



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



**Anna Carolina Britto de Faria**

# **Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas revestidas para adsorção de corantes**

**Orientador: Prof. José Alves Dias**

**BRASÍLIA – DF  
2021**

Anna Carolina Britto de Faria

## **Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas revestidas para adsorção de corantes**

Dissertação apresentada ao Instituto de  
Química da Universidade de Brasília  
como parte do requisito para obtenção  
do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. José Alves Dias

BRASÍLIA – DF  
2021



## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação da aluna **Anna Carolina Britto de Faria**, matrícula nº **19/0073314**, intitulada “**Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas para adsorção de corantes**”, apresentada de maneira remota, em sessão pública transmitida via Plataforma Teams (@Microsoft), em 21 de Outubro de 2021.

Prof. Dr. José Alves Dias

*Presidente da Banca*

Prof. Dr. Vinicius Patricio da Silvia Caldeira

*Membro Titular Externo*

Profa. Dra. Claudia Cristina Gatto

*Membro Titular IQ/UnB*

Prof. Dr. José Joaquim Linares León

*Membro Suplente*

Em 21 de Outubro de 2021.

“Os limites só existem se você os deixar existir.”

- Son Goku

## **Agradecimentos**

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

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

Aos meus professores Zeca e Silvia, agradeço por terem me aceitado como uma aluna, por cada conversa, orientação, incentivo, risada e principalmente por me mostrarem como ser uma pesquisadora e profissional.

Aos meus amigos do IQ que permaneceram comigo nesta caminhada. A July Gata, Debs e Gi pelas risadas, companhia, conselhos, animes e doramas assistidos. Ao Mateus e Munique por me apresentarem a família LabCat e ao começo de jornada na pesquisa. Aos meus amigos do LabCat Laís, Mayara, Marie Claire, João Pedro, Pablo, Samy, André, Andréia, Gabriel, Elon, pelas risadas, piadas e companhias que me marcaram.

## Resumo

Ao longo dos anos, novas formas de tratamento de efluentes em indústrias têxteis vem sendo exploradas, devido a produção de grandes volumes de efluentes contendo alta carga orgânica e forte coloração pela utilização de corantes (alto potencial poluidor). No presente trabalho materiais magnéticos a base de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) foram sintetizados como proposta tecnológica para utilizar a adsorção e o magnetismo como alternativa para separação. A magnetita foi sintetizada pelo método de coprecipitação a partir dos precursores de Fe(III) e Fe(II) em proporção molar 2:1, respectivamente, em meio alcalino sob refluxo por 6 horas. A fim de aumentar a estabilidade, a magnetita foi revestida com sílica ( $\text{SiO}_2$ ) via decomposição térmica do precursor tetraetilortosilicato (TEOS), formando nanopartículas (NPM) de características mesoporosas. Os materiais foram caracterizados e aplicados em soluções de diferentes concentrações do corante azul de metileno (AM), a fim de estudar suas capacidades de adsorção. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e análises térmicas (TG/DTG/DTA). Pela análise de TG do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puro, observou-se perda de água fisissorvida na faixa de temperatura de 25 até aproximadamente 170 °C além de um máximo de perda de massa em aproximadamente 277 °C atribuída à perda de grupos OH superficiais da magnetita. A partir do DRX confirmou-se que o material sintetizado foram predominantemente o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , antes e após o revestimento com a sílica. Os espectros de FT-IR confirmaram as principais bandas correspondentes as ligações Fe-O ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e bandas referentes a ligação Si-O e Si-O-Si com deslocamentos para menor número de onda, confirmando a formação de ligações Si-O-Fe ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ). As análises texturais mostraram que os materiais sintetizados apresentaram isotermas do tipo IV indicando poros largos e rasos. Por espectroscopia UV-Vis das soluções de AM, foi possível observar que a adsorção apresenta uma isoterma típica de Langmuir e ao variar a temperatura do processo para otimizar os parâmetros reacionais obteve-se a capacidade máxima de adsorção de 25,32 e 14,99  $\text{mg g}^{-1}$  para NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -375  $\mu\text{L}$  de TEOS e NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ , respectivamente. Os estudos cinéticos mostraram que o tempo para se atingir o equilíbrio ficou em torno de 300 min. Ao avaliar as diferentes temperaturas observou-se que o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor ajustou os dados, uma vez que apresentou os melhores coeficientes de correlação ( $R^2 > 0,99$ ). Os parâmetros termodinâmicos para ambos os sistemas mostraram valores negativos de  $\Delta G^\circ$  (processo espontâneo de adsorção do corante), valores positivos de  $\Delta S^\circ$ , confirmando um aumento de aleatoriedade na interface sólido-solução durante o processo de adsorção do AM e valores positivos de  $\Delta H^\circ$ , o que indica a natureza endotérmica do processo de adsorção.

## Abstract

Over the years, new forms of effluent treatment in textile industries have been explored, because of large production of effluent volumes with high organic loading and strong coloring through the use of dyes (high polluting potential). In the present work magnetic materials based on magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) were synthesized as a technological proposal to use adsorption and magnetism as an alternative for separation. Magnetite was synthesized by the co-precipitation method from Fe(III) and Fe(II) precursors in 2:1 molar ratio, respectively, in an alkaline medium under reflux for 6 hours. In order to increase the stability, the magnetite was coated with silica ( $\text{SiO}_2$ ) via thermal decomposition of the precursor tetraethylorthosilicate (TEOS), forming nanoparticles (NPM) with mesoporous characteristics. The materials were characterized and applied in solutions of different concentrations of the methylene blue (AM) dye, in order to study their adsorption capacity. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermal analysis (TG/DTG/DTA). By the TG analysis of pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , it was observed a loss of physisorbed water in the temperature range from 25 to approximately 170 °C in addition to a maximum mass loss at approximately 277 °C attributed to the loss of superficial OH groups from the magnetite. The XRD confirmed that the synthesized material was predominantly  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , before and after coating with silica. The FT-IR spectra proved the main bands corresponding to Fe-O bonds ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and the bands referring to Si-O and Si-O-Si bonds, which shifts to lower wavenumbers, confirming the formation of Si-O-Fe bonds ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ). The textural analysis showed that the synthesized materials presented type IV isotherms indicating wide and shallow pores. UV-Vis spectroscopy of AM solutions showed that the adsorption presents a typical Langmuir isotherm and by varying the temperature to optimize the reaction parameters, the maximum adsorption capacity of 25.32 and 14.99  $\text{mg g}^{-1}$  was obtained. for  $\text{NPM-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2-375 \mu\text{L}$  of TEOS and  $\text{NPM-Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ , respectively. Kinetic studies showed that the time to reach equilibrium was around 300 min. When evaluating the different temperatures, it was observed that the pseudo second order model was the best fit for the data, as it presented the best correlation coefficients ( $R^2 > 0.99$ ). The thermodynamic parameters for both systems showed negative values of  $\Delta G^\circ$  (spontaneous dye adsorption process), positive values of  $\Delta S^\circ$ , confirming an increase in randomness at the solid-solution interface during the AM adsorption process and positive values of  $\Delta H^\circ$ , which indicates the endothermic nature of the adsorption process.

## Sumário

<b>Agradecimentos</b> .....	iv
<b>Resumo</b> .....	v
<b>Lista de Abreviaturas e Acrônimos</b> .....	ix
<b>Lista de Tabelas</b> .....	x
<b>Lista de Figuras</b> .....	xi
<b>1. Introdução</b> .....	1
<b>2. Objetivos</b> .....	3
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	3
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	3
<b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....	4
<b>3.1 Nanopartículas Magnéticas</b> .....	4
<b>3.2 Magnetita</b> .....	4
<b>3.3 Propriedades Magnéticas</b> .....	7
<b>3.4 Síntese das Nanopartículas Magnéticas</b> .....	9
<b>3.5 Revestimento da Magnetita</b> .....	11
<b>3.5.1 Revestimento com Sílica</b> .....	12
<b>3.5.2 Revestimento com materiais mesoporosos</b> .....	12
<b>3.6 Corantes</b> .....	16
<b>3.6.1 Azul de Metileno</b> .....	17
<b>3.7 Adsorção</b> .....	17
<b>3.7.1 Isotermas de Adsorção</b> .....	19
<b>3.7.1.1 Isoterma de Langmuir</b> .....	20
<b>3.7.1.2 Isoterma de Freundlich</b> .....	21
<b>3.7.2 Cinética de Adsorção</b> .....	22
<b>3.7.2.1 Modelo de Pseudo primeira ordem</b> .....	22
<b>3.7.2.2 Modelo de Pseudo segunda ordem</b> .....	23
<b>3.7.2.3 Modelo de Elovich</b> .....	23
<b>3.7.3 Termodinâmica de Adsorção</b> .....	24
<b>3.8 Lei de Lambert–Beer</b> .....	25
<b>4. Materiais e Métodos</b> .....	27
<b>4.1 Materiais</b> .....	27
<b>4.2 Metodologia</b> .....	27



4.2.1	Preparação das Nanopartículas .....	27
4.2.2	Revestimentos das Nanopartículas com Sílica .....	28
4.2.1	Revestimentos das Nanopartículas com Sílica Mesoporosa .....	29
4.3	Soluções do corante azul de metileno (AM) .....	29
4.3.1	Efeito do equilíbrio de adsorção .....	30
4.3.3	Efeito Cinético .....	31
4.4	Técnicas de Caracterização .....	31
4.4.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) .....	31
4.4.2	Análise Elementar (EDX/FRX) .....	31
4.4.3	Análises Térmicas (TG/DTG/DTA) .....	31
4.4.4	Difração de raio X (DRX) .....	32
4.4.5	Análise Textural .....	32
4.4.6	Espectroscopia na Região do Ultravioleta/Visível (UV-Vis) .....	33
5.	Resultados e Discussão .....	34
5.1	Síntese e Revestimento da magnetita .....	34
5.2	Estudo do Equilíbrio de adsorção .....	48
5.3	Estudo da Cinética de adsorção .....	57
5.4	Estudo da Termodinâmica de adsorção .....	60
6.	Conclusões .....	62
7.	Perspectivas .....	64
8.	Referências .....	65

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

AM – Azul de metileno

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

$C_o$  – concentração inicial

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DRX – difração de raios X

FRX/EDX – fluorescência de raios X por energia dispersiva

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

IUPAC – “International Union of Pure and Applied Chemistry”

NPM – nanopartícula magnética

PAH – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

$q$  – capacidade de adsorção

$q_e$  – capacidade de adsorção do adsorvente no equilíbrio

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

TEOS – tetraetilortosilicato

TG/DTG/DTA – Termogravimetria / Termogravimetria Derivada / Análise Térmica Diferencial

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Descrição das principais diferenças das classes dos materiais magnéticos....	8
<b>Tabela 2.</b> Perfil das Isotermas de Langmuir.....	20
<b>Tabela 3.</b> Análise elementar por FRX/EDX.....	39
<b>Tabela 4.</b> Área superficial específica ( $S_{BET}$ ), área de microporos ( $S_M$ ), área externa ( $S_e$ ) das NPMs.....	43
<b>Tabela 5.</b> Volume médio de poro ( $V_p$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_p$ ) da NPMs.....	44
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do AM para o SA.....	53
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do AM para o SB.....	54
<b>Tabela 8.</b> Ajuste dos modelos experimentais aos diferentes modelos cinéticos para SA.....	57
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros termodinâmicos para adsorção de AM na concentração inicial de $50 \text{ mg L}^{-1}$ .....	58
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros termodinâmicos para o processo de adsorção de AM para SA e SB.....	59

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estrutura cristalina da magnetita.....	5
<b>Figura 2.</b> Ilustração da cela unitária de uma ferrita cúbica onde: (a) representação de um sítio tetraédrico; (b) representação de um sítio octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção composta por $\frac{1}{4}$ da célula unitária...	6
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática do cancelamento de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos de $\frac{1}{4}$ de uma célula unitária da magnetita.....	7
<b>Figura 4.</b> Esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais magnéticos: (A) magnéticos ou superparamagnéticos, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético.....	8
<b>Figura 5.</b> a) Partículas estabilizadas pela camada eletrostática. b) Partículas estabilizadas por repulsão estérica.....	11
<b>Figura 6.</b> Família M41S.....	14
<b>Figura 7.</b> Mecanismo LCT “Liquid Crystal Templating” (1) e “silicate anion initiated” (2) proposto para a formação dos materiais mesoporosos, como exemplo, a MCM-41.....	15
<b>Figura 8.</b> Fórmula estrutural do azul de metileno.....	17
<b>Figura 9.</b> Esquema representativo do processo de adsorção.....	18
<b>Figura 10.</b> Capacidade de adsorção (q) versus ( $C_e$ ).....	19
<b>Figura 11.</b> Esquema para a síntese da nanopartícula magnética.....	27
<b>Figura 12.</b> Esquema para a síntese do revestimento com sílica da nanopartícula magnética.....	28
<b>Figura 13.</b> Esquema para a síntese do revestimento de sílica mesoporosa na nanopartícula magnética.....	29
<b>Figura 14.</b> Esquema do sistema de adsorção.....	29
<b>Figura 15.</b> DRX das NPM- $Fe_3O_4$ em triplicata (a, b e c) e padrão magnetita (d) <sup>58</sup> e padrão maghemita (e) <sup>58</sup> (inserção).....	34
<b>Figura 16.</b> DRX a) NPM- $Fe_3O_4$ ; b) NPM- $Fe_3O_4@SiO_2$ c) NPM- $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2$	
<b>Figura 17.</b> DRX da NPM- $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2$ .....	36
<b>Figura 18.</b> Espectros de FT-IR: a) NPM- $Fe_3O_4$ ; b) NPM- $Fe_3O_4@SiO_2$ -375 $\mu$ L TEOS; c) NPM- $Fe_3O_4@nSiO_2@mSiO_2$ ; d) NPMs padrão <sup>55</sup> (inserção).....	37

<b>Figura 19.</b> Espectros de FT-IR: a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @nSiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub> após calcinação; b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @nSiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub> antes da calcinação.....	38
<b>Figura 20.</b> Curvas TG/DTG/DTA: a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em ar; b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> em N <sub>2</sub> ; c) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS em ar; d) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> ; e) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @nSiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub> em ar; f) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @nSiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub> em N <sub>2</sub> .....	40
<b>Figura 21.</b> Isotermas de adsorção/dessorção e tamanho de poro (inserção) a) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ; b) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS; c) NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @nSiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub> .....	46
<b>Figura 22.</b> Curva da absorbância em função da concentração para soluções de AM....	47
<b>Figura 23.</b> Espectro de absorção (500 a 800 nm) do corante AM em concentrações de 10, 40, 80, 200 mg. L <sup>-1</sup> em solução.....	48
<b>Figura 24.</b> Taxa de Remoção do AM para os sistemas a) SA e b) SB.....	49
<b>Figura 25.</b> Isoterma de Langmuir do AM para os sistemas a) SA e b) SB.....	51
<b>Figura 26.</b> Curva de adsorção dinâmica do AM na NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS...	56

## 1. Introdução

A atividade das indústrias de manufatura de corantes, têxteis e papel é uma das principais fontes de poluição da água e continua aumentando ano após ano. Uma grande quantidade de águas com resíduos perigosos tem sido continuamente produzida e descarregada em rios e mananciais de água de abastecimento humano, o que representam uma grande ameaça a várias formas de vida devido a seus efeitos adversos. A maioria dos corantes sintéticos são preparados como moléculas estáveis e não degradáveis, tornando sua biodegradação um processo lento. Muitos corantes sintéticos orgânicos são xenobióticos e agem como agentes cancerígenos, teratogênicos ou mutagênicos para espécies humanas, de peixes e microrganismos. Além disso, a alta concentração de corantes químicos na água natural resulta em uma redução da penetração da luz solar e conseqüentemente, na redução da fotossíntese e do oxigênio biodisponível.<sup>1</sup>

A remoção de corantes sintéticos das águas residuais pelos métodos de tratamento tem uma eficiência muito baixa, especialmente se esses poluentes são descarregados diretamente no ambiente.<sup>1</sup> Um processo mais recente tem começado a ser explorado para a remoção de corantes de águas, o qual se baseia na adsorção, que envolve menores custos, simplicidade de operação, além de apresentar alta eficiência. A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas residuárias e está sendo empregada nos efluentes das indústrias, a fim de reduzir os níveis de compostos tóxicos presentes para que o mesmo possa se enquadrar em padrões de descarte ao meio ambiente.<sup>2</sup> Em alguns casos, a adsorção possibilita a recuperação do corante sem perda de sua identidade química por ser um método não destrutivo.

A adsorção é o resultado de uma combinação de forças físicas e químicas, assim vários fatores podem influenciar o processo de adsorção, tais como, a área superficial do adsorvente, propriedades do adsorvente e do adsorbato, a temperatura do sistema, natureza do solvente, o tempo de contato e o pH do meio.<sup>2</sup> Uma classe de materiais que vem sendo aplicados como adsorventes para a remoção de corante no tratamento de águas residuárias são adsorventes suportados em nanopartículas magnética, pois esses adsorventes apresentariam assim uma capacidade de adsorção e forte caráter magnético.<sup>3</sup>

A magnetita é um dos mais comuns e importantes materiais magnéticos, pois pode ser facilmente integrado com outros adsorventes para produzir composto magnético adsorvente útil para purificação de água. As nanopartículas produzidas a partir da

magnetita, além de apresentarem propriedades magnéticas, mecânicas e térmicas únicas, oferecem um alto potencial para diversas aplicações, tais como descontaminação ambiental, fluidos magnéticos, processos catalíticos, coloração de imagens, tintas magnéticas e agentes de contraste em ressonância magnética de imagem.<sup>4</sup>

Esses adsorventes magnéticos a base de magnetita ( $9\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) apresentariam como principal vantagem em processos de remoção de poluentes em efluentes industriais e soluções a facilidade com que o material pode ser separado do meio. Mas comercialmente o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  disponível é geralmente pobre em propriedades de adsorção por apresentar baixa área superficial, exceto quando em nano escala. Para aumentar a capacidade de adsorção do  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  modifica-se a mesma com a utilização de suporte na superfície sem afetar sua propriedade de magnetismo.<sup>5</sup> Assim, uma facilidade durante o preparo, manutenção e descarte do material adsorvente pode ser obtido.

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

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

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

### **2.2 Objetivos Específicos**

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



### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1 Nanopartículas Magnéticas

Ao longo dos anos a nanociência tem se tornado uma das mais importantes áreas de pesquisa e fronteira no desenvolvimento na ciência moderna. O uso de nanopartículas (NPs) oferece vantagens devido a seu tamanho e propriedades físicas singulares.<sup>6</sup>

As nanopartículas apresentam dimensão entre 1 e 100 nm e suas estruturas podem ser semicristalinas ou amorfas. Apresentam propriedades que podem ser modificadas de acordo com a síntese como por exemplo, área superficial, cinética de adsorção e uniformidade de tamanho.<sup>7</sup>

Embora existam muitas fases puras de óxido de ferro presentes na natureza, as NPMs mais populares são o ferro zero-valente em nanoescala,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Eles possuem diferentes propriedades físico-químicas originárias da diferença em seus estados de oxidação do ferro e sua capacidade de remoção de contaminantes. Entre eles, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), que é um óxido de ferro ferromagnético de cor preta de Fe(II) e Fe(III), tem sido a mais estudada. Magnetita é o tipo preferido devido à presença do estado  $\text{Fe}^{2+}$  com o potencial de atuar como um doador de elétrons.<sup>8</sup>

Devido a efeitos quânticos de tamanho e a grande razão superfície/volume, as nanopartículas magnéticas vem recebendo considerável destaque entre as mesmas de modo geral. Estas nanopartículas, além de apresentarem propriedades magnéticas, mecânicas e térmicas interessantes, oferecem um alto potencial para diversas aplicações, tais como descontaminação ambiental, fluidos magnéticos, processos catalíticos, coloração de imagens, tintas magnéticas e agentes de contraste em ressonância magnética de imagem.<sup>6,7</sup>

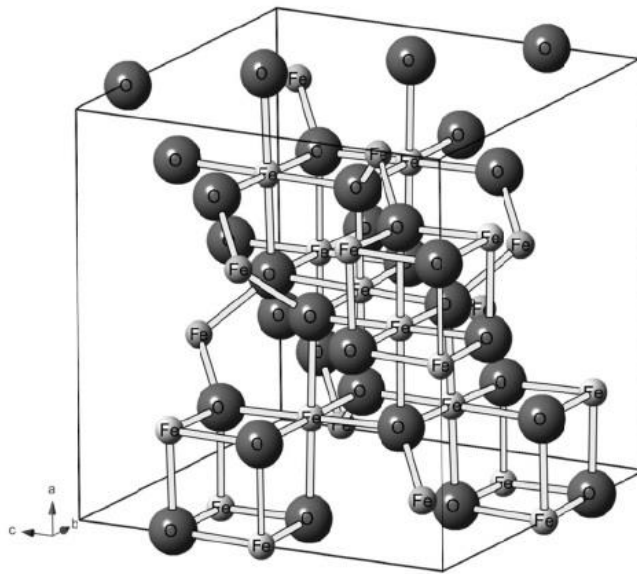
Das nanopartículas magnéticas, a de óxido de ferro apresenta duas vantagens em relação às demais NPMs, pois possui baixa toxicidade e controla suas propriedades magnéticas. Essa nanopartícula pode ser facilmente magnetizada com um campo magnético externo, que quando removido, não apresenta magnetização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

#### 3.2 Magnetita

Os principais minérios de ferro de ocorrência natural são hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com 70% em massa de ferro; goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) com 63% em massa de ferro; e magnetita

( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) que também apresenta altos teores de ferro com 72% em massa. Esses óxidos representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e tecnológico.<sup>10</sup>

