

## APLICAÇÃO DA NANOTECNOLOGIA NO TRATAMENTO DE ÁGUA: UMA REVISÃO

### APPLICATION OF NANOTECHNOLOGY IN WATER TREATMENT: A REVIEW

TÁSSIA RHUNA TONIAL DOS **SANTOS**<sup>1\*</sup>, GUSTAVO AFFONSO PISANO **MATEUS**<sup>2</sup>, MARCELA FERNANDES **SILVA**<sup>3</sup>, ROSÂNGELA **BERGAMASCO**<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Doutora em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Maringá, Maringá/PR.

<sup>2</sup> Doutor em Biotecnologia Ambiental pela Universidade Estadual de Maringá, Maringá/PR.

<sup>3</sup> Doutora em Química pela Universidade Estadual de Maringá, Maringá/PR.

<sup>4</sup> Docente na Universidade Estadual de Maringá. Maringá/PR.

\* Universidade Estadual de Maringá. Avenida Colombo, nº 5790. Bloco D90. CEP: 87020-900. Maringá, Paraná, Brasil. E-mail: tassia\_tonial@hotmail.com.

### RESUMO

A nanotecnologia oferece a capacidade de controlar a matéria em nanoescala e criar materiais que possuem propriedades com uma função específica, o que permite sua aplicação em diversas áreas. As principais áreas de impacto para a nanotecnologia em relação às aplicações ambientais incluindo o tratamento de água dividem-se em: tratamento e remediação, sensoriamento e detecção e controle de poluição. A utilização de óxidos de ferro vem sendo profundamente estudada devido às vantagens que este material apresenta frente a outros materiais. Dentre suas características destacam-se seu baixo custo, facilidade na separação por meio de campos magnéticos externos, elevada área superficial e alta capacidade de adsorção, facilitando assim, a sua utilização em processos como os de coagulação floculação. Dentro deste contexto e da relevância desta temática no cenário científico atual, o presente estudo objetivou contribuir por meio de uma revisão bibliográfica, com a literatura existente acerca de utilização de nanopartículas de óxido de ferro no tratamento de água. Diante da temática abordada foi possível conhecer as diferentes metodologias propostas para obtenção nas nanopartículas magnéticas assim como suas diversas aplicações voltadas a técnicas de tratamento de águas residuais e de abastecimento.

**Palavras-chave:** Nanopartículas. Nanotecnologia. Tratamento de água.

### ABSTRACT

Nanotechnology enables the control of matter at nanoscale and the creation of materials that have properties with a specific function, which allows its application in many fields. The fields that are most affected by nanotechnology in environmental applications including water treatment are divided into: treatment and remediation, sensing and detection and pollution control. The use of nanostructured iron oxides like maghemite has been deeply studied due to the advantages that this material has in comparison to other materials. Its characteristics include its low cost, ease of separation through external magnetic

fields, high surface area, high adsorption capacity and efficient action as a photocatalyst. This facilitates its use in processes such as coagulation flocculation. Considering this context, the present study, which is a bibliographic review, aims to contribute with the current bibliography about the use of nanoparticles of iron oxide in water treatment. Given the topic approached, it was possible to know the different methodologies proposed to obtain magnetic nanoparticles as well as their various applications focused on wastewater and water supply treatment.

**Keywords:** Nanoparticles. Nanotechnology. Water treatment.

## INTRODUÇÃO

A nanotecnologia permite controlar a matéria em escala nanométrica possibilitando a criação de materiais que possuam propriedades seletivas com funções específicas, o que permite sua aplicação em diversas áreas. As principais áreas de impacto para a nanotecnologia em relação às aplicações ambientais incluindo o tratamento de água são divididas em três categorias, que são tratamento e remediação, sensoriamento e detecção e controle de poluição (MASCANGIOLI; ZHANG, 2003; RICKERBY; MORRISON, 2007; VASEASHTA *et al.*, 2007).

Dentro da categoria de tratamento e remediação, a nanotecnologia tem potencial para contribuir para a qualidade de água a longo prazo, disponibilidade e viabilidade dos recursos hídricos, através do uso de membranas funcionalizadas ou processos avançados de filtração que permitam reuso de água e a dessalinização (THERON; WALKER; CLOETE, 2008).

Já na categoria de sensoriamento e detecção, é de particular interesse o desenvolvimento de novos e aprimorados sensores capazes de detectar contaminantes biológicos e químicos mesmo em níveis muito baixos de concentração no ambiente, incluindo a água (THERON; WALKER; CLOETE, 2008). Além disso, a nanotecnologia tem o potencial para facilitar o desenvolvimento de dispositivos de monitoramento contínuos capazes de fornecer medições em tempo real com menor custo e maior especificidade (RIU; MAROTO; RIUS, 2006; VASEASHTA *et al.*, 2007).

Tratando-se de controle de poluição, as águas residuais são uma grande preocupação, e os nanomateriais têm sido sugeridos como uma eficiente e rentável alternativa ambientalmente correta para serem aplicados nesse tratamento (SAVAGE; DIALLO, 2005; BOTTERO; ROSE; WIESNER, 2006; THERON; WALKER; CLOETE, 2008; CLOETE *et al.*, 2010; DASTJERDI; MONTAZER, 2010).

A utilização de óxidos de ferro nanoestruturados vem sendo profundamente estudada devido às vantagens que este material apresenta frente a outros materiais em escala nanométrica. Seu baixo custo, facilidade na separação por meio da utilização de campos magnéticos externos (devido à propriedade ferromagnética), elevada área superficial, alta capacidade de adsorção de poluentes e eficiente ação como fotocatalisador nas reações de degradação de poluentes orgânicos e redução de poluentes metálicos, assim como na inativação de vírus em meios aquáticos, mostram o potencial do uso

deste material para despoluição de água residuais (AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2010; GOYAL; JOHAL; RATH, 2011; GUO *et al.*, 2013 ; AHMED *et al.*, 2014; MOHAMMED *et al.*, 2017).

Desta forma esta revisão bibliográfica tem como objetivo apresentar e discutir de forma não exaustiva os aspectos relacionados a utilização de nanomateriais para tratamentos relacionados a qualidade da água de consumo e residuária.

## METODOLOGIA

O presente estudo constituiu-se de uma pesquisa bibliográfica que segundo Gil (2008) é realizada a partir da consulta de materiais constituídos anteriormente, sendo estes livros, teses, dissertações e artigos científicos, ou seja, pesquisas bibliográficas possibilitam ampla cobertura de fenômenos, valendo-se de materiais de diversos autores sobre determinado assunto.

Como delineamento metodológico do presente estudo, foram utilizados autores que conceituassem as diferentes nanopartículas de óxido de ferro, bem como suas metodologias de obtenção, comportamento magnético e aplicações diversas. Para tanto, pesquisas foram realizadas em bases de dados e indexadores nacionais e internacionais, como: Portal da Capes, Scielo e o Google Acadêmico, além das plataformas editoriais ScienceDirect, Springer, Scopus® e Reed Elsevier, nas quais foram considerados livros, dissertações, teses e artigos científicos que apresentaram resposta a seguintes palavras-chave: “nanopartículas de óxido de ferro”, “metodologias de obtenção”, “comportamento magnético” e “aplicações diversas”. A pesquisa, indicou artigos, datados entre os anos de 2002 a 2018, dos quais foram selecionados aqueles condizentes com os objetivos da presente revisão.

