



Universidade Federal de Mato Grosso

Instituto de Ciências Exatas e da Terra

Departamento de Química

Curso: Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas

THAINARA AGNIS DOURADO

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS E SUA APLICAÇÃO COMO SUPORTE DE
CATALISADORES UTILIZADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES:
UMA REVISÃO DA LITERATURA

Cuiabá, MT

Outubro, 2021

THAINARA AGNIS DOURADO

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS E SUA APLICAÇÃO COMO SUPORTE DE
CATALISADORES UTILIZADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES:
UMA REVISÃO DA LITERATURA

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de
Mato Grosso, como parte das exigências
do curso para obtenção do título de
Bacharel em Química com Atribuições
Tecnológicas.

Orientador: Prof.º Dr.º Marcos José Jacinto

Cuiabá-MT

Outubro, 2021

THAINARA AGNIS DOURADO

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS E SUA APLICAÇÃO COMO SUPORTE DE
CATALISADORES UTILIZADOS NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES:
UMA REVISÃO DA LITERATURA

Aprovado em: __/__/__

Thainara Agnis Dourado
(Discente)

Prof.º Dr.º Marcos José Jacinto
(Orientador)

Banca examinadora:

Prof.º Dr.º Marcos Alberto de Carvalho
(Membro)

Prof.º Dra.º Suélem Aparecida de França Lemes
(Membro)

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a minha família, por todo o suporte e apoio. Um agradecimento especial aos meus pais e meu irmão Yago.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marcos José, pela sua paciência e por sempre me motivar e aconselhar.

Um agradecimento especial a minha namorada Maria, por sempre me ajudar e me apoiar, pelo companheirismo, pelas conversas e pelas músicas que me apresentou, por todos os lanches, cervejas e contas divididas e por compartilhar a responsabilidade de criar gatos tão fofos.

A minha irmã Sinara, que sempre esteve do meu lado, por quem tenho admiração e confiança, que é meu exemplo de pessoa e profissional, você é incrível, vai conquistar muitas coisas e eu sempre vou estar lá te dando todo o meu apoio.

Aos meus amigos e colegas do curso pelo companheirismo e amizade, que esses laços formados durem muitos anos. Em especial aos meus amigos maravilhosos Geovane, Bruna, Natália, Ana Carolina, Lorena, João e Matheus.

E agradeço as pessoas do “PN” e do “LNMCA” que me auxiliaram em vários momentos e me ensinaram muito sobre o meio científico.

RESUMO

Estima-se que ocorra uma perda de 10-15% da produção anual de corantes para o meio ambiente por meio de efluentes, um número muito alto observando-se a produção mundial de 800.000 toneladas por ano. Uma das responsabilidades ambientais da indústria têxtil brasileira é o tratamento de efluentes utilizados no processo de produção, o esgoto da indústria têxtil vem sendo considerado como o mais poluente em relação a composição e volume entre os setores industriais, sendo os corantes uma grande parte dos componentes desses efluentes. O processo fotocatalítico tem ganhado destaque para o tratamento de efluentes industriais e domésticos, principalmente com o uso da nanotecnologia para o aumento significativo da área superficial, isso devido a fatores como a menor utilização de reagentes químicos para o processo de degradação, a menor geração de resíduos pela possibilidade de mineralização total do resíduo tratado e a possibilidade de utilização de luz solar para fornecer energia para a reação. Tendo em vista os impactos ambientais causados pela presença de corantes em efluentes industriais e a capacidade de nanocatalisadores para degradação de compostos orgânicos este trabalho tem por objetivo realizar uma busca na literatura sobre os principais catalisadores nanoestruturados suportados magnéticos utilizados como fotocatalisadores na degradação de corantes. As principais nanopartículas magnéticas utilizadas na catálise são a magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e as ferritas (MFe_2O_4), onde M pode ser Fe, Mn, Zn ou Co, existindo diversos métodos para a produção dessas nanopartículas magnéticas, como os métodos de moagem em moinho de bolas, método sonoquímico, sol-gel, de microemulsão, nucleação por decomposição térmica, co-precipitação e a síntese utilizando produtos naturais. Devido os benefícios da utilização do processo de fotocatalise, a incorporação da nanotecnologia e a utilização de suportes magnéticos, o procedimento de fotocatalise é otimizado permitindo ainda a reutilização dos catalisadores em múltiplos ciclos.

Palavras-chaves: Fotocatálise, nanocatalisadores, suporte magnético, corante têxtil.

ABSTRACT

It is estimated that there is a loss of 10-15% of the annual production of dyes to the environment through effluents, a very high number considering the world production of 800,000 tons per year. One of the environmental responsibilities of the Brazilian textile industry is the treatment of effluents used in the production process, sewage from the textile industry has been considered as the most pollutant in relation to composition and volume among industrial sectors, with dyes being a large part of the components of these effluents. The photocatalytic process has gained prominence for the treatment of industrial and domestic effluents, mainly with the use of nanotechnology to significantly increase the surface area, due to factors such as less use of chemical reagents for the degradation process, less generation of residues by the possibility of total mineralization of the treated residue and the possibility of using sunlight to supply energy for the reaction. In view of the environmental impacts caused by the presence of dyes in industrial effluents and the ability of nanocatalysts to degrade organic compounds, this work aims to conduct a literature search on the main magnetic supported nanostructured catalysts used as photocatalysts in the degradation of dyes. The main magnetic nanoparticles used in catalysis are magnetite (Fe_3O_4), maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and ferrites (MFe_2O_4), where M can be Fe, Mn, Zn or Co. There are several methods for the production of these magnetic nanoparticles, such as ball mill grinding methods, sonochemical method, sol-gel, microemulsion, thermal decomposition nucleation, co-precipitation and synthesis using natural products. Due to the benefits of using the photocatalysis process, the incorporation of nanotechnology and the use of magnetic supports, the photocatalysis procedure is optimized, also allowing the reuse of catalysts in multiple cycles.

Keywords: Photocatalysis, nanocatalysts, magnetic support, textile dye.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xi
1. INTRODUÇÃO	12
2. REVISÃO DA LITERATURA	14
2.1 Corantes	14
2.2 Catálise e nanocatálise	17
2.3 Fotocatálise heterogênea e filmes semicondutores	18
2.4 Nanopartículas magnéticas como suportes	19
2.5 Adição de nanopartículas metálicas à superfície de semicondutores	20
3. OBJETIVOS	22
3.1 Objetivo geral.....	22
3.2 Objetivos específicos	22
4. METODOLOGIA	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
5.1 Nanopartículas magnéticas	24
5.2 Métodos de preparo nanopartículas magnéticas	24
5.2.1 Moagem em moinho de bolas	24
5.2.2 Método sonoquímico	24
5.2.3 Método sol-gel	25
5.2.4 Microemulsão	25
5.2.5 Método de nucleação por decomposição térmica	26
5.2.6 Método de co-precipitação.....	27
5.2.7 Uso de produtos naturais na síntese de materiais.....	27
5.3 Nanocatalisadores magnéticos para fotocatálise.....	28

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	31
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural da mauveína.....	14
Figura 2 - Fórmula estrutural do corante azoico ponceau 4R.....	15
Figura 3 - Fórmula estrutural do vermelho de eritrosina.	15
Figura 4 - Fórmula estrutural do corante Rodamina B.....	16
Figura 5 - Esquema representativo do funcionamento de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.....	18
Figura 6 - Esquema do mecanismo de funcionamento das nanopartículas magnéticas para remoção de contaminantes.....	19
Figura 7 - Modelo de micela normal (a) e micela reversa (b).	26
Figura 8 - Esquema da biorredução de sais metálicos através de biomoléculas ou organismos vivos.	28
Figura 9 - Demonstração da degradação do corante Rodamina B no sistema apresentado por Jacinto et al (2019).	28
Figura 10 - 1º ciclo de fotodegradação do corante Rodamina B.....	30
Figura 11 - 2º ciclo de fotodegradação do corante Rodamina B.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Corantes têxteis utilizados em testes de fotodegradação.....	16
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

a.c.	Antes de Cristo
POAs	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
R6G	Rodamina 6G

1. INTRODUÇÃO

O início da idade Moderna foi o marco histórico para o desenvolvimento da sociedade que conhecemos atualmente, deu fruto ao advento do sistema capitalista e, conseqüentemente, inflamou ainda mais a exploração de recursos naturais, que se fez necessária para suprir a demanda populacional. Porém, essa exploração muitas vezes é realizada de forma irresponsável, buscando-se mais a obtenção de lucro do que o bem-estar social.

