

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Magnéticos e
sua Aplicação na Despoluição de Águas”**

Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Caue Ribeiro de Oliveira

***bolsista FAPESP**

São Carlos – SP

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M931sc

Mourão, Henrique Aparecido de Jesus Loures.
Síntese e caracterização de nanocompósitos magnéticos
e sua aplicação na despoluição de águas / Henrique
Aparecido de Jesus Loures Mourão. -- São Carlos : UFSCar,
2009.
92 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2009.

1. Fotocatálise. 2. Descontaminação de águas. 3.
Semicondutores. 4. Nanocompósitos magnéticos. 5. Dióxido
de estanho e dióxido de titânio (Síntese). 6. Ferrita. I. Título.

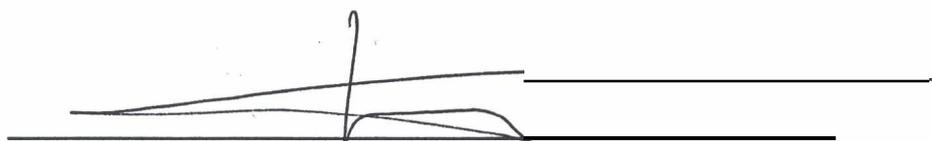
CDD: 541.395 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado

Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado do candidato Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, realizada em 05 de março de 2009:


Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira


Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo


Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Dedico este trabalho à minha família,
em especial aos meus pais Geraldo e Maria de Fátima

Agradecimentos

Primeiramente, eu gostaria de agradecer a você que está lendo este trabalho e que certamente colaborou ou ainda vai colaborar, através de críticas, sugestões, ...;

A Deus, pela vida, saúde e paz;

Ao meu orientador Dr. Caue Ribeiro, pelo apoio, orientação, discussões e sugestões que possibilitaram a realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Emerson pelos conselhos e ensinamentos;

Aos professores da banca, pela disposição em examinar e contribuir neste trabalho;

À UFSCar (em especial ao DQ), ao LIEC e à EMBRAPA\CNPDIÁ, que forneceram a estrutura para desenvolvimento deste trabalho. Ao CNPq, pelo suporte financeiro e à FAPESP pela bolsa concedida;

A Todos os colegas da UFV que estão aqui em São Carlos. A todos os meus colegas da pós-graduação, LIEC e EMBRAPA\CNPDIÁ. Me perdoem, mas não vou citar nomes, pois são muitos e com certeza vou esquecer alguns injustamente;

Ao Cleocir e Vagner que me auxiliaram nas discussões que contribuíram muito neste trabalho;

À Andréa, pelo amor, companhia e pela ajuda nas discussões que contribuíram muito neste trabalho;

À minha família: aos meus pais Maria de Fátima e Geraldo e ao meu irmão Carlos Augusto, pelo amor e apoio nas horas mais difíceis.

Resumo

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS MAGNÉTICOS E SUA APLICAÇÃO NA DESPOLUIÇÃO DE ÁGUAS: O desenvolvimento de novos materiais deve buscar produtos cujas propriedades estejam integradas de forma a permitir que os processos de interesse sejam executados de forma eficiente. Assim, na busca de novos catalisadores heterogêneos, um desafio é integrar de forma eficiente a atividade catalítica do material à capacidade de manipular, reter e separar a estrutura do meio reacional. Desta forma, este trabalho propôs-se à síntese de catalisadores baseados em semicondutores associados à ferritas magnéticas na forma de nanocompósitos. Para isso, foram sintetizadas ferritas CoFe_2O_4 e Fe_3O_4 por diferentes métodos. Pelo método dos precursores poliméricos, foi observada maior estabilidade da ferrita CoFe_2O_4 , enquanto que pelo método sol gel hidrolítico foi obtida somente a ferrita Fe_3O_4 . A seguir, foram sintetizados nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ em diferentes proporções mássicas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ e também nanocompósitos $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ na proporção mássica 56:44, ambos pelo método dos precursores poliméricos. Pelo método sol gel hidrolítico, foram sintetizados nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ na proporção em massa de 56:44 de $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{SnO}_2$. Os nanocompósitos de TiO_2 apresentaram aumento de área superficial, resultado da alta rugosidade superficial devido à nucleação heterogênea das nanopartículas de TiO_2 sobre a superfície das ferritas. Foi observada maior fotoatividade dos nanocompósitos obtidos pelo método dos precursores poliméricos devido ao maior grau de cristalinidade destes materiais. A avaliação da cinética da reação de fotodegradação do corante Rodamina B na presença dos nanocompósitos sintetizados apresentou uma reação de pseudozero ordem em relação à Rodamina B. Finalmente, os nanocompósitos de SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) também apresentaram atividade fotocatalítica, sendo este resultado, ainda não apresentado na literatura.

Abstract

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MAGNETIC NANOCOMPOSITES AND YOUR APPLICATION IN THE WATER DEPOLLUTION: The development of new materials should seek to products whose properties are integrated to enable that processes of interest are implemented efficiently. Thus, in the search for new heterogeneous catalysts, a challenge is integrate efficiently the catalytic activity with the ability to manipulate, separate and retain the structure from the reaction medium. Thus, this work proposed to the synthesis of catalysts based on semiconductors associated to ferrites, tailoring a nanocomposite. In order to obtain this, ferrites CoFe_2O_4 e Fe_3O_4 were synthesized through different methods. It was observed higher stability of the ferrite CoFe_2O_4 by the polymeric precursor method, while by the hydrolytic sol gel method only the ferrite Fe_3O_4 could be obtained. Following, TiO_2 -coated CoFe_2O_4 ($\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) nanocomposites were synthesized in different weight proportions of $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{TiO}_2$ and also the $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites in the 56:44 weigh proportion, both by the polymeric precursor method. The nanocomposites $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ and $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ were synthesized by the hydrolytic sol gel method, in weigh proportion of 56:44 ($\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{TiO}_2$ or $\text{Fe}_3\text{O}_4:\text{SnO}_2$). TiO_2 nanocomposites showed surface area increase, due the higher surface roughness obtained by heterogeneous nucleation of TiO_2 nanoparticles on ferrites surfaces. In SnO_2 nanocomposites, the homogeneous nucleation of SnO_2 nanoparticles also occurred. Also, it was observed higher photoactivity of the nanocomposites obtained by the polymeric precursor method due to the high crystallinity of these materials. The kinetic evaluation of the Rhodamine B photodegradation using the synthesized nanocomposites showed a pseudozero order reaction regarding to Rhodamine B. Finally, SnO_2 nanocomposites ($\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) showed photocatalytic activity, being this result important since it was not reported yet in the literature.

Publicações

1. Mourão, H. A. J. L.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the degradation of atrazine and rhodamine B in water. Submetido para *J Sol-Gel Sci Technol* (2009);
2. Malagutti, A. R.; Mourão, H. A. J. L.; Garbin, J. R.; Ribeiro, C.; Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. Aceito para publicação na *Appl. Catal. B: Environ.* DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.03.014;
3. Mourão, H. A. J. L.; Malagutti, A. R.; Mendonça, V. R.; Ribeiro, C.; Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. Aceito na *Quim. Nova*;
4. Ribeiro, C.; Mourão, H. A. J. L.; Desenvolvimento de catalisadores magnéticos para despoluição de águas contaminadas com pesticidas. São Carlos, SP: *Embrapa Instrumentação Agropecuária, Circular Técnica* 39 2007. 7p;
5. Mourão, H. A. J. L.; Arruda, C. C.; Ribeiro, C.; Photocatalysis with magnetic properties applied in the degradation of pesticides In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá-SP.
6. Mourão, H. A. J. L.; Ribeiro, C.; Photocatalysis with semiconductors: a comparative discussion of the photodegradation mechanisms of rhodamine and atrazine. In: VII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2008, Guarujá-SP.
7. Mourão, H. A. J. L.; Arruda, C. C.; Ribeiro, C.; Desenvolvimento de catalisadores magnéticos para despoluição de águas contaminadas com pesticidas In: 31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindóia.

8. Mourão, H. A. J. L.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C.; Synthesis of $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ Photocatalysts Applied to the Degradation of Atrazine and Rhodamine B in Water: a Comparative Study. 2009 MRS Spring Meeting, San Francisco-CA, USA.

