃO DO EFEITO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS DE ÓXIDOS
SÓLIDOS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM ÁGUA**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em
Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 30 de agosto de 2024

**Prof^a. Dra. Raquel Vieira Mambrini
(orientadora – CEFET-MG)**

**Prof^a. Dra. Patrícia Elizabeth de Freitas
(coorientadora – CEFET-MG)**

(avaliadora - Diana Quintão Lima)

(avaliador – Flavio Santos Freitas)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus quatro grandes pilares, meus pais Marcos Távora Corrêa (*in memoriam*) e Fernanda Ranieri Araujo, meu irmão Marcelo Araujo Távora Corrêa e meu primo Thomaz Távora Prates, sem os quais eu não teria forças para terminar esse trabalho.

Às minhas orientadoras Raquel Vieira Mambrini e Patrícia Elizabeth de Freitas, por terem aceitado toda a empreitada de realizar dois TCCs em um semestre só, correndo contra o tempo, provando que há tempo para todo o propósito debaixo do céu.

À professora Janice Cardoso Pereira Rocha por todo o apoio durante a minha graduação e em especial nos semestres em que foi coordenadora de curso.

A todos os amigos que estiveram comigo e nunca desistiram de mim, mesmo quando eu mesma já o havia feito, em especial ao William de Andrade Caroba Júnior, Fagner Fernandes dos Santos Ramalho, Mateus Augusto Martins de Paiva e Débora Caroline Saturnino de Assis.

RESUMO

O corante catiônico azul de metileno é um dos principais poluentes aquáticos atualmente. A remoção de contaminantes é feita, principalmente, através de processos de adsorção e oxidação. O uso de materiais nanoestruturados, materiais que possuem ao menos uma de suas dimensões na ordem nanométrica (10^{-9} m) e abaixo dos 100 nm, para esse fim tem sido explorado nos últimos anos, dado que possuem propriedades que não são observadas nos materiais do tipo *bulk*, como maior área superficial, além de propriedades ópticas, eletrônicas, catalítica e químicas. Neste trabalho foram preparados e caracterizados óxidos de ferro, obtidos através das rotas de coprecipitação e hidrotermal, a fim de avaliar a diferença de atividade catalítica pelos diferentes tamanhos dos materiais. Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e microscopia eletrônica de varredura. A difração de raios X do material sintetizado por coprecipitação mostrou a presença da fase maghemita corroborado pela espectroscopia no infravermelho que também identificou em ambos os materiais a presença da fase maghemita. As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura do material obtido via coprecipitação mostraram que o material apresenta morfologia típica de óxido. Também foram medidos os tamanhos das partículas obtidos e o potencial Zeta, a fim de investigar a influência do tamanho de partícula e a carga superficial na capacidade de adsorção e oxidação do azul de metileno. Ambos os materiais apresentaram potencial zeta negativo em meio neutro, que é a faixa de trabalho. O material obtido pela síntese hidrotermal é um nanomaterial, com tamanho médio de partícula de 92,9 nm, enquanto o material obtido pela coprecipitação não pode entrar nessa classificação, dado que o tamanho médio de partícula é 229,8 nm. Ambos os materiais foram testados como catalisadores na oxidação do azul de metileno e a fim de eliminar os efeitos de adsorção, os sólidos foram deixados em contato com a solução de corante de concentração de 50 ppm por 12h; depois de decorrido esse tempo foi adicionado o agente oxidante peróxido de hidrogênio. A remoção de corante do material obtido por coprecipitação foi de 69,9%, enquanto a remoção do material hidrotermal foi de 99,7%. Como ambos os materiais possuem composição semelhante, no que tange as fases de óxido de ferro, e potencial zeta negativo na faixa de pH de trabalho, acredita-se que a maior área superficial e o menor tamanho de partículas do material obtido através da síntese hidrotermal tenham influência direta nos resultados, como era de se esperar, uma vez que no geral materiais nano apresentam melhor atividade catalítica.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Poeira coletada no Sudeste Asiático durante uma tempestade de areia no Deserto de Gobi, em março de 2001.....	3
Figura 2 Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de hematita sintetizada via método hidrotermal	4
Figura 3 Representação esquemática de nanomateriais de acordo com sua dimensionalidade.....	5
Figura 4 Exemplos de formas geométricas de NPs: (a) octaédrica, (b) icosaédrica, (c) tetraédrica e (d) cúbica	6
Figura 5 Temperatura de fusão do ouro em função do tamanho de suas partículas.....	8
Figura 6 Teoria do domínio magnético	9
Figura 7 Perfis de tamanho de partícula obtidos por difração à laser de seis tintas de tatuagem do fabricante Dynamic Color Co. (Ft Lauderdale, FL, U. S. A). Em que cada tinta consiste em apenas um pigmento, com exceção da tinta verde, que consiste na mistura de pigmento verde e amarelo. Todos os pigmentos possuem uma porção significativa no intervalo nanométrico, com exceção do branco.....	10
Figura 8 Esquema apresentando cátions de Fe ocupando sítios tetraédrico (a) e octaédrico (b)	15
Figura 9 Representação da estrutura cristalina da magnetita	15
Figura 10 Representação da estrutura cristalina da hematita	17
Figura 11 Esquema representativo de alguns POAs utilizados para a oxidação de contaminantes orgânicos.....	17
Figura 12 Esquema resumindo o procedimento de síntese via coprecipitação	23
Figura 13 Esquema resumindo o procedimento de síntese via método hidrotermal.....	24
Figura 14 Estrutura do corante Azul de Metileno	25
Figura 15 Material sintetizado via coprecipitação (a) e (b) sem a ação de campo magnético e (c) sob a ação de campo magnético	27
Figura 16 Material sintetizado via método hidrotermal (a) e (b) sem a ação de campo magnético e (c) sob a ação de campo magnético.....	27
Figura 17 Espectro de difração da Síntese via Coprecipitação	28
Figura 18 Espectros no infravermelho do material sintetizado e dos sais de Fe(II) e Fe(III)	30

Figura 19 Espectro de infravermelho da síntese via coprecipitação com as bandas selecionadas para caracterização do material marcadas	31
Figura 20 Espectro Infravermelho para o material obtido via coprecipitação, no modo absorbância	33
Figura 21 Espectros de Infravermelho de Hematita, Maghemita e Magnetita comerciais	33
Figura 22 Espectro de Infravermelho da síntese hidrotermal e dos precursores de Fe(II) e Fe(III) utilizados	34
Figura 23 Espectro de infravermelho da Síntese via Método Hidrotermal com as bandas selecionadas para caracterização do material marcada.....	35
Figura 24 Espectros de infravermelho das sínteses via coprecipitação e via hidrotermal	36
Figura 25 Distribuição do tamanho de partícula, em número, das sínteses via coprecipitação e método hidrotermal.....	37
Figura 26 Potencial Zeta para ambas as sínteses em diferentes valores de pH.....	38
Figura 27 Imagem de MEV da maghemita sintetizada via Coprecipitação	39
Figura 28 Resultados para a oxidação do azul de metileno para os materiais obtidos via coprecipitação e método hidrotermal	40
Figura 29 Coloração da solução de Azul de Metileno após 240 minutos de reação utilizando a maghemita sintetizada via coprecipitação (a) e por hidrotermal (b), à esquerda a solução padrão diluída 10 vezes e à direita o sobrenadante da reação também diluída 10 vezes	41
Figura 30 Ciclos de reuso dos materiais sintetizados	42
Figura 31 Coloração da solução de Azul de Metileno após 5 reusos do material sintetizado via coprecipitação (a) e por hidrotermal (b). À esquerda a solução padrão e à direita o sobrenadante após o quinto ciclo de reuso	42

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NM(s) – Nanomaterial(is)

NP(s) – Nanopartícula(s)

AM – Azul de Metileno

DRX – Difração de Raios X

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
(do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*)

POAs – Processos Oxidativos Avançados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Nanomateriais	3
2.1.1	Classificação dos nanomateriais	5
2.1.2	Propriedades dos nanomateriais	7
2.1.3	Aplicações dos nanomateriais	9
2.1.4	Síntese de nanomateriais	11
2.1.4.1	Nucleação e crescimento de partículas	12
2.1.4.2	Técnicas “top-down”	13
2.1.4.3	Técnicas “bottom-up”	13
2.2	Óxidos de Ferro	14
2.2.1	Magnetita (Fe_3O_4)	14
2.2.2	Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	16
2.2.3	Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	16
2.3	Processos Oxidativos Avançados	17
2.3.1	Processos Fenton	18
2.4	Métodos de síntese de nanopartículas de maghemita e histórico da atividade catalítica	19
2.4.1	Coprecipitação	19
2.4.2	Método Hidrotermal	20
3	METODOLOGIAS	22
3.1	Síntese dos materiais	22
3.1.1	Síntese de óxido de ferro via coprecipitação	22
3.1.2	Síntese de óxido de ferro via método hidrotermal	23
3.2	Caracterização dos materiais	24
3.2.1	Difração de Raios X	24

3.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	24
3.2.3	Tamanho de Partícula	25
3.2.4	Potencial Zeta	25
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	25
3.3	Aplicação dos materiais	25
3.3.1	Adsorção e Oxidação do Azul de Metileno	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	Síntese dos materiais	27
4.1.1	Síntese de óxido de ferro via coprecipitação	27
4.1.2	Síntese de óxido de ferro via método hidrotermal.....	27
4.2	Caracterização dos materiais	27
4.2.1	Difração de Raios X	27
4.2.1.1	Síntese via coprecipitação	27
4.2.1.2	Síntese via método Hidrotermal	29
4.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	29
4.2.1.1	Síntese via coprecipitação	29
4.2.1.2	Síntese via método hidrotermal	34
4.2.3	Tamanho de partícula	37
4.2.4	Potencial Zeta	37
4.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	38
4.3	Aplicação dos Materiais	39
4.3.1	Oxidação do Azul de Metileno (AM).....	39
4.3.2	Reuso dos materiais	41
5	CONCLUSÃO.....	44
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

1 INTRODUÇÃO

A água potável é um recurso escasso e o crescimento populacional, vasta industrialização e urbanização contribuíram para o aumento da sua contaminação (FERROUDJ et al., 2013; MASUDI et al., 2020). Os cursos de água estão propensos à contaminação por vários poluentes, como os orgânicos, que possuem várias origens industriais como agricultura, farmacêutica e têxtil, sendo esta última, de acordo com o Banco Mundial, responsável por entre 17 e 20% da poluição aquática (ASHRAF et al., 2024; MASUDI et al., 2020; PATRA; GOPALAN; GANESAN, 2019). Já foi estimado que entre 10 e 15% dos corantes são desperdiçados durante a coloração de materiais e são descartados pelo processo, causando problemas ambientais, dado que são corantes sintéticos não degradáveis (ASHRAF et al., 2024). Entre os corantes mais utilizados na indústria têxtil, encontra-se o azul de metileno (PATRA; GOPALAN; GANESAN, 2019).

Foram desenvolvidos métodos de remoção de poluentes orgânicos, tais como adsorção, oxidação e filtração por membrana, sendo que filtração por membrana é um método limitado dado seu alto custo (ASHRAF et al., 2024; MASUDI et al., 2020). Os métodos de oxidação mais aplicados são os processos oxidativos avançados (POAs), uma vez que envolvem diversas etapas de oxidação, dado que em muitos casos apenas uma reação oxidativa não é suficiente para a degradação dos contaminantes (MASUDI et al., 2020).

A adsorção também é de extrema importância, uma vez que promove alta produtividade e é de fácil operação (ASHRAF et al., 2024). Diferentes materiais adsorventes já foram explorados para a eliminação de corantes da água, tais como materiais poliméricos, zeólitas e carvões ativados, porém esses materiais possuem desvantagens, sendo uma delas a dificuldade de recuperação do adsorvente em solução (ASHRAF et al., 2024). Adsorventes eficientes e de fácil recuperação são essenciais para o tratamento de águas residuais, fazendo com que materiais magnéticos sejam de grande interesse, uma vez que podem ser separados de soluções com o auxílio de um campo magnético (ASHRAF et al., 2024; CHAUHAN; KUMAR; UPADHYAY, 2019; MASUDI et al., 2020; PATRA; GOPALAN; GANESAN, 2019).

Os materiais magnéticos que mais receberam interesse nas últimas duas décadas foram as nanopartículas magnéticas (MASUDI et al., 2020), destacando-se as nanopartículas de óxidos de ferro, já que degradam poluentes de forma eficiente, com baixo custo e boa

estabilidade (ASHRAF et al., 2024; CHAUHAN; KUMAR; UPADHYAY, 2019; PATRA; GOPALAN; GANESAN, 2019).

O interesse pelo estudo das nanopartículas tem aumentado cada vez mais nos últimos anos. Esse aumento na quantidade de pesquisas relacionadas às nanopartículas pode estar ligado à determinadas propriedades e características que estas apresentam e que não são observadas nos sólidos do mesmo material em dimensões maiores. Isso faz com que as nanopartículas possuam uma vasta área de aplicação como em materiais eletrônicos, no ramo da biomedicina, em cosméticos, em catálise e entre diversas outras.

1.1 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção de óxidos de ferro nanoparticulados com fins de investigar a influência do tamanho de suas partículas na remoção do contaminante azul de metileno em água.

Os objetivos específicos são:

- Preparar através da rota de coprecipitação óxido de ferro a partir de fonte de Fe(II) e Fe(III).
- Preparar através da rota hidrotermal óxido de ferro a partir de fonte de Fe(II) e Fe(III).
- Caracterizar os materiais obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de Raios X (DRX), potencial zeta e tamanho de partículas;
- Aplicar os materiais em adsorção e degradação de Azul de Metileno (AM).

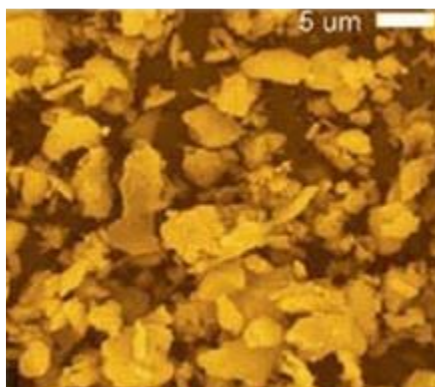
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanomateriais

Um nanomaterial (NM) pode ser mono ou multielementar (denominado compósito) e ser definido como um material cujo tamanho de partículas varia entre 1 nm e 100 nm em pelo menos uma de suas dimensões. Materiais com partículas de até 2 nm são chamados de “clusters” ou “nanoclusters”. (ARL, 2018; CRABTREE, 2014; DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014; FECHINE, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019; PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010; ZARBIN, 2007).

NMs podem ter origem natural ou antrópica, sendo os de origem natural resultado de fenômenos como condensação de gases na atmosfera, erupções vulcânicas e erosão. Já os de origem antrópica podem ser classificados de duas formas: origem intencional e não intencional. Exemplos de materiais de origem não intencional são os subprodutos de combustão de motores de veículos e de processos metalúrgicos. Por sua vez, os de origem intencional são aqueles manufaturados para desempenhar funções específicas em diversas áreas (BUZEA; PACHECO; ROBBIE, 2007; DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014). Um exemplo de nanomaterial de origem natural pode ser visto na Figura 1, vindo de uma tempestade de areia no Deserto de Gobi, localizado no Sudeste Asiático (STRAMBEANU; DEMETROVICI; DRAGOS, 2015).

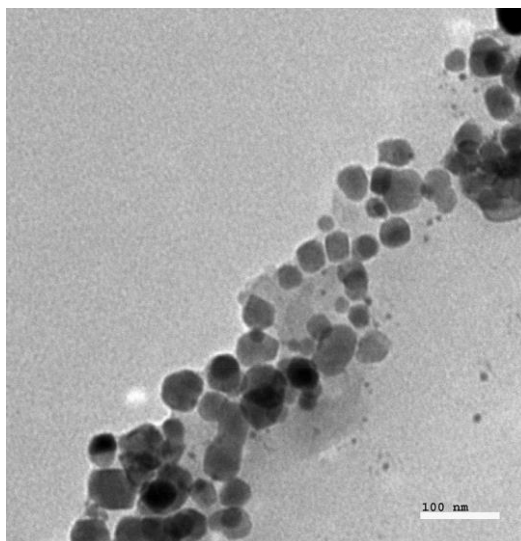
Figura 1 Poeira coletada no Sudeste Asiático durante uma tempestade de areia no Deserto de Gobi, em março de 2001



Fonte: Strambeanu; Demetrovici; Dragos, 2015

A Figura 2 apresenta imagem de um nanomaterial de origem antrópica, uma hematita sintetizada via método hidrotermal.