Tendo em vista a crescente exigência de consumidores frente a questões sociais e ambientais e o ambiente competitivo atualmente, empresas industriais estão se interessando cada vez mais por um modelo administrativo voltado para o conceito de responsabilidade social corporativa, que se preocupa com o aprofundamento do relacionamento com as partes interessadas, a preservação do meio ambiente e prestar serviços à comunidade (ASBAHR, 2007). Estima-se que ocorra uma perda de 10-15% da produção anual de corantes para o meio ambiente por meio de efluentes, um número muito alto observando-se a produção mundial de 800.000 toneladas por ano (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013). Esses corantes são utilizados em diversas áreas como para tingimento de tecidos, impressões, em cosméticos, a indústria alimentícia, em papéis, tintas, canetas esferográficas, fármacos etc. (CAIADO, 2018).

O Brasil possui ligação com a área de corantes desde a colonização portuguesa, sendo seu nome originado do Pau-Brasil, árvore de onde se extraía um corante de coloração vermelha para coloração de algodão e lã, e esse foi o primeiro produto de exportação brasileiro (SOUZA, 1939). Durante grande parte do século XIX, também foi a principal fonte do corante natural índigo que é extraído da *Indigofera tinctoria*. Sendo que a produção industrial de corantes sintéticos no país foi iniciada logo após a Primeira Guerra Mundial (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Uma das responsabilidades ambientais da indústria têxtil brasileira é o tratamento de efluentes utilizados no processo de produção, o esgoto da indústria têxtil vem sendo considerado como o mais poluente em relação a composição e volume entre os setores industriais, sendo os corantes uma grande parte dos componentes desses efluentes. (PEIXOTO, MARINHO e RODRIGUES, 2013). O descarte inadequado desses efluentes têxteis sem tratamento ocasiona o esgotamento do oxigênio dissolvido, desequilibrando o ecossistema atingido. A presença de corantes na água impede a penetração da luz solar nas camadas mais profundas, o que altera a atividade fotossintética do meio e resulta na

deterioração da qualidade da água, diminuindo a solubilidade de oxigênio, levando efeitos tóxicos sobre a fauna e flora aquática (DE ALMEIDA; DILARRI e CORSO, 2019).

Para o tratamento destes resíduos os principais métodos aplicados envolvem principalmente processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros (GUARATINI e ZANONI, 2000). O processo fotocatalítico tem ganhado destaque para o tratamento de efluentes industriais e domésticos. Nesse processo é utilizado um fotocatalizador que possui a capacidade de converter luz em outro tipo de energia que é utilizada para produção de radicais livres responsáveis por oxidar e mineralizar compostos orgânicos (LIMA et al., 2014).

Em conjunto a fotocatalise se tem alinhado a nanotecnologia, esta propicia um aumento considerável da superfície de contato do fotocatalizador e os materiais apresentam diferentes propriedades químicas, mecânicas, magnéticas, eletrônicas e óticas únicas, dependentes da nanoescala, que podem ser utilizadas de modo que otimize o processo de fotocatalise (RAI, 2013).

Tendo em vista os impactos ambientais causados pela presença de corantes em efluentes industriais e a capacidade de nanocatalisadores para degradação de compostos orgânicos este trabalho tem por objetivo realizar uma busca na literatura sobre os principais catalisadores nanoestruturados suportados magnéticos utilizados como fotocatalisadores na degradação de corantes.

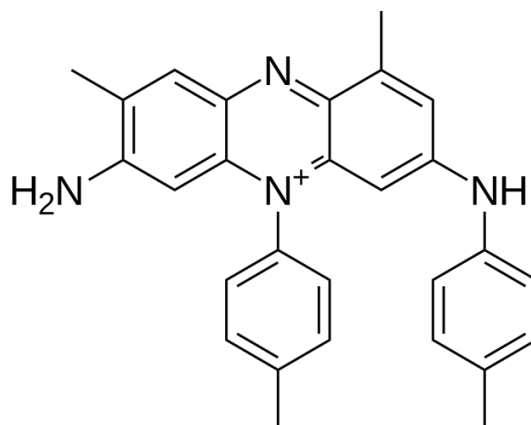
2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Corantes

Os corantes são moléculas naturais ou sintéticas utilizadas para inúmeras funcionalidades, como tingimento de tecidos, impressões, na indústria de cosméticos, alimentícia, papéis, tintas, em canetas esferográficas, fármacos etc. (CAIADO, 2018).

A utilização de corantes pela humanidade é antiga, existindo relatos da coloração de tecidos com corantes naturais, extraídos principalmente de plantas, no Egito, a cerca de 3200 anos a.c. e na Índia, há 2000 a.c. (OLIVEIRA, 2005). Já os corantes artificiais só começaram a ser utilizados a partir de 1856, quando William Henry Perkin, um químico inglês sintetizou a mauveína (Figura 1), considerado o primeiro corante sintético. Com isso deu-se início a produção em grande escala de corantes sintéticos como, por exemplo, a síntese de índigo por uma rota química que utilizava anilina como precursor (SOUZA, 2013).

Figura 1 - Fórmula estrutural da mauveína.



Fonte: <https://images.app.goo.gl/7ys4CP4xVJQNCq4UA>.

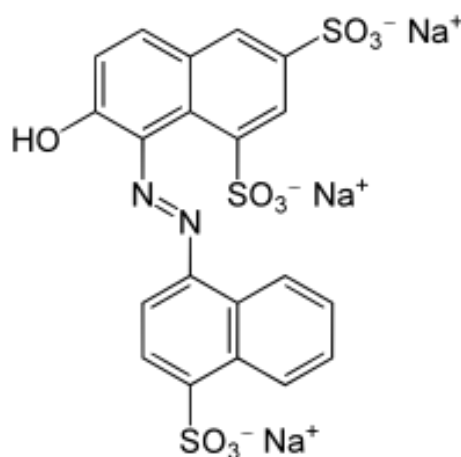
Moléculas colorantes são divididas entre corantes e pigmentos, onde os corantes são substâncias solúveis e os pigmentos são insolúveis e se apresentam normalmente como suspensões. Esses compostos possuem grupamentos chamados de cromóforos que absorvem e transmitem determinadas faixas de comprimento de onda do espectro de luz visível (CAIADO, 2018).

Os colorantes solúveis podem ser classificados de acordo com a sua estrutura química, existindo no mercado cerca de 20 classes diferentes de corantes, os principais grupos são antraquinona; azoico, compostos que apresentam um anel naftaleno ligado a um segundo anel benzeno por uma ligação azo ($N=N$), como visto na Figura 2; nitroso;

nitro; xanteno, o vermelho de eritrosina (Figura 3), insolúvel em pH abaixo de 5, é o único representante dessa classe permitido no Brasil; sulfúrico; indigóide, o sistema cromóforo desta classe de corantes possui uma estrutura tetrapólo; catiônicos; trifenilmetanos, apresentam estrutura básica de três radicais arila, em geral grupos fenólicos, ligados a um átomo de carbono central e possuem, ainda, grupos sulfônicos que lhes conferem alta solubilidade em água; entre outros (SOUZA, 2013) (SÁ, 2013).

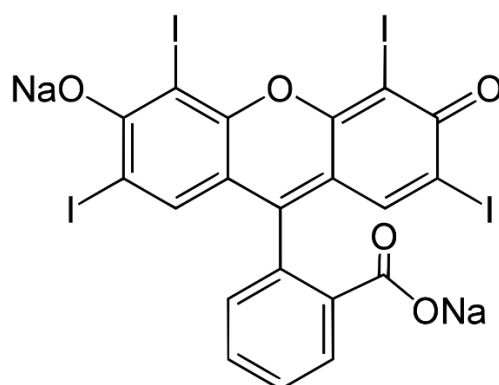
Em relação a fixação do corante na fibra têxtil esses compostos são classificados, principalmente, em corantes reativos, diretos, azoicos, ácidos, corante à cuba, de enxofre, dispersivos, pré-metalizados e branqueadores, entre outros (GUARATINI e ZANONI, 2000).