9. Mourão, H. A. J. L.; Mendonça, V. R.; Ribeiro, C.; Avaliação da influência do método de síntese na fotoatividade de nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza, 2009.

Lista de Figuras

Figura 1. 1. Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor:	10
Figura 1. 2. Esquema de uma heteroestrutura com atividades magnética e fotocatalítica.....	17
Figura 1. 3. Fluxograma descritivo do método sol-gel hidrolítico.	19
Figura 1. 4. Fluxograma descritivo do método dos precursores poliméricos.	21
Figura 4. 1. Difratomogramas das nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas a 400 e 450°C em atmosferas de ar e N_2	36
Figura 4. 2. Difratomogramas das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas a 400 e 450°C em ar.....	39
Figura 4. 3. Difrátograma das nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas por hidrólise	42
Figura 4. 4. Difrátograma das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas por hidrólise.....	44
Figura 4. 5. Difratomogramas dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	46
Figura 4. 6. Espectro Raman dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	48
Figura 4. 7. Imagens obtidas por HRTEM dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	50
Figura 4. 8. Imagens obtidas por MEV do nanocompósito de proporção – 61: 39, TiO_2 : CoFe_2O_4 (% massa).	51

Figura 4. 9. Curva de degradação da Atrazina (gráfico A) e da Rodamina B (gráfico B) e Rodamina B (Ro-B) na presença de TiO ₂ e DBS (gráfico C), sob radiação visível.....	54
Figura 4. 10. Mecanismo de transferência eletrônica na fotodegradação da Rodamina B (Ro-B).	56
Figura 4. 11. Curva de degradação da Atrazina e da Rodamina B, sob radiação UV.....	57
Figura 4. 12. Curva de degradação da Atrazina na presença de TiO ₂ e DBS, sob radiação UV.	58
Figura 4. 13. Difratoograma dos nanocompósitos de SnO ₂ /CoFe ₂ O ₄	60
Figura 4. 14. Imagens obtidas por MEV dos nanocompósitos de SnO ₂ /CoFe ₂ O ₄ . 62	
Figura 4. 15. Imagens obtidas por MET dos nanocompósitos de SnO ₂ /CoFe ₂ O ₄ .. 63	
Figura 4. 16. Padrão de difração de elétrons dos nanocompósitos de SnO ₂ /CoFe ₂ O ₄ e as imagens em campo escuro.....	64
Figura 4. 17. Difratoograma dos nanocompósitos de TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	67
Figura 4. 18. Imagens obtidas por MEV dos nanocompósitos de TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	69
Figura 4. 19. Imagens obtidas por MET dos nanocompósitos de TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	70
Figura 4. 20. Difratoograma dos nanocompósitos de SnO ₂ /Fe ₃ O ₄	71
Figura 4. 21. Imagens obtidas por MEV dos nanocompósitos de SnO ₂ /Fe ₃ O ₄	73
Figura 4. 22. Imagens obtidas por MET dos nanocompósitos de SnO ₂ /Fe ₃ O ₄	74

Figura 4. 23. Padrão de difração de elétrons dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e as imagens em campo escuro.	75
Figura 4. 24. Curva de degradação comparando-se a fotatividade dos nanocompósitos.	77
Figura 4. 25. Regressão linear para obtenção da pseudoconstante de velocidade para o $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	80
Figura 4. 26. Foto demonstrando o arraste magnético dos nanocompósitos.	83

Lista de Tabelas

Tabela 4. 1. Tamanho médio de cristalito de Fe_3O_4 calculados a partir da equação de Scherrer.	37
Tabela 4. 2. Tamanho médio de cristalito de CoFe_2O_4 calculados a partir da equação de Scherrer.	40
Tabela 4. 3. Características de CoFe_2O_4 e Fe_3O_4 , obtidas pelo método dos precursores poliméricos.....	41
Tabela 4. 4. Tamanho médio de cristalito de Fe_3O_4 calculados a partir da equação de Scherrer.	43
Tabela 4. 5. Tamanho médio de cristalito de CoFe_2O_4 e TiO_2 calculados a partir da equação de Scherrer.	47
Tabela 4. 6. Área superficial (AS) dos materiais puros e dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	52
Tabela 4. 7. Tamanho médio de cristalito de CoFe_2O_4 e SnO_2 , calculados a partir da equação de Scherrer.....	61
Tabela 4. 8. Tamanho médio de cristalito de Fe_3O_4 e TiO_2 , calculados a partir da equação de Scherrer.	68
Tabela 4. 9. Tamanho médio de cristalito de Fe_3O_4 e SnO_2 , calculados a partir da equação de Scherrer.	72

Tabela 4. 10. Valores das pseudoconstantes de velocidade (k_p) de fotodegradação da Rodamina.....	80
--	----

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações gerais.....	1
1.2. Contaminação da água com compostos orgânicos	2
1.3. Mecanismos de degradação de moléculas orgânicas.....	4
1.3.1. Fotólise direta e POAs.....	5
1.3.2. Fotocatálise com semicondutores	9
1.4. Aplicação dos semicondutores em fotocatalise.....	14
1.5. Métodos de síntese utilizados.....	17
1.5.1. Método sol-gel hidrolítico (hidrólise).....	18
1.5.2. Método dos Precursores Poliméricos.....	19
1.6. O estado da arte.....	21
2. OBJETIVOS	23
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1. Síntese das ferritas	24
3.1.1. Síntese das ferritas pelo método dos precursores poliméricos.....	24
3.1.2. Síntese das ferritas pelo método sol gel hidrolítico	25
3.2. Recobrimento das ferritas com o material fotoativo	26
3.2.1. Recobrimento das ferritas pelo método dos precursores poliméricos	26
3.2.2. Recobrimento das ferritas pelo método sol gel hidrolítico	28

3.3. Métodos de caracterização utilizados.....	29
3.3.1. Difração de raios x.....	29
3.3.2. Espectroscopia Raman.....	30
3.3.3. Medidas de área superficial	31
3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV).....	32
3.4. Avaliação do potencial fotocatalítico	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. Caracterização e avaliação da estabilidade das ferritas	35
4.1.1. Ferritas via método dos precursores poliméricos.....	35
4.1.2. Ferritas via sol gel hidrolítico (hidrólise).....	41
4.2. Avaliação da síntese dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ via Precursores Poliméricos.....	45
4.2.1. Caracterização dos nanocompósitos de CoFe_2O_4 recoberta com TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$)	45
4.2.2. Avaliação do potencial fotocatalítico dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$	52
4.2.3. Caracterização dos nanocompósitos de CoFe_2O_4 recoberta com SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$).....	59
4.3. Avaliação da síntese dos nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ via sol gel hidrolítico.....	66

4.3.1. Caracterização dos nanocompósitos de Fe_3O_4 recoberta com TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$).....	66
4.3.2. Caracterização dos nanocompósitos de Fe_3O_4 recoberta com SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)	70
4.4. Avaliação da influência do método de síntese e do semiconductor na fotoatividade dos nanocompósitos.....	76
4.4.1. Determinação da cinética da reação de fotodegradação.....	76
4.4.2. Influência do método de síntese: precursores poliméricos <i>versus</i> sol gel hidrolítico	81
4.4.3. Influência do semiconductor: TiO_2 <i>versus</i> SnO_2	82
4.5. Propriedade magnética dos nanocompósitos.....	83
5. CONCLUSÕES.....	84
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações gerais

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.

O Brasil é pioneiro na edição de normas regulamentadoras para o descarte de efluentes líquidos gerados no setor agrícola, como exemplifica a Instrução Normativa No- 2 de 3 de janeiro de 2008 [1] do MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Trata-se de novas normas de trabalho a serem seguidas pela aviação agrícola em conformidade com os padrões técnicos operacionais e de segurança para este setor. Estabeleceu-se que os eventuais restos de agrotóxicos remanescentes no avião utilizado para aplicação do pesticida deverão passar por um sistema de oxidação de agrotóxicos, para redução da concentração de potenciais poluentes. Apesar de o gerador de ozônio (ozonizador) ser o sistema de oxidação citado, novas estratégias de oxidação que apresentarem comprovado potencial poderão ser utilizadas para este fim, como também poderão ser utilizadas em processos de descontaminação de outros poluentes, como por exemplo, na despoluição de áreas contaminadas com corantes, atividade microbiana, entre outros.