Figura 2 Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de hematita sintetizada via método hidrotermal



Fonte: Jayanthi et al., 2015

Duas características marcantes dos NMs são sua grande área superficial e o fato de uma porção significativa dos átomos e nanopartículas (NPs) estarem presentes na sua superfície disponíveis para interação, o que faz com que tenha aplicação em diversas áreas, como cosméticos, construção civil, materiais médicos, comunicação, dentre outras. Como exemplo da relevância da área superficial aumentada pode-se citar o ouro, cujo lingote de 1 kg possui área superficial de $2,89 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ao passo que um conjunto de 1 kg nanopartículas esféricas, medindo 6 nm de diâmetro possui, no total, uma área superficial de $51,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ disponível para reagir com o meio (ARL, 2018; DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014; FECHINE, 2020).

As propriedades dos materiais (tais como ponto de fusão, atividade catalítica e propriedades magnéticas) cujos tamanhos de partícula estão acima dos 100 nm em suas dimensões, denominados “*bulk*”, são manifestadas a partir de um tamanho denominado “tamanho crítico”. NMs são caracterizados por terem pelo menos uma das suas dimensões abaixo do tamanho crítico, conferindo diferentes propriedades, sendo que para um mesmo material é comum que o tamanho crítico seja diferente para cada uma de suas propriedades e, abaixo desse tamanho, as propriedades também vão depender da forma apresentada pelas partículas. Ou seja, para se obter a propriedade almejada, a composição química, a estrutura do material, o tamanho e o formato das partículas devem ser considerados (DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; ZARBIN, 2007).

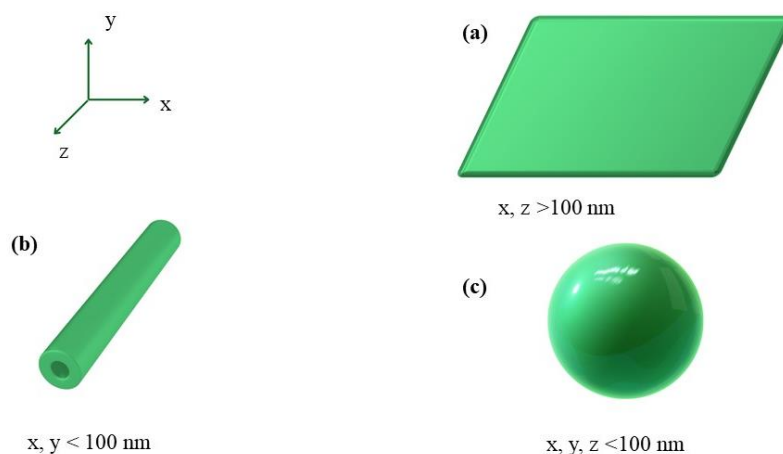
Para que as características e propriedades almejadas dos NMs sejam alcançadas, é de exímia importância que suas condições de produção sejam controladas, uma vez que uma pequena quantidade de impurezas presente no meio pode afetar o crescimento do material, afetando não só a composição, como também a morfologia da partícula. Uma das formas de controlar a síntese é através do substrato utilizado (CRABTREE, 2014; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; ZARBIN, 2007).

2.1.1 Classificação dos nanomateriais

Considerando 100 nm como indicador, os NMs podem ser classificados de acordo com a sua dimensão, ela podendo ser unidimensional (1D), bidimensional (2D) ou tridimensional (3D) e podem ser classificados de acordo com a sua morfologia, ou seja, a forma que pode assumir após sua produção (DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014; FECHINE, 2020).

Materiais unidimensionais são aqueles NMs que possuem escala nanométrica menor que 100 nm em apenas uma direção, como filmes, representado na Figura 3(a). Os bidimensionais são os que possuem menos de 100 nm em duas direções, como nanotubos (Figura 3(b)). (DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

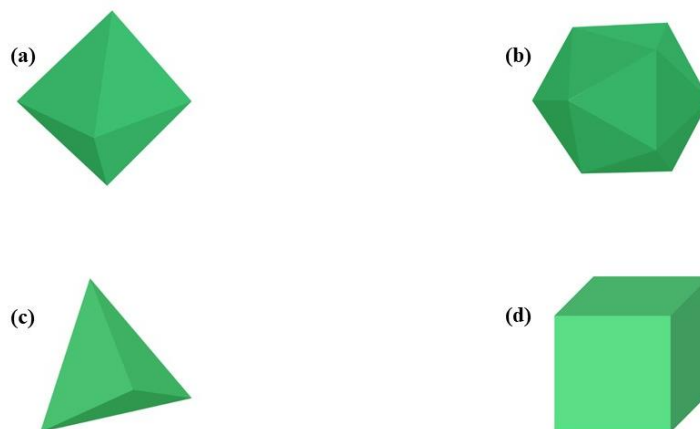
Figura 3 Representação esquemática de nanomateriais de acordo com sua dimensionalidade



Fonte: Elaborada pela própria autora, adaptada de Fechine, (2020)

Os materiais tridimensionais, por sua vez, são aqueles que possuem menos de 100 nm nas três dimensões, como nanoesferas (Figura 3(c)) e outras morfologias, como as representadas na Figura 4 (DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

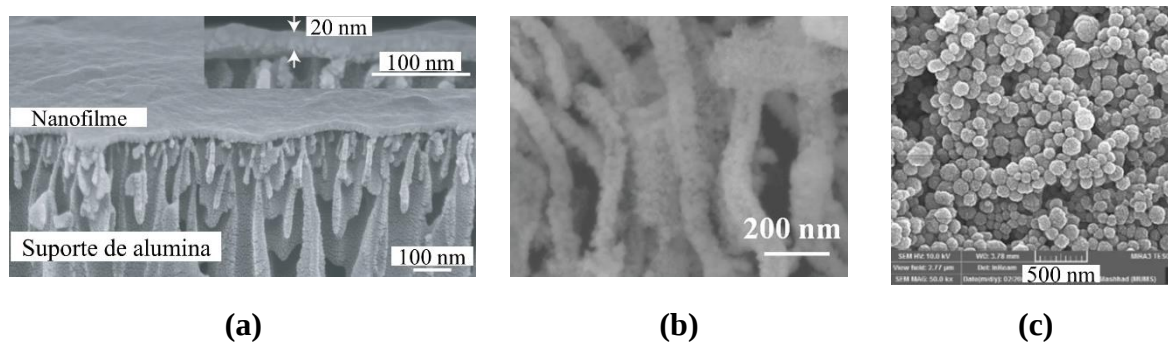
Figura 4 Exemplos de formas geométricas de NPs: (a) octaédrica, (b) icosaédrica, (c) tetraédrica e (d) cúbica



Fonte: Elaborada pela própria autora, adaptada de Fechine, (2020)

Estão apresentados na **Figura 5** nanofilmes, NMs unidimensionais (**Figura 5 (a)**), nanotubos, NMs bidimensionais (**Figura 5 (b)**) e nanoesferas, NMs tridimensionais (**Figura 5 (c)**).

Figura 5 Nanotubos de poliarilato suportados em alumina porosa (a), nanotubos porosos de Pd-PdO (b) e nanoesfera fibrosa de sílica (c)



Fontes: Adaptadas de (Jimenez-Solomon et al., (2016); Oboudatian; Safaei-Ghomi, (2022); Wang et al., (2020)

Outras formas de classificar os nanomateriais são de acordo com sua composição e aglomeração. Como anteriormente citado, nanomateriais podem ser monoelementares, ou seja, contendo apenas um material como as nanopartículas de ouro, ou multielementares, os compósitos, como materiais de cério e nióbio em diferentes proporções (um exemplo sendo Ce/Nb 3:1). A aglomeração se dá pelas interações entre as NPs como, por exemplo, dispersas em suspensões ou aglomerados (BUZEA; PACHECO; ROBBIE, 2007; DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014).

2.1.2 Propriedades dos nanomateriais

Como dito, as propriedades físico-químicas dos NMs são dependentes do seu tamanho e composição, sendo que para um mesmo material, o tamanho crítico pode ser diferente para cada uma de suas propriedades (ZARBIN, 2007). É importante ressaltar que para materiais distintos, o tamanho crítico vai ser diferente (ZARBIN, 2007). Dentre as propriedades, podem-se destacar grande área superficial (DA FONSECA, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019), condutividade elétrica (AGARWAL et al., 2011; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020), propriedades térmicas (AGARWAL et al., 2011; DA FONSECA, 2020; LU, 2012), atividade eletrônica (AGARWAL et al., 2011; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020) e óptica (AGARWAL et al., 2011; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020), diferentes propriedades magnéticas e reatividade química (AGARWAL et al., 2011; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019; LU, 2012).

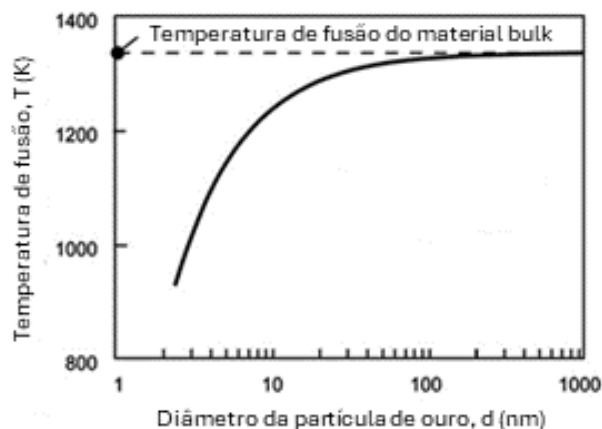
A condutividade elétrica dos materiais é um assunto complexo, dado que essa propriedade está relacionada a diversos fatores, não somente à disponibilidade de elétrons. A condutividade elétrica de metais, por exemplo, pode ser impedida devido a espalhamentos dos elétrons. Com a diminuição da NP, a condutividade elétrica diminui e o *band gap* na estrutura eletrônica do material aumenta. Isso faz com que um material metálico possa mudar de condutor a semicondutor e um material semicondutor pode ser tornar isolante; a propriedade elétrica pode ser alterada, também, devido à combinação de componentes (LU, 2012).

As atividades eletrônicas e ópticas estão intimamente relacionadas. Quando a partícula se torna pequena o suficiente, ela pode ser vista como um átomo artificial, fazendo com que as propriedades sejam descritas em níveis quânticos discretos e não pela física clássica, como nos materiais *bulk*. O tamanho muito reduzido faz com que as NPs sejam semicondutoras e ele afeta diretamente o seu *band gap*, em que a energia necessária para que um fóton excite os elétrons seja maior e, conseqüentemente, a liberação de energia seja maior quando os elétrons retornam ao seu estado fundamental. (AGARWAL et al., 2011; BUZEA; PACHECO; ROBBIE, 2007; CHRISTIAN et al., 2008; DA FONSECA, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019; LU, 2012).

A grande área superficial dos NMs se relaciona diretamente com a mudança nas propriedades térmicas dos materiais. NMs possuem mais átomos em sua superfície, menos átomos vizinhos, ocasionando menor energia de ligação. A menor energia de ligação resulta em uma maior condutividade térmica e uma redução na temperatura de fusão do material. Como exemplo, destaca-se o ouro, cuja temperatura de fusão na forma de NPs com 3 nm de diâmetro

é 300 K menor que a do *bulk*, como apresentado na Figura 6 (BUZEA; PACHECO; ROBBIE, 2007; KHAN; SAEED; KHAN, 2019).

Figura 6 Temperatura de fusão do ouro em função do tamanho de suas partículas



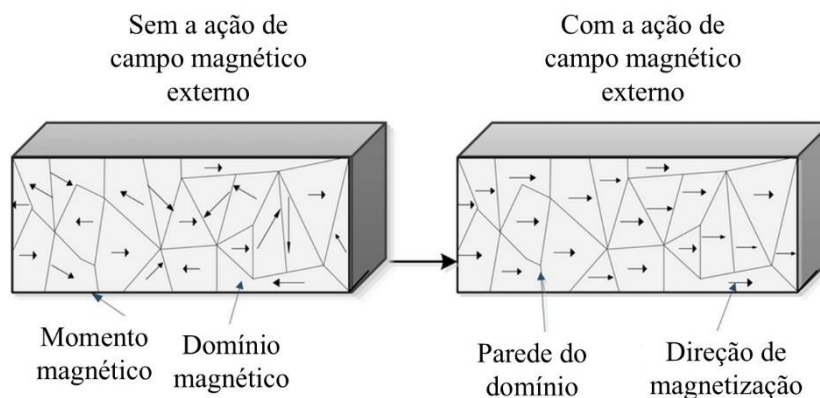
Fonte: Adaptado de Buzea; Pacheco; Robbie, (2007)

Outra propriedade que é alterada pela grande área superficial, com átomos ligados menos fortemente, é a reatividade química, esta depende da zona de contato oferecida e da energia de ligação entre os átomos. A maior porcentagem de átomos na superfície vai aumentar a atividade catalítica do material, se comparada aos materiais *bulk* (CHRISTIAN et al., 2008; DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014; LU, 2012).

As propriedades magnéticas dos nanomateriais estão relacionadas a diversos fatores, como seu tamanho, morfologia, composição química, distribuição eletrônica desigual das NPs e seus métodos de síntese. Quando um material possui características magnéticas, ele possui regiões de magnetização uniforme, que são denominadas domínios, cujas paredes são seus limites e o tamanho delas é definido por um balanço de energias (Figura 7 Teoria do domínio magnético). Enquanto partículas maiores possuem múltiplos domínios, nanopartículas magnéticas, quando atingem um tamanho crítico, apresentam um diâmetro de um único domínio (DSD) e sua formação é mais favorável, dado que a energia para manter essas paredes de domínio é maior que a magnético-estática. Quando há a formação de único domínio, os spins das partículas se alinham na mesma direção com maior facilidade e a desmagnetização ocorre devido ao próprio spin das NPs; a energia mais alta do domínio único aumenta a coercitividade da partícula, ou seja, o campo necessário para que ocorra a sua desmagnetização, fenômeno denominado “superparamagnetismo”. Em NPs superparamagnéticas, quando há aplicação de um campo, ocorre o magnetismo, mas assim que o campo é retirado, ocorre sua

desmagnetização (DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019; LU, 2012).

Figura 7 Teoria do domínio magnético



Fonte: adaptado de Wang et al., 2022.

É válido ressaltar que enquanto NPs possuem propriedades diferentes do material *bulk*, nanopartículas agrupadas podem ter propriedades diferentes daquelas individuais ou dos materiais *bulk*, uma vez que agrupando-as são geradas novas nanoestruturas (AGARWAL et al., 2011).

2.1.3 Aplicações dos nanomateriais

Devido às suas características e propriedades, nanomateriais e nanopartículas podem ser aplicados em diversas áreas, como equipamentos eletrônicos, cosméticos, biomédica e farmacêutica, pigmentos, automotiva, dentre outras (AGARWAL et al., 2011; BUZEA; PACHECO; ROBBIE, 2007; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019; LU, 2012).

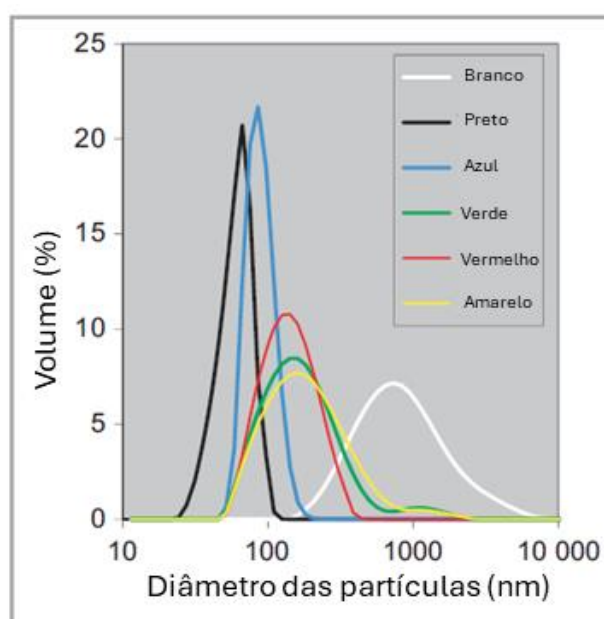
No campo de equipamentos eletrônicos, tem-se a aplicação de materiais derivados do fulereno (C_{60}), que pode ser usado em painéis solares e em células de combustíveis. Célula de combustível é um equipamento que transforma energia química em elétrica. Os derivados do fulereno são usados na reação de oxidação anódica de células de combustível de metanol direto, com fins de aumentar a atividade de eletro-oxidação desse álcool (KONWAR; AHMED, 2016; SENGUPTA, 2020).