Figura 2 - Fórmula estrutural do corante azoico ponceau 4R.



Fonte: <https://images.app.goo.gl/DKpBq4CNmUGYhADA9>.

Figura 3 - Fórmula estrutural do vermelho de eritrosina.

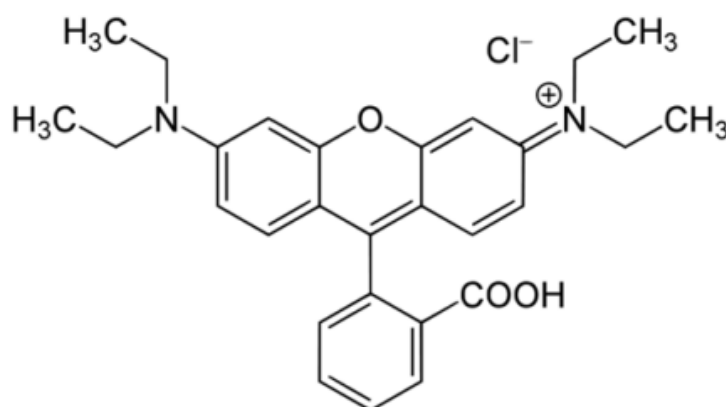


Fonte: <https://images.app.goo.gl/Emxx63UwSM2ABfK1A>.

A Rodamina B (Figura 4) é um corante xanteno pertencente à família das fluoronas, seu peso molecular é de 479,02 g mol⁻¹, sendo solúvel em água, metanol e

etanol e frequentemente aplicada como corante têxtil, para papeis, sabões, couro, drogas (FERREIRA, 2020), para tingir ágatas, no setor têxtil, na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser, entre outras aplicações (SANTOS, 2015). Seu uso como corante alimentar foi suspenso devido as evidências de que a substância pode ser prejudicial aos seres humanos e animais, podendo ocasionar irritação na pele, olhos e atingir também o sistema respiratório. Já tendo sido relatado seu potencial carcinogênico, genotóxico e neurotóxico crônico em animais (JAIN et al., 2007).

Figura 4 - Fórmula estrutural do corante Rodamina B.



Fonte: SANTOS, 2015.

Tabela 1 - Corantes têxteis utilizados em testes de fotodegradação.

Corantes	Aplicação em testes de fotodegradação
Preto remazol B	CATANHO, MALPASS, MOTHEO, 2006.
Alaranjado remazol 3R	CATANHO, MALPASS, MOTHEO, 2006.
Amarelo ouro remazol RNL	CATANHO, MALPASS, MOTHEO, 2006.
<i>Reactive yellow 17</i>	BERGAMINI, 2007.
<i>Acid yellow 3</i>	BERGAMINI, 2007.
<i>Acid red 51</i>	BERGAMINI, 2007.
<i>Reactive blue 250</i>	MENDES 2013.
<i>Reactive blue 222</i>	MENDES, 2013.

Fonte: Autora.

2.2 Catálise e nanocatálise

A partir do final do século XIX e início do século XX a catálise começou a se consolidar como ciência, devido a termodinâmica química se tornar bem fundamentada e passar a possuir uma abordagem mais racional (VAN SANTEN, 2012). Atualmente a catálise é um dos pilares da vida moderna, sendo responsável por muitos processos químicos e bioquímicos essenciais ao estilo de vida do século XXI. Estima-se que 20 a 30% da produção industrial utiliza da catálise em algum dos processos de produção. Sendo presente em vários campos de atuação da indústria química, como a produção de combustíveis e biocombustíveis, na área petroquímica, de fertilizantes, tintas, solventes, lubrificantes, fibras e polímeros; na área ambiental, no controle de emissões poluentes em veículos automotores e nas indústrias; ou ainda na produção de fármacos e na indústria alimentícia (RIBEIRO e SOUZA, 2011).

O catalisador tem como função aumentar a velocidade de uma reação química sem ser consumido por ela. Ele atua de forma a diminuir a energia de ativação da reação, ou seja, ele diminui a barreira de energia que impede que a reação ocorra. Esses materiais podem ser classificados em homogêneos e heterogêneos (RIBEIRO e SOUZA, 2011).

Os catalisadores homogêneos se encontram na mesma fase dos reagentes e por conta desse contato direto sua atividade é bastante elevada e possui alta seletividade (SHRIVER e ATKINS, 2008). Porém a utilização desse tipo de catalisador tem como desvantagem a dificuldades na separação do catalisador do produto, mesmo quando há a possibilidade de recuperação do catalisador, quantidades a nível traço tendem a permanecer no produto (POLSHETTIWAR et al., 2011).

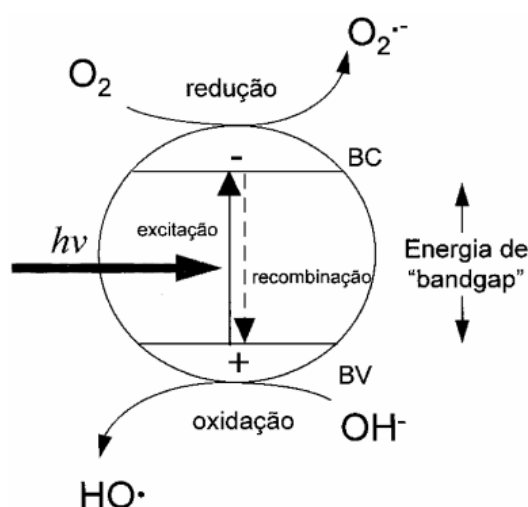
Os catalisadores heterogêneos se encontram em fase diferente dos reagentes, normalmente em fase sólida, sendo facilmente recuperados do meio reacional, e exibem em geral menor atividade, pois somente os sítios na superfície estão acessíveis aos reagentes. Além disso, pode ocorrer a desativação dos sítios ativos pela aglomeração de partículas (sinterização) ou pela deposição de resíduos carbonáceos (RIBEIRO e SOUZA, 2011). Visto a dependência do contato com os sítios ativos para que a reação química catalisada ocorra, é de interesse a utilização de nanopartículas no processo de catálise, já que, devido ao seu tamanho reduzido a escala nanométrica, a área superficial dos sítios ativos dos catalisadores é extremamente alta (POLSHETTIWAR et al., 2011).

2.3 Fotocatálise heterogênea e filmes semicondutores

Os métodos alternativos para degradação de substâncias tóxicas são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POAs), e são baseados na formação do agente oxidante, o radical $\cdot\text{OH}$, que possui alto poder de degradação através da oxidação de um vasto número de compostos orgânicos e inorgânicos (ESTEBAN et al., 2017). Os POA's são classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos, que envolvem reações usando H_2O_2 e O_3 com ou sem radiação UV; e sistemas heterogêneos, que empregam catalisadores, como os semicondutores (LIED et al., 2017).

A fotocatálise heterogênea implica na ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Um semicondutor é definido por possuir bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC), onde a região entre as bandas é conhecida por “*bandgap*”. Quando ocorre a absorção de fótons com energia superior à energia do “*bandgap*” pelo semicondutor dá-se a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução e consequentemente a geração de uma lacuna na banda de valência, como apresentado na Figura 5. Estas lacunas apresentam potenciais bastante positivos, suficientes para gerar radicais $\cdot\text{OH}$ oriundos de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, com isso as espécies radicalares formadas podem oxidar o contaminante orgânico. Também foi demonstrado que a degradação pode ocorrer devido a ação de radicais derivados do oxigênio, como $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{HO}_2$, entre outros, que são formadas pela captura de elétrons fotogerados (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

Figura 5 - Esquema representativo do funcionamento de um semicondutor. BV: banda de valência; BC: banda de condução.