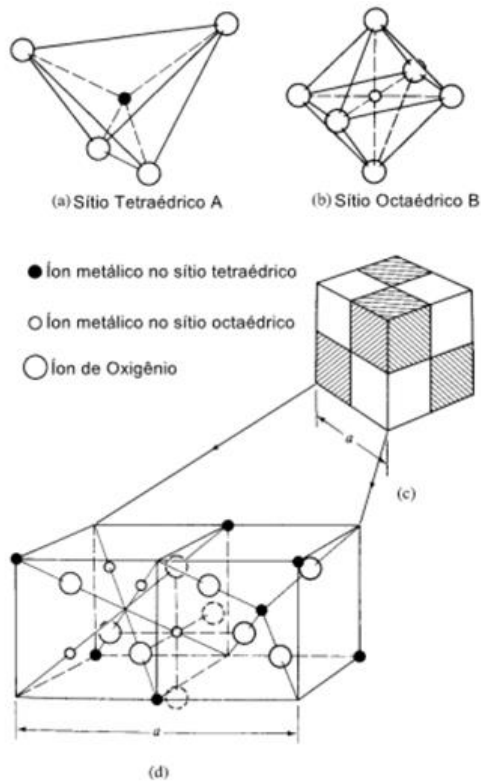
A magnetita (Figura 1) é uma ferrita, que apresenta a estrutura de espinélio. Dentro dessa classificação encontra-se uma grande classe de óxidos metálicos que apresentam a estrutura cristalina do mineral espinélio,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .<sup>4,11</sup>



**Figura 1.** Estrutura cristalina da magnetita.<sup>12</sup>

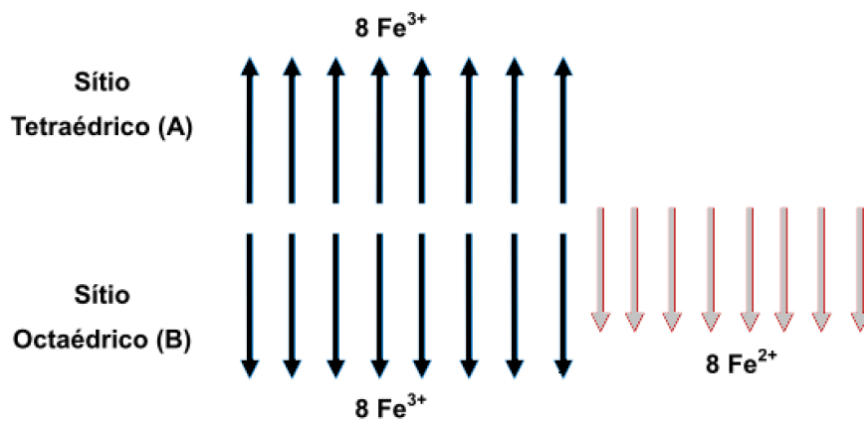
A grande abundância destes óxidos é um sinal de que a estrutura cristalina apresenta uma alta estabilidade. As ferritas espinélio são óxidos metálicos duplos que contém, obrigatoriamente, o íon  $\text{Fe}^{3+}$ , e um íon metálico divalente representado por  $\text{M}^{2+}$  (por exemplo,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ). A fórmula geral de uma ferrita é representada por  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ .<sup>13</sup>

A cela unitária de espinélio contém 64 sítios tetraédricos e 32 octaédricos, porém, apenas 8 (1/8) e 16 (1/2) sítios desses são ocupados por íons metálicos, respectivamente. Se metade dos íons metálicos trivalentes ocuparem o sítio A que representa a geometria tetraédrica, e, a outra metade dos íons trivalentes mais os íons metálicos divalentes ocuparem o sítio B que representa a geometria octaédrica, esta ferrita será classificada como espinélio inverso (Figura 2).



**Figura 2.** Ilustração da cela unitária de uma ferrita cúbica onde: (a) representação de um sítio tetraédrico; (b) representação de um sítio octaédrico; (c) representação da célula unitária inteira e (d) representação da seção composta por  $\frac{1}{4}$  da célula unitária.<sup>14</sup>

Sendo assim, a magnetita é um mineral ferrimagnético que contém ferro em dois estados de oxidação,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , tendo composição  $\text{FeOFe}_2\text{O}_3$ . Os íons  $\text{O}^{2-}$  coordenam tanto os íons  $\text{Fe}^{2+}$  quanto os  $\text{Fe}^{3+}$  nos interstícios octaédricos e os íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos interstícios tetraédricos. As propriedades magnéticas nesta ferrita estão baseadas no fato de que os momentos de spin dos oito átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  estão divididos entre as posições tetraédricas e octaédricas e então não existe momento magnético resultante da presença destes íons, pois são opostos e se cancelam. Desse modo os oito átomos de  $\text{Fe}^{2+}$  determinarão o magnetismo (Figura 3), pois residem nos interstícios octaédricos, sendo estes íons responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material.<sup>4,12,15</sup>



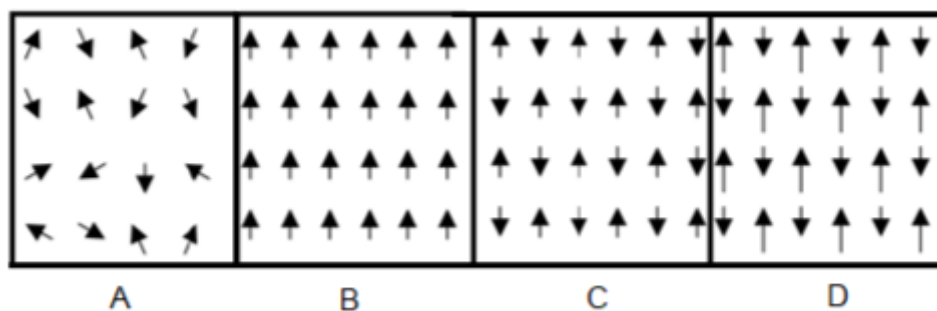
**Figura 3.** Representação esquemática do cancelamento de spins nos sítios tetraédricos e octaédricos de  $\frac{1}{4}$  de uma célula unitária da magnetita.<sup>16</sup>

### 3.3 Propriedades Magnéticas

A síntese de nanopartículas magnéticas (NPMs) é cada vez mais popular para aplicação em materiais ambientais e tecnológicos. Uma das principais características desses materiais é o superparamagnetismo, ou seja, forte suscetibilidade magnética, falta de campo remanescente e coercitividade e ausência de histerese. A presença desse magnetismo nos NPMs é uma vantagem em reações químicas, pois estes materiais podem ser facilmente isolados de uma solução aplicando um campo magnético externo.<sup>4</sup>

Os materiais são classificados por sua resposta a um campo magnético aplicado. Descrições de orientações dos momentos magnéticos em um material ajudam a identificar diferentes formas de magnetismo observadas na natureza. Quando os átomos magnéticos se agregam em uma estrutura cristalina, o momento magnético resultante pode se arranjar de diferentes formas: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo. Na presença de um campo magnético aplicado externamente os loops de corrente criados pelo movimento orbital dos elétrons responde para se opor ao campo aplicado. Todos os materiais exibem esse tipo de repulsão fraca a um campo magnético conhecido como diamagnetismo. No entanto, o diamagnetismo é muito fraco e, portanto, qualquer outra forma de comportamento magnético que um material pode possuir geralmente domina os efeitos das atuais rotações.<sup>6,17</sup>

Um esquema do alinhamento dos momentos magnéticos para estes materiais está representado na Figura 4 e as principais diferenças das classes desses estão descritas na Tabela 1.



**Figura 4.** Esquema representativo do alinhamento dos momentos magnéticos dos materiais magnéticos: (A) magnéticos ou superparamagnéticos, (B) ferromagnético, (C) antiferromagnético e (D) ferrimagnético.<sup>18</sup>

O  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , que possui um comportamento magnético do tipo ferrimagnético, apresenta uma transição de fase do estado desordenado para um estado ordenado antiparalelo dos spins atômicos e magnetização espontânea não nula em temperatura Curie ( $T_C$ ) correspondente a 585 °C. O ordenamento magnético faz com que o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresente magnetização em temperatura ambiente.<sup>17</sup>

**Tabela 1.** Descrição das principais diferenças das classes dos materiais magnéticos.<sup>18</sup>

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

### 3.4 Síntese das Nanopartículas Magnéticas

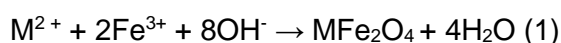
A síntese de nanopartículas superparamagnéticas é um processo complexo devido à sua natureza coloidal. O primeiro desafio na escolha da síntese consiste em definir condições experimentais, levando a uma população monodispersa de grãos magnéticos de tamanho adequado. Inúmeros métodos químicos podem ser usados para sintetizar as nanopartículas magnéticas levando em consideração a aplicação desejada.<sup>4,19</sup>

A síntese de nanopartículas contendo um metal com propriedades específicas é uma área de pesquisa recém-criada e que tem atraído muita atenção. Numerosas rotas têm sido desenvolvidas e classificadas quanto ao método: i) métodos físicos e ii) métodos químicos. Dentro dos métodos físicos estão inclusos aqueles como: condensação do vapor, pirólise, deformação mecânica, processos aerossóis associados a fontes de energia que fornecem temperatura elevada durante a conversão gás-partícula, entre outros.<sup>6</sup> Com relação aos métodos químicos, estes se baseiam na redução de íons ou decomposição de precursores de metal para formar átomos, seguido de agregação dos mesmos, podendo-se citar a síntese por microemulsão, síntese pelo método sol-gel, reações hidrotérmicas e coprecipitação. Contudo, o método mais comum para a produção de nanopartículas magnéticas é a de coprecipitação química de sais de ferro.<sup>4,6</sup>

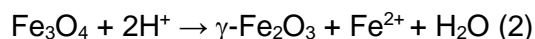
O método de coprecipitação é provavelmente o mais simples e mais eficiente para obter partículas magnéticas. Os óxidos de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) são geralmente preparados por uma mistura estequiométrica envelhecida de sais ferro divalente e trivalentes em meio aquoso.<sup>4,6,19</sup>

O método químico da coprecipitação, que consiste na precipitação simultânea de dois ou mais íons metálicos em solução, tiveram seus princípios descritos por Courty e Marcilly,<sup>20</sup> no qual os coprecipitados podem ser obtidos fisicamente, por meio da variação da temperatura da solução ou pela evaporação do solvente, e quimicamente pela adição de compostos que diminuem a solubilidade, como um íon comum, por modificações do pH, entre outros ou pela mistura de soluções formando sais insolúveis que precipitam.<sup>4</sup>

Nanopartículas de óxido de ferro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e ferritas são geralmente preparados em meio aquoso, a qual pode ser escrita como Eq. (1)



onde M pode ser  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ .<sup>6</sup> De acordo com a termodinâmica dessa reação, a completa precipitação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  é obtida a um pH entre 8 e 14, com uma razão estequiométrica de 2:1 ( $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ ) em um ambiente de oxigênio não oxidante.<sup>19</sup> Contudo, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) não é muito estável e é sensível à oxidação. Magnetita é transformada em maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) na presença de oxigênio. A oxidação no ar não é a única maneira de transformar a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) em maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) como observado na equação 2.



Neste processo de coprecipitação, o crescimento do cristal é determinado por fatores cinéticos que dificultam o controle da distribuição de tamanho. O processo ocorre em duas etapas: a nucleação e o subsequente crescimento das partículas. A nucleação é um processo rápido que ocorre quando a concentração dos íons alcança uma supersaturação crítica. Posteriormente, ocorre o crescimento lento dos núcleos por difusão na superfície dos cristais.<sup>19</sup> As taxas relativas de nucleação e crescimento das partículas controlam o tamanho e a polidispersão das partículas. Quando o processo de nucleação predomina são obtidas partículas pequenas em grande quantidade, porém, se o processo de crescimento for predominante, será obtido um pequeno número de partículas com grande tamanho.<sup>19,21</sup>

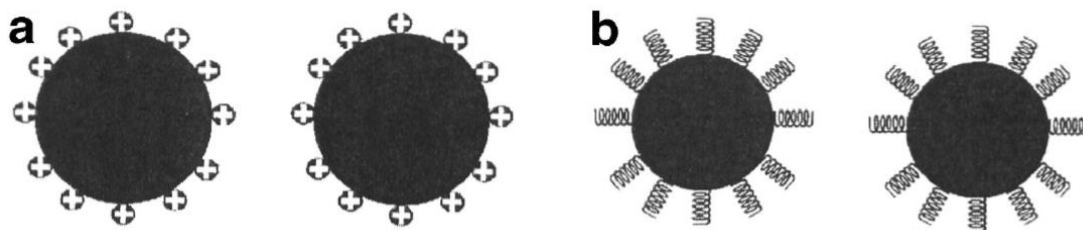
Os coprecipitados obtidos podem diferir em termos de sua morfologia, textura, homogeneidade, tamanho, estrutura, etc., sendo estas características dependentes de alguns parâmetros tais como natureza do agente precipitante utilizado (uma base, em geral), pH, temperatura, ordem da adição dos reagentes, precursores utilizados, razão entre estes precursores, etc., que por conseguinte terá um impacto na aplicação do material.<sup>4,6,19</sup>

Por não serem muito estáveis sob condições ambientais e serem susceptíveis a perda gradual de suas propriedades magnéticas quando submetido a um meio de reação com pH menor que 4, porque o ferro(II) é facilmente oxidado em ferro(III) e torna-se vulnerável à perda de magnetismo. Várias rotas foram estudadas para aumentar a eficiência dos óxidos de ferro, revestindo-os com diferentes materiais mais inertes (por exemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , materiais mesoporosos e etc.) para produzir materiais na estrutura caroço-casca (core-shell).<sup>4,6,19,22</sup>

### 3.5 Revestimento da Magnetita

Independentemente das suas importantes propriedades, as nanopartículas de magnetita sintética podem sofrer fenômenos de oxidação induzidos pela atmosfera ou pelo oxigênio dissolvido na água, que diminuem fortemente sua magnetização de saturação e, portanto, a eficiência da separação magnética.<sup>22</sup> Portanto para processos industriais faz-se necessário o revestimento das nanopartículas magnéticas, pois esse revestimento promove não somente uma melhora na estabilidade da nanopartícula em condições de alta temperatura e baixo valor de pH, como também previne a corrosão e a sinterização do mesmo.<sup>8,19</sup>

A estabilização das partículas de óxido de ferro é crucial para obter nanomateriais magnéticos que sejam estáveis contra agregação em um meio biológico e um campo magnético. A estabilidade de uma suspensão coloidal magnética resulta do equilíbrio entre forças atrativas e repulsivas.<sup>19</sup> Teoricamente, quatro tipos de forças podem contribuir para o potencial interpartículas no sistema. Primeiramente as forças de van der Waals, forças eletrostáticas repulsivas, forças dipolares entre duas partículas devem ser adicionadas. Estas forças induzem interações anisotrópicas; finalmente, forças de repulsão estérica devem ser levadas em consideração para as partículas. A estabilização de partículas magnéticas pode ser obtida através de uma ou em ambas as forças repulsivas: repulsão eletrostática e estérica (Figura 5).<sup>8,19</sup>



**Figura 5.** a) Partículas estabilizadas pela camada eletrostática. b) Partículas estabilizadas por repulsão estérica.<sup>19</sup>

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



valores baixos e as partículas não são mais estáveis em água e floculam.<sup>19</sup> Assim, se torna necessária a utilização de moléculas orgânicas ou inorgânicas para a estabilização das nanopartículas magnéticas. As NPMs de magnetita podem ser estabilizadas por modificação do ponto isoelétrico com revestimentos dessas moléculas.<sup>23</sup>

### 3.5.1 Revestimento com Sílica

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) tem sido considerada um material ideal para revestimento da magnetita devido à sua estabilidade química, versatilidade de modificações na superfície e leve diminuição na magnetização original. Além disso, revestimentos com sílica têm alta estabilidade sob condições aquosas.<sup>4,6,19</sup> Geralmente, um revestimento de sílica inerte sobre a superfície das nanopartículas de magnetita impede sua agregação no líquido, melhora sua estabilidade química e fornece melhor proteção contra toxicidade.<sup>22</sup> Este revestimento estabiliza as nanopartículas de magnetita de duas maneiras diferentes, protegendo a interação dipolo magnético com a camada de sílica, por outro lado, as nanopartículas de sílica são carregadas negativamente. Portanto, o revestimento de sílica aprimora a repulsão coulombiana das nanopartículas magnéticas.<sup>19</sup>

Em geral, existem três métodos principais para o revestimento com a sílica. O primeiro é o método mais aplicado e conhecido, o método de Stober<sup>24</sup> onde a sílica é formada *in situ* através da hidrólise e condensação de um precursor sol-gel, como por exemplo o tetraetilortossilicato (TEOS). O segundo método é baseado na deposição de sílica a partir da solução de ácido silícico. O terceiro método é da microemulsão, no qual tensoativos aniônicos são utilizados na preparação da suspensão de nanopartículas magnéticas, com o objetivo de que a sílica seja formada em torno das nanopartículas magnéticas.<sup>19,25</sup>

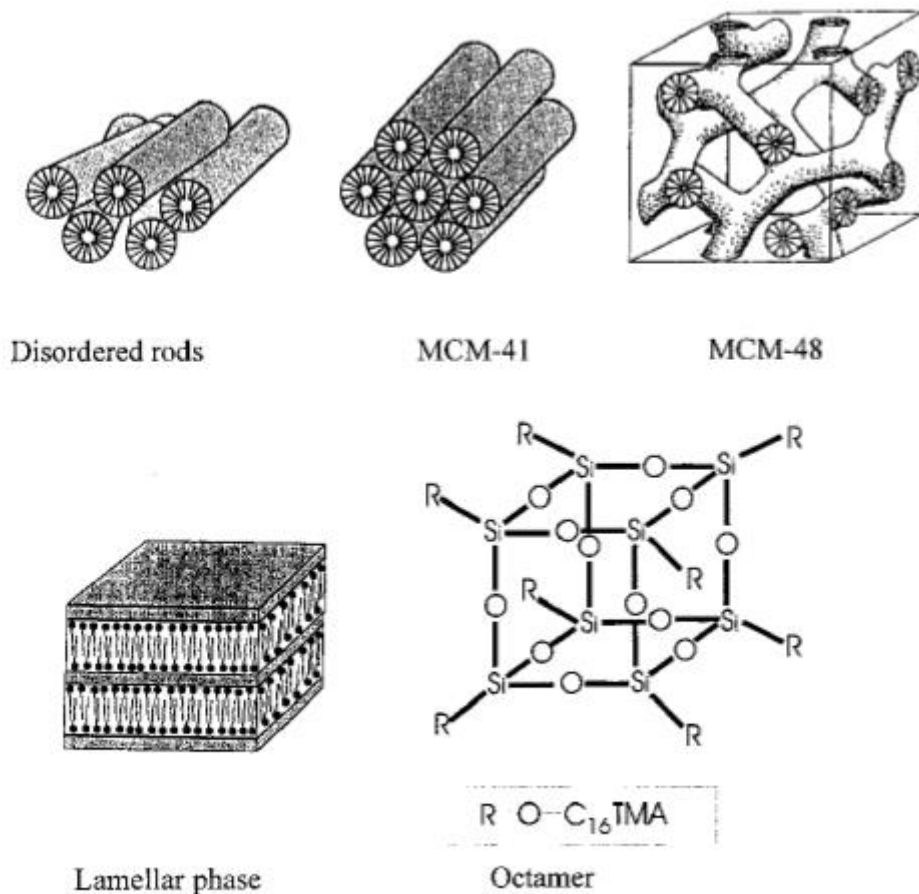
### 3.5.2 Revestimento com materiais mesoporosos

Nos últimos anos novas abordagens para a preparação de matérias mesoporos magnéticos têm sido desenvolvidas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$ ). O material apresenta uma estrutura do tipo núcleo-casca (core-shell), composto primeiramente por um meio não poroso que é uma fina camada de sílica para proteger a magnetita de possíveis corrosões na ocasião de uma aplicação e para uma melhor estabilização da mesma. Seguido por uma camada mesoporosa de sílica que oferece não apenas uma área de superfície alta devido aos numerosos grupos funcionais, mas também a casca (shell)

fornece grandes volume de poros acessível para a adsorção e encapsulação de biomacromoléculas e até nanopartículas funcionais. As microesferas obtidas possuem superparamagnetismo com alta magnetização, devido principalmente à sua orientação perpendicular única. Os canais mesoporosos das microesferas são facilmente acessíveis, favorecendo a adsorção e liberação de grandes moléculas adsorvidas (guests) desencadeada por estímulo externo.<sup>6,26,27</sup>

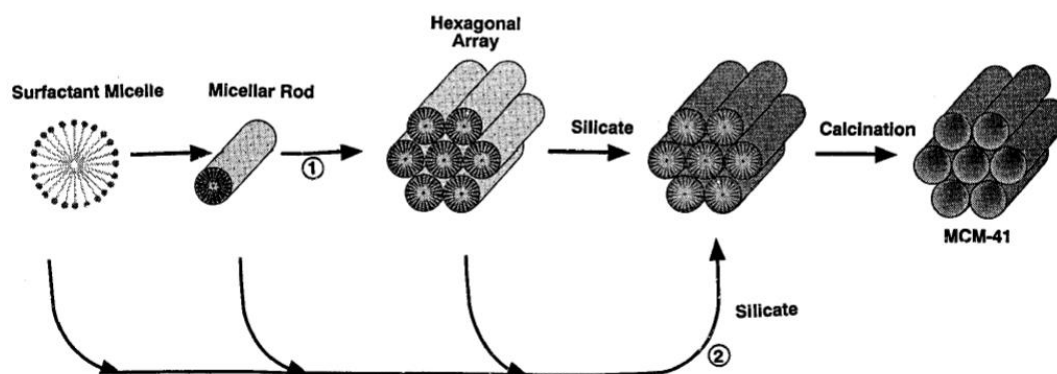
As zeólitas microporosos estão entre os materiais mais conhecidos e de maior aplicabilidade. Seus tamanhos uniformes de poros de grandes dimensões, boa estabilidade térmica e química, seletividade e atividade devido à sua cristalinidade, ainda a possibilidade de incorporar heteroelementos em sua estrutura e suas capacidades de troca iônica tornam as zeólitas um material versátil em vários processos como catálise, adsorção, separações de membrana etc. Graças a estratégias de síntese inovadoras, uma evolução nos materiais estruturados com poros maiores pôde ser obtida.<sup>28,29</sup>