O tamanho reduzido e a maior área superficial dos NMs permitem um transporte mais eficiente dos ingredientes cosméticos através da pele. Os usos dos nanomateriais em cosméticos incluem cremes hidratantes e anti-idade, protetores e bloqueadores solares, produtos capilares,

pigmentos, dentre outros. Nanopartículas de ouro (Au) e prata (Ag) são usadas como pigmentos, dado que em escalas nanométricas, NPs de Au apresentam coloração vermelha e as de Ag, coloração amarela. Uma vantagem das NPs nesses metais nobres em comparação com outros pigmentos é que elas não apresentam toxicidade, possuem propriedades desinfetantes e alta estabilidade. Quanto à proteção solar mencionada, são usadas nanopartículas de dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) começando com dimensões de 20 nm, uma vez que em escala nanométrica, esses compostos apresentam melhor espalhabilidade e maior transparência do que os compostos como forma de pigmentos, conferindo melhor resultado cosmético e sensorial para o consumidor (FYTIANOS; RAHDAR; KYZAS, 2020; SINGH; PANDEY; VISHWAKARMA, 2020).

Em pigmentos, pode-se exemplificar o uso de NPs em tintas de tatuagem. Um estudo realizado nos Estados Unidos detectou que alguns corantes utilizados pelo fabricante Dynamic Color Co. (Ft Lauderdale, FL, U. S. A) se encontram na escala nanométrica. Destaca-se que os corantes C.I. 77266 (carbono negro) e o C.I. 74160 (pigmento azul 15) se apresentam em maior porcentagem na escala nanométrica, como demonstrado na Figura 8 (HØGSBERG et al., 2011).

Figura 8 Perfis de tamanho de partícula obtidos por difração à laser de seis tintas de tatuagem do fabricante Dynamic Color Co. (Ft Lauderdale, FL, U. S. A). Em que cada tinta consiste em apenas um pigmento, com exceção da tinta verde, que consiste na mistura de pigmento verde e amarelo. Todos os pigmentos possuem uma porção significativa no intervalo nanométrico, com exceção do branco.



Fonte: Adaptado de Høgsberg et al., (2011)

Nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas (SPIONs, do inglês “*superparamagnetic iron oxide nanoparticles*”) são estudadas no campo biomédico e farmacêutico, uma vez que são uma forma de levar os medicamentos para as regiões alvo de maneira efetiva, sendo que as mais aplicadas são a γ -Fe₂O₃ (fase maghemita) e a Fe₃O₄ (fase magnetita). As SPIONs possuem um revestimento orgânico ou inorgânico, no qual o princípio ativo é colocado e, através do uso de ímãs, são guiadas para a região desejada. Elas podem ser desenvolvidas para alcançar o tecido desejado com poucas interações celulares não específicas, são de fácil produção e demonstraram baixa toxicidade. É importante ressaltar que mesmo com extensa pesquisa, ainda não há produtos baseados em SPIONs no mercado (LAURENT et al., 2014; PALANISAMY; WANG, 2019; WAHAJUDDIN; ARORA, 2012).

No setor automotivo, nanopartículas são amplamente usadas como catalisadores na exaustão de carros movidos à combustão interna, com fins de reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera, como o monóxido de carbono (CO), gás de alta toxicidade para o ser humano. Os catalisadores convencionais são à base de platina (Pt) e paládio (Pd), mas apresentam a desvantagem de serem ativados apenas a 200 °C, fazendo com que nos primeiros minutos após a ignição, o CO seja emitido de forma livre na atmosfera. NPs de Au são uma boa alternativa para a complementação ou substituição desses catalisadores, dado que em tamanhos menores que 8 nm, catalisadores de Au são ativos em baixas temperaturas. Outra opção são as NPs de óxidos de cobre (Cu) em diferentes estados de oxidação, que são materiais mais baratos que os de Pd, Pt e Au e possuem boa atividade catalítica na oxidação do CO a dióxido de carbono (CO₂), evidenciando uma boa atividade para aplicações de controle de emissão de CO em veículos automotores movidos por motor de combustão interna (DEY; CHANDRA DHAL, 2020; HECK; FARRAUTO, 2001; LU, 2012).

2.1.4 Síntese de nanomateriais

O sucesso na síntese de NMs com as propriedades desejadas se deve ao rigoroso planejamento e controle dos processos e protocolos empregados para o preparo das NPs e sua síntese pode ser realizada de forma individual ou em um suporte ou substrato (DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; LU, 2012).

As sínteses de NMs podem ser realizadas em fase seca ou líquida, sendo que as em fase líquida são dominantes, porque os processos de nucleação e crescimento podem ser controlados mais facilmente (DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; LU, 2012).

A obtenção de nanopartículas pode ser classificada como sendo de forma física ou química e as técnicas de obtenção são como *top-down* (em tradução livre: “de cima para baixo”)

e *bottom-up* (em tradução livre “de baixo para cima”) (AGARWAL et al., 2011; DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014; FECHINE, 2020).

2.1.4.1 Nucleação e crescimento de partículas

Existem dois tipos de processos de nucleação: homogêneo. No qual o núcleo das partículas é formado em um ambiente uniforme e possibilita o crescimento das partículas. e heterogêneo, em que os núcleos são formados em uma superfície ou suporte, podendo ser, inclusive, as paredes do reator utilizado (DA FONSECA, 2020; LU, 2012).

Antes da nucleação, há a formação de um monômero, que é a menor unidade constituinte da partícula. Quando a solução se torna supersaturada ocorre, por fim, a nucleação, que é o ponto de partida para a formação da NP desejada. Assim que a concentração de monômeros diminui até atingir uma taxa de nucleação mínima e os núcleos se tornam estáveis, a nucleação para de ocorrer e se inicia o processo de crescimento das NPs, até que seja atingido o ponto de equilíbrio, ou seja, quando há equilíbrio entre os monômeros da superfície da nanopartícula e os da solução e o crescimento não ocorre mais (DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020; LU, 2012).

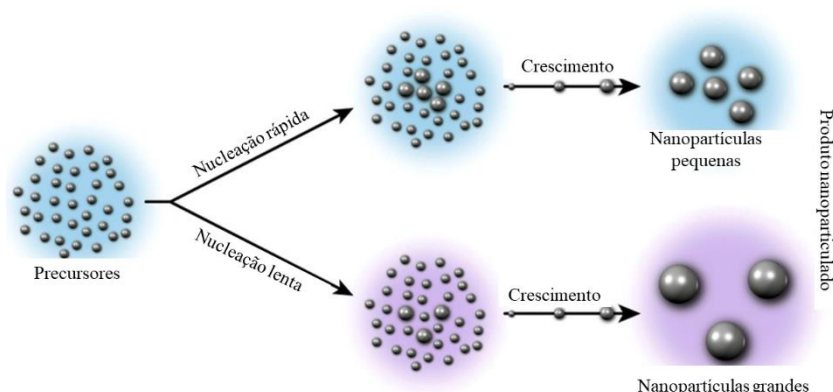
O crescimento das NPs pode se dar de três formas: homogêneo (ou adição molecular), amadurecimento de Ostwald e agregação (DA FONSECA, 2020; LU, 2012).

No processo de adição molecular, durante a nucleação, ocorre uma diminuição da supersaturação da solução e ocorre em três etapas. Durante a primeira etapa ocorre a difusão das espécies em crescimento para a superfície do núcleo, levando à segunda etapa, que é a adsorção dessas espécies pelo núcleo. A terceira etapa é, por fim, a incorporação das espécies no núcleo (DA FONSECA, 2020; LU, 2012).

O amadurecimento de Ostwald é, em geral, um processo indesejado, que começa a acontecer quando a concentração do soluto se torna menor que o nível de supersaturação. Nele, as partículas já precipitadas tornam a se solubilizar e, com o tempo, se depositam na superfície de partículas maiores. Se essa forma de amadurecimento ocorrer por muito tempo, o tamanho médio das partículas obtidas tende a aumentar, podendo, até mesmo, sair do intervalo nanométrico desejado. Portanto, o processo deve ser evitado e isso pode ser feito através do controle de parâmetros termodinâmicos do processo para suprimir a solubilidade das NPs (DA FONSECA, 2020; LU, 2012).

A **Figura 9** apresenta um esquema de nucleação e crescimento de nanopartículas na ausência de amadurecimento de Ostwald.

Figura 9 Representação esquemática de nucleação e crescimento de nanopartículas na ausência de amadurecimento de Ostwald



Fonte: Adaptada de Soltani et al., (2012)

O crescimento por agregação é definido como a agregação de pequenas partículas ou núcleos ainda instáveis e faz com que as partículas pequenas cresçam na superfície dos clusters formados. Ele é mais rápido que o crescimento homogêneo, mas de controle mais difícil e pode ser prevenido usando agentes estabilizadores na solução (DA FONSECA, 2020; LU, 2012).

2.1.4.2 Técnicas “top-down”

As técnicas *top-down* são técnicas destrutivas, ou seja, são aquelas que fracionam materiais bulk para a obtenção de nanopartículas e geralmente realizadas em sistemas secos, como em moagem, deposição física à vapor e ablação à laser. São mais utilizadas pela indústria mesmo sendo menos precisas do que os *bottom-up*, já que permitem obter maiores quantidades de NMs de uma vez (AGARWAL et al., 2011; DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014; FECHINE, 2020; KONWAR; AHMED, 2016; LU, 2012).

2.1.4.3 Técnicas “bottom-up”

Ao contrário das técnicas *top-down*, elas podem ser consideradas “construtivas”, já que partem de átomos ou moléculas para o crescimento das NPs. São normalmente realizadas em sistemas líquidos, sendo meio aquoso ou em solventes orgânicos (DA FONSECA, 2020; DEDEH, 2014; FECHINE, 2020).

As técnicas *bottom-up* permitem maior controle dos materiais sintetizados, já que os parâmetros de produção podem ser mais controlados do que nos métodos *top-down*, como, por exemplo, controlando a concentração dos solutos, o tempo reacional e a sua temperatura. Algumas das técnicas são: hidrotermal ou solvothermal deposição química à vapor, precipitação química e rotas sol-gel (AGARWAL et al., 2011; CHRISTIAN et al., 2008; DA FONSECA,

2020; DEDEH, 2014; FECHINE, 2020; KHAN; SAEED; KHAN, 2019; KONWAR; AHMED, 2016).

2.2 Óxidos de Ferro

Óxidos, hidróxidos e oxihidróxidos de ferro são amplamente referidos como óxidos de ferro e consistem em aproximadamente 16 compostos (JOSHI; KAPPLER, 2023; WAREPPAM et al., 2023).

A unidade estrutural desses compostos é octaédrica, na qual cada átomo de Fe é rodeado por 6 íons O^{2-} e/ou OH^- , fazendo com que alguns desses óxidos se difiram no arranjo do octaedro. Quando os ânions formam camadas hexagonais, as fases são denominadas α , enquanto as fases γ são formadas pelos ânions em camadas cúbicas. Tanto nas camadas hexagonais quanto nas cúbicas, há a formação de planos intersticiais tetraédricos e, em algumas fases dos óxidos de ferro, íons Fe(III) podem ocupar esses interstícios (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

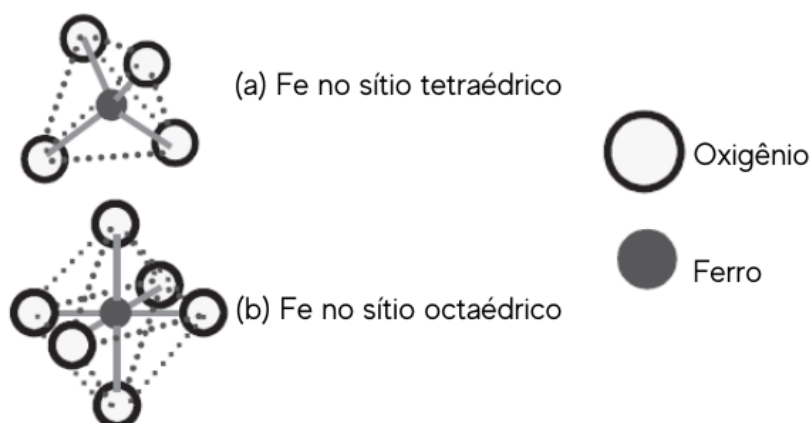
Os óxidos de ferro são fases minerais muito reativas e suas atividades catalíticas estão ligadas à degradação e transformação de poluentes; dentre as 16 espécies, as 3 mais importantes usadas em processos de descontaminação ambiental são magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-}Fe_2O_3$) e maghemita ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; JOSHI; KAPPLER, 2023; WAREPPAM et al., 2023).

2.2.1 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita, conhecida pela sua fórmula Fe_3O_4 , é um óxido de ferro misto, composto pelos óxidos de ferro(II) e óxido de ferro(III), escrito de outra forma como: $FeO \cdot Fe_2O_3$ (A OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Possui uma estrutura do tipo espinélio invertido cúbico, cuja célula unitária é formada por 32 íons O^{2-} , arranjados no sistema cúbico de face centrada e 24 cátions de Fe, localizados nas posições intersticiais dos átomos de O, ocupando sítios tetraédricos e octaédricos (BASTOW; TRINCHI, 2009; DE FREITAS OLIVEIRA, 2009). Uma apresentação esquemática dos íons de Fe ocupando os sítios mencionados pode ser vista na Figura 10.

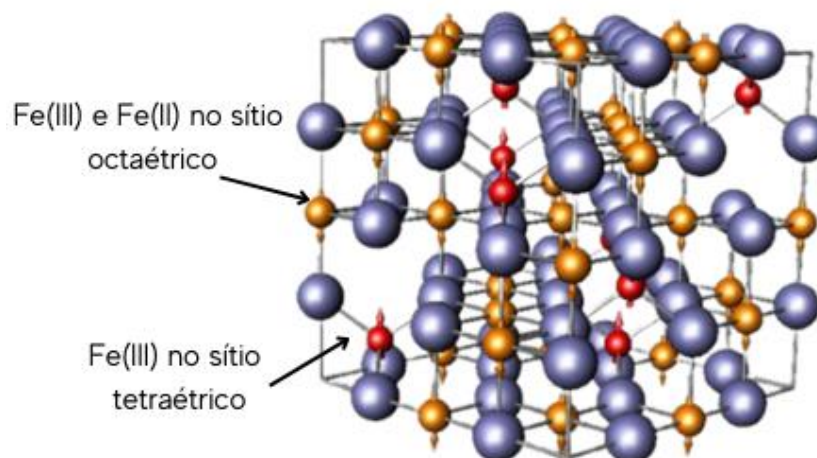
Figura 10 Esquema apresentando cátions de Fe ocupando sítios tetraédrico (a) e octaédrico (b)



Fonte: Adaptado de Bastow; Trinchi, 2009

Em sua célula unitária, a magnetita apresenta oito íons Fe no sítio tetraédrico, sendo todos eles Fe(III) e 16 no sítio octaédrico, sendo oito Fe(III) e oito Fe(II), como apresentado na Figura 11 (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; MAGALHÃES, 2008; WAREPPAM et al., 2023).

Figura 11 Representação da estrutura cristalina da magnetita



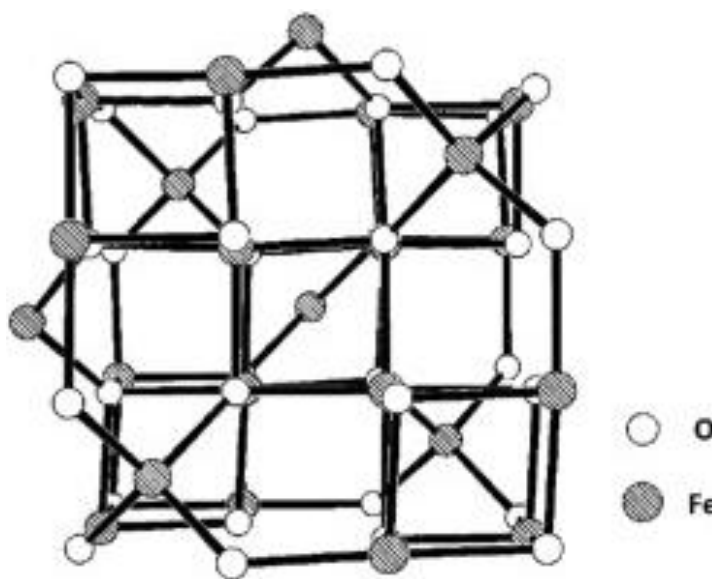
Fonte: Adaptado de Magalhães, 2008

A sua fórmula, levando em conta a célula unitária, pode então ser escrita como $[\text{Fe}^{+3}_8]\{\text{Fe}^{+3}_8\text{Fe}^{+2}_8\}\text{O}_{32}$, em que $[]$ representa o sítio tetraédrico e $\{ \}$ representa o sítio octaédrico (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; MAGALHÃES, 2008).