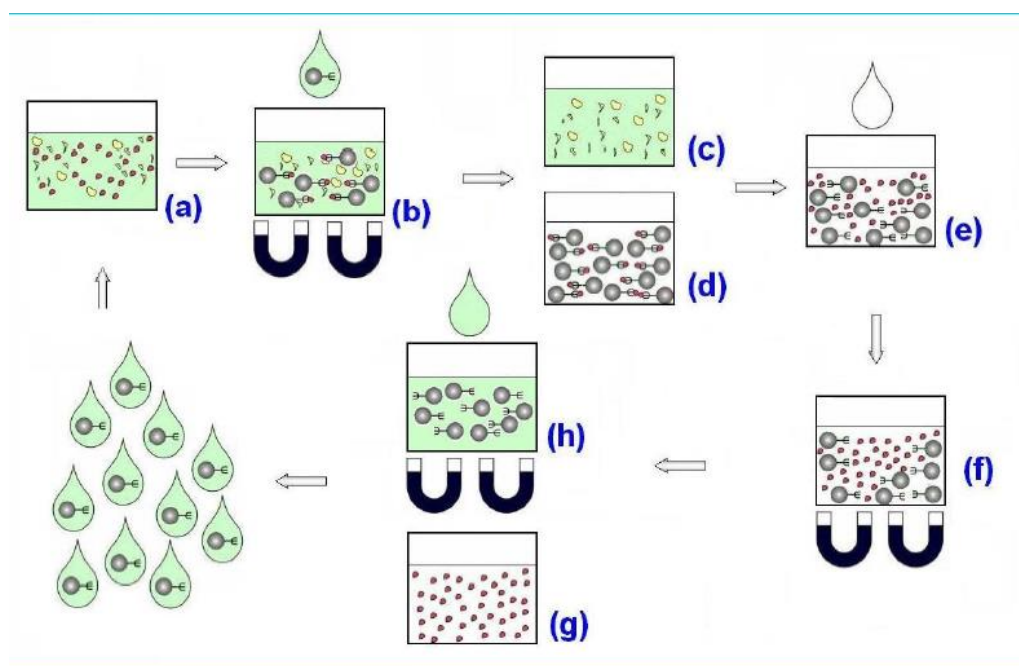
Fonte: (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).

2.4 Nanopartículas magnéticas como suportes

Houve o aumento de estudos sobre catálise heterogênea utilizando diversos metais, como Pd, Pt, Au e Rh para aplicação em várias reações de interesse. No entanto, cada metal possui condições de reação específicas e técnicas de separação diferentes, como filtração, precipitação, floculação, centrifugação, sendo muitas dessas técnicas inviáveis em diversos aspectos (GAWANDE et al., 2013). Por conta disso novas abordagens vêm sendo desenvolvidas para contornar essa dificuldade na separação dos catalisadores, tais como nanofiltração e técnicas baseadas na separação de fase líquido-líquido, incluindo líquidos iônicos, sistemas bifásicos fluorados, solventes supercríticos e suportes poliméricos (ROSSI et al., 2014).

Uma alternativa muito utilizada para resolução do problema é a utilização de nanopartículas magnéticas como suporte desses catalisadores. Nanopartículas magnéticas possuem como uma de suas principais propriedades o superparamagnetismo, onde partículas com diâmetro menor que 20 nm apresentam um único domínio magnético quando aplicado um campo magnético externo (CHIARADIA, 2015), sem, por tanto, permanecerem magnéticas após a remoção desse campo magnético (CAMILO, 2006). Na Figura 6 é apresentado um exemplo de utilização de nanopartículas magnéticas para separação de uma espécie de interesse do meio líquido.

Figura 6 - Esquema do mecanismo de funcionamento das nanopartículas magnéticas para remoção de contaminantes.



Fonte: (CAMILO, 2006).

2.5 Adição de nanopartículas metálicas à superfície de semicondutores

Um fator limitante no processo de fotodegradação dos semicondutores é a recombinação dos buracos com os elétrons livres, antes da formação das espécies radicalares que irão promover a oxidação das moléculas de interesse. Uma forma de contornar esse problema é a dopagem do material semiconductor com outro semiconductor ou com nanopartículas metálicas (SILVA et al., 2018).

Nesse caso o dopante aumenta a energia de separação (buraco/elétrons livre) o que diminui a recombinação destes buracos/elétrons fotogerados e torna essa modificação nos semicondutores, principalmente utilizando-se metais nobres, extremamente atrativa (SILVA et al., 2018; GEORGEKUTTY, SEERY & PILLAI, 2008).

A vantagem da dopagem de semicondutores com nanopartículas metálicas se deve ao efeito denominado ressonância plasmônica de superfície. Esse efeito é resultado do fato de que os elétrons de condução agem como um oscilador harmônico em resposta ao campo elétrico oscilante apresentado pela luz, com a densidade eletrônica decrescendo em um dos lados da partícula e aumentando do outro. Com o deslocamento da densidade eletrônica é gerado uma força de restauração coulômbica que inicia uma série de oscilações na nanopartícula, sendo essas oscilações denominadas de plasmons superficiais localizados. Com isso uma nanopartícula metálica pode servir como “antena” capaz de capturar e concentrar ondas de luz o que resulta na geração de calor induzida pela absorção de luz. Experimentos realizados para determinação direta da temperatura na superfície de nanopartículas metálicas concluíram que a temperatura alcançada após irradiação na região da sua banda plasmônica superficial, pode alcançar de 400 a 700 °C. Em reações localizadas em fluidos a energia térmica pode ser rapidamente transferida ao substrato presente na vizinhança, o que torna o aquecimento plasmônico extremamente útil em reações catalíticas heterogêneas que empregam nanopartículas como catalisadores, já que o calor é um componente essencial em diversas destas reações, por serem em sua maioria endotérmicas (NETTO-FERREIRA, 2015).

Em uma pesquisa realizada por Georgekutty et al., 2008, foi preparado ZnO modificado com prata e ZnO não modificado para o estudo de como a modificação influencia na atividade catalítica. Para os testes foi utilizado o corante rodamina 6G (R6G) e 3% em mol do fotocatalisador, foi observado que a taxa de degradação era quatro vezes maior do que quando se utilizava apenas o fotocatalisador de ZnO não modificado e cerca

de 3 vezes maior do que quando se utilizava um catalisador comercial de TiO_2 , sob incidência de luz solar.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho é realizar uma busca na literatura sobre as principais nanopartículas magnéticas utilizadas como suportes para nanocatalisadores aplicados na fotodegradação de corantes.

3.2 Objetivos específicos

- Relatar os principais métodos de preparo das partículas magnéticas nanoestruturadas.
- Relatar a eficiência da separação magnética em fase líquida dos catalisadores utilizados.
- Realizar um levantamento de catalisadores suportados magneticamente e nanopartículas magnéticas utilizados para fotodegradação de corantes.

4. METODOLOGIA

A presente pesquisa se trata de uma revisão bibliográfica. Este tipo de método de pesquisa é apontado como sendo adequado para investigações como esta, em que se pretende levantar dados de publicações a respeito de um tema, mas não se limitando a encerrar a discussão sobre ele, mas sim mostrar possibilidades de maiores investigações.

Para o levantamento de dados, foi realizado buscas em teses, dissertações e artigos publicados em periódicos científicos. Os acervos selecionados foram o Banco de Teses e Dissertações da CAPES, o Google Acadêmico e a biblioteca online Scielo.

Os descritores utilizados para a pesquisa nos bancos de dados foram nanocatalisadores para fotodegradação, nanocatalisadores magnéticas, fotodegradação de corantes e suportes magnéticos. E foram incluídos trabalhos produzidos no período de 1996 a 2020.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Nanopartículas magnéticas

As nanopartículas magnéticas são superparamagnéticas, ou seja, não permanecem magnéticas após a remoção de um campo magnético sobre elas. As principais nanopartículas magnéticas utilizadas na catálise são a magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e as ferritas (MFe_2O_4), onde M pode ser Fe, Mn, Zn ou Co (CARVALHO, 2016).