No início dos anos 90, um grupo de cientistas da Mobil, em paralelo com pesquisadores japoneses, relataram o primeiro sucesso de síntese de novos materiais mesoestruturados. O grupo empregou um novo conceito na síntese destes materiais compósitos porosos com a utilização de um agregado molecular ou montagem supramolecular de moléculas surfactantes, como o cetiltrimetilamônio (CTA) como o direcionador da estrutura, em vez do convencional (amina) utilizados nas sínteses de materiais zeolíticos.<sup>30,32</sup> Isso levou à descoberta da chamada família M41S (Figura 6) de materiais mesoporosos e dentre esses materiais as Si-MCM-41 é um dos membros mais importantes desse grupo de peneiras moleculares mesoporosas.<sup>31,32,49</sup>



**Figura 6.** Família M41S<sup>32,49</sup>

O mecanismo de formação para esta família de materiais M41S foi denominado mecanismo LCT “*liquid-crystal templating*”, proposto pelo próprio grupo de pesquisadores da Mobil.<sup>32</sup> Este mecanismo se baseia na semelhança entre a morfologia destes novos materiais com as fases de cristais líquidos já reportadas previamente na literatura. A Figura 7 apresenta as duas possíveis rotas propostas. Na rota 1, as moléculas de surfactante se organizam previamente em um cristal líquido onde as espécies inorgânicas penetram a região do solvente balanceando as superfícies hidrofílicas das micelas, onde, por exemplo, a fase hexagonal H1, que serve de modelo para a formação da MCM-41, é formada. Alternativamente os autores, também, propõem uma segunda rota, chamada “*silicate anion initiated*”, onde as espécies silicato participam junto com o surfactante na formação da estrutura. A segunda rota posteriormente foi apontada pelos inventores e outros grupos como sendo a mais provável.<sup>33</sup>



**Figura 7.** Mecanismo LCT “Liquid Crystal Templating” (1) e “silicate anion initiated” (2) proposto para a formação dos materiais mesoporosos, como exemplo, a MCM-41.<sup>49</sup>

Esses materiais mesoporos são frequentemente usados como modelo de comparação com outros materiais ou para estudos fundamentais dos aspectos de adsorção, catálise etc. Isso se deve à relativa simplicidade e facilidade de sua preparação e apresentam alta área superficial chegando até 1200 m<sup>2</sup>/g, tamanhos de poros (hexagonais) relativamente uniformes com uma grande gama de dimensões de (15 a 100 Å), obtendo assim uma melhor aplicabilidade e reprodutibilidade dos resultados.<sup>34,35</sup> A MCM-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) também possuem uma densidade de carga negativa devido à existência de grupos Si – O e Si – OH que adsorvem corantes positivos e não permitem a absorção de corantes negativos.<sup>36</sup>

Dentre as diferentes classes de suporte, matrizes que integram as propriedades dos compostos mesoporosos com as características de sólidos nanoparticulados tiveram grande destaque nos últimos anos.<sup>35</sup> As propriedades vantajosas da MCM-41 juntamente com as propriedades magnéticas das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> presentes como núcleo (core) para a cobertura da sílica, podem gerar materiais de interesse. Em adição, a capacidade de ajuste estrutural das sílicas, as quais que podem apresentar diferentes tamanhos e arranjos de poros, podem otimizar as operações de separação, reciclagem e reutilização do material nanoestruturado. Portanto, esse material apresenta uma recuperação mais prática e mais rápida do que métodos de separação convencionais, reduzindo assim o consumo de solvente e favorecendo uma estratégia de química verde.<sup>19,34,35</sup>

### 3.6 Corantes

Diversas classes de corantes apresentam grande aplicações na indústria em setores têxteis, borracha, papel e celulose, impressão, tintas, cosméticos, coque, petróleo, pesticidas, couro, produtos farmacêuticos, alimentos e madeira preservação.<sup>37</sup> Mais de 100.000 corantes comerciais foram produzidos, numa produção mundial anual de aproximadamente  $7 \times 10^5$  a  $1 \times 10^6$  toneladas. Uma quantidade significativa de 10% de corantes é perdida durante o processo industrial, que conseqüentemente gera grandes quantidades de corante contido em águas residuais e descarregadas nas massas de água locais.<sup>39</sup>

Os corantes utilizados pelas indústrias têxteis são considerados os mais perigosos, principalmente por apresentarem baixa taxa de degradabilidade, alta solubilidade em água e serem tóxicos.<sup>40</sup> Os corantes sintéticos são bastante eficazes quanto ao seu tingimento e possuem baixo gasto para a produção. Eles vem sendo cada vez mais aprimorados para aumentar o poder de fixação contra os agentes provocadores de desbotamento e atender as exigências do mercado, porém tornam-se cada vez mais tóxicos e prejudiciais para o meio ambiente.<sup>41</sup>

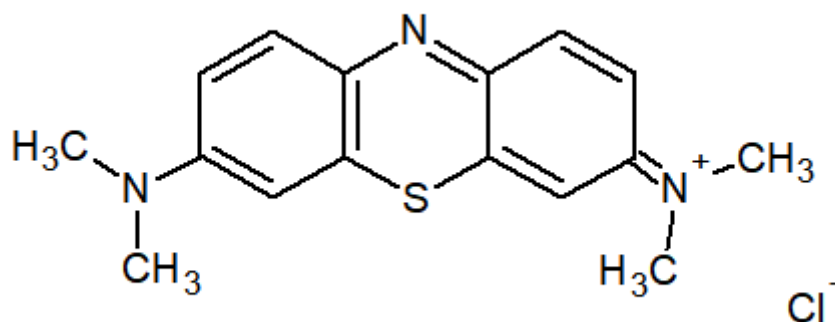
Os corantes são compostos orgânicos coloridos principalmente de origem sintética. As complexas estruturas aromáticas tornam o corante sintético resistente ao processo de digestão aeróbica, anaeróbica, estável à luz, ao calor, ação moderada de agentes oxidantes e difíceis de biodegradação. A coloração intensa dos corantes não apenas prejudica no aspecto visual da água, como também aumenta o nível de demanda química de oxigênio (DQO) demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais em suspensão (TSS) e sólidos totais dissolvido (TDS), respectivamente. Com o aumento da carga orgânica nos corpos d'água devido a presença dos corantes, ocorre a inibição-a penetração da luz solar, resultando em atividade fotossintética reduzida dos organismos autotróficos e conseqüente ao desequilíbrio ecológico do meio aquático. A maioria dos corantes sintéticos exibe atividade mutagênica e carcinogênica, causa efeitos perigosos à saúde da função renal, danifica o sistema nervoso central e o sistema reprodutivo.<sup>39</sup>

A eliminação de até baixas concentrações de corante dos efluentes industriais para o meio ambiente representa uma ameaça significativa devido à sua toxicologia e propriedades estéticas. Para minimizar os efeitos nocivos associados a corantes em águas residuais contaminadas para o ambiente ecológico e saúde humana, métodos de tratamento adequados são obrigatórios antes da liberação nos corpos d'água.<sup>39</sup> Existem vários métodos para remoção de corante de águas residuais, incluindo adsorção, membrana de filtração, tratamento eletroquímico, decomposição fotocatalítica,

processos avançados de oxidação, coagulação, floculação, tratamento com ozônio e processo químico e biológico. Dentre esses métodos, a adsorção é a técnica mais eficaz, e apresenta como principais vantagens o fato de ser um processo relativamente fácil e simples, de baixo custo e muitas vezes recuperável para reutilização do adsorvente.<sup>42,43</sup>

### 3.6.1 Azul de Metileno

O azul de metileno (AM) é um composto aromático heterocíclico, onde a temperatura ambiente é um sólido de coloração vinho-violeta que em solução apresenta cor azul, praticamente inodoro, de fórmula molecular  $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$  e massa molar igual a  $373,90 \text{ g mol}^{-1}$ , como visto na Figura 8.<sup>37</sup>



**Figura 8.** Fórmula estrutural do azul de metileno. (adaptado de Ghaedi, M; Nazari, E; Sahraie, R; Purkait, M.K. *Desalination and Water Treatment*, 52, 28-30, 2014.)

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico comum, com sua propriedade de alta capacidade de adsorção geralmente utilizada no processo industrial de moribundo algodão, seda e lã. AM também é usado como medicamento no tratamento de algumas doenças do vírus do Nilo Ocidental, hepatite B do pato e psoríase. Os efeitos tóxicos do AM incluem lesão permanente nos olhos, dificuldades respiratórias, gastrite, náusea, vômito, confusão mental, necrose tecidual, micção dolorosa, cianose e síndrome de metemoglobinemia.<sup>38</sup>

### 3.7 Adsorção

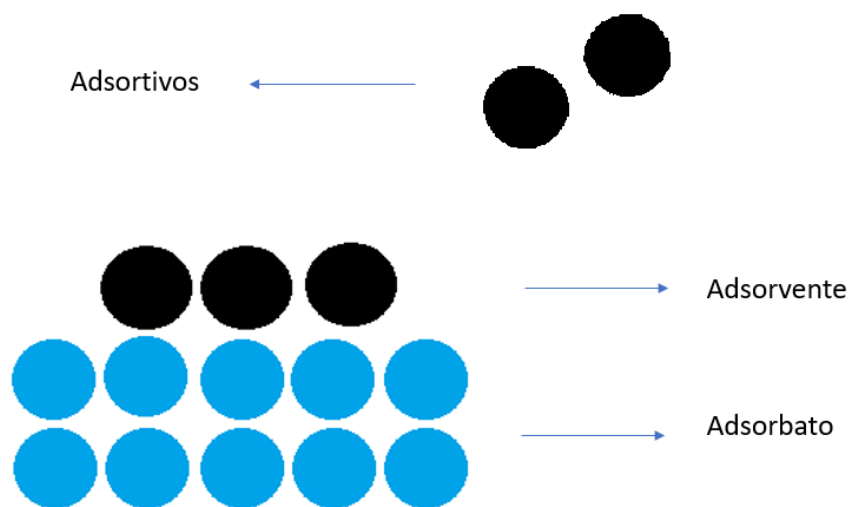
Adsorção é um fenômeno de transferência de massa, que estuda a capacidade apresentada por certos sólidos porosos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando assim uma

separação física desses componentes. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície externa do sólido, é observado que quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção.<sup>2</sup>

A adsorção tornou-se cada vez mais importante de um ponto de vista tecnológico, biológico, além de aplicabilidade na área industrial e na proteção ambiental, tornando-se uma importante ferramenta para vários setores,<sup>2</sup> pois é um dos processos mais eficientes para tratamento de águas e águas residuárias, sendo utilizada nas indústrias a fim de reduzir seus poluentes a níveis aceitáveis pela legislação.<sup>40</sup>

Dependendo da natureza envolvida no processo, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: adsorção física e adsorção química. A adsorção física é baseada em forças de atração fracas como as Forças de van der Waals, onde o adsorbato e adsorvente encontram-se fracamente ligados entre si. A adsorção química envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química.<sup>2,44</sup>

É conhecido como adsorbato o material concentrado ou substância adsorvida, como gás ou líquido. Já a fase que adsorve é conhecida como adsorvente (Figura 9) e pode estar na forma de metal, substância covalente (por exemplo, carvão) ou iônica.<sup>2</sup>



**Figura 9.** Esquema representativo do processo de adsorção.

Existem muitos modelos que são o resultado de várias equações destinadas a quantificar a quantidade de adsorbato presente, em uma determinada temperatura, as denominadas isotermas de adsorção. As isotermas de Freundlich e Langmuir são alguns exemplos de modelos de isotermas de adsorção mais estudados.<sup>37</sup> Informações

extremamente relevantes podem ser obtidas sobre o processo de adsorção analisando-se as diversas formas das isotermas de adsorção.<sup>2,42</sup>

### 3.7.1 Isotermas de Adsorção

O comportamento apresentado pelas isotermas é a principal ferramenta experimental para determinar o tipo de interação existente entre o adsorvente e o adsorbato. Para o desenvolvimento de um sistema de adsorção é importante descrever os dados experimentais obtidos a partir de uma situação de equilíbrio através de um modelo matemático, que são, em geral, apresentados na forma de isotermas de adsorção.<sup>2</sup>

As isotermas de adsorção podem ser obtidas ao adicionar uma massa conhecida de adsorvente em um determinado volume de uma quantidade de soluções com concentrações iniciais ( $C_0$ ) diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio de adsorção é alcançado obtém-se a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q$ , em massa ou moles de adsorbato, por unidade de massa de adsorvente) e a concentração final de soluto na solução estão em equilíbrio ( $C_e$ , em gramas ou moles por litro de solução).<sup>2</sup>

Portanto as isotermas de adsorção informam a quantidade de adsorbato que foi adsorvido no equilíbrio em função da sua concentração e pode ser observada na figura 10, através da modelagem com equações. Então a relação envolvendo a capacidade de adsorção ( $q$ ) versus ( $C_e$ ) pode ser expressa na forma matemática, a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode então ser calculada experimentalmente. Das isotermas de adsorção, as desenvolvidas por Langmuir e Freundlich são as utilizadas com maior frequência, pois descrevem de maneira mais adequada as adsorções em monocamada e multicamadas.<sup>2</sup>

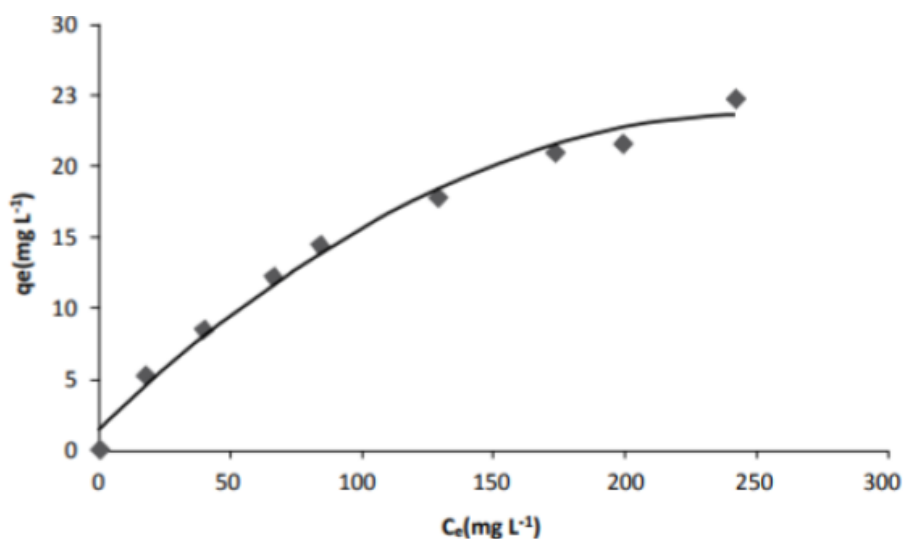


Figura 10. Capacidade de adsorção ( $q$ ) versus ( $C_e$ )



### 3.7.1.1 Isoterma de Langmuir

Uma das expressões matemáticas mais utilizadas para representação de processos de adsorção é a equação de Langmuir, representada pela equação 3.<sup>44</sup> No modelo de isoterma de adsorção de Langmuir, as espécies de soluto são adsorvidas na superfície do sólido em uma monocamada na qual cada soluto adsorvido não interfere na adsorção ocorrida no sítio vizinho.

$$q = \frac{q_{m\acute{a}x} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

$q_e$ : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{m\acute{a}x}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_L$ : constante de equilíbrio da interação adsorbato/adsorvente ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$ : concentração do adsorbato no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ )

A isoterma de adsorção de Langmuir pode ser ajustada, a partir da seguinte equação linearizada, para a obtenção dos parâmetros  $K_L$  e  $q_{m\acute{a}x}$ .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x} C_e} \quad \text{Equação 4}$$

No modelo de Langmuir  $R_L$  é um fator importante para se observar o perfil apresentado pelas curvas de adsorção, o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de  $q_{m\acute{a}x}$  e  $K_L$ . O valor de  $R_L$  é obtido através da equação 5, mostrada abaixo. Nesta fórmula,  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são constantes obtida pela isoterma de Langmuir e a concentração inicial do corante, respectivamente. Na tabela 2 abaixo encontra-se as interpretações dos valores de  $R_L$  a partir do perfil apresentados nas isotermas.<sup>42</sup>

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L * C_0} \quad \text{Equação 5}$$

**Tabela 2.** Perfil das Isotermas de Langmuir<sup>2</sup>

Valor de $R_L$	Perfil da isoterma
$R_L > 1$	Não favorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

A isoterma de Langmuir descreve de maneira mais precisa a adsorção que ocorre em uma monocamada e é aplicada em alguns casos de quimissorção e fisissorção em baixas pressões e concentrações. Quando o processo de adsorção ocorrer em camadas múltiplas, a isoterma simples de Langmuir passa a não a descrever corretamente, sendo necessário a consideração de equilíbrios em camadas sucessivas, que pode ser determinada através da isoterma do tipo BET (Brunauer, Emmett e Teller).<sup>45</sup>

### 3.7.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas.<sup>2</sup> A isoterma de Freundlich tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos e é modelada como uma equação exponencial.<sup>46</sup> Essa isoterma parte da hipótese de que a concentração do adsorbato na superfície do adsorvente diminui com a concentração do adsorbato.

Assim, para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorbato é utilizada a isoterma de Freundlich representada pela equação 6.<sup>2,37,46</sup>

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

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

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

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

1/n: constante relacionada a heterogeneidade da superfície

A equação de Freundlich também pode ser expressa na forma linearizada, tomando o logaritmo de cada lado, tornando-a:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (\text{Equação 7})$$

### 3.7.2 Cinética de Adsorção

Segundo Nascimento et al., cinética de adsorção é dita como a taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo transferência de massa de um ou mais componentes presentes no material adsorvente. Trata-se de um processo que depende das características físicas e químicas do adsorvente, adsorbato e do sistema experimental. A cinética de adsorção pode ser conduzida por diferentes processos, dentre eles transferência de massa, difusão no poro ou difusão na superfície.<sup>2,47</sup>

Dentre os diversos modelos cinéticos estudados para avaliar o mecanismo limitante no processo adsorativo, o modelo de pseudo primeira ordem e o pseudo segunda ordem são os mais utilizados.

#### 3.7.2.1 Modelo de Pseudo primeira ordem

Esse modelo é uma análise simples da cinética de adsorção, realizado pela equação de Lagergren e baseia-se na capacidade dos sólidos, é dada pela equação 8.<sup>2</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

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

$q_e$  e  $q_t$ : quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo  $t$ , respectivamente ( $\text{mg g}^{-1}$ ). A equação na sua forma linearizada é utilizada para obtenção dos parâmetros  $k_1$  e  $q_e$ .

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \quad \text{Equação 9}$$

### 3.7.2.2 Modelo de Pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem é expresso pela equação 10.<sup>2,40</sup>

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Equação 10}$$

onde:

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

Integrando e linearizando a equação 11, obtém-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 11}$$

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

### 3.7.2.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich foi primeiramente utilizada para o estudo cinético de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido. Supreendentemente, este modelo se ajusta adequadamente para processos de diferentes espécies químicas em meio líquido. A equação não linear é expressa a partir da seguinte equação diferencial:<sup>2,40,47</sup>

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha * \beta * t) \quad \text{Equação 12}$$

Onde:

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

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

Após integração e aplicação de condições de contorno a equação 12 toma a seguinte forma linear, onde a partir do gráfico  $q$  versus  $\ln(t)$  gera uma reta, da qual se obtém os parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  a partir do coeficiente linear e angular dessa reta, respectivamente.

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad \text{Equação 13}$$

### 3.7.3 Termodinâmica de Adsorção

Na adsorção, a estimativa de parâmetros termodinâmicos é de grande utilidade e importância, pois permite determinar se o processo é factível, isto é, espontâneo, se é comandado principalmente por contribuições entálpicas ou entrópicas, estima a capacidade de adsorção máxima do adsorvente, fornece informações relativas à heterogeneidade da superfície do adsorvente, além de indicar a natureza do processo (fisissorção ou quimissorção).<sup>42</sup>

Pelo estudo da natureza e espontaneidade do processo de adsorção de um corante, os parâmetros termodinâmicos foram investigados. A variação da energia livre padrão de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) foi calculado usando a seguinte equação, a fim de verificar a espontaneidade do processo em condições de equilíbrio:<sup>22</sup>

$$\Delta G^\circ_{ads} = -RT \ln K_e \quad \text{Equação 14}$$

onde R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K),  $K_e$  é a constante termodinâmica de equilíbrio e T é a temperatura absoluta. As unidades típicas para R, T e  $\Delta G^\circ$  são J/K mol, K e J/mol, respectivamente, o que significa que a constante de equilíbrio termodinâmico na equação acima deve ser adimensional. Na literatura muitos autores utilizam as constantes do modelo de isoterma de adsorção para determinar  $\Delta G^\circ$ , negligenciando a consideração da dimensionalidade. Isso leva a uma avaliação incorreta dos parâmetros termodinâmicos relacionados ao processo de adsorção. Então, a estimativa correta de  $K_e$  é uma questão fundamental. O valor de K pode ser determinado a partir da equação 15.<sup>2</sup>

$$K_e = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Equação 15}$$

As variações de entalpia padrão ( $\Delta H^\circ$ ) e entropia ( $\Delta S^\circ$ ) foram determinadas a partir da equação de van't Hoff:

$$\ln(K_e) = \frac{\Delta S^\circ_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^\circ_{ads}}{RT} \quad \text{Equação 16}$$

a partir da inclinação e do intercepto da reta do gráfico de  $\ln K_e$  versus  $1/T$ , respectivamente.<sup>2</sup>

A energia de ativação do processo de degradação do AM pode ser determinada usando a relação Arrhenius, expresso pela Equação 17.