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. A maioria dos trabalhos desta área é relativa à utilização do TiO_2 , especialmente na forma anatase; entretanto o SnO_2 , que possui algumas características que se assemelham

às do TiO_2 (como por exemplo, valores de *band gap* próximos) ainda foi pouco explorado em fotocatalise.

Em fotocatalise heterogênea, a alta área superficial do fotocatalisador seja importante para a eficiência do processo, sendo este fato o grande motivador para utilização de materiais nanoestruturados, visto que estes possuem elevada área superficial. No entanto, a utilização dos óxidos acima citados, como 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.

Assim, o desenvolvimento do presente trabalho consiste no estudo de estratégias de síntese destes fotocatalisadores magnéticos, utilizando-se dois métodos: o método dos precursores poliméricos e o método sol gel hidrolítico.

1.2. Contaminação da água com compostos orgânicos

Inúmeros processos de utilização da água implicam na geração de efluentes tóxicos ou ricos em atividade microbiana, impróprios para reutilização em atividades agrícolas e uso humano. Por exemplo, existe um grande interesse no tratamento eficiente do efluente têxtil, pois cerca de 30% dos corantes sintéticos utilizados industrialmente são transformados em resíduos, uma vez que apresentam uma baixa fixação em fibras celulósicas [2].

Outro exemplo de grande interesse encontra-se no tratamento de águas de irrigação agrícola contaminadas por pesticidas e fertilizantes químicos. Atualmente pesticidas e fertilizantes químicos são considerados uma das maiores fontes de contaminação da água potável nos países em desenvolvimento, devido à aplicação de doses elevadas e muitas vezes desnecessárias destes compostos sobre plantas e solo, e também devido ao cultivo em locais próximos a mananciais ou em áreas de recarga do lençol freático [3]. Além destas fontes de contaminação, a geração de água contaminada com resíduos de pesticidas também ocorre durante a fabricação, transporte e manuseio destes compostos, e através de resíduos resultantes dos processos de lavagem de produtos agrícolas, como frutas e legumes, implementos agrícolas, equipamentos de proteção individual (EPI) e das próprias embalagens de pesticidas que devem ser adequadamente lavadas antes da reciclagem. Estas últimas fontes de contaminação produzem, em geral, pequenas quantidades de água com alta concentração de resíduos e podem ser evitadas evitando que tais resíduos sejam descartados no ambiente. Entretanto, feita a contenção, os resíduos necessitam de tratamento adequado, o que não é trivial [4].

As técnicas de tratamento fundamentadas em processos físico-químicos como coagulação, seguidos de separação por filtração ou sedimentação, apresentam uma elevada eficiência na remoção de material particulado, porém, mostram-se deficientes na remoção de compostos orgânicos dissolvidos. Para a remoção destes compostos, pode ser utilizado um processo de adsorção em carvão ativado que apresenta uma eficiência significativamente grande, contudo, em função da superfície química do carvão ser positiva, a adsorção dos compostos de caráter catiônico é limitada, reduzindo assim a eficiência deste processo. Também é importante salientar que todos os processos citados correspondem a sistemas não-destrutivos, ou seja, ocorre somente a mudança de fase dos poluentes, onde a disposição final das fases sólidas continua sendo um problema sem solução [5].

Portanto, a busca por novas alternativas para o tratamento adequado dos efluentes de compostos orgânicos deve ser considerada como uma prioridade dos profissionais que atuam nesta área, considerando as previsões de uma possível escassez de água potável.

Entre os métodos alternativos propostos nos últimos anos, um dos mais promissores baseia-se na utilização de técnicas fotoquímicas para degradar resíduos de contaminantes orgânicos em água. O princípio de funcionamento destes métodos está no fato de que a radiação ultravioleta (UV) tem energia suficiente para quebrar as ligações químicas de algumas moléculas orgânicas contaminantes. Quebras sucessivas podem transformar o resíduo inicial em subprodutos inertes, geralmente menos tóxicos, ou mesmo à CO_2 e H_2O [6,7].

Em todo o mundo já existem diversas plantas experimentais utilizando estes processos. A maior parte está voltada para o uso de luz solar como fonte de radiação UV. Entretanto, como a luz solar que chega até a superfície do planeta não possui energia suficiente para promover a fotólise direta dos resíduos, torna-se necessário o uso de processos fotocatalíticos, em especial os POAs [8].

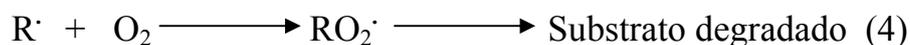
1.3. Mecanismos de degradação de moléculas orgânicas

Mecanismos de fotólise direta, e a utilização dos POAs em fotocatalise serão discutidos, sendo enfatizado o mecanismo de ação de semicondutores fotoexcitados na fotodegradação de moléculas orgânicas. Desta forma, os embasamentos teóricos sobre o assunto como apresentados, possibilitarão o melhor entendimento da relação existente entre os processos de síntese dos nanocompósitos fotocatalisadores e suas implicações nas propriedades dos mesmos.

1.3.1. Fotólise direta e POAs.

Reações de fotodegradação do substrato orgânico (molécula a qual se pretende degradar) que ocorrem com a utilização somente de radiação são denominadas reações de fotólise direta. Estas reações implicam, na maioria dos casos, em transferência eletrônica do substrato no estado excitado (C^* , eq. 1) para uma molécula receptora, geralmente o oxigênio molecular em solução (eq. 2). Esta transferência eletrônica forma radicais catiônicos e aniônicos que podem sofrer subsequente recombinação inibindo futuras reações ou podem sofrer posteriores reações de oxidação [9].

O substrato pode também ser quebrado pela incidência da radiação (eq. 3) para formar radicais que reagem com o oxigênio molecular dissolvido (eq. 4) formando os radicais orgânicos peroxila ($RO_2\cdot$). Estes radicais ($RO_2\cdot$) são considerados os verdadeiros propagadores da reação, podendo levar à completa degradação do substrato [9].



A fotólise direta, na maioria das vezes, não é capaz de promover a fotodegradação completa dos substratos, mas a sua utilização é importante quando a degradação por radical hidroxila ($\cdot OH$) não é eficiente [9].

A degradação de pesticidas, por exemplo, é possível através de diferentes processos fotoquímicos que necessitam de uma fonte de luz artificial ou luz solar natural. A maioria destes métodos requer períodos de longo tratamento com fótons de alta energia e raramente alcançam à completa degradação do poluente. Desta forma, fontes de baixa energia (como por exemplo, a radiação solar natural) possuem pouca eficiência no tratamento da maioria dos resíduos. Em contrapartida, radiação com maior energia, especialmente na região do UVC (200-280 nm) pode ser utilizada eficientemente.

Por estas razões, geralmente é necessária a associação de outros processos de fotodegradação. Neste sentido, utiliza-se fotocatalisadores que aceleram as reações de fotólise direta do contaminante. Alguns estudos comparativos demonstram essa necessidade de associação de processos. No entanto, demonstram também que, em algumas condições específicas e bastante raras, o processo de fotólise direta é mais eficiente que os processos indiretos. *Garbin et al.*[10] estudaram a fotólise direta e indireta de resíduos dos pesticidas atrazina, imazaquine e iprodione em soluções aquosas, sob radiação UV-visível (280-480 nm). A fotólise indireta foi feita através da adição de TiO_2 às amostras. Neste caso, como esperado houve um aumento de 40 % na eficiência da fotodegradação para atrazina e iprodione em relação à fotólise direta. No entanto, o imazaquine apresentou uma diminuição na sua velocidade de degradação com a adição de TiO_2 . Durante a fotogeração de radicais, as partículas de TiO_2 em suspensão competem com as moléculas de pesticidas pela absorção de luz incidente. Quando a concentração de TiO_2 aumenta, a velocidade da fotólise direta diminui e a da indireta torna-se mais pronunciada. Assim a fotólise direta deve ser preponderante para a fotodegradação do imazaquine, enquanto os ataques dos radicais $\cdot\text{OH}$ podem acelerar a fotólise dos pesticidas atrazina e iprodione.