## DESENVOLVIMENTO

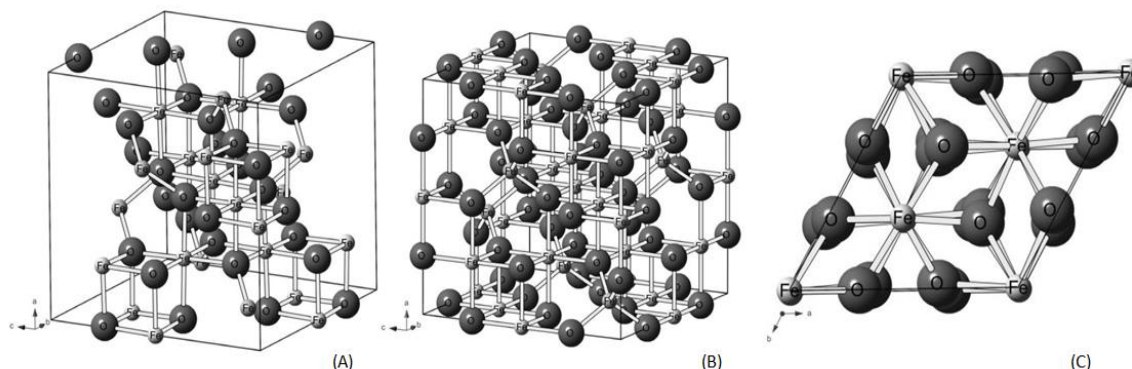
### Nanopartículas de óxido de ferro

Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalentes ou trivalentes, predominando a coordenação octaédrica  $\text{FeO}_6$ , porém sendo observada também a coordenação tetraédrica,  $\text{FeO}_4$  (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015). As propriedades dos óxidos de ferro são diretamente relacionadas com as dimensões e morfologias de suas estruturas. Sendo assim, as nanopartículas de óxidos de ferro apresentam propriedades diferenciadas quando comparadas aos materiais no estado massivo (SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

Na natureza, os óxidos de ferro existem em várias formas, como de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Figura 1 - A), maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Figura 1 - B) e hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Figura 1 - C) (TEJA; KOH, 2009), sendo a magnetita a mais comum. A  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  exibe o magnetismo mais forte de todos os óxidos de ferro mencionados, devido a sua forma mais estável e devido aos seus íons de ferro divalentes e trivalentes. Por outro lado, a maghemita consiste de uma mistura entre a estrutura e composição de magnetita e de hematita, que reflete a similaridade entre as estruturas de ambas, esta possui cor marrom avermelhada

e ocorre no solo como produto de intemperismo da magnetita. A hematita é o mais antigo dos óxidos de ferro conhecidos e é por vezes referido como o óxido férrico (TEJA; KOH, 2009).

**Figura 1** - Estrutura cristalina da magnetita (A), estrutura cristalina da maghemita (B) e estrutura cristalina da hematita (C).



**Fonte:** Oliveira, Fabris e Pereira (2013), adaptado pelos autores.

Os óxidos de ferro são, provavelmente, os nanomateriais magnéticos mais estudados devido à sua atoxicidade e biocompatibilidade, que permitem a sua utilização em numerosas aplicações (LAURENT *et al.*, 2008). Além destas propriedades, a reutilização do óxido de ferro é facilitada devido à possibilidade de separação deste material e devido às suas propriedades magnéticas (BORGHI *et al.*, 2011). Algumas das propriedades físicas e magnéticas dos óxidos de ferro são apresentadas no Quadro 01.

**Quadro 1** - Propriedades físicas dos óxidos de ferro.

Propriedades	Magnetita	Maghemita	Hematita
Forma molecular	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Parâmetro reticular (nm)	$a = 0,8396$	$a = 0,8347$	$a = 0,5034$
Sistema cristalográfico	Cúbico	Cúbico ou tetraédrico	Hexagonal
Tipo de Magnetismo	Ferrimagnético ou superparamagnético	Ferromagnético ou superparamagnético	Fracamente ferromagnético

**Fonte:** Cornell e Schwertmann (2003).

Uma abordagem mais detalhada a respeito da maghemita será apresentada visto que este nanomaterial apresenta relevância científica atual evidente (SANTOS *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2018a; DOS SANTOS *et al.*, 2018b).

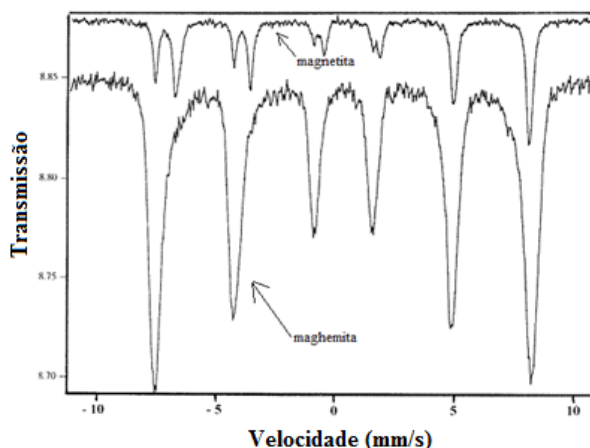
### Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

A maghemita apresenta uma estrutura cúbica de espinélio muito similar à da magnetita, porém o que as diferenciam é a presença de  $\text{Fe}^{3+}$  como o único cátion na estrutura. Cada célula unitária (cúbica) contém uma média de 32 íons  $\text{O}^{2-}$ , 21,33 íons  $\text{Fe}^{3+}$  e 2,66 vacâncias, sendo que os cátions estão distribuídos

em 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos. As vacâncias estão localizadas apenas nos sítios octaédricos (KARUNAKARAN; SENTHILVELAN, 2006).

Uma técnica tipicamente usada para diferenciar estes dois óxidos é a espectroscopia Mössbauer, já que a difratometria de raios X não é capaz de diferenciá-los, visto que os espectros obtidos e os parâmetros hiperfinos (obtidos pela espectroscopia Mössbauer) destes dois óxidos são muito diferentes (Figura 2) (JANOT; GUÉRARD, 2002).

**Figura 2** - Espectros Mössbauer da maghemita e magnetita.



**Fonte:** Janot e Guérard (2002), adaptado pelos autores.

Ambas exibem comportamento ferromagnético, porém a maghemita tem uma magnetização de saturação levemente menor. As diferenças em suas respostas magnéticas são devido à interação entre as duas sub-redes, compostas pelos sítios tetraédricos e octaédricos. A vantagem da maghemita sobre a magnetita é a sua alta estabilidade térmica e química. Devido à estabilidade e à biocompatibilidade, a maghemita é usada em uma variedade de aplicações biomédicas e tecnológicas (DROFENIK *et al.*, 2008).