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad \text{Equação 17}$$

onde  $k$  é a constante de velocidade da reação,  $E_a$  a energia de ativação (kJ/mol),  $A$  é o fator pré-exponencial,  $R$  é a constante universal dos gases (8,314 J/mol K) e  $T$  a temperatura absoluta da reação (K), o valor de  $k$  é obtido a partir dos estudos cinéticos de adsorção de primeira ou de segunda ordem. Quando  $\ln k$  versus  $1/T$  é plotado, uma linha reta com inclinação  $-E_a/R$  é esperado, a partir do qual a energia de ativação ( $E_a$ ) pode ser obtida.<sup>2,38</sup>

A equação de Arrhenius é útil porque expressa a relação quantitativa entre a temperatura, a energia de ativação e a constante de velocidade. Uma de suas principais aplicações é a determinação da energia de ativação de uma reação, partindo-se de dados cinéticos experimentais em diferentes temperaturas.<sup>2</sup>

### 3.8 Lei de Lambert–Beer

Johann Lambert e Wilhelm Beer propuseram que a absorvância de uma amostra depende da concentração e do comprimento do caminho da luz através da amostra. A Lei de Lambert–Beer é dada pela relação entre absorvância, concentração e comprimento do caminho percorrido pela luz, onde, “ $A$ ” corresponde a absorvância da amostra, “ $C$ ” a concentração da amostra em mol L<sup>-1</sup>, “ $l$ ” o comprimento do caminho percorrido pela radiação através da amostra, em centímetros (cm) e “ $\epsilon$ ” a absorvidade molar em L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.<sup>21</sup>

$$A = C * l * \epsilon \quad \text{Equação 18}$$

A densidade de elétrons em uma molécula está relacionada com a absorção de luz pelos compostos orgânicos e inorgânicos. Nos compostos orgânicos, os que possuem dupla ligação absorvem fortemente no ultravioleta remoto e os que possuem ligações conjugadas, produzem absorção em comprimentos de ondas maiores. Quanto mais extenso for o sistema conjugado, mais longos serão os comprimentos de onda onde a molécula absorve, podendo chegar à região do visível.<sup>21</sup>

Estas absorções são caracterizadas pela alteração eletrônica na molécula promovendo um elétron de seu estado fundamental (menor energia) para um estado excitado (maior energia), as transições mais comuns são as  $\pi-\pi^*$  presente em alquenos e alquinos e  $n-\pi^*$ , presentes em grupamentos carbonilas.<sup>21</sup>

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1 Materiais

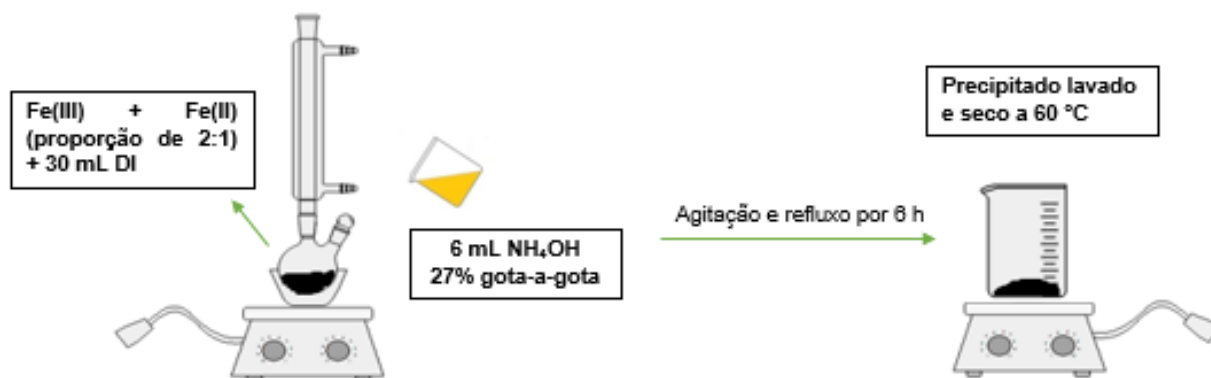
- Sulfato ferroso heptahidratado,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Merck;
- Cloreto de ferro(III) hexahidratado,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Vetec;
- Água deionizada (DI);
- Álcool Etílico, P.A.,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , 99,8%, Vetec;
- Amônia aquosa concentrada (Hidróxido de amônio),  $\text{NH}_3$  (aq), 27%, Alphatec;
- Tetraetilortosilicato (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , 98%, Aldrich;
- Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB),  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ , 98%, Aldrich;
- Azul de metileno  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 99%, Vetec.

### 4.2 Metodologia

#### 4.2.1 Preparação das Nanopartículas

As nanopartículas foram sintetizadas pelo método de coprecipitação. Foi adicionado 1,251 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 2,433 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 30 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  deionizada (DI) sob agitação à temperatura aproximada de 90 °C e em seguida 6 mL de  $\text{NH}_3$  (aq), 27% gota-a-gota. Então a mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 6 h (Figura 11). Foi obtido um precipitado preto, o qual foi lavado com água deionizada até pH neutro. O precipitado foi separado do solvente com o auxílio de um ímã e seco a 60 °C. A amostra foi denominada: NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .<sup>4</sup>





**Figura 11.** Esquema para a síntese da nanopartícula magnética

#### 4.2.2 Revestimentos das Nanopartículas com Sílica

As nanopartículas magnéticas de ferro (NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foram revestidas posteriormente com sílica pelo método de Stober<sup>24</sup> com algumas modificações. 0,3 g de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi redisperso em uma solução contendo 60 mL de DI, 240 mL de etanol e uma quantidade de NH<sub>3</sub> (aq), 27% (5:1 em relação ao TEOS). O sistema foi submetido à agitação vigorosa, e, em seguida, adicionou-se a devida quantidade de TEOS, mantendo a reação por 6 horas à temperatura ambiente (Figura 12). O precipitado foi lavado com água deionizada e seco a 60 °C. A quantidade de TEOS selecionada para a preparação das amostras foi de 375 µL.<sup>4</sup>



**Figura 12.** Esquema para a síntese do revestimento com sílica da nanopartícula magnética.

#### 4.2.1 Revestimentos das Nanopartículas com Sílica Mesoporosa

As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  foram preparadas pela técnica sol-gel. A composição do gel é  $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{CTAB}:\text{SiO}_2:\text{NH}_3$  (aq): EtOH:  $\text{H}_2\text{O}$  e sua respectiva proporção molar foram 1: 1,9: 4,4: 65,9: 2377,3: 10277,8; respectivamente. Pesou-se 0,1 g do  $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2$  foram dispersos em uma solução mista contendo CTAB (0,30 g, 0,823 mmol) água deionizada (80 mL), solução aquosa de amônia concentrada (1,15 mL, 27% em massa) e etanol (60 mL). A solução mista foi homogeneizada por 30 minutos para formar uma dispersão uniforme. Posteriormente 0,43 mL de TEOS (1,90 mmol) foram adicionados gota a gota a dispersão com agitação contínua. Após a reação por 6 horas, o produto foi separado com um ímã e lavado repetidamente com água para remover subprodutos não magnéticos. Para remoção do modelador (template) orgânico o material foi seco na estufa por 1 hora a 120 °C e posteriormente calcinado a 450 °C por 5 horas.<sup>26</sup>



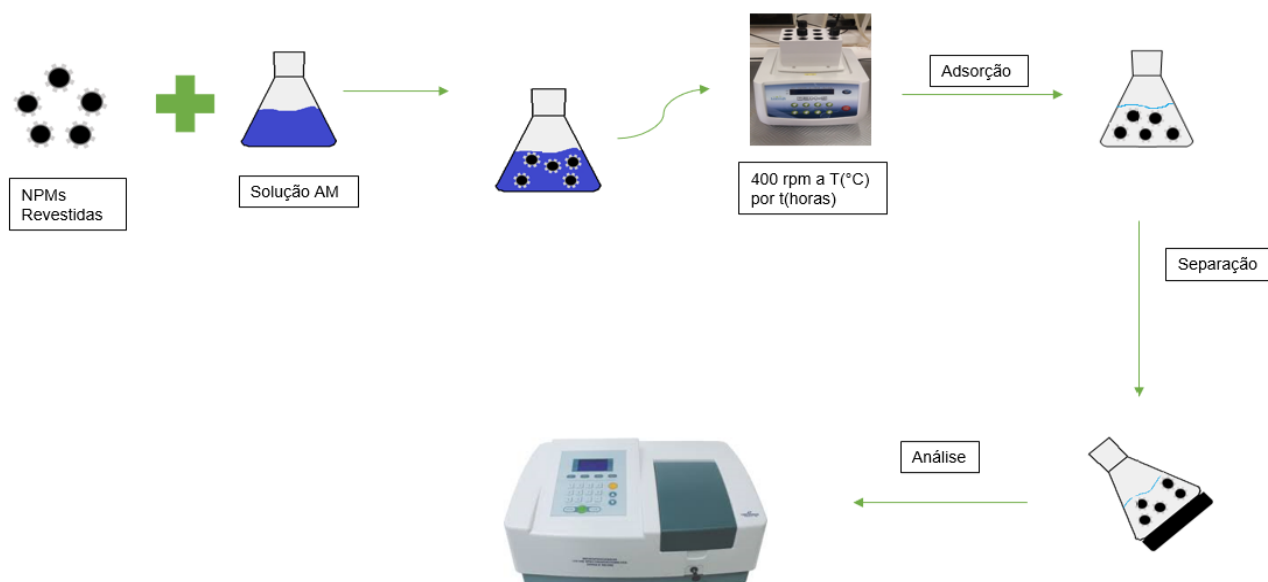
**Figura 13.** Esquema para a síntese do revestimento de sílica mesoporosa na nanopartícula magnética.

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

Os testes de adsorção das NPMs ocorreram a partir de uma solução padrão estoque de azul de metileno de concentração 400 mg  $\text{L}^{-1}$  e foram preparadas soluções diluídas de diversas concentrações, variando entre 10 a 100 mg  $\text{L}^{-1}$ .

A influência de várias variáveis como temperatura, tempo de contato e concentração inicial de corante foram investigadas na remoção do azul de metileno. Os

testes de adsorção foram rotulados da seguinte forma: o sistema A (SA) consistia em 25 mg de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> em 5 mL de AM; o sistema B (SB) consistia em 25 mg de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@MCM41 em 5 mL de AM. Os frascos foram colocados em um reator do tipo bloco seco da marca LOCCUS, com agitação constante de 400 rpm como representado na figura 13.



**Figura 14.** Esquema do sistema de adsorção

#### 4.3.1 Efeito do equilíbrio de adsorção

A eficiência da adsorção do AM em diferentes concentrações e diferentes temperaturas foram testadas nos sistemas A, B e C. No estudo inicial as concentrações de AM foram 20, 40, 50, 60, 80, 100, 120 e 150 mg L<sup>-1</sup>, sem ajustar o pH inicial dessas soluções. As temperaturas exploradas foram de 30 °C, 40 °C e 50 °C. Como habitualmente, as amostras foram colocadas no banho seco na respectiva temperatura por 24 horas. Após esse processo, os sólidos e líquidos fases foram separadas como já indicado e a fase líquida analisadas por espectroscopia UV-Vis. As capacidades de adsorção no equilíbrio foram obtidas a partir da equação 19.

$$q_e = (C_o - C_e) * V / M \quad \text{Equação 19}$$

onde  $C_0$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações iniciais e no equilíbrio das soluções, respectivamente.  $V$  é o volume da solução (L), e  $M$  é a massa (g) do adsorvente.

### **4.3.3 Efeito Cinético**

As constantes cinéticas da taxa de adsorção do AM foram avaliadas considerando as temperaturas de 30 °C, 40 °C e 50 °C e em tempos de contato: 0,5; 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 24 horas; a concentração inicial do AM foi fixada em 50  $\text{mg L}^{-1}$ . Após esse processo, as fases sólido e líquido foram separadas como já indicado e as concentrações remanescentes do AM foram analisadas por espectroscopia no UV-Vis.

## **4.4 Técnicas de Caracterização**

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

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

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

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

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

As curvas de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram obtidas em um analisador térmico modelo SDT 2960 (Simultaneous DSC-TGA) da TA Instruments. As análises foram obtidas com razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , variando da temperatura ambiente (25  $^{\circ}\text{C}$ ) até 600  $^{\circ}\text{C}$ , em fluxo de nitrogênio de 100 mL

min<sup>-1</sup>. Foram utilizados cadinhos de platina, tendo como referência  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e empregando aproximadamente 10 mg de amostra.

#### 4.4.4 Difração de raio X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro de raios X modelo D8 FOCUS da Bruker, com radiação Cu-K $\alpha$  = 1,5418 Å a 40 kV e 30 mA, coletada na faixa de  $2\theta = 10$  a  $70^\circ$  a velocidade  $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$ , em incrementos de  $0,02^\circ$ .

#### 4.4.5 Análise Textural

As propriedades texturais foram avaliadas utilizando o equipamento ASAP 2020C (Accelerated Surface Area and Porosimetry System) da Micromeritics. Foi determinada a área superficial específica pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), e a distribuição, diâmetro e volume de poros pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda), a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (N<sub>2</sub>) a  $-196^\circ\text{C}$  (77 K). O tratamento prévio da amostra (degaseificação) foi realizado por meio de aquecimento a pressão reduzida (pressão alvo de  $20 \mu\text{mHg}$ ) à temperatura de  $200^\circ\text{C}$  por 4 horas para retirada de gases ou vapores previamente adsorvidas na superfície do material.

Os dados das propriedades de superfície e porosidade investigadas pelo processo de sorção com nitrogênio a 77 K basearam-se na interpretação da curva de adsorção de nitrogênio com o auxílio da equação de Brunauer, Emmet e Teller (BET) (Equação 20). Para a obtenção da área superficial específica,  $S_{\text{BET}}$  (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), foi utilizada a Equação 21. Todos os cálculos foram obtidos usando o programa fornecido pelo fornecedor do equipamento. Também foram analisadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e o tipo de histerese resultante da diferença entre elas.

$$\left[\frac{P}{X(P-P_0)}\right] = (1-X_m C) + [(C-1)/(X_m C)] (P/P_0) \quad \text{Equação 20}$$

Onde: P é a pressão parcial do gás, P<sub>0</sub> é a pressão de vapor de saturação do gás, X é a quantidade de gás adsorvido, X<sub>m</sub> é a quantidade de gás correspondente à monocamada de moléculas adsorvidas e C é a constante relacionada com a energia de interação entre o adsorbato (gás) e o adsorvente (sólido).

$$S_{\text{BET}} = X_m a_m N \quad \text{Equação 21}$$

onde  $X_m$  é a quantidade de gás adsorvido quando a monocamada é completa ( $\text{mol m}^{-2}$ )  
 $a_m$  é a área ocupada por uma molécula de gás ( $0,162 \text{ nm}^2$  por molécula de nitrogênio,  
 $\text{N}_2$ ) e  $N$  é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas  $\text{mol}^{-1}$ ).

#### **4.4.6 Espectroscopia na Região do Ultravioleta/Visível (UV-Vis)**

A leitura das absorvâncias das soluções aquosas de azul de metileno, foi realizada com cubetas retangulares de quartzo de 1 cm de caminho ótico, usando um espectrofotômetro modelo Cary 5000 da Varian na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1 Síntese e Revestimento da magnetita

A síntese da magnetita sem revestimento foi realizada em triplicata (figura 15) e por meio dos difratogramas de raios X, observou-se há presença de um pico em  $2\theta = 30,27^\circ$  (220) e um pico intenso em  $2\theta = 35,71^\circ$  (311), além de outros 4 picos característicos (400) (422) (511) (440), mostrando uma alta concordância com os picos da magnetita no padrão cristalográfico de número 01-71-6337 da base de dados Powder Diffraction File (PDF), podendo assim, indexar os mesmos como tal.<sup>20</sup> Usando o a equação de Scherrer, o tamanho médio do domínio de cristal de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi calculado, confirmando a formação de nanopartículas com um tamanho médio de  $11,6 \pm 2,0$  nm, por meio do índice de Miller {311}..

$$D_m = k \lambda / \beta \cos \theta \quad \text{Equação 22}$$

Onde:

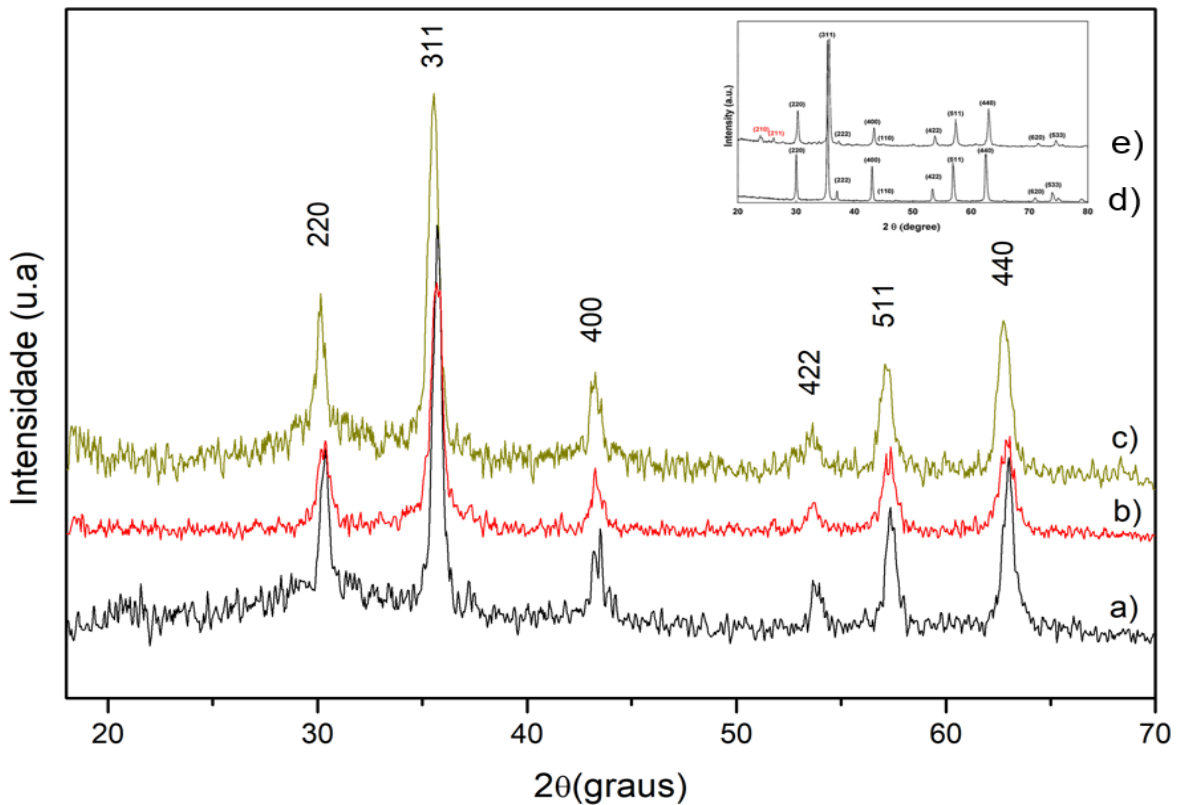
$D_m$  – diâmetro médio das partículas

K – Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94)

$\lambda$  – comprimento de onda da radiação eletromagnética

$\theta$  - ângulo de difração

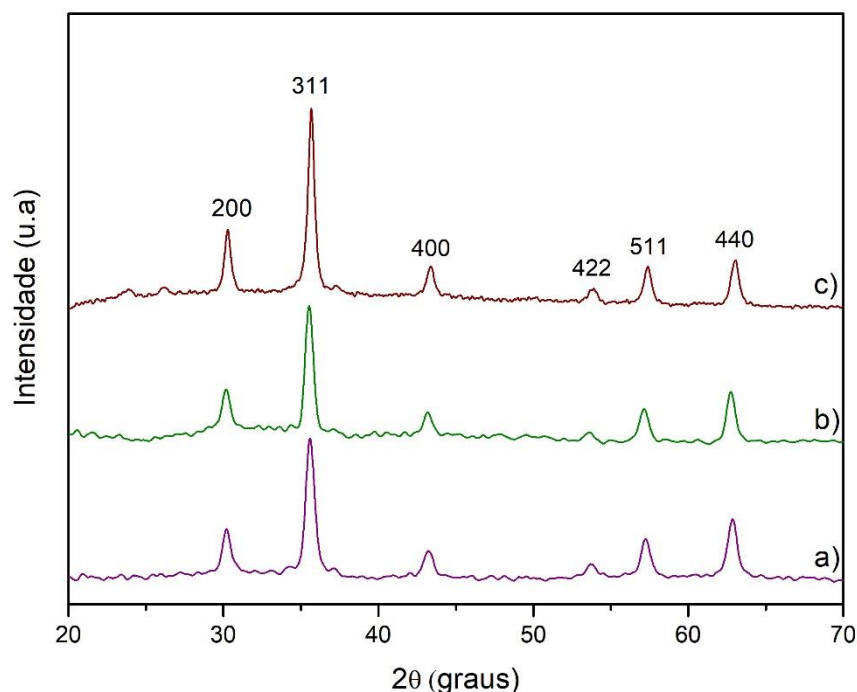
$\beta$  – largura na metade da altura do pico de difração



**Figura 15.** DRX das NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em triplicata (a, b e c) e padrão magnetita (d)<sup>58</sup> e padrão maghemita (e)<sup>58</sup> (inserção).