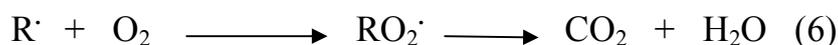
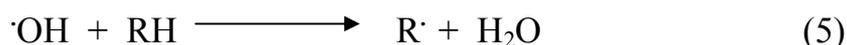
Macounová et al.[11] documentaram também a fotodegradação do pesticida metamitron em solução aquosa com radiação UV na presença de TiO_2 na forma de filme imobilizado e também como material particulado em suspensão. Foi observado que na presença do filme de TiO_2 ocorreu um aumento na velocidade de degradação do metamitron (6 vezes maior) em relação à fotólise direta. No entanto, para o TiO_2 em suspensão, um grande aumento de sua concentração (partículas em suspensão) ocasionou uma diminuição na velocidade de degradação, devido à existência de uma competição na absorção da radiação entre as partículas TiO_2 e as moléculas de metamitron, visto que ambos possuem bandas de absorção muito próximas.

Texeira et al.[12] documentaram a aplicação de vários POAs para descontaminar água contendo resíduo do pesticida formulado Padron[®] (composto por um corante e pesticida) através da utilização de fotoreator com luz artificial e reator com luz solar. Nos ensaios realizados para verificar a fotólise do pesticida com lâmpada germicida (máximos de emissão em 254 e 365 nm) observou-se que esta promoveu a degradação de 69% do corante e 73% do pesticida após 60 min de experimento. Quando foi utilizada a lâmpada negra (radiação máxima em 365 nm) não foi observada nenhuma degradação do corante e do pesticida. A alta fotólise promovida pela lâmpada germicida explica-se pela emissão de radiação mais energética que a lâmpada negra. Além disso, a lâmpada germicida ($2,9 \cdot 10^{18}$ fótons/s) gera 5 vezes mais fótons que a lâmpada negra ($5,9 \cdot 10^{17}$ fótons/s). O teste de fotólise do pesticida, através da recirculação da solução no reator durante exposição à luz solar mostrou que nessas condições experimentais também não houve decomposição do pesticida e dos componentes da formulação por ação apenas da luz solar.

Quando se trata de processos utilizados para a fotodegradação de compostos orgânicos, os POAs são considerados os mais eficientes para tal fim. Os

POAs baseiam-se na geração de radicais altamente reativos, tal como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um oxidante forte, não seletivo que reage com a maioria dos compostos orgânicos de forma muito rápida, em escala de nanossegundos [8,13,14]. Os radicais livres $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$ também podem estar envolvidos nos processos de degradação, mas estes radicais são menos reativos do que os radicais hidroxila [13]. Essas espécies oxidam o poluente orgânico dissolvido ou disperso, removendo cor, demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) do sistema. A geração destes radicais pode ocorrer a partir de diversos processos, dos quais destacam-se: UV/ TiO_2 [15,16], UV/ H_2O_2 [17], Fenton e foto-Fenton [18,19], ozônio [20], entre outros.

O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerado nestes processos pode oxidar compostos orgânicos, principalmente pela abstração de hidrogênio (eq. 5). Essa reação gera radicais orgânicos que podem reagir com o oxigênio molecular para formar o radical peroxila ($\text{RO}_2\cdot$) (eq. 6), os quais iniciam reações subseqüentes de degradação oxidativa podendo formar subprodutos ou ser totalmente oxidados, dependendo das condições e substratos a serem degradados [9].



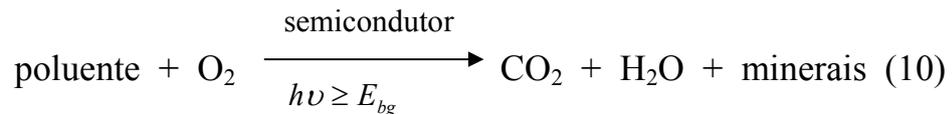
Os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) gerados na presença de um substrato orgânico, além da abstração de hidrogênio, podem também reagir por adição eletrofílica (eq. 7), transferência eletrônica (eq. 8) podendo também ocorrer a recombinação radical-radical (eq. 9) [9].





1.3.2. Fotocatálise com semicondutores

Dentre as maneiras de se gerar o radical responsável pelas reações de fotodegradação está o uso de semicondutores fotoexcitados. Quando ocorre a oxidação completa, o processo global de fotodegradação de um composto orgânico utilizando-se semicondutores pode ser representado pela seguinte equação reacional (eq. 10) [21]:



Porém, em muitos processos de fotodegradação utilizando semicondutores ou outros fotocatalisadores, não se consegue chegar à oxidação completa do composto, observando-se somente a formação de subprodutos, geralmente menos tóxicos [9,21].

A Figura 1.1 é uma representação esquemática do processo global de fotocatálise com semicondutores, apresentando a fotogeração e transferência das cargas, incluindo a formação e o ataque dos radicais às moléculas do poluente.

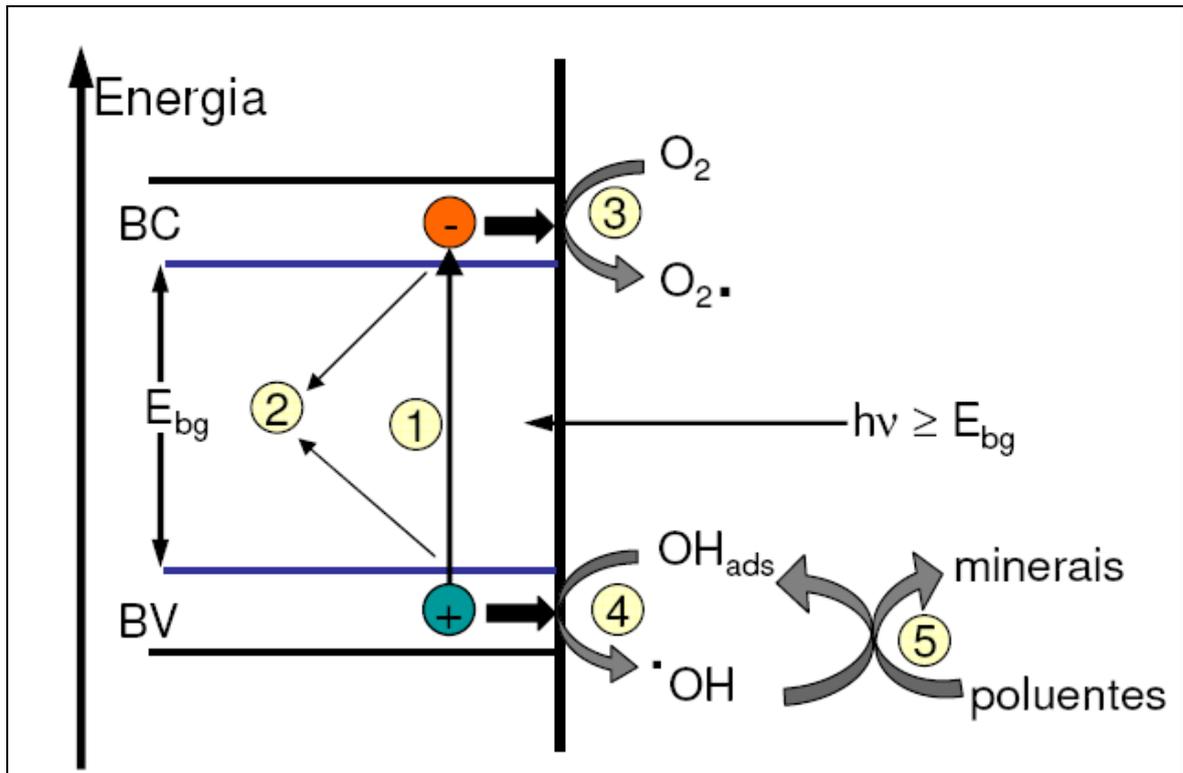


Figura 1. 1. Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor:

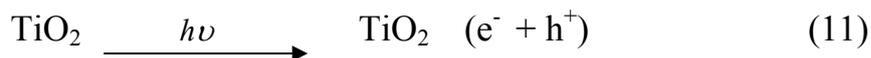
1) fotogeração das cargas elétron (e^-) e buraco (h^+) pela absorção de um fóton $h\nu \geq E_{bg}$; 2) recombinação das cargas com liberação de energia em forma de calor; 3) processo de redução através da transferência do elétron da condução (BC) para um acceptor de elétrons adsorvido à superfície do semicondutor (geralmente, o O_2); 4) formação do radical hidroxila ($\cdot OH$) através da transferência do buraco da banda de valência (BV) para grupos hidroxila adsorvidos; 5) ataque do radical $\cdot OH$ às moléculas orgânicas.