Em relação a suas propriedades magnéticas a característica de maior influência nessas partículas é o tamanho da partícula. Em um estudo feito por Park et al. (2004) foi produzido partículas de magnetita monodispersas de diferentes tamanhos, e conforme as partículas diminuía de tamanho estas tinham maior tendência ao comportamento superparamagnético a temperatura ambiente.

5.2 Métodos de preparo nanopartículas magnéticas

No preparo de nanopartículas magnéticas alguns fatores como o tamanho, a cristalinidade, a morfologia e a uniformidade granulométrica são essenciais para determinar o comportamento físico e químico das partículas, afetando suas propriedades magnéticas (CAMILO, 2006). A seguir tem-se os principais métodos utilizados para produção de nanopartículas magnéticas.

5.2.1 Moagem em moinho de bolas

A moagem em moinho de bolas é utilizada para a manufatura de dispersões de óxidos (DING et al., 2000). O processo ocorre por várias horas e envolve a mistura vigorosa do material de partida em pó e das bolas do moinho, promovendo o esmagamento do material através da colisão das bolas. Este procedimento gera energia suficiente para a formação de estruturas não equilibradas, geralmente em estado amorfo ou quase cristalino, podendo produzir grandes quantidades de nanomateriais com custo eficiente, porém a produção de nanopartículas magnéticas monodispersas e cristalinas requer habilidade. Atualmente o método é muito empregado para síntese de ferritas magnéticas do tipo espinélio, como ZnFe_2O_4 (GOYA e RECHENBERG, 1999).

5.2.2 Método sonoquímico

No método sonoquímico é utilizada radiação ultrassônica poderosa, entre 20 kHz e 10 MHz, para efetuar a reação química. Acredita-se que o rompimento das ligações química ocorre principalmente por conta da cavitação acústica, que é a criação,

crescimento e colapso de bolhas de gás em um meio líquido. Isso ocorre devido as condições extremas obtidas com o colapso dessas bolhas, como temperaturas de até 5000 K, pressões de aproximadamente 500 bar e taxas de resfriamento maiores que 10^9 K s^{-1} , o que promove alta taxa de reação, condições controláveis, capacidade de formação de nanopartículas uniformes, estreita distribuição de tamanhos e alta pureza (CAMILO, 2006).

Por conta das características de funcionamento do método sonoquímico, este se tornou muito eficiente em utilizações como inserção de nanomateriais dentro de materiais mesoporosos, deposição de nanopartículas sobre superfícies cerâmicas ou poliméricas e na formação de micro e nanoesferas de proteínas (CAMILO, 2006).

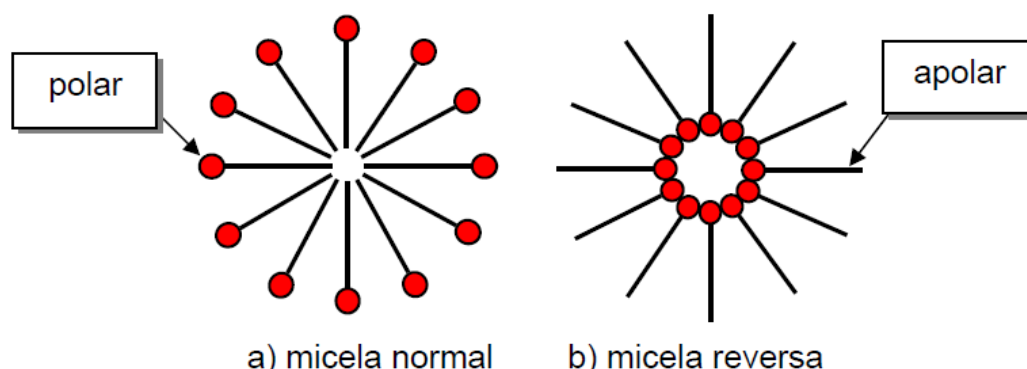
5.2.3 Método sol-gel

O método sol-gel é de longe o procedimento mais comumente usado para fabricação de fotocatalisadores magnéticos, e a maioria das abordagens sintéticas depende do uso de revestimentos de sol-gel em pelo menos uma etapa de todo o procedimento de fabricação (JACINTO, FERREIRA e SILVA, 2020). O “sol” é constituído de uma suspensão de partículas coloidais de diâmetro entre 1 e 10^3 nm em um meio líquido, e o “gel” é a estrutura rígida de partículas coloidais ou o gel polimérico que imobiliza a fase líquida entre seus interstícios, formando poros desde tamanho nanométrico até micrométrico (JOSÉ e PRADO, 2005). O método sol-gel permite a preparação de diversos materiais, como filmes, monólitos, fibras, revestimentos e nanopartículas. Ele utiliza-se geralmente de soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos metálicos dissolvidos em solventes orgânicos (CAMILO, 2006).

5.2.4 Microemulsão

A microemulsão é uma dispersão estável termodinamicamente de dois líquidos imiscíveis, onde microgotas, de um ou ambos os líquidos, são estabilizadas por um filme de surfactante interfacial (PILLAI e SHAH, 1996). Esta pode ser classificada em fase reversa e fase normal (Figura 7) e em ambos os tipos a quantidade de surfactante deve estar acima da concentração micelar crítica.

Figura 7 - Modelo de micela normal (a) e micela reversa (b).



Fonte: (CAMILO, 2006).

Nas micelas reversas a parte hidrofílica fica voltada para dentro da micela e a cadeia apolar fica voltada para fora da micela e um surfactante é utilizado para estabilizar o sistema, onde as micelas vão servir como nanoreatores para a produção das nanopartículas. Esse processo é muito utilizado para produção de semicondutores com controle de tamanho e alta homogeneidade em partículas magnética como Fe_3O_4 e $\text{MO.Fe}_2\text{O}_4$, onde M pode ser metais como Co, Mg, Mn e Cu. Após a formação total das micelas uma base é adicionada na solução de forma que ocorra a precipitação das partículas, com isso ocorre a redução do volume do meio por refluxo e o isolamento das partículas por centrifugação. O tamanho das partículas magnéticas geralmente é controlado variando-se as razões de surfactante, água e solvente orgânico (CAMILO, 2006).

Nas micelas normais a parte hidrofóbica da cadeia é voltada para o interior da micela e a parte hidrofílica para fora da micela. É, geralmente, utilizada para preparar sistemas de ferritas do tipo espinélio, como óxido de ferro, ferrita de cobalto, e ferritas de cobalto dopadas com metais de transição ou lantanídeos. A precipitação das nanopartículas formadas no meio também ocorre pela adição de base à solução e posteriormente centrifugação seguida de secagem ao ar. E o controle do tamanho das nanopartículas é feito através de ajustes na concentração do surfactante, do sal metálico, da base e na temperatura (CAMILO, 2006).

5.2.5 Método de nucleação por decomposição térmica

No método de nucleação por decomposição térmica a síntese de nanopartículas é realizada utilizando-se de precursores metálicos coordenados em um processo não hidrofílico e posteriormente as partículas magnéticas resultantes são utilizadas como

sementes para nucleação. Com o ajuste da concentração do precursor é possível produzir nanocristais monodispersos com 3 a 9 nm, e de acordo com o tamanho do germen estas partículas podem atingir até 20 nm (SUN et al, 2004). Já a forma das nanopartículas é controlada em temperaturas abaixo da decomposição térmica dos germens, onde a taxa de aquecimento é determinante para a forma resultante das nanopartículas (SONG e ZHANG, 2004).