As morfologias mais comuns para as nanopartículas de maghemita são cubos ou bastões, porém, normalmente, quando obtida a partir de transformação no estado sólido, mantém a morfologia de seu precursor. São também relatadas partículas de maghemita elipsóides, esféricas, e tubos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; ITOH; SUGIMOTO, 2003; LIU; FU; XIAO, 2006; ROY; BHATTACHARYA, 2012).

As principais aplicações das nanopartículas de maghemita são decorrentes de suas propriedades magnéticas. Destaca-se a utilização desta nas áreas biomédica, em dispositivos de armazenamento de dados ou de energia, para remoção de poluentes, dentre outras. Em relação à aplicação de nanopartículas de maghemita para remoção de poluentes destacam-se: adsorção e fotocatalise na degradação de corantes (AFKHAMI; SABER-TEHRANI; BAGHERI, 2010; MADRAKIAN *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2013), adsorção de Cr(VI), Se(VI), As(V) e redução a formas menos tóxicas destes metais (WANG; LO, 2009; AN; LIANG; ZHAO, 2011; BAIKOUSI *et al.*, 2012; CHOWDHURY; YANFUL; PRATT, 2012) e ainda podem ser utilizadas como

parte integrante de coagulantes na remoção de contaminantes em águas (JIANG; WANG; MA, 2010; LI *et al.*, 2010; WAN *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2012).

Há uma variedade de maneiras para preparar nanopartículas de maghemita, tais como a co-precipitação (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007), síntese por microemulsão (MAHMOUDI *et al.*, 2011; OKOLI *et al.*, 2012a), método hidrotérmico (WU; HE; JIANG, 2008; MAHMOUDI *et al.*, 2011), decomposição térmica (Wu, He e Jiang, 2008), sonoquímico (WU; HE; JIANG, 2008; MAHMOUDI *et al.*, 2011), método Pechini (SANYAL; ERIKSSON, 2012) e síntese pelo método sol-gel, os quais serão detalhados a seguir.

### **Métodos de obtenção de nanopartículas de Óxidos de Ferro.**

Nas últimas décadas, esforços têm sido dedicados à síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, devido ao seu potencial de aplicação em diversas áreas. Além disso, diferentes formas de nanocristais podem ser obtidas, a partir da variação das condições de reação (PARK *et al.*, 2007; VARANDA; JÚNIOR; JÚNIOR, 2011).

### **Co-precipitação**

A síntese por co-precipitação é um método fácil e conveniente para a obtenção de nanopartículas de óxido de ferro como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . O controle morfológico, tamanho e forma, e a composição química das nanopartículas dependem do precursor metálico utilizado, da proporção dos reagentes, da temperatura da reação, do valor de pH e da força iônica do meio (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007).

Mateus *et al.* (2018) descreve a síntese de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  mediante a utilização de solução aquosa de precursores de sais férricos em temperatura ambiente ( $25\pm 2^\circ\text{C}$ ) em atmosfera oxigenada, com base na metodologia proposta por Khalil (2015) e Rashad *et al.* (2012) acrescidas de modificações. A associação das soluções acima descritas sem o ajuste de pH e sua agitação a 50 rpm por 15 minutos resultou na precipitação das nanopartículas. O co-precipitado negro resultante foi separado, lavado com água deionizada e etanol e seco em estufa a  $50^\circ\text{C}$ .

Com esta síntese, uma vez que as condições estejam otimizadas, a qualidade das nanopartículas torna-se reprodutível. Porém dentre as principais desvantagens deste método figuram o controle de pH, uso de atmosfera inerte, e a obtenção de materiais com larga distribuição de tamanho (HECK *et al.*, 2005; WU; HE; JIANG, 2008).

### **Microemulsão**

O método da microemulsão (água em óleo), usa gotículas de água como nanoreatores em uma fase orgânica contínua na presença de moléculas de surfactante é relatado como sendo um método de maior controle da etapa de crescimento de cristais. Neste método, precursores de ferro podem ser precipitados como óxidos de ferro na fase aquosa especificamente localizada dentro das micelas. O óxido de ferro não se precipita na fase orgânica, já que os precursores de ferro não são reativos nessa fase. O tamanho das nanopartículas pode ser controlado pelo tamanho das gotículas de água e pelos precursores utilizados (MAHMOUDI *et al.*, 2011; OKOLI *et al.*, 2012b).

Nos estudos de Fernandes e Kawachi (2010), nanopartículas de maghemita foram obtidas por este método utilizando quantidades distintas de hidróxido de amônio. Nos sistemas de síntese foram misturados duas microemulsões básicas que diferiam na composição da fase aquosa. As microemulsões foram preparadas adicionando os reagentes sob agitação magnética. O material resultante foi deixado em repouso por 3 semanas, à temperatura ambiente. Após tal período, os sólidos resultantes foram separados por centrifugação (3000 rpm), lavados por três vezes com acetona e álcool etílico e secos a temperatura ambiente.

### Hidrotérmico

Outro método bastante utilizado para obtenção de óxido de ferro nanoparticulado, é o hidrotérmico. Por este método, precursores de ferro em meio aquoso, na presença ou não de surfactantes são aquecidos a altas temperaturas e pressão em autoclave, podendo-se utilizar também radiações de micro-ondas. Os óxidos de ferro obtidos por este método são altamente cristalinos, com tamanhos abaixo de 100 nm, sendo possível a obtenção de diferentes morfologias, como nanocubos e esferas ocas. As principais desvantagens deste método são os altos valores de temperatura e pressão necessários para a síntese (WU; HE; JIANG, 2008; MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Valois *et al.* (2016) em seus ensaios para a síntese de óxido de estanho, utilizaram uma adaptação da metodologia proposta por Santos (2013), na qual 22,15 mmol de cloreto de estanho II dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) foram adicionados a uma solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , P.A.) para oxidação do estanho (III) a estanho (IV). Para tanto, alocou-se a mistura em um copo de teflon acoplado ao reator hidrotérmico nas condições de 2,98 atm, 140 °C, com tempo reacional de 60 minutos e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Por fim, a solução foi retirada do reator, e submetida a lavagem do precipitado. Após a lavagem, o pó foi levado a uma estufa para a secagem a 80°C por 12 h.

### Decomposição térmica

O método da decomposição térmica baseia-se na obtenção de óxidos de ferro pela decomposição de precursores do metal em solução orgânica, seguido pela oxidação deste, levando assim à formação de nanopartículas monodispersas, com poucos defeitos cristalinos. Dependendo do precursor utilizado e de outros agentes oxidantes presentes em solução, pode-se obter magnetita ou maghemita menores que 20 nm. Apesar das vantagens, como obtenção de materiais monodispersos e de tamanho reduzido, os produtos obtidos por este método são solúveis apenas em solventes não polares, inviabilizando a utilização destas em aplicações biomédicas (WU; HE; JIANG, 2008).