Semicondutores (TiO_2 , SnO_2 , ZnO , entre outros) possuem potencial para serem utilizados como fotocatalisadores devido às suas estruturas eletrônicas serem caracterizadas por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia. Quando um fóton incide sobre a superfície de um semicondutor com energia $h\nu$, igual ou maior à energia de "band gap" (E_{bg}) do semicondutor, um elétron (e^-) é promovido da BV para BC, deixando um buraco (h^+) na BV. O elétron e o buraco podem recombinar-se, liberando a energia em

forma de calor ou luz, ou os elétrons podem reagir com aceptores de elétrons, respectivamente, que estejam adsorvidos na superfície do semicondutor [22].

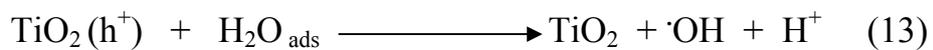
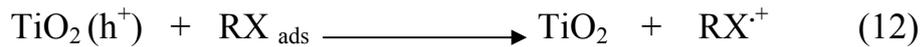
Na ausência de apropriados “sequestradores” para os buracos e elétrons, a energia armazenada é dissipada dentro de poucos nanossegundos pela recombinação. Caso um “sequestrador” consiga prender o elétron ou o buraco, a recombinação é prevenida e reações redox subsequentes podem ocorrer [22]. Desta forma, considera-se que o elétron livre atua como um agente redutor, e o buraco como um oxidante.

Vários semicondutores possuem *band gap* suficiente para promover ou catalisar uma grande variedade de reações químicas de interesse ambiental, sendo que o TiO₂ demonstrou ser até momento o mais adequado para tal fim, [22] devido à sua pequena velocidade de recombinação. O Óxido de titânio é polimórfico e pode existir em três formas cristalográficas distintas: anatase (tetragonal) que é considerado de maior fotoatividade, brookite (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal) [23]. Brookite ocorre naturalmente, sendo extremamente difícil de sintetizar. Anatase e rutilo também ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas em laboratório com maior facilidade do que a brookite [23]. Seu espectro de absorção, com *band gap* em 3,2 eV que corresponde a absorção óptica em 387 nm, permite sua excitação nas regiões de UVC (200-280 nm), UVB (280-320 nm), UVA (320-380 nm) e quando excitado eletronicamente exibe alto poder de oxidação devido ao buraco (h⁺) na BV (eq. 11) [9,21,22].



Na BV, duas reações de oxidação podem ser observadas: a transferência eletrônica direta do substrato orgânico (molécula) a ser degradado RX para o buraco (h⁺) (eq. 12) ou a transferência eletrônica das espécies (H₂O, -OH)

adsorvidas para o buraco (eq.13, 14) formando os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$). As reações de formação de $\cdot\text{OH}$, aparentemente, são as de maior relevância no processo de degradação oxidativa, provavelmente devido à alta concentração de H_2O e $-\text{OH}$ adsorvidos na superfície do semicondutor [9,21,22].



Na BC, os elétrons são transferidos para um aceptor de elétrons. Como no processo de fotodegradação oxidativa o oxigênio molecular deverá estar presente, a transferência eletrônica geralmente ocorre da banda de condução do fotocatalisador para o oxigênio molecular dissolvido (eq. 15) [9,21,22].



Apesar das várias vantagens anteriormente citadas, existem dois problemas principais para a aplicação em larga escala do TiO_2 como fotocatalisador. O primeiro é que o TiO_2 , devido ao seu valor de *band gap*, somente é ativado sob radiação UV, mais especificamente radiação com comprimento de onda ≤ 387 nm e desta forma não pode ser excitado utilizando-se radiação na região do visível. Assim, o uso da radiação solar é pouco eficiente no processo, visto que ela possui somente uma pequena fração em radiação UV, em torno de 3-5 % [8]. Procedimentos que possam estender a banda de absorção do TiO_2 para a região do visível são importantes, pois melhoram sua eficiência

fotocatalítica sob radiação solar. Para este fim, a modificação do TiO_2 com dopantes não-metálicos tais como C [24], N [25] e S [26] mostraram ser eficientes para promover a excitação do TiO_2 sob luz visível. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura do TiO_2 , ampliam a banda de absorção deste material para comprimentos de onda maiores, ocasionando maior atividade fotocatalítica devido ao número maior de cargas fotogeradas.

O segundo problema é a recombinação das cargas fotogeradas (elétron e buraco), que diminui consideravelmente a eficiência do processo fotocatalítico. As cargas fotogeradas são extremamente instáveis e a recombinação destas cargas pode ocorrer rapidamente. A eficiência fotocatalítica depende da competição entre a velocidade de transferência das cargas na superfície do semicondutor e a velocidade de recombinação destas. Sendo assim, aumentar seus tempos de vida é fundamental para a fotodegradação mais eficiente. Em outras palavras, se a recombinação acontecer para um par de cargas elétron-buraco, estes não mais participarão do processo de degradação, logo a eficiência do processo tende a diminuir.

A incorporação de alguns metais (Ag, Pt, Pd, entre outros) à estrutura do semicondutor tem se mostrado bastante eficiente no aumento da sua fotoatividade, através do aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas. *Anpo e Takeuchi* [27] apresentaram maiores fotoatividades para sistemas TiO_2/Pt em relação ao TiO_2 puro. Este comportamento é explicado em termos de um mecanismo fotoeletroquímico em que os elétrons da banda de condução do TiO_2 rapidamente se transferem para as partículas de Pt na superfície do TiO_2 e os buracos permanecem no TiO_2 , podendo participar de reações de oxidação posteriores de forma direta ou indireta. Deste modo, as partículas de Pt atuam efetivamente para aumentar a separação das cargas fotogeradas resultando na diminuição da recombinação. *Wang et al.* [28] também observaram o aumento da

eficiência fotocatalítica de TiO_2 anatase de alta área superficial com nanopartículas de Ag depositadas sobre sua superfície. O aumento da fotoatividade foi também atribuído à diminuição da recombinação pelas partículas de Pt.

Este mesmo efeito pode aparecer em alguns tipos junções de semicondutores ou suas soluções sólidas com diferentes valores de *band gap*. *Lin et al.* [29] avaliaram a atividade fotocatalítica de soluções sólidas de rutilo $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ na reação de oxidação de acetona. Foram comparadas as fotoatividades de TiO_2 rutilo e $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$, de variadas frações de Sn. Eles observaram que a substituição de Sn^{4+} no lugar de Ti^{4+} no TiO_2 rutilo ocasionou um aumento na velocidade de oxidação da acetona. Esta substituição resultou na diminuição na velocidade de recombinação que está relacionada com aumento do *band gap* da solução sólida. Neste trabalho também foi avaliado o número de grupos hidroxilas existentes nas superfícies do TiO_2 rutilo e anatase. De acordo com seus experimentos, o TiO_2 rutilo possui mais grupos hidroxilas superficiais do que o TiO_2 anatase e assim, a baixa fotoatividade conhecida do TiO_2 rutilo não poderia ser explicada em termos dos grupos hidroxilas superficiais e sim pela alta velocidade de recombinação das cargas fotogeradas.

Vinodgopal et al. [30] estudando a degradação de um corante, demonstraram também que filmes de compósitos $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ apresentam velocidade de degradação maior do que filmes de SnO_2 e TiO_2 puros. Este aumento na velocidade de degradação do corante foi atribuído a uma maior separação das cargas nestes compósitos, prevenindo a recombinação.

1.4. Aplicação dos semicondutores em fotocatalise

Vários trabalhos já demonstraram a eficiência do TiO_2 na fotodegradação de corantes [31], moléculas de pesticidas em águas [32] e outros contaminantes [33]. No entanto, a obtenção da fase TiO_2 – anatase não é trivial, e

constitui-se em um caso importante do papel da escala nanométrica para a adequada obtenção do material. Estudos demonstram que a formação da fase anatase somente é preferencial em relação à fase TiO_2 rutilo (de menor atividade fotocatalítica) para tamanhos de partícula nanométricos, inferiores a 12 - 13 nm em partículas esféricas [34], acima dos quais há a tendência de transformação de fase. Portanto, a estrutura nanométrica é fundamental para a estabilização da fase desejada.