2.2.2 Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A maghemita possui a mesma estequiometria da hematita (Fe_2O_3) e estrutura cristalográfica da magnetita (estrutura cúbica espinélio invertido), como pode ser visto na **Figura 12**, com a diferença de que o único cátion presente é o Fe(III) (BASTOW; TRINCHI, 2009).

Figura 12 Representação da estrutura cristalina da maghemita



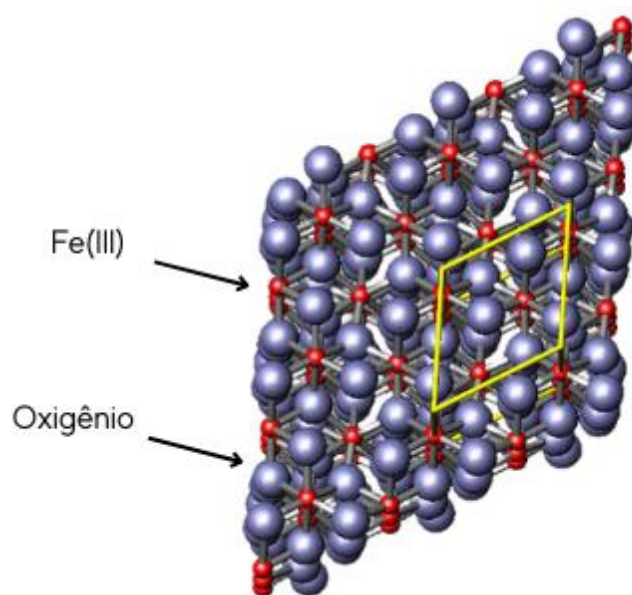
Fonte: Adaptado de Shokrollahi, (2017)

A célula unitária, assim como na magnetita, contém em média 32 íons O^{2-} e 21,33 íons Fe(III) e 2,66 vacâncias, ou sítios desocupados, em que todos os oito sítios tetraédricos estão ocupados e as vacâncias estão localizadas nos sítios octaédricos para manter o balanço de cargas (BASTOW; TRINCHI, 2009; DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; MAGALHÃES, 2008; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

2.2.3 Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A hematita possui estrutura cristalográfica hexagonal, com os íons de Fe(III) coordenados de maneira octaédrica por seis átomos de oxigênio (FeO_6) e o octaedro distorcido de forma trigonal, como pode ser visto na Figura 13 (BASTOW; TRINCHI, 2009; DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

Figura 13 Representação da estrutura cristalina da hematita



Fonte: Adaptado de Magalhães, 2008

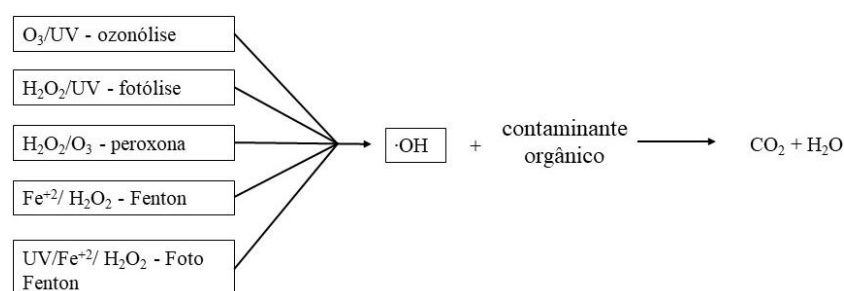
2.3 Processos Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançado, ou POAs, são utilizados em tratamento de águas residuais e se baseiam na produção *in situ* de radicais hidroxil ($\cdot\text{OH}$), um forte agente oxidante e não seletivo, que pode ser capaz de mineralizar poluentes orgânicos, formando dióxido de carbono (CO_2) e água (H_2O) (DENG; ZHAO, 2015; FEIJOO et al., 2023; MAGALHÃES, 2008).

Convencionalmente, os radicais são gerados a partir da adição de um precursor, como peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ou ozônio (O_3), ou da mistura de ambos (FEIJOO et al., 2023).

A Figura 14 apresenta alguns POAs responsáveis pela geração do radical hidroxil

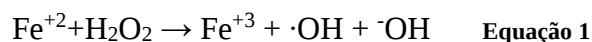
Figura 14 Esquema representativo de alguns POAs utilizados para a oxidação de contaminantes orgânicos



Fonte: Elaborado pela própria autora, adaptado de Magalhães, 2008

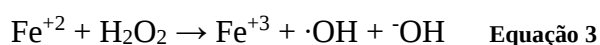
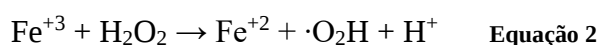
2.3.1 Processos Fenton

Nesse processo, o H_2O_2 reage com o Fe(II) para e produz o radical hidroxila é produzido de acordo com a Equação 1 (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; DENG; ZHAO, 2015; FEIJOO et al., 2023; MAGALHÃES, 2008).



Para que a reação acima ocorra de maneira ótima e evitar que haja a precipitação do Fe como hidróxido de ferro(III) (Fe(OH)_3), ela deve ocorrer em pH baixo, na faixa entre 3 e 4 e a proporção estequiométrica entre Fe(II) e H_2O_2 é de grande importância (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; DENG; ZHAO, 2015; FEIJOO et al., 2023). O pH baixo ocasiona uma necessidade de tratamento do catalisador após o processo e a necessidade de proporção estequiométrica são dois fatores que causam limitação do uso do processo Fenton clássico em escala industrial, levando a alterações no processo (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; DENG; ZHAO, 2015; FEIJOO et al., 2023; MAGALHÃES, 2008).

Devido a essas limitações, surgiu a necessidade de modificar o processo Fenton e associou-se, ao método clássico, íons Fe(III) como promotores de $\cdot\text{OH}$ na reação com o peróxido (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; DENG; ZHAO, 2015). As reações contendo Fe(III) também produzem espécies radicalares e Fe(II) , atuando da mesma maneira que no processo clássico, porém possuem constante de formação mais baixa (DENG; ZHAO, 2015; FEIJOO et al., 2023). As reações estão apresentadas na Equação 2 e na Equação 3 (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; DENG; ZHAO, 2015; FEIJOO et al., 2023).



No mesmo contexto dos processos tipo Fenton, têm-se dado atenção a processos nos quais sistemas com catalisadores heterogêneos são utilizados, uma vez que são mais facilmente separados e reutilizados, operam em uma maior faixa de pH e geram menor quantidade de lodo férrico (DE FREITAS OLIVEIRA, 2009; FEIJOO et al., 2023).

A maghemita, por ter íons Fe(III) na sua estrutura, pode agir como catalisador heterogêneo em processos tipo Fenton (FERROUDJ et al., 2013).

2.4 Métodos de síntese de nanopartículas de maghemita e histórico da atividade catalítica

Existem diversas formas de sintetizar nanopartículas de maghemita e dentre eles tem-se os métodos coprecipitação e o método hidrotermal (JAYANTHI et al., 2015; MIRZAYI; SHAYAN, 2014).

2.4.1 Coprecipitação

O método de coprecipitação se baseia na precipitação simultânea de mais de uma substância utilizando-se de um agente precipitante (MASUDI et al., 2020).

Na síntese de NPs magnéticas, a coprecipitação para obtenção da maghemita normalmente é realizada pela adição de sais contendo íons Fe(III) e Fe(II), na proporção estequiométrica 2:1 em meio aquoso, idealmente em atmosfera não-oxidante. No sistema é adicionada uma base, para que o pH fique entre 8 e 14 e haja a precipitação completa dos íons ferro em forma de óxidos (a coprecipitação), ocasionando a formação da fase magnetita e o posterior tratamento térmico para a transformação em maghemita (DAREZERESHKI, 2010; FECHINE, 2020; LAURENT et al., 2008).

Algumas das vantagens desse método são: grandes quantidades de NMs podem ser sintetizadas e possui boa reprodutibilidade se mantidas as condições experimentais adequadas. Todavia, como apenas fatores cinéticos controlam o processo de crescimento dos cristais, a distribuição de tamanho de partícula e a morfologia são mais difíceis de se controlar (FECHINE, 2020; LAURENT et al., 2008).

Um exemplo de síntese de maghemita via coprecipitação e exemplo de atividade catalítica na oxidação de asfaleno é o trabalho de Mirzayi e Shayan, 2014. Em seu trabalho, a maghemita foi sintetizada utilizando-se a proporção molar 1:2 de Fe(II) e Fe(III), adicionou-se uma solução de HCl 2 mol. L⁻¹ na solução de Fe(II) e a solução foi colocada sob agitação. Adicionou-se então uma solução de NH₃ (25%), o precipitado preto obtido foi separado aplicando-se um campo magnético e lavado diversas vezes com água deionizada e seco a 70 °C. As partículas obtidas foram praticamente esféricas e com tamanho aproximado de 9 nm (MIRZAYI; SHAYAN, 2014).

Primeiramente foram colocadas soluções de asfaleno-tolueno de diferentes concentrações em recipientes contendo NPs de maghemita de forma que cada recipiente tivesse uma concentração de 10 g de NPs para 1 L de solução em constante agitação por 24 h. Depois desse tempo, a maghemita foi separada com um campo magnético. Após

análises da oxidação do asfalto puro e das nanopartículas contendo o asfalto adsorvido, observou-se que a temperatura de craqueamento diminuiu mais de 203 °C e a temperatura de oxidação máxima do asfalto diminuiu em mais de 123 °C na presença das NPs de maghemita, levando à conclusão de que quando o asfalto é adsorvido nas NPs de maghemita, os sítios ativos da maghemita catalisam a reação de oxidação.

2.4.2 Método Hidrotermal

Para que o método seja denominado hidrotermal, o meio reacional deve ser a água; caso o meio seja algum composto orgânico, ele é denominado solvotermal (ALIOFKHAZRAEI, 2016; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020).

Tanto no método hidrotermal quanto no solvotermal, os reagentes são colocados em um reator, normalmente de Teflon, que é selado e aquecido, funcionando como uma autoclave, já que com o aumento da temperatura do meio reacional, a pressão interna do sistema aumenta (ALIOFKHAZRAEI, 2016; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020).

Ao se controlar os parâmetros de síntese como, por exemplo, pH, temperatura e concentração dos reagentes, as NPs poderão ter diferentes tamanhos e morfologias (ALIOFKHAZRAEI, 2016; DA FONSECA, 2020; FECHINE, 2020).

O método hidrotermal tem sido mais aplicado em pesquisas atuais já que a água como solvente é um líquido abundante e de baixa toxicidade (ALIOFKHAZRAEI, 2016; DA FONSECA, 2020).

Como exemplo de síntese de maghemita via método hidrotermal, tem-se o trabalho de Behera et al., 2021, no qual foi sintetizado com nanocompósito de maghemita/ZnO para redução de 4-nitrofenol em ambiente com excesso de NaBH_4 . Primeiramente, 0,0025 mol de sal de Fe(II) foi dissolvido em água deionizada, colocado em um recipiente de Teflon® e agitado por 30 minutos; em seguida, adicionou-se NH_4OH e agitado por 15 minutos. Então o recipiente de teflon foi colocado em um reator hidrotermal e aquecido a 100 °C por 12 h. Decorrido esse tempo, a amostra foi filtrada e lavada diversas vezes com água deionizada e seca a 80 °C (BEHERA et al., 2021).

Para o preparo do nanocompósito, 10 mL de uma solução alcalina de um sal de Zn(II) foi colocada em uma dispersão das NPs de maghemita a 80 °C. A mistura foi agitada constantemente por 30 minutos, colocada em um reator hidrotermal e aquecida a 100 °C por 2 h. O material resultante foi seco à vácuo a 80 °C por 12 h e em seguida calcinado em

temperaturas de 200 °C a 300 °C por 1 h. O material utilizado nas análises foi o calcinado a 300 °C.

Análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão sugeriram a formação de nanocompósitos com um tamanho variando entre 30-50 nm. O maior percentual de degradação de 4-nitrofenol atingido foi de 98,6% nas seguintes condições: 0,02mM de 4-nitrofenol, concentração de 200 ppm de catalisador em um tempo de 6 minutos. O material pôde ser facilmente reciclado com baixa alteração na sua atividade catalítica.

3 METODOLOGIAS

No presente trabalho foram preparados e caracterizados óxidos de ferro, obtidos através das rotas de coprecipitação e hidrotermal, a fim de estudar a influência do tamanho das partículas em processos de adsorção e oxidação de contaminantes.

3.1 Síntese dos materiais

3.1.1 Síntese de óxido de ferro via coprecipitação

Realizaram-se as sínteses de óxidos de ferro adaptando-se a metodologia de Magdalena et al., 2018 e Tessarolli et al., 2019, de acordo com a disponibilidade dos reagentes, mas mantendo a proporção molar 1:2 entre Fe(II) e Fe(III). Como precursor de Fe(II) utilizou-se o sulfato de ferro(II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 2 g, solubilizado em 50 mL de água destilada. Como precursor de Fe(III) utilizou-se o cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 4 g, que também foi solubilizado em 50 mL de água destilada (MAGDALENA et al., 2018; TESSAROLLI et al., 2019).

Adicionou-se, primeiramente, em um balão de 3 vias, a solução de Fe(III) sob agitação e colocou-se atmosfera inerte de N_2 por 5 minutos antes de adicionar-se a solução de Fe(II) e 5 mL de NH_4OH 28% v/v. A utilização de atmosfera inerte se faz necessária para evitar a oxidação do Fe(II) a Fe(III) e manter a proporção molar correta durante a reação. Após a adição de hidróxido de amônio, notou-se a formação de um sólido preto. Deixou-se sob agitação e atmosfera inerte por 1 h e lavou-se o precipitado até obter $\text{pH} = 7$ e o material que foi seco na estufa a 60 °C. Após a secagem, macerou-se o material com auxílio de gral e pistilo e armazenou-se para posterior caracterização e aplicação (MAGDALENA et al., 2018; TESSAROLLI et al., 2019). Um esquema resumindo a síntese pode ser observado na Figura 15.

Figura 15 Esquema resumindo o procedimento de síntese via coprecipitação



Fonte: Elaborada pela própria autora

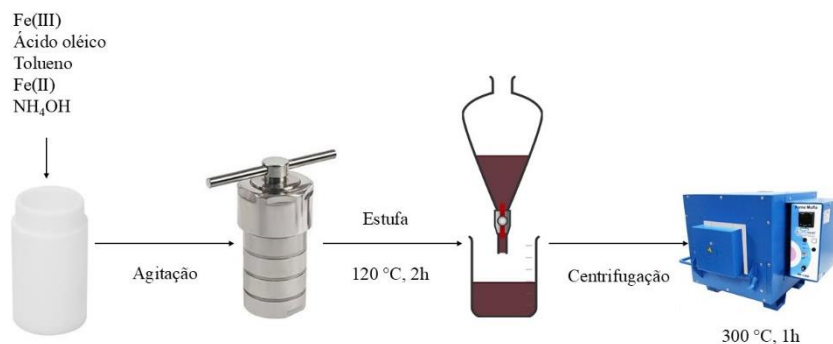
3.1.2 Síntese de óxido de ferro via método hidrotermal

Realizou-se a síntese de óxido de ferro adaptando-se a metodologia de Jayanthi et al., 2015 de acordo com a disponibilidade dos reagentes e equipamentos, mas mantendo a proporção molar 1:2 entre Fe(II) e Fe(III). Como precursor de Fe(II) utilizou-se o sulfato de ferro(II) heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 2 g, e como precursor de Fe(III) utilizou-se o cloreto de ferro(III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 4 g.

Primeiramente, o sal de Fe(III) foi solubilizado em 7 mL de água destilada, em seguida foram adicionados 5 mL de ácido oleico e 5 mL de tolueno. O sal de Fe(II) foi então solubilizado em 20 mL de água destilada e adicionado ao sistema que já estava em agitação.

Foram adicionados 6 mL de NH_4OH até o pH atingir valor acima de 8 para a devida precipitação do material (JAYANTHI et al., 2015). Após atingir pH acima de 8, o reator hidrotermal foi colocado em estufa a 120°C por 2 horas. Em seguida, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. O material resultante foi separado em funil de separação com o auxílio de 40 mL de clorofórmio, centrifugado e colocado em mufla a 300°C por 1 hora (JAYANTHI et al., 2015). Após o tratamento térmico, macerou-se o material com auxílio de gral e pistilo e armazenou-se para posterior caracterização e aplicação. Um esquema resumindo a síntese pode ser observado na Figura 16.