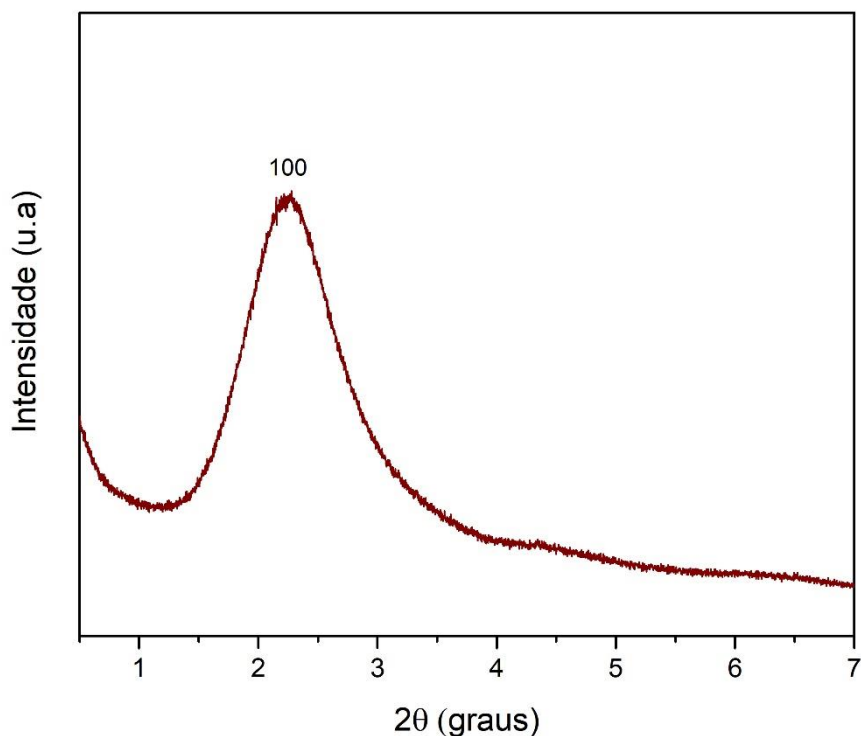
A partir dos DRX das amostras NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> revestidas (Figura 16), foi possível observar que existe a presença característica de sílica no material devido a uma contribuição de um halo amorfo na região de 2θ entre 20 e 30°, além da diminuição relativa da intensidade dos picos devido a presença da sílica. No entanto, não foi observada uma perda significativa da cristalinidade, indicando que a amostra revestida manteve a estrutura interior da NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.





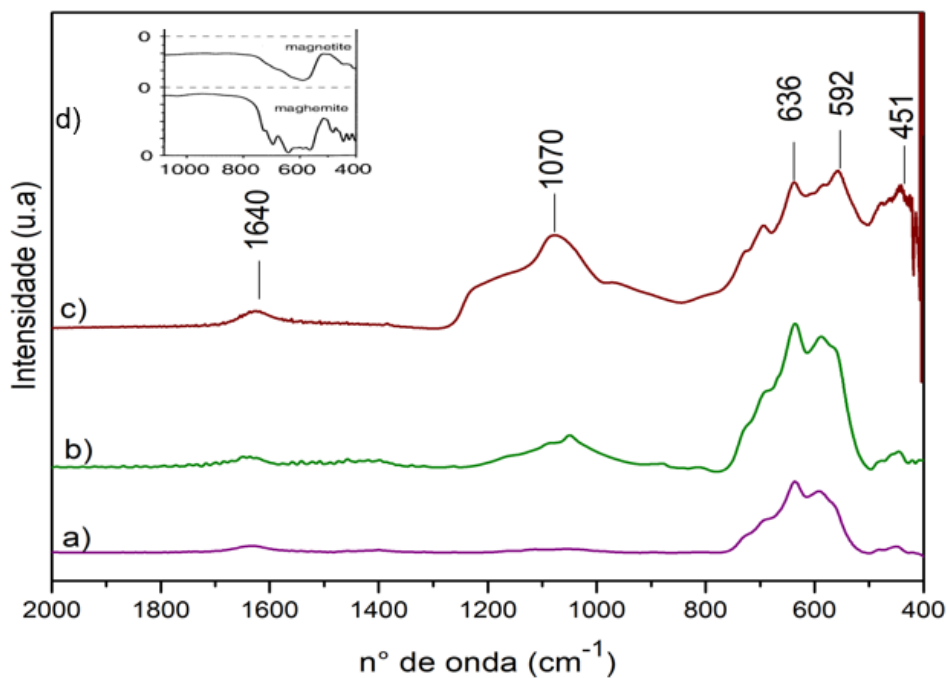
**Figura 16.** DRX a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS c) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>

Quando se fala de materiais mesoporos do tipo MCM-41, o conceito amplo de cristalinidade não pode ser utilizado, assim como é usado nas zeólitas, por exemplo, isso acontece por suas paredes serem formadas de sílica amorfa. A ausência de picos em maiores ângulos indica que o material não é cristalino, entretanto, sabe-se que existe uma rede hexagonal ordenada, onde um poro é rodeado por outros seis, gerando as reflexões características da MCM-41 em baixo ângulo. Assim, a difração de raios X de baixo ângulo da amostra NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> mostra, de forma rápida, informações sobre o grau de organização do material. A figura 17, mostra o difratograma da NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>, onde é possível observa a presença do pico na região de 2θ próximo a 2°, pico refere-se ao plano (100) da MCM-41. A ausência dos picos (110) (200) (210) também encontrado nos difratogramas da MCM-41,<sup>47,49</sup> pode se dá pela pequena camada de sílica adicionada na magnetita para a construção da camada mesoporosa, com apenas a presença do pico (100) pode-se concluir que o material possivelmente não teve a formação completa do hexágonos característicos de uma estrutura de MCM-41.<sup>47,49</sup>



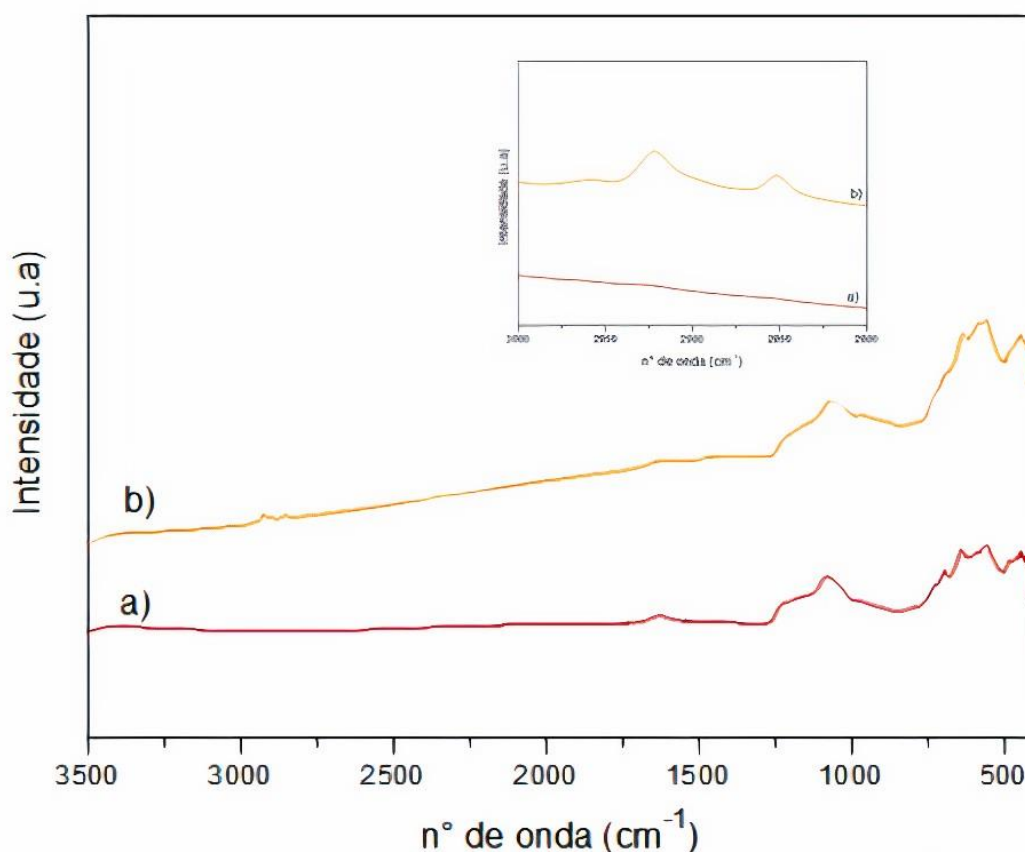
**Figura 17.** DRX da NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>

Os espectros de FT-IR (Figura 18) das NPM à base de ferro com o revestimento de sílica, apresentaram bandas em 636-592 e 451 cm<sup>-1</sup> (estiramento da ligação Fe-O) na estrutura da ferrita. As principais bandas de vibração de sílica gel (Figura 18-b) foram ~ 1086 e 804 cm<sup>-1</sup> (muito forte alongamento assimétrico da ligação Si-O-Si), 900 e 920 cm<sup>-1</sup> (banda de alongamento fraca de Si-OH e alongamento simétrico Si-O-Si) 808 cm<sup>-1</sup> (vibração de estiramento de simetria média do Si-O-Si) e 560 e 472 cm<sup>-1</sup> (flexão das vibrações de Si-O e Si-O-Si). Além disso, bandas de 3750-3000 cm<sup>-1</sup> e 1650 cm<sup>-1</sup> devido ao estiramento e flexão de O-H da água adsorvida nos grupos silanóis na superfície da sílica. Os espectros resultantes de NPM revestidas de sílica são mostrados na Figura 18- b.<sup>4</sup>



**Figura 18.** Espectros de FT-IR: a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS; c) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>; d) NPMs padrão<sup>55</sup>(inserção).

Para o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>, as bandas observadas na região de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup> mostradas na figura 19 são atribuídas às vibrações de -CH<sub>2</sub> do modelador (template) de CTAB<sup>47</sup>. Após a calcinação (figura 19-b), não foram observadas essas bandas de vibrações para as microesferas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>, sugerindo que o modelador do CTAB foi completamente removido da estrutura da MCM-41.



**Figura 19.** Espectros de FT-IR: a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> após calcinação; b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> antes da calcinação.

A análise por FRX/EDX (Tabela 3) corroborou com o observado anteriormente que houve um aumento do teor de sílica agregada ao material. Também foi detectada a presença de enxofre em níveis traço, provavelmente oriundo do reagente precursor de ferro(II) (sulfato ferroso heptahidratado), conforme informado pelo fabricante. Além disso, para a amostra sem revestimento com sílica, foi identificada uma pequena porcentagem de SiO<sub>2</sub>, podendo estar relacionada a contaminação a partir da vidraria utilizada em contato com solução contendo hidróxido de amônio sob aquecimento.

**Tabela 3.** Análise elementar por FRX/EDX

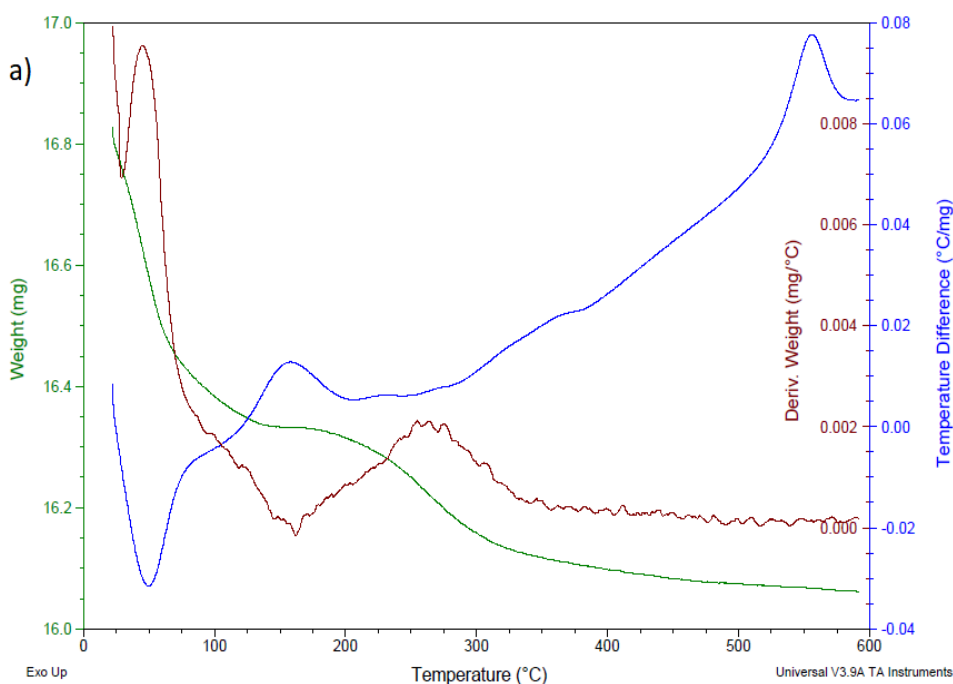
Material	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	99,6	0,4
NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS	97,8	2,2
NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @nSiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub>	89,9	9,1

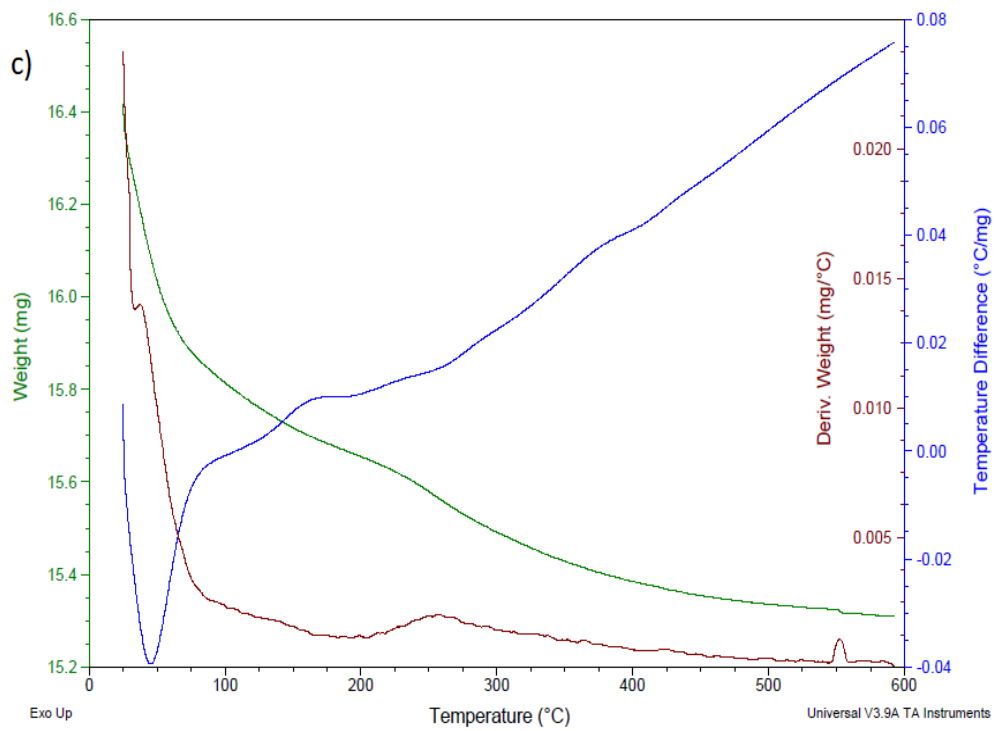
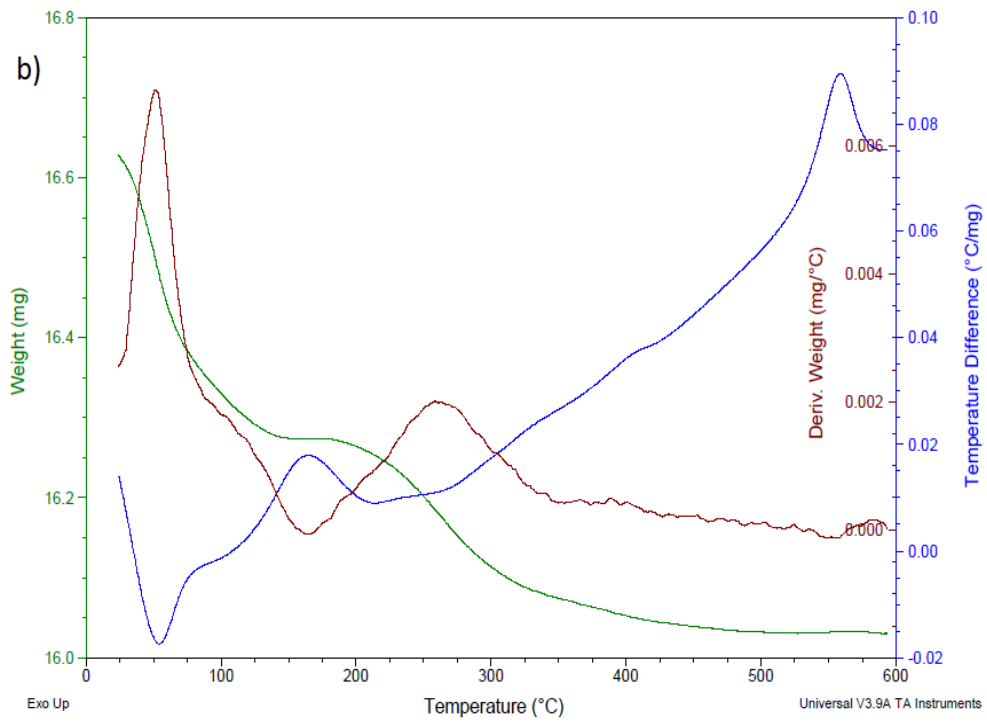
A curva termogravimétrica das nanopartículas magnéticas de magnetita (NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS) sintetizadas (Figura 20 a-b) mostrou: i) perda de água fisissorvida na faixa de temperatura até aproximadamente 150 °C (pico endotérmico na curva de DTA em um máximo de temperatura de 48 °C); ii) um pico exotérmico na curva DTA e um máximo de temperatura de 145 °C, correspondente a mudança de fase magnetita – maghemita ( $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 6\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e provavelmente perda de grupos hidroxila na superfície do material liberando água<sup>48,54</sup> ( $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ ); iii) transição de fase de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) para hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), de acordo com o pico exotérmico com um máximo em 565 °C na curva de DTA. Porém quando as amostras foram submetidas sob a atmosfera de nitrogênio os mesmos eventos foram observados, havendo o aparecimento de dois outros picos endotérmicos na faixa de 50 a 125 °C. Esses poderiam ser atribuídos a reação de desidroxilação. Provavelmente, a atmosfera de ar facilitou a oxidação de ferro, mas o aquecimento foi responsável pela liberação de água, e a termodinâmica de transformação para a forma mais estável de óxido, isto é, hematita.<sup>4,48</sup>

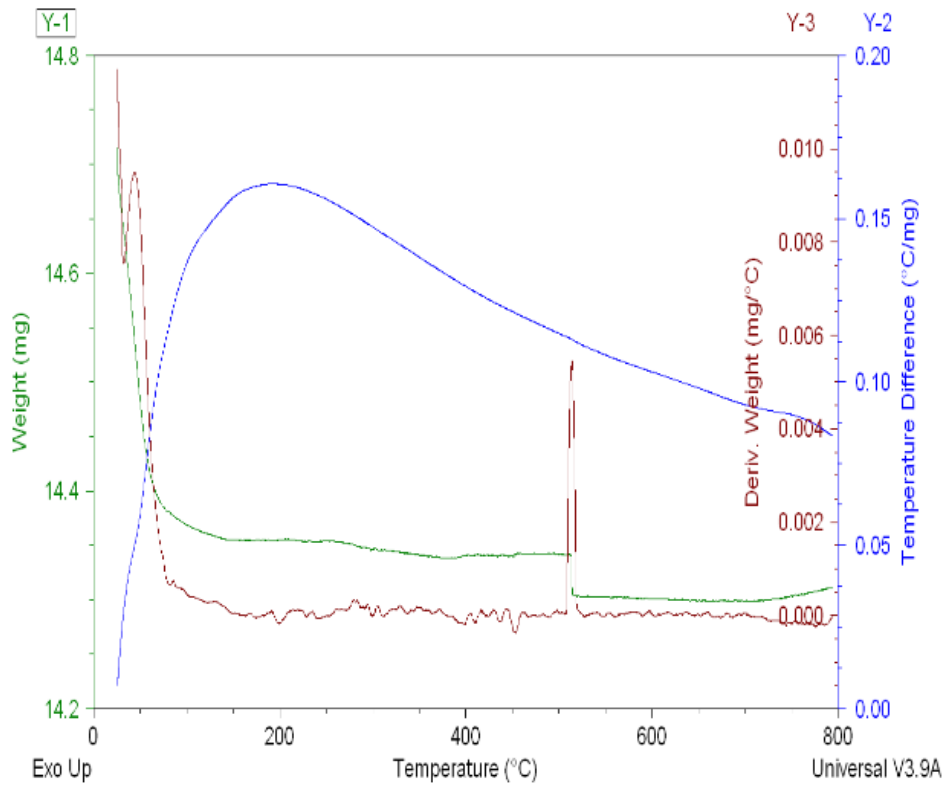
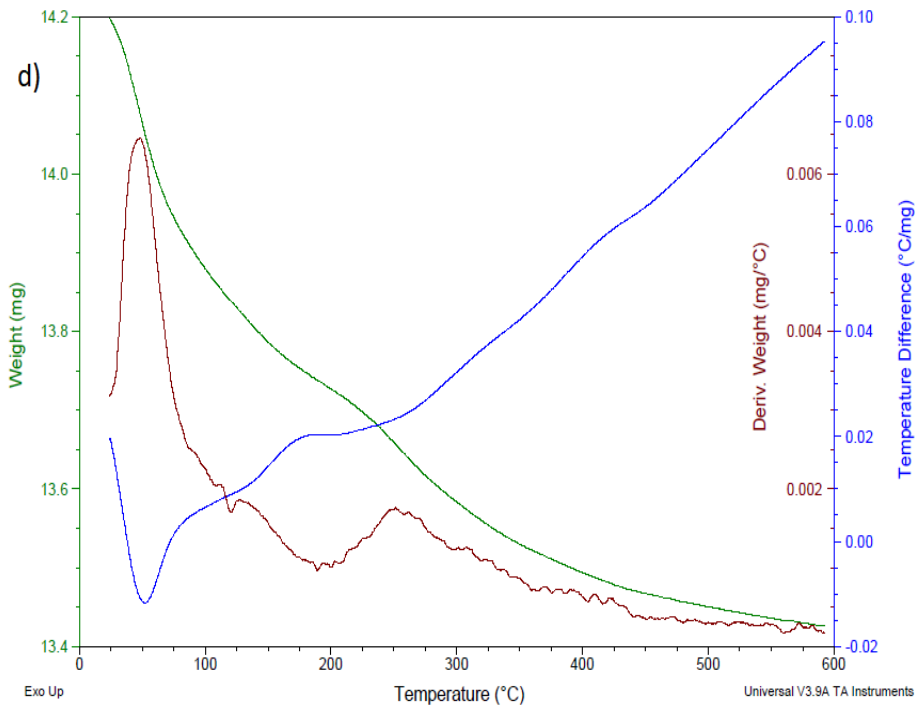
As amostras NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS reagiu com o ar, causou uma ligeira mudança nos máximos para temperaturas mais altas nas curvas DTA, (Figura 20 c-d). Assim, a presença de sílica na superfície de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indicou um ligeiro ganho na estabilidade da NPM. Revestir o NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS e aquecê-lo sob atmosfera de nitrogênio leva a um comportamento semelhante do material não revestido. Isto foi especialmente notado nas amostras pela ausência do pico exotérmico a 565 °C no NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS. Além disso, o material NPM revestido e após esse aquecimento até 600 °C tinha uma alteração da cor original menos pronunciada (preto a cinza-avermelhado-castanho), e apresentou atração a um ímã. Comparativamente, a NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pura após aquecimento a 600 °C apresentou uma cor marrom-avermelhada e pouca atração a um ímã. Estas observações foram consistentes com a provável presença de uma mistura de maghemita e hematita para NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS e somente a fase de hematita para NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> após o

aquecimento, sob atmosfera de ar ou nitrogênio até 600 °C, mostrando que o material revestido permanece mais estável até essa faixa de temperatura.<sup>44,48</sup>