Além disso, existe outra grande vantagem em se utilizar fotocatalisadores nanoestruturados. Isto acontece porque quando se utiliza POAs através de sistemas heterogêneos (no caso, semicondutores em suspensão), a efetividade do processo fotocatalítico – visto corresponder a um processo de catálise heterogênea – dependerá da área superficial do semicondutor, que é variável diretamente ligada ao tamanho da partícula utilizada [35]. Desta forma, metodologias de síntese do material capazes de controlar o tamanho de partícula são necessárias para o desenvolvimento da fase desejada e, conseqüentemente, para a obtenção de fotocatalisadores com maior área superficial.

Um outro óxido com potencial para se utilizado nas mesmas aplicações é o dióxido de estanho (SnO_2). O SnO_2 possui alta mobilidade eletrônica e boa condutividade térmica e valor de *band gap* em torno de 3,6 eV, valor este muito próximo ao valor do TiO_2 (3,2 eV) e embora o SnO_2 seja muito utilizado em outras aplicações, ele é pouco estudado em fotocatalise [36]. A obtenção de SnO_2 puro e dopado é bem descrita na literatura. *Nütz e Hasse* [37] prepararam nanopartículas de SnO_2 puro e dopado com Sb_2O_3 a partir de processo hidrotermal. As suspensões coloidais foram obtidas através da dissolução de SnCl_4 em HCl a 85°C (para as suspensões dopadas, foi adicionado SbCl_3 ou SbCl_5) e precipitação com NH_4OH . A suspensão foi hidrotermalizada a 270°C por 4 dias, acelerando o envelhecimento das partículas. Foram obtidas nanopartículas de SnO_2 com

estrutura do tipo rutilo e diâmetro de 4 a 9 nm. *Giraldi* [38] apresentou a síntese de suspensões coloidais de nanopartículas de SnO_2 , preparadas a partir da rota de hidrólise de SnCl_2 e diálise para obtenção de colóides estáveis de nanopartículas cristalinas à temperatura ambiente. A síntese foi otimizada com concentração de 0,025 M de Sn^{2+} em pH 8.

Além das características anteriormente citadas, suspensões coloidais de óxidos simples, como TiO_2 e SnO_2 , possuem alta estabilidade em meio aquoso. Esta característica torna-se um complicador ao fim do processo de fotodegradação, visto que a estabilidade do colóide dificulta a separação das nanopartículas para reutilização. Desta forma, o processo de estabilização – desestabilização do colóide pode ser visto como o principal obstáculo ao uso da metodologia em larga escala. A utilização do semicondutor imobilizado, especificamente na forma de filmes finos, é uma alternativa viável para contornar este problema. Além desta vantagem, a alta estabilidade mecânica dos filmes é outra característica da utilização de sistemas imobilizados. Na literatura, vários trabalhos têm surgido sobre a preparação de filmes finos de TiO_2 por diferentes técnicas, tais como: *spin-coating* [39], *dip-coating* [40], entre outras [41].

Uma outra forma de se contornar a dificuldade de separação do material após o processo fotocatalítico é associar às nanopartículas de interesse uma fase com atividade magnética, como por exemplo, ferritas (CoFe_2O_4 ou Fe_3O_4 (magnetita)) [42], por meio da formação de um compósito, o qual pode ser submetido à ação de um campo magnético. A Figura 1.2 representa uma heteroestrutura formada pela associação de uma fase com atividade magnética no centro (como por exemplo, CoFe_2O_4 ou Fe_3O_4) e uma fase fotoativa na superfície (como por exemplo, TiO_2 ou SnO_2) formando assim, um compósito com atividades magnética e fotocatalítica associadas.

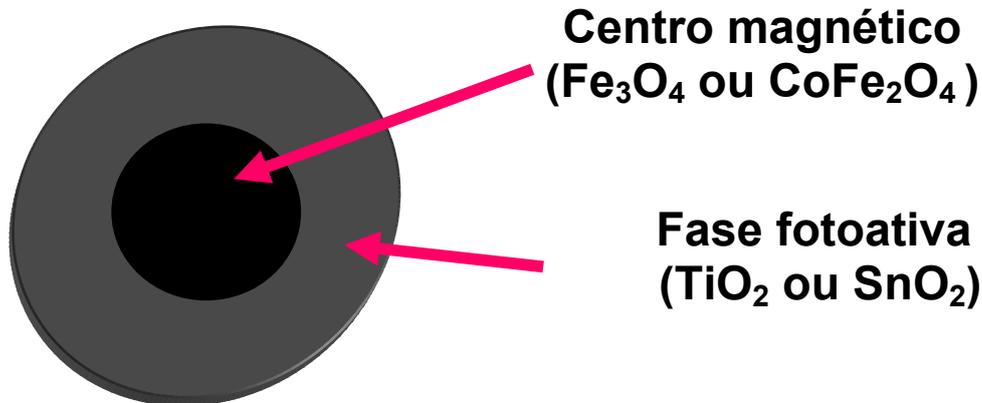


Figura 1. 2. Esquema de uma heteroestrutura com atividades magnética e fotocatalítica.

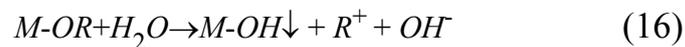
Beydoun et al. [42] documentaram a síntese de magnetita (Fe_3O_4) recoberta com TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) utilizando a técnica sol-gel no processo de recobrimento. O material obtido apresentou atividade fotocatalítica associada à propriedade magnética. Porém, os autores observaram redução da atividade fotocatalítica dos nanocompósitos comparativamente ao TiO_2 puro, associando o fato a mecanismos de recombinação na interface das fases. *Lin et al* [43] sintetizaram nanopartículas da ordem de 50 nm de magnetita recobertas com sílica ($\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$), com boa dispersão das nanopartículas em água na ausência de campo magnético e com efetiva captura magnética das mesmas. Os autores demonstraram a efetividade da estratégia de síntese através da adsorção de um corante à superfície das nanopartículas em suspensão, modificando sua coloração e eliminando seletivamente o mesmo corante através do arraste magnético das nanopartículas.

1.5. Revisão sobre os métodos de síntese utilizados

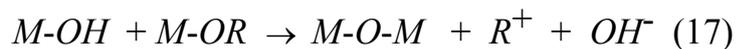
Nesta seção, serão discutidos os dois métodos de síntese utilizados neste trabalho para a obtenção dos nanocompósitos magnéticos: o método sol-gel hidrolítico e o método dos precursores poliméricos.

1.5.1. Método sol-gel hidrolítico (hidrólise)

O termo “sol-gel” compreende diversos métodos de síntese, que se caracterizam por uma reação em meio homogêneo (“sol”) que desestabilize o meio de forma controlada, formando partículas (“gel”). Essa definição ampla aplica-se a vários métodos, porém, na literatura, o termo é frequentemente associado ao processo hidrolítico, ou seja, a reação de um precursor anidro em meio aquoso. A rota de hidrólise envolve a ligação do íon OH^- ao metal proveniente do precursor orgânico / haleto numa reação típica [44]:



onde M representa Si, Ti, Zr, Al e outros metais e R é um ligante orgânico. Um metal parcialmente hidrolisado pode reagir com outras moléculas parcialmente hidrolisadas numa reação de policondensação (eq. 17 e 18):



O processo permite boa homogeneidade e em geral leva à obtenção de fases metaestáveis, incluindo amorfas [45]. Neste último caso é necessária uma etapa de cristalização dos óxidos formados, termicamente (por calcinação) ou por tratamento hidrotermal.

Vários fatores afetam o processo sol-gel, incluindo o tipo de material precursor, pH da solução, relação água/precursor, temperatura, natureza do solvente, entre outros [44]. A hidrólise de haletos metálicos e outros sais inorgânicos é um método muito empregado para obtenção de óxidos

nanoparticulados, como TiO_2 [46], óxidos de Fe [42], SnO_2 dopado [37] e não dopado [47]. Na Figura 1.3 está apresentado um fluxograma descritivo da rota de síntese sol-gel hidrolítica com as principais etapas de síntese.