5.2.6 Método de co-precipitação

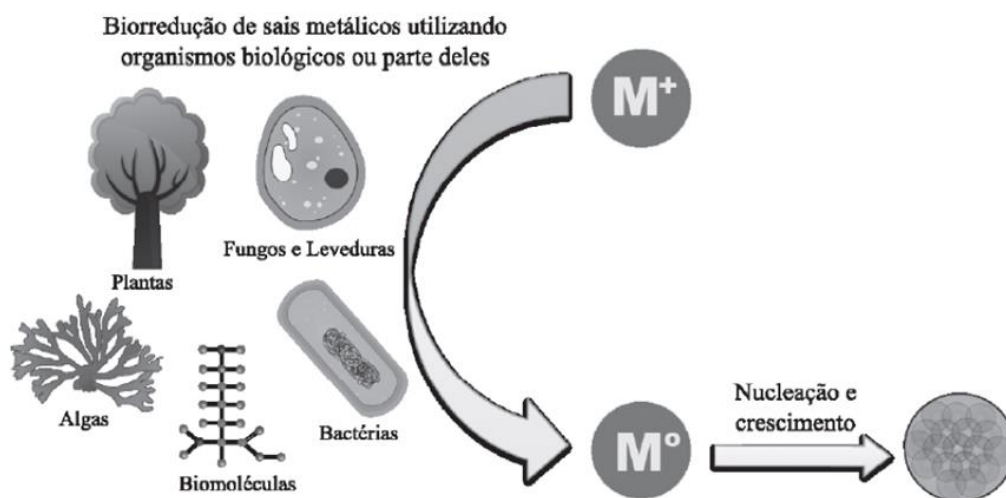
O método de co-precipitação é utilizado para obtenção de partículas como Fe_3O_4 , MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 e ZnFe_2O_4 . O processo consiste na mistura de sais inorgânicos em ambiente aquoso seguido de precipitação com hidróxido. Posteriormente, o precipitado é digerido, filtrado e seco em estufa ou forno. Resultando em partículas com um amplo espectro de diâmetro, de 5 a 180 nm (JANASI et al, 2002).

As vantagens da co-precipitação são a homogeneidade química, baixas temperaturas de reação e sintetização, partículas finas com estreita distribuição de tamanho, equipamentos para produção de baixo custo, boa reatividade dos pós formados, uniformidade e fraca ou nenhuma aglomeração, facilidade na ampliação em grande escala e baixo custo de produção. Porém para a obtenção de sólidos, cristalinos ou amorfos, com boas propriedades químicas e magnéticas é necessário o controle preciso das condições do processo, como o pH final da solução de precipitação, tipo de ânion, ordem de adição dos reagentes, concentração e razão molar dos metais, temperaturas de precipitação e calcinação, velocidade de agitação, entre outras variáveis (CAMILO, 2006).

5.2.7 Uso de produtos naturais na síntese de materiais

As rotas de síntese que aplicam produtos químicos relativamente atóxicos, biodegradáveis e de baixo custo para síntese de nanomateriais são denominadas de síntese verde. Suas fontes são organismos biológicos ou partes desse organismo, como órgãos, tecidos, células, biomoléculas ou metabólitos (Figura 8) (SILVA et al., 2017). Moléculas como os polissacarídeos, proteínas, peptídeos, aminoácidos, ácidos nucleicos e as vitaminas podem atuar como agentes redutores em rotas de síntese verde, sendo as espécies vegetais as principais fontes relatadas na literatura para obtenção destas moléculas (VARMA, 2014).

Figura 8 - Esquema da biorredução de sais metálicos através de biomoléculas ou organismos vivos.



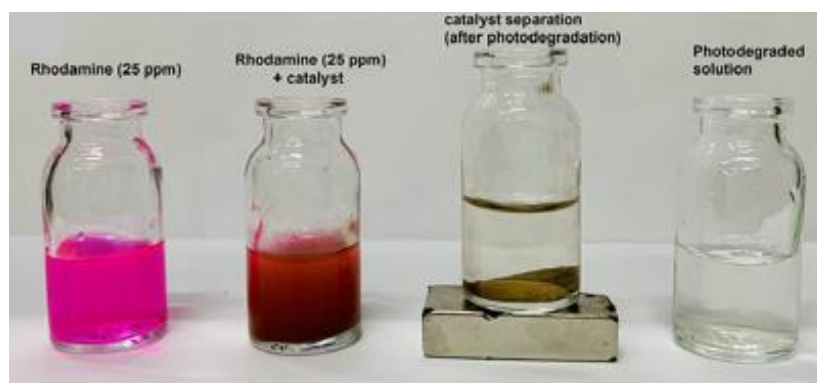
Fonte: Adaptado de SILVA et al, 2017.

5.3 Nanocatalisadores magnéticos para fotocatalise

Os estudos de fotocatalise utilizando catalisadores com suportes magnéticos são de grande interesse, principalmente devido a facilidade de remoção do catalisador heterogêneo do meio, possibilitando, inclusive, a sua reutilização.

Em um trabalho realizado por Jacinto et al. (2019), é relatado a biossíntese de nanopartículas de prata e a imobilização dessas partículas em um suporte magnético de magnetita revestido com óxido de zinco. O material sintetizado foi utilizado em testes de degradação fotoquímica do corante Rodamina B, onde foi possível reutilizar o catalisador com uma eficiência de degradação de mais de 80% nas treze primeiras utilizações e com uma eficiência de mais de 70% nas dezesseis primeiras utilizações (Figura 9).

Figura 9 - Demonstração da degradação do corante Rodamina B no sistema apresentado por Jacinto et al (2019).



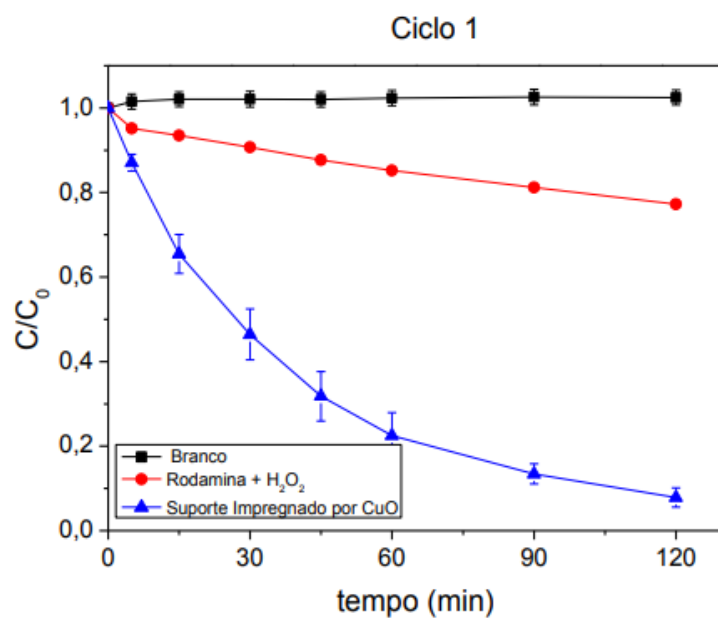
Fonte: JACINTO et al., 2019.

Já em um estudo realizado por Carvalho (2016) relata a utilização apenas de magnetita para fotodegradação do corante Rodamina B, onde foram utilizadas partículas de três tamanhos diferentes para determinação do tempo de degradação de cada partícula. As partículas utilizadas possuíam diâmetro de 100 nm, 350 nm e 750 nm. No experimento 12 mg de partículas foram dispersas em ultrassom por 2 min em 10 mL de solução de Rodamina B $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Em seguida, adicionou-se 1,24 mmol de H₂O₂. As duas partículas com maior diâmetro, 350 nm e 750 nm, apresentaram o maior tempo de degradação, com 135 minutos de reação para degradação completa do corante, já a partícula de 100 nm realizou a degradação completa do corante em apenas 30 minutos.

Em outra pesquisa feita por Dias et al. (2015), foi relatada a utilização do nanocatalisador magnético Ni_{0,5}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe₂O₄ para fotodegradação do corante têxtil remazol preto B. Onde foi determinado que houve degradação de 95% do corante utilizando-se de radiação solar artificial em pH 11, com concentração de catalisador de 0,8 g L⁻¹ e concentração de peróxido de hidrogênio igual a 23 mmol L⁻¹.