Figura 16 Esquema resumindo o procedimento de síntese via método hidrotermal



Fonte: Elaborado pela própria autora

3.2 Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia de absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura, Potencial Zeta, tamanho de partícula e Difração de Raios X (DRX).

3.2.1 Difração de Raios X

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas com tubos de Raios X de Cu, utilizando o método de pó. Foram obtidas em corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. A varredura foi feita nos ângulos de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 1° min^{-1} , e o silício foi usado como padrão externo. O aparelho utilizado foi da marca Shimadzu, modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando o método ATR (reflectância total atenuada, do inglês “*attenuated total reflectance*”). O equipamento utilizado foi da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21.

3.2.3 Tamanho de Partícula

As análises de tamanho de partícula foram realizadas no equipamento ZETASIZER PRO modelo ZSU3200 da marca Malvern.

3.2.4 Potencial Zeta

As análises de potencial zeta foram realizadas no equipamento ZETASIZER PRO modelo ZSU3200 da marca Malvern. As amostras foram dispersas em água destilada com auxílio de ultrassom por 60 minutos, numa proporção de 10 mg de material em 10 mL de água. O ajuste de pH foi realizado com soluções de HCl 0,1 mol. L⁻¹ e NaOH 0,1 mol. L⁻¹.

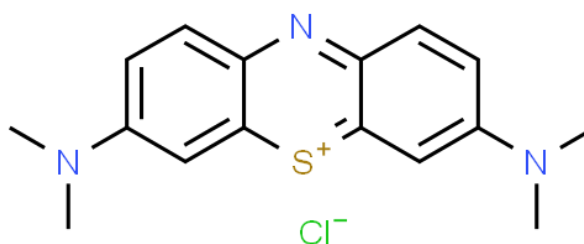
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada no equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-500 superscan. As amostras foram dispersas em acetona, espalhadas em fita de carbono e em seguida metalizadas.

3.3 Aplicação dos materiais

Os materiais foram aplicados em testes de remoção de azul de metileno, contaminante têxtil, um contaminante catiônico (Figura 17).

Figura 17 Estrutura do corante Azul de Metileno



Fonte: Royal Society of Chemistry, 2024

3.3.1 Adsorção e Oxidação do Azul de Metileno

Inicialmente, preparou-se uma solução 50 ppm de azul de metileno a partir de uma solução padrão 500 ppm. Em seguida, 50 mg de material foram colocados em contato com 10 mL da solução do azul de metileno (50 ppm). O material ficou em contato com a solução de corante por 12 h para que o efeito de adsorção fosse estudado. Em seguida, retirou-se uma alíquota da solução e leu-se a absorbância para ver a capacidade de adsorção do material.

A essa solução, 300 μL de H_2O_2 , medidos em pipetador automático, foram adicionados e a cinética de oxidação estudada, mantendo a reação em luz visível sem agitação e foram retiradas alíquotas para leitura nos intervalos de tempo de 15, 30, 60, 90, 120, 180 e 240 minutos.

Antes das leituras, as alíquotas foram centrifugadas e filtradas com filtro de seringa com diâmetro de 0,45 μm para evitar a presença de material particulado. Como o filtro de seringa possui material adsorvente, o filtro foi saturado para que não houvesse interferência nos resultados. A solução padrão foi passada pelo filtro 5 vezes para realizar a saturação.

Para a realização da leitura, foi realizada uma diluição das soluções na proporção 1:10.

O reuso dos materiais foi realizado da seguinte maneira: primeiramente o material foi lavado com água destilada 3 vezes, seco em estufa a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h, deixado resfriar em dessecador até atingir a temperatura ambiente e em seguida colocado em contato com a solução de AM por 12 h.

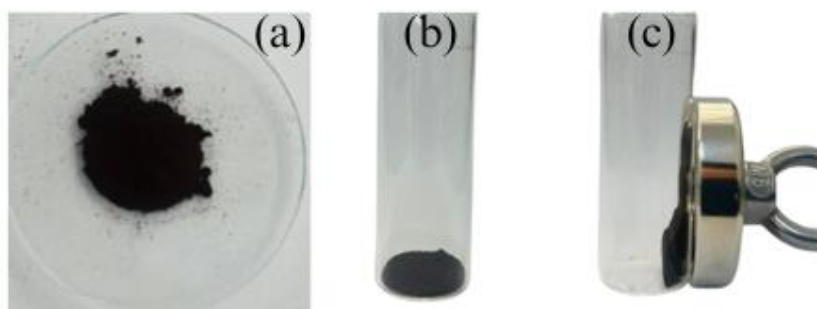
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos materiais

4.1.1 Síntese de óxido de ferro via coprecipitação

Após a síntese, foi obtido um material marrom escuro e magnético, como pode ser visto na Figura 18.

Figura 18 Material sintetizado via coprecipitação (a) e (b) sem a ação de campo magnético e (c) sob a ação de campo magnético

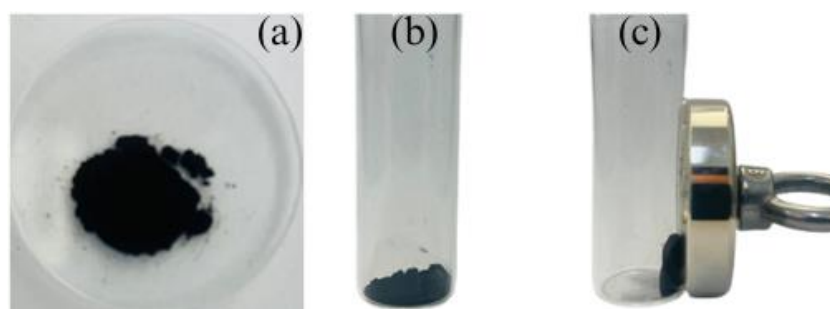


Fonte: Elaborado pela própria autora

4.1.2 Síntese de óxido de ferro via método hidrotermal

Após a síntese, foi obtido um material marrom escuro e magnético, como pode ser visto na Figura 19

Figura 19 Material sintetizado via método hidrotermal (a) e (b) sem a ação de campo magnético e (c) sob a ação de campo magnético



Fonte: Elaborado pela própria autora

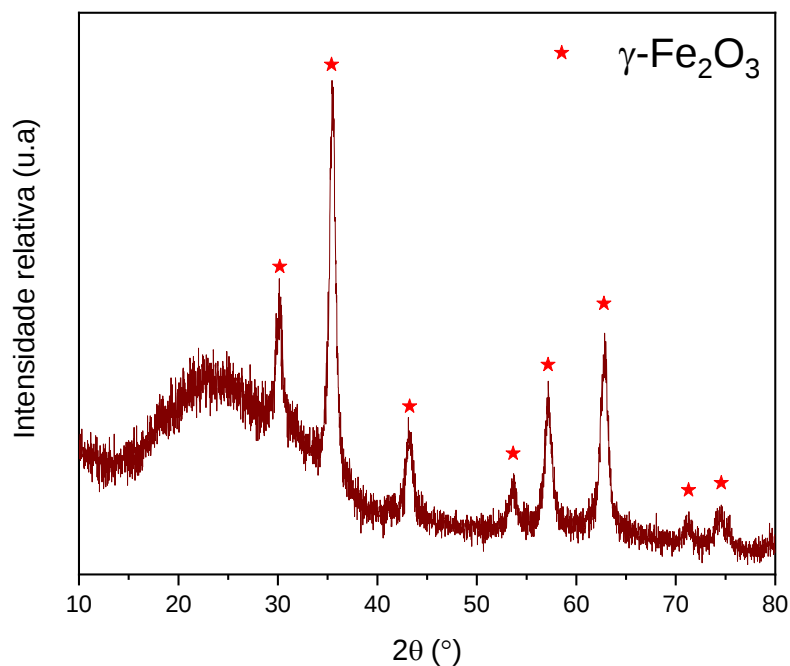
4.2 Caracterização dos materiais

4.2.1 Difração de Raios X

4.2.1.1 Síntese via coprecipitação

O padrão de difração de raios X para o material obtido via coprecipitação está apresentado na Figura 20.

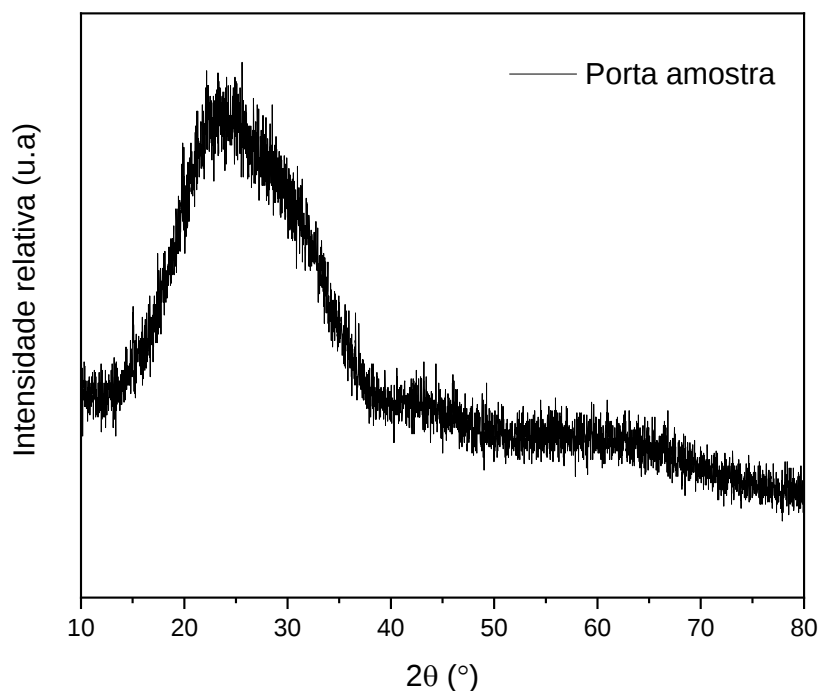
Figura 20 Espectro de difração da Síntese via Coprecipitação



Fonte: Elaborada pela própria autora

O padrão de difração foi analisado no programa X Powder® e os picos do material sintetizado coincidiram com o JCPDS *card* 39 146, de sistema cúbico e grupo espacial P4132 para a maghemita. Os picos são nos ângulos 30°, 35°, 43°, 53°, 57°, 62°, 71° e 74° referentes aos planos (220), (311), (400), (422), (511), (440), (620) e (533) respectivamente e estão marcados na Figura 20 com o símbolo (★). A presença do pico largo entre 20° e 30° pode ser atribuído ao pico do porta amostras de silício utilizado, assim como reportado por Chen et al., 2008, o espectro de difração do porta amostra está apresentado na Figura 21.

Figura 21 Espectro de difração do porta amostra utilizado para a análise



Foi reportado por Hu et al., 2011 que o método DRX não é o mais seguro para diferenciar maghemita de magnetita, uma vez que suas estruturas cristalográficas são similares. Todavia, quando aliado ao FTIR, pode-se confirmar a composição do material.

4.2.1.2 Síntese via método Hidrotermal

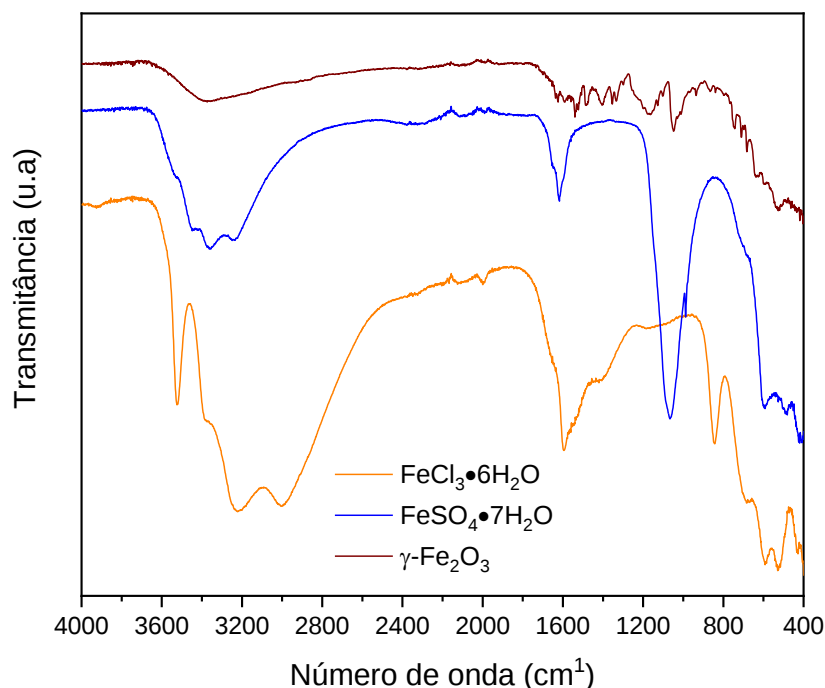
Não foi possível realizar em tempo hábil a análise de difração de raios X para o material sintetizado via hidrotermal.

4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

4.2.1.1 Síntese via coprecipitação

Os espectros na região de absorção na região do infravermelho do material sintetizado e dos precursores estão apresentados na Figura 22.

Figura 22 Espectros no infravermelho do material sintetizado e dos sais de Fe(II) e Fe(III)

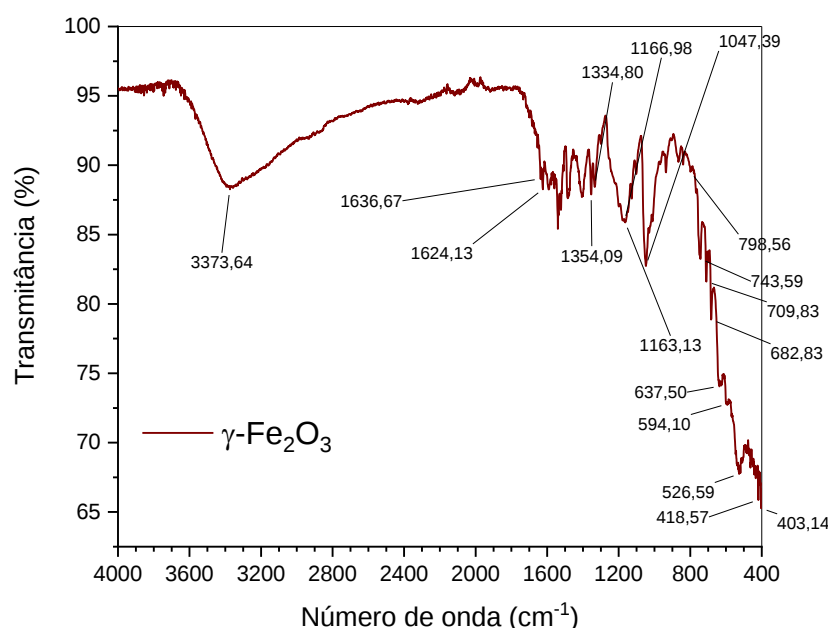


Fonte: Elaborada pela própria autora

Comparando-se visualmente os espectros dos precursores e do material sintetizado, nota-se algumas bandas semelhantes, especialmente no intervalo entre aproximadamente 3000 e 3600 cm⁻¹ e na região dos 1600 cm⁻¹, que são bandas características do estiramento e deformação angular da água (BANDHU et al., 2015; DAOU et al., 2007; DAREZERESHKI, 2010; ERCUTA; CHIRITA, 2013; IVASHCHENKO et al., 2016; LU et al., 2010; MAJI et al., 2012; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016). A presença das bandas nos sais precursores se deve ao fato dos materiais serem hidratados. Observa-se em comparação com os precursores que o material obtido apresenta espectro distinto aos do precursor o que indica a formação de um novo material.

O espectro infravermelho do material obtido por coprecipitação se encontra na Figura 23 com as bandas vibracionais selecionadas para a caracterização marcadas.

Figura 23 Espectro de infravermelho da síntese via coprecipitação com as bandas selecionadas para caracterização do material marcadas



Fonte: Elaborada pela própria autora

As bandas de infravermelho nos números de onda 3373 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} , 1624 cm^{-1} , 1354 cm^{-1} e 1334 cm^{-1} estão relacionadas ao estiramento e deformação angular da água, que pode ter sido adsorvida pelo material (BANDHU et al., 2015; DAOU et al., 2007; DAREZERESHKI, 2010; ERCUTA; CHIRITA, 2013; IVASHCHENKO et al., 2016; MAJI et al., 2012; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016) e as bandas em 1636 cm^{-1} , 1624 cm^{-1} também estão relacionadas à vibração das ligações Fe-O (DAREZERESHKI, 2010; ERCUTA; CHIRITA, 2013; LU et al., 2010).