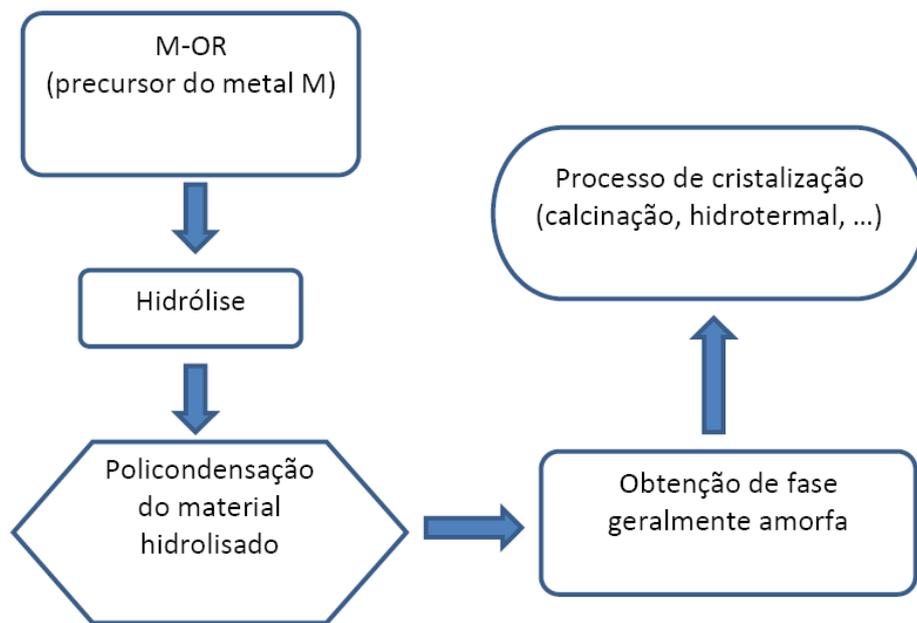


Figura 1. 3. Fluxograma descritivo do método sol-gel hidrolítico.

1.5.2. Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos é uma variante do processo sol-gel, no qual a reação de formação é não hidrolítica e gera um polímero, o qual, após calcinação, forma o óxido de interesse [48,49]. O processo é uma alternativa viável para sínteses com um rigoroso controle da estequiometria, morfologia do pó e pureza de fase [50].

Este método consiste primeiramente na formação de um complexo entre um ácido hidroxicarboxílico (mais usualmente o ácido cítrico) e o cátion. O complexo formado (citrato, se é usado o ácido cítrico) é misturado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido (80-110°C) até a obtenção de

uma solução geralmente transparente. Um novo aquecimento (150-250°C) causa a reação de condensação com formação de uma molécula de água, e se o aquecimento persistir, a poliesterificação acontece e o excesso de água é removido, resultando em uma resina polimérica sólida [50].

A idéia central do método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica e, num tratamento térmico em temperaturas a partir de 400°C liberar a matéria orgânica e formar os cristalitos devidamente ordenados. Este resultado é importante quando deseja-se a obtenção de materiais com alta cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina [50]. A principal desvantagem deste método é o fato de que o aquecimento necessário para liberação de toda matéria orgânica pode ocasionar a formação de aglomerados parcialmente sinterizados e conseqüentemente, o crescimento das partículas.

Diversos trabalhos apresentaram a síntese de materiais nanoestruturados utilizando-se o método dos precursores poliméricos, incluindo a síntese de nanopartículas de TiO_2 [51], filmes nanoestruturados de TiO_2 [39] e SnO_2 [52], entre outros. Na Figura 1.4, está apresentado o fluxograma com as principais etapas de síntese do método dos precursores poliméricos.

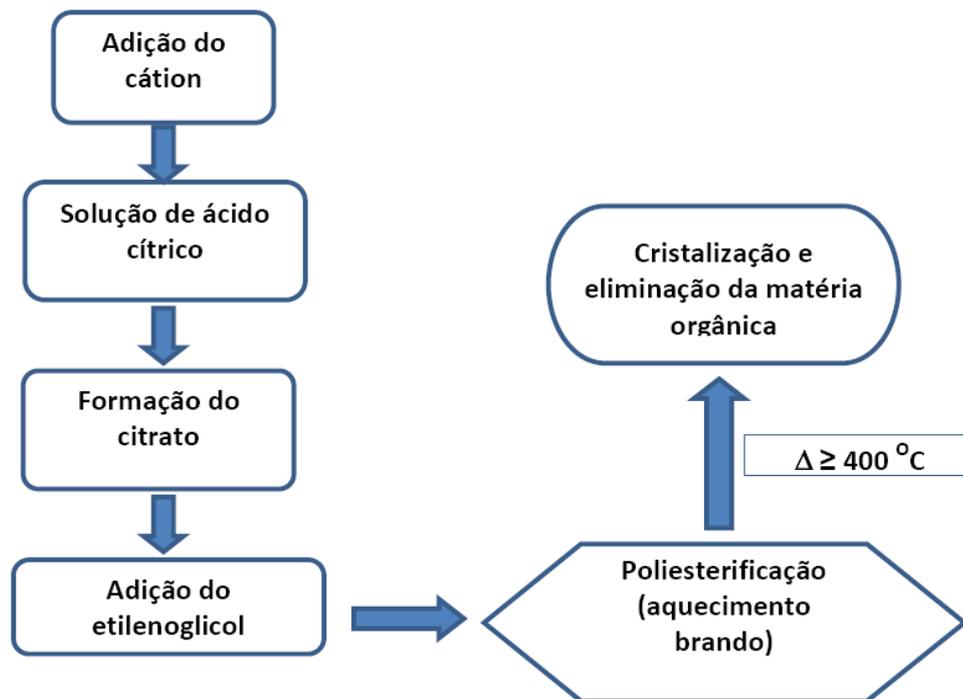


Figura 1. 4. Fluxograma descritivo do método dos precursores poliméricos.

1.6. O estado da arte

De acordo com exposto, pode-se perceber que semicondutores vêm sendo muito utilizados em fotocatalise e que o TiO_2 , especialmente na forma anatase, é o mais utilizado para tal fim. A utilização de fotocatalisadores nanoestruturados possui como grande vantagem a alta área superficial destes materiais, contudo a dificuldade de separação dos fotocatalisadores após o processo aumenta. Neste caso, o uso de nanocompósitos magnéticos é uma boa alternativa para contornar este problema e já é bem conhecida a utilização da ferrita Fe_3O_4 , sendo ainda necessário estudar a utilização de outras fases magnéticas. Outros semicondutores também precisam ser melhor explorados como fotocatalisadores. Por exemplo, o SnO_2 ainda é pouco estudado e não existem trabalhos que reportem potencial fotocatalítico deste semicondutor associado com ferritas. Adicionalmente, a síntese de fotocatalisadores nanoestruturados é um tópico que merece maiores

investigações, como por exemplo, a avaliação da influência do método de síntese nas propriedades dos fotocatalisadores sintetizados.

2. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de estratégias de síntese de nanocompósitos magnéticos fotocatalisadores, utilizando-se o método dos precursores poliméricos e o método sol-gel hidrolítico. Os nanocompósitos serão obtidos utilizando-se ferritas como centro, Fe_3O_4 ou CoFe_2O_4 , recobertas com TiO_2 ou SnO_2 .

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese das ferritas

3.1.1. Síntese das ferritas pelo método dos precursores poliméricos

Para a síntese das nanopartículas magnéticas (ferritas) pelo o método dos precursores poliméricos, foram dissolvidos 15,76 g de ácido cítrico (J. T. Baker) em aproximadamente 150 mL de água deionizada, sob agitação a 50°C. Após a dissolução do ácido cítrico, adicionou-se 6,95 g de sulfato ferroso ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Synth) e completou-se o volume para 250 mL. Desta forma, foi feita a complexação do Fe^{2+} , obtendo-se um citrato com proporção molar 3:1 (ácido cítrico:metal). O mesmo procedimento foi feito para os citratos de Fe^{3+} e Co^{2+} , sendo adicionados 6,76 g de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, synth) ou 6,2 g de acetato de cobalto ($[\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, Carlo Erba), respectivamente.