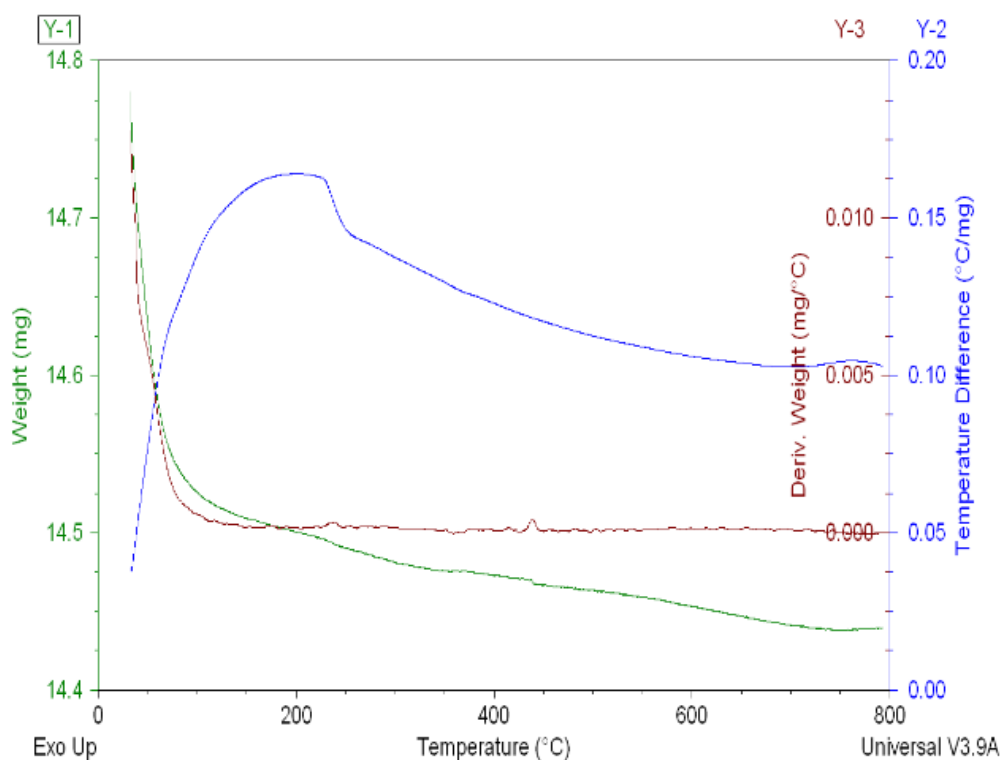
As sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 exibem alta estabilidade térmica (900 °C) em ar seco ou com baixa pressão de vapor de água.<sup>49</sup> Além disso, apresentam se relativamente estáveis sob condições ácidas, enquanto se degrada rapidamente em ambientes básicos. As curvas termogravimétricas da amostra de NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> possuem três perdas de massas características. Como observado na Figura 20 e-f, em temperaturas de 25 a 134 °C ocorre a dessorção da água fisicamente adsorvida, em temperaturas de 134 a 345 °C ocorre a decomposição do surfactante. Em temperaturas superiores a 345 °C a perda de massa ocorre devido a desidroxilação dos grupos silanóis presentes na superfície.<sup>49</sup> Estes dados estão de acordo com a literatura.<sup>50</sup>











**Figura 20.** Curvas TG/DTG/DTA: a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em ar; b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em N<sub>2</sub>; c) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS em ar; d) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>; e) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> em ar; f) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>

As amostras também tiveram suas propriedades de superfície e porosidades investigadas e assim, de acordo com os parâmetros utilizados dados pelas Equações 20 e 21, foram obtidos os dados da área BET, área de microporos e área total, do volume de poros e do diâmetro de poros mostrados nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4.** Área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), área de microporos ( $S_{\text{M}}$ ), área externa ( $S_{\text{e}}$ ) das NPMs.  $S_{\text{M}}$  e  $S_{\text{e}}$  foram obtidos por t-plot.

Material	$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$S_{\text{M}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{\text{e}}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	63	1	62
NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> -375 μL TEOS	57	11	46
NPM-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @nSiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub>	95	69	26

<sup>a</sup> Erro na medição de  $S_{\text{BET}} = \pm 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Tabela 5.** Volume médio de poro ( $V_P$ ) e diâmetro médio de poro ( $D_P$ ) da NPMs

<b>Amostra</b>	<b><math>V_P</math> (<math>\text{cm}^3 \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>D_P</math> (nm)</b>
NPM - $\text{Fe}_3\text{O}_4$	0,29	14,5
NPM - $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ SiO <sub>2</sub> -375 $\mu\text{L}$ TEOS	0,24	11,5
NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@n$ SiO <sub>2</sub> @mSiO <sub>2</sub>	0,16	16,1

Foi possível verificar que ambas as amostras revestidas com a sílica não modificaram a forma e estrutura dos poros do material, pois as isotermas das amostras revestidas mostraram-se muito semelhantes à amostra da NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sem revestimento, conforme pode ser visto na Figura 21. O formato da isoterma é consequência do tipo de porosidade do sólido e a histerese, fenômeno que é consequência da diferença no mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido no interior dos poros, explicado satisfatoriamente pela teoria da condensação capilar. Esta teoria está usualmente associada com a condensação capilar em mesoporos e aparece na faixa de adsorção em multicamadas, trazendo consigo informações importantes sobre a geometria dos poros.<sup>47</sup>

Nos últimos anos, vários novos tipos característicos de isotermas foram identificados e observou-se que as isotermas relacionadas a estruturas de poros. As isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. As do tipo II são dadas pela fisiossorção do gás em sólidos não porosos ou adsorventes macroporosos.<sup>4,57</sup> No caso das isotermas do tipo III, não há formação de uma monocamada identificável, as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas e as moléculas adsorvidas estão agrupadas em torno dos locais mais favoráveis na superfície de um sólido de característica não poroso ou macroporoso. As isotermas do tipo IV é característico de um material mesoporoso (por exemplo peneiras moleculares mesoporosas). Uma característica típica das isotermas do tipo IV é a presença de um platô de saturação final, de comprimento variável.<sup>4,51,57</sup>

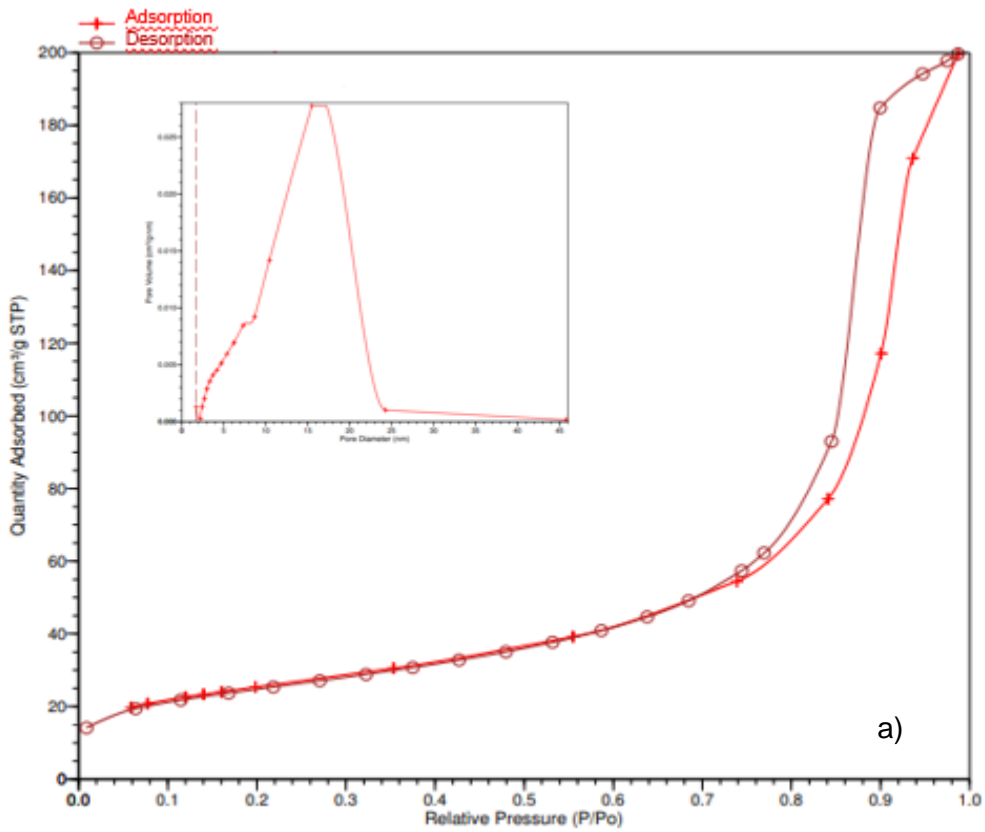
As isotermas do tipo IV são divididas em duas subclasses. Onde a isoterma do tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura (por exemplo, para adsorção de nitrogênio e argônio em poros cilíndricos a 77 K e 87 K, respectivamente, histerese começa a ocorrer para poros maiores que  $\sim 4$  nm). Quando o material adsorvente apresenta mesoporos de largura menor, são observadas isotermas do tipo IVb completamente reversíveis. Em princípio,

as isotermas do tipo IVb também são fornecidas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade cônica.<sup>51,57</sup>

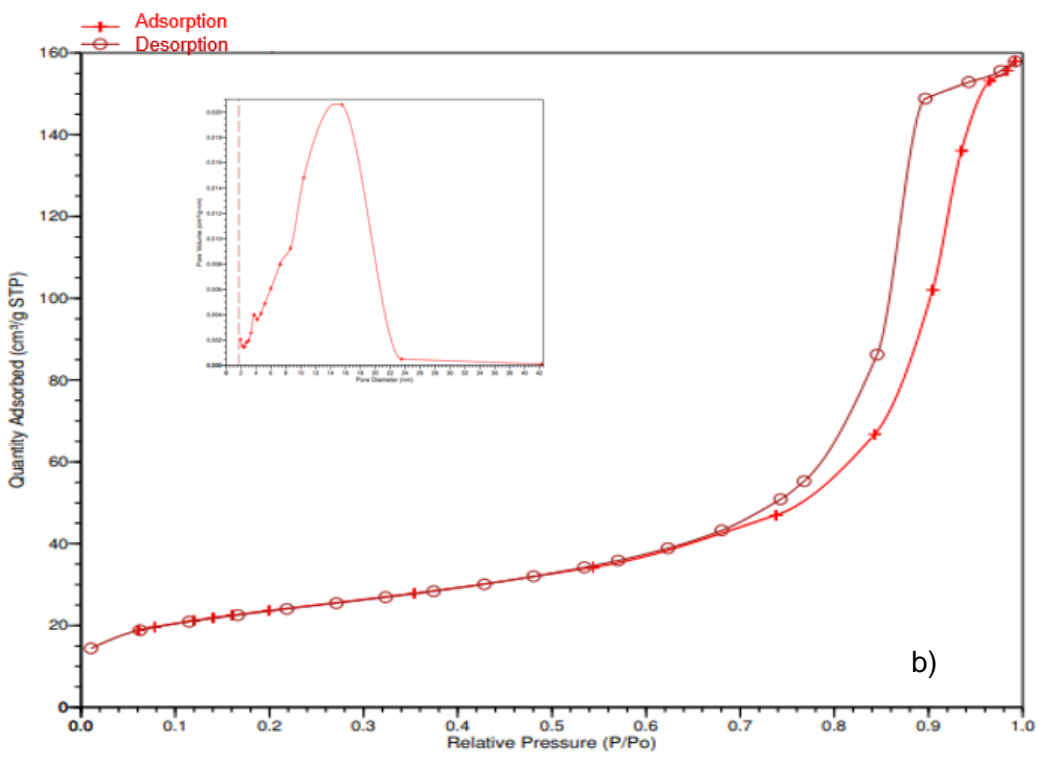
Na faixa  $p / p^0$  baixa, a forma da isoterma do tipo V apresenta semelhança com a do Tipo III e isso pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Por exemplo, isotermas do tipo V são observadas para adsorção de água em microporos hidrofóbicos e adsorventes mesoporosos. A isoterma do tipo VI é representativa da adsorção camada por camada em um sistema de superfície uniforme e não porosa.<sup>4,51,57</sup>

Assim, os materiais sintetizados (NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS) apresentaram isotermas do tipo IVa, embora não exiba uma forte proeminência na região em que a pressão relativa varia pouco e o volume adsorvido aumenta bruscamente, conforme indicado nas ilustrações da Figura 21, indicando poros largos e rasos.<sup>31</sup> Ainda de acordo com a IUPAC, é possível classificar a histerese como do tipo H1, característico de materiais mesoporosos e representativo de um adsorvente com uma estreita distribuição de poros relativamente uniforme.<sup>52,57</sup>

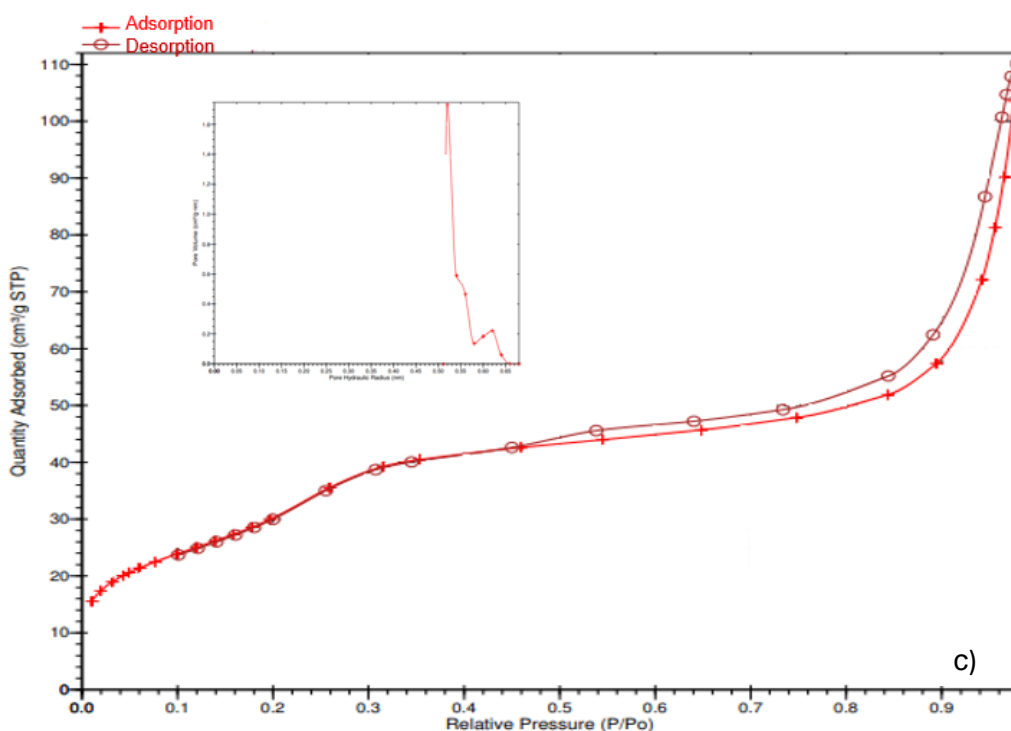
A amostra da síntese da NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> possui microesferas com caráter de curto alcance de ordenação mesoscópica. As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> exibem também curvas do tipo IVa para as microesferas (Figura 21-c).<sup>26</sup> Na amostra há presença de histerese do tipo H1 e do tipo H3 característico por agregados não rígidos de partículas tipo-placa (por exemplo, certas argilas), pode-se observar também que a curva de dessorção apresenta um caráter praticamente vertical em relação a curva de adsorção, isso possivelmente ocorreu devido ao material mesoporoso (MCM-41) possuir uma estreita distribuição de tamanho de poros abertos do tipo cilíndricos e com partículas de formato esférico.<sup>47,49,57</sup>



a)



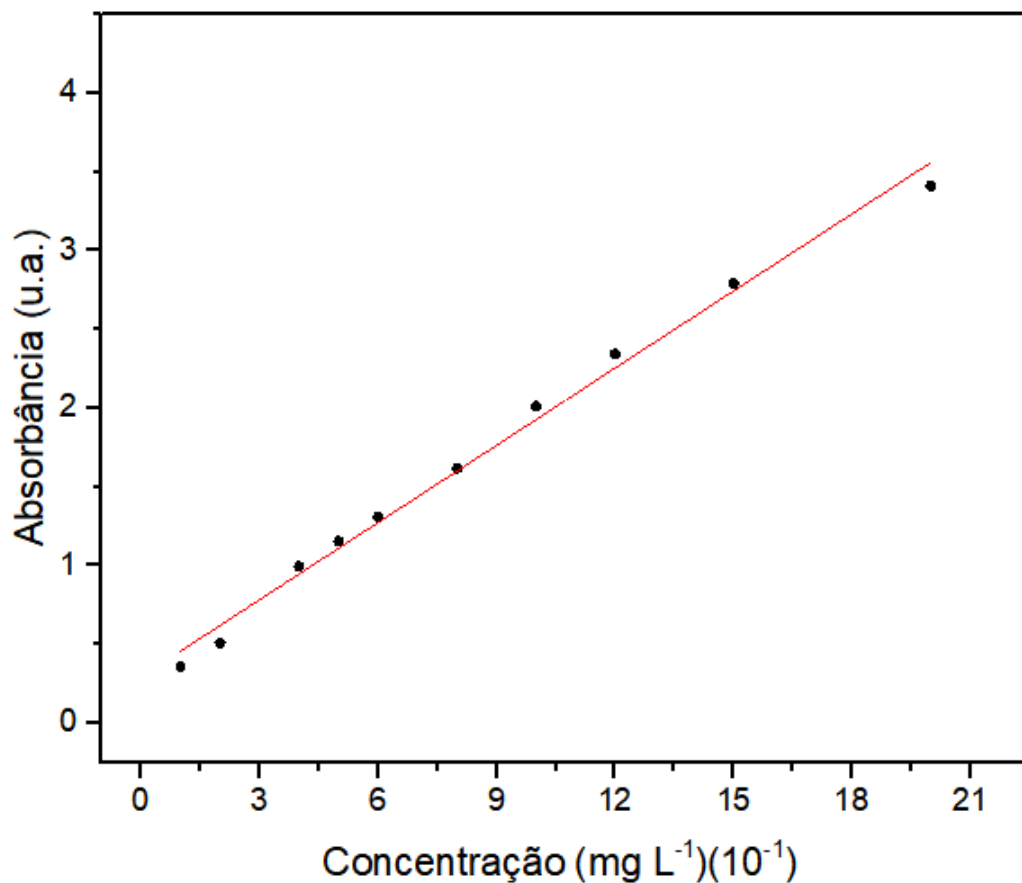
b)



**Figura 21.** Isothermas de adsorção/dessorção e tamanho de poro (inserção) a) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; b) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS; c) NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>.

