UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

ULISSES MAGALHÃES NASCIMENTO

Preparação, Caracterização e Testes
Catalíticos de um Fotocatalisador Magnético
($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) na Degradação de um
Poluente-Modelo: Acid Blue 9

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

SÃO CARLOS

2013

Ulisses Magalhães Nascimento

Preparação, Caracterização e Testes Catalíticos de um Fotocatalisador Magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) na Degradação de um Poluente-Modelo: Acid Blue 9

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP.

Tese apresentada ao Instituto Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em ciências.

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo

São Carlos

2013

“À Deus, pelo o que ele tem feito em minha vida, à minha família, amigos e a Sophia que surgiu para encher minha vida de luz e felicidade”

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar com a mão estendida sempre que eu tombava e por me cercar de pessoas maravilhosas, das quais algumas citarei abaixo.

À minha família, que me deu todo o apoio, suporte e carinho, em especial à mamãe, que é um exemplo de perseverança e determinação, minha vó *in memorium* por ter sido a primeira pessoa a dizer que tudo isso seria possível e à Alice por ser minha referência.

À Jaciene minha namorada pelo amor, companheirismo e amizade.

À Rosicléa pelo apoio e por ser responsável pela realização de um sonho e minha maior alegria na vida, SOPHIA.

Aos amigos e amigas, Rodrigo, Maraíssa, Luana, Larissa, Maycon, Márcio, Jonas, Flávio, Pedro Ivo, Quésia, Adriano, Washington, Sabrina Matos, Benedito e Regina, que são pessoas às quais todos os dias agradeço a oportunidade e felicidade de poder chamá-los de amigos.

Ao Edson pela amizade incondicional e à sua família que me acolheu como um dos seus.

Ao Juninho, um grande amigo deste a infância.

Ao grande amigo Carlindo que foi um pai num momento muito difícil.

Ao Prof. Dr. Eduardo Bessa Azevedo, pelo apoio, amizade por ser um exemplo de profissional, de perseverança, humildade e determinação.

À Prof. Dr. Eny Vieira pela amizade, consideração e por ser uma das pessoas mais iluminadas que conheci até hoje.

Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda pela colaboração no começo deste estudo.

Aos representantes dos Grupos e Laboratórios que cederam sua estrutura para realização de parte deste estudo, dentre os quais se pode citar: COPPE/UFRJ, IMA/UFRJ, LMC/UNESP Araraquara, GSM/UFSCAR, LCE/UFSCAR, LC/IFSC e o Grupo de Energia Alternativa/IQSC.

Aos meus colegas do Sistema Penitenciário do Estado do Maranhão Dorival, Mara, Eliezer, Sarges, Luciana, Nicson, Cezar Bombeiro e Marques, pelo apoio moral e pela ajuda nessa caminhada.

Às Instituições representantes dos servidores penitenciários do estado do Maranhão a AAGIPEM e o SINDSPEM, por representar muito bem esse grupo funcional e pelos esforços gastos com propósito de viabilizar minha vinda para São Carlos.

A todos os companheiros de trabalho do Laboratório de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais – LDTAmb: Khaterine, Ana Luiza, Mônica, Natália, Rodrigo, Ricardo e Nathália, pela colaboração e companheirismo.

Aos funcionários Edinelson, Aparecida (Cidinha) e Valteci (Fio) que sempre estiveram dispostos a colaborar comigo, por vezes, além de suas obrigações funcionais.

A todos os amigos, professores, funcionários, servidores e serventes do IQSC, pelo agradável convívio. Em especial às secretárias da Pós-Graduação, Andréia e Sílvia, à Shirley e Vanessa pela competência e simpatia.

E a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

“Nada é tão distante para quem tem coragem de ir...”

Delfis

RESUMO

NASCIMENTO, U. M. Preparação, caracterização e testes catalíticos de um fotocatalisador magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) na degradação de um poluente-modelo: Acid Blue 9. 2013. 115f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

A aplicação de semicondutores no tratamento de água e efluentes líquidos é uma tecnologia de remediação ambiental promissora, em especial para poluentes orgânicos. Entre os vários semicondutores que também são fotocatalisadores, o TiO_2 é amplamente usado em aplicações ambientais, por ser inerte biológica e quimicamente, ter elevado potencial de oxidação, baixo custo e estabilidade frente à corrosão. Entretanto, o TiO_2 também tem algumas desvantagens, tais como: ele é excitado apenas por luz UV e requer uma operação unitária adicional (por exemplo, filtração ou centrifugação) para o reuso do catalisador. Para contornar estas limitações, usou-se um procedimento simples para a síntese de um fotocatalisador magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) com alta área superficial específica e atividade catalítica, quando comparado com o TiO_2 P25 da Evonik. O fotocatalisador foi sintetizado através de um procedimento em três etapas: (1) Partículas $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram obtidas por precipitação de uma solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mol L^{-1} , que foi submetida a uma hidrólise forçada à 100°C por 48 h; (2) Partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ foram obtidas por heterocoagulação de oxi-hidróxidos de Ti(IV) sobre as partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, as quais foram calcinada a 500°C por 2 h; e (3) As partículas “casaca/caroco” do fotocatalisador foram obtidas por calcinação a 400°C por 1 h sob atmosfera redutora (H_2). A atividade fotocatalítica do material sintetizado foi avaliada aplicando-o no descolorimento de uma solução do corante Azul Ácido 9 (C.I. 42090). Os efeitos do pH e da concentração de catalisador foram estimados por meio de um planejamento fatorial 2^2 . Foi obtido um fotocatalisador com área superficial específica de $202 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, facilmente separável do meio reacional em aproximadamente 2 min com o auxílio de um ímã. O fotocatalisador apresentou absorção em toda a região do visível. A maior remoção de cor (54%) foi obtida com pH 3,0, $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de catalisador e 2 horas de reação.

ABSTRACT

NASCIMENTO, U. M. Preparation, Characterization, and Catalytic Testing of a Magnetic Photocatalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$) in the Degradation of a Model-Pollutant: Acid Blue 9. 2013. 115f. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

The use of semiconductors for treating polluted waters and wastewaters is a promising environmental remediation technology, especially for organic pollutants. Among the several semiconductors that are also photocatalysts, TiO_2 is extensively used for environmental application, due to its biological and chemical inertness, high oxidation power, low cost, and stability regarding corrosion. However, TiO_2 also has some disadvantages, such as: it is only UV-excited and requires an additional unit operation (e.g. filtration or centrifugation) for re-use purposes. In order to work around those limitations, a simple procedure for synthesizing a magnetic photocatalyst ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$), with high specific surface area and good photocatalytic activity when compared to Evonik's TiO_2 P25, was used. The photocatalyst was synthesized in a three-step procedure: (1) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles were obtained, by precipitation, from $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.01 mol L^{-1} , which underwent a forced acid hydrolysis at 100°C for 48 h; (2) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ particles were obtained, by heterocoagulation, of Ti(IV) oxide species on the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, followed by calcination at 500°C for 2 h; and (3) The core/shell photocatalyst particles were obtained by calcination the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ particles at 400°C for 1 h under reducing atmosphere (H_2). The photocatalytic activity of the synthesized material was assessed by the color removal of an Acid Blue 9 (C.I. 42090) dye solution. pH and catalyst dosage effects were estimated by a 2^2 factorial design. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell particles with specific surface area of $202 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ were obtained. They were easily separated from the reaction medium, in approximately 2 min, with the aid of a magnet. The photocatalyst absorbed radiation throughout the visible spectrum. The greatest color removal (54%) was achieved with pH 3.0, 1.0 g L^{-1} of photocatalyst, and 2 h of reaction.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estruturas químicas dos principais grupos cromóforos: a) Azo; b) Antraquinona; c) Ftalocianina; d) Triarilmetano.....	19
Figura 2 – Esquema representativo dos processos que ocorrem após a ativação fotoquímica das partículas de um semiconductor.....	22
Figura 3 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente e curvas de $M \times H$ para diferentes tipos de comportamentos magnéticos.	37
Figura 4 – Domínios magnéticos distribuídos aleatoriamente.	38
Figura 5 – Domínios magnéticos alinhados até a saturação do material.....	38
Figura 6 – Ilustração de uma curva de histerese com seus componentes.....	40
Figura 7 – Áreas de aplicação e pesquisas de partículas de óxidos de ferro.	42
Figura 8 – Síntese de materiais pelo método sol-gel.....	44
Figura 9 – Estruturas das micelas: a) Micela Normal; b) Micela Reversa.	46
Figura 10 – Esquema global do processo de heterocoagulação.	50
Figura 11 – Processo de remoção de metais tóxicos e corantes por separação magnética.....	51
Figura 12 – Exemplo de potenciais aplicações biomédicas de nanopartículas magnéticas.	52
Figura 13 – Fluxograma da síntese de nanopartículas de hematita.	59
Figura 14 – Diagrama esquemático da metodologia de funcionalização das nanopartículas: 1 – Recobrimento de partículas de hematita com TiO_2 ; 2 – Magnetização do núcleo.....	59
Figura 15 – Esquema da metodologia de recobrimento das partículas de hematita.....	61
Figura 16 – Exemplo de um espectro de reflectância difusa: Transição eletrônica direta.	65
Figura 17 – Exemplo de um espectro de reflectância difusa: Transição eletrônica indireta. ..	66
Figura 18 – Aspectos típicos das curvas ZFC e FC.....	68
Figura 19 – Unidade reacional utilizada nos experimentos.....	71
Figura 20 – Distribuição espectral da lâmpada utilizada nos experimentos.....	71
Figura 21 – Teste de fitotoxicidade utilizando-se sementes de alface (<i>Lactuca sativa</i>).	74
Figura 22 – Foto do sistema de vedação de metal com frasco Roux utilizados na síntese de hematita.	75

Figura 23 – Difratoograma das nanopartículas de hematita sintetizada via precipitação.	76
Figura 24 – (a) Micrografias de aglomerado de partículas de hematita; (b) Distribuição de tamanho das partículas de hematita.	77
Figura 25 – Mobilidade eletroforética em função do pH para as partículas de hematita sintetizadas.	77
Figura 26 – Difratoogramas das amostras de partículas de hematita recobertas com as várias condições testadas: (a) Núcleo de hematita puro; (b) Hematita recoberta com Ti antes da calcinação; (c) 30% de Ti; (d) 50% de Ti; (e) 70% de Ti; (f) 90% de Ti; e (g) TiO ₂ sintetizado pela mesma metodologia das, mas sem a presença dos núcleo de hematita.	80
Figura 27 – Micrografias das amostras de nanopartículas recobertas por TiO ₂ nas várias condições testadas e suas respectivas áreas superficiais: a) Hematita sem recobrimento; (b) 30% de Ti; (c) 50% de Ti; (d) 70% de Ti; e (e) 90% de Ti.	82
Figura 28 – Representação esquemática da funcionalização dos núcleos de hematita por heterocoagulação.	83
Figura 29 – Mapeamento por EDS: a) Micrografia de partículas de hematita recobertas com TiO ₂ ; b) Distribuição de Ti na partícula; c) Distribuição de Fe na partícula.	84
Figura 30 – Difratoogramas das amostras de nanopartículas de hematita recobertas com TiO ₂ magnetizadas em diferentes condições: a) Nanopartículas de hematita recobertas com titânia (Fe ₂ O ₃ /TiO ₂); Fluxo de H ₂ sob b) 360°C por 3 h; c) 300°C por 9 h; d) 360°C por 5 h; e e) 400°C por 1 h. T, H, M e F – Picos dos difratogramas característicos do TiO ₂ , do Fe ₂ O ₃ , do Fe ₃ O ₄ e do α -Fe, respectivamente.	85
Figura 31 – A curva a) FC e b) ZFC do Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ sob campo de 100 Oe.	86
Figura 32 – Curva de histerese de magnetização do catalisador magnético Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ . No canto superior esquerdo é mostrado a coercividade.	87
Figura 33 – Separação magnética do fotocatalisador inicialmente suspenso em água, a completa separação ocorreu em aproximadamente 2,0 minutos.	87
Figura 34 – (a) Micrografias de aglomerado de partículas de hematita, quadro vermelho indica mesoporos; (b) Distribuição de tamanho das partículas de Fe ₃ O ₄ /TiO ₂	88
Figura 35 – Isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio e sua respectiva distribuição de tamanho de poros (inserto) para o fotocatalisador magnético (Fe ₃ O ₄ /TiO ₂).	89
Figura 36 – Mobilidade eletroforética em função do pH para o catalisador magnético Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ e o catalisador TiO ₂ P25 da Evonik.	90
Figura 37 – Espectros de reflectância difusa (DRS) no UV-Vis: hematita (Fe ₂ O ₃); hematita revestida com TiO ₂ (Fe ₂ O ₃ /TiO ₂); magnetita (Fe ₃ O ₄); magnetita revestida com TiO ₂ ; e titânia (TiO ₂).	92

Figura 38 – Espectroscopia de reflectância difusa do catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$: (a) Transição direta e (b) Transição indireta.	92
Figura 39 – Gráfico quadrado do percentual de recomposição de cor (intervalos de 95% de confiança: $\pm 0,60\%$).	95
Figura 40 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.	95
Figura 41 – Estudo da concentração de fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	96
Figura 42 – Cinética de degradação do corante AB9.	97
Figura 43 – Descoramento por meio de: fotólise; fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; e TiO_2 P25 da Evonik.	98
Figura 44 – Espectros do corante AB9 sem tratamento, após adsorção no fotocatalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ e após a fotocatalise.	99
Figura 45 – Estudo da estabilidade catalítica do fotocatalisador magnético.	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais tipos de processos oxidativos avançados.....	21
Tabela 2 – Lista de alguns contaminantes orgânicos degradados por fotocátalise.	25
Tabela 3 – As principais unidades utilizadas para quantificar magnetismo.....	33
Tabela 4 – Algumas características dos fotocatalisadores magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ obtidos. ...	53
Tabela 5 – Estrutura e características do corante Ácido Azul 9.....	56
Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com variáveis codificadas.....	70
Tabela 7 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com os resultados obtidos.....	93
Tabela 8 – Análise de DQO e DBO da solução corada antes e depois da degradação fotocatalítica.	100

LISTA DE SIGLAS

AB9 – Corante ácido azul 9 (Acid Blue 9)

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

C.I. – Colour Index

FC – Field Cooling

IG – Índice de Germinação

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

PCZ – Ponto de carga zero

PIE – Ponto isoeletrético

POAs – Processos Oxidativos Avançados

SC – Semicondutores

SQUID – Superconducting Quantum Interference Device

ZFC – Zero-Field Cooling

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Corantes	19
3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	20
3.2.1 Fotocatálise Heterogênea.....	21
3.2.1.1 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	27
3.2.1.2 Alguns fatores que afetam as reações fotocatalíticas	28
3.2.1.2.1 Efeito do pH	28
3.2.1.2.2 Efeito da concentração de contaminante	29
3.2.1.2.3 Efeito da dosagem de catalisador	29
3.2.1.2.4 Efeito de oxidantes auxiliares.....	29
3.2.1.2.5 Efeito da temperatura	30
3.3 Magnetismo	30
3.3.1 Termos e unidades magnéticas	31
3.3.2 Tipos de comportamentos magnéticos.....	33
3.3.2.1 Materiais diamagnéticos.....	34
3.3.2.2 Materiais paramagnéticos.....	34
3.3.2.3 Materiais antiferromagnéticos.....	35
3.3.2.4 Materiais Ferromagnéticos	35
3.3.2.5 Materiais Ferrimagnéticos.....	36
3.3.3 Domínios magnéticos e processo de magnetização	36
3.3.4 Curva de Histerese Magnética	38

3.4 Partículas Magnéticas	40
3.4.1 Partículas de óxidos de ferro.....	41
3.4.1.1 Métodos de síntese	42
3.4.1.1.1 Método sol-gel.....	43
3.4.1.1.3 Método de microemulsão	45
3.4.1.1.4 Método hidrotérmico	45
3.4.1.1.5 Método por hidrólise	46
3.4.1.2 Funcionalização.....	48
3.4.1.2.1 Heterocoagulação	49
3.4.2 Algumas aplicações de partículas magnéticas	50
3.4.2.1 Separação Magnética.....	50
3.4.2.1.1 Remoção de metais tóxicos	51
3.4.2.1.2 Catálise	51
3.4.2.1.3 Separações biomédicas e biossensores	52
3.5 Fotocatalisador Magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	52
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
4.1 Corante.....	56
4.2 Síntese das Nanopartículas de Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	57
4.3 Funcionalização das Nanopartículas de Hematita	58
4.3.1 Recobrimento.....	58
4.3.2 Magnetização	60
4.4 Caracterização das Amostras	61
4.4.1 Análise por Difração de Raios-X (DRX).....	61
4.4.2 Análise de Mobilidade Eletroforética (Ponto iso-eletrônico e potencial zeta)	62
4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (EDX).....	63
4.4.4 Determinação da Área Superficial Específica e Distribuição de Tamanho de Poros	63
4.4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)	64
4.4.6 Caracterização Magnética.....	66

4.4.6.1 SQUID.....	67
4.4.6.2 Curvas ZFC e FC.....	67
4.6 Planejamento Experimental	69
4.6.1 Planejamento Fatorial (b^k)	69
4.7 Unidade reacional	70
4.8 Procedimento experimental	72
4.9 Análises de avaliação do processo fotocatalítico.....	72
4.9.1 Descoramento	72
4.9.2 Biodegradabilidade	73
4.9.3 Avaliação da fitotoxicidade	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
5.1 Síntese e Caracterização Estrutural e Morfológica de Nanopartículas de Hematita	75
5.2 Funcionalização das Nanopartículas de Hematita	78
5.2.1 Recobrimento.....	78
5.2.2 Magnetização	84
5.2.3 Propriedades Magnéticas	85
5.3 Caracterização do Catalisador Magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	88
5.3.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)	91
5.4 Teste de Atividade Fotocatalítica	93
5.4.1 Planejamento Fatorial	93
5.4.2 Cinética de descoramento	97
5.4.3 Estudo dos ciclos de reciclagem do fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$	99
5.4.4 Análise de biodegradabilidade da solução corada.	100
5.4.5 Fitotoxicidade	101
6 CONCLUSÕES	102
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	103
REFERÊNCIAS	104

1 INTRODUÇÃO

Devido à intensificação das atividades industriais, à concentração urbana e à poluição dos corpos d'água superficiais e subterrâneos, a qualidade da água tem se deteriorada a taxas alarmantes.

Tem surgido, então, a necessidade de se buscar tecnologias de tratamento que sejam cada vez mais eficientes quanto à remoção dos poluentes. As tecnologias ditas tradicionais têm uma séria desvantagem: quase todas apenas transferem o poluente da fase aquosa para outra (arraste com ar ou vapor, carvão ativado etc.), de forma que a poluição continua a existir.

Têm-se estudado, em substituição às tecnologias de transferência de fase, os processos oxidativos avançados (POAs), os quais baseiam-se na geração *in situ* do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), agente oxidante cujo potencial só é suplantado pelo do flúor. Esses processos são, de fato, destrutivos, podendo levar à mineralização completa da matéria orgânica presente.

Dentre os POAs, um dos mais promissores é a fotocatalise heterogênea, utilizando-se o dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador e luz UV/Visível. Entretanto, esta tecnologia apresenta atualmente dois desafios que devem ser vencidos para que sua aplicação industrial seja ampla: primeiramente, a modificação da superfície catalítica de forma a se deslocar a faixa de resposta do catalisador para o visível, com o objetivo de diminuir o custo de energia elétrica pelo uso da luz solar; em segundo lugar, desenvolver sistemas nos quais o catalisador, em suspensão, seja facilmente separado do efluente líquido tratado, sem a necessidade de operações unitárias de separação sólido-líquido posteriores ao reator (filtros, centrífugas, membranas etc.).

O primeiro desafio não é objeto deste projeto, mas o segundo sim. Para contornar o problema da separação, tem sido proposta a imobilização do fotocatalisador em vários tipos de matrizes (vidro, aço etc.). No entanto, embora o problema da separação seja resolvido, perde-se, e muito, a atividade catalítica do fotocatalisador durante o processo de imobilização.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar, funcionalizar e caracterizar fotocatalisadores magnéticos e testar a sua atividade fotocatalítica na degradação de um poluente-modelo: o corante triarilmetano Azul Ácido 9 (C.I. 42090).

2.2 Objetivos Específicos

- Empregar uma rota sintética isenta de solventes orgânicos;
- Obter as melhores condições para a funcionalização das partículas sintetizadas;
- Garantir que o fotocatalisador possa ser recuperado magneticamente após a reação;
- Investigar se alguns parâmetros do processo são estatisticamente significativos;
- Propor um modelo cinético de degradação;
- Comparar o desempenho deste fotocatalisador com o da Evonik (P25);
- Estudar a eficiência da reciclagem do fotocatalisador magnético;
- Avaliar a toxicidade da solução após o processo fotocatalítico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Corantes

Os corantes são compostos que se fixam a um substrato com o objetivo de lhe conferir uma determinada cor. Diferentes tipos de corantes são usados em indústrias têxteis, curtumes, alimentícias, plásticas, de cosméticos etc. Uma quantidade considerável desses corantes é perdida durante o processo de fabricação, causando sérios problemas ambientais (TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000).

Os corantes são constituídos, principalmente, por dois grupos funcionais: os auxocromos e os cromóforos. Os auxocromos podem ser responsáveis pela fixação da cor no substrato, pela solubilidade do corante, ou ainda, pela intensificação da cor dos cromóforos. São exemplos de grupos auxocromos: $>CO$, $-NO_2$, $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-SO_3H$, $-OH$ e $-OCH_3$. Os grupos cromóforos são responsáveis pela presença da cor. São caracterizados por apresentarem ligações duplas conjugadas, como por exemplo: $>C=C<$, $>C=N-$, $>C=O$ e $-N=N-$ (BERGAMINI, 2007; HASSEMER, 2006; SAUER et al., 2002).

Se os corantes forem classificados em função de seu grupo cromóforo, seriam obtidos pelos menos uns 20 a 30 grupos que poderiam ser citados mas, dentre estes, os grupos de corantes mais usados são os triarilmetanos, os antraquinônicos, os ftalocianínicos e os azóicos (LUCAS; PERES, 2006). A Figura 1 mostra as estruturas químicas dos cromóforos destes grupos de corantes.

Figura 1 – Estruturas químicas dos principais grupos cromóforos: a) Azo; b) Antraquinona; c) Ftalocianina; d) Triarilmetano.

Os corantes triarilmetanos são largamente utilizados na indústria de tingimento de nylon, algodão, seda e lã, e também, para colorir plásticos, vernizes e graxas. Esses corantes são de difícil biodegradabilidade, gerando assim, efluentes líquidos com alta toxicidade ao final do processo. Esses efluentes, quando lançados nos corpos d'água sem sua completa degradação, reduzem a capacidade de autodepuração e promovem a eutrofização dos corpos d'água receptores (OLINARI et al., 2004).

Portanto, o descarte desses corantes é indesejável e tornam-se necessárias medidas eficazes de tratamento. O processo de lodos ativados geralmente é ineficiente. A adsorção em carvão ativado e a coagulação por agentes químicos também têm sido aplicados nesses efluentes. Contudo, esses métodos não destroem os poluentes, apenas os transferem de fase. Sendo assim, é necessário o estudo e o desenvolvimento de metodologias de remediação ambiental eficazes na degradação desses contaminantes (TANAKA; PADERMPOLE; HISANAGA, 2000).