Barbosa e Sansiviero (2005) relatam a síntese de complexos de zinco e cádmio pelo método de Singh, utilizando uma solução de 0,005 mol (1,2 g) de Nazimnt em 50 mL de H<sub>2</sub>O acrescida, sob agitação, de uma solução de 0,005 mol (0,7 g) de ZnCl<sub>2</sub> (ou de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) dissolvidas em 50 mL de H<sub>2</sub>O, contendo um excesso de NH<sub>4</sub>OH. Os autores observaram a formação de um precipitado amarelo claro, tanto para o complexo de Zinco como para o de

Cádmio. Os complexos obtidos foram lavados repetidas vezes com água, álcool e éter e secos à vácuo sobre o  $\text{CaCl}_2$ .

### Sonoquímico

Um recente desenvolvimento na síntese de óxidos de ferro é o método sonoquímico. Neste processo, a ultrasonicação de alta energia ocasiona cavitação acústica, formando pontos localizados de calor com temperatura de até 5000 K e pressão de 1800 atm. Em altas temperaturas, podem ocorrer o colapso implosivo de bolhas e a formação e crescimento de núcleos de óxido de ferro. Nanopartículas monodispersas de uma ampla variedade de morfologias podem ser obtidas por este método. Porém, para isso é necessário que a síntese seja realizada em larga escala (WU; HE; JIANG, 2008; MAHMOUDI *et al.*, 2011).

Nos estudos de Camacho, Camacho e Mancio (2018) para obtenção de nanopartículas por este método, suspensões aquosas foram preparadas em relação água/sólido na proporção de 30:1, seguindo metodologia proposta por Lourenço *et al.* (2010). Na qual a suspensão previamente preparada foi submetida a ultrassonificação por 1 hora com agitação mecânica constante em equipamento Ultrasonic Processor UIP1000hd. Após tal tratamento, o material foi seco em estufa a 105°C por 24 horas. O material resultante foi submetido ao processo de sifonação que ocorreu em 8 etapas. Como resultado, os autores obtiveram aproximadamente 15% de magnetita.

### Pechini

Uma rota de síntese bastante comum para obtenção de óxidos nanoparticulado é o método Pechini (1967), também conhecido como método dos precursores poliméricos. Tal método foi desenvolvido em 1967 pelo pesquisador Maggio P. Pechini e possui patente registrada sobre o número 3.330.697 e pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e a formação de pós aglomerados. O processo consiste na dissolução de um sal metálico em água, a aproximadamente 70°C, seguindo-se da adição de ácido cítrico e etilenoglicol, ocorrendo uma reação de esterificação. Após secagem e calcinação, obtêm-se os óxidos nanoparticulados (SANYAL; ERIKSSON, 2012).

Em estudos realizados por Costa *et al.* (2006) para preparação das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , inicialmente foi preparada uma solução de citrato de titânio por meio da reação de ácido cítrico com o isopropóxido de titânio, em uma relação 3:1 em mol. Na sequência a solução foi aquecida a 70 °C, dando origem a uma solução límpida e estável. Após a síntese do citrato, uma solução de etileno glicol foi adicionada ao sistema, tal etapa foi realizada sob temperatura controlada de 120°C. Na sequência após a etapa de polimerização, a resina resultante foi levada a mufla (400°C) por 1 h até que ocorresse a formação do polímero pirolisado e a liberação de parte da matéria orgânica presente.

### Sol-gel

Outro método muito importante na síntese de óxidos de ferro é o sol-gel. Neste processo, partindo-se de precursores moleculares, como alcóxidos metálicos ou sais inorgânicos, obtêm-se um esqueleto de óxido por meio de



reações de hidrólise e polimerização a baixas temperaturas, o qual permite a síntese de fases metaestáveis de óxido (CERVANTES; LUISA, 2012).

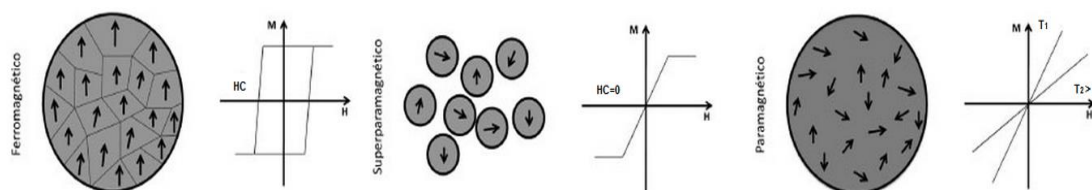
O método sol-gel apresenta diversas vantagens, como a utilização de precursores mais baratos que os precursores alcóxidos (excessivamente caros) e processo de preparação simples, resultando em partículas nanométricas com distribuição uniforme de tamanho (HWANG *et al.*, 2004; FENG *et al.*, 2011; LIU; XU; ZENG, 2011). No entanto as principais desvantagens deste método são a utilização de solventes orgânicos e o fato do processo ser desenvolvido em diversas etapas, tornando-se demorado e custoso (CERVANTES; LUISA, 2012). Sendo assim, algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de modificar o método sol gel de forma a reduzir o tempo de reação, reduzir o número de etapas no processo, e dispensar a utilização de solventes orgânicos, como por exemplo, com a utilização direta de polímeros solúveis em água, dispensando a etapa de polimerização (FERNANDES *et al.*, 2009a; FERNANDES *et al.*, 2009b; SILVA *et al.*, 2013)

### **Comportamento Magnético**

Os materiais magnéticos são geralmente classificados com base na sua susceptibilidade magnética que é definida como a razão entre a magnetização induzida e o campo magnético aplicado. O átomo de ferro tem um momento magnético muito forte como resultado de quatro elétrons desemparelhados no seu orbital 3d, Por outro lado, quando os cristais são formados a partir de átomos de ferro, vários estados magnéticos podem surgir (TEJA; KOH, 2009). Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro podem ser divididas em três classes principais: paramagnéticas, superparamagnéticas e ferromagnéticas (Figura 3) (KUMAR, 2009).

Um material diz-se estar no estado paramagnético quando na ausência de campo magnético externo, as orientações dos momentos atômicos são aleatórias, de maneira que o material não possui nenhuma magnetização resultante. Estes dipolos atômicos são livres para rotacionarem e quando se aplica um campo magnético externo, estes se alinham preferencialmente com este campo aplicado, resultando no paramagnetismo (CALLISTER, 2002; FARIA, 2005).

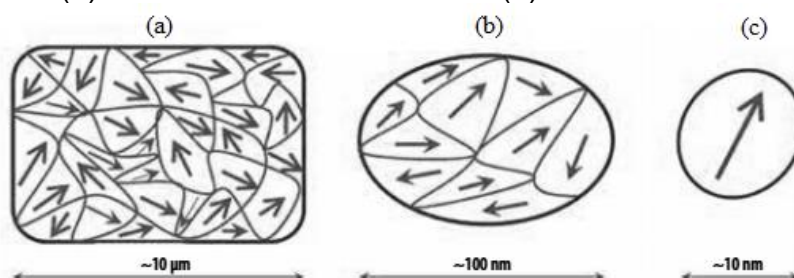
Materiais ferromagnéticos, por outro lado, contêm elétrons desemparelhados, mas ao contrário dos elétrons desemparelhados em materiais paramagnéticos, estes são dispostos em domínios que consistem de muitos íons e átomos, ao passo que cada domínio é um único dipolo magnético com dimensões inferiores a 100 nm. Os dipolos magnéticos dos compostos ferromagnéticos são igualmente organizados em direções aleatórias, no entanto, quando um campo magnético é aplicado, estas giram na direção do campo aplicado, e permanecem alinhados mesmo na ausência do campo magnético. As nanopartículas magnéticas deste tamanho são identificadas como sendo superparamagnéticas, pois, embora os seus dipolos se alinhem paralelamente a um campo magnético aplicado, a energia térmica ambiente é suficiente para desorganizar espontaneamente a direção da sua magnetização, na ausência de campo magnético aplicado (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; KUMAR, 2009). Esta propriedade única faz com que as nanopartículas de óxido de ferro sejam candidatos para uma ampla gama de aplicações.