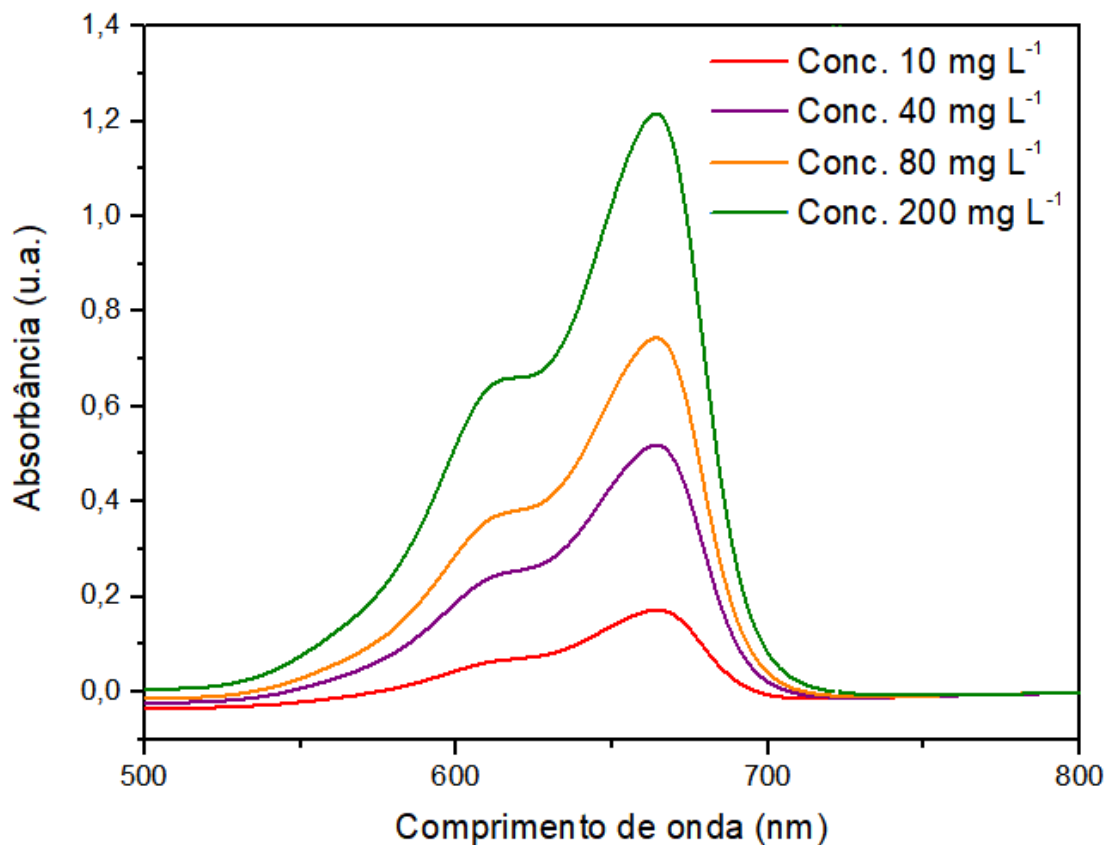
## 5.2 Estudo do Equilíbrio de adsorção

A fim de se determinar a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) e analisar as absorvâncias em função das concentrações das soluções de azul de metileno construiu-se curvas analíticas no comprimento de onda máximo ( $\lambda_{\text{máx}} = 655 \text{ nm}$ ) representada na figura 22 para amostras com concentrações variando de  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  a  $200,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Como observado pelo ajuste linear da figura 22, a curva apresentou boa linearidade, obtendo um  $R^2 = 0,996$ . A partir da lei de Lambert-Beer, foi possível calcular a absorvidade molar ( $\epsilon$ ) do corante azul de metileno, sendo encontrado o valor de  $0,1898 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  valor esse próximo ao descrito na literatura de  $0,2030 \text{ L mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .<sup>56</sup>



**Figura 22.** Curva da absorvância em função da concentração para soluções de AM

O espectro de absorção está apresentado na figura 23. Foi observado a presença de um ombro na região próxima a 610 nm devido a formação de um agregado em solução, onde que quanto maior a intensidade na banda do agregado menor a intensidade na banda do monômero e desta forma, maior a concentração do agregado em solução.



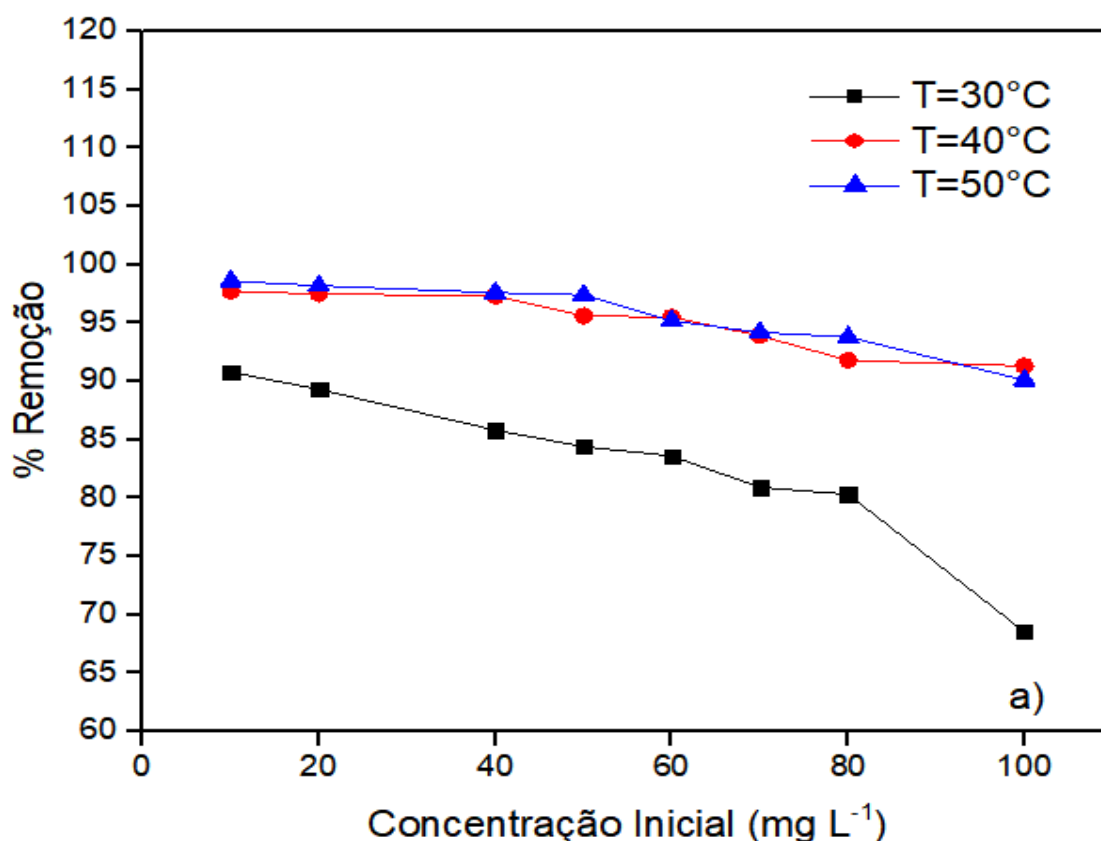
**Figura 23.** Espectro de absorção (500 a 800 nm) do corante AM em concentrações de 10, 40, 80, 200 mg. L<sup>-1</sup> em solução.

A figura 24 mostra as porcentagens globais de remoção do AM versus a concentração de AM para cada temperatura estudada, variando de 30 °C a 50 °C. A partir dos números, é evidente que, para a concentração inicial baixa do corante, a adsorção é mais eficiente, pois a porcentagem de sua remoção diminui com o aumento da concentração inicial do corante para todas as temperaturas estudadas. Isso ocorre possivelmente devido ao fato de que com o aumento da concentração de corante, haverá aumento da concorrência para os sítios de adsorção ativos e como é utilizada a mesma massa de adsorvente, ocorre a saturação dos mesmos devido ao bloqueio rápido desses sítios ativos, logo o processo de adsorção diminuirá cada vez mais.

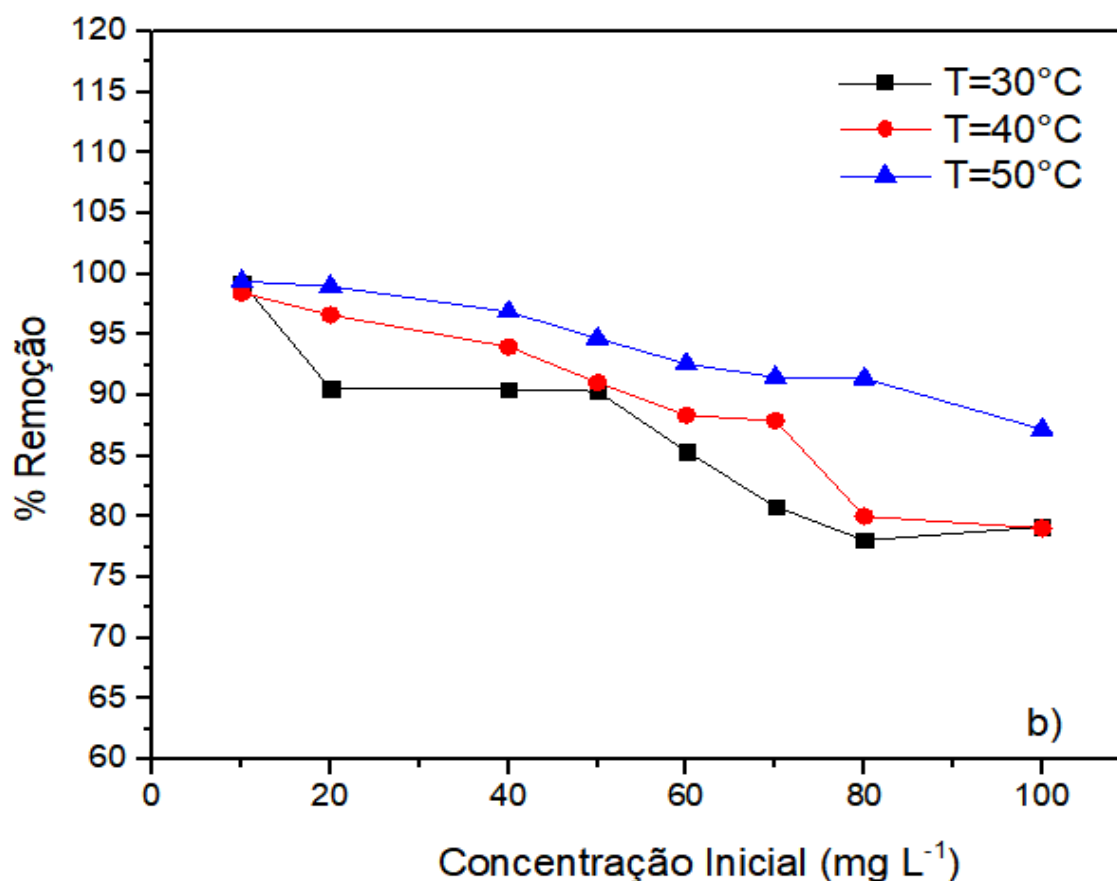
Para a temperatura mais baixa, um menor valor de remoção do corante foi observado, quando comparadas com as porcentagens de AM para as outras duas temperaturas, tanto para o sistema SA quanto para o SB. Por outro lado, foi observado que a taxa de remoção nas temperaturas de 40 °C e 50 °C apresentaram valores próximos entre si (em ambos os sistemas), provavelmente devido a uma possível saturação da capacidade de adsorção das nanopartículas), mostrando assim que o

sistema apresenta uma melhora na degradação do AM com apenas um aumento de temperatura de 10 °C. Foi observado também uma melhora na degradação a temperatura de 30 °C no sistema SB quando comparado ao sistema SA, mostrando que uma fina cobertura de um material mesoporoso com um pequeno aumento na área superficial é o suficiente para apresentar uma melhora quando se pensa em eficiência, permitindo assim trabalhar num sistema com uma menor temperatura, uma vez que os valores de degradação a T = 30 °C no sistema SB são tão bons quanto os observados na temperatura de 40 °C e 50 °C no sistema SA.

De um modo geral, pode-se estabelecer que, para o sistema SB, as maiores porcentagens de degradação de AM sempre foram obtidas, nas presentes condições experimentais. E para o sistema SA o processo de degradação do AM foi mais dependente da temperatura do que para o sistema B, uma vez que foi observado um aumento gradativo da degradação com o aumento da temperatura.







**Figura 24.** Taxa de Remoção do AM para os sistemas a) SA e b) SB.

Propriedades de adsorção e dados de equilíbrio (isotermas de adsorção) descrevem como moléculas poluentes interagem com materiais adsorventes e são críticos para otimizar o uso de adsorventes.<sup>37</sup> As isotermas podem apresentar diferentes formas onde cada uma fornece informação importante sobre o mecanismo de adsorção, aplicando modelagem com as equações de isotermas. Então a relação  $q$  versus  $C_e$  pode ser expressa na forma matemática, e a capacidade máxima de adsorção de um adsorvente pode ser calculada experimentalmente. A figura 25 mostra a isoterma de adsorção para os sistemas SA e SB.

Ao analisarmos as diversas formas de isotermas, podemos obter informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção, para ambos os sistemas elas apresentaram uma forma dita favorável para o processo de adsorção.<sup>2</sup> Uma isoterma favorável nos informa que a massa do adsorbato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida.

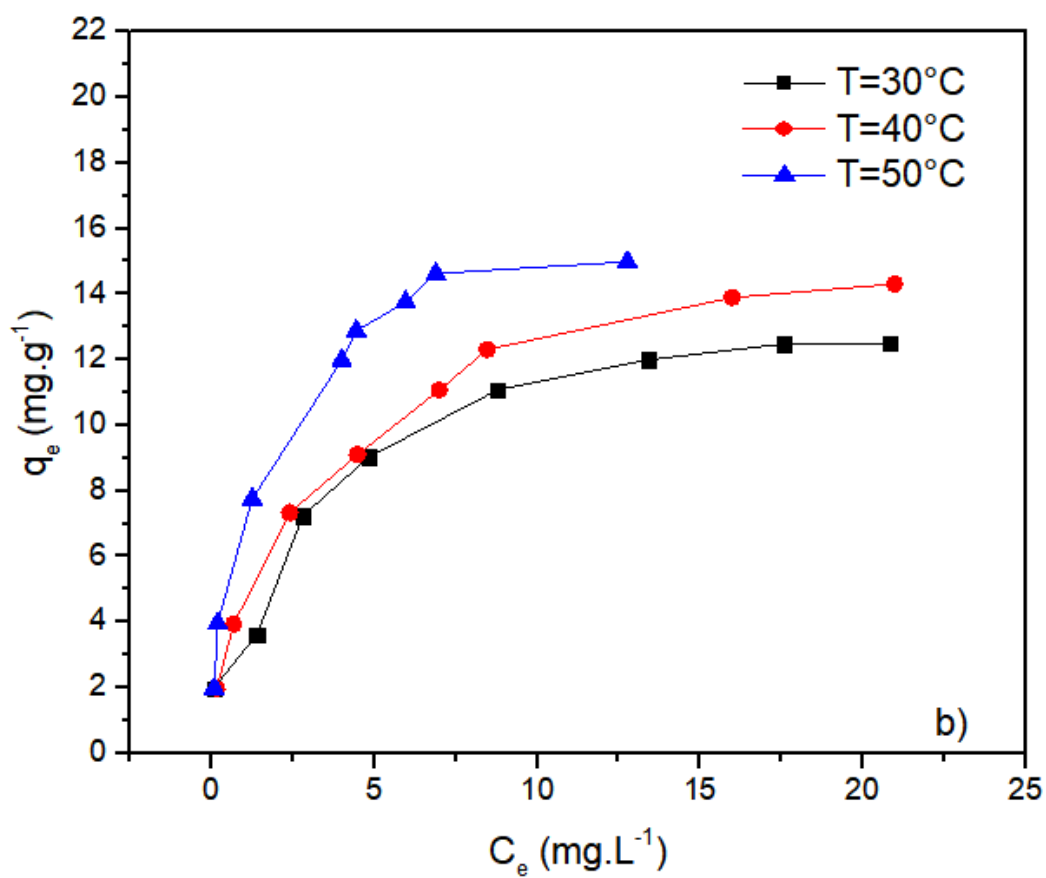
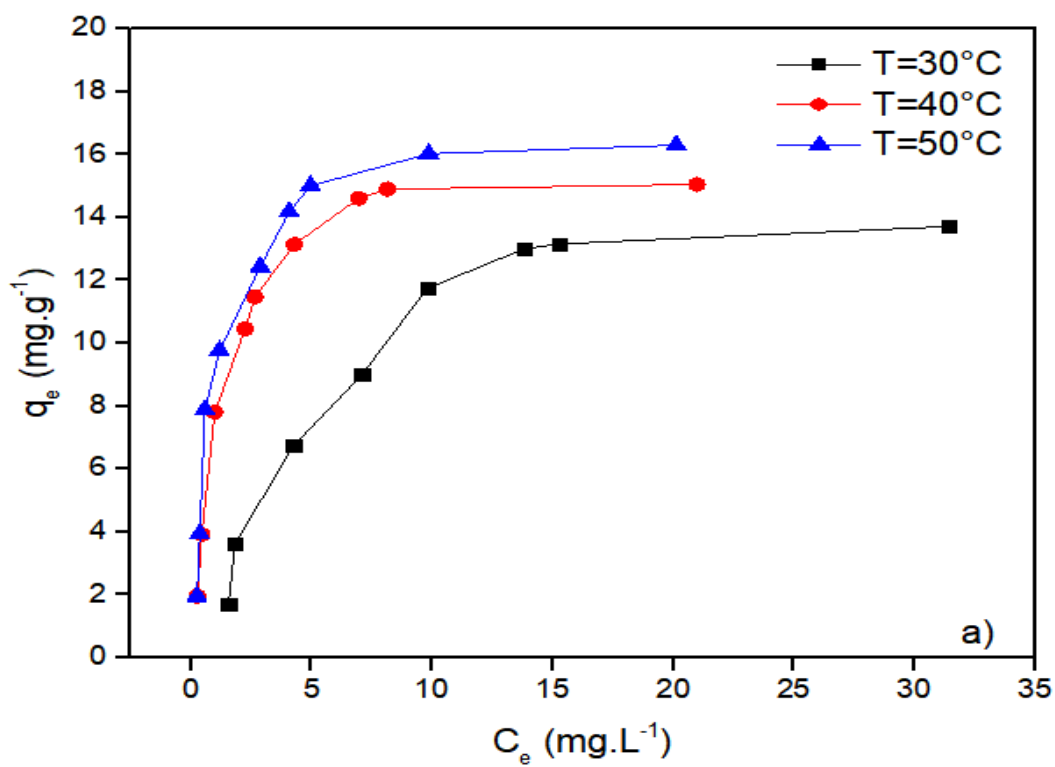


Figura 25. Isotherma de Langmuir do AM para os sistemas a) SA e b) SB.

A figura 25 mostra os gráficos de  $C_e$  versus  $q_e$  da adsorção de corante em temperaturas diferentes. Pode-se observar que os valores de adsorção do AM aumentam acentuadamente em primeiro lugar com aumentar as concentrações de corante e começar a manter-se estável em soluções de alta concentração. As capacidades de adsorção aumentam com o aumento da temperatura da solução, que mostra o efeito positivo na isoterma de adsorção em temperaturas mais altas.<sup>43</sup> Para analisar quantitativamente os dados isotérmicos de adsorção, muitas equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de  $q$  versus  $C_e$ . Dentre essas, podemos citar as equações de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich.<sup>2</sup> Dentre as mais comumente utilizadas, encontram-se as equações de Langmuir e Freundlich. Para ambos os sistemas SA e SB foram feitas a modelagem usando as equações de Langmuir e Freundlich, onde os resultados estão descritos nas tabelas 6 e 7.

**Tabela 6.** Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do AM para o SA.

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Modelo</b>	<b>Parâmetros</b>	<b>Valores</b>
30	Isoterma de Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$	15,10
		$K_L$	0,17
		$R^2$	0,994
	Isoterma de Freundlich	$K_F$	2,05
		$1/n$	0,663
		$R^2$	0,861
40	Isoterma de Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$	23,20
		$K_L$	0,341
		$R^2$	0,998
	Isoterma de Freundlich	$K_F$	5,70
		$1/n$	0,583
		$R^2$	0,931
50	Isoterma de Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$	25,32
		$K_L$	0,339
		$R^2$	0,996
	Isoterma de Freundlich	$K_F$	6,70
		$1/n$	0,509
		$R^2$	0,832

**Tabela 7.** Parâmetros de Langmuir e Freundlich para adsorção do AM para SB.

Temperatura (°C)	Modelo	Parâmetros	Valores
30	Isoterma de Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$	14,97
		$K_L$	0,231
		$R^2$	0,998
	Isoterma de Freundlich	$K_F$	4,58
		$1/n$	0,3438
		$R^2$	0,9313
40	Isoterma de Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$	13,53
		$K_L$	1,093
		$R^2$	0,998
	Isoterma de Freundlich	$K_F$	4,67
		$1/n$	0,4167
		$R^2$	0,9848
50	Isoterma de Langmuir	$q_{m\acute{a}x}$	14,99
		$K_L$	1,895
		$R^2$	0,998
	Isoterma de Freundlich	$K_F$	6,52
		$1/n$	0,3965
		$R^2$	0,9753

As isotermas de AM no adsorvente foram encontradas linear ao longo de toda a gama de concentração estudada neste trabalho para ambos os sistemas. Foi observado que o coeficiente de correlação foi extremamente elevado ( $R^2 > 0,99$ ), confirmando que devido à natureza catiônica do AM, a repulsão inibe a formação de novas camadas de adsorção, mostrando que as isotermas se adequam ao modelo de Langmuir.