Como um dos precursores utilizados para a síntese foi o $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, as bandas presentes em 1166 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} e 1047 cm^{-1} podem ser do íon sulfato $(\text{SO}_4)^{2-}$ que, porventura, pode ter se mantido residual no produto mesmo após a lavagem, dado que se comparado com a Figura 22, vê-se a mesma banda com intensidade menor (MARTA et al., 2009; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016).

De acordo com Liang et al., 2015, a maghemita possui vibração em 1010 cm^{-1} ; então, a banda presente em 1047 cm^{-1} , também pode se referir à essa vibração de maneira deslocada.

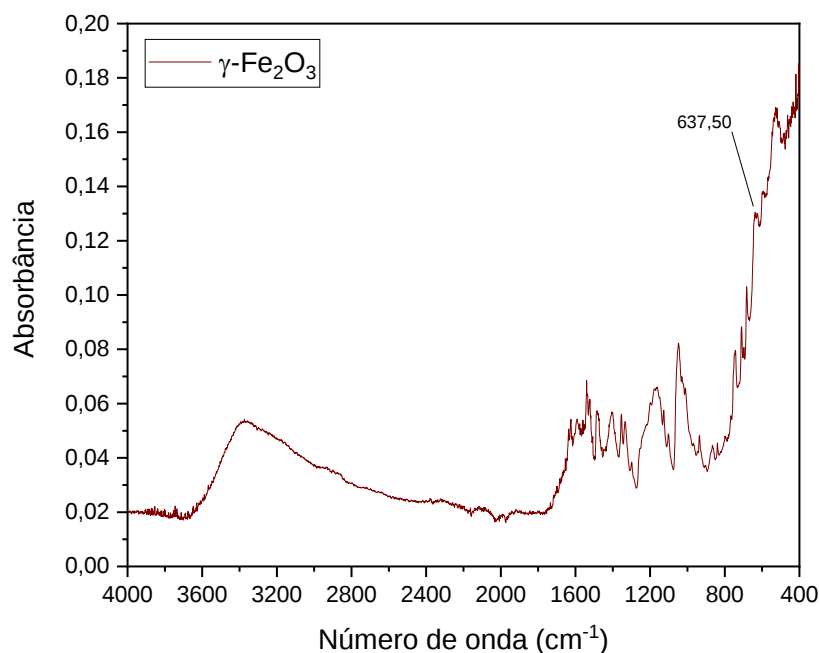
As demais bandas: 403 cm^{-1} , 418 cm^{-1} , 526 cm^{-1} , 569 cm^{-1} , 588 cm^{-1} , 594 cm^{-1} , estão relacionadas às ligações Fe-O, tanto da fase magnetita (Fe_3O_4) quanto da fase maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). (ATTA; AL-LOHEDAN; AL-HUSSAIN, 2014; BELIN et al., 2002; BOUAFIA; LAOUINI, 2020; DAREZERESHKI, 2010; DE ARAÚJO et al., 2010; ERCUTA;

CHIRITA, 2013; IVASHCHENKO et al., 2016; JARLBRING et al., 2005; JIANG et al., 2010; KLOTZ et al., 1999; LU et al., 2010; MA et al., 2003; NAMDURI; NASRAZADANI, 2008; NASRAZADANI; RAMAN, 1993; PRIYADARSHANA et al., 2015; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; SUDHAKAR et al., 2022; SUN et al., 2007; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016; YUSOFF; SALIMI; JAMLOS, 2017). A fase magnetita possui banda característica em 571 cm^{-1} , mas, em função do tamanho nanométrico das partículas, esta banda pode ser deslocada para números de onda mais altos, conforme observado pelas bandas, 588 cm^{-1} , 594 cm^{-1} , o que pode indicar que há, no material, presença da fase magnetita (MA et al., 2003; YUSOFF; SALIMI; JAMLOS, 2017). Todavia, não foram amplamente reportadas bandas acima de 600 cm^{-1} para a magnetita, além da banda em torno de 635 cm^{-1} ser característica da maghemita (HU et al., 2011). Então, a presença da banda a partir de aproximadamente 637 cm^{-1} até a banda em aproximadamente 798 cm^{-1} indicam a presença da fase maghemita e são características de nanopartículas de óxido de ferro no material sintetizado (ATTA; AL-LOHEDAN; AL-HUSSAIN, 2014; BELIN et al., 2002; DAREZERESHKI, 2010; HU et al., 2011; JARLBRING et al., 2005; NAMDURI; NASRAZADANI, 2008; SUDHAKAR et al., 2022).

Comparando-se a Figura 22 com a Figura 23, nota-se que a banda em aproximadamente 850 cm^{-1} , presente no $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, não é encontrada no material sintetizado. Como essa banda é característica da ligação Cl-Fe-OH (KANUNGO; MISHRA, 1996), conclui-se que houve uma remoção satisfatória dos íons Cl^- do sistema.

Na Figura 24 está apresentado o espectro de infravermelho para o material obtido via coprecipitação, no modo absorbância, com a banda característica da maghemita, em $637,50\text{ cm}^{-1}$, em destaque.

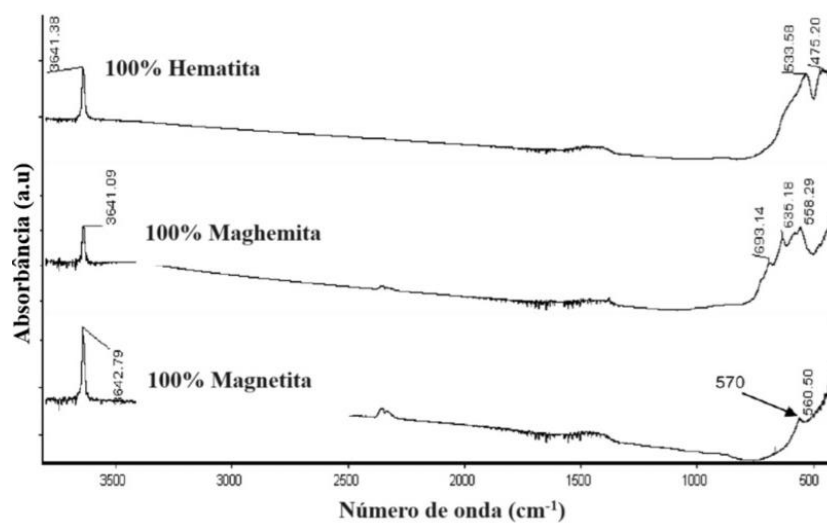
Figura 24 Espectro Infravermelho para o material obtido via coprecipitação, no modo absorbância



Fonte: Elaborada pela própria autora

O espectro da Figura 24 foi feito no modo absorbância com fins de comparação com o trabalho de Namduri; Nasrazadani, 2008., que apresenta os espectros de infravermelho de amostras comerciais de hematita, maghemita e magnetita na sua forma *bulk*, apresentados na Figura 25.

Figura 25 Espectros de Infravermelho de Hematita, Maghemita e Magnetita comerciais



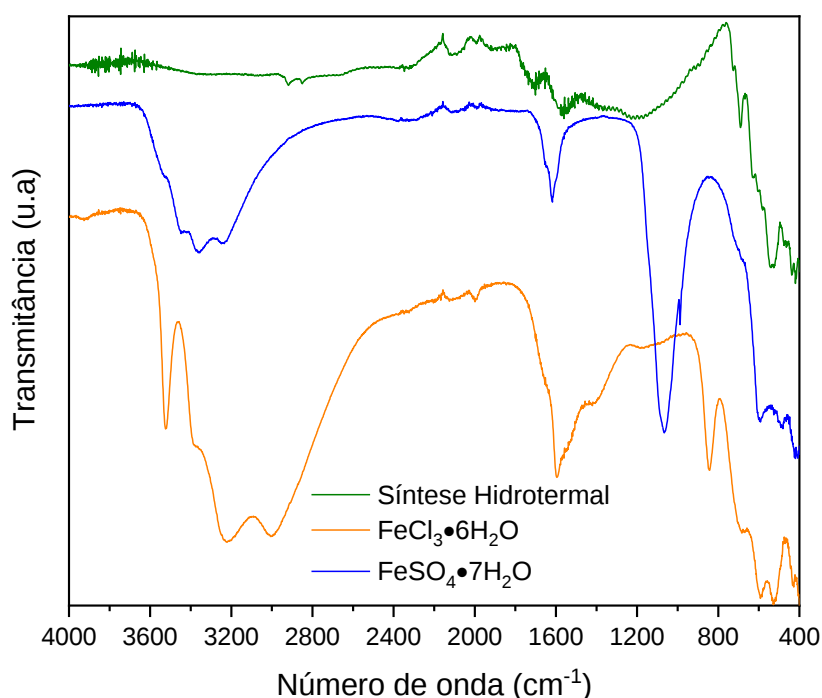
Fonte: Adaptado de Namduri; Nasrazadani, 2008.

Ao comparar o espectro de infravermelho do material produzido com o da literatura para amostras comerciais, vê-se uma maior semelhança com o espectro da maghemita, sugerindo tratar-se de maghemita o material sintetizado.

4.2.1.2 Síntese via método hidrotermal

O espectro de infravermelho para o material sintetizado via método hidrotermal, comparando-os com os espectros dos precursores estão apresentados na Figura 26

Figura 26 Espectro de Infravermelho da síntese hidrotermal e dos precursores de Fe(II) e Fe(III) utilizados

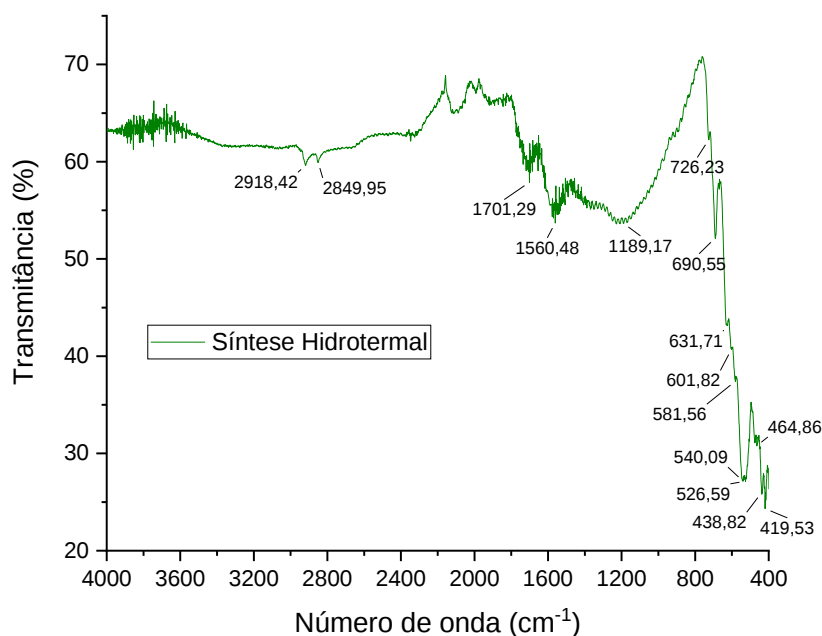


Fonte: Elaborada pela própria autora

Comparando-se visualmente os espectros dos precursores e do material sintetizado, notam-se algumas bandas semelhantes, especialmente na região dos 1600 cm^{-1} , banda característica da deformação angular da água (BANDHU et al., 2015; DAOU et al., 2007; DAREZERESHKI, 2010; ERCUTA; CHIRITA, 2013; IVASHCHENKO et al., 2016; LU et al., 2010; MAJI et al., 2012; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016). A presença dessas mesmas bandas nos sais precursores se deve ao fato dos materiais serem hidratados (BANDHU et al., 2015; DAOU et al., 2007; DAREZERESHKI, 2010; ERCUTA; CHIRITA, 2013; IVASHCHENKO et al., 2016; LU et al., 2010; MAJI et al., 2012; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016).

O espectro infravermelho do material obtido se encontra na Figura 27 com as bandas vibracionais selecionadas para a caracterização, marcadas.

Figura 27 Espectro de infravermelho da Síntese via Método Hidrotermal com as bandas selecionadas para caracterização do material marcada



Fonte: Elaborado pela própria autora

Assim como discutido para a síntese anterior, como um dos sais precursores é um sulfato, a banda vibracional presente em 1189 cm⁻¹ pode estar relacionada a algum sulfato residual presente no material final, que não foi completamente removido pela lavagem (MARTA et al., 2009; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016). A ausência da banda relacionada à ligação Cl-Fe-OH presente em torno de 850 cm⁻¹ (KANUNGO; MISHRA, 1996) pode indicar que os íons Cl⁻ foram eficientemente retirados do sistema.

As bandas vibracionais com os números de onda 2918 cm⁻¹, 2849 cm⁻¹, 1701 cm⁻¹ e 1560 cm⁻¹ presentes no espectro do material podem estar relacionadas com as bandas de estiramento e deformação angular da água, possivelmente adsorvidas pelo material, mas terem se deslocado (BANDHU et al., 2015; DAOU et al., 2007; DAREZERESHKI, 2010; ERCUTA; CHIRITA, 2013; IVASHCHENKO et al., 2016; LU et al., 2010; MAJI et al., 2012; SUPPIAH; ABD HAMID, 2016).

Uma vez que de acordo com Hu et al., 2011 não foram amplamente reportadas bandas de infravermelho acima de 600 cm⁻¹ para a magnetita, a presença das bandas nos números de onda 601 cm⁻¹, 631 cm⁻¹, 690 cm⁻¹ e 726 cm⁻¹ já são indicativos que essa não é a fase do material sintetizado, assim como o esperado. De acordo com o mesmo autor, a banda

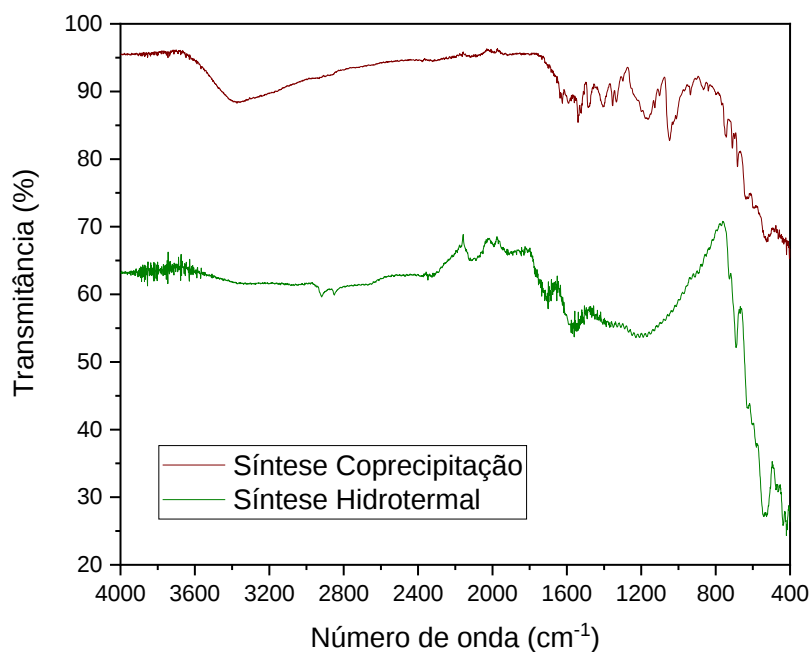
característica da maghemita é em 635 cm^{-1} e de acordo com Schwertmann e Taylor, 1989 a maghemita possui banda característica em 630 cm^{-1} . Portanto a banda presente em 631 cm^{-1} , valor próximo aos apresentados na literatura, é um grande indicativo que essa é a fase presente no material sintetizado (HU et al., 2011; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989).

A banda em 540 cm^{-1} é uma banda que se aproxima muito da característica da hematita em 540 cm^{-1} , o que pode indicar a presença parcial dessa fase no material sintetizado (NAMDURI; NASRAZADANI, 2008; SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). A banda em 464 cm^{-1} se aproxima de um valor que também é característico da fase hematita, mais um indicativo de que pode haver presença parcial dessa fase no material sintetizado (JARLBRING et al., 2005; NAMDURI; NASRAZADANI, 2008).

As bandas em 419 cm^{-1} , 438 cm^{-1} , 581 cm^{-1} , 690 cm^{-1} e 726 cm^{-1} também são indicativos da presença da fase maghemita no material (BELIN et al., 2002; DAREZERESHKI, 2010; ERCUTA; CHIRITA, 2013; HU et al., 2011; NAMDURI; NASRAZADANI, 2008). As bandas em 526 cm^{-1} e 601 cm^{-1} também podem ser atribuídas à maghemita (LU et al., 2010).