**Figura 3** - Diferentes tipos de comportamento magnético em materiais.

Fonte: Martins e Trindade (2012).

### Fenômeno superparamagnético

Materiais ferromagnéticos macroscópicos possuem muitos domínios. Dentro de cada domínio, a magnetização assume valores de saturação, mas as direções da magnetização total de cada domínio não são necessariamente paralelas entre si. Quando materiais magnéticos macroscópicos (Figura 4 (a)) se quebram em multidomínios para minimizar a energia total, as partículas com dimensões muito reduzidas, que se ordenam magneticamente tendem a formar monodomínios (Figura 4 (c)), e as maiores (acima de certo diâmetro crítico) serão multidomínios (Figura 4 (b)). As propriedades magnéticas de um conjunto de partículas monodomínio são denominadas superparamagnéticas (KNOBEL *et al.*, 2008).

**Figura 4** - Representação arbitrária das configurações magnéticas em materiais macroscópicos (a) divididos em multidomínios (b) e monodomínios (c).

Fonte: Francisquini, Schoenmaker e Souza (2014), adaptado pelos autores.

Com a diminuição do tamanho de partícula abaixo de certo valor crítico, a formação de domínios torna-se energeticamente desfavorável e o domínio magnético pode coincidir com a nanopartícula magnética. Este tamanho crítico é característico da composição do material. Em uma partícula monodomínio, a mudança na orientação da magnetização ocorre através de uma rotação coerente dos spins, o que origina uma coercibilidade relativamente elevada. Se o tamanho de partícula do material ferromagnético for ainda mais reduzido, a energia de agitação térmica é suficiente para desalinhar a orientação da componente da magnetização, de tal forma que na ausência de um campo magnético externo a magnetização resultante é nula. Estes materiais não apresentam coercividade e comportam-se como paramagnéticos com um momento magnético clássico elevado (KLABUNDE; RICHARDS, 2009; MARTINS; TRINDADE, 2012).

Este fenômeno é similar ao paramagnetismo nos materiais, já que a magnetização ocorre apenas na presença de campo magnético externo. Os

dipolos dos átomos ou moléculas dos materiais paramagnéticos se alinham na direção do campo magnético externo e perdem o alinhamento quando este é removido. Entretanto, em contraste ao paramagnetismo, o superparamagnetismo refere-se ao alinhamento e flutuação térmica de nanopartículas, ao invés de dipolos individuais de átomos ou moléculas (BIRDI, 2008; SCHMID, 2011).

As nanopartículas superparamagnéticas apresentam magnetização quase instantânea sob a ação de campo magnético externo, possibilitando a rápida e precisa movimentação e posicionamento das nanopartículas, por meio do uso de campo magnético externo, característica que faz com que essas nanopartículas sejam objetos de extremo interesse para aplicações em diversas áreas (BIRDI, 2008).

### **Funcionalização do Óxido de Ferro**

O termo funcionalização, comum em nanotecnologia, refere-se à execução de algumas funções químicas ou biológicas, através da projeção e manipulação desses materiais, de forma controlada e pré-determinada permitindo uma extensa faixa de aplicações (FERREIRA; RANGEL, 2009). Estes materiais podem ser funcionalizados com diferentes grupos químicos para aumentar a sua afinidade/seletividade para um determinado composto (FERREIRA; RANGEL, 2009; GUO *et al.*, 2013).

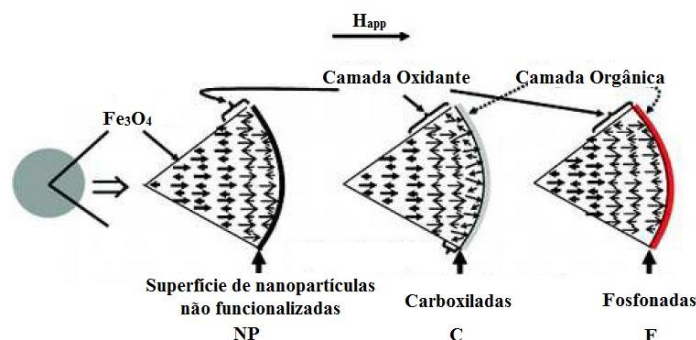
Os materiais funcionalizados como os nanocristais, as nanopartículas, os nanofios, as nanofitas, os nanotubos e os nanocompósitos possuem potencial de aplicação em catálise, na síntese de colóides, em processos fotoquímicos, no desenvolvimento de sensores e dispositivos eletrônicos, em aplicações médicas, na obtenção de novos fármacos e no controle ambiental (FERREIRA; RANGEL, 2009).

Diversos trabalhos estudam os efeitos da escala nanoscópica na magnetização, mas ainda há poucos estudos sobre como os grupos funcionalizadores e o meio onde as nanopartículas se encontram e alteram seu comportamento magnético. Na literatura, encontram-se pesquisas relacionadas à funcionalização de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro para diversos fins com diferentes ligantes como polietilenoglicol e oleato de sódio (KIM *et al.*, 2003), ácido láurico (PRADHAN *et al.*, 2007) e ácido oleico (JAIN *et al.*, 2005; ZHANG; HE; GU, 2006; MAITY; AGRAWAL, 2007; ZHU *et al.*, 2011).

Daou *et al.* (2008) investigaram o efeito das interações de superfície inorgânica-orgânica sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas óxido de ferro funcionalizadas por grupos carboxilato e moléculas fosfonadas. A Figura 5, apresenta a representação da superfície de nanopartículas não funcionalizadas (NP), carboxiladas (C) e fosfonadas (P) na presença de um campo magnético aplicado.

Como resultado, observaram que o grupo carboxilato diminui a magnetização de saturação da partícula, enquanto que moléculas fosfonadas mantém o ordenamento na camada superficial da partícula, preservando suas propriedades magnéticas. As propriedades magnéticas dependem, assim, do agente de funcionalização e das interações de superfície.

**Figura 5** - Representação da superfície de nanopartículas não funcionalizadas (NP), carboxiladas (C) e fosfonadas (P) na presença de um campo magnético aplicado.



**Fonte:** Daou *et al.* (2008), adaptado pelos autores.

### Aplicações diversas de nanopartículas

Na sequência serão apresentados diversos estudos nos quais as nanopartículas de óxido de ferro foram utilizadas nas principais técnicas de tratamento encontradas na literatura sendo essas adsorção e coagulação floculação (C/F).