Foi observado que para o sistema SA o valor de  $q_{m\acute{a}x}$  que representa a capacidade máxima de adsorção ( $mg\ g^{-1}$ ) foi aumentando com o aumento da temperatura corroborando com o observado nos gráficos de degradação do AM, que para o sistema SA a degradação do AM é proporcional a temperatura do sistema. Porém para o sistema SB foi observado que os valores de  $q_{m\acute{a}x}$  permaneceram quase que constantes enquanto os valores de  $K_L$ , parâmetro de equilíbrio que está relacionada com a energia livre de adsorção e, portanto, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente com o adsorbato, mostrando que no sistema B para essas concentrações o sistema já se

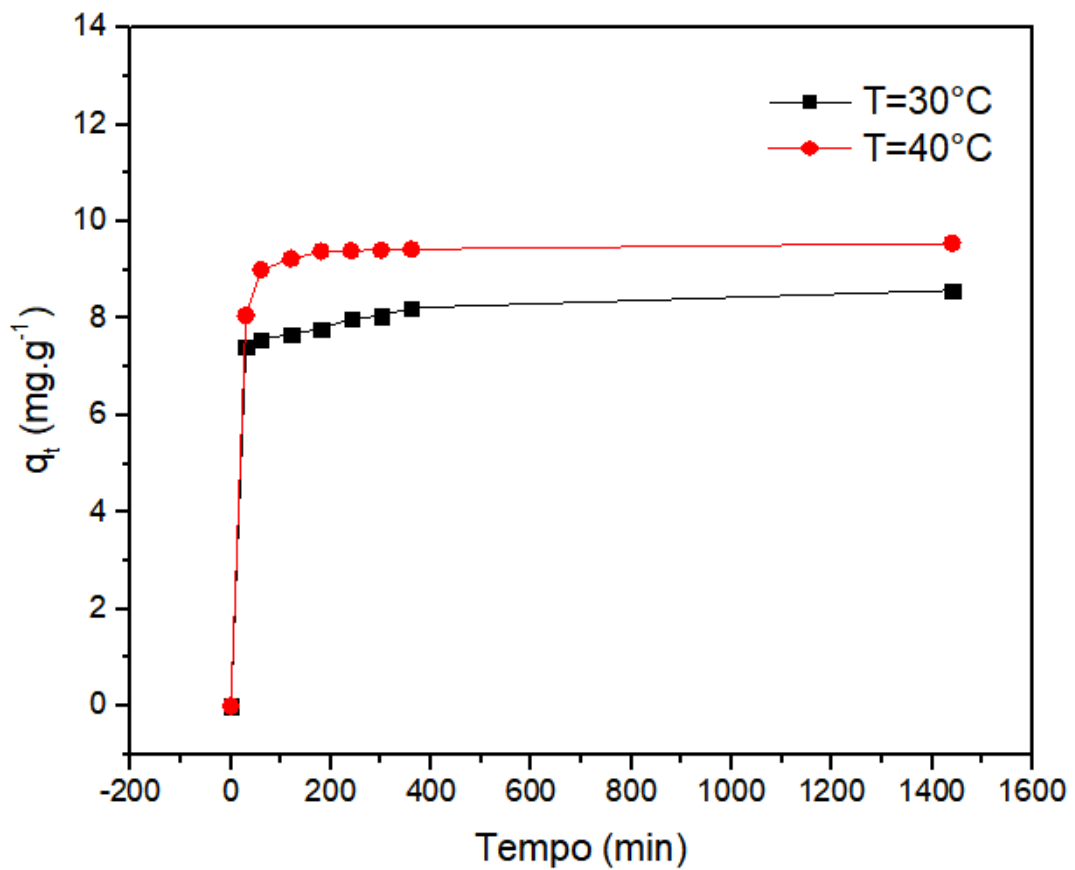
encontra saturado alcançando uma ótima relação entre adsorvente e adsorbato com o aumento da temperatura.

Para determinar se um sistema de adsorção é "favorável" ou "desfavorável" entre o adsorvente e o adsorbato,  $R_L$ , o fator de separação ou parâmetro de equilíbrio, também é calculado usando a equação 5. Todos os valores de  $R_L$  obtidos tanto para o sistema SA quanto para o sistema SB foram de 0 a 1, indicando adsorção é favorável do AM nas amostras NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375  $\mu$ L TEOS e NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> nas condições estudadas.

### 5.3 Estudo da Cinética de adsorção

A cinética de adsorção fornece a compreensão sobre a dinâmica de adsorção do corante no adsorvente. Além disso, ajuda a examinar com controle o mecanismo do processo de adsorção, a transferência de massa e o processo de difusão. A cinética descreve sobre a captação de adsorbato pelo adsorvente, que por sua vez controla o tempo de permanência do adsorbato na interface do adsorvente.<sup>39</sup>

A figura 26 mostra a curva de adsorção dinâmica do AM para o sistema SA. Essas tendências indicam que o processo de degradação do AM para esse sistema o processo é endotérmico, o que é refletido pelo aumento da temperatura com um aumento no grau de degradação do AM. Constatou-se que com o aumento do tempo de contato, a capacidade adsorviva do AM ( $q_t$ ) aumenta gradualmente, atingindo posteriormente um platô, indicando que a sua quantidade adsorvida e dessorvida no adsorvente atinge um equilíbrio. Observou-se que para a ambos as temperaturas o tempo para se atingir o equilíbrio está em torno de 300 min.



**Figura 26.** Curva de adsorção dinâmica do AM na NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 µL TEOS

Para investigar o mecanismo de controle da adsorção dos corantes nas NPMs, os dados experimentais foram analisados usando três diferentes modelos cinéticos como pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e o modelo de Elovich. Os valores experimentais dos três modelos se encontram na Tabela 8.

**Tabela 8.** Ajuste dos dados experimentais aos diferentes modelos cinéticos para SA.

Temperatura (°C)	Modelo	Parâmetros	Valores
30	Pseudo primeira Ordem	$k_1$	0,0058
		$q_e$	2,50
		$R^2$	0,6347
30	Pseudo segunda Ordem	$k_2$	0,0092
		$q_e$	8,63
		$R^2$	0,9997
30	Modelo de Elovich	$\alpha$	0,80
		$\beta$	1,73
		$R^2$	0,7415
40	Pseudo primeira Ordem	$k_1$	0,0098
		$q_e$	2,06
		$R^2$	0,7162
40	Pseudo segunda Ordem	$k_2$	0,011
		$q_e$	9,58
		$R^2$	0,9999
40	Modelo de Elovich	$\alpha$	2,15
		$\beta$	2,03
		$R^2$	0,7289
50	Pseudo primeira Ordem	$k_1$	-
		$q_e$	-
		$R^2$	-
50	Pseudo segunda Ordem	$k_2$	-
		$q_e$	-
		$R^2$	-
50	Modelo de Elovich	$\alpha$	-
		$\beta$	-
		$R^2$	-

A Tabela 8 fornece os dados resultantes após a aplicação modelos cinéticos no sistema SA, onde as constantes de velocidade de cada modelo cinético são  $k_1$ ,  $k_2$  e  $\alpha$  respectivamente. Como pode ser visto na tabela, o modelo pseudo segunda ordem foi o que melhor ajustou os dados cinéticos para todos os sistemas, uma vez que



apresentou os melhores coeficientes de correlação  $R^2 > 0,99$ . É possível observar também que as constantes de velocidade para todos os sistemas aumentam enquanto aumentam as temperaturas de tratamento, de 30 °C e 40 °C. Este aumento das constantes podem ser o resultado da maior interação entre as moléculas de AM e Fe-NPMs.<sup>38</sup>

#### 5.4 Estudo da Termodinâmica de adsorção

Parâmetros termodinâmicos, como a energia livre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ), entalpia ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) e de entropia ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) examina os efeitos da temperatura na remoção do corante usando NPMs. Os parâmetros termodinâmicos fornecem informações sobre o mecanismo e comportamento do processo de adsorção. Usando as equações 14, 15, 16, foram encontrados os valores de energia livre de Gibbs, valores de variação de entalpia ( $\Delta H^{\circ}$ ) e valores de variação de entropia ( $\Delta S^{\circ}$ ) que foram determinados a partir do gráfico de  $\ln(K_d)$  versus  $1/T$ . Os valores das constantes termodinâmicas encontram-se na tabela 9.

**Tabela 9.** Parâmetros termodinâmicos para adsorção de AM na concentração inicial de 50 mg L<sup>-1</sup>

Sistema	$\Delta H^{\circ}_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^{\circ}_{ads}$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J mol <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$\Delta G^{\circ}_{ads}$ (J mol <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
SA	76,24	254,2	0,977	-601,2	-3769,1	-5658,7
SB	33,85	117,0	0,996	-1576,7	-2865,5	-3912,2

<sup>a</sup> T = 303 K; <sup>b</sup> T = 313 K; <sup>c</sup> T = 323 K

Em ambos os sistemas e para ambos os adsorventes, observou-se valores negativos de  $\Delta G^{\circ}$  mostrando que a adsorção do corante é espontânea e um processo viável. Valores positivos de  $\Delta S^{\circ}$  mostram que ocorre um aumento de aleatoriedade na interface solução sólida durante o processo de adsorção do AM. Os valores da entalpia para adsorção de corante ( $\Delta H^{\circ}$ ) é positivo o que mostra a natureza endotérmica do processo de adsorção. Este valor para NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375  $\mu$ L TEOS e NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> é 76,24 e 33,85 respectivamente, e tendo o valor de 40 kJ/mol como referência, nos mostra que a adsorção de AM em magnético o adsorvente é a quimissorção para SA e fisissorção para SB.<sup>2,53</sup> Como os processos adsortivos foram de

natureza endotérmica, a força motriz da espontaneidade foi, portanto, a contribuição entrópica.<sup>2,43,53</sup>

No que diz respeito à grupos funcionais no nano-adsorvente (Si-O, OH, Si-O-Si) e grupos funcionais em AM (N-R, S-R), uma ligação atraente por ligação de hidrogênio e van der Waals são possíveis e com a presença da carga positiva no azul de metileno, há também a possibilidade de criar uma ligação eletrostática.<sup>53</sup>

A tabela 10 mostra as energias de ativação resultantes da equação de Arrhenius. Como pode ser visto nesta tabela, o valor da energia de ativação ( $E_a$ ) do sistema SA encontra-se abaixo das energias de ativação de reações térmicas comuns, variando de 60 a 250 kJ mol<sup>-1</sup>. Este efeito decrescente dos valores de  $E_a$  pode estar associado à presença da atividade química do Fe presente na NPM.<sup>53</sup>

**Tabela 10.** Parâmetros termodinâmicos para o processo de degradação de AM para SA, SB.

<b>Sistema</b>	<b>Modelo</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>E<sub>a</sub> (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>A</b>
SA	Pseudo segunda ordem	0,999	14,07	2,45
SB	Pseudo segunda ordem	-	-	-

## 6. Conclusões

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

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

Os testes de adsorção do corante azul de metileno mostram que a remoção do AM é um processo rápido e a adsorção é um fenômeno de superfície, onde a mesma é facilmente acessível ao corante em solução. As capacidades de adsorção para ambos os sistemas estudados (NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375 μL TEOS e NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>.) aumentaram com o aumento da temperatura da solução, que mostra o efeito positivo na isoterma de adsorção em temperaturas mais altas. Dentre os modelos de isotermas de adsorção mais utilizadas, a isoterma de Langmuir foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais. Foi observado também uma melhora na degradação a temperatura de 30 °C no sistema SB quando comparado ao sistema SA, mostrando que uma fina cobertura de um material mesoporoso com um pequeno aumento na área superficial é o suficiente para apresentar uma melhora quando se pensa em eficiência, permitindo assim trabalhar num sistema com uma menor temperatura, uma vez que os valores de degradação a T = 30 °C no sistema SB são tão bons quanto os observados na temperatura de 40 °C e 50 °C no sistema SA.

Os resultados encontrados na cinética de adsorção do AM mostraram que a capacidade de adsorção é mais rápida inicialmente, isso se deve provavelmente a maior superfície inicial disponível com alta energia livre dos sítios adsorventes. A degradação do AM para o sistema AS é um processo endotérmico, o que é refletido pelo aumento da temperatura com um aumento no grau de degradação do AM. Constatou-se que com o aumento do tempo de contato, a capacidade adsorviva do AM ( $q_t$ ) aumenta gradualmente, atingindo posteriormente um platô, indicando que a sua quantidade adsorvida e dessorvida no adsorvente atinge um equilíbrio. Observou-se que para ambos os sistemas o tempo para se atingir o equilíbrio está em torno de 300 min. Ao avaliar as diferentes temperaturas observou-se que o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor ajustou os dados cinéticos, uma vez que apresentou os melhores coeficientes de correlação  $R^2 > 0,99$ . É possível observar também que as constantes de velocidade para todos os sistemas aumentam enquanto aumentam as temperaturas de tratamento, de 30 °C a 50 °C. Este aumento das constantes podem ser o resultado da maior interação entre as moléculas de AM e Fe-NPMs@SiO<sub>2</sub>.

Os parâmetros termodinâmicos dos sistemas SA e SB observou-se valores negativos de  $\Delta G^{\circ}_{\text{asd}}$  mostrando que a adsorção do corante é espontânea e um processo viável. Valores positivos de  $\Delta S^{\circ}_{\text{asd}}$  mostraram que ocorre um aumento de aleatoriedade na interface solução sólida durante o processo de adsorção do AM. Os valores da entalpia para adsorção de corante ( $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ ) é positivo o que mostra a natureza endotérmica do processo de adsorção, portanto a força motriz da espontaneidade da adsorção dos corantes foi a contribuição entrópica. Os valores de  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  calculados foram de 76,24 e 33,85 kJ/mol para NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375  $\mu$ L TEOS e NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>, respectivamente, na literatura relata-se que processos de adsorção com valores entalpia inferiores a 40 kJ/mol são processos de fisissorção enquanto que processos com entalpia superior a 40 kJ/mol são de quimissorção, indicando que a adsorção de AM nos adsorventes magnéticos de quimissorção para SA e fisissorção para SB.

Sendo assim, as NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-375  $\mu$ L TEOS e NPM-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> mostraram-se como materiais promissores para o emprego na adsorção do corante azul de metileno. Os processos empregados foram adequados, indicando que a utilização de um material adsorvente com propriedades magnéticas deve continuar a ser investigado para um potencial emprego industrial.

## 7. Perspectivas

- Realizar os testes cinéticos e termodinâmicos para as amostras para o sistema SB e comparar sua eficiência em relação ao sistema SA.
- Avaliar a influência do pH nos sistemas SA e SB;
- Realizar um estudo sobre a dessorção e regeneração das amostras NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -375  $\mu\text{L}$  TEOS e NPM- $\text{Fe}_3\text{O}_4@n\text{SiO}_2@m\text{SiO}_2$  e observar a reutilização dos adsorventes e suas eficiências após o seu uso.

## 8. Referências

- [1] Campos, A. F. C., Michels-Brito, P. H., da Silva, F. G., Gomes, R. C., Gomide, G., & Depeyrot, J. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(2), 103031. 2019.
- [2] Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A; Vidal, C. B; Melo, D. Q; Raulino, G. S. C. *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [3] Melo, N. H. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.
- [4] de Mendonça, E. S. D. T., de Faria, A. C. B., Dias, S. C. L., Aragon, F. F., Mantilla, J. C., Coaquira, J. A., & Dias, J. A. *Surfaces and Interfaces*, 14, 34-43. 2019.
- [5] Jiuhi, Q. U.; *Journal of environmental sciences*, 20(1), 1-13, 2008.
- [6] Faraji, M., Y. Yamini, and M. Rezaee. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 7, 1-37, 2010.
- [7] Debrassi, A. *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Vale do Itajaí, Itajaí, 2011.
- [8] Mohammed, L., Gomaa, H. G., Ragab, D., & Zhu, J. *Particuology*, 30, 1-14. 2017.
- [9] Souza, K. C. *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- [10] Guimarães, I. R., Oliveira, L. C., Queiroz, P. F., Ramalho, T. C., Pereira, M., Fabris, J. D., & Ardisson, J. D. *Applied Catalysis A: General*, 347(1), 89-93. 2008.
- [11] Nussbaum, A.; *Comportamento Eletrônico e Magnético dos Materiais*, EdUSP, São Paulo, 1971.
- [12] Oliveira, L. C. A; Fabris, J. D.; Pereira, M. C.; *Química. Nova*. 36, 123-130, 2013.
- [13] Navarro, R. M.; Pena, M. A.; Fierro, J. L. G.; *Methane Oxidation on Metal Oxides*. Em Fierro, J. L. G.; *Metal Oxides: Chemistry and Applications*, CRC Press Inc., Boca Raton, 2006.
- [14] Cullity, B. D.; Graham, C. D.; *Introduction to Magnetic Materials*, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2009
- [15] Andrade, A. L.; *Cerâmica*. 55, 420-424, 2009.
- [16] Silva, F. C.; *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil 2011.

- [17] Francisquini, E; Sshoenmaker, J; Souza, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas Aplicações. UFABC - Universidade Federal do ABC: São Paulo, 2015
- [18] Zalich, M. A. Tese de Doutorado, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, 2005
- [19] Laurent, S., Forge, D., Port, M., Roch, A., Robic, C., Vander Elst, L., & Muller, R. N. Chemical reviews, 108(6), 2064-2110. 2008.
- [20] Courty, P.; Marcilly, C. Elsevier Science Publishers B. V. 16, 486, 1983
- [21] Skoog, D. A, West, D. M., Holler, F. J., Crouch, S. R; Fundamentos de Química Analítica; Thomson, São Paulo, 2006.
- [22] Campos, A. F. C., Michels-Brito, P. H., da Silva, F. G., Gomes, R. C., Gomide, G., & Depeyrot, J. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(2), 103031. 2019.
- [23] Gupta, A. K.; Gupta, M. Biomaterials, 26, 3995, 2005.
- [24] W. Stöber. A. Fink, E. Bohn J. Colloid Interface Sci. 26, 62-69, 1968.
- [25] Kakihana, M. Journal of sol-gel science and technology. 6, 7-55, 1996.
- [26] Deng, Y., Qi, D., Deng, C., Zhang, X., & Zhao, D. Journal of the American Chemical Society, 130(1), 28-29. 2008.
- [27] Zanardi, F. B., Barbosa, I. A., de Sousa Filho, P. C., Zanatta, L. D., da Silva, D. L., Serra, O. A., & Yamamoto, Y. Microporous and Mesoporous Materials, 219, 161-171. 2016.
- [28] Meynen, V; Cool, P; Vansant, E.F. Microporous and Mesoporous Materials. 125, 170-223, 2009.
- [29] Hajian R.; Ehsanikhah A. Chemical Physics Letters. 691, 146-154, 2018.
- [30] Selvam, P., Bhatia S.K., Sonwane C.G. Industrial & Engineering Chemistry Research. 40, 3237-3261, 2001.
- [31] Braga, P. R., Costa, A. A., de Macedo, J. L., Ghesti, G. F., de Souza, M. P., Dias, J. A., & Dias, S. C. Microporous and mesoporous materials, 139(1-3), 74-80. 2011.
- [32] Kresge, A. C., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., & Beck, J. S. Nature, 359(6397), 710-712. 1992
- [33] Tolbert, S. H., Firouzi, A., Stucky, G. D., & Chmelka, B. F. Science, 278(5336), 264-268. 1997.

- [34] Meynen, V; Cool, P; Vansant, E.F. *Microporous and Mesoporous Materials*. 125, 170-223, 2009.
- [35] Zanardi, F. B., Barbosa, I. A., de Sousa Filho, P. C., Zanatta, L. D., da Silva, D. L., Serra, O. A., & Yamamoto, Y. *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 161-171. 2016.
- [36] Basumatary, A. K., Kumar, R. V., Ghoshal, A. K., & Pugazhenti, G. *Journal of Membrane Science*, 475, 521-532. 2015.
- [37] Ghaedi, M; Nazari, E; Sahraie, R; Purkait, M.K. *Desalination and Water Treatment*, 52, 28-30, 2014.
- [38] Xingu-Contreras, E., Garcia-Rosales, G., Garcia-Sosa, I., & Cabral-Prieto, A. *Microporous and Mesoporous Materials*, 292, 109782. 2020.
- [39] Rangabhashiyam S.; Sujata L.; Balasubramanian P. *Surfaces and Interfaces*. 10, 197-215, 2018.
- [40] Peixoto, F; Marinho, G; Rodrigues, K. *Corantes Têxteis: Uma Revisão*. HOLOS. 5, 2013.
- [41] Rodrigues, J. A. *Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo*, 2013.
- [42] Khoshsang, H; Ghaffarinejad, A; Kazemi, H; Jabarian, S. J. *Water Environ. Nanotechnol.*, 3, 191-206, 2018.
- [43] Luo, X. P., Fu, S. Y., Du, Y. M., Guo, J. Z., & Li, B. *Microporous and Mesoporous Materials*, 237, 268-274. 2017.
- [44] Zhang, X; Cheng, L; Wu, X; Tang, Y; Wu, Y. *Journal of Environmental Sciences*, 33, 97-105, 2015.
- [45] Netz, P. A; Ortega, G. G. *Fundamentos de Físico-Química: uma Abordagem Conceitual para as Ciências Farmacêuticas*. Porto Alegre: Artmed, 2008.
- [46] Ortiz, N; Susca, C; Oliveira, K.M.R; Bressiani, J.C. *Cerâmica* 49, 216-222, 2003.
- [47] Schwanke, A. J.; Pergher, S. B. C. *PERSPECTIVA*, 36,113-125, 2012.
- [48] Diorato, E. S. *Tese de mestrado, Universidade de Brasília*, 2016.



- [49] Schwanke, A. J., Santos, A. P. B., Santos, A. G. D., Bieseki, L., SOUZA, L., Campos, P., & Pergher, S. *Materiais Mesoporosos: um caminho acessível*. Editora da UFRN, Natal. 2016.
- [50] Melo, R. A., Giotto, M. V., Rocha, J., & Urquieta-González, E. A. *Materials Research*, 2, 173-179. 1999.
- [51] Webb, P. A.; Orr, C. *Analytical methods in fine particle technology*: Norcross. Georgia, Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- [52] Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thomas, M. Springer Science Business Media. 16. 2016.
- [53] Luo, X. P., Fu, S. Y., Du, Y. M., Guo, J. Z., & Li, B. *Microporous and Mesoporous Materials*, 237, 268-274. 2017.
- [54] Drummond, A. L., Feitoza, N. C., Duarte, G. C., Sales, M. J. A., Silva, L. P., Chaker, J. A., Sousa, M. H. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 12(10), 8061-8066. 2012.
- [55] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. John Wiley & Sons. 2003.
- [56] Cenins J.; Schoonheydt, R. A. *Clays and Clay Minerals*. 36, 214-224, 1988.
- [57] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. 2015.
- [58] Kim, W., Suh, C. Y., Cho, S. W., Roh, K. M., Kwon, H., Song, K., & Shon, I. *J. Talanta*, 94, 348-352. 2012

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE  
DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 29 de outubro de  
2021.

Assinatura do/a discente: \_\_\_\_\_

*Anna Carolina*

Programa: Programa de pós graduação em química

Nome completo: Anna Carolina Britto de Faria

Título do Trabalho: Desenvolvimento de nanopartículas magnéticas

revestidas para adsorção de corantes

Nível: (x) Mestrado      ( ) Doutorado

Orientador/a: José Alves Dias