Por fim, estão apresentados na Figura 28, os espectros de infravermelho de ambas as sínteses, via coprecipitação e hidrotermal.

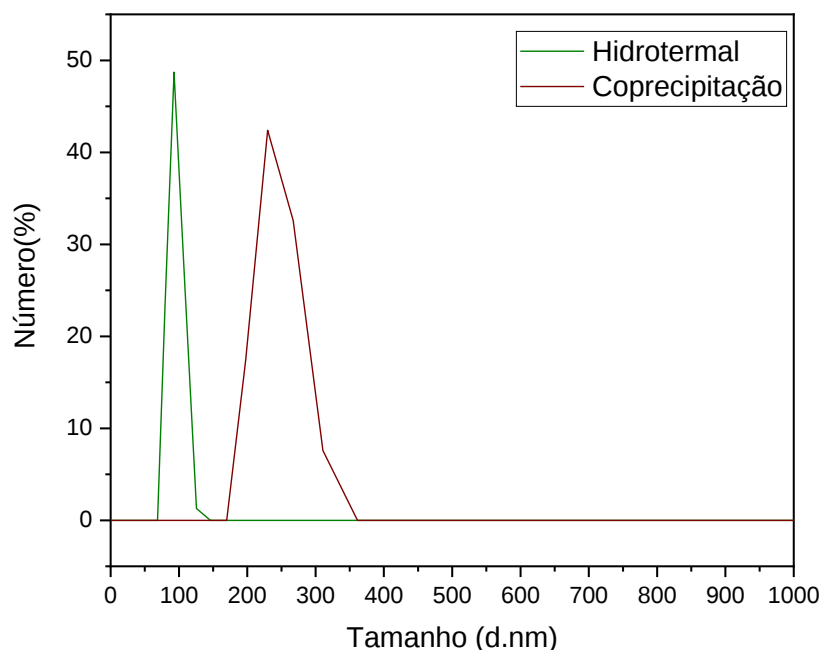
Figura 28 Espectros de infravermelho das sínteses via coprecipitação e via hidrotermal



4.2.3 Tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partícula em número para os materiais sintetizados pode ser observada na Figura 29.

Figura 29 Distribuição do tamanho de partícula, em número, das sínteses via coprecipitação e método hidrotermal

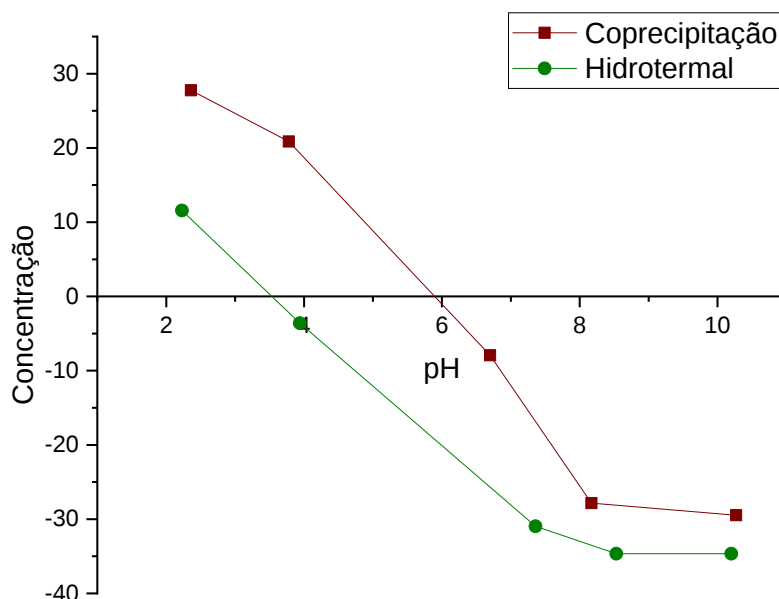


A maior parte das partículas sintetizadas via coprecipitação (42,4%) se encontra com tamanho de 229,8 nm, o que quer dizer que mesmo nanoparticulado, o material sintetizado não pode ser considerado um nanomaterial, uma vez que seu tamanho de partícula é maior que 100 nm. No caso da síntese hidrotermal, o tamanho das partículas obtidas foi menor, em sua maioria (48,7%) o diâmetro é de 92,89 nm, sugerindo que o material pode ser considerado um nanomaterial, dado que o tamanho não supera os 100 nm. Como era de se esperar o uso do método hidrotermal favorece a síntese de partículas menores e possivelmente com maior atividade catalítica.

4.2.4 Potencial Zeta

O gráfico contendo o Potencial Zeta em diferentes valores de pH para os materiais preparados por ambas as sínteses está apresentado na Figura 30.

Figura 30 Potencial Zeta para ambas as sínteses em diferentes valores de pH



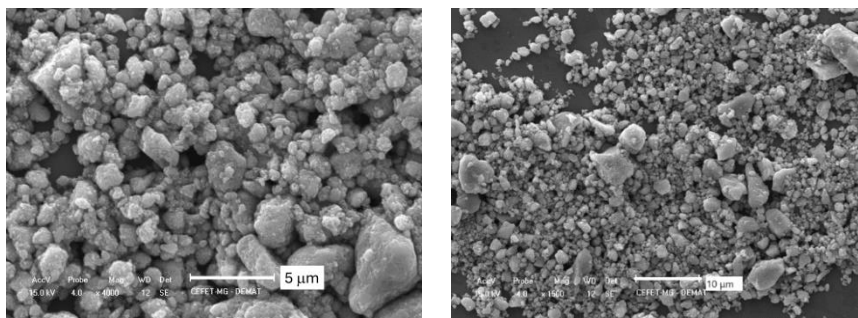
É possível perceber que o material obtido via coprecipitação apresenta-se na forma neutra em pH próximo de 6 ($P_{CZ}=6$), enquanto o material hidrotermal não apresenta carga em pH mais baixo, entre 3 e 4 ($P_{CZ}=3,5$). Quando o pH do meio reacional estiver abaixo do ponto de carga zero desses materiais, eles estarão protonados e, portanto, positivamente carregados. Já em meios nos quais o pH estiver acima do ponto de carga zero, os materiais perderão seus prótons e ficarão carregados negativamente.

O meio de trabalho é neutro, ou seja, o pH do meio é em torno de 7 e nessa faixa de pH o potencial zeta de ambos os materiais é negativo e como o azul de metileno (AM), corante que foi usado como molécula modelo na catálise, é um corante catiônico, quer dizer que a adsorção do corante se dá preferencialmente por efeito eletrostático.

4.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Observando-se a imagem de MEV do material sintetizado via coprecipitação (Figura 31), percebe-se que ele possui agregados de tamanhos variados e não possui morfologia bem definida. As imagens obtidas são bem características de óxidos de ferro, mostrando superfícies bastante irregulares e pontiagudas e com tamanhos de grãos variados. Não foi possível realizar, em tempo hábil, a análise de microscopia eletrônica para o material hidrotermal.

Figura 31 Imagem de MEV da maghemita sintetizada via Coprecipitação



Após as caracterizações dos materiais obtidos por coprecipitação e pelo método hidrotermal é possível observar que os óxidos de ferro obtidos são majoritariamente do tipo maghemita e que através da síntese hidrotermal foi possível formar um nanomaterial. Após a caracterização os materiais foram aplicados na remoção de azul de metileno para que a avaliação da atividade catalítica em função do tamanho de partículas fosse feita.

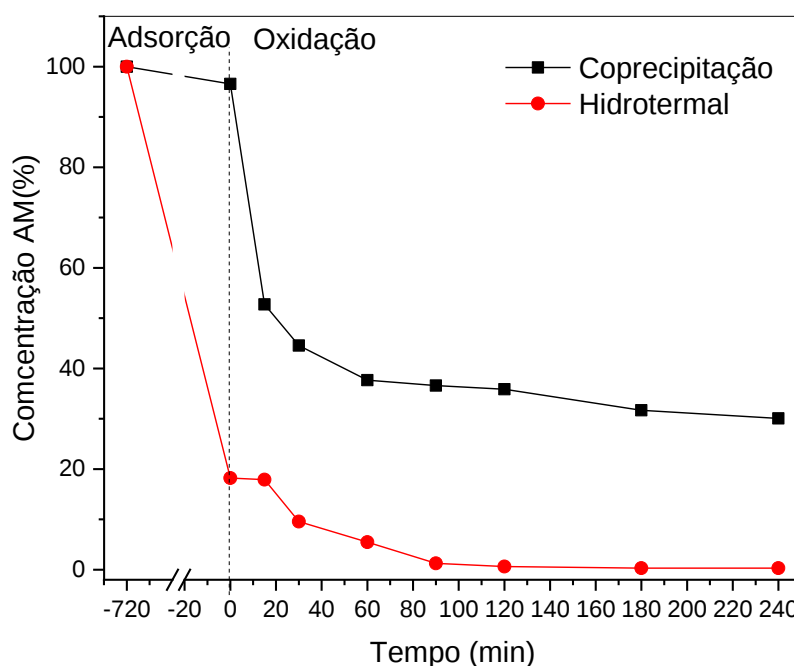
4.3 Aplicação dos Materiais

4.3.1 Oxidação do Azul de Metileno (AM)

Antes dos testes de oxidação, os materiais foram avaliados quanto a capacidade de adsorção. Para tal, uma solução de AM foi deixada em contato com material por 12 h. Ao final das doze horas, adicionou-se ao sistema, o oxidante peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , observando-se a formação de bolhas imediatamente. Além de ser uma confirmação de que a decomposição do peróxido estava acontecendo, foi responsável também por suspender os materiais no tubo de reação, uma vez que possuem tamanho muito pequeno. Para minimizar a presença de material particulado nas alíquotas retiradas para leitura, a solução foi centrifugada previamente à retirada das alíquotas e foi utilizado filtro de seringa de 0,45 µm.

A adsorção e a cinética da redução na concentração de AM, no comprimento de onda de máxima absorbância do corante, 665 nm, tanto para o material obtido via síntese por coprecipitação quanto método hidrotermal estão apresentados na Figura 32.

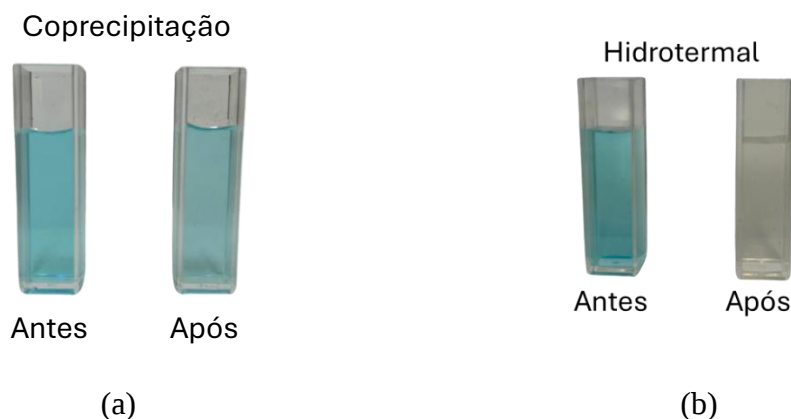
Figura 32 Resultados para a oxidação do azul de metileno para os materiais obtidos via coprecipitação e método hidrotermal



Fonte: Elaborada pela própria autora

Após 12 h em contato com a solução e AM o material obtido por coprecipitação adsorveu apenas 3,4% de AM e o material obtido pelo método hidrotermal adsorveu 81,2% de AM. Posteriormente a adição de peróxido o material obtido por coprecipitação foi capaz de remover 70% do corante, deixando a solução final com uma coloração azul clara, como pode ser visto na Figura 33(a). O material sintetizado via método hidrotermal, por sua vez, apresentou melhor atividade catalítica, sendo capaz de remover 99,7% da cor, resultando em uma solução incolor, como pode ser visto na Figura 33(b).

Figura 33 Coloração da solução de Azul de Metileno após 240 minutos de reação utilizando a maghemita sintetizada via coprecipitação (a) e por hidrotermal (b), à esquerda a solução padrão diluída 10 vezes e à direita o sobrenadante da reação também diluída 10 vezes



Fonte: Elaborada pela própria autora

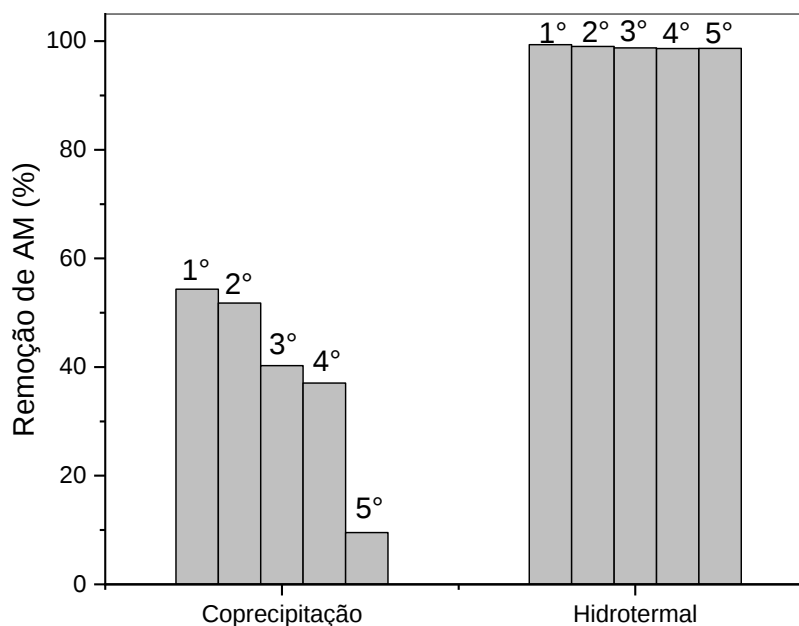
O material sintetizado via método hidrotermal foi mais eficiente tanto na adsorção quanto oxidação, quando comparado ao material sintetizado via coprecipitação. Dado que o AM é um corante catiônico e o pH de trabalho é em meio neutro, cujos potenciais zeta de ambos os materiais são negativos, como apresentado na Figura 30, sugere-se que a adsorção do corante pelos materiais se dá primeiramente por efeito eletrostático.

Uma vez que os materiais são muito semelhantes em sua composição, no que tange as fases de ferro presentes, como apresentado nos resultados de FTIR, associa-se a melhor capacidade de adsorção do material ao menor tamanho de partícula do material sintetizado via método hidrotermal. Possivelmente o material obtido pelo método hidrotermal apresenta também maior área superficial, porém não foi possível realizar a caracterização de adsorção e dessorção de nitrogênio.

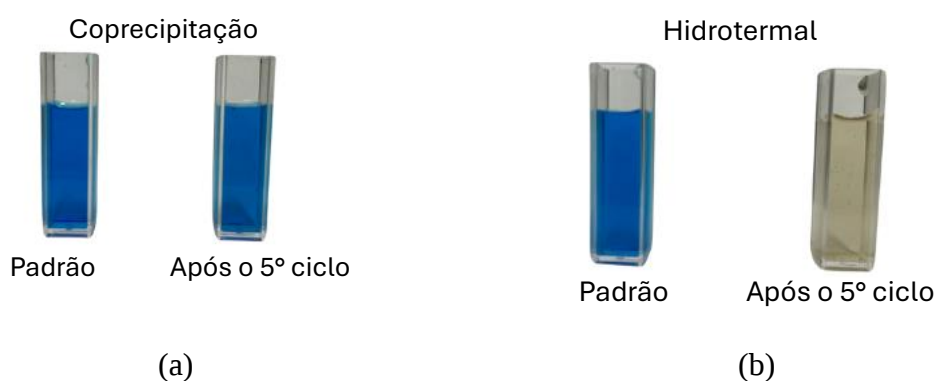
Mesmo que haja uma pequena presença de fase hematita no material obtido via hidrotermal, como sugerido na análise dos resultados de FTIR, já foram apresentadas evidências de que essa fase também pode agir como catalisador heterogêneo em processos tipo Fenton (ARAUJO et al., 2011; CHAN et al., 2015).

4.3.2 Reuso dos materiais

Foram feitos 5 ciclos de reusos de cada material nas reações de oxidação. Os resultados para ambas as sínteses estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 Ciclos de reuso dos materiais sintetizados

Como pode ser visto, após dois ciclos houve a diminuição da atividade catalítica do material obtido via coprecipitação, sendo a pior no quinto ciclo, com uma remoção de apenas 9,54%. A Figura 35 mostra o aspecto físico da solução ao final do quinto ciclo. Dessa vez não houve a diluição da solução para melhor visualização do resultado.