### Adsorção

Nanopartículas de maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) com diâmetros de aproximadamente 45 nm obtidas pelo método da co-precipitação foram utilizadas para a adsorção do corante vermelho do congo, obtendo-se uma capacidade de adsorção de  $208,33 \text{ mg.g}^{-1}$  de adsorvente (AFKHAMI; MOOSAVI, 2010). Também, o corante azul de metileno pode ser adsorvido com eficiência de aproximadamente 80% em nanopartículas de 10 a 30 nm de maghemita suportadas em matriz carbonácea e com eficiência de 90% em nanopartículas de goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) entre 25 e 50 nm, suportadas em carvão (CASTRO *et al.*, 2009; GONÇALVES *et al.*, 2009).

No estudo de Yu *et al.* (2013), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) modificado com maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ) foi utilizado como adsorvente para remoção do corante vermelho do congo e os resultados mostraram que as capacidades de remoção e a capacidade de separabilidade do adsorvente pode ser significativamente melhoradas quando modificado com maghemita. A adsorção do vermelho do congo no  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  atingiu um percentual de remoção de 97% dentro de 60 min.

Em estudos feitos por Pecson, Decrey e Kohn (2012), filtros de areia impregnada com óxido de ferro foram utilizados para adsorção e fotoinativação de diferentes tipos de vírus e bactérias (bacteriófagos e *E. coli*) e estes apresentaram alta capacidade de adsorção e inativação dos vírus com a irradiação solar.

Nanoesferas ocas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  preparadas através de um método hidrotérmico mostraram ser um adsorvente eficaz para remoção do corante vermelho neutro com a capacidade máxima de adsorção de  $90 \text{ mg.g}^{-1}$  (IRAM *et al.*, 2010). Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  superparamagnéticas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação e utilizadas para a remoção de Ni (II) a partir de soluções aquosas. As nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  permitiram uma capacidade

máxima de adsorção de Ni (II) na faixa de 209,205 a 362,318 mg.g<sup>-1</sup> (GAUTAM *et al.*, 2015).

Yamaguchi, Bergamasco e Hamoudi (2016) utilizaram óxido de grafeno decorado com microesferas magnéticas de ferrita de manganês (MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-G) para adsorção de glifosato de água. A adsorção do glifosato atingiu o equilíbrio dentro de 8h com uma capacidade máxima de adsorção de 39 mg.g<sup>-1</sup> a 5°C.

### Coagulação Flocculação

A C/F utilizando nanopartículas magnéticas tem tornado-se bastante promissora no tratamento de água, levando a uma maior eficiência de remoção de parâmetros físico-químicos e de compostos poluentes através de separação magnética (AMBASHTA; SILLANPÄÄ, 2010; HATAMIE *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

Além do desenvolvimento e melhoria do sistema de separação magnética, as pesquisas sobre a coagulação magnética são principalmente focadas nos seguintes aspectos (I) mistura de materiais magnéticos no processo de C/F convencional para produção de flocos magnéticos que podem ser separados rapidamente através de campo magnético; e (II) desenvolvimento de coagulantes magnéticos composto de materiais magnéticos em conjunto aos tradicionais (GUO *et al.*, 2013 ).

Recentemente, coagulação utilizando nanopartículas de óxido de ferro magnéticas tem atraído a atenção de pesquisadores. Wan *et al.* (2011) em seu estudo compararam a eficácia da utilização do coagulante policloreto de alumínio (PAC) em comparação a este combinado com nanopartículas de magnetita para tratamento de água residual. Os resultados mostraram que a turbidez da água residual foi significativamente reduzida pelo tratamento combinado (PAC + Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) quando aplicado o campo magnético. A turbidez residual de 179 NTU na ausência de campo magnético, pode ser reduzida para 23 NTU com aplicação de um campo magnético de 1000 G. A dosagem do PAC também pode ser reduzida em 83% quando combinada às nanopartículas. Além disso, o método desenvolvido reduziu eficazmente a produção de lodo residual.

Li *et al.* (2010) utilizaram a combinação de magnetita com sulfato férrico polimérico no processo de C/F para remoção de arsênio. Os flocos magnéticos puderam ser removidos rapidamente e eficientemente por separação magnética aumentando significativamente a remoção de arsênio.

No estudo de Jiang, Wang e Ma (2010), um coagulante composto por nanopartículas magnéticas (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e cloreto poliférrico foi utilizado no tratamento de água contaminada por *Microcystis aeruginosa*. Os resultados mostraram que o coagulante composto em uma dosagem ótima de 14 mg.L<sup>-1</sup> pode alcançar 100% de remoção de *Microcystis aeruginosa* e 48% de UV<sub>254nm</sub> sob influência de campo magnético externo.

Nanopartículas de óxido de ferro associadas à proteína do coagulante natural *Moringa oleifera* foram utilizadas como coagulante no tratamento de águas superficiais e possibilitaram uma remoção de 90% da turbidez inicial utilizando sedimentação magnética (OKOLI *et al.*, 2012a).

Um nano-ferrofluido (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+8NH<sub>4</sub>Cl) foi sintetizado para ser utilizado como coagulante no tratamento de água e este pode efetivamente remover 90% de metais pesados tais como Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>;

ainda, apresentou grande capacidade de remoção de turbidez (cerca de 90%), excelente eficiência antibacteriana (98% de remoção de coliformes termotolerantes), diminuição de DQO (cerca de 60%), além de apresentar fácil separação através de campo magnético externo (HATAMIE *et al.*, 2016).

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com a realização do presente estudo foi possível conhecer as diferentes metodologias propostas para obtenção nas nanopartículas magnéticas assim como suas diversas aplicações voltadas a técnicas de tratamento de águas residuais e de abastecimento, favorecidas pelas características de fácil separação por meio da utilização de campos magnéticos externo, elevada área superficial, alta capacidade de adsorção de poluentes e sua compatibilidade para funcionalização por grupos químicos e compostos orgânicos de interesse.

Dessa forma, espera-se com o presente estudo contribuir com a produção bibliográfica a cerca dessa temática e desmitificar o uso de materiais em materiais em escala manométrica em tratamentos voltados a qualidade da água uma vez que os mesmos podem ser obtidos de forma simples e sem elevados custos.

## REFERÊNCIAS

AFKHAMI, A.; MOOSAVI, R. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1, p. 398 – 403, 2010.

AFKHAMI, A.; SABER-TEHRANI, M.; BAGHERI, H. Modified maghemite nanoparticles as an efficient adsorbent for removing some cationic dyes from aqueous solution. **Desalination**, v. 263, n. 1 – 3, p. 240 - 248, 2010.

AHMED, T. *et al.* Emerging nanotechnology-based methods for water purification: a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 22 - 24, p. 4089 - 4101, 2014.

AMBASHTA, R. D.; SILLANPÄÄ, M. Water purification using magnetic assistance: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1 – 3, p. 38 - 49, 2010.

AN, B.; LIANG, Q.; ZHAO, D. Removal of arsenic(V) from spent ion exchange brine using a new class of starch-bridged magnetite nanoparticles. **Water Research**, v. 45, n. 5, p. 1961 - 1972, 2011.