Após a complexação, foi feita a análise gravimétrica dos citratos para quantificação dos metais complexados. Isto foi necessário para que a proporção molar ($2\text{Fe}^{3+}:1\text{Fe}^{2+}$ e $2\text{Fe}^{3+}:1\text{Co}^{2+}$) seja exatamente obedecida quando os citratos forem misturados. Os citratos foram misturados numa proporção molar de $2\text{Fe}^{3+}:1\text{Fe}^{2+}$ para formar Fe_3O_4 e $2\text{Fe}^{3+}:1\text{Co}^{2+}$ para formar CoFe_2O_4 e logo após foi adicionado etilenoglicol aos citratos, numa proporção 2:1 (Etilenoglicol:ácido cítrico), sob agitação a 50°C por aproximadamente 30 minutos. Após o procedimento de poliesterificação, as resinas foram calcinadas para formação das ferritas. Para a obtenção das ferritas CoFe_2O_4 e Fe_3O_4 , as resinas poliméricas foram calcinadas a 400 e 450°C por 2 horas em ar e a 450°C em N_2 . A Figura 3.1 apresenta um fluxograma com as principais etapas para a síntese das ferritas, pelo método dos precursores poliméricos.

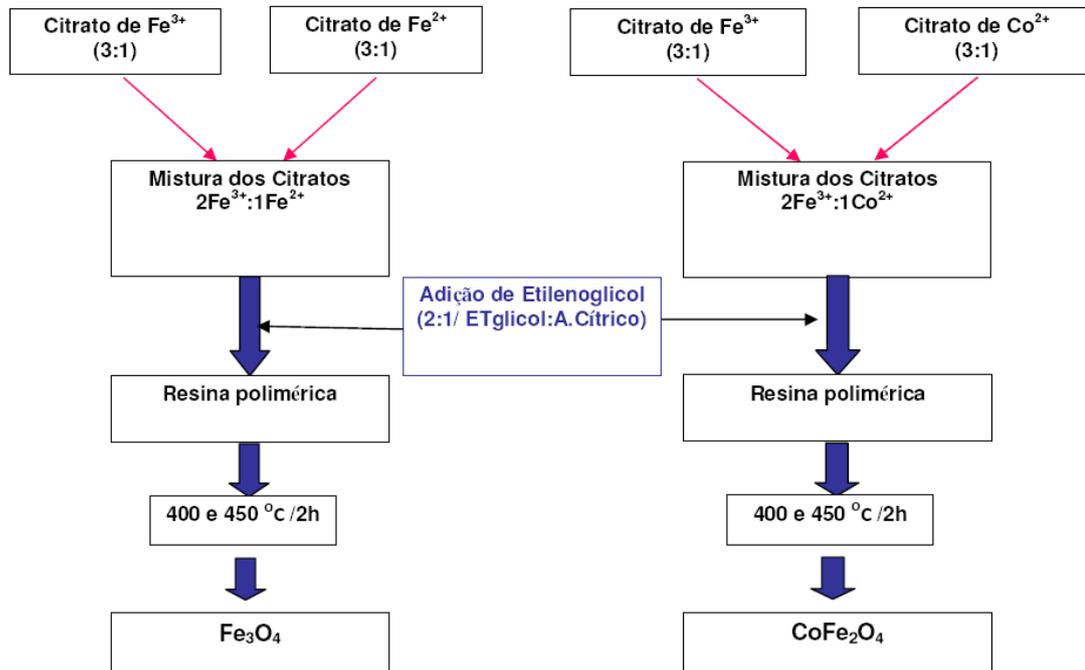


Figura 3.1. Síntese das ferritas pelo método dos precursores poliméricos.

3.1.2. Síntese das ferritas pelo método sol gel hidrolítico

Para a síntese da ferrita Fe_3O_4 pelo método sol gel hidrolítico, foram dissolvidos 4,182 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Synth) juntamente com 5,998 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Synth) em 100mL de água destilada, sob agitação e leve aquecimento, obtendo-se uma solução a 0,15 mol/L de Fe^{2+} e a 0.30 mol/L de Fe^{3+} . Foi preparado também, 100mL de uma solução de KOH a 0.37 mol/L ($\text{pH} \cong 13,6$), na qual foram adicionados 30 mL da solução contendo $2\text{Fe}^{3+}/1\text{Fe}^{2+}$, sob agitação e leve aquecimento, precipitando as partículas de Fe_3O_4 em suspensão. Para a síntese da ferrita CoFe_2O_4 , foi utilizado procedimento semelhante e acetato de cobalto ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, Carlo Erba) e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (Synth). Como tentativa de se melhorar a cristalinidade de CoFe_2O_4 , foi testado o tratamento térmico do material obtido em suspensão a 120°C por 12 horas. Como o método sol gel hidrolítico resulta em partículas em suspensão com íons secundários, em todas as amostras obtidas foi feito diálise para retirar os íons secundários (contra íons dos sais de Fé e Co

utilizados) possivelmente aderidos à superfície das nanopartículas. As nanopartículas obtidas foram secas em uma chapa aquecedora em temperaturas brandas (aproximadamente 50 °C) e posteriormente levadas à caracterização. A Figura 3.2 apresenta um fluxograma com as principais etapas de síntese das ferritas, pelo método sol gel hidrolítico.

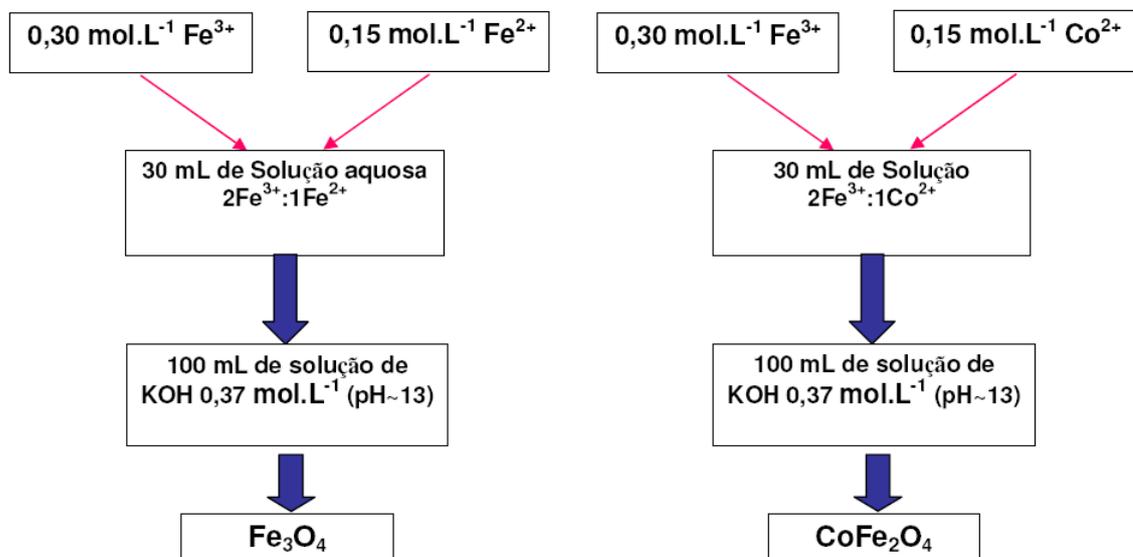


Figura 3. 2. Síntese das ferritas pelo método sol gel hidrolítico.

3.2. Recobrimento das ferritas com o material fotoativo

Foi feito o recobrimento da ferrita CoFe₂O₄ via método dos precursores poliméricos e o recobrimento da ferrita Fe₃O₄ via método sol gel hidrolítico.

3.2.1. Recobrimento das ferritas pelo método dos precursores poliméricos

Foi obtida uma resina de titânio a 0,1 mol/L através do método dos precursores poliméricos, utilizando-se o seguinte procedimento: a uma solução de

ácido cítrico, foi adicionado isopropóxido de titânio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Aldrich) em uma razão molar ácido cítrico: isopropóxido de titânio igual a 3:1. Esta solução foi mantida em refluxo por aproximadamente 12 h para dissolução do isopropóxido hidrolisado e formação do citrato. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol à 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 Ti à 0,1 mol/L.

Posteriormente, as nanopartículas de CoFe_2O_4 obtidas pelo método dos precursores poliméricos foram dispersas nesta resina de Ti. Esta suspensão 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 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Para estudar o efeito da variação da espessura de recobrimento foram testadas 4 condições de recobrimento, utilizando-se 1 g, 0,50 g, 0,30 g, 0,10 g de CoFe_2O_4 por 100 mL de resina Ti, o que resultou em razões mássicas de 44:56; 61:39; 73:27 e 89:11 (TiO_2 : CoFe_2O_4), respectivamente. A proporção em massa 44:56 (TiO_2 : CoFe_2O_4) foi selecionada levando-se em conta a área superficial inicial da ