

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS E SUA APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE RODAMINA B.

Henrique A. J. L. Mourão^{1,2*}, Caue Ribeiro²

¹Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP

²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP *mourao@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

Este trabalho descreve a síntese de nanocompósitos magnéticos fotocatalisadores, baseados na associação de nanopartículas magnéticas centrais (ferritas) com o semicondutor SnO₂ superficialmente distribuído. Para isso, foi sintetizadas ferritas de CoFe₂O₄ pelo método dos precursores poliméricos e posteriormente, estas foram recobertas com SnO₂ resultando na formação de nanocompósitos de SnO₂/CoFe₂O₄. Estes nanocompósitos foram caracterizados por DRX, MET e o potencial fotocatalítico destes nanocompósitos foi avaliado através da fotodegradação do corante rodamina B.

Palavras-chave: fotocatalise, síntese, nanocompósito magnético.

Introdução

Atualmente, a questão ambiental é pauta de discussões em todo o mundo e projetos de diversas áreas cada vez mais devem considerar este tema. Um problema ambiental bastante grave é a contaminação de águas, sendo a contaminação por resíduos de compostos orgânicos uma das mais preocupantes. Diversos métodos de tratamento de resíduos de compostos orgânicos vêm sendo estudados, em especial, os processos oxidativos avançados (POAs). Estes envolvem a geração de radicais por diversos sistemas, como por exemplo, a geração destes radicais na superfície de semicondutores fotoexcitados (LEGRINI et al., 1993). A maioria dos trabalhos desta área é relativa à utilização do TiO₂, especialmente na forma anatase; entretanto o SnO₂, que possui algumas características que se assemelham às do TiO₂ (como por exemplo, valores de band gap próximos) ainda foi pouco explorado em

fotocatalise. Em fotocatalise heterogênea, a alta área superficial do fotocatalisador é importante para a eficiência do processo, sendo este fato o grande motivador para utilização de materiais nanoestruturados, visto que estes possuem elevada área superficial específica. No entanto, a utilização de fotocatalisadores nanoparticulados, tem como principal obstáculo a sua separação do meio reacional para reutilização após o processo fotocatalítico, devido à alta estabilidade em meio aquoso.

Uma alternativa para contornar este problema é associar à fase de interesse uma fase com propriedade magnética pela formação de um nanocompósito que possa ser efetivamente desestabilizado pela aplicação de campo magnético. Esta foi a meta central deste trabalho: o desenvolvimento de nanocompósitos magnéticos com potencial para aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos, utilizando-se o método dos precursores poliméricos.

Materiais e métodos

As nanopartículas magnéticas (ferritas) de CoFe_2O_4 via método dos precursores poliméricos foram sintetizadas como apresentado em trabalhos anteriores (MOURÃO, 2009; RIBEIRO e MOURÃO, 2007). Posteriormente, foi feito o recobrimento da ferrita CoFe_2O_4 com SnO_2 via método dos precursores poliméricos obtendo o nanocompósito de CoFe_2O_4 recoberta por SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$). Foi obtida uma resina de Sn a aproximadamente 0,1 mol/L através do método dos precursores poliméricos, utilizando-se o seguinte procedimento: a uma solução de ácido cítrico, foi adicionado SnCl_2 em uma razão molar ácido cítrico: Sn igual a 3:1. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol à esta solução, em uma proporção molar etilenoglicol:ácido cítrico igual a 2:1, sob agitação a 50°C por aproximadamente 30 minutos, obtendo-se assim a resina de Sn. Posteriormente, as nanopartículas de CoFe_2O_4 obtidas pelo método dos precursores poliméricos foram dispersas nesta resina de Sn e a suspensão resultante foi levada a moinho atritor por 2 horas para desaglomeração das nanopartículas dispersas. Após a moagem, esta suspensão foi rotoevaporada e o produto obtido foi tratado termicamente a 450°C por 2 horas, obtendo-se os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ numa proporção em massa igual 44: 56 (SnO_2 : CoFe_2O_4).

Os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por difração de raios - X (DRX) utilizando-se um equipamento Rigaku modelo D Max 2500PC (radiação $\text{CuK}\alpha$) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200. O potencial fotocatalítico destes nanocompósitos a 100 mg.L^{-1} foi avaliado frente a fotodegradação do corante rodamina B (2,5 mg.L^{-1}) sob radiação UV. Em intervalos regulares, amostras foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível a 554 nm (equipamento Shimadzu UV-1601PC), para monitoramento da concentração de Rodamina B.

Resultados e discussão

Os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram inicialmente caracterizados por DRX. A Figura 1 apresenta o difratograma obtido, onde pode-se observar que foram identificadas as fases CoFe_2O_4 e SnO_2 -cassiterita.

Pode-se observar a presença de picos mais alargados para o material modificador (SnO_2) e assim, pode-se sugerir que as partículas de CoFe_2O_4 estão maiores do que as partículas do material modificador (neste caso, o SnO_2). Assim, foi feita a estimativa do tamanho de cristalito utilizando-se a equação de Scherrer (CULLITY, 1997). A Tabela 1 apresenta os resultados de tamanho médio de cristalito obtidos utilizando-se todos os picos de difração identificados. O valor estimado foi de 20,6 e

3,4 nm para as nanopartículas de CoFe_2O_4 e SnO_2 , respectivamente.

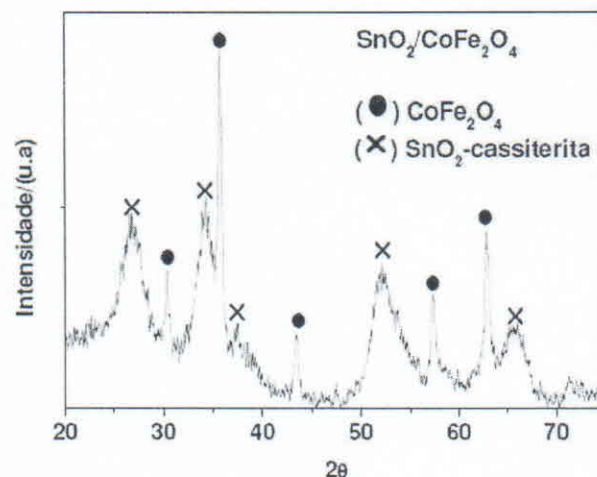


Fig. 1. Difratograma dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Tabela 1. Tamanho médio de cristalito de CoFe_2O_4 e SnO_2 .

hkl	SnO_2		CoFe_2O_4		
	2θ	D_{DRX} nm	hkl	2θ	D_{DRX} nm
110	26,611	3,2	220	30,084	25,7
101	33,893	3,6	311	35,437	22,5
211	51,780	3,5	400	43,058	16,4
301	65,937	3,4	511	56,973	20,5
-	-	-	440	62,585	19,3
	Média	3,4		Média	20,6

Posteriormente, os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram caracterizados por MET. A Figura 2 apresenta as imagens obtidas onde observa-se a presença de nanopartículas de CoFe_2O_4 rodeadas por várias nanopartículas de SnO_2 menores. Pode-se observar também que não ocorreu a formação de uma camada uniforme de recobrimento sobre a superfície das ferritas, e que em alguns locais das imagens existem regiões separadas com grandes quantidades de nanopartículas de SnO_2 ou CoFe_2O_4 .

Por fim, a Figura 3 apresenta a curva de fotodegradação da rodamina pura e na presença dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Pode-se observar que os nanocompósitos sintetizados apresentaram eficiência fotocatalítica na fotodegradação do corante, visto que a diminuição da concentração da rodamina na presença dos nanocompósitos foi maior do que a fotólise direta do corante.

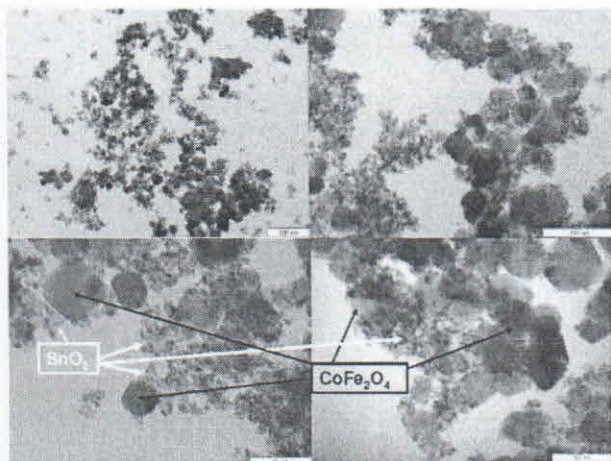


Fig. 2. Imagens obtidas por MET dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

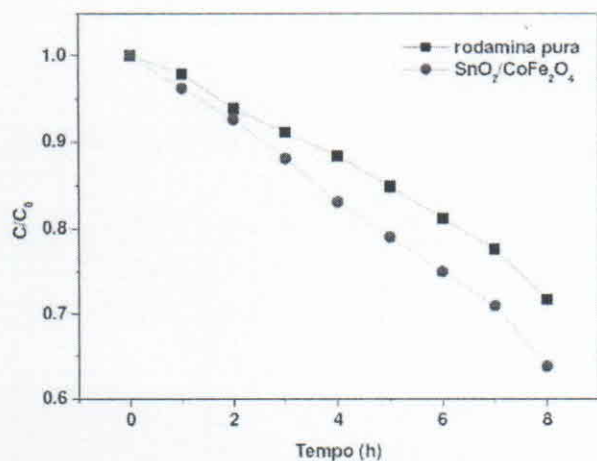


Fig. 3. Curva de fotodegradação de rodamina B, sob radiação UV.

Conclusões

Através do método dos precursores poliméricos foi possível sintetizar nanocompósitos magnéticos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sendo observado a presença de nanopartículas de SnO_2 superficiais menores e com uma distribuição não uniforme sobre a superfície das ferritas de CoFe_2O_4 . Estes nanocompósitos apresentaram atividade fotocatalítica na fotodegradação do corante rodamina B e a sua propriedade magnética (devido a presença das ferritas centrais) pode ser utilizada para separar o material do meio reacional após o processo fotocatalítico.

Agradecimentos

CNPq, FINEP/MCT, LIEC/UFSCar, FAPESP (processo: 07/53026-6), EMBRAPA/CNPDIÁ.

Referências

- CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. [S. l.]: Addison-Wesley, 1967.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M.; Photochemical Processes for Water Treatment. **Chem. Rev.**, Washington, v. 93, p. 671-698, 1993.
- MOURÃO, H. A. J. L. **Síntese e caracterização de nanocompósitos magnéticos e sua aplicação na despoluição de águas**. 2009. 92 f. Dissertação (Mestrado) – UFSCar, São Carlos.
- RIBEIRO, C.; MOURÃO, H. A. J. L. **Desenvolvimento de catalisadores magnéticos para despoluição de águas contaminadas com pesticidas**. São Carlos, SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2007. 7 p. (Embrapa Instrumentação Agropecuária. Circular Técnica; 39.