BAIKOUSI, M. *et al.* Synthesis and Characterization of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Carbon Hybrids and Their Application in Removal of Hexavalent Chromium Ions from Aqueous Solutions. **Langmuir**, v. 28, n. 8, p. 3918 - 3930, 2012.

BARBOSA, C. M. L.; SANSIVIERO, M. T. C. Decomposição térmica de complexos de Zn e Cd com isomaleonitriladitiolato (imnt). **Química Nova**, v. 28, p. 761 - 765, 2005.

BIRDI, K. S. **Handbook of Surface and Colloid Chemistry**, Third Edition. Taylor & Francis, 2008.

BORGHI, C. C. *et al.* Magnetic removal of surfactants from wastewater using micrometric ironoxide powders. **Separation and Purification Technology**, v. 83, p. 180 – 188, 2011.

BOTTERO, J. Y.; ROSE, J.; WIESNER, M. R. Nanotechnologies: Tools for sustainability in a new wave of water treatment processes. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 2, n. 4, p. 391 - 395, 2006.

CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CAMACHO, A. L. D.; CAMACHO, D. L. D.; MANCIO, M. Avaliação do aumento da reatividade da cinza volante através do método sonoquímico. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 23, n.3, p.s/n, 2018.

CASTRO, C. S. *et al.* Remoção de compostos orgânicos em água empregando carvão ativado impregnado com óxido de ferro: ação combinada de adsorção e oxidação em presença de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Química Nova**, v. 32, p. 1561 - 1565, 2009.

CERVANTES, M. L. R.; LUISA, R. C. M. **Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método sol-gel**. UNED, 2012.

CHOWDHURY, S. R.; YANFUL, E. K.; PRATT, A. R. Chemical states in XPS and Raman analysis during removal of Cr(VI) from contaminated water by mixed maghemite–magnetite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235 – 236, p. 246 - 256, 2012.

CLOETE, T. E. *et al.* **Nanotechnology in Water Treatment Applications**. Caister Academic Press, 2010.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structures, properties, reactions, occurrences and uses**. Wiley-VCH, 2003.

COSTA, A. C. F. M. *et al.* Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. **Cerâmica**, v. 52, p. 255 - 259, 2006.

DAOU, T. J. *et al.* Coupling Agent Effect on Magnetic Properties of Functionalized Magnetite-Based Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 18, p. 5869-5875, 2008.

DASTJERDI, R.; MONTAZER, M. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties. **Colloids and Surfaces B**, v. 79, p. 5-18, 2010.

DOS SANTOS, T. R. T. *et al.* Evaluation of Magnetic Coagulant ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO) and its Reuse in Textile Wastewater Treatment. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 229, n. 3, p. 92, 2018a.

DOS SANTOS, T. R. T. *et al.* Magnetic coagulant based on Moringa oleifera seeds extract and super paramagnetic nanoparticles: optimization of operational conditions and reuse evaluation. **Desalination and Water Treatment**, v. 106, n. 1, p. 226 – 237, 2018b.

DROFENIK, M. *et al.* Sonochemically assisted synthesis of zinc-doped maghemite. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 5, p. 791 - 798, 2008.

FARIA, R. N. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. Editora Livraria da Física, 2005.

FENG, J. *et al.* Effects of PVA content on the synthesis of LaFeO<sub>3</sub> via sol–gel route. **Ceramics International**, v. 37 p. 1203 – 1207, 2011.

FERNANDES, D. M. *et al.* Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110 – 115, 2009a.

FERNANDES, D. M. *et al.* Preparation and characterization of NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>0.04</sub>Zn<sub>0.96</sub>O and Fe<sub>0.03</sub>Zn<sub>0.97</sub>O Nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 118, n. 1 - 3, p. 447 – 452, 2009b.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. **Química Nova**, v. 33, p. 1242 - 1246, 2010.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. D. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, p. 1860 - 1870, 2009.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. In: (Ed.). **SÉRIE QUÍMICA: CIÊNCIA E TECNOLOGIA - QUÍMICA SUPRAMOLECULAR E NANOTECNOLOGIA**. São Paulo: Atheneu, 2014. p.592.

GAUTAM, R. K. *et al.* Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles. **Journal of Molecular Liquids**, v. 204, n. Supplement C, p. 60-69, 2015.

GIL, A. C. **Como Elaborar Projeto de Pesquisa**. 4 ed. São Paulo: Atlas, 2008.



GONCALVES, M. *et al.* Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles Supported on Carbon Matrix: Oxidation of the Dye Methylene Blue in Water. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1723 - U43, 2009.

GUO, H. *et al.* Application of Iron Oxide Based Nanomaterials (NMs) in Magnetic Assisted Chemical Separation (MACS) Processes for Water/Wastewater Treatment. **Advanced Materials Research**, v. 610 - 613, p. 1242 - 1251, 2013.

HATAMIE, A. *et al.* Evaluating magnetic nano-ferrofluid as a novel coagulant for surface water treatment. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, n. Supplement C, p. 694 - 702, 2016.

HECK, A. L. *et al.* Síntese do espinélio  $MgAl_2O_4$  via "sol-gel". **Cerâmica**, v. 51, p. 117 - 120, 2005.

HWANG, C. C. *et al.* Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 111, n. 1, p. 49 - 56, 2004.

IRAM, M. *et al.* Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using  $Fe_3O_4$  hollow nanospheres. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1, p. 1039-1050, 2010.

ITOH, H.; SUGIMOTO, T. Systematic control of size, shape, structure, and magnetic properties of uniform magnetite and maghemite particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 265, n. 2, p. 283 - 295, 2003.

JAIN, T. K. *et al.* Iron Oxide Nanoparticles for Sustained Delivery of Anticancer Agents. **Molecular Pharmaceutics**, v. 2, n. 3, p. 194 - 205, 2005.

JANOT, R.; GUÉRARD, D. One-step synthesis of maghemite nanometric powders by ball-milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 333, n. 1 - 2, p. 302 - 307, 2002.

JIANG, C.; WANG, R.; MA, W. The effect of magnetic nanoparticles on *Microcystis aeruginosa* removal by a composite coagulant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 369, n. 1 - 3, p. 260 - 267, 2010.

GOYAL, A. K.; JOHAL, E. S.; RATH, G. Nanotechnology for Water Treatment. **Current Nanoscience**, v. 7, n. 4, p. 640 - 654, 2011.

KARUNAKARAN, C.; SENTHILVELAN, S.  $Fe_2O_3$ -photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. **Electrochemistry Communications**, v. 8, n. 1, p. 95 - 101, 2006.

KHALIL, M. I. Co-precipitation in aqueous solution synthesis of magnetite nanoparticles using iron(III) salts as precursors. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 279 - 284, 2015.

KIM, D. K. *et al.* Protective Coating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 8, p. 1617 - 1627, 2003.

KLABUNDE, K. J.; RICHARDS, R. M. **Nanoscale materials in chemistry**. John Wiley & Sons, 2009.

KNOBEL, M. *et al.* Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 8, n. 6, p. 2836 - 2857, 2008.

KUMAR, C. S. S. R. **Magnetic nanomaterials**. Wiley-VCH, 2009.

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

LI, Y. *et al.* Research on magnetic seeding flocculation for arsenic removal by superconducting magnetic separation. **Separation and Purification Technology**, v. 73, n. 2, p. 264 - 270, 2010.

LIU, T.; XU, Y.; ZENG, C. Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  via PVA sol-gel route. **Materials Science and Engineering**, v. 176, p. 535 - 539, 2011.

LIU, X. M.; FU, S. Y.; XIAO, H. M. Synthesis of maghemite sub-microspheres by simple solvothermal reduction method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 5, p. 1554 - 1558, 2006.

LOURENÇO, R. R. *et al.* Ação sonoquímica e influência das condições de tratamento térmico na preparação de cimentos do sistema binário  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . **Cerâmica**, v. 56, p. 28 - 38, 2010.

LU, A.H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222 - 1244, 2007.

MADRAKIAN, T. *et al.* Removal of some cationic dyes from aqueous solutions using magnetic-modified multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, n. 0, p. 109 - 114, 2011.

MAHMOUDI, M. *et al.* Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, p. 24 - 46, 2011.

MAITY, D.; AGRAWAL, D. C. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 308, n. 1, p. 46 - 55, 2007.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434 - 1446, 2012.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, p. 1434 - 1446, 2012.

MASCIANGIOLI, T.; ZHANG, W.X. Peer Reviewed: Environmental Technologies at the Nanoscale. **Environmental science & technology**, v. 37, n. 5, p. 102A-108A, 2003.

MATEUS, G. A. P. *et al.* Obtaining drinking water using a magnetic coagulant composed of magnetite nanoparticles functionalized with Moringa oleifera seed extract. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4084 - 4092, 2018.

MOHAMMED, L. *et al.* Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. **Particuology**, v. 30, n. Supplement C, p. 1 - 14, 2017.

OKOLI, C. *et al.* Protein-functionalized magnetic iron oxide nanoparticles: time efficient potential-water treatment. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 10, p. 1 - 9, 2012a.

OKOLI, C. *et al.* Comparison and Functionalization Study of Microemulsion-Prepared Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8479 - 8485, 2012b.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123 - 130, 2013.

PARK, J. *et al.* Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 25, p. 4630 - 4660, 2007.

PECHINI, M. P. Methodology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. Us Patent 3.330.697, Jul. 1967.

PECSON, B. M.; DECREY, L.; KOHN, T. Photoinactivation of virus on iron-oxide coated sand: Enhancing inactivation in sunlit waters. **Water Research**, v. 46, n. 6, p. 1763 - 1770, 2012.

PRADHAN, P. *et al.* Cellular interactions of lauric acid and dextran-coated magnetite nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 311, n. 1, p. 282 - 287, 2007.

RASHAD, M. M. *et al.* Induction heating studies of magnetite nanospheres synthesized at room temperature for magnetic hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 23, p. 4019 - 4023, 2012.

RICKERBY, D. G.; MORRISON, M. Nanotechnology and the environment: A European perspective. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, n. 1, p. 19 - 24, 2007.

RIU, J.; MAROTO, A.; RIUS, F. X. Nanosensors in environmental analysis. **Talanta**, v. 69, n. 2, p. 288 - 301, 2006.

ROY, A.; BHATTACHARYA, J. Removal of Cu(II), Zn(II) and Pb(II) from water using microwave-assisted synthesized maghemite nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 211, p. 493 - 500, 2012.

SANTOS, M. A. **Síntese de nanocatalisadores cerâmicos a base de SnO<sub>2</sub> dopado com Mo e Pt pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.** Dissertação de Mestrado, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão, MA, 2013.

SANTOS, T. R. *et al.* Development of a magnetic coagulant based on Moringa oleifera seed extract for water treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 8, p. 7692 - 7700, 2016.

SANYAL, B.; ERIKSSON, O. **Advanced Functional Materials: A Perspective from Theory and Experiment.** Elsevier Science, 2012.

SAVAGE, N.; DIALLO, M. Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, n. 4 - 5, p. 331 - 342, 2005.

SCHMID, G. **Nanoparticles: From Theory to Application.** Wiley, 2011.

SILVA, M. F. *et al.* Nanometric particle size and phase controlled synthesis and characterization of g-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or (a+ g)-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by a modified sol-gel method. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 10, p. 104311 - 104317, 2013.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de Óxidos de Ferro Nanoestruturados como Adsorventes e Fotocatalizadores na Remoção de Poluentes de Águas Residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393 - 398, 2015.

TEJA, A. S.; KOH, P.-Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1 - 2, p. 22 - 45, 2009.

THERON, J.; WALKER, J. A.; CLOETE, T. E. Nanotechnology and Water Treatment: Applications and Emerging Opportunities. **Critical Reviews in Microbiology**, v. 34, n. 1, p. 43 - 69, 2008.

VALOIS, R. R. S. *et al.* Utilização do método hidrotérmico assistido por microondas na síntese de catalisadores a base de SnO<sub>2</sub> dopados com nióbio. **Cerâmica**, v. 62, p. 309 - 315, 2016.

VARANDA, L. C.; JÚNIOR, M. J.; JÚNIOR, W. B. Magnetic and multifunctional magnetic nanoparticles in nanomedicine: challenges and trends in synthesis and surface engineering for diagnostic and therapy applications. **INTECH**, p. 397-424, 2011.

VASEASHTA, A. *et al.* Nanostructures in environmental pollution detection, monitoring, and remediation. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, n. 1, p. 47 - 59, 2007.

WAN, T. J. *et al.* Using magnetic seeds to improve the aggregation and precipitation of nanoparticles from backside grinding wastewater. **Water Research**, v. 45, n. 19, p. 6301 - 6307, 2011.

WANG, P.; LO, I. M. C. Synthesis of mesoporous magnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and its application to Cr(VI) removal from contaminated water. **Water Research**, v. 43, n. 15, p. 3727 - 3734, 2009.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Z. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397 - 415, 2008.

YAMAGUCHI, N. U.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 391 - 402, 2016.

YU, M. *et al.* Efficient removal of Congo red by magnetically separable mesoporous TiO<sub>2</sub> modified with  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Porous Materials**, v. 20, n. 5, p. 1353 - 1360, 2013.

ZHANG, L.; HE, R.; GU, H.C. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2611 - 2617, 2006.

ZHANG, M. *et al.* Comparison of novel magnetic polyaluminum chlorides involved coagulation with traditional magnetic seeding coagulation: Coagulant characteristics, treating effects, magnetic sedimentation efficiency and floc properties. **Separation and Purification Technology**, v. 182, n. Supplement C, p. 118 - 127, 2017.

ZHAO, Y. *et al.* Removal of phosphate from wastewater by using open gradient superconducting magnetic separation as pretreatment for high gradient superconducting magnetic separation. **Separation and Purification Technology**, v. 86, p. 255 - 261, 2012.

ZHU, Y. *et al.* Size-controlled synthesis of monodisperse superparamagnetic iron oxide nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 34, p. 8549 - 8553, 2011.