Figura 35 Coloração da solução de Azul de Metileno após 5 reusos do material sintetizado via coprecipitação (a) e por hidrotermal (b). À esquerda a solução padrão e à direita o sobrenadante após o quinto ciclo de reuso

Fonte: Elaborada pela própria autora

Para o material obtido via método hidrotermal, após os cinco ciclos, houve baixa diminuição da atividade catalítica, observando-se, após o quinto ciclo, uma remoção de 98,64%. O aspecto visual da solução após o quinto ciclo está apresentado na Figura 35(b).

Após o quinto ciclo ainda se vê diferença significativa na coloração da solução após a reação e comparado ao padrão, mas a coloração da solução passou de incolor para amarelada. A mudança de cor pode se dar pela diminuição da atividade catalítica do material ou por uma possível lixiviação do catalisador para o meio reacional, devido à sua solubilização durante a oxidação.

Todos esses resultados corroboram com a literatura que indica que materiais nanométricos apresentam maior capacidade adsortiva, atividade catalítica e maior estabilidade do que os materiais do tipo *bulk*. Portanto o método hidrotermal foi o melhor para a obtenção de nanomaterial e, como era de se esperar, o material apresentou melhores resultados.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizou-se o preparo de óxidos de ferro através de dois métodos de síntese: coprecipitação e hidrotermal. Os materiais foram caracterizados e aplicados em reações de oxidação de azul de metileno.

Através do DRX, aliado ao FTIR, foi possível confirmar a presença da fase maghemita como principal óxido de ferro presente no material sintetizado via coprecipitação. Os espectros na região do infravermelho para ambos os materiais confirmaram a presença da fase maghemita e, no caso do material preparado via hidrotermal, observou-se também bandas relativas à fase hematita. Análises para determinação do tamanho de partícula sugeriram a obtenção de um nanomaterial na síntese via método hidrotermal. Enquanto via coprecipitação o tamanho médio das partículas de maghemita ficaram acima de 200 nm, as partículas do óxido de ferro obtidas pelo método hidrotermal apresentaram em sua maior parte, diâmetro abaixo dos 100 nm.

Quando aplicado à oxidação de azul de metileno, o nanomaterial obtido via método hidrotermal apresentou melhor capacidade de adsorção e oxidação quando comparado ao material obtido via coprecipitação, apresentando remoção perto de 100%. Considerando os resultados da degradação de azul de metileno, acredita-se que a área superficial maior do material obtido através da síntese hidrotermal, aliada ao menor tamanho de partículas, tenha influência direta nos resultados. Já o material por coprecipitação apresentou remoção de apenas de 70%. O material obtido pelo método hidrotermal ainda foi reutilizado por 5 ciclos mostrando alta estabilidade. Todos esses resultados corroboram com a literatura que indica que materiais nanométricos apresentam maior capacidade adsortiva, atividade catalítica e maior estabilidade do que os materiais do tipo *bulk*.

Para finalizar o trabalho, como perspectivas futuras ainda serão realizadas caracterizações que ficaram faltando como DRX e MEV para o material hidrotermal, análise de área superficial para ambos os materiais e análise ESI-MS para os testes catalíticos para elucidação do mecanismo de degradação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A OLIVEIRA, L. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. ÓXIDOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS CATALÍTICOS: UMA REVISÃO. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

AGARWAL, A. et al. **Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2011.

ALIOFKHAZRAEI, M. **Handbook of Nanoparticles**. [s.l.: s.n.]. v. 1

ARAÚJO, F. V. F. et al. HETEROGENEOUS FENTON PROCESS USING THE MINERAL HEMATITE FOR THE DISCOLOURATION OF A REACTIVE DYE SOLUTION. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, n. 04, p. 605–616, 2011.

ARL, M. **TINTAS DE TATUAGEM: IDENTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES E RESPOSTAS TOXICOLÓGICAS**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 22 fev. 2018.

ASHRAF, M. A. et al. Development of Maghemite Nanoparticles to Effectively Adsorb Methylene Blue Dye from Water. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 235, n. 4, 1 abr. 2024.

ATTA, A. M.; AL-LOHEDAN, H. A.; AL-HUSSAIN, S. A. Synthesis of stabilized myrrh-capped hydrocolloidal magnetite nanoparticles. **Molecules**, v. 19, n. 8, p. 11263–11278, 2014.

BANDHU, A. et al. Synthesis, characterization and magnetic property of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles and their protective coating with pepsin for bio-functionalization. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 145–154, 1 out. 2015.

BASTOW, T. J.; TRINCHI, A. NMR analysis of ferromagnets: Fe oxides. **Solid State Nuclear Magnetic Resonance**, v. 35, n. 1, p. 25–31, fev. 2009.

BEHERA, M. et al. Maghemite/ZnO nanocomposites: A highly efficient, reusable and non-noble metal catalyst for reduction of 4-nitrophenol. **Advanced Powder Technology**, v. 32, n. 8, p. 2905–2915, 1 ago. 2021.

BELIN, T. et al. Influence of grain size, oxygen stoichiometry, and synthesis conditions on the γ -Fe₂O₃ vacancies ordering and lattice parameters. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 163, n. 2, p. 459–465, 2002.

BOUAFIA, A.; LAOUINI, S. E. Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaves extract of *Mentha Pulegium* L.: Effect of ferric chloride concentration on the type of product. **Materials Letters**, v. 265, 15 abr. 2020.

BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. MR17–MR71, 1 dez. 2007.

CHAN, J. Y. T. et al. Heterogeneous photo-Fenton reaction on hematite (α -Fe₂O₃){104}, {113} and {001} surface facets. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 17, n. 38, p. 25333–25341, 24 ago. 2015.

CHAUHAN, S.; KUMAR, D. N.; UPADHYAY, L. S. B. Facile Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Using *Lawsonia inermis* Extract and Its Application in Decolorization of Dye. **BioNanoScience**, v. 9, n. 4, p. 789–798, 1 dez. 2019.

CHEN, F. et al. Synthesis and characterization of magnetite dodecahedron nanostructure by hydrothermal method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, n. 11, p. 1775–1780, jun. 2008.

CHRISTIAN, P. et al. Nanoparticles: Structure, properties, preparation and behaviour in environmental media. **Ecotoxicology**, v. 17, n. 5, p. 326–343, jul. 2008.

CRABTREE, R. H. **THE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY OF THE TRANSITION METALS**. 6. ed. [s.l: s.n.].

DA FONSECA, M. E. **SÍNTESE HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS BASEADAS EM CÉRIO E NIÓBIO: CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA**. Belo Horizonte: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 26 jun. 2020.

DAOU, T. J. et al. Phosphate adsorption properties of magnetite-based nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 18, p. 4494–4505, 4 set. 2007.

DAREZERESHKI, E. Synthesis of maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles by wet chemical method at room temperature. **Materials Letters**, v. 64, n. 13, p. 1471–1472, 15 jul. 2010.

DE ARAÚJO, A. C. V. et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline-magnetite nanocomposites. **Synthetic Metals**, v. 160, n. 7–8, p. 685–690, 2010.

DE FREITAS OLIVEIRA, P. E. **Rejeitos de Fundição: Recuperação de argila e modificação para aplicações ambientais**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

DEDEH, A. **Impact d'un sédiment dopé aux nanoparticules d'or ou de sulfre de cadmium sur un invertébré et un poisson d'eau douce**. [s.l.] Université de Bordeaux, 1 jul. 2014.

DENG, Y.; ZHAO, R. **Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment**. *Current Pollution Reports* Springer, , 1 set. 2015.

DEY, S.; CHANDRA DHAL, G. Controlling carbon monoxide emissions from automobile vehicle exhaust using copper oxide catalysts in a catalytic converter. **Materials Today Chemistry**, v. 17, 1 set. 2020.

ERCUTA, A.; CHIRITA, M. Highly crystalline porous magnetite and vacancy-ordered maghemite microcrystals of rhombohedral habit. **Journal of Crystal Growth**, v. 380, p. 182–186, 2013.

FECHINE, P. B. A. (ORGANIZADOR). **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. Fortaleza: [s.n.].

FEIJOO, S. et al. **Generation of oxidative radicals by advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: a mechanistic, environmental and economic review**. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* Springer Science and Business Media B.V., , 1 mar. 2023.

FERROUDJ, N. et al. Maghemite nanoparticles and maghemite/silica nanocomposite microspheres as magnetic Fenton catalysts for the removal of water pollutants. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 136–137, p. 9–18, 5 jun. 2013.

FYTIANOS, G.; RAHDAR, A.; KYZAS, G. Z. Nanomaterials in cosmetics: Recent updates. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, 1 maio 2020.

HECK, R. M.; FARRAUTO, R. J. Automobile exhaust catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 443–457, 2001.

HØGSBERG, T. et al. Tattoo inks in general usage contain nanoparticles. **British Journal of Dermatology**, v. 165, n. 6, p. 1210–1218, dez. 2011.

HU, L. et al. Microwave-assisted one-step hydrothermal synthesis of pure iron oxide nanoparticles: Magnetite, maghemite and hematite. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, n. 2, p. 198–205, nov. 2011.

IVASHCHENKO, O. et al. Fourier transform infrared and Raman spectroscopy studies on magnetite/Ag/antibiotic nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 400–409, 28 fev. 2016.

JARLBRING, M. et al. Surface complex characteristics of synthetic maghemite and hematite in aqueous suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, n. 1, p. 212–217, 1 maio 2005.

JAYANTHI, S. A. et al. A novel hydrothermal approach for synthesizing α -Fe₂O₃, γ -Fe₂O₃ and Fe₃O₄ mesoporous magnetic nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 316–325, 15 jul. 2015.

JIANG, W. et al. Effect of sodium oleate as a buffer on the synthesis of superparamagnetic magnetite colloids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 347, n. 1, p. 1–7, jul. 2010.

JIMENEZ-SOLOMON, M. F. et al. Polymer nanofilms with enhanced microporosity by interfacial polymerization. **Nature Materials**, v. 15, n. 7, p. 760–767, 1 jul. 2016.

JOSHI, P.; KAPPLER, A. Iron Oxides, Hydroxides, and Oxyhydroxides. Em: **Encyclopedia of Astrobiology**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2023. p. 1534–1536.

KANUNGO, S. B.; MISHRA, S. K. THERMAL DEHYDRATION AND DECOMPOSITION OF Fe₃O₄. **Journal of Thermal Analysis**, v. 46, p. 1487–1500, 1996.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908–931, 1 nov. 2019.

KLOTZ, M. et al. Silica Coating on Colloidal Maghemite Particles. 1999.

KONWAR, R.; AHMED, A. B. NANOPARTICLE: AN OVERVIEW OF PREPARATION, CHARACTERIZATION AND APPLICATION. **International Research Journal of Pharmacy**, v. 4, n. 4, p. 47–57, 21 nov. 2016.

LAURENT, S. et al. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, jun. 2008.

LAURENT, S. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles for delivery of therapeutic agents: Opportunities and challenges. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 11, n. 9, p. 1449–1470, 2014.

LIANG, C. et al. One-step synthesis of spherical γ -Fe₂O₃ nanoparticles and the evaluation of their photocatalytic activity for orange I degradation. **Journal of Chemistry**, v. 2015, 2015.

LU, KATHY. **Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing**. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2012.

LU, W. et al. Green synthesis and characterization of superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 13, p. 1828–1833, jul. 2010.

MA, M. et al. Preparation and characterization of magnetite nanoparticles coated by amino silane. p. 219–226, 2003.

MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

MAGDALENA, A. G. et al. EDTA-functionalized Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 113, p. 5–10, 1 fev. 2018.

MAJI, S. K. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Polyhedron**, v. 33, n. 1, p. 145–149, 9 fev. 2012.

MARTA, U. C. et al. Iron gall inks influence on papers' thermal degradation FTIR spectroscopy applications Sorin Ciova IRON GALL INKS INFLUENCE ON PAPERS' THERMAL DEGRADATION FTIR SPECTROSCOPY APPLICATIONS †. **European Journal of Science and Theology**, v. 5, n. 3, p. 71–84, 2009.

MASUDI, A. et al. Magnetite-based catalysts for wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 5, p. 4664–4682, 1 fev. 2020.

MIRZAYI, B.; SHAYAN, N. N. Adsorption kinetics and catalytic oxidation of asphaltene on synthesized maghemite nanoparticles. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 121, p. 134–141, 1 set. 2014.

NAMDURI, H.; NASRAZADANI, S. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, v. 50, n. 9, p. 2493–2497, set. 2008.

NASRAZADANI, S.; RAMAN, A. THE APPLICATION OF INFRARED SPECTROSCOPY TO THE STUDY OF RUST SYSTEMS-II. STUDY OF CATION DEFICIENCY IN MAGNETITE (Fe₃O₄) PRODUCED DURING ITS TRANSFORMATION TO MAGHEMITE (~Fe₂O₃) AND HEMATITE (α-Fe₂O₃). **Corrosion Science**, v. 34, n. 8, p. 1355–1365, 1993.

OBOUDATIAN, H. S.; SAFAEI-GHOMI, J. Silica nanospheres KCC-1 as a good catalyst for the preparation of 2-amino-4H-chromenes by ultrasonic irradiation. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, 1 dez. 2022.

PALANISAMY, S.; WANG, Y. M. Superparamagnetic iron oxide nanoparticulate system: Synthesis, targeting, drug delivery and therapy in cancer. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 26, p. 9490–9515, 2019.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. OS NANOMATERIAIS E A QUESTÃO AMBIENTAL. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PATRA, D.; GOPALAN, B.; GANESAN, R. Direct solid-state synthesis of maghemite as a magnetically recoverable adsorbent for the abatement of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, 2019.

PRIYADARSHANA, G. et al. Synthesis of magnetite nanoparticles by top-down approach from a high purity ore. **Journal of Nanomaterials**, v. 2015, 2015.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. **Methylene Blue**. Disponível em: <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.5874.html?rid=14ef6457-17b4-453f-b5ad-88ce1cea84c1&page_num=0>. Acesso em: 4 ago. 2024.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. **Chapter 8 Iron Oxides**. [s.l.: s.n.].

SENGUPTA, J. Application of carbon nanomaterials in the electronic industry. Em: **Handbook of Nanomaterials for Manufacturing Applications**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 421–450.

SHOKROLLAHI, H. A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials** Elsevier B.V., , 15 mar. 2017.

SINGH, S.; PANDEY, S. K.; VISHWAKARMA, N. Functional nanomaterials for the cosmetics industry. Em: **Handbook of Functionalized Nanomaterials for Industrial Applications**. [s.l.] Elsevier, 2020. p. 717–730.

SOLTANI, N. et al. Influence of the polyvinyl pyrrolidone concentration on particle size and dispersion of ZnS nanoparticles synthesized by microwave irradiation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 10, p. 12412–12427, 2012.

STRAMBEANU, N.; DEMETROVICI, L.; DRAGOS, D. Natural sources of nanoparticles. Em: **Nanoparticles' Promises and Risks: Characterization, Manipulation, and Potential Hazards to Humanity and the Environment**. [s.l.] Springer International Publishing, 2015. p. 9–19.

SUDHAKAR, C. et al. Facile synthesis of iron oxide nanoparticles using Cassia auriculata flower extract and accessing their photocatalytic degradation and larvicidal effect. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 33, n. 14, p. 11434–11445, 1 maio 2022.

SUN, J. et al. Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Biomedical Materials Research - Part A**, v. 80, n. 2, p. 333–341, fev. 2007.

SUPPIAH, D. D.; ABD HAMID, S. B. One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 414, p. 204–208, 15 set. 2016.

TESSAROLLI, B. O. et al. Síntese e caracterização de nanopartículas de Fe₃O₄@SiO₂. **Revista Materia**, v. 24, n. 4, 2019.

WAHAJUDDIN; ARORA, S. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: Magnetic nanoplatforms as drug carriers. **International Journal of Nanomedicine**, v. 7, p. 3445–3471, 2012.

WANG, C. et al. Research on Microstructure Characteristics of Welded Joint by Magneto-Optical Imaging Method. **Metals**, v. 12, n. 2, 1 fev. 2022.

WANG, T. J. et al. Porous Pd-PdO Nanotubes for Methanol Electrooxidation. **Advanced Functional Materials**, v. 30, n. 21, 1 maio 2020.

WAREPPAM, B. et al. **Mössbauer spectroscopic investigations on iron oxides and modified nanostructures: A review.** **Journal of Materials Research** Springer Nature, , 28 fev. 2023.

YUSOFF, A. H. M.; SALIMI, M. N.; JAMLOS, M. F. Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles at different pH. **AIP Conference Proceedings**, v. 1835, 26 abr. 2017.

ZARBIN, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS. **Quim. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.