3.2 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os POAs vêm atraindo grande interesse por serem eficientes e mais sustentáveis em longo prazo. Esse conjunto de metodologias baseia-se na formação do radical hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), agente altamente oxidante. Devido ao seu alto potencial de oxidação ($E^\circ = 2,8 \text{ V}$) e baixa seletividade, os radicais $\text{HO}^\bullet$ podem reagir com uma vasta gama de compostos orgânicos, promovendo sua completa mineralização (TEIXEIRA; JARDIM, 2004; NOGUEIRA; JARDIM, 1998; PARSONS; WILLIAMS, 2004).

Os POAs dividem-se em sistemas homogêneos e heterogêneos onde os radicais $\text{HO}^\bullet$ podem ser gerados com ou sem radiação ultravioleta, como demonstrado na Tabela 1 (HUANG; DONG; TANG, 1993).

Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente estudada, possivelmente, devido algumas vantagens em relação a outros POAs, como por exemplo: a ausência de produção de lodo no processo, a possibilidade de reaproveitamento do catalisador e a utilização da luz visível na reação, entre outras (HERRMANN, 1999; KHATAEE; KASIRI, 2010, GAYA; ABDULLAH, 2008; AHRMED, 2011).

Tabela 1 – Principais tipos de processos oxidativos avançados.

Sistemas	Sem irradiação	Com irradiação
Homogêneos	<ul style="list-style-type: none"> • O_3/H_2O_2 • O_3/OH^- • H_2O_2/Fe^{2+} (Fenton) 	<ul style="list-style-type: none"> • O_3/UV • H_2O_2/UV • H_2O_2/US • UV/US
Heterogêneos	<ul style="list-style-type: none"> • Eletro-Fenton 	<ul style="list-style-type: none"> • $TiO_2/O_2/UV$ • $TiO_2/H_2O_2/UV$

Fonte: TEIXEIRA, C. P. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático**: processos oxidativos avançados, v. 3, Disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em 10 de março 2012. 2004.

3.2.1 Fotocatálise Heterogênea

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) a fotocatálise é definida com uma reação catalítica envolvendo a absorção de luz por um catalisador ou um substrato (VERHOEVEN, 1996).

O estudo da fotocatálise heterogênea tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis a partir de materiais de baixo custo e transformar energia solar em energia química (NOGUEIRA; JARDIM, 1998).

Fujishima e Honda (1972) relataram a decomposição fotocatalítica da água em eletrodos de TiO_2 . Este evento marcou o começo de uma nova era na fotocatálise heterogênea. A partir de então, químicos, físicos e engenheiros químicos têm feito grandes esforços no sentido de entender os processos fundamentais e de aumentar a eficiência fotocatalítica do TiO_2 . Uma das áreas de grande interesse é a aplicação da fotocatálise nas questões ambientais. Isto é devido ao potencial dos fotocatalisadores baseados no TiO_2 para a destruição total de compostos orgânicos poluentes no ar e nos rejeitos líquidos (OLLIS; AL-EKABI, 1993).

Fundamentalmente, a fotocatálise heterogênea é promovida pela ativação de um semicondutor (SC) por luz solar ou artificial. Um semicondutor (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , ZnS etc.) possui uma estrutura eletrônica caracterizada por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia, sendo a região entre elas chamada de “band gap” ou “banda proibida”, como pode ser observado na Figura 2. Quando um semicondutor é irradiado

do por um fóton que possua uma energia ($h\nu$) igual ou superior à energia da banda proibida (E_g), como descrito na Equação 1, um elétron, e_{bc}^- , é promovido da banda de valência para a banda de condução gerando concomitantemente uma lacuna, h_{bv}^+ (LINSEBIGLER; LU; YATES JUNIOR, 1995).

Figura 2 – Esquema representativo dos processos que ocorrem após a ativação fotoquímica das partículas de um semiconductor.

Fonte: CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

Estas lacunas geram potenciais redox bastante positivos, na faixa de +2,0 a +3,5 V, medidos contra um eletrodo de calomelano saturado, dependendo do semiconductor e do pH. Com potenciais dessa ordem, é possível gerar radicais $HO^\bullet$ a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor, como demonstrado nas Equações 2-3, os quais posteriormente podem ser utilizados para a degradação oxidativa de poluentes orgânicos (NOGUEIRA; JARDIM, 1998; TACHIKAWA; FUJITSUKA; MAJIMA, 2007).

Para garantir a eficiência do processo fotocatalítico, é necessário prevenir ao máximo a recombinação entre os elétrons e as lacunas geradas, como demonstrado na Equação 4. Afi-

nal, o cerne deste processo são as reações de redução de espécies oxidantes e a oxidação de espécies redutoras por meio dos elétrons e lacunas, respectivamente (AKPAN; HAMEED, 2009; CHONG et al., 2010).

Os elétrons fotogerados podem reagir com aceptores de elétrons, como o O_2 , adsorvidos na superfície do SC ou dissolvidos em solução gerando o íon superperóxido, como descrito na Equação 5.

A partir do $O_2^{\bullet -}$ gerado (Equação 5) pode ser obtido o H_2O_2 , como demonstrado nas Equações 6-9.

Como pode ser observado nas Equações 10-12, também podem ser obtidos radicais $HO^{\bullet}$ por uma sequência de reações com o H_2O_2 .

E por fim, o ataque direto às moléculas de um corante não é exclusividade dos radicais $HO^{\bullet}$. Como demonstrado nas Equações 13-15, outras espécies geradas *in situ* também contribuem diretamente na degradação do poluente.

Segundo Herrmann (1999), o processo de fotocatalise heterogênea é composto basicamente de cinco etapas independentes:

1. Difusão dos reagentes (contaminantes) até a superfície do catalisador;
2. Adsorção de pelo menos um destes reagentes;
3. Reação na fase adsorvida;
4. Dessorção dos produtos de reação; e
5. Remoção dos produtos da interface.

Para um semicondutor ter um bom desempenho fotocatalítico, são necessárias algumas características especiais, entre as quais podem ser citadas: fotoatividade, capacidade de utilizar a luz visível e/ou UV próximo, ser biológica e quimicamente inerte, ser fotoestável e de baixo custo (MILLS; DAVIES; WORSLEY, 1993).

De todos os semicondutores testados como fotocatalisadores, o TiO_2 parece ser o mais ativo. Embora o TiO_2 absorva somente luz UV ($E_g = 3,2 \text{ eV}$), é de baixo custo, insolúvel sob a maioria das condições, fotoestável e atóxico. No entanto, apesar do TiO_2 ser considerado o semicondutor mais fotoativo, este catalisador aproveita apenas 3-5% da luz solar ($\lambda < 385 \text{ nm}$), a princípio, inviabilizando a redução de custo da metodologia pela utilização dessa fonte natural de energia (NOGUEIRA; JARDIM, 1993; OHTANI, 2010).

A fotocatalise ambiental tem sido largamente usada para a degradação de uma ampla variedade de compostos, tais como: alcanos, álcoois alifáticos, ácidos carboxílicos alifáticos, alquenos, fenóis, ácidos carboxílicos aromáticos, corantes, PCBs, aromáticos simples, alcanos e alquenos halogenados, agentes tensoativos e pesticidas (MORRIS, 1992), além da redução de metais tóxicos (Pt^{4+} , Au^{+3} , Rh^{3+} , Cr^{6+}) em solução aquosa, depositando-os na superfície do semicondutor (OLLIS; PELIZZETTI; SERPONE, 1991). Em muitos casos, a completa mineralização dos compostos orgânicos tem sido relatada (NOGUEIRA; JARDIM, 1993; HERRMANN, 1999), conforme mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Lista de alguns contaminantes orgânicos degradados por fotocatalise.

Classe de poluentes	Exemplos
Alcanos	isobutano, pentano, heptano, ciclohexano, parafinas
Haloalcanos	mono-, di-, tri- e tetraclorometano, tribromoetano, 1,1,1-trifluoro-2,2,2-tricloroetano
Álcoois alifáticos	metanol, etanol, propanol, glucose
Ácidos alifáticos	ácidos fórmico, etanóico, propanóico, oxálico, butírico, málico
Alcenos	propreno, ciclohexeno
Haloalcenos	1,2-dicloroetileno, 1,2-diclorobenzeno
Hidroc. Aromáticos	benzeno, naftaleno
Haloaromáticos	clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno
Nitrohaloaromáticos	dicloronitrobenzeno
Compostos fenólicos	fenol, hidroquinona, catecol, metilcatecol, resorcinol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -cresol, nitrofenóis
Halofenóis	2-, 3-, 4-clorofenol, pentaclorofenol, 4-fluorofenol
Amidas	benzamida
Ácidos aromáticos	ácidos benzóico, 4-aminobenzóico, ftálico, salicílico, <i>m</i> - e <i>p</i> -hidroxi-benzóico, clorohidroxibenzóico e clorobenzóico
Agentes tensoativos	dodecilsulfato de sódio, polietileno glicol, dodecilbenzenossulfonato de sódio, trimetil fosfato, tetrabutilamônio fosfato
Herbicidas	atrazina, prometon, propetrina, bentazon, 2,3-D, monuron
Pesticidas	DDT, paration, lindano, tetraclorvinfos, fenitrothion
Corantes	azul de metileno, rodamina B, alaranjado de metila, fluoresceína

Fonte: HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

Além dos poluentes citados na Tabela 2, a eficiência da fotocatalise heterogênea tem sido comprovada também na degradação de efluentes (SAHOO; GUPTA; PILLAI, 2012; PRIETO-RODRIGUEZ et al., 2012; DIMITROULA et al., 2012), disruptores endócrinos (OHKO et al., 2002; NAKASHIMA et al., 2003), cianobactérias (ROBERTSON et al., 1998), microcistinas (VILELA et al., 2012) etc.

Essa vasta aplicação de fotocatalise heterogênea pode ser explicada por algumas das suas vantagens em relação a outros métodos de remediação ambiental (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; BAHNEMANN, 2004; HERRMANN, 2005).

- Grande variedade de compostos que podem ser degradados;
- Não há necessidade de adição de oxidantes químicos;
- Apresenta baixo consumo de energia;
- Processo de baixo custo (quando comparado com outros POAs);

- Pode utilizar luz artificial ou solar;
- O catalisador pode ser utilizado imobilizado ou disperso; e
- A degradação ocorre a temperatura ambiente.

Embora a fotocatalise heterogênea seja comprovadamente eficiente na remediação ambiental, uma limitação é a possibilidade de formar subprodutos oriundos da oxidação parcial de alguns poluentes, os quais podem ser menos reativos e mais tóxicos (MUGGLI; FALCONER, 1998).

Além disso, esta tecnologia apresenta atualmente dois desafios que devem ser vencidos para que sua aplicação industrial seja ampla: Primeiramente, a modificação da superfície catalítica de forma a se deslocar a faixa de resposta do catalisador para o visível, com o objetivo de diminuir o custo de energia elétrica pelo uso da luz solar; e em segundo lugar, desenvolver sistemas que não necessitem de operações unitárias de separação posteriores ao reator (filtros, centrífugas, membranas etc.), para a recuperação do catalisador.

Para eliminar o custo da etapa de separação na fotocatalise heterogênea tem sido aplicada a imobilização de catalisadores sob um suporte inerte. Vários materiais têm sido usados como suporte, tais como: vidro, sílica gel, metais, cerâmicas, polímeros, filmes, zeólitas, carvão ativado, celulose, paredes internas de reatores, entre outros. Utilizando esses sistemas, nos quais as partículas fotocatalíticas estão imobilizadas sobre um suporte, os catalisadores não precisam ser separados ao final da degradação de contaminantes (SHAN; GHAZI; RASHID, 2010).

Entretanto, a imobilização de fotocatalisadores sob um substrato reduz a quantidade de sítios ativos disponíveis e cria limitações à transferência de massa, problema típico de processos heterogêneos. Além disso, há dificuldades operacionais, pois os fótons podem não atingir a superfície catalítica. Por isso, é preferível a utilização de sistema no qual os catalisadores ficam dispersos no meio (CHONG et al., 2010; AHMED et al., 2011).

As pesquisas sobre a imobilização e síntese de fotocatalisadores com propriedades magnéticas têm ganho importância, pois podem permitir o reuso do fotocatalisador sem a necessidade de operações unitárias adicionais, como: filtração e centrifugação (CHAN et al., 2011).

3.2.1.1 Dióxido de Titânio (TiO₂)

Existem alguns critérios para um semicondutor ser considerado um bom fotocatalisador na degradação de poluentes orgânicos, entre os quais podem-se citar: potencial redox H₂O/HO• (OH $\rightleftharpoons$ HO• + e⁻; E° = 2,8 V) situado dentro da banda proibida do material e ser fotoestável por longo período de tempo (GRÄTZEL, 1989; HOFFMANN, 1995).

Os sulfetos metálicos semicondutores e os óxidos de ferro (α -Fe₂O₃, α -FeOOH, β -FeOOH, δ -FeOOH), embora sejam de baixo custo e, geralmente, tenham alta energia de band gap, não são adequados para a aplicação direta em fotocatalise, pois essas substâncias sofrem corrosão fotoanódica e fotocatódica, respectivamente.

O TiO₂ é o semicondutor mais usado em aplicações ambientais, tais como, purificação de água, tratamento de efluentes, controle de resíduos perigosos, purificação de ar etc. (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008; CHEN; MAO, 2007). O ZnO poderia ser uma alternativa ao TiO₂, entretanto este óxido é instável em algumas condições, pois ocorre a formação de Zn(OH)₂ sobre a superfície das partículas de ZnO causando paulatinamente a redução de sua atividade catalítica (HOFFMANN, 1994).

O dióxido de titânio pode ser encontrado na natureza em três formas alotrópicas: rutilo, anatásio e brookita, sendo que a forma anatásio é a mais ativa em fotocatalise. Enquanto a fase rutilo possui uma baixa fotoatividade devido à sua alta taxa de recombinação e⁻/h⁺ atribuída à sua capacidade limitada de adsorver O₂ superficialmente (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

O rutilo é a única fase de dióxido de titânio termodinamicamente estável. Por essa razão, em temperaturas acima de 750°C, as fases brookita e anatásio se convertem em rutilo. A formação de anatásio é cineticamente favorecida a temperaturas inferiores a 600°C (WINKLER, 2003; INAGAKI et al., 2001; LI; WANG, 1999).

3.2.1.2 Alguns fatores que afetam as reações fotocatalíticas

A eficiência de uma reação fotocatalítica depende de vários fatores, como: concentração de poluente, presença de oxidantes auxiliares, tipo e concentração de catalisador, características da fonte luminosa, características do reator, pH etc. (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004).

3.2.1.2.1 Efeito do pH

O pH tem um grande efeito sobre a eficiência na fotodegradação de contaminantes, pois partículas de óxidos metálicos suspensas em água são reconhecidamente anfotéricas. O Potencial de Carga Zero (PCZ) do TiO_2 encontra-se na faixa de valores de pH: $5,0 < \text{PZC} < 6,6$. Isso indica que em meios reacionais com valores de pH inferiores ao PCZ, a titânia estará carregada positivamente e, em valores de pH superiores ao PCZ, a titânia estará carregada negativamente, como demonstrado nas Equações 16-17 (KOSMULSKI; MATIJEVIC, 1992; KOSMULSKI, 2002). Essa mudança nas cargas superficiais interfere na adsorção dos contaminantes sob as partículas de titânia, dessa forma interferindo na taxa de degradação.

Além disso, os radicais $\text{HO}^\bullet$ podem ser gerados pela reação entre hidroxilas e lacunas (Equação 3). As lacunas são consideradas as principais espécies oxidantes em meio ácido, enquanto isso, os radicais $\text{HO}^\bullet$ são consideradas as espécies predominantes em meio neutro ou alcalino (TUNESI; ANDERSON, 1991; TANG; HUANG, 1995).

3.2.1.2.2 Efeito da Concentração de Contaminante

Geralmente se observa que a taxa de degradação aumenta com a elevação da concentração de contaminante até certo nível. Depois dele, um aumento da concentração deste contaminante leva à redução da taxa de degradação (RAUF; ASHRAF, 2009).

A taxa de degradação está relacionada com a eficiência de formação de espécies ativas sobre a superfície do catalisador e a interação entre essas espécies formadas com as moléculas do poluente. Havendo afinidade eletrostática entre o catalisador e as moléculas do poluente, em concentrações elevadas do poluente, as reações entre espécies ativas e as moléculas deste poluente podem ser intensificadas. Em contrapartida, a energia luminosa pode ser absorvida predominantemente pelas moléculas do contaminante, em detrimento das partículas do catalisador, reduzindo assim a eficiência do processo fotocatalítico (KONSTANTINOU; ALBANIS, 2004; GAYA; ABDULLAH, 2008).

3.2.1.2.3 Efeito da Dosagem de Catalisador

A fotodegradação de poluentes aumenta proporcionalmente com a dosagem de catalisador, característica típica do processo de fotocatalise heterogênea. O aumento da dosagem de catalisador aumenta o número de sítios ativos disponíveis para adsorção das moléculas de contaminantes. Entretanto, esse aumento tem um limite que quando superado torna o meio turvo demais, bloqueando a penetração de luz que é condição imprescindível para a eficiência do processo fotocatalítico (PAUSOVA et al., 2011; AHMED et al., 2011).

3.2.1.2.4 Efeito de Oxidantes Auxiliares

Podem ser adicionados oxidantes auxiliares nas degradações fotocatalíticas para atuarem como aceptores de elétrons, prevenindo a recombinação dos pares elétron/lacuna. Considerando-se que a recombinação dos pares elétron/lacuna é uma reação concorrente à produção de radicais, a inibição deste processo melhora a eficiência da degradação fotocatalítica de

contaminantes por meio do aumento da concentração de radicais $\text{HO}^\bullet$ e da taxa de oxidação de composto intermediários, além da formação de uma maior quantidade de radicais $\text{HO}^\bullet$ e outras espécies ativas (AHMED et al., 2011).

O O_2 é o aceptor de elétrons mais empregado, pois é economicamente viável e não compete com o substrato na etapa de adsorção. Entretanto, muitos pesquisadores têm usado H_2O_2 , KBrO_3 e $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ na degradação de vários pesticidas e herbicidas (BAHNEMANN; MUNEEER; HAQUE, 2007; WEI et al., 2009). O H_2O_2 apresenta algumas vantagens, como: oxidação direta de alguns compostos, solubilidade infinita em água e geração de dois radicais $\text{HO}^\bullet$ pela homólise de sua molécula (Equação 12).

3.2.1.2.5 Efeito da Temperatura

Os valores de energias de ativação para os processos fotocatalíticos geralmente encontram-se entre $5\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$, portanto não necessitam de aquecimento para ocorrerem. Em geral, o aumento na temperatura aumenta a probabilidade de recombinação do par elétron/lacuna, e também, favorece a dessorção das espécies ativas adsorvidas, o que resulta na redução da atividade fotocatalítica (HERRMANN, 1999; RAUF; ASHRAF, 2009).

3.3 Magnetismo

Todas as substâncias têm alguma característica magnética em todas as temperaturas. Portanto, o magnetismo é uma propriedade básica de qualquer material (SINNECKER, 2000).

O magnetismo é uma propriedade de origem elétrica, e está relacionada com a aceleração de cargas elétricas. As propriedades magnéticas dos materiais são função da estrutura eletrônica dos átomos. Os movimentos eletrônicos que podem explicar a existência de propriedades magnéticas nas substâncias são: o movimento do elétron ao redor do núcleo e o “spin” do elétron ao redor do seu próprio eixo (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Somente elétrons desemparelhados contribuem para as propriedades magnéticas de um determinado material (JILES, 1991).

O magnetismo está associado à capacidade de um material atrair ou repelir outros materiais. Esta capacidade, de repulsão e atração entre os materiais, está relacionada com a existência de dois polos diferentes em um material. Esses polos, norte e sul, ou dipolo magnético, não ocorrem isoladamente e podem ter alinhamento paralelo ou antiparalelo. O alinhamento dos momentos magnéticos de dois átomos vizinhos tende a ocorrer devido à existência de uma força de origem quântica chamada de força de troca ou supertroca (CULLITY; GRAHAM, 2009).

3.3.1 Termos e Unidades Magnéticas

Quando um material é submetido a um campo magnético de intensidade ($\mathbf{H}$), todos os momentos atômicos individuais deste material contribuem para a sua resposta a este campo magnético. À essa resposta é dado o nome de densidade de fluxo. A densidade de fluxo (Φ), dada em webers por metro quadrado (Wb m^{-2}), é também conhecida como indução magnética ($\mathbf{B}$). Por consequência, uma densidade de fluxo de um weber por metro quadrado é equivalente à indução magnética de um tesla metro quadrado (T m^2). São comuns equívocos sobre as definições de campo magnético ($\mathbf{H}$) e indução magnética ($\mathbf{B}$). Isso acontece porque, em muitos meios $\mathbf{B}$ é uma função linear de $\mathbf{H}$ (JILES, 1991). Em particular no vácuo, como demonstrado na Equação 18, tem-se:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} \quad (18)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, uma constante ($4\pi \times 10^{-7} \text{ H m}^{-1}$).

A permeabilidade magnética (μ) é a medida da capacidade de um material em estabelecer um fluxo magnético em seu interior. Essa propriedade é dependente do tipo de material e do campo magnético existente (JILES, 1991; CULLITY; GRAHAM, 2009).

A Equação 18 descreve como pode ser obtida a indução magnética no vácuo, mas quando se trata de obter a indução magnética em um material, faz-se necessário considerar a contribuição da magnetização $\mathbf{M}$ deste material (Equação 19). Dessa forma, a indução magnética é obtida pela soma vetorial da indução magnética no vácuo com a indução magnética a partir da magnetização do material (Equação 20).

$$B_M = \mu_0 M \quad (19)$$

Somando as Equações 18 e 19, tem-se:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (20)$$

A magnetização tem ampla faixa de variação nos diversos tipos de materiais. A Equação 21 descreve como pode ser obtido o valor dessa propriedade.

$$M = \frac{m}{V} = n\mu_B/V \quad (21)$$

Onde m é momento magnético total, que corresponde ao número total de átomos que possuem elétrons desemparelhados n multiplicado pelo momento magnético elementar μ_B (magnéton de Bohr), dividido pelo volume do material V (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Os materiais apresentam uma propriedade denominada susceptibilidade magnética χ , que é a medida da capacidade de um material magnetizar-se sob a ação de campo, a Equação 22 demonstrada como é composta a susceptibilidade magnética. Em geral essa propriedade é adimensional, entretanto se $\mathbf{M}$ é dada em $\text{emu} \times \text{cm}^{-3}$ a susceptibilidade pode ter a unidade $\text{emu} \times \text{cm}^{-3} \times \text{Oe}^{-1}$.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (22)$$

Dividindo a susceptibilidade χ pela densidade do material ρ , como demonstrado na Equação 23, obtêm-se a susceptibilidade mássica χ_m .

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho} \quad (23)$$

A susceptibilidade χ e permeabilidade μ , essa última pode ser obtida por uma equação análoga à Equação 18, são parâmetros importantes na descrição do tipo de comportamento magnéticos dos materiais. Na Tabela 3 podem ser observadas algumas definições e unidades importantes na quantificação de propriedades magnéticas.

Tabela 3 – As principais unidades utilizadas para quantificar magnetismo.

Quantidades	Símbolos	Unidades (SI)	Unidades (CGS)	Conversão
Indução magnética	B	Tesla (T)	Gauss (G)	$1 \text{ T} = 10^4 \text{ G}$
Campo magnético	H	$^1 \text{ A m}^{-1}$	Oersted (Oe)	$1 \text{ A m}^{-1} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe}^{-1}$
Magnetização	M	$^1 \text{ A m}^{-1}$	$^2 \text{ emu cm}^{-3}$	$1 \text{ A m}^{-1} = 10^{-3} \text{ emu cm}^{-3}$
Magnetização mássica	Σ	$^1 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$	$^2 \text{ emu g}^{-1}$	$1 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1} = 1 \text{ emu g}^{-1}$
Momento magnético	M	$^1 \text{ A m}^2$	$^2 \text{ emu}$	$1 \text{ A m}^2 = 10^3 \text{ emu}$
Susceptibilidade	X	—	—	—
Susceptibilidade mássica	χ_m	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$	$^2 \text{ emu Oe}^{-1} \text{ g}^{-1}$	$1 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} = 10^3 \text{ emu Oe}^{-1} \text{ g}^{-1} / 4\pi \text{ emu}$
Permeabilidade do vácuo	μ_0	$^3 \text{ H m}^{-1}$	—	H.m^{-1}

¹Ampère; ²unidade eletromagnética; ³Henry.

Fonte: JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Boca Raton: Chappman & Hall/CRC, 1991. 440 p.

3.3.2 Tipos de Comportamentos Magnéticos

Quanto aos tipos de interação e de alinhamento entre os seus momentos de dipolo magnéticos, os materiais podem ser diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos ou ferrimagnéticos. Somente os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos apresentam magnetização espontânea ($M > 0$) abaixo da temperatura de Curie (JILES, 1991).

A agitação térmica dos átomos tende a perturbar o alinhamento dos dipolos e, por consequência, diminuir a magnetização com o aumento da temperatura. Esse efeito da tempera-

tura sobre a magnetização dos materiais é descrita por uma relação entre a magnetização M , a temperatura T e o campo magnético aplicado H , como demonstrado na Equação 24. Essa relação é conhecida como *Lei de Curie*, sendo C a constante de Curie. Existe uma temperatura na qual a energia cinética do material sob o campo é suficiente para provocar a orientação aleatória dos momentos magnéticos em uma substância de magnetização espontânea, dessa forma atribuindo a essa substância o comportamento de um material paramagnético. Essa temperatura crítica é chamada de temperatura de Curie (MOSKOWITZ, 2006; JILES, 1991).

$$M = C \times \frac{H}{T} \quad (24)$$

3.3.2.1 Materiais Paramagnéticos

Em materiais paramagnéticos, os átomos possuem momentos magnéticos que interagem muito pouco uns com os outros e, na ausência de um campo magnético externo, estão orientados aleatoriamente. Nesta circunstância, a magnetização é nula, como pode ser observado na Figura 3. Quando um campo magnético externo é aplicado ao material, os dipolos tendem a alinhar-se com o campo, obtendo-se, assim, um vetor resultante do momento magnético. Após a remoção do campo magnético externo da amostra paramagnética, a agitação térmica faz com que os momentos de dipolo magnético voltem a se orientarem aleatoriamente. As forças magnéticas entre os átomos destes materiais são insuficientes para manterem o alinhamento. Os materiais paramagnéticos apresentam valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética, $10^{-5} < \chi < 10^{-3}$. Podem-se citar como exemplos destes materiais: alguns metais (Cr, Mn, Al, Pt), gases diatômicos (O_2 , NO), diversos metais e íons metálicos de transição, sais e óxidos de terras raras.

3.3.2.2 Materiais Diamagnéticos

Em materiais diamagnéticos, os átomos e moléculas produzem um momento magnético resultante igual à zero, ou seja, os momentos magnéticos dos elétrons se anulam. Quando

um material diamagnético é submetido à ação de um campo magnético, as correntes induzidas são contrárias e proporcionais ao fluxo aplicado. Assim, os momentos magnéticos induzidos nos átomos terão sentido oposto ao campo externo aplicado, apresentando valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética, $-10^{-6} < \chi < -10^{-5}$. Podem-se citar como exemplos de materiais diamagnéticos: alguns metais (Cu, Ag, Hg, Bi, Au, Be etc.), não metais (B, Si, P, S etc.), gases nobres, alguns íons e seus respectivos sais, moléculas diatômicas, água e muitos compostos orgânicos (CHEN, 1986; CULLITY; GRAHAM, 2009).

3.3.2.3 Materiais Antiferromagnéticos

Em materiais antiferromagnéticos os momentos de dipolo interagem entre si causando um alinhamento antiparalelo, como pode ser observado na Figura 3, que só desaparece quando o material atinge ou excede a temperatura de Néel. Sob o efeito de um campo magnético externo, os momentos de dipolo alinham-se na direção e no sentido do campo magnético aplicado. Esses materiais apresentam valores reduzidos e positivos de susceptibilidade magnética, $0 < \chi < 10^{-2}$. Podem ser citados como exemplos de materiais antiferromagnéticos: Alguns óxidos e sais de metais de transição (MnO, FeO, CoO, NiO, Cr₂O₃, MnS, MnSe, CuCl₂, FeCl₂) e alguns compostos orgânicos.

A temperatura de Néel é a temperatura acima da qual desaparece o efeito antiferromagnético dos materiais, passando estes a comportarem-se como materiais paramagnéticos (CULLITY; GRAHAM, 2009).

3.3.2.4 Materiais Ferromagnéticos

O comportamento ferromagnético, assim como o comportamento paramagnético, ocorre em materiais cujos átomos possuam momentos de dipolo magnéticos (Figura 3). O que diferencia esses dois tipos de materiais é que nos ferromagnéticos existe uma interação muito forte entre momentos de dipolo atômicos vizinhos, o que os mantém alinhados mesmo quando

um campo magnético externo é removido. Essa magnetização depende da intensidade dos dipolos atômicos e da separação entre os átomos do material. Nos materiais ferromagnéticos o alinhamento dos spins em uma mesma direção, mesmo em temperatura ambiente, é tão forte que as vibrações eletrônicas nessa temperatura não são capazes de desalinhá-los. Esse forte alinhamento se dá na direção e sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética, $10^{-2} < \chi < 10^6$. Podem ser citados como exemplo de materiais ferromagnéticos: metais de transição (Fe, Co, Ni), terras raras (Gd, Tb, Tm) e algumas ligas de Mn (MnBi, Cu₂MnAl) (CHEN, 1986; CULLITY; GRAHAM, 2009).

3.3.2.5 Materiais Ferrimagnéticos

Nos materiais ferrimagnéticos os átomos possuem momentos de dipolo permanentes que interagem entre si causando um alinhamento antiparalelo e desigual (Figura 3). Quando submetido à ação de um campo magnético externo, os momentos magnéticos alinham-se na direção e no sentido do campo aplicado, apresentando valores altos e positivos de susceptibilidade magnética, $10^{-2} < \chi < 10^6$. Podem ser citados como exemplos de materiais ferrimagnéticos as ferritas do tipo MO.Fe₂O₃, onde M pode ser: Fe, Ni, Co, Cu, e outros metais de transição que possam apresentar NOX +2. (MOSKOWITZ, 2006; JILES, 1991).

3.3.3 Domínios Magnéticos e Processo de Magnetização

André-Marie Ampère, em 1821, propôs que o momento atômico se originava de uma contínua circulação de minúsculas correntes elétricas ou correntes amperianas dentro do átomo. Sendo assim, o campo magnético total de um material seria a soma do campo gerado por uma corrente externa mais o campo gerado pela corrente interna ao material. Entretanto, anos mais tarde com a descoberta do elétron, observou-se que as propriedades magnéticas dos materiais são originadas a partir dos movimentos dos elétrons ao redor do núcleo, e do spin do elétron ao redor do seu próprio eixo. Esses movimentos geram um momento magnético no átomo, que por sua vez age como “pequenos ímãs” chamados dipolos magnéticos. Esses dipolos magnéticos tendem a se agruparem em uma região do material em que todos os dipo-

los estão alinhados em um mesmo sentido. A essa região é dado o nome de domínio magnético (CULLITY; GRAHAM, 2009; JILES, 1991).

Figura 3 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente e curvas de $M \times H$ para diferentes tipos de comportamentos magnéticos.

Fonte: CAMILO, Ruth Luqueze. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recoberta por 3-Aminopropil Trietoxissilano para Uso como Material Híbrido em Nanotecnologia**. 2006, 209 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

Os materiais magnéticos têm todo o seu volume dividido nessas regiões de magnetização uniforme (domínios magnéticos), as quais são separadas por “paredes” formadas para reduzir a energia do sistema. Como pode ser observado na Figura 4, cada domínio magnético no material tem sua própria orientação, logo o campo magnético total de um material será obtido pela resultante dos vetores dos domínios que compõem o material (CULLITY; GRAHAM, 2009; JILES, 1991).

Quando os domínios magnéticos de um material estão distribuídos aleatoriamente e o campo magnético resultante é zero, esse material é dito desmagnetizado (Figura 4).

Figura 4 – Domínios magnéticos distribuídos aleatoriamente.

Quando esse material sofre a ação de um campo magnético externo, alguns domínios se alinham em função do campo aplicado resultando na magnetização do material. Porém, se o campo aplicado for suficientemente intenso, todos os domínios se orientarão na mesma direção, como pode ser observada na Figura 5. Nessa circunstância, qualquer aumento na intensidade do campo não causará nenhuma alteração na magnetização do material, pois o material atingiu a “saturação” (CULLITY; GRAHAM, 2009; JILES, 1991).

Figura 5 – Domínios magnéticos alinhados até a saturação do material.

3.3.4 Curva de Histerese Magnética

Uma curva de histerese é basicamente um resumo das propriedades magnéticas de um material e é a melhor forma de se caracterizar suas propriedades magnéticas. Ao submeter-se

um determinado material a uma varredura de campo magnético externo H , ocorre internamente um rearranjo na distribuição dos momentos magnéticos para minimizar a energia do sistema.

Existem dois mecanismos relevantes que atuam para compensar o efeito do campo magnético externo: o movimento das paredes dos domínios e a rotação dos dipolos magnéticos. O movimento das paredes age no sentido de aumentar o número de domínios com momentos alinhados ao campo aplicado. Por meio deste processo, algumas paredes são suprimidas. Quando este mecanismo alcança seu máximo de contribuição na minimização de energia do sistema, ocorre, então, a rotação dos dipolos magnéticos que tendem ao alinhamento em função do campo magnético externo. Esses processos são dissipativos, sendo assim, resultam em uma curva de histerese magnética $M \times H$ ou $B \times H$ (CAMILO, 2006).

A curva de histerese magnética é um método, entre vários possíveis, de se determinar algumas propriedades magnéticas de um material. Na Figura 6, é apresentada uma curva de histerese magnética típica de um material ferromagnético policristalino de alta permeabilidade, submetido a uma elevada indução sob o regime de corrente alternada.

Parâmetros importantes podem ser obtidos por meio da curva de histerese: (a) o campo coercivo ou coercividade (H_c) de um material ferromagnético, que é a intensidade do campo magnético necessária para reduzir a intensidade de magnetização deste material a zero; (b) Remanescência ou magnetização remanescente (M_r), que é a intensidade de magnetização que permanece no material após o campo magnético H ser removido; (c) magnetização de saturação (M_s), estado alcançado quando um aumento na intensidade de um campo magnético externo H não aumenta mais a intensidade de magnetização do material; e (d) permeabilidade magnética (M/H), que mede o campo magnético interno de um material. Como pode ser observada na Figura 6, a magnetização é nula em campo nulo. A curva interna do primeiro quadrante é chamada de magnetização inicial, começando com uma inclinação que define a susceptibilidade inicial (χ_0) e chegando à magnetização de saturação (M_s). Em seguida, é possível observar a irreversibilidade da curva $M \times H$, com os outros ramos completando a curva de histerese (CULLITY; GRAHAM, 2009; JILES, 1991).

Figura 6 – Ilustração de uma curva de histerese com seus componentes.

Fonte: INSTITUTO CIÊNCIA HOJE. **Histerese Magnética: perdas e ganhos**. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www.cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/histerese-magnetica-perdas-e-ganhos>. Acesso em: 22 nov. 2012.

3.4 Partículas Magnéticas

Devido à possibilidade de controle do seu tamanho e do fácil manuseio por meio de um campo magnético externo, as partículas magnéticas têm sido consideradas, no meio industrial e acadêmico, uma importante classe de materiais. Essas partículas têm áreas superficiais específicas e magnetizações adequadas para uma grande variedade de aplicações. Entre essas aplicações tecnológicas, podem-se citar: gravação de dados (VARANDA; JAFELICCI JUNIOR, 2006; VARANDA; JAFELICCI JUNIOR; IMAIZUMI, 2007; WANG et al., 2007), catálise (TODA et al., 1999; JIANG; KUCERNAK, 2002; ANTOLINI; SALGADO; GONZALEZ, 2006; LUO et al., 2009; MAHMOUDI et al., 2008), biomedicina (TARTAJ et al., 2005) e em remediação ambiental (XUAN et al., 2009).

As partículas magnéticas podem ser modificadas para melhorar o seu desempenho em aplicações já existentes ou para explorar novas aplicações. Dessa forma, podem ser desenvolvidos sistemas multifuncionais capazes de superar algumas dificuldades científicas e operacionais existentes nas áreas de: tratamento de água/efluentes, biosseparação e liberação controlada de fármacos (GIRI et al., 2005; TAI et al., 2011).

Em geral, as partículas magnéticas são compostas por óxidos de ferro (modificados ou não). Os custos envolvidos na sua preparação são relativamente baixos. Entretanto, suportes magnéticos que apresentam custo elevado, justificado principalmente pelo sinergismo entre o suporte e a espécie ativa, vêm sendo relatados (VILLULLAS; SANTIAGO; VARANDA, 2006; MALHEIRO et al., 2007).

Atualmente, a maioria das pesquisas sobre partículas magnéticas são focadas no desenvolvimento de materiais nanoestruturados. Esse grande interesse por nanopartículas magnéticas é justificado por algumas características específicas dos materiais dessa escala de tamanho, por exemplo: obtenção de dispersões mais estáveis, alta área superficial específica e comportamento superparamagnético. O comportamento superparamagnético é típico de materiais com dimensões inferiores a um tamanho crítico, abaixo do qual o material passa a ter um único domínio magnético, o que proporciona um momento magnético extremamente elevado (XU et al., 2012; TAI et al., 2011; CULLITY; GRAHAM, 2009).

Entretanto, é importante reconhecer que existem várias questões potencialmente graves relativas ao descarte de nanopartículas no meio ambiente, principalmente seus impactos à saúde humana. Atualmente, devido às limitações nos métodos de análise e separação, existem poucas informações sobre concentrações e formas físico-químicas de nanopartículas no meio ambiente (XU et al., 2012).

3.4.1 Partículas de Óxidos de Ferro

Entre as formas de óxidos de ferro existentes na natureza, as mais conhecidas são: a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e a magnetita (Fe_3O_4), dentre as quais, somente as duas últimas têm magnetização espontânea à temperatura ambiente (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Atualmente, têm sido largamente estudadas a síntese e a utilização de óxidos de ferro com novas propriedades e funções, principalmente da fase magnetita. Esse interesse se deve ao comportamento magnético e à facilidade de se sintetizar, recobrir e modificar esse tipo de material. Além disso, as partículas de óxidos de ferro são pouco tóxicas, e biocompatíveis,

demonstrando potencial para uma vasta gama de aplicações, como pode ser observado na Figura 7 (MACHALA; TUCEK; ZBORIL, 2011; CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

Figura 7 – Áreas de aplicação e pesquisas de partículas de óxidos de ferro.

Fonte: XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LAI, C.; WEI, Z.; HUANG, C.; XIE, G. X.; LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, n. 1, p. 1-10, 2012.

3.4.1.1 Métodos de Síntese

As partículas de óxidos de ferro (puras ou na forma de ferritas) podem ser obtidas por diversos métodos: sol-gel (WATSON; BEYDOUN; AMAL, 2002; KURINOBU et al., 2007; KHALEEL; AL-NAYLI, 2008), coprecipitação (NYIRO-KOSA; RECNIK; POSFAI, 2012; SALAVATI-NIASARI; MAHMOUDI; AMIRI, 2012), microemulsão (OKOLI et al., 2012; FERNANDES; KAWACHI, 2010), hidrotérmico (CAPARROS et al., 2012; GE et al., 2009), hidrólise (MATIJEVIC; SCHEINER, 1978; MEYER et al., 2000; VARANDA et al., 2002) etc.

Os métodos de preparação e funcionalização são determinantes nas propriedades das partículas, tais como: distribuição de tamanho, morfologia, comportamento magnético, ativi-

dade catalítica e características superficiais. Por consequência, a rota de preparação de determinado material deve ser escolhida de acordo com a aplicação ou características de interesse (MATIJEVIC; SCHEINER, 1978; XU et al., 2012; TAI et al., 2011).

3.4.1.1.1 Método Sol-Gel

O sol é uma suspensão de partículas coloidais com dimensões variando entre $1 - 10^3$ nm (JOSÉ; PRADO, 2005). O gel é formado pela imobilização da fase líquida nos interstícios de estruturas rígidas das partículas coloidais (gel coloidal) ou por cadeias poliméricas (gel polimérico). O gel formado pode apresentar dimensões com a mesma faixa de tamanho das partículas coloidais que compõem o sol. Por meio do processo sol-gel, é possível preparar uma larga faixa de materiais, tais como: filmes, monólitos, fibras e revestimentos, os quais podem ser obtidos também em escala nanométrica, como pode ser observado na Figura 8 (HENCH; WEST, 1990).

Os precursores no processo sol-gel são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos. Através de uma sequência de reações de hidrólise, condensação ou polimerização, o gel é então envelhecido formando uma estrutura rígida. O gel pode ser seco por evaporação (aerogel) ou por um processo de secagem supercrítico (HENCH; WEST, 1990; CAMILO, 2006).

O método sol-gel pode gerar partículas com tamanho controlado e uniforme. Entretanto, se o método de secagem utilizado não for adequado, pode haver a formação de rachaduras no gel e o encolhimento dos poros (HENCH; WEST, 1990).

Figura 8 – Síntese de materiais pelo método sol-gel.

Fonte: CAMILO, Ruth Luqueze. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recoberta por 3-Aminopropil Trietoxissilano para Uso como Material Híbrido em Nanotecnologia**. 2006, 209 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

3.4.1.1.2 Método de Coprecipitação

A síntese por coprecipitação pode resultar em partículas com ampla faixa de tamanho (5–250 nm). A metodologia é relativamente simples e se baseia na mistura de sais inorgânicos em solução aquosa; as espécies de interesse são precipitadas com adição de uma base. Por fim, o precipitado resultante será envelhecido, filtrado e seco (SATO et al., 1987; IIDA et al., 2007; CASBEER; SHARMA; LI, 2012; NYIRO-KOSA; RECNİK; POSFAI, 2012).

Com a utilização do método de coprecipitação, podem-se obter: temperaturas de reação e sinterização baixas, quando comparadas ao método hidrotérmico, partículas com atividade catalítica, uniformes e de custo mais baixo que os métodos hidrotérmico e microemulsão (WU et al., 2006).

Sínteses por coprecipitação à temperatura ambiente podem levar à formação de materiais cristalinos ou amorfos, dependendo das condições de síntese. Entre as variáveis que devem

ser controladas, podem-se citar: o pH final do meio reacional, a ordem de adição de reagentes, as concentrações dos metais, o tipo de ânion, a razão molar entre os metais, as temperaturas de reação e calcinação, as velocidades de agitação etc. (WU et al., 2006; IIDA et al., 2007).

3.4.1.1.3 Método de Microemulsão

Microemulsões são dispersões termodinamicamente estáveis de microgotas formadas pela mistura de dois líquidos imiscíveis, e estabilizadas por um filme de surfactante superficial. As microemulsões podem ser classificadas como: microemulsões de fase reversa, quando uma fase aquosa é dispersa em um meio orgânico, e microemulsões de fase normal, que é quando uma fase orgânica é dispersa em um meio aquoso. Independentemente do tipo, as microemulsões só são formadas quando a quantidade de surfactante adicionada estiver acima da concentração micelar crítica (CMC) (HUNTER, 1993; SHAH, 1998).

Os surfactantes quando agregados formam micelas com diâmetros na faixa de 10–100 nm. As micelas são denominadas de acordo com o tipo de microemulsão onde são formadas, como pode ser observado na Figura 9. Essas micelas funcionam como nanorreatores, nos quais podem ser formadas partículas com diâmetros nanométricos (HUNTER, 1993; SHAH, 1998).

Para determinar algumas características dessas partículas, em especial o tamanho, geralmente são ajustadas as razões molares de surfactante, água e solvente orgânico (SHAH, 1998; OKOLI et al., 2012; FERNANDES; KAWACHI, 2010).

3.4.1.1.4 Método Hidrotérmico

O método de síntese hidrotérmico baseia-se em condições de síntese similares às dos processos geológicos em que vários minerais são formados. No laboratório, essas condições são obtidas com o aquecimento do meio reacional em um recipiente fechado (autoclave) até temperaturas de 200–400°C (BURDA et al., 2005; JOLIVET, 1994).

Figura 9 – Estruturas das micelas: a) Micela Normal; b) Micela Reversa.

Fonte: PONTÍFICA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL (PUCRS). **Prova Química**. Porto Alegre, 2010. Disponível em: <http://enadepucrs.uni5.net/enadepucrs/wp-content/uploads/Screenshot-2011-04-14-at-2.56.29-PM-300x155.png>. Acesso em: 27 nov. 2012.

Nessas condições, a água sofre várias modificações em suas características naturais, em especial, em sua reatividade e capacidade de solubilização. Essas “novas” propriedades são os parâmetros adicionais e necessários para produção de partículas com alta qualidade e diferentes características (morfologia e tamanho). Entretanto, essa metodologia não é estritamente aquosa, podendo ser usados outros solventes, polares ou apolares. Nessas circunstâncias, é mais correto denominar o método de solvotérmico (BURDA et al., 2005).

Com o método hidrotérmico, as características do material a ser sintetizado podem ser controladas através de parâmetros como: pressão de vapor d’água, tempo de reação, tipo de precursor e ânions presentes (BURDA et al., 2005; GE et al., 2009).

3.4.1.1.5 Método por Hidrólise

A água é uma substância polar, dessa forma, as moléculas d’água tendem a se associar a qualquer íon. O processo de associação de moléculas d’água ao redor de um determinado íon é denominado hidratação. A quantidade de moléculas de água que podem se associar diretamente a um íon, depende do tamanho e das cargas formais desse íon (JOLIVET, 1994).

Um tipo especial de hidratação ocorre com cátions que possuem orbitais vazios ou semi-preenchidos, como os orbitais *d* nos metais de transição (Fe^{3+} , d^5). Sendo assim, as moléculas de água se ligam por ligações covalentes coordenadas com o cátion ferro(III). A espécie formada é um complexo. Nesse caso, especificamente, forma-se um aquo-complexo hexa-hidratado $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (JOLIVET, 1994).

A síntese de óxidos de ferro por hidrólise consiste basicamente de etapas de eliminação de prótons das seis moléculas de água que cercam o Fe^{3+} , o que resulta na formação de uma espécie mono ou binuclear que reaja, posteriormente, para formar uma espécie cristalograficamente estável. O grau de cristalinidade da espécie formada dependerá das condições reacionais. As Equações 25-28 demonstram uma sequência de reações de hidrólise.

Os dois principais métodos de obtenção de partículas por hidrólise são: por aquecimento e por adição de base. Como a hidrólise é ácida, o pH do meio reacional diminui nas etapas iniciais da reação. E, quando a hidrólise é induzida pela elevação de temperatura, o pH diminui até um valor crítico após o qual dificilmente haverá uma nova alteração no pH. Essa redução de pH é muito importante, pois uma reação de hidrólise incompleta pode diminuir o rendimento do processo (JOLIVET, 1994).

Por meio da hidrólise de uma solução contendo $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, podem ser obtidas a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$), a goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e a ferridrita. O produto que será formado dependerá de vários fatores, tais como: taxa de hidrólise, pH da solução, temperatura, concentração de $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ e natureza dos ânions presentes no meio. Sendo assim, as partículas de interesse podem ser obtidas pelo devido controle das condições reacionais (OZAKI; KRATOHVIL; MATIJEVIC, 1984). Matijevic e Scheiner (1978) pesquisaram

intensivamente este método de síntese, relatando várias rotas de síntese dos diferentes óxidos, com as respectivas morfologias e dimensões das partículas.

Entre os cátions trivalentes, o $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ é um caso especial, pois quando hidrolisado por adição de base em temperatura ambiente, resulta na formação de um hidróxido de ferro instável — $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Essa espécie desidrata-se rapidamente por oxidação, formando oxihidróxidos (JOLIVET, 1994).

A utilização da hidrólise para a síntese de partículas magnéticas é uma boa opção, pois essa metodologia é simples, tem baixo custo e é bem estabelecida. Além disso, é um interessante nicho de pesquisa, considerando que o mecanismo de síntese de óxidos de ferro por essa metodologia ainda não foi esclarecido completamente (SUGIMOTO; SAKATA; MURAMATSU, 1993; KANDORI; KAWASHIMA; ISHIKAWA, 1993; MEYER et al., 2000).

3.4.1.2 Funcionalização

As partículas magnéticas vêm sendo aplicadas diretamente como catalisadores de alguns processos. Entretanto, têm sido desenvolvidas muitas pesquisas com o objetivo de aumentar as eficiências dessas partículas em aplicações já existentes, além de possibilitar a sua utilização em novas aplicações. Para isso, vêm-se estudando formas de introduzir características adicionais nas partículas magnéticas por modificações superficiais com vários tipos de catalisadores (GIRI et al., 2005; AL-SAYARI et al., 2007; ZHONG et al., 2007; KHEDR; ABDEL HALIM; SOLIMAN, 2009; NASSAR, 2010; BAI et al., 2011).

Os catalisadores suportados em núcleos magnéticos podem variar desde moléculas orgânicas ou biológicas, apropriadamente suportadas na superfície das partículas através de uma funcionalização adequada, até catalisadores na forma de óxidos recobrindo a partícula magnética numa estrutura do tipo casca/carço (*core/shell*) (ZHAO et al., 2006; HE et al., 2008; LUO et al., 2010).

3.4.1.2.1 Heterocoagulação

Quando a força atrativa entre partículas coloidais é superior à força repulsiva, deve ocorrer formação de agregados permanentes, e este processo é chamado de coagulação. A formação de agregados permanentes a partir de superfícies quimicamente diferentes é chamada de heterocoagulação, como pode ser observado na Figura 10. A heterocoagulação é uma metodologia simples e muito importante no revestimento de partículas e na preparação de filmes finos (HUNTER, 1993).

A funcionalização por heterocoagulação pode resultar na síntese controlada de micro ou nanopartículas. Essa metodologia de revestimento é eficiente na obtenção de compósitos com morfologia controlada, pois quando o material heterocoagulado é posteriormente submetido a um tratamento térmico ou de encapsulamento, podem ser obtidas partículas com estruturas *core/shell*, ocas ou em camadas. Podem ainda serem obtidas partículas com estrutura tipo framboesa, que favorecem a formação de mesoporos e alta área superficial específica (SCHMID et al., 2007; CHEN et al., 2007b; WU et al., 2008).

Luo et al. (2010) estudaram a morfologia de compósitos formados pela heterocoagulação de TiO_2 sobre um polimetacrilato, comparando os resultados obtidos por simulação com os resultados experimentais. Por fim, concluíram que a morfologia das partículas obtidas por heterocoagulação depende da interação eletrostática das partículas e de seu tamanho.

Bai et al. (2011) obtiveram, pela heterocoagulação do TiO_2 sobre células de levedura, micropartículas híbridas (inorgânicas/orgânicas) com estrutura tipo framboesa e forma elíptica bem definida. Essas micropartículas apresentaram boa atividade catalítica no descoramento do corante azul de metileno.

Figura 10 – Esquema global do processo de heterocoagulação.

Fonte: WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of Rodhamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology. A, Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 19-25, 2007.

3.4.2 Algumas Aplicações de Partículas Magnéticas

Nas duas últimas décadas, com o advento da nanociência e da nanotecnologia, têm sido desenvolvidos métodos que nos permitem obter mais exatidão na caracterização de materiais nanométricos. Isso tem permitido estudar a aplicação de partículas magnéticas em vários campos da ciência, tais como: separação magnética (WANG et al., 2009), carregamento de fármacos (KIM et al., 2008, CAO et al., 2008), contraste para imagens de ressonância magnética (JOSHI et al., 2009), hipertemia magnética, que é uma metodologia de destruição de células tumorais (APOSTOLOVA; WESSELINOWA, 2009), diagnóstico de doenças (LI et al., 2009), cromatografia (ZHANG; WANG, 2009) e eletroquímica de biossensores (HUNG et al., 2008).

3.4.2.1 Separação Magnética

A separação de moléculas ou materiais específicos contidos em grandes volumes de solução é um desafio para ciência e um entrave para alguns processos industriais. A utilização da separação magnética pode ser uma solução eficiente e de baixo custo para esse problema.

3.4.2.1.1 Remoção de Metais Tóxicos

As partículas magnéticas podem ter a capacidade de remover substâncias orgânicas e inorgânicas do meio aquoso por adsorção, como pode ser observado na Figura 11. A eficiência de remoção será determinada pela área superficial específica, estrutura e magnetização das partículas, além dos grupos funcionais presentes em sua superfície. A utilização de partículas magnéticas possibilita a remoção seletiva de compostos-alvo em águas contaminadas (HU; CHEN; LO, 2005; LIU et al., 2010; SHIEH et al., 2006; ZHANG et al., 2009; TUUTIJARVI et al., 2009; UZUN et al., 2009).

Figura 11 – Processo de remoção de metais tóxicos e corantes por separação magnética.

Fonte: TAI, Y.; WANG, L.; YAN, G.; GAO, J.; YU, H.; ZHANG, L. Recent research progress on the preparation and application of magnetic nanospheres. **Polymer International**, v. 60, n. 7, p. 976-994, 2011.

3.4.2.1.2 Catálise

A vantagem de se utilizar catalisadores magnéticos é a possibilidade de recuperação do catalisador do meio reacional sem a necessidade de operações de filtração, centrifugação, separação por membranas etc. A separação por um campo magnético externo possibilita a reciclagem do catalisador, ou seja, a utilização da mesma porção de catalisador por vários ciclos reacionais (BALDRIAN et al., 2006).

3.4.2.1.3 Separações Biomédicas e Biossensores

As nanopartículas magnéticas têm uma vasta gama de aplicações biomédicas, tais como: detecção de doenças, ensaios imunológicos e terapias, como demonstrado na Figura 12. Por meio de nanopartículas magnéticas funcionalizadas é possível separar proteínas, isolar enzimas, separar ácidos nucleicos e células, etc. Além disso, essas partículas podem ser usadas para remoção rápida e seletiva de substâncias perigosas do sangue, por exemplo, substâncias tóxicas e/ou radioativas (ZHAO et al., 2006; GUPTA; GUPTA, 2005; CHEN et al., 2007a; PARTON; DE PALMA; BORGHS, 2007).

Figura 12 – Exemplo de potenciais aplicações biomédicas de nanopartículas magnéticas.

Fonte: TAI, Y.; WANG, L.; YAN, G.; GAO, J.; YU, H.; ZHANG, L. Recent research progress on the preparation and application of magnetic nanospheres. **Polymer International**, v. 60, n. 7, p. 976-994, 2011.

3.5 Fotocatalisador Magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Um fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ é basicamente constituído de um núcleo magnético (magnetita) revestido com uma espécie ativa (TiO_2). Essas partículas podem ser usadas em vários processos químicos e bioquímicos, sendo facilmente recuperadas após o seu uso por aplicação de um campo magnético externo (ISLAM et al., 2011; SONG; KO; PARK, 2009; HE et al., 2008; GOYA et al., 2003).

O $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pode ser facilmente obtido por várias rotas sintéticas, através das quais é possível controlar as dimensões das partículas (de nanômetros até micrometros). Além disso, com as diferentes metodologias de síntese e condições reacionais, pode-se alterar a morfologia, as características superficiais e estruturais, o comportamento magnético e a atividade catalítica das partículas, como pode ser observado na Tabela 4 (WATSON; BEYDOUN; AMAL, 2002; ZHU et al., 2010; CHEN; CHEN, 2010; WANG et al., 2011).

Tabela 4 – Algumas características dos fotocatalisadores magnéticos $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ obtidos.

Referências	Métodos de síntese	Tamanho (nm)	Área Superficial Específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Comportamento magnético
Lou e Archer (2008)	Hidrotérmico	10	50	Ferromagnético
Song, Ko e Park (2009)	Microemulsão	11	NI	Ferromagnético
Choi et al. (2012)	Solvotérmico	250	NI	Superparamagnético
Hasanpour et al. (2012)	Sol-gel	10	NI	Superparamagnético
Kurinobu et al. (2007)	Sol-gel	500	NI	NI
Liu et al. (2012)	Solvotérmico	550	48	Superparamagnético
Ma et al. (2012)	Solvotérmico	632	167	Superparamagnético
Watson, Beydoun e Amal (2002)	Sol-gel	1.089	300	NI
Watson, Beydoun e Amal (2002)*	Sol-gel	745	46	NI

* Calcinação a 350°C por 3 horas; NI – Não Informado.

Em geral, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ tem sido obtido por deposição de TiO_2 sobre a magnetita, mesmo considerando as dificuldades em se manipular esse óxido de ferro. A magnetita sofre decomposição em meio aquoso ácido e básico, e ainda, pode ter suas propriedades magnéticas prejudicadas com o tratamento térmico, necessário para a deposição e a cristalização da titânia. Para contornar essas dificuldades, tem-se optado por realizar a deposição da titânia em meio não aquoso e/ou proteger o núcleo magnético com SiO_2 ou carbono antes do processo de deposição (BEYDOUN; AMAL, 2002; WATSON; BEYDOUN; AMAL, 2002; KURINOBU et al., 2007; SONG; KO; PARK, 2009; CHOI et al., 2012; HASANPOUR et al., 2012).

Considerando sua flexibilidade como matéria-prima, a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é uma alternativa interessante para a obtenção de um núcleo magnético. A partir dela podem ser obtidas as fases magnetita (redução) ou maghemita (redução-oxidação), ambas com magnetização espontânea à temperatura ambiente. Além disso, ela é estável e pode ser obtida com uma am-

pla diversidade de morfologias e dimensões (MATIJEVIC; SCHEINER, 1978; LOU; ARCHER, 2008; CHEN et al., 2011).

O $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pode absorver mais na região do visível do que o TiO_2 puro, devido à interações existentes entre o núcleo e o revestimento, proporcionando um pequeno desvio para o vermelho (HE et al., 2008; SONG; KO; PARK, 2009).

A magnetização do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ está relacionada com o tamanho do núcleo e com a espessura do revestimento de TiO_2 . A intensidade da magnetização do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ aumenta com o tamanho do núcleo, exceto no caso de comportamento superparamagnético. Por outro lado, como o TiO_2 é um material diamagnético, o aumento da espessura do revestimento resulta na diminuição da intensidade de magnetização (LIU et al., 2012).

O revestimento com TiO_2 , além de introduzir atividade fotocatalítica, pode proporcionar características biocompatíveis ao $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. Sendo assim, o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ pode ser ligado a várias substâncias bioquímicas e aplicado na destruição de células tumorais (CHEN; TSAI; CHEN, 2008; HE et al., 2008; LI et al., 2008b; ARORA et al., 2009; ISLAM et al., 2011).

Arora et al. (2009) ligaram ao $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ um fármaco chamado doxorubicina e testaram esse híbrido na destruição de duas células-teste para câncer de ovário. A conjugação com a doxorubicina resultou em uma maior citotoxicidade.

Chen, Tsai e Chen (2008) mostraram que o $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ é eficiente na destruição de várias bactérias patogênicas e na inibição do crescimento destas bactérias sob radiação ultravioleta.

He et al. (2008) prepararam nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ por precipitação homogênea. Esse material apresentou comportamento superparamagnético, atividade fotocatalítica na região do visível e eficiência na destruição de células tumorais.

Li et al. (2008a) e Ma et al. (2012) usaram o método solvotérmico para sintetizar microesferas de magnetita que, após modificação superficial com carbono foram revestidas com TiO_2 . As micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ foram usadas na captura seletiva de fosfopeptídeos

em amostras complexas para análise por Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time of Flight – Mass Spectrometry (MALDI-TOF/MS).

Xuan et al. (2009) prepararam submicropartículas ($100\text{ nm} < \text{partículas} < 1\text{ }\mu\text{m}$) ocas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ que foram preparadas usando-se esferas de poliacrilato como modelo. Essas partículas apresentaram comportamento superparamagnético e boa atividade catalítica no descoramento do corante rodamina B. O $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ oco pôde ser recuperado magneticamente e reciclado por 6 vezes sem perda significativa de sua atividade catalítica.

Choi et al. (2012) sintetizaram, pelo método solvotérmico, partículas de magnetita que, após modificação superficial com carbono, foram revestidas com TiO_2 . As micropartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ com estrutura core/shell apresentaram atividade fotocatalítica na degradação de 2,4,6-triclorofenol. As micropartículas apresentaram comportamento superparamagnético à temperatura ambiente.

Kurinobu et al. (2006) preparam partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ com estrutura core/shell pelo método sol-gel. Primeiramente, o núcleo de magnetita foi recoberto com SiO_2 e depois com TiO_2 . Esse fotocatalisador demonstrou eficiência na decomposição de substâncias orgânicas (corantes e clorofenóis). As partículas apresentaram baixa intensidade de magnetização e comportamento superparamagnético.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Corante

Nos experimentos de atividade fotocatalítica, foi utilizado como poluente-modelo um corante triarilmetano: o corante Ácido Azul 9 (AB9). Esse corante é solúvel em álcoois (etanol e metanol) e em água a 20°C (200 g L⁻¹), além de estar presente nos processos de várias indústrias, tais como: têxtil, alimentícia, farmacêutica, de herbicidas e algicidas etc. (GESSNER; MAYER, 2001; KHATAEE; ALEBOYEH; ALEBOYEH, 2009, SÁNCHEZ-MARTIN; BELTRAN-HEREDIA; RODRIGUEZ-SANCHEZ, 2011). O AB9 além de ser utilizado em: enlatados, doces, bebidas, produtos cosméticos e de higiene, também é componente do produto Aquashade[®], usado como herbicida/algicida em corpos d'água. Este produto pode ser danoso à saúde por ingestão, contato e inalação (GROTEN et al., 2000; AUXILIO et al., 2009; SHAHMORADI; MALEKI; BYRAPPA, 2011).

A presença de grupos sulfônicos atribui um caráter aniônico à molécula do corante AB9 (pK_{a1} = 5,83; pK_{a2} = 6,58), como pode ser observado na Tabela 5. Além disso, quatro anéis aromáticos conferem estabilidade à estrutura do corante (GERMÁN-HEINS; FLURY, 2000).

Tabela 5 – Estrutura e características do corante Ácido Azul 9.

Outros nomes	Brilliant Blue FCF, Erioglaucine, C.I. Food Blue 2, FD&C Blue n° 1
Colour Index (C.I.)	42090
Fórmula molecular	C ₃₇ H ₃₄ N ₂ Na ₂ O ₉ S ₃
Massa molar (g mol ⁻¹)	792,86
λ _{máx} (nm)	625
N° CAS	3844-45-9
Solubilidade em água (g mL ⁻¹)	0,200
Classe	Triarilmetano
Estrutura

Fonte: KHATAEE, A. R.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. Crystallite phase-controlled preparation, characterization and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 4, n. 2, p. 121-137, 2009.

Esse corante foi escolhido para testar a atividade do catalisador magnético Fe₃O₄/TiO₂ devido à sua fotoestabilidade, baixa biodegradabilidade e associação a efeitos mutagênicos e de bioacumulação (HANSEN et al., 1966; HESS, 2002; ALSOLAIMAN; HOWARD, 2003; JAIN; SIKARWAR, 2008).

4.2 Síntese das Nanopartículas de Hematita (α-Fe₂O₃)

As nanopartículas de hematita (α-Fe₂O₃) foram preparadas pelo método de síntese via precipitação (OZAKI; KRATOHVI; MATIJEVIC, 1984). À 500 mL de uma solução aquosa de cloreto férrico hexaidratado (0,01 mol L⁻¹), sob agitação, foi adicionado um determinado volume de solução aquosa de hidróxido de sódio (0,5 mol L⁻¹), até que se atingisse pH 10,5, de forma a que se garantisse o máximo de hidrólise possível em solução. Durante a hidrólise, pode ocorrer liberação de prótons por coordenação com moléculas de água (olação), ou por coordenação com grupos oxohidro (oxolação), como proposto nas Equações 29 e 30, respectivamente (FLYNN JUNIOR, 1984). Esse oxihidróxido formado com aspecto de precipitado escuro gelatinoso foi decantado e o sobrenadante descartado.

O precipitado foi lavado com 250 mL de água destilada. O procedimento de lavagem foi repetido várias vezes até que o pH da suspensão permanecesse próximo a 9,3.

Em seguida, em aproximadamente 250 mL da suspensão, foram adicionados 10 mL de solução aquosa de ácido clorídrico (1,0 mol L⁻¹) com o propósito de serem sintetizadas exclusivamente nanopartículas de hematita, e assim, evitar a formação de fases de ferro indesejáveis. A suspensão teve seu volume completado a 500 mL com água destilada e o sistema foi envelhecido a 105°C por 48 horas em frasco Roux Pirex[®] (1.000 mL) (VARANDA; JAFELICCI JUNIOR; GOYA, 2001; VARANDA et al., 2002). Por fim, formou-se uma sus-

penção de cor “vermelho-metálica”. Com o propósito de facilitar a precipitação das nanopartículas de hematita em suspensão, foi adicionado, sob agitação, foi adicionada uma solução de hidróxido de sódio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) até que o pH da suspensão ficasse próximo a 6,0. As partículas de hematita foram filtradas à vácuo com membranas de nitrato de celulose de diâmetro de $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, depois essas partículas foram lavadas repetidas vezes com água destilada para eliminar o excesso de cloreto e secas em estufa a 50°C por 2 horas. Para avaliar a eficiência da lavagem foi realizado um teste qualitativo com uma solução diluída de AgNO_3 . Um fluxograma resumido do procedimento de síntese é apresentado na Figura 13.

4.3 Funcionalização das Nanopartículas de Hematita

Como pode ser observada na Figura 14, a funcionalização das partículas de hematita consistiu de duas etapas. A primeira foi o revestimento das partículas com TiO_2 por heterocoagulação (GHERARDI; MATIJEVIC, 1985). Na segunda etapa, foi realizada a transformação da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para a fase Fe_3O_4 por tratamento térmico em atmosfera redutora (LOU; ARCHER, 2008).

4.3.1 Recobrimento

Para o recobrimento das partículas, foi preparada uma solução contendo Ti(IV) através da hidrólise do tetracloreto de titânio (TiCl_4). Em um bécher mantido a 0°C , adicionaram-se, lentamente e sob agitação constante, aproximadamente 100 mL de TiCl_4 (99%) que estava a uma temperatura inferior a 0°C . Para completar a reação de hidrólise, adicionou-se, lentamente e sob agitação, água destilada (0°C) até completar 1.000 mL de solução (SUN; GAO, 2002). Durante essa reação, percebeu-se a formação de um precipitado amarelado, referente a um intermediário instável — TiO(OH)_2 . Em seguida, formou-se uma solução amarelada de TiOCl_2 (PARK et al., 1999). A concentração de Ti^{4+} foi obtida por ICP-AOE ($1,82 \text{ mol L}^{-1}$).

Figura 13 – Fluxograma da síntese de nanopartículas de hematita.

Figura 14 – Diagrama esquemático da metodologia de funcionalização das nanopartículas: 1 – Recobrimento de partículas de hematita com TiO_2 ; 2 – Magnetização do núcleo.

Uma alíquota de 100 mL de solução de Ti(IV) diluída de acordo com a porcentagem de Ti utilizada no recobrimento foi adicionada em um balão de três bocas. O pH desta solução foi ajustado até próximo a 13 através da adição de NaOH ($2,5 \text{ mol L}^{-1}$). Posteriormente, foram adicionados 100 mg de partículas de hematita. Essa dispersão foi sonicada em um banho de ultrassom de 25 Hz por 10 min. Nesse sistema, ainda sob agitação, borbulhou-se dióxido de carbono até pH próximo a 6,8. Neste ponto, uma camada de hidróxidos e/ou oxihidróxidos de titânio depositou-se sobre a superfície das partículas de hematita (GHERARDI; MATIJEVIC, 1985). O produto formado foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada para retirar impurezas, seco em estufa e calcinado a 500°C por 2 horas para a desidroxilação e a consolidação da camada de TiO_2 (fase anatásio).

Para se encontrar a melhor condição de recobrimento, foram testados vários percentuais de Ti (30, 50, 70 e 90%) e, por consequência, diferentes diluições da solução de Ti^{4+} . A Figura 15 apresenta um fluxograma explicativo do procedimento de recobrimento das partículas de hematita.

4.3.2 Magnetização

O processo de magnetização do núcleo consistiu da conversão da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para Fe_3O_4 sem alterar o recobrimento de TiO_2 . As amostras foram submetidas a um tratamento térmico em atmosfera redutora. Para esse procedimento foi utilizado um forno tubular do Laboratório de Energia Alternativa do Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos – USP. Para encontrar a melhor condição de magnetização dos catalisadores, foram testadas as seguintes condições: 300°C por 9 h, 360°C por 3 h, 360°C por 5 h e 400°C por 1 h. A atmosfera redutora foi obtida com uma vazão de aproximadamente 22 mL/min de gás H_2 .

Figura 15 – Esquema da metodologia de recobrimento das partículas de hematita.

4.4 Caracterização das Amostras

4.4.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

A identificação estrutural das amostras foi realizada através de medidas de difração de raios X no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos – USP. O equipamento usado foi um difratômetro de pó da Rigaku-Denki (Rint2000) com gerador de raios X convencional. A janela de saída dos raios X dispõe de um monocromador montado sobre um sistema de colimação para selecionar a radiação do Cu K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). A amostra em pó é compactada sobre uma lâmina de vidro em uma área de aproximadamente 2 cm^2 . O feixe de raios-X refletido pela amostra é registrado por um detector de cintilação. A varredura angular compreende o intervalo de 20° a 70° e a velocidade de varredura foi de $0,020^\circ/2,0 \text{ s}$ em 2θ .

Compararam-se os difratogramas obtidos com padrões tabelados disponíveis em bibliotecas em CD-ROM do ICDD, *International Center for Diffraction Data*, 1998 JCPDS, coleção de fichas cristalográficas PCPDFWIN v.2.01.

4.4.2 Análise de Mobilidade Eletroforética (Ponto Isoelétrico e Potencial Zeta)

Eletroforese envolve o movimento das partículas sob a influência de um campo elétrico. A carga e, conseqüentemente, a direção do movimento das partículas dependem do pH da dispersão. O pH em que não existe movimento equivale ao ponto isoeletrético (PIE), ou seja, PIE as cargas superficiais negativas e positivas estão balanceadas (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

A região vizinha às partículas carregadas é mais viscosa que o restante da dispersão. Isso ocorre devido às moléculas de solvatação (água). O movimento das partículas cria um plano de cisalhamento dentro da dupla camada elétrica. À diferença de potencial elétrico desenvolvida no plano de cisalhamento é dado o nome de potencial zeta (HUNTER, 1993).

O potencial zeta não pode ser medido diretamente; o seu valor é calculado a partir da mobilidade eletroforética das partículas. Esses dados podem ser obtidos por meio um gráfico da variação do potencial elétrico em função do pH do meio (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996).

De acordo a IUPAC, o PIE corresponde ao pH no qual a quantidade de cargas superficiais negativas e positivas são iguais. O ponto de carga zero (PCZ) corresponde ao pH em que não existe a adsorção de íons que geram potencial. O ponto isoeletrético (PIE) e o ponto de carga zero (PCZ) são iguais quando não existe adsorção específica de íons sobre a superfície da partícula.

Considerando-se que íons de metais alcalinos e o NO_3^- sofrem uma simples atração eletrostática, a utilização de um eletrólito-suporte com força iônica moderada, como no caso do KNO_3 , permite inferir que nas amostras analisadas o PCZ e o PIE são coincidentes (HUNTER, 1993; STUMM, 1992).

O PCZ das amostras, a distribuição de tamanho e algumas informações adicionais sobre o recobrimento das nanopartículas foram obtidas utilizando-se medidas de mobilidade eletroforética em função do pH (2–9). Foi utilizado o equipamento Nanosized-Z da marca Malvern Instruments pertencente ao Laboratório de Materiais e Colóides do Instituto de Quí-

mica da UNESP de Araraquara. As medidas foram realizadas dispersando-se 5–10 mg de amostra em 100 mL de solução de KNO_3 10^{-2} mol L^{-1} . O pH foi ajustado nos valores desejados com soluções diluídas de KOH e HNO_3 .

4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão por Emissão de Campo (MEV-FEG) e Espectroscopia por Dispersão de Raios-X (EDX)

A morfologia a nível micrométrico dos agregados policristalinos foi observada em microscópio eletrônico de varredura analítico de baixo vácuo (PHILIPS XL – 30 FEG), acoplado ao sistema de espectroscopia de emissão raios-X em modo dispersivo, do Laboratório de caracterização estrutural do Departamento de Materiais da UFSCar, operando com tensão de aceleração de 10-25 kV e aumentos de 25.000 a 100.000 vezes.

A preparação consistiu na dispersão da pequena quantidade de amostra em banho de ultrassom por 5 min e no gotejamento desta dispersão diretamente sobre um suporte de alumínio. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

As análises químicas elementares para titânio, oxigênio e ferro foram obtidas por espectroscopia por dispersão de raios-X, utilizando sonda apropriada do próprio instrumento operando com tensão de aceleração de 20-30 kV.

4.4.4 Determinação da Área Superficial Específica e Distribuição de Tamanho de Poros

As áreas superficiais específicas das nanopartículas de hematita, de hematita recoberta com TiO_2 e de magnetita recoberta com TiO_2 foram obtidas no Laboratório do Grupo de Reatores Químicos e Catálise Heterogênea do IQSC – USP pelo método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que baseia-se na adsorção de uma monocamada de um gás inerte, normalmente N_2 ou Ar. Foi utilizado o equipamento Quantachrome, modelo Nova 1000 e N_2 . As amostras foram previamente degaseificadas a 150°C por 2 h.

A distribuição de volume de poro do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ foi obtida pelo método BARRET-JOYNER-HALENDA (BJH) aplicado à isoterma de dessorção. Essa técnica se baseia no fenômeno de condensação capilar do adsorbato nos poros de um sólido a uma pressão relativa p/p_0 menor que a unidade. Para obter o volume dos poros assume-se que o esvaziamento progressivo desses poros cheios ($p/p_0 = 0,95$) ocorre com o decréscimo da pressão. (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951; SHAW, 1975).

4.4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)

A refletância difusa é causada pelos espalhamentos de energia eletromagnética incidida sob uma substância, esses espalhamentos podem ser isolados ou múltiplos. A intensidade dessa energia remitada da substância pode ser obtida pela função de Kubelka-Munk $F(R_\infty)$. Essa função relaciona coeficiente de absorção (α) e coeficiente de espalhamento (S) da substância, como demonstrado na Equação 33.

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S} \quad (33)$$

Próximo ao limiar da banda, o valor de α aumenta com o aumento da energia do fóton ($h\nu$) de acordo com a Equação 34, que descreve o comportamento da absorção ótica em função do comprimento de onda. O expoente r pode assumir os valores de $1/2$, $3/2$, 1 , 2 e 3 , de acordo com a natureza da transição eletrônica.

$$\alpha h\nu = \text{constante} \cdot (h\nu - E_g)^r \quad (34)$$

Para o TiO_2 , têm sido usados os valores de $1/2$ e 2 para representar o coeficiente r nas transições eletrônicas diretas e indiretas, respectivamente (DEBEILA et al., 2005; SERPONE et al. 1995).

Na transição direta, os estados de mínima energia da banda de condução estão localizados verticalmente acima dos estados de máxima energia da banda de valência no diagrama de energia eletrônica em função do vetor de onda. Neste caso, a energia do “band gap” (E_g^d)

é determinada através do gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$, pela extrapolação da região linear para $(\alpha h\nu)^2 = 0$, ilustrado na Figura 16 (FAHRENBRUCH; BUBE, 1983; GRÄTZEL, 1989).

Enquanto na transição indireta, os extremos das bandas estão deslocados entre si, como consequência, a excitação limiar requer uma contribuição de fônons da rede, de forma a compensar a diferença entre os valores do vetor de onda durante a transição eletrônica. Este é um processo de segunda ordem que envolve simultaneamente a absorção de um fóton e a absorção ou emissão de um fônon. Com isso, verifica-se a redução da seção transversal de absorção, consequentemente, do valor de α .

A energia de band gap para a transição indireta pode ser determinada através do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, associado à extrapolação das regiões lineares antes e depois da curvatura presente no gráfico, como demonstrado na Figura 17. Essas extrapolações lineares interceptarão o eixo da abscissa em $h\nu_2$ e $h\nu_1$, conforme apresentado na Equação 35, a média aritmética entre os valores desses interceptos equivale à energia de band gap por transição indireta (FAHRENBRUCH; BUBE, 1983).

$$E_g^i = 1/2 (h\nu_1 + h\nu_2) \quad (35)$$

Figura 16 – Exemplo de um espectro de reflectância difusa: Transição eletrônica direta.

Figura 17 – Exemplo de um espectro de reflectância difusa: Transição eletrônica indireta.

Os espectros de refletância difusa na região de UV-Vis (800 a 200 nm) das amostras foram obtidos usando um espectrofotômetro Cary 5G da Varian do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da UFSCar (LIEC), em modo de refletância difusa. A energia do “band gap”, E_g , foi estimada a partir de algumas considerações teóricas (DEBEILA et al., 2005).

4.4.6 Caracterização Magnética

A caracterização magnética das amostras foi realizada em um SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) MPMS-5S Quantum Design, a 300 K com campo aplicado superior a 10 kOe (1 T). Os valores de magnetização de saturação (M_S), coercividade (H_C) e magnetização remanente (M_R) foram obtidos através das curvas de histerese magnética a temperatura ambiente. As amostras foram preparadas pelo empacotamento do pó em um tubo plástico.

Os valores de temperatura de transição de propriedades magnéticas foram obtidos pelas curvas de resfriamento em campo nulo (ZFC) e resfriamento a campo magnético constante (FC). As curvas foram obtidas na faixa de temperatura de 5 até 300 K.

4.4.6.1 SQUID

Em um magnetômetro SQUID, as medidas foram feitas movendo-se uma amostra das partículas através de uma bobina de detecção supercondutora, que está localizada fora da câmara da amostra, no centro do ímã. O momento magnético da amostra em movimento induz uma corrente na bobina de detecção. Esta bobina juntamente com a bobina de entrada do SQUID forma um circuito supercondutor fechado. Qualquer variação de corrente na bobina de detecção produz uma variação correspondente na tensão de saída do SQUID, que é proporcional ao momento magnético da amostra. Em resumo, o SQUID é um conversor de fluxo magnético em tensão (JILES, 1991).

4.4.6.2 Curvas ZFC e FC

As técnicas de resfriamento em campo nulo (*Zero Field Cooling* — ZFC) e resfriamento a campo magnético constante (*Field Cooling* — FC) são usadas para avaliar transições magnéticas induzidas pela temperatura (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Nas condições iniciais do procedimento experimental, as partículas se encontram totalmente desmagnetizadas, em uma temperatura muito maior que a temperatura de bloqueio (T_B) ou temperatura de Curie (T_C), em relação às amostras desse trabalho a temperatura foi 300K (T_a). Então, as partículas são resfriadas sem campo magnético aplicado, até uma temperatura T_0 (~5 K). Em seguida, aplica-se um pequeno campo magnético ($H=100$ Oe), o qual é mantido constante durante a medida. Neste momento inicia-se a medida de magnetização, enquanto a temperatura aumenta até alcançar a T_a . A curva resultante, M_{ZFC} versus T , é chamada ZFC (GOYA et al., 2003).

Para obter a curva M_{FC} versus T , a amostra é resfriada novamente até a temperatura T_0 sobre influência do campo ($H=100$ Oe). Após atingir T_0 a temperatura é aumentada até a T_a .

Como demonstrado na Figura 18, quando o sistema é resfriado até T_0 sem campo magnético aplicado (ZFC), não haverá orientação preferencial dos momentos magnéticos associados às partículas. Com aplicação de um campo magnético de baixa intensidade, os mo-

mentos magnéticos continuam orientados aleatoriamente. Com o aumento da temperatura os momentos magnéticos relaxam e se alinham na direção do campo aumentando a intensidade de magnetização. Esse processo continua até a temperatura atingir um valor crítico onde ocorre uma transição de comportamento magnético (GOYA et al., 2003; CULLITY; GRAHAM, 2009).

Quando o sistema é resfriado na presença do Campo (FC), os momentos magnéticos são preferencialmente congelados até chegar em T_0 , os momentos são preferencialmente alinhados paralelamente à direção do campo magnético aplicado. Com o aumento da temperatura, ocorre a relaxação dos momentos magnéticos que resulta na diminuição de intensidade de magnetização (JILES, 1991).

Na temperatura em que a curva ZFC coincide com a curva FC para materiais superparamagnéticos indica a temperatura de bloqueio (T_B), que é a temperatura crítica a partir da qual o material estará desbloqueado e, portanto, irá comporta-se como superparamagnético. E para materiais como ferro ou ferrimagnético indica a temperatura de Curie (T_C), que é temperatura crítica a partir da qual esse material irá comporta-se como paramagnético (GOYA et al., 2003; MORALES et al., 2008).

Figura 18 – Aspectos típicos das curvas ZFC e FC.

Fonte: DUARTE, Evandro Luiz. **Síntese e caracterização de nanopartículas baseadas em óxidos de ferro**. 2005, 168 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

4.6 Planejamento Experimental

Entre as principais dificuldades encontradas na realização de experimentos, está a avaliação dos efeitos das variáveis e das interações entre elas. Raras são as situações nas quais os fatores têm efeitos independentes no processo (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

A aplicação da técnica estatística de planejamento de experimentos é uma ferramenta viável para solucionar este problema, a qual tem como finalidade retirar o maior número possível de informações sobre o processo, realizando um número mínimo de experimentos.

4.6.1 Planejamento Fatorial (b^k)

O planejamento fatorial é o tipo de planejamento experimental mais simples, e também, é uma excelente ferramenta para explorar um determinado processo químico. Entretanto, pode ser usado também com objetivos preditivos.

O planejamento fatorial é representado por b^k , sendo que k representa o número de variáveis e “ b ” o número de níveis escolhidos. O caso mais simples de planejamento fatorial é aquele em que cada variável k é avaliada apenas em dois níveis (experimento fatorial 2^k) (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2007).

No desenvolvimento de um planejamento experimental, provavelmente a etapa mais importante é a seleção das variáveis que serão avaliadas, assim como os níveis em que essas variáveis serão estudadas.

Neste trabalho, executou-se um planejamento fatorial 2^2 gerado pelo software Statistica[®] 7.0, no qual duas variáveis foram estudadas em dois níveis diferentes (pH: 3,0 e 8,0; e dosagem de catalisador ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$): 0,3 e 1,0 g L^{-1}). Sendo assim, foram realizados 4 distintos, e adicionalmente, realizado 4 repetições no ponto central (PC). Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente. Na Tabela 6 é apresentada a matriz do planejamento, com

todas as combinações experimentais testadas. As variáveis estão codificadas da seguinte forma: sinais “+” para o nível alto, sinais “-” para o nível baixo e 0 para o ponto central.

Tabela 6 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com variáveis codificadas.

Ensaio	pH	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (g L ⁻¹)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0
PC	0	0

As variáveis independentes foram codificadas de acordo com a Equação 36, na qual x_i corresponde ao nível da variável codificada (+1, 0 ou -1), X_i ao nível da variável original, X_{i0} ao valor médio entre os níveis estudados e $A/2$ à metade da amplitude de variação.

$$x_i = \frac{X_i + X_{i0}}{A/2} \quad (36)$$

A codificação de variáveis é necessária para padronizar seus valores, possibilitando assim que todas tenham o mesmo “peso” no tratamento estatístico dos dados. As réplicas no ponto central têm como finalidade verificar a variância da resposta prevista e possibilitar o cálculo do erro puro. A variável dependente ou variável-resposta utilizada para verificar a eficiência do processo foi o percentual de remoção de cor.

4.7 Unidade Reacional

Os experimentos foram realizados em reator de borossilicato cilíndrico, termostatizado e com capacidade de 250 mL. A Figura 19 apresenta a unidade reacional completa. O meio reacional foi irradiado com lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão Philips HPL-N de 250 W, com o bulbo externo removido. O espectro da lâmpada é mostrado na Figura 20, medido por um espectrorradiômetro Stellarnet EPP2000C-50 à mesma distância utilizada nos

experimentos. A lâmpada foi posicionada a 15 cm da superfície da lâmina de líquido. O poluente-modelo utilizado foi o corante triarilmetano Azul Ácido 9 (C.I. 42090).

Figura 19 – Unidade reacional utilizada nos experimentos.

Figura 20 – Distribuição espectral da lâmpada utilizada nos experimentos.

4.8 Procedimento Experimental

Em todos os experimentos, foram usados 50 mL de solução corada com concentração de 25 mg L^{-1} . No reator contendo a solução corada foi adicionada a massa de catalisador referente à concentração de cada ensaio (0,3 ou $1,0 \text{ g L}^{-1}$). Essa dispersão foi sonicada por 20 minutos em banho ultrassônico, marca Odontobrás, com frequência de 20 Hz. Após essa etapa, o reator com a dispersão foi devidamente posicionado na unidade de reação (Figura 19), sendo o pH ajustado, sob agitação, adicionando-se soluções diluídas de H_2SO_4 (Synth) ou NaOH (Quimis), utilizando-se um pHmetro MARCONI 200 PA. Em seguida, a dispersão ficou por 30 minutos sob agitação, com borbulhamento de ar e com a lâmpada desligada para se atingir o equilíbrio de adsorção entre o catalisador e as moléculas de corante. Posteriormente, a lâmpada foi ligada por 60 minutos. Por fim, o catalisador foi separado magneticamente e o efluente tratado foi filtrado a vácuo com membranas de nitrato de celulose com $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro de poro. Durante todos os experimentos, a temperatura foi mantida em $25 \pm 4^\circ\text{C}$.

4.9 Análises de Avaliação do Processo Fotocatalítico

4.9.1 Descoramento

O descoramento do efluente foi acompanhado por espectrometria na região do visível. Os espectros de absorção das amostras foram lidos na faixa de 700 a 400 nm por meio de um espectrofotômetro Cary Win UV Scan Application da Varian da Central de Análises Químicas do Instituto de Química de São Carlos – USP. O software OriginPro 8[®] foi utilizado para a integração numérica dos espectros, e as respectivas áreas foram utilizadas como uma medida indireta da cor.

4.9.2 Biodegradabilidade

A biodegradabilidade expressa a capacidade de uma substância ser decomposta por micro-organismos, sendo a relação DBO/DQO uma das formas de avaliação. Um composto biodegradável deve apresentar $DBO/DQO > 0,4$. Se essa razão for menor, indica a presença de compostos orgânicos resistentes à biodegradação. Para efluentes industriais essa relação pode ser bem variada, mas para efluentes domésticos a relação varia de 0,4 a 0,8 (METCALF & EDDY; TCHOBANOGLOUS, 1991).

As análises de DQO e DBO foram realizadas através do método colorimétrico por re-fluxo fechado e incubação por 5 dias (DBO_5), respectivamente, ambas segundo metodologia padrão (APHA, 2005).

4.9.3 Avaliação da Fitotoxicidade

A fim de se verificar a toxicidade da solução inicial e tratada, realizaram-se testes fitotoxicológicos baseando-se no método de Spearman-Kärber ajustado, utilizando como organismo-teste sementes de alface (*Lactuca sativa*) (HAMILTON; RUSSO; THURSTON, 1977; CASTILLO, 2004).

As sementes foram esterilizadas com uma solução de hipoclorito de sódio 0,1%, durante 15 minutos, depois foram realizadas três lavagens consecutivas com água mineral, com tempo de 15 minutos cada. As soluções iniciais e tratadas foram utilizadas como soluções-teste e água mineral como solução-controle.

O teste foi realizado com 5 diluições das soluções tratadas (10%, 20%, 50%, 70% e 90% em volume). A análise foi realizada em quintuplicata, para cada diluição. Os fundos de placas de Petri foram forrados com papel de filtro e embebidos com 2,0 mL da solução a ser testada. Sobre o papel foram colocadas 10 sementes uniformemente distribuídas, como demonstrado na Figura 21. O mesmo procedimento foi utilizado no controle. As placas de Petri foram encubadas, na ausência de luz, com temperatura controlada na faixa de $20 \pm 1^\circ\text{C}$, por 5 dias.

Figura 21 – Teste de fitotoxicidade utilizando-se sementes de alface (*Lactuca sativa*).

Ao final dos cinco dias, mediu-se o comprimento do hipocótilo (parte do caulículo acima da raiz e abaixo da inserção dos cotilédones) de cada semente germinada com o auxílio de uma régua graduada em cm. O princípio de Chauvenet foi usado para se rejeitar os valores medidos que extrapolam a tendência dominante (*outliers*), conforme metodologia apresentada em Bueno e Degreuve (1980). A partir desse princípio, foram determinados os limites inferior e superior de aceitação para cada teste realizado e mantidos os valores que estavam dentro desta faixa.

O Índice de Germinação (%) é calculado pela Equação 37, na qual: G_A é o número de sementes que germinaram, L_A é o comprimento em cm dos hipocótilos nas amostras, G_C é o número de sementes que germinaram no controle e L_C é o comprimento em cm dos hipocótilos no controle (ORTEGA et al., 1996; ROSSI; BELTRAMI, 1998).

$$IG(\%) = \frac{(G_A \times L_A)}{G_C \times L_C} \times 100 \quad (37)$$

Com os dados de IG(%) do hipocótilos para o efluente bruto e para o efluente tratado, avaliou-se a toxicidade das amostras em termos de CE_{50} por 120h, através do método de Spearman-Kärber ajustado (BAEZ; ROSSINI; GRANADOS, 2004).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e Caracterização Estrutural e Morfológica de Nanopartículas de Hematita

Na metodologia de síntese de nanopartículas de hematita deste trabalho adicionou-se HCl antes do processo de envelhecimento para promover uma reação de hidrólise ácida. A hidrólise ácida é importante porque elimina a possibilidade de formação de fases de oxihidróxidos concorrentes à de hematita, como a goetita (MATIJEVIC; SCHEINER, 1978). Entretanto, nessas condições, tempos de envelhecimento relativamente longos são necessários para que os equilíbrios de hidrólise sejam alcançados, levando-se em conta a solubilização do precipitado de oxihidróxido de ferro, a nucleação e o crescimento da fase hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). Geralmente, longos tempos de envelhecimento conduzem a crescimentos lentos, o que provoca a síntese de partículas maiores do que o desejado (MATIJEVIC, 1986; SUGIMOTO, 1987; MATIJEVIC; SCHEINER, 1978). Portanto, foi utilizado um sistema que consistiu de um frasco Roux adaptado a um sistema de vedação construído de metal, como demonstrado na Figura 22. O sistema permitiu manter a pressão interna e a promover a reação de hidrólise ácida em temperaturas elevadas, levando a aceleração da cinética de reação (VARANDA, 2003).

Figura 22 – Foto do sistema de vedação de metal com frasco Roux utilizados na síntese de hematita.

Assim, foi possível obter-se uma fase hematita bem definida e com uma boa cristalinidade, como pode ser observado na Figura 23. Todos os picos observados no difratograma são coincidentes com as linhas de difração da hematita romboédrica (α -Fe₂O₃, JCPDS N° 33-0664).

Figura 23 – Difratograma das nanopartículas de hematita sintetizada via precipitação.

A micrografia apresentada na Figura 24a demonstra aglomerados formados por partículas arredondadas de hematita com fase bem definida e isenta de impurezas. Além disso, elas apresentaram uma estreita faixa de distribuição de tamanhos centrada em 155 nm (Figura 24b).

O tamanho das partículas está estreitamente relacionado com o valor de pH no qual ocorre a sua síntese. Podem-se obter partículas de hematita com 8,0 μ m quando sintetizadas em valores de pH próximos ao PIE, assim como, podem ser obtidas partículas com 100 nm em condições extramente ácidas ou básicas (CROMIÈRES et al., 2002). A diminuição das cargas superficiais resulta em forças eletrostáticas repulsivas muito fracas, levando à predominância de forças atrativas (van der Waals). Esses efeitos eletrostáticos regulam a estabilidade da suspensão de hematita, sendo também importantes na obtenção de partículas em escala submicrométrica (CARDOSO, 2007).

Figura 24 – (a) Micrografias de aglomerado de partículas de hematita; (b) Distribuição de tamanho das partículas de hematita.

O PIE foi obtido pela análise de mobilidade eletroforética das partículas de hematita, como demonstrado na Figura 25. O valor encontrado (8,98) encontra-se na faixa geralmente relatada na literatura ($7,0 < \text{PIE} < 9,5$) (BAALLOUSHA, 2009).

Figura 25 – Mobilidade eletroforética em função do pH para as partículas de hematita sintetizadas.

Essa ampla faixa de valores de PIE pode ser justificada pela adsorção ou incorporação de ânions durante a síntese. Óxidos de ferro sintetizados na presença desses ânions podem incorporar quantidades variadas deste ânion, o qual contribui para redução do valor do PIE (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996; BAALLOUSHA, 2009).

Hesleitner et al. (1987) também preparam partículas de hematita por hidrólise forçada de solução de cloreto férrico. Através de análise de mobilidade eletroforética, encontraram um PIE para as partículas de 5,5. Entretanto, após várias lavagens, o PIE aumentou para 7,1. Os autores atribuíram esse resultado à liberação de íons cloreto de camadas internas das partículas de hematita.

As partículas sintetizadas apresentaram valor de PIE próximo ao extremo mais elevado da faixa de valores de PIE comumente encontrada na literatura (Figura 25). Isso ocorreu devido a um bom procedimento de lavagem, o qual eliminou completamente a influência de íons cloreto sob as cargas superficiais dessas partículas. Além disso, essas partículas podem ter incorporado H^+ durante a etapa de envelhecimento, pois em todas as sínteses foi observado um aumento de pH do meio reacional (de 0,02 até 0,16) após a etapa de envelhecimento.

Cromières et al. (2002) observaram que durante a armazenagem de partículas de hematita em condições ácidas, em poucos minutos, o PIE aumentou de 5,0 para 8,5. Os autores concluíram que essa mudança no PIE foi devido à incorporação de H^+ nas partículas de hematita. De acordo com os autores, a armazenagem em condições ácidas é suficiente para remoção de cloreto na superfície das partículas, diminuindo a necessidade de várias lavagens.

5.2 Funcionalização das Nanopartículas de Hematita

5.2.1 Recobrimento

A hematita é um semicondutor e pode ser utilizado como catalisador em reações redox (AL-SAYARI et al., 2007; ZHONG et al., 2007). Entretanto, é necessário o revestimento desse núcleo com TiO_2 para melhorar seu desempenho da degradação de poluentes por fotocatalise (LU et al., 2007).

Embora, o TiO_2 seja comprovadamente o fotocatalisador mais adequado para aplicações ambientais (NOGUEIRA; JARDIM, 1998), a metodologia de recobrimento aplicada deve garantir uma alta área superficial específica e uma fase cristalina bem definida, pois essas são algumas das propriedades de um material que estão diretamente ligadas à atividade catalítica (BEYDOUN et al., 2000).

As características e propriedades do recobrimento via heterocoagulação dependem de uma série de fatores que afetam a taxa de hidrólise e de precipitação, podendo-se destacar: a carga superficial, o pH, a concentração de FeCl_3 e a massa de hematita.

Conhecer a carga superficial do núcleo e a especiação dos íons a serem sobre ele hidrolisados é de fundamental importância para a eficiência e uniformidade do recobrimento de partículas via heterocoagulação (MATIJEVIC; SCHEINER, 1978). Para que ocorra o recobrimento das partículas pela espécie de interesse, é necessário que haja uma faixa de pH na qual as partículas e a espécie hidrolisável tenham cargas opostas. Dessa forma o recobrimento ocorrerá por atração eletrostática.

Parâmetros muito importantes a serem considerados são a concentração de FeCl_3 e a massa de hematita porque, para que o recobrimento seja adequado, é necessário encontrar o percentual de Ti que forneça a maior área superficial e a melhor cristalinidade.

Foram realizados experimentos com diferentes percentuais de Titânio, com o propósito de definir qual a melhor condição de recobrimento a ser usada. Para essa avaliação, foram realizadas análises de DRX, BET e MEV-FEG.

A Figura 26 mostra os difratogramas das amostras recobertas via heterocoagulação com diferentes percentuais de Ti. Todas as amostras após recobrimento foram calcinadas a 500°C por 2 h para a desidroxilação e a consolidação da camada de TiO_2 (fase anatásio). A partir desses difratogramas, pode-se observar que em todas as condições testadas foram obtidas boas cristalinidades, sendo mantidas as características cristalográficas do núcleo de hematita. Em todas as condições testadas foram observados picos similares a $2\theta = 25,28, 36,95, 37,80, 38,57, 48,05, 53,89, 55,06, 62,12, 62,69$ e $68,76$. Eles podem ser atribuídos, respectivamente, aos picos de difração dos planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (213), (204) e (116), referentes à fase anatásio do TiO_2 (JCPDS N° 21-1272).

Figura 26 – Difratogramas das amostras de partículas de hematita recobertas com as várias condições testadas: (a) Núcleo de hematita puro; (b) Hematita recoberta com Ti antes da calcinação; (c) 30% de Ti; (d) 50% de Ti; (e) 70% de Ti; (f) 90% de Ti; e (g) TiO_2 sintetizado pela mesma metodologia das, mas sem a presença dos núcleo de hematita.

O difratograma da hematita recoberta e não calcinada (Figura 26), demonstra uma superfície amorfa a qual precisa ser submetida a um tratamento térmico para definir a fase formada. Nessa etapa do recobrimento, as partículas de hematita estão revestidas por oxihidróxidos de titânio. Sendo assim, dependendo do tratamento térmico aplicado, é possível obter um revestimento de rutilo ou de anatásio. O tratamento térmico utilizado neste estudo teve como propósito revestir as partículas com a fase anatásio (JOLIVET, 1994).

Na amostra recoberta com 30% de Ti, a fase TiO_2 está presente, embora pouco definida o que poderia prejudicar a atividade e a proteção do catalisador. O difratograma das amostras recobertas com percentuais de Ti 90% apresentaram uma considerável redução da intensidade dos picos característicos do núcleo, o que poderia causar uma redução na eficiência de magnetização dessas partículas. Nesse difratograma, pode ser observado também que os picos de difração característicos da fase anatásio têm intensidade e largura idêntica aos picos de difração obtidos na amostra recoberta com 100% de Ti, indicando a formação de partículas/revestimento de TiO_2 com as mesmas dimensões. A partir dos difratogramas das amostras recobertas com 50 e 70% de Ti, observa-se que com esses percentuais de Ti foi obtido a maior

cristalinidade das fases Fe_2O_3 e TiO_2 formadas, o que pode resultar em um catalisador com boas magnetização e atividade, respectivamente.

A Figura 27 apresenta as micrografias e as áreas superficiais específicas das partículas recobertas com TiO_2 nas condições testadas. Pode ser observado que todas as amostras têm aspectos muito semelhantes entre si: partículas em escala micrométrica, superfícies rugosas e formas irregulares. Embora tenham sido obtidas partículas de hematita com tamanho médio de 155 nm, as partículas recobertas se apresentaram bem maiores devido à aglomeração entre os núcleos de hematita antes do seu completo recobrimento. Posteriormente, esses aglomerados de núcleos foram recobertos por várias camadas de TiO_2 (SUGIMOTO, 1987).

Para evitar a agregação das partículas seria necessária a utilização de algum agente protetor, como: polímeros lipofílicos, surfactantes ou complexantes; isto evita ou diminui a atração entre elas (HE, 2008; XUAN et al., 2009). No entanto, nenhuma dessas substâncias foi utilizada, pois as partículas obtidas já possuíam as propriedades necessárias para os objetivos dessa Tese.

Com o recobrimento aplicado às partículas de hematita, foi possível obter-se áreas superficiais específicas similares ou superiores à área superficial do fotocatalisador TiO_2 P25 da Evonik ($50,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), como pode ser observado na Figura 27. A maior área superficial específica ($71,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi obtida com 50% de Ti. A redução da área superficial específica das partículas recobertas com maior percentual de Ti talvez tenha ocorrido devido à formação de uma quantidade relativamente elevada de oxi-hidróxidos de titânia (precipitado gelatinoso) durante o processo de recobrimento. Em soluções suficientemente concentradas, as espécies presentes podem interagir fortemente entre si. Devido a menor distância entre as espécies e a tendência de atração entre as partículas em um meio com força iônica elevada, o que pode resultar na formação de agregados de espécies do titânio em solução antes do recobrimento (SUGIMOTO, 1987; STUMM, 1992). Essa elevação da força iônica ocorre quando o pH foi aumentado de valores $< 2,0$ para aproximadamente 13,0, sendo posteriormente reduzido por borbulhamento com CO_2 (WU et al., 2008).

Figura 27 – Micrografias das amostras de nanopartículas recobertas por TiO_2 nas várias condições testadas e suas respectivas áreas superficiais: a) Hematita sem recobrimento; (b) 30% de Ti; (c) 50% de Ti; (d) 70% de Ti; e (e) 90% de Ti.

Os resultados obtidos demonstraram que a heterocoagulação é uma estratégia eficiente na funcionalização de partículas, pois foram obtidas partículas com área superficial específica iguais ou superiores ao TiO_2 P25 da Evonik, sem necessidade de modificações superficiais no núcleo para aumentar sua afinidade ao recobrimento. Também, foi obtido equilíbrio de adsorção em um intervalo curto de tempo (30 minutos) e as partículas recobertas apresentaram morfologia semelhante à de uma framboesa.

Na Figura 28 é demonstrada uma visão geral do processo de funcionalização: como as partículas de TiO_2 e Fe_2O_3 apresentam diferentes PIE (5,39 e 8,98 respectivamente), existe uma faixa de pH em que essas partículas estarão com carga superficiais opostas. Sendo assim, por atração eletrostática os oxi-hidróxidos formados *in situ* se depositaram sob as partículas de hematita formando seu revestimento.

Figura 28 – Representação esquemática da funcionalização dos núcleos de hematita por heterocoagulação.

Como apresentado na Figura 29, o mapeamento por EDS mostra claramente um recobrimento uniforme da hematita pelo anatásio.

Com base nos dados anteriores, observou-se que utilizando 50% de Ti, obtinha-se a melhor cristalinidade e a maior área superficial específica. Sendo assim, todas as etapas seguintes foram realizadas com catalisadores recobertos nessas condições.

Figura 29 – Mapeamento por EDS: a) Micrografia de partículas de hematita recobertas com TiO_2 ; b) Distribuição de Ti na partícula; c) Distribuição de Fe na partícula.

5.2.2 Magnetização

A hematita pode ser magnetizada por tratamento térmico em atmosfera redutora, promovendo-se a transformação de fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para magnetita (Fe_3O_4) sem alterar a camada de TiO_2 sobre o núcleo. No entanto, com as condições de magnetização de hematita encontradas na literatura, não foi possível se obter uma magnetização adequada (LOU; ARCHER, 2008). Foram então feitos alguns testes variando-se a temperatura e o tempo de tratamento com H_2 . Como pode ser observado na Figura 30, o difratograma das partículas de hematita recobertas com TiO_2 (Figura 26) foi usado como referência para se avaliar o desempenho das metodologias testadas. Observou-se que em todas as condições testadas, apenas com tratamento térmico a 400°C em atmosfera redutora (H_2) por 1 hora, foi obtida a completa transformação de hematita em magnetita. Entretanto, observou-se ainda o surgimento dos picos de difração em $2\theta = 44,67$ e $65,02$ que podem ser atribuídos aos planos (110) e (200) do ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$) (JCPDS N° 06-0696). Esta redução a ferro metálico pode indicar a presença de núcleos não protegidos pelo recobrimento.

Como, das condições de magnetização testadas, apenas a de 400°C por 1 hora produziu a completa transformação da fase hematita para magnetita, as análises magnéticas posteriores foram realizadas apenas nessas amostras.

Figura 30 – Difratogramas das amostras de nanopartículas de hematita recobertas com TiO_2 magnetizadas em diferentes condições: a) Nanopartículas de hematita recobertas com titânia ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$); Fluxo de H_2 sob b) 360°C por 3 h; c) 300°C por 9 h; d) 360°C por 5 h; e e) 400°C por 1 h. T, H, M e F – Picos dos difratogramas característicos do TiO_2 , do Fe_2O_3 , do Fe_3O_4 e do $\alpha\text{-Fe}$, respectivamente.

5.2.3 Propriedades Magnéticas

A magnetita é um óxido misto de Fe (Fe^{2+} e Fe^{3+}), no qual os íons Fe ocupam interstícios de uma estrutura de rede cúbica de face centrada formada pelos átomos de oxigênio, os quais podem ser sítios tetraédricos ou octaédricos. Essa estrutura promove propriedades magnéticas muito dependentes da temperatura (ZHU et al., 2010) que foram determinadas usando-se um SQUID. A Figura 31 apresenta as curvas FC e ZFC obtidas para a magnetização em função da temperatura sob um campo externo de 100 Oe. A partir delas, obtiveram-se as temperaturas de Verwey (T_v), a qual pode ser identificada pela interseção dos dois ramos aproximadamente lineares da curva ZFC, e a temperatura de Curie (T_c), que é identificada pela interseção da curva FC e a curva ZFC. A transição de Verwey ocorre a partir de um rápido movimento de elétrons entre os íons Fe^{3+} e Fe^{2+} . A T_v é a temperatura em que uma transição de estrutura pode resultar em mudanças nas propriedades magnéticas dos catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (GOYA et al., 2003).

Figura 31 – A curva a) FC e b) ZFC do $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ sob campo de 100 Oe.

Em temperaturas maiores que a T_c , o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ comporta-se como material paramagnético. Abaixo dessa temperatura, o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ tem comportamento ferrimagnético. Entretanto, na faixa de temperatura analisada não foi possível observar a T_c para este catalisador, demonstrando que em temperatura ambiente esse material tem magnetização espontânea.

A magnetização do catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ em função de um campo magnético externo aplicado foi medida a 300 K, como mostrado na Figura 32. Há histerese na curva $M \times H$, indicando que o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ tem características ferrimagnéticas. A magnetização de saturação (M_s), a coercividade (H_c) e a magnetização remanescente (M_r) são $0,20 \text{ emu g}^{-1}$, $48,57 \text{ Oe}$ e $0,005 \text{ emu g}^{-1}$, respectivamente. Esses valores baixos de magnetização estão de acordo com a massa de magnetita que compõe o catalisador, além disso pode haver uma contribuição do recobrimento de TiO_2 . Materiais não magnéticos, quando usados no recobrimento de partículas magnéticas, além de não contribuírem para a magnetização também podem formar uma camada de passivação (GOYA et al., 2003; ZHU et al., 2010; LEE et al., 2006).

Figura 32 – Curva de histerese de magnetização do catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. No canto superior esquerdo é mostrado a coercividade.

As propriedades magnéticas apresentadas por este fotocatalisador estão adequadas à sua recuperação magnética após utilização na degradação de poluentes, como pode ser observado na Figura 33.

Figura 33 – Separação magnética do fotocatalisador inicialmente suspenso em água, a completa separação ocorreu em aproximadamente 2,0 minutos.

5.3 Caracterização do Catalisador Magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Após a funcionalização das partículas de hematita, elas foram analisadas com o propósito de se avaliarem possíveis mudanças em suas características morfológicas e superficiais, e determinar a capacidade de absorção na região do visível do catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Não foram detectadas modificações significativas na morfologia das partículas, pois as amostras permaneceram com formas irregulares e superfície rugosa, como mostrado na Figura 32. Por outro lado, pode-se observar que houve um aumento na área superficial específica das partículas após a magnetização. Ela aumentou de 71,0 para $202,0 \pm 5,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, apresentando uma área superficial maior que a do catalisador P25 ($50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Isso ocorreu porque o tamanho do núcleo funcionalizado (Fe_3O_4) é muito menor que o tamanho do núcleo de partida (Fe_2O_3), considerando as microscopias apresentadas até aqui. Isso é atribuído ao processo de reconstrução cristalográfica que ocorre durante a conversão de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para Fe_3O_4 . Entretanto, não foi possível demonstrar isso pela metodologia utilizada na determinação de distribuição de tamanho, pois nessa metodologia a amostra fica estática dentro de uma cubeta durante a medida, o que favoreceu a atração magnética entre algumas dessas partículas, formando agregados maiores. O tamanho médio de partículas de catalisador de acordo com essa metodologia foi de 1462 nm, como pode ser observado na Figura 34.

Figura 34 – (a) Micrografias de aglomerado de partículas de hematita, quadro vermelho indica mesoporos; (b) Distribuição de tamanho das partículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

A redução do tamanho do núcleo, devido à transformação de fase cristalina, aliada a morfologia das partículas (tipo framboesa), sugere a formação de mesoporos, como pode ser observado no quadro vermelho da Figura 34. Essa informação é confirmada pela isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio com sua correspondente distribuição de tamanho de poros, apresentados na Figura 35.

Figura 35 – Isotherma de adsorção/dessorção de nitrogênio e sua respectiva distribuição de tamanho de poros (inserto) para o fotocatalisador magnético ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$).

A isoterma obtida é uma típica isoterma do tipo IV, onde se observa que a condensação capilar ocorreu em uma pressão relativa superior a 0,8, indicando a formação de mesoporos, o que justifica a alta área superficial específica (BET) de $202,0 \pm 5,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $0,424 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (SHAW, 1975; LOU; ARCHER, 2008).

A largura da histerese, além da distribuição de tamanho de poros, indica que os poros provavelmente têm entradas estreitas e o interior volumoso (como uma garrafa). O tamanho desses poros está centrado em 7,0 nm. Essa estrutura mesoporosa pode facilitar que moléculas de contaminantes possam se difundir no interior do catalisador durante as reações fotocatalíticas.

Embora seja sabido que uma elevada área superficial específica e uma alta cristalinidade são características importantes quando se pretende usar partículas como catalisadores, existem outros fatores que afetam diretamente a atividade catalítica, podendo-se citar: a interação do catalisador com o substrato e a difusão desse substrato no meio. Em reações catalíticas esses dois fatores estão diretamente ligados ao pH do meio pois, dependendo deste pH, o catalisador terá ou não interação eletrostática (atração/repulsão) com o substrato e vice-versa. Considerando-se que a catálise heterogênea baseia-se em reações superficiais, esse “contato” catalisador/substrato é imprescindível.

Sendo assim, o catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ teve sua mobilidade eletroforética analisada para se avaliar como se comportava em uma ampla faixa de pH. Como pode ser observado na Figura 36, o catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ apresentou um comportamento muito similar ao do catalisador TiO_2 P25 da Evonik. Os valores dos pontos isoelétricos medidos foram praticamente iguais, sendo o $\text{PIE}_{\text{P25}} = 7,18 \pm 0,25$ e o $\text{PIE}_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2} = 7,10 \pm 0,25$. Isto indica que quando o pH do meio estiver abaixo dos pontos isoelétrico dessas partículas, suas superfícies estarão carregadas positivamente e, quando o pH for mais alto, suas superfícies estarão carregadas negativamente.

Figura 36 – Mobilidade eletroforética em função do pH para o catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ e o catalisador TiO_2 P25 da Evonik.

5.3.1 Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Visível (DRS)

A energia do “band gap” do TiO_2 é 3,2 eV. Por causa dessa barreira de energia relativamente alta, esse semicondutor absorve na região do ultravioleta ($\lambda < 385 \text{ nm}$), o que representa apenas uma pequena parte ($\sim 3\%$) da radiação solar (NOGUEIRA; JARDIM, 1998). Portanto, a aplicação deste catalisador em reações fotoquímicas com radiação solar, geralmente, tem baixa eficiência. O deslocamento da absorção para o vermelho em relação ao P25 pode acontecer, pois os óxidos de ferro podem formar uma heterojunção com o TiO_2 (PENG et al., 2010).

Na Figura 37 são apresentados os espectros de reflectância difusa de Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ e TiO_2 . Esses espectros demonstram que todas as amostras analisadas apresentam uma boa absorção na região do visível, enquanto que o TiO_2 apresentou uma absorção desprezível na região do visível.

As amostras de Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ apresentaram um perfil de absorção na região do visível semelhantes entre si e muito diferentes das outras amostras. Provavelmente, esse perfil diferenciado resultou da cor preta apresentada por essas amostras, enquanto as outras amostras apresentaram coloração avermelhada ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$; Fe_2O_3) e branca (TiO_2). Sendo assim, não foi obtido apenas um catalisador com uma mudança de absorção no sentido do vermelho, e sim, um catalisador com absorção em todo espectro do visível.

Foram calculados os “band gap” direto e indireto do fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ para avaliar qual a energia necessária para que ocorra uma transição eletrônica neste catalisador, e também, para verificar que tipo de transição eletrônica tem maior probabilidade de acontecer. Essa avaliação foi realizada por meio de um gráfico da função $F(R_\infty)$ versus a energia da luz incidente, baseado na função de Kubelka-Munk (PERKAMPUS, 1992).

A partir da Figura 38 podem ser observados os valores “band gap” em 3,65 eV para transição direta e 2,66 eV para transição indireta, que correspondem aos comprimentos de onda de 340 e 466 nm, respectivamente. Considerando-se os valores de “band gap” obtidos, as transições eletrônicas no fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ocorrem de forma indireta, pois para que ocorra transição de elétrons da banda de valência para banda de condução de forma direta é necessário uma maior quantidade de energia.

Figura 37 – Espectros de reflectância difusa (DRS) no UV-Vis: hematita (Fe_2O_3); hematita revestida com TiO_2 ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$); magnetita (Fe_3O_4); magnetita revestida com TiO_2 ; e titânia (TiO_2).

O “band gap” do fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (2,66 eV) é mais baixo que o do TiO_2 fase anatásio (3,20 eV) que recobre a Fe_3O_4 , podendo ser atribuído à interação Ti-Fe^{2+} e Fe^{3+} (SONG; KO; PARK, 2009). Essa ampliação da absorção na região do visível observada no catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, possivelmente, ocorre em função do íons de Fe (Fe^{2+} e Fe^{3+}) agirem como dopantes substituintes do Ti, levando à uma mudança do metal de coordenação do TiO_2 e do ambiente de coordenação (MIYOSHI; MORI; YONEYAMA, 1991).

Figura 38 – Espectroscopia de reflectância difusa do catalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$: (a) Transição direta e (b) Transição indireta.

5.4 Teste de Atividade Fotocatalítica

O catalisador foi aplicado na fotodegradação do corante Azul Ácido 9 (C.I. 42090). Para estudar os efeitos de alguns parâmetros no processo e avaliar a atividade fotocatalítica deste catalisador, foi realizado um planejamento fatorial 2^2 . As condições utilizadas neste planejamento foram escolhidas de acordo com resultados obtidos em testes preliminares.

5.4.1 Planejamento Fatorial

Dois fatores foram estudados na fotocatalise do corante AB9: concentração de catalisador (x_1) e pH (x_2). Os experimentos foram realizados de forma aleatória, de modo a minimizar os erros sistemáticos. Os valores codificados e os valores reais para cada fator podem ser observados na Tabela 7, na qual os valores +1 e -1 são referentes aos níveis máximo e mínimo, respectivamente. O ponto 0 (zero) corresponde ao ponto central do planejamento. Os valores foram codificados para que durante avaliação estatística dos dados por meio do programa Statistica[®] 7.0, as variáveis tivessem a mesma relevância (peso). A variável-resposta foi a remoção de cor. A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento fatorial com os valores reais e codificados, além dos resultados obtidos.

Tabela 7 – Matriz do planejamento fatorial 2^2 com os resultados obtidos.

Ensaio	Variáveis independentes		Remoção de Cor (%)
	x_1 ($C_{Fe_3O_4/TiO_2}$, g L ⁻¹)	x_2 (pH)	
1	-1 (0,3)	-1 (3,0)	25,5
2	+1 (1,0)	-1 (3,0)	42,8
3	-1 (0,3)	+1 (8,0)	16,0
4	+1 (1,0)	+1 (8,0)	20,9
5	0 (0,65)	0 (5,5)	13,7
6	0 (0,65)	0 (5,5)	13,2
7	0 (0,65)	0 (5,5)	14,2
8	0 (0,65)	0 (5,5)	15,0

De acordo com a Figura 39, pode-se observar que os maiores valores de remoção de cor foram obtidos com o nível alto de concentração de catalisador e o nível baixo de pH. Essa tendência de elevada remoção de cor com o aumento da dosagem de catalisador, ocorre principalmente, devido ao aumento do número de sítios ativos. Observa-se que o efeito do pH é negativo, ou seja, quanto menor for o pH, maior será o percentual de remoção de cor, dentro da faixa estudada. Isso ocorre devido ao fotocatalisador ter um $\text{PIE} = 7,10 \pm 0,25$. Sendo assim, as interações com espécies aniônicas são favorecidas na fotocatalise quando o $\text{pH} < \text{PIE}$. Como o corante AB9 possui grupos sulfato em sua estrutura, que são negativamente carregados, em meio ácido sua adsorção sobre o fotocatalisador é favorecida, resultando no aumento da eficiência de fotodegradação (KHATAEE; VATANPOUR; GHADIM, 2009). Além disso, a degradação fotocatalítica do corante em meio ácido pode ser favorecida também pelo mecanismo de formação de radicais $\bullet\text{OH}$, demonstrado nas Equações 5-11 (DANESHVAR; SALARI; KHATAEE, 2003).

Os efeitos da concentração de catalisador, do pH e da interação entre ambos são significativos estatisticamente a 95% de confiança (Figura 40), considerando-se que todos os efeitos padronizados superaram o valor de 5% (linha vermelha). Entre as variáveis estudadas, o pH mostrou-se a mais significativa para o processo.

Figura 39 – Gráfico quadrado do percentual de recomoção de cor (intervalos de 95% de confiança: $\pm 0,60\%$).

Figura 40 – Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.

Embora o efeito do pH indique que possivelmente seriam encontradas melhores condições reacionais em valores de pH ainda mais baixos, isso não seria factível em uma aplicação real deste processo, pois o efluente necessitaria ser neutralizado antes do descarte, o que resultaria em uma etapa a mais, consequentemente aumentando seu custo.

Entretanto, o estudo da concentração ótima de fotocatalisador fez-se necessário. Sendo assim, foram realizados experimentos com pH 3,0, por 1,0 hora e variando-se a concentração (0,30; 1,0; 1,5; 2,0; e 2,5 g L⁻¹), como pode ser observado na Figura 41.

Figura 41 – Estudo da concentração de fotocatalisador magnético Fe₃O₄/TiO₂.

Como demonstrado na Figura 41, observa-se que com a utilização de 1,0 g L⁻¹ de catalisador se obteve a melhor condição reacional entre as testadas com remoção de aproximadamente 43% da cor. A aplicação de concentrações de catalisador maiores que 1,0 g L⁻¹ resultaram na redução de remoção de cor em torno de 20% o que demonstra uma redução de eficiência de 50%, quando comparadas com a remoção obtida com concentração de catalisador de 1,0 g L⁻¹. Provavelmente, essa baixa remoção de cor com concentrações mais altas se deve ao meio reacional ter ficado muito turvo, dessa forma, bloqueando a penetração de luz, reduzindo a eficiência do processo fotocatalítico. Com a concentração de catalisador de 0,3 g L⁻¹ foram obtidos

aproximadamente 25% de remoção de cor. Esse baixo percentual de remoção de cor provavelmente é devido à pouca disponibilidade de sítios ativos para fotodegradação do poluente.

5.4.2 Cinética de Descoramento

A partir da melhor condição obtida ($\text{pH} = 3,0$; $C_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2} = 1,0 \text{ g L}^{-1}$) acompanhou-se a cinética de degradação de corante (realizada em triplicata) em intervalos de 15,0 minutos somando um tempo total de reação de 120 minutos. A degradação do corante AB9 foi acompanhada pela absorção de luz a 629 nm. A Figura 42 apresenta as médias da degradação do corante ao longo de 120 minutos. A constante cinética de degradação (k) inicial estimada (1ª ordem) foi de $k = 8,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ com $R^2 = 0,971$. No intervalo de tempo de 45 a 75 min não se observou uma degradação significativa do corante. Depois, a reação voltou a apresentar uma cinética de 1ª ordem, com $k = 1,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $R^2 = 0,997$.

Possivelmente, entre 45 e 75 min, houve a formação de intermediário(s) de difícil degradação. Após a destruição deles, a reação voltou a apresentar praticamente a mesma taxa de degradação. Ao final de 120 min foram obtidos aproximadamente 60% degradação do corante AB9 (Figura 42).

Figura 42 – Cinética de degradação do corante AB9.

A Figura 43 demonstra o desempenho no descoramento do corante AB9 por fotólise, pelo fotocatalisador magnético e pelo catalisador TiO_2 P25 da Evonik. Pode-se observar que o desempenho desse último é superior ao do fotocatalisador magnético, obtendo-se acima de 90% de remoção de cor em apenas 30 minutos. Essa maior eficiência teve uma contribuição considerável do processo de adsorção (60 minutos com lâmpada desligada e sob agitação), pois ao iniciar-se a fotocatalise com o TiO_2 P25, aproximadamente 35% do corante estavam adsorvidos no catalisador, enquanto que no mesmo período, apenas 5% do corante estavam adsorvidos no fotocatalisador magnético. Isto pode indicar que, embora os PIE destes dois catalisadores sejam bem semelhantes, o TiO_2 P25 tenha uma melhor interação com o corante AB9.

Por fotólise, foram obtidos apenas 14% de remoção de cor ao longo de 120 min de tratamento (Figura 43).

Figura 43 – Descoramento por meio de: fotólise; fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$; e TiO_2 P25 da Evonik.

A Figura 44 apresenta os espectro de absorção no UV-Vis da amostra bruta, após adsorção e tratada com o fotocatalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Figura 44 – Espectros do corante AB9 sem tratamento, após adsorção no fotocatalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ e após a fotocatalise.

5.4.3 Estudo dos Ciclos de Reciclagem do Fotocatalisador Magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Para avaliar a estabilidade do fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ na fotocatalise do corante AB9 foi realizado um teste de eficiência de reciclagem deste fotocatalisador. As condições escolhidas para este teste foram: tempo de reação de 45 minutos e pH 3,0. Foram realizados 10 ciclos reacionais recuperando o catalisador por campo magnético para posterior reutilização em uma nova quantidade de solução corada.

Como pode ser observado na Figura 45, após 10 ciclos de reutilização, o fotocatalisador não apresentou redução na sua atividade catalítica para degradação do corante AB9. A degradação de corante manteve-se em 30% em todos os ciclos testados.

Figura 45 – Estudo da estabilidade catalítica do fotocatalisador magnético.

5.4.4 Análise de biodegradabilidade da solução corada.

Foi realizada a análise de biodegradabilidade da solução corada antes e depois do tratamento fotocatalítico. Para isso foram necessárias análises de DQO e DBO₅ das amostras antes e depois do tratamento, como pode ser observado na Tabela 8.

Tabela 8 – Análise de DQO e DBO da solução corada antes e depois da degradação fotocatalítica.

Efluente	Tratamento (mg O ₂ L ⁻¹)		Biodegradabilidade (DBO ₅ /DQO)
	DQO	DBO ₅	
Bruto	68,0	8,0	0,12
Tratado	28,0	2,0	0,071

Os valores de biodegradabilidade foram obtidos por meio da razão DBO₅/DQO, os valores desta razão para a solução corada sem tratamento e após o tratamento foram 0,12 e 0,071, respectivamente. Portanto, a aplicação de fotocatalisador magnético Fe₃O₄/TiO₂ na degradação do corante AB9 apresentou uma diminuição na biodegradabilidade da solução.

Isso indica que a matéria orgânica residual está bastante oxidada, sendo resistente à uma posterior degradação biológica.

5.4.5 Fitotoxicidade

O índice de germinação das sementes foi determinado para o efluente tratado e para a solução corada. A solução corada não apresentou toxicidade para o organismo-teste, entretanto a amostra tratada apresentou $CE_{50}(\%)$ de $62,71^{+13,92}_{-11,39}$. Isso indica a formação de produtos de degradação tóxicos.

6 CONCLUSÕES

O fotocatalisador obtido pode ser facilmente separado do meio reacional por um ímã e apresentou uma atividade catalítica estável, considerando que foram reutilizados por 10 vezes sem apresentar redução de sua atividade.

Sem a utilização de solventes orgânicos, foi possível se obter partículas de hematita com uma distribuição de tamanho centrada em 155 nm.

Através da metodologia de funcionalização aplicada, foi obtido um catalisador magnético com cristalinidade definida, alta área superficial ($202 \text{ m}^2/\text{g}$) quando comparado com catalisadores comerciais e apresentou estrutura mesoporosa. O catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ apresenta comportamento ferrimagnético em temperatura ambiente e com absorção em todo o espectro na região do visível.

O planejamento exploratório demonstrou que a dosagem de catalisador e o pH estatisticamente significativo na fotocatalise do corante AB9 usando o fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

O fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ apresentou atividade fotocatalítica e melhor eficiência na degradação do corante AB9 sob condições ácidas e com concentração de catalisador de $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

O fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ apresentou atividade catalítica com desempenho inferior ao catalisador TiO_2 P25 da Evonik para degradação do corante AB9.

O tratamento aplicado neste estudo aumentou a biodegradabilidade da solução corada tratada, o que indica que a metodologia aplicada pode ser utilizada como um pré-tratamento para tratamento biológico. Entretanto, o efluente final apresentou maior toxicidade que a solução corada sem tratamento.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar a síntese das partículas e avaliar a influência do tamanho na atividade fotocatalítica e na magnetização do fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

Projetar um reator com possibilidade de recuperar as partículas magneticamente, dessa forma permitindo que sejam realizadas reações em fluxo contínuo ou em reciclo.

Avaliar a estabilidade magnética do fotocatalisador, e assim observar resistência do núcleo magnético à oxidação no meio reacional.

Como os catalisadores magnéticos apresentaram uma maior absorção na região do visível, seria interessante maiores estudos sobre a atividade catalítica deste catalisador sob luz visível, assim como estudar detalhadamente a influência do núcleo nas características eletrônicas do fotocatalisador magnético $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

REFERÊNCIAS

AHMED, S.; RASUL, M. G.; MARTENS, W. N.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 215, n. 1-4, p. 3-29, 2011.

AL-SAYARI, S.; CARLEY, A. F.; TAYLOR, S. H.; HUTCHING, G. J. Au/ZnO and Au/Fe₂O₃ catalysts for CO oxidation at ambient temperature: Comments on the effect of synthesis conditions on the preparation of high activity catalysts prepared by coprecipitation. **Topic Catalysis**, v. 44, n. 1-2, p. 123-128, 2007.

ALSOLAIMAN, M. M.; HOWARD, L. FD&C blue dye no. 1 and blue nail discoloration: Case report. **Nutrition**, v. 19, n. 4, p. 395-396, 2003.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. 21ed. Washington, 2005. 1 v.

ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GONZALEZ, E. R. The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells — A literature review and tests on a Pt-Co catalyst. **Journal of Power Sources**, v. 160, n. 2, p. 957-968, 2006.

AKPAN, U.G.; HAMEED, B. H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2-3, p. 520-529, 2009.

APOSTOLOVA, I.; WESSELINOWA, J. M. Composition dependence of the coercivity in magnetic nanoparticles suitable for magnetic hyperthermia. **Physica Status Solidi (B)**, v. 246, n. 8, p. 1925-1930, 2009.

ARORA, H.; WU, A.; BOYLE, J.; PAUNESKU, T.; WOLOSCHAK, G. Conjugation to Fe₃O₄@TiO₂ nanoparticles increases uptake and nuclear localization of doxorubicin in a drug-resistant ovarian carcinoma model. **Official Journal of the American Society for Radiation Oncology**, v. 75, n. 3, p. S564-S565, 2009.

AUXILIO, A. R.; ANDREWS, P. C.; JUNK, P. C.; SPICCIA, L. The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg–Al layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, v. 81, n. 2, p. 103-112, 2009.

BAALLOUSHA, M. Aggregation and disaggregation of iron oxide nanoparticles: Influence of particle concentration, pH and natural organic matter. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 6, p. 2093-2101, 2009.

BAI, B.; QUICI, N.; LI, Z.; PUMA, G. L. Novel one step fabrication of raspberry-like TiO₂@yeast hybrid microspheres via electrostatic-interaction-driven self-assembled heterocoagulation for environmental applications. **Chemical Engineering Journal**, v.170, n. 2-3, p. 451-456, 2011.

BAHNEMANN, D. Photocatalytic water treatment: solar energy applications. **Solar Energy**, v. 77, n. 5, p. 445-59, 2004.

BAHNEMANN, W.; MUNEER, M.; HAQUE, M. M. Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3-4, p. 133-148, 2007.

BALDRIAN, P.; MERHAUTOVÁ, V.; GABRIEL, J.; NERUD, F.; STOPKA, P.; HRUBÝ, M.; BENEŠ, M. J. Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 66, n. 3-4, p. 258-264, 2006.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, 1951.

BEYDOUN, D.; AMAL, R.; LOW, G. K.-C.; McEVOY, S. Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite. Activity and Photodissolution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 18, p. 4387-4396, 2000.

BEYDOUN, D.; AMAL, R. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide–titanium dioxide photocatalyst. **Materials Science and Engineering: B**, v. 94, n. 1, p. 71-81, 2002.

BAEZ, M. C. D.; ROSSINI, G. D. B.; GRANADOS, Y. P. M. Métodos estadísticos para el análisis de resultados de toxicidad. In: MORALES, G. C. (Ed.). **Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas: estandarización, intercalibración, resultados y aplicaciones**. México: IMTA, 2004. v. 1, p. 99-112.

BUENO, W. A.; DEGRÈVE, L. **Manual de Laboratório de Físico-Química**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1980. 287p.

BURDA, C.; CHEN X.; NARAYANAN, R.; EL-SAYED, M. A. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, 2005.

CAMILO, Ruth Luqueze. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferri-rita de Cobalto Recoberta por 3-Aminopropil Trietoxissilano para Uso como Material Híbrido em Nanotecnologia**. 2006, 209 f. Tese (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

CAO, S-W.; ZHU, Y-J.; MA, M-Y.; LI, L.; ZHANG, L. Hierarchically nanostructured magnetic hollow spheres of Fe₃O₄ and γ-Fe₂O₃: Preparation and potential application in drug delivery. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 6, p. 1851-1856, 2008.

CAPARROS, C. ; BENELMEKKI, M. ; MARTINS, P. M.; XURIGUERA, E.; SILVA, C. J. R.; MARTINEZ, L. M.; LANCEROS-MENDEZ, S. Hydrothermal assisted synthesis of iron oxide-based magnetic silica spheres and their performance in magnetophoretic water purification. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 2-3, p. 510-517, 2012.

CARDOSO, Atílio de Oliveira. **Heterocoagulação entre Crisotila e Látex de Poliestireno**. 2007, 92 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

CASBEER, E.; SHARMA, V. K.; LI, X.-Z. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review. **Separation and Purification Technology**, v. 87, p. 1-14, 2012.

CHAN, S. H. S.; WU, T. Y.; JUAN, J. C.; THE, C. Y. Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, n. 9, p. 1130-1158, 2011.

CHEN, C. W. **Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials**. New York: Dover Publications, 1986. 571 p.

CHEN, H.; KAMINSKI, M. D.; CAVINESS, P. L.; LIU, X.; DHAR, P.; TORNO, M.; ROSENGART, A. J. Magnetic separation of micro-spheres from viscous biological fluids. **Physics in Medicine and Biology**, v. 52, n. 4, p. 1185-1196, 2007a.

CHEN, J.-H.; DAI, C.-A.; CHEN, H.-J.; CHIEN, P.-C.; CHIU, W.-Y. Synthesis of nano-sized TiO₂/poly(AA-co-MMA) composites by heterocoagulation and blending with PET. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, n.1, p. 81-92, 2007b.

CHEN, J. S.; CHEN, C.; LIU, J.; XU, R.; QIAO, S. Z.; LOU, X. W. Ellipsoidal hollow nanostructures assembled from anatase TiO₂ nanosheets as a magnetically separable photocatalyst. **Chemical Communications**, v. 47, n. 9, p. 2631-2633, 2011.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

CHEN, W. J.; CHEN, Y. C. Fe₃O₄/TiO₂ core/shell magnetic nanoparticle-based photokilling of pathogenic bacteria. **Nanomedicine**, v. 5, n. 10, p. 1585-1593, 2010.

CHEN, W. J.; TSAI, P. J.; CHEN, Y. C. Functional Fe₃O₄/TiO₂ core/shell magnetic nanoparticles as photokilling agents for pathogenic bacteria. **Small**, v. 4, n. 4, p. 485-491, 2008.

CHOI, K. H.; OH, S. L.; JUNG, J. H.; JUNG, J. S. Efficiently recyclable magnetic core-shell photocatalyst for photocatalytic oxidation of chlorophenol in water. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, 2012.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997-3027, 2010.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxide: structure, properties, reaction, occurrence and uses**. Weinheim: VCH, 1996. 573 p.

CROMIÈRES, L.; MOULIN, V.; FOUREST, B.; GIFFAUT, E. Physical-chemical characterization of the colloidal hematite/water interface: Experimentation and modelling. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 202, n. 1, p. 101-115, 2002.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials**. London: Addison Wesley, 1972. 666 p.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, n. 1, p. 111–116, 2003.

DIMITROULA, H.; DASKALAKI, V. M.; FRONTISTIS, Z.; KONDARIDES, D. I.; PANAGIOTOPOULOU, P.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: Synthesis, characterization and testing of various. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 117, p. 283-291, 2012.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. The influence of ammonium quantity on the synthesis of iron oxide nanoparticles in microemulsion. **Quimica Nova**, v. 33, n. 6, p. 1242-1246, 2010.

FLYNN JUNIOR, C. M. Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. **Chemical Reviews**, v. 84, n. 1, p. 31-41, 1984.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 7, p. 37–38, 1972.

FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, v. 63, n. 12, p. 2891-2959, 2008.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2008.

GE, S.; SHI, X. Y.; SUN, K.; LI, C. P.; UHER, C.; BAKER, J. R.; HOLL, M. M. B.; ORR, B. G. Facile hydrothermal synthesis of iron oxide nanoparticles with tunable magnetic properties. **Journal of Physical Chemistry C: Photochemistry Reviews**, v. 113, n. 31, p. 13593-13599, 2009.

GERMÁN-HEINS, J.; FLURY, M. Sorption of Brilliant Blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. **Geoderma**, v. 97, n. 1-2, p. 87-101, 2000.

GESSNER, T.; MAYER, U. **Triarylmethane and diarylmethane dyes**. In: ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. New York: Wiley-VCH, 2001. p. 425-471.

GERARDI, P.; MATIJEVIC, E. Interactions of precipitated hematite with preformed colloidal titania dispersions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 109, n. 1, p. 57-68, 1986.

GIRI, S.; TREWYN, B. G.; STELLMAKER, M. P.; LIN, V. S. Y. Stimuli-responsive controlled-release delivery system based on mesoporous silica nanorods capped with magnetic nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 32, p. 5038-5044, 2005.

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

GRÄTZEL, M. **Heterogeneous Photochemical Electron Transfer**. Boca Raton: CRC Press, 1988. 159 p.

GROTEN, J. P.; BUTLER, W.; FERON, V. J.; KOZIANOWSKI, G.; RENWICK, A. C.; WALKER, R. An analysis of the possibility for health implications of joint actions and interactions between food additives. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 31, n. 1, p. 77-91, 2000.

GUPTA, A. K.; GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. **Biomaterials**, v. 26, n. 18, p. 3995-4021, 2005.

HAMILTON, M. A.; RUSSO, R. C.; THURSTON, R. V. Trimmed Spearman-Kärber method for estimating lethal concentrations in toxicity bioassays. **Environmental Science & Technology**, v. 11, n. 7, p. 714-719, 1977.

HASANPOUR, A.; NIYAIFAR, M.; H. MOHAMMADPOUR, H.; AMIGHIAN, J. A novel non-thermal process of TiO₂-shell coating on Fe₃O₄-core nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 73, n. 9, p. 1066-1070, 2012.

HANSEN, W.H.; FITZHUGH, O. G.; NELSON, A. A.; DAVIS, K. J. Chronic toxicity of two food colors, Brilliant Blue FCF and Indigotine. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 8, n. 1, p. 29-36, 1966.

HE, Q.; ZHANG, Z.; XIONG, J.; XIONG, Y.; XIAO, H. A novel biomaterial — Fe₃O₄:TiO₂ core-shell nano particle with magnetic performance and high visible light photocatalytic activity. **Optical Materials**, v. 31, n. 2, p. 380-384, 2008.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33-72, 1990.

HERRMANN, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999.

HERRMANN, J.M. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. **Topics in Catalysis**, v. 34, n. 1-4, p. 49-65, 2005.

HESLEITNER, P.; BABIC, D.; KALLAY, N.; MATIJEVIC, E. Adsorption at solid/solution interfaces. 3. Surface charge and potential of colloidal hematite. **Langmuir**, v. 3, n. 5, p. 815-820, 1987.

HESS, E. V. Environmental chemicals and autoimmune disease: Cause and effect. **Toxicology**, v. 181, p. 65-70, 2002.

HOFFMANN, A. J.; CARRAWAY, E. R.; HOFFMANN, M. R. Photocatalytic production of H_2O_2 and organic peroxides on quantum-sized semiconductor colloids. **Environmental Science & Technology**, v. 28, n. 5, p. 776-785, 1994.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69-96, 1995.

HU, J.; CHEN, G.; LO, I. M. C. Removal and recovery of Cr(VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. **Water Research**, v. 39, n. 18, p. 4528-4536, 2005.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. **Waste Management**, v. 13, n. 5-7, p. 361-377, 1993.

HUNG, C-W.; HOLOMAN, T. R. P.; KOFINAS, P.; BENTLEY, W. E. Towards oriented assembly of proteins onto magnetic nanoparticles. **Biochemical Engineering Journal**, v. 38, n. 2, p. 164-170, 2008.

HUNTER, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science**. New York: Oxford University Press, 1993. 205 p.

IIDA, H.; TAKAYANAGI, K.; NAKANISHI, T.; OSAKA, T. Synthesis of Fe_3O_4 nanoparticles with various sizes and magnetic properties by controlled hydrolysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 1, p. 274-280, 2007.

ISLAM, M. S.; KUSUMOTO, Y.; AL-MAMUN, M. A.; HORIE, Y. Photocatalytic and AC magnetic-field induced enhanced cytotoxicity of Fe_3O_4 - TiO_2 core-shell nanocomposites against HeLa cells. **Catalysis Communications**, v. 16, n. 1, p. 39-44, 2011.

INAGAKI, M.; NAKAZAWA, Y.; HIRANO, M.; KOBAYASHI, Y.; TOYODA, M. Preparation of stable anatase-type TiO_2 and its photocatalytic performance. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, n. 7, p. 809-811, 2001.