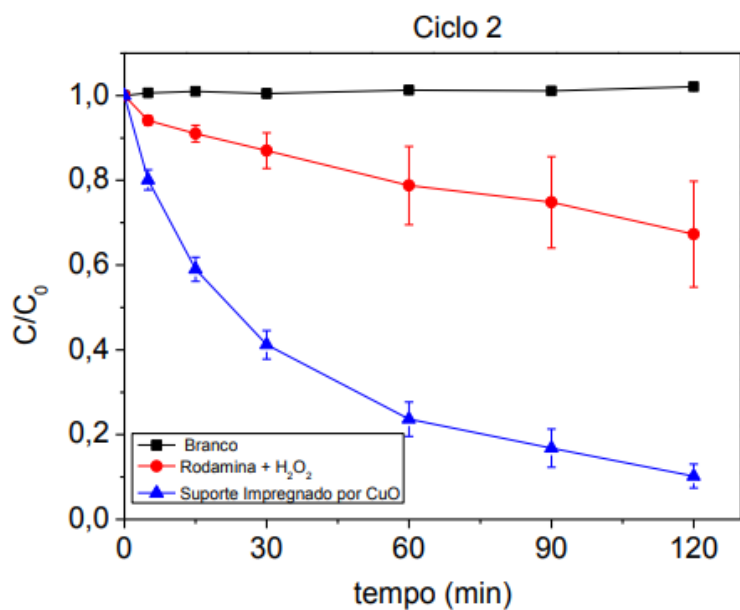
Também utilizando-se de um catalisador suportado magneticamente, Santos (2015) realizou um ensaio de fotodegradação do corante Rodamina B, onde em 100 mL de solução de Rodamina B a 5 mg L⁻¹, foram adicionados 5 mL de H₂O₂ e suporte magnético de magnetita e hidroxiapatita impregnado com CuO, com concentração de 100 mg L⁻¹. Após 2 horas de reação praticamente 100% da cor da Rodamina B foi removida. E em um teste de reuso do catalisador, este foi separado e reutilizado em um segundo ciclo que apresentou quase as mesmas características da reação anterior, indicando o não envenenamento dos sítios ativos do fotocatalisador no 1º ciclo. Os gráficos apresentando a atividade de fotodegradação do catalisador nos dois ciclos são apresentados nas Figuras 10 e 11.

Figura 10 - 1º ciclo de fotodegradação do corante Rodamina B.



Fonte: SANTOS, 2015.

Figura 11 - 2º ciclo de fotodegradação do corante Rodamina B.



Fonte: SANTOS, 2015.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Como explorado anteriormente a contaminação de águas residuais por corantes contidos em efluentes industriais é um sério problema ambiental, podendo afetar significativamente a flora e fauna de uma região e causar graves impactos na saúde humana. Para o tratamento destes resíduos contendo corantes os principais métodos aplicados são processos de adsorção, precipitação, degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação e outros. Onde o processo fotocatalítico tem ganhado destaque para o tratamento de efluentes industriais e domésticos, principalmente com o uso da nanotecnologia para o aumento significativo da área superficial, isso devido a fatores como a menor utilização de reagentes químicos para o processo de degradação, a menor geração de resíduos pela possibilidade de mineralização total do resíduo tratado e a possibilidade de utilização de luz solar para fornecer energia para a reação.

As principais nanopartículas magnéticas utilizadas na catálise são a magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e as ferritas (MFe_2O_4), onde M pode ser Fe, Mn, Zn ou Co, existindo diversos métodos para a produção dessas nanopartículas magnéticas, como os métodos de moagem em moinho de bolas, método sonoquímico, sol-gel, de microemulsão, nucleação por decomposição térmica, co-precipitação e a síntese utilizando produtos naturais. Devido os benefícios da utilização do processo de fotocatalise, a incorporação da nanotecnologia e a utilização de suportes magnéticos, o procedimento de fotocatalise é otimizado permitindo ainda a reutilização dos catalisadores em múltiplos ciclos. Assim, é importante apresentar as principais partículas magnéticas utilizadas atualmente, os diversos métodos para produção dessas partículas e exemplos da utilização de nanocatalisadores magnéticos para fotodegradação de corantes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASBAHR, Péricles. A responsabilidade socioambiental da indústria química. Seminário sobre Sustentabilidade, v. 2, 2007. Acesso em 12 de maio de 2021.

BERGAMINI, Raphael Borges Magalhães et al. Degradação de corantes têxteis ácidos e reativos por fotocatalise heterogênea, usando TiO₂ como fotocatalisador. 2007.

Disponível em:

<https://www.bdt.d.uerj.br:8443/bitstream/1/11946/1/dissertacao%20raphael%20borges%20magalhaes%20bergamini.pdf>.

CAIADO, Graziela Silva. Revisão Bibliográfica: Canetas esferográficas. In: CAIADO, GRAZIELA SILVA. Avaliação quimiométrica da datação de documentos e envelhecimento artificial de lançamentos de tinta de caneta esferográfica por lc-ms/tof. 2018. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2018.

CAMILO, Ruth Luqueze. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltriethoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-27092006-135110/publico/RUTH_TESE__FINAL.pdf. Acesso em 13 de setembro de 2021.

CARVALHO, Beatriz da Costa et al. Nanoestruturas caroço-casca bifuncionais hierarquicamente organizadas com propriedades magnéticas e luminescentes. 2016.

Disponível em:

http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/325764/1/Carvalho_BeatrizDaCosta_D.pdf. Acesso em 13 de outubro de 2021.

CATANHO, Marciana; MALPASS, Geoffroy Roger Pointer; MOTHEO, Artur de Jesus. Avaliação dos tratamentos eletroquímico e fotoeletroquímico na degradação de corantes têxteis. Química Nova, v. 29, p. 983-989, 2006. Disponível em:

<https://www.scielo.br/j/qn/a/crdfQWGrPCRSPWq98GDHPCn/?lang=pt>.

CHIARADIA, Viviane. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS. In: CHIARADIA, Viviane. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE POLI(UREIA-URETANO) E APLICAÇÃO COMO SUPORTE NA IMOBILIZAÇÃO DA LIPASE B DE Candida antarctica. 2015. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015. Disponível em:

<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/159402/337591.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 15 maio 2021.

DIAS, F. F. et al. DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL ATRAVÉS DE PROCESSO FOTO-FENTON HETEROGÊNEO SOBRE CATALISADOR

MAGNÉTICO NiO, 2CuO, 3ZnO, 5Fe₂O₄. Blucher Chemical Engineering Proceedings, v. 1, n. 2, p. 7538-7545, 2015. Disponível em: <http://pdf.blucher.com.br/s3-sa-east-1.amazonaws.com/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/0703-24359-152768.pdf>. Acesso em 19 de setembro de 2021.

DE ALMEIDA, Érica Janaina Rodrigues; DILARRI, Guilherme; CORSO, Carlos Renato. A indústria têxtil no Brasil: Uma revisão dos seus impactos ambientais e possíveis tratamentos para os seus efluentes. 2019. Disponível em: <https://conexaoagua.mpf.mp.br/arquivos/artigos-cientificos/2016/01-a-industria-textil-no-brasil-uma-revisao-dos-seus-impactos-ambientais-e-possiveis-tratamentos-para-os-seus-efluentes.pdf>. Acesso em 13 de outubro de 2021.

DING, J. et al. Ultrafine ferrite particles prepared by coprecipitation/mechanical milling. Materials Letters, v. 44, n. 1, p. 19-22, 2000.

ESTEBAN, Nidia Margarita Habran et al. Desenvolvimento de revestimentos fotocatalíticos à base de TiO₂ nanométricos pelo método de revestimento por imersão. Cadernos UniFOA, v. 7, n. 1 (Esp.), p. 11-16, 2017. Disponível em: <https://moodleead.unifoa.edu.br/revistas/index.php/cadernos/article/view/1141>. Acesso em: 17 de maio de 2021.

FERREIRA, Luiz Fernando. Filmes de ZnO contendo nanopartículas de prata depositadas em suportes magnéticos: síntese bioinspirada e eficiência na fotodegradação catalítica do corante Rodamina B. Orientador: Drº. Marcos José Jacinto. 2020. Dissertação (Mestre em Química) - Universidade Federal de Mato Grosso, [S. l.], 2020.

GAWANDE, M. B., BRANCO, P. S., & VARMA, R. S. Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. Chemical Society Reviews, v. 42, n. 8, p. 3371-3393, 2013.

GEORGEKUTTY, Reenamole; SEERY, Michael K.; PILLAI, Suresh C. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism. The Journal of Physical Chemistry C, v. 112, n. 35, p. 13563-13570, 2008.

GOYA, Gerardo F.; RECHENBERG, Hercílio R. Microstructural and magnetic properties of mechanosynthesized ferrites. In: Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 1999. p. 406-410.

GUARATINI, Cláudia C. I.; ZANONI, Maria Valnice B. CORANTES TÊXTEIS. Química Nova, [s. l.], p. 71 - 78, 2000.

JACINTO, M. J.; FERREIRA, L. F.; SILVA, V. C. Magnetic materials for photocatalytic applications—a review. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 96, p. 1-14, 2020. Acesso em 31 de julho de 2021.

JACINTO, M.J., VASCONCELOS, L.G., SOUSA, P.T. et al. Biosynthesis of Ag nanoparticles and their immobilization on multifunctional ZnO materials—a step closer to environmental feasibility. *J Sol-Gel Sci Technol* 91, 21–32 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05014-2>

JAIN, Rajeev et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *Journal of Environmental Management*, v. 85, n. 4, p. 956-964, 2007.

JANASI, S. R. et al. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 238, n. 2-3, p. 168-172, 2002.

JOSÉ, Nadia Mamede; PRADO, Luís Antônio Sanchez de Almeida. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. *Química Nova*, v. 28, p. 281-288, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/hNMKPYpH5fPwkBP8nkYtV8L/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em 13 de setembro de 2021.

LIED, Eduardo Borges et al. PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA EM TORNO DO USO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA UTILIZANDO TiO₂ PARA O TRATAMENTO DE CONTAMINANTES EM FASE GASOSA. *Cadernos de Prospecção*, v. 10, n. 2, p. 199, 2017. Disponível em: <https://periodicos.ufba.br/index.php/nit/article/view/17741/17741>. Acesso em: 17 de maio de 2021.

LIMA, G. G. C. et al. Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO₂ e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 22 - 27, 24 jun. 2014. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/viewArticle/417>. Acesso em: 13 maio 2021.

MENDES, Samira da Silva. Degradação fotocatalítica de corantes têxteis reativos utilizando catalisadores suportados em zeólita. 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. Disponível em: <file:///C:/Users/eldin/Desktop/000207951.pdf>.

NETTO-FERREIRA, José Carlos. Reações Catalíticas Empregando o Efeito Plasmônico de Nanopartículas Metálicas Suportadas. *Revista Virtual de Química*, v. 7, n. 1, p. 165-217, 2015.

NOGUEIRA, Raquel F. P.; JARDIM, Wilson F.. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quím. Nova*, São Paulo, v. 21, n.1, p. 69-72, fev. 1998 . Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000100011&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 17 de maio de 2021. <https://doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>.

OLIVEIRA, Danielle Palma de. Introdução: Corante azoicos. In: OLIVEIRA, Danielle Palma de. *Corantes como importante classe de contaminando ambientais - um estudo de caso*. 2005. Tese (Doutorado em Toxicologia e Análises Toxicológicas) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9141/tde-18092007-101040/publico/Danielle_completo.pdf. Acesso em: 15 maio 2021.

PARK, J.; An, K.; HWANG, Y.; PARK, J.-G.; NOH, H.-J.; KIM, J.-Y.; PARK, J.-H.; HWANG, N.-M.; HYEON, T., Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials* 2004, 3, 891-895.

PEIXOTO, F.; MARINHO, G.; RODRIGUES, K. Corantes têxteis: uma revisão. **Holos**, Vol. 5, 2013. Disponível em: <http://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLOS/article/view/1239/729>. Acesso em 12 de maio de 2021.

PILLAI, V.; SHAH, D. O. Synthesis of high-coercivity cobalt ferrite particles using water-in-oil microemulsions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 163, n. 1-2, p. 243-248, 1996.

POLSHETTIWAR, V., LUQUE, R., FIHRI, A., ZHU, H., BOUHRARA, M., & BASSET, J. M. Magnetically recoverable nanocatalysts. *Chemical reviews*, v. 111, n. 5, p. 3036-3075, 2011.

RAI, Mahendra. Nanobiotecnologia verde: biossínteses de nanopartículas metálicas e suas aplicações como nanoantimicrobianos. *Cienc. Cult.*, São Paulo , v. 65, n. 3, p. 44-48, julho 2013. Disponível em: http://cienciaecultura.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0009-67252013000300014&lng=en&nrm=iso. Acesso em 13 de maio de 2021. <http://dx.doi.org/10.21800/S0009-67252013000300014>.

RIBEIRO, Nielson F.P.; SOUZA, Mariana M.V.M.. Nanocatálise: aspectos fundamentais e aplicações. *ComCiência*, Campinas, n. 130, 2011. Disponível em:

http://comciencia.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-76542011000600010&lng=en&nrm=iso. Acesso em: 16 de maio de 2021.

ROSSI, L. M., COSTA, N. J., SILVA, F. P., & WOJCIESZAK, R. . Magnetic nanomaterials in catalysis: advanced catalysts for magnetic separation and beyond. *Green Chemistry*, v. 16, n. 6, p. 2906-2933, 2014.

SÁ, Fernando Pereira de et al. Adsorção e fotodegradação de corantes, amarelo crepúsculo e azul brilhante, para tratamento de efluentes de indústrias alimentícias. 2013. Disponível em: <https://repositorio.bc.ufg.br/tede/handle/tede/4384>. Acesso em 12 de setembro de 2021.

SANTOS, LÍlian Cruz. Avaliação da atividade fotocatalítica do óxido de cobre imobilizado em suporte magnético nanoestruturado. Embrapa Instrumentação- Tese/dissertação (ALICE), 2015. Disponível em: <https://www.alice.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/1087454/1/DissertacaoLilianCruz.pdf>. Acesso em 17 de setembro de 2021.

SHRIVER, Duward F.; ATKINS, Peter W. Química Inorgânica. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, L. P. et al. Nanotecnologia verde para síntese de nanopartículas metálicas. *Biotecnologia aplicada à agro&indústria*, v. 4, p. 967-1012, 2017.

SILVA, Robes Alves da; JACINTO, Marcos José; SILVA, Virginia Claudia; CABANA, Debora Cecília. Urea-assisted fabrication of Fe₃O₄@ZnO@Au composites for the catalytic photodegradation of Rhodamine-B. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, [s. l.], 28 fev. 2018. DOI 10.1007/s10971-018-4607-0. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/323457261_Urea-assisted_fabrication_of_Fe3O4ZnOAu_composites_for_the_catalytic_photodegradation_of_Rhodamine-B. Acesso em: 17 maio 2021.

SONG, Qing; ZHANG, Z. John. Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 19, p. 6164-6168, 2004.

SOUZA, NILDA KENUPP. Revisão Bibliográfica: Classificação dos corantes. In: SOUZA, NILDA KENUPP. ADSORÇÃO DE CORANTES CATIONICOS E ANIÔNICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA USANDO NOVOS MATERIAIS BI-FUNCIONALIZADOS A PARTIR DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR. 2013. Dissertação (Mestre em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2013. Disponível em:

https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/4104/1/DISSERTACAO_Adsor%c3%a7%c3%a3oCorantesCati%c3%b4nicos.pdf. Acesso em: 15 maio 2021.

SUN, Shouheng et al. Monodisperse mfe₂o₄ (m= fe, co, mn) nanoparticles. Journal of the American chemical society, v. 126, n. 1, p. 273-279, 2004.

VAN SANTEN, Rutger. Catalysis in perspective: Historic review. Catalysis: From Principles to Applications, 1st ed.; BELLER, M., RENKEN, A., VAN SANTEN, R., BELLER, M., RENKEN, A., VAN SANTEN, R., Eds, p. 3-19, 2012.

VARMA, Rajender S. Nano-catalysts with magnetic core: sustainable options for greener synthesis. Sustainable Chemical Processes, v. 2, n. 1, p. 11, 2014.