INSTITUTO CIÊNCIA HOJE. **Histerese magnética: perdas e ganhos**. Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <<http://www.cienciahoje.uol.com.br/colunas/do-laboratorio-para-a-fabrica/histerese-magnetica-perdas-e-ganhos>>. Acesso em: 22 nov. 2012.

JAIN, R.; SIKARWAR, S. Photodestruction and COD removal of toxic dye erioglaucine by TiO_2 -UV process: influence of operational parameters. **International Journal of Physical Sciences**, v. 3, n. 12, p. 299-305, 2008.

JIANG, J; KUCERNAK, A. Nanostructured platinum as an electrocatalyst for the electrooxidation of formic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 520, n. 1-2, p. 64-70, 2002.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. Boca Raton: Chappman & Hall/CRC, 1998. 440 p.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

JOSHI, H. M.; LIN, Y. P.; ASLAM, M.; PRASAD, P. V.; SCHULTZ-SIKMA, E. A.; EDELMAN, R.; MEADE, T.; DRAVID, V. P. Effects of shape and size of cobalt ferrite nanostructures on their MRI contrast and thermal activation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 41, p. 17761-17767, 2009.

KANDORI, K.; KAWASHIMA, Y.; ISHIKAWA, T. Effects of citrate ions on the formation of monodispersed cubic hematite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1, p. 284-288, 1992.

KHALEEL, A.; AL-NAYLI, A. Supported and mixed oxide catalysts based on iron and titanium for the oxidative decomposition of chlorobenzene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 80, n. 1-2, p. 176-184, 2008.

KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 328, n. 1-2, p. 8-26, 2010.

KHATAEE, A. R.; ALEBOYEH, H.; ALEBOYEH, A. Crystallite phase-controlled preparation, characterisation and photocatalytic properties of titanium dioxide nanoparticles. **Journal of Experimental Nanoscience**, v. 4, n. 2, p. 121-137, 2009.

KHATAEE, A. R.; VATANPOUR, V.; GHADIM, A. R. A. Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2-3, p. 1225-1233, 2009.

KHEDR, M. H.; ABDEL HALIM, K. S.; SOLIMAN, N. K. Synthesis and photocatalytic activity of nano-sized iron oxides. **Materials Letters**, v. 63, n. 6-7, p. 598-601, 2009.

KIM, J.; LEE, J. E.; LEE, S. H.; YU, J. H.; LEE, J. H.; PARK, T. G.; HYEON, T. Designed fabrication of a multifunctional polymer nanomedical platform for simultaneous cancer-targeted imaging and magnetically guided drug delivery. **Advanced Materials**, v. 20, n. 3, p. 478-483, 2008.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanism investigations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

KOSMULSKI, M.; MATIJEVIC, E. Zeta potential of anatase (TiO₂) in mixed solvents. **Colloids and Surfaces A**, v. 64, n. 1, p. 57-65, 1992.

KOSMULSKI, M. The significance of the difference in the point of zero charge between rutile and anatase. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 99, n. 3, p. 255-264, 2002.

KURINOBU, S.; TSURUSAKI, K.; NATUI, Y.; KIMATA, M.; HASEGAWA, M. Decomposition of pollutants in wastewater using magnetic photocatalyst particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 310, n. 2, p. 1025-1027, 2007.

LEE, H.; LEE, E.; KIM, D. K.; JANG, N. K.; JEONG, Y. Y.; JON, S. Antibiofouling polymer-coated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential magnetic resonance contrast agents for in vivo cancer imaging. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 22, p. 7383-7389, 2006.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

LI, G. L.; WANG, G. H. Synthesis of nanometer-sized TiO₂ particles by a microemulsion method. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 5, p. 663-668, 1999.

LI, Y.; XU, X.; QI, D.; DENG, C.; YANG, P.; ZHANG, X. Novel Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres for selective enrichment of phosphopeptides in phosphoproteome analysis. **Journal of Proteome Research**, v. 7, n. 6, pp 2526-2538, 2008a.

LI, Y.; WU, J.; QI, D.; XU, X.; DENG, C.; YANG, P.; ZHANG, X. Novel approach for the synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core-shell microspheres and their application to the highly specific capture of phosphopeptides for MALDI-TOF MS analysis. **Chemical Communications**, n. 5, p. 564-566, 2008b.

LI, S.; GUO, Z.; LIU, Y.; YANG, Z.; HUI, H. K. Integration of microfiltration and anion-exchange nanoparticles-based magnetic separation with MALDI mass spectrometry for bacterial analysis. **Talanta**, v. 80, n. 1, p. 313-320, 2009.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES JUNIOR, J. T. Photocatalysis on TiO₂ surfaces: Principles, mechanisms, and selected results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735-758, 1995.

LIU, Q.; WANG, L.; XIAO, A.; GAO, J.; DING, W.; YU, H.; HUO, J.; ERICSON, M. Templated preparation of porous magnetic microspheres and their application in removal of cationic dyes from wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 586-592, 2010.

LIU, J.; CHE, R.; CHEN, H.; ZHANG, F.; XIA, F.; WU, Q.; WANG, M. Microwave absorption enhancement of multifunctional composite microspheres with spinel Fe₃O₄ cores and anatase TiO₂ shells. **Small**, v. 8, n. 8, p. 1214-1221, 2012.

LOU, X. W.; ARCHER, L. A. A general route to nonspherical anatase TiO₂ hollow colloids and magnetic multifunctional particles. **Advanced Materials**, v. 20, n. 10, p. 1853-1858, 2008.

LU, A.-H.; SLABAS, E. L.; SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222-1244, 2007.

LUCAS, M.; PERES J. A. Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. **Dyes and Pigments**, v. 71, n. 3, p. 236-244, 2006.

LUO, Y.-D.; CHEN, J.-H.; HUANG, C.-I.; CHIU, W.-Y. Molecular dynamics study of TiO_2 /poly(acrylic acid-co- methyl methacrylate) and Fe_3O_4 /polystyrene composite latex particles prepared by heterocoagulation. **Journal of Applied of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 4, p. 2275-2284, 2010.

LUO, Y. L.; FAN, L. H.; GAO, G. L.; CHEN, Y. S.; SHAO, X. H. Fe_3O_4 /PANI/P(MAA-co-NVP) multilayer composite microspheres with electric and magnetic features: Assembly and characterization. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 11, p. 6439-6452, 2009.

MA, W. F.; ZHANG, Y.; LI, L. L.; YOU, L. J.; ZHANG, P.; ZHANG, Y. T.; LI, J. M.; YU, M.; GUO, J.; LU, H. J.; WANG, C. C. Tailor-made magnetic Fe_3O_4 @ mTiO_2 microspheres with a tunable mesoporous anatase shell for highly selective and effective enrichment of phosphopeptides. **ACS Nano**, v. 6, n. 4, p. 3179-3188, 2012.

MAHMOUDI, M.; SIMCHI, A.; IMANI, M.; MILANI, A.; STROEVE, P. Optimal design and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles coated with polyvinyl alcohol for targeted delivery and imaging. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 46, p. 14470-14481, 2008.

MALHEIRO, A. R.; VARANDA, L. C.; PEREZ, J.; VILLULLAS, H. M. The aerosol OT + *n*-butanol + *n*-heptane + water system: Phase behavior, structure characterization, and application to $\text{Pt}_{70}\text{Fe}_{30}$ nanoparticle synthesis. **Langmuir**, v. 23, n. 22, p. 11015-11020, 2007.

MATIJEVIC, E.; SCHEINER, P. Ferric hydrous oxide sols III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 63, n. 3, p. 509-524, 1978.

MATIJEVIC, E. Monodispersed colloids: Art and science? **Langmuir**, v. 2, n. 1, p. 12-20, 1986.

METCALF & EDDY; TCHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse**. New York: McGraw-Hill, 1991. 1334 p.

MEYER, W. R.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. Formation of colloidal particles of hydrous iron oxide by forced hydrolysis Source. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1-3, p. 41-47, 2000.

MIYOSHI, H.; MORI, H.; YONEYAMA, H. Light-induced decomposition of saturated carboxylic-acids on iron-oxide incorporated clay suspended in aqueous-solutions. **Langmuir**, v. 7, n. 3, p. 503-507, 1991.

MILLS, A.; DAVIES, R. H.; WORSLEY, D. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417-425, 1993.

MORRIS, S. **Photocatalysis for water purification**. 1992. 122 f. Tese (Doutorado) – University of Wales, 1992.

MOSKOWITZ, B. M. **Hitchhiker's Guide to Magnetism**. 2006. Disponível em: <http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_a/hg2m_a.html> Acesso em: 10 nov. 2012.

MUGGLI, D. S.; FALCONER, J. L. Catalyst design to chance selectivity of photocatalytic oxidation, **Journal of Catalysis**, v. 175, n. 2, p. 213-219, 1998.

NAKASHIMA, T.; OHKOB, Y.; KUBOTAC, Y.; FUJISHIMA, A. Photocatalytic decomposition of estrogens in aquatic environment by reciprocating immersion of TiO₂-modified polytetrafluoroethylene mesh sheets. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, n. 1-2, p. 115-120, 2003.

NASSAR, N. N. Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1-3, p. 538-546, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Photodegradation of methylene blue using solar light and semiconductor (TiO₂). **Journal of Chemical Education**, v. 70, n. 10, p. 861-862, 1993.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Quimica Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NYIRO-KOSA, I.; RECNIK, A.; POSFAI, M. Novel methods for the synthesis of magnetite nanoparticles with special morphologies and textured assemblages. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 14, n. 10, p. 1150, 2012.

OHKO, Y.; IUCHI, K. I.; NIWA, C.; TATSUMA, T.; NAKASHIMA T.; IGUCHI, T.; KUBOTA, Y. 17 α -estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity. **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 19, p. 4175-4181, 2002.

OHTANI, B. Photocatalysis A to Z-What we know and we do not know in a scientific sense. **Journal of Photochemistry Photobiology C: Photochemical Reviews**, v. 11, n. 4, p. 157-178, 2010.

OKOLI, C.; SANCHEZ-DOMINGUEZ, M.; BOUTONNET, M.; JARAS, S.; CIVERA, C.; SOLANS, C.; KUTTUVA, G. R. Comparison and functionalization study of microemulsion-prepared magnetic iron oxide nanoparticles. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8479-8485, 2012.

OLINARI, R. M.; PIRILLO, F.; FALCO, M.; LODDO, V.; PALSIMANO, L. Photocatalytic degradation of dyes by using a membrane reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 9, p. 1103-1104, 2004.

OLLIS, D. F.; AL-EKABI, H. **Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air**. 1^a ed. Amsterdam: Elsevier Science Ltd, 1993. 820 p.

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Destruction of water contaminants. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 9, p. 1523-1529, 1991.

ORTEGA, M. C.; MORENO, M. T.; ORDOVÁS, J.; AGUADO, M. T. Behaviour of different horticultural species in phytotoxicity bioassays of bark substrates. **Scientia Horticulturae Turae**, v. 66, n. 1-2, p. 125-132, 1996.

OZAKI, M.; KRATOHVIL, S.; MATIJEVIC, E. Formation of monodispersed spindle-type hematite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 102, n. 1, p. 146-151, 1984.

PARSONS, S. A.; WILLIAMS, M. Introduction. In: PARSONS, S. (Ed.). **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment**. London: IWA Publishing, 2004. v. 1, p. 1-6.

PAUSOVA, S.; KRYSA, J.; JIRKOVSKY, J.; FORANO, C.; PREVOT, V.; MAILHOT, G. Photocatalytic properties of aqueous systems containing TiO₂ nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 161, n. 1, p. 140-146, 2011.

PENG, L.; XIE, T.; LU, Y.; FAN, H.; WANG, D. Synthesis, photoelectric properties and photocatalytic activity of the Fe₂O₃/TiO₂ heterogeneous photocatalysts. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 28, p. 8033-8041, 2010.

PERKAMPUS, H. **UV-VIS Spectroscopy and Its Applications**. New York: Springer-Verlag, 1992. 244 p.

PONTÍFICA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL (PUCRS). **Prova Química**. Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://enadepucrs.uni5.net/enadepucrs/wp-content/uploads/Screen-shot-2011-04-14-at-2.56.29-PM-300x155.png>> Acesso em: 27 nov. 2012.

PRIETO-RODRIGUEZ, L.; MIRALLES-CUEVAS, S.; OLLER, I.; AGUERA, A.; PUMA, G. L.; MALATO, S. Treatment of emerging contaminants in wastewater treatment plants (WWTP) effluents by solar photocatalysis using low TiO₂ concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211, n. SI, p. 131-137, 2012.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1-3, p. 10-18, 2009.

ROBERTSON, P. K. J.; LAWTON, L. A. CORNISH, B. J. P. A.; JASPARS, M. Processes influencing the destruction of microcystin-LR by TiO₂ photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 116, n. 3, p. 215-219, 1998.

ROSSI, D.; BELTRAMI, M. Sediment ecological risk assessment: In situ and laboratory toxicity testing of Lake Orta sediments. **Chemosphere**, v. 37, n. 14-15, p. 2885-2894, 1998.

SAHOO, C.; GUPTA, A. K.; PILLAI, I. M. S. Heterogeneous photocatalysis of real textile wastewater: Evaluation of reaction kinetics and characterization. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 47, n. 13, p. 2109-2119, 2012.

SALAVATI-NIASARI, M.; MAHMOUDI, T.; AMIRI, O. Easy synthesis of magnetite nanocrystals via coprecipitation method. **Journal of Cluster Science**, v. 23, n. 2, p. 597-602, 2012.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; RODRÍGUEZ-SÁNCHEZ, M. T. Removal of erioglaucine (Acid Blue 9) with a new coagulant agent from *Acacia mearnsii* tannin extract. **Coloration Technology**, v. 128, n. 1, p. 15-20, 2012.

SATO, T.; IJIMA, T.; SEKI, M.; INAGAKI, N. Magnetic properties of ultrafine ferrite particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 65, n. 2-3, p. 252-256, 1987.

SAUER, T. P.; CASARIL, L.; OBERZINER, A. L. B.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 — Elimination and degradation kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1-3, p. 274-279, 2006.

SCHMID, A.; FUJII, S.; ARMES, S. P.; LEITE, C. A. P.; GALEMBECK, F.; MINAMI, H.; SAITO, N.; OKUBO, M. Polystyrene-silica colloidal nanocomposite particles prepared by alcoholic dispersion polymerization. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 10, p. 2435-2445, 2007.

SHAH, D. O. **Micelles, Microemulsions, and Monolayers: Science and Technology**. New York: M. Dekker, 1998. 610 p.

SHAHMORADI, B.; MALEKI, A.; BYRAPPA, K. Photocatalytic degradation of Amaranth and Brilliant Blue FCF dyes using in situ modified tungsten doped TiO₂ hybrid nanoparticles. **Catalysis Science & Technology**, v. 1, n. 1, p. 1216-1233, 2011.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, n. 1-2, p. 1-8, 2010.

SHIEH, D. B.; SU, C. H.; CHANG, F. Y.; WU, Y. N.; SU, W. C.; HWU, J. R.; CHEN, J. H.; YEH, C. S. Aqueous nickel-nitrilotriacetate modified Fe₃O₄-NH₃⁺ nanoparticles for protein purification and cell targeting. **Nanotechnology**, v. 17, n. 16, p. 4174-4182, 2006.

SINNECKER, J. P. Materiais magnéticos doces e materiais ferromagnéticos amorfos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, n. 3, p. 396-405, 2000.

SONG, H. M.; KO, J. M.; PARK, J. H. Hybrid photoreactive magnet obtained from Fe₃O₄/TiO₂ composite nanoparticles. **Chemistry Letters**, v. 38, n. 6, p. 612-613, 2009.

STUMM, W. **Chemistry of the Solid-Water Interface-Processes at the Mineral-Water and Particle Water Interface in Natural Systems**. New York: Willey & Sons Inc., 1992. 51 p.

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

SUGIMOTO, T.; SAKATA, K.; MURAMATSU, A. Formation mechanism of monodisperse pseudocubic α -Fe₂O₃ particles from condensed ferric hydroxide gel. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 159, n. 2, p. 372-382, 1993.

SUN, J.; GAO, L. pH effect on titania-phase transformation of precipitates from titanium tetrachloride solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 9, p. 2382-2384, 2002.

TACHIKAWA, T.; FUJITSUKA, M.; MAJIMA, T. Mechanism insight into the TiO₂ photocatalytic reactions: Design of new photocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 4, p. 5259-5275, 2007.

TAI, Y.; WANG, L.; YAN, G.; GAO, J.; YU, H.; ZHANG, L. Recent research progress on the preparation and application of magnetic nanospheres. **Polymer International**, n. 60, n. 7, p. 976-994, 2011.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. **Water Research**, v. 34, n. 1, p. 327-333, 2000.

TANG, W. Z.; HUANG, C. P. Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous-solutions. **Water Research**, v. 29, n. 2, p. 745-756, 1995.

TARTAJ, P.; MORALES, M. P.; GONZALEZ-CARENO, T.; VEITEMILLAS-VERDAGUER, S.; SERNA, C. J. Advances in magnetic nanoparticles for biotechnology applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 290, n. SI, p. 28-34, 2005.

TEIXEIRA, C. P. B.; JARDIM, W. F. **Caderno Temático**: Processos oxidativos avançados. v. 3, 2004. Disponível em: <<http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>> Acesso em 10 de março 2012.

TODA, T.; IGARASHI, H.; UCHIDA, H.; WATANABE, M. Enhancement of the electroreduction of oxygen on Pt alloys with Fe, Ni, and Co. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 146, n. 10, p. 3750-3756, 1999.

TUNESI, S. ANDERSON, M. Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic-acid and related-compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 8, p. 3399-3405, 1991.

TUUTIJARVI, T.; LU, J.; SILLANPÄÄ, M.; CHEN, G. As(V) adsorption on maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 1415-1420, 2009.

UZUN, L.; KARA, A.; OSMAN, B.; YILMAZ, E.; BEŞIRLI, N.; DENIZLI, A. Removal of heavy-metal ions by magnetic beads containing triazole chelating groups. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 4, p. 2246-2253, 2009.

VARANDA, L. C.; JAFELICCI JUNIOR, M.; GOYA, G. F. Magnetic properties of spindle-type iron fine particles obtained from hematite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 226, n. SI, p. 1933-1935, 2001.

VARANDA, L. C.; JAFELICCI JUNIOR, M.; TARTAJ, GRADY, K. O.; GONZALEZ-CARREÑO, T.; MORALES, M. P.; MUÑOZ, T.; SERNA, C. J. Structural and magnetic transformation of monodispersed iron oxide particles in a reducing atmosphere. **Journal of Applied Physics**, v. 92, n. 4, p. 2079-2085, 2002.

VARANDA, Laudemir Carlos. **Nanopartículas Acirculares Metálicas de Fe, FeCo, FeTr e FeCoTr (Tr=La-Tb) para Tecnologia Avançada de Gravação Magnética**. 2003. 140 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

VARANDA, L. C.; JAFELICCI JUNIOR, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: Reduction of the fcc-to-L1₀ ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 34, p. 11062-11066, 2006.

VARANDA, L. C.; JAFELICCI JUNIOR, M.; IMAIZUMI, M. Temperature dependence and magnetocrystalline anisotropy studies of self-assembled L1₀-Fe₅₅Pt₄₅ ferromagnetic nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 12, p. 1-5, 2007.

VERHOEVEN, J. W. Glossary of terms used in photochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 12, p. 2223-2286, 1996.

VILLULLAS, H. M.; SANTIAGO, E. I.; VARANDA, L. C. Performance of PtCo/C electrocatalysts prepared by a modified polyol process as cathode for PEMFC. In: 209th MEETING OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, Electrochemical Society, 2006.

WANG, C.; HOU, Y.; KIM, J.; SUN, S. A general strategy for synthesizing FePt nanowires and nanorods. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 33, p. 6333-6335, 2007.

WANG, D.; DUAN, X.; ZHANG, J.; YAO, A.; ZHOU, L.; HUANG, W. Fabrication of superparamagnetic hydroxyapatite with highly ordered three-dimensional pores. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 15, p. 4020-4025, 2009.

WANG, H.; FEI, X.; WANG, L.; LI, Y.; XU, S.; SUN, M.; SUN, L.; ZHANG, C.; LI, Y.; YANG, O.; WEI, Y. Magnetically separable iron oxide nanostructures-TiO₂ nanofibers hierarchical heterostructures: Controlled fabrication and photocatalytic activity. **New Journal of Chemistry**, v. 35, n. 9, p. 1795-1802, 2011.

WATSON, S.; BEYDOUN, D.; AMAL, R. Synthesis of a novel magnetic photocatalyst by direct deposition of nanosized TiO₂ crystals onto a magnetic core. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 148, n. 1-3, p. 303-313, 2002.

WEI, L.; SHIFU, C.; WEI, Z.; SUJUAN, Z. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 154-160, 2009.

WILHELM, P.; STEPHAN, D. Photodegradation of Rodhamine B in aqueous solution via SiO₂@TiO₂ nano-spheres. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 185, n. 1, p. 19-25, 2007.

WINKLER, J. **Titanium Dioxide**. Hannover: Vincentz, 2003. 128 p.

WU, Z.; WU, J.; XIANG, H.; CHUN, M-S.; LEE, K. Organosilane-functionalized Fe₃O₄ composite particles as effective magnetic assisted adsorbents. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 279, n. 1-3, p. 167-174, 2006.

WU, Q.; WANG, Z.; KONG, X.; GU, X.; XUE, G. A facile strategy for controlling the self-assembly of nanocomposite particles based on colloidal steric stabilization theory. **Langmuir**, v. 24, n. 15, p. 7778-7784, 2008.

XU, P.; ZENG, G. M.; HUANG, D. L.; FENG, C. L.; HU, S.; ZHAO, M. H.; LAI, C.; WEI, Z.; HUANG, C.; XIE, G. X.; LIU, Z. F. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. **Science of the Total Environment**, v. 424, p. 1-10, 2012.

XUAN, S.; JIANG, W.; GONG, X.; HU, Y.; CHEN, Z. Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hollow spheres: Fabrication and photocatalytic activity. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 2, p. 553-558, 2009.

ZHANG, F.; WANG, C.-C. Preparation of P(NIPAM-co-AA) microcontainers surface-anchored with magnetic nanoparticles. **Langmuir**, v. 25, n. 14, p. 8255-8262, 2009.

ZHANG, S. X. ; ZHAO, X. L.; NIU, H. Y.; SHI, Y. L.; CAI, Y. Q.; JIANG, G. B. Superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1-3, p. 560-566, 2009.

ZHAO, Z.; BIAN, Z.; CHEN, L.; HE, X.; WANG, Y. Synthesis and surface modifications of iron oxide magnetic nanoparticles and applications on separation and analysis. **Progress in Chemistry**, v. 18, n. 10, p. 1288-1297, 2006.

ZHONG, Z.; HO, J; TEO, J; SHEN, S; GEDANKEN, A. Synthesis of porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods and deposition of very small gold particles in the pores for catalytic oxidation of CO. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 19, p. 4776-4782, 2007.

ZHU, C. L.; ZHANG, M. L.; QIAO, Y. J.; XIAO, G.; ZHANG, F.; CHE, Y.; J. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ core/shell nanotubes: Synthesis and magnetic and electromagnetic wave absorption characteristics. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 39, p. 16229-16235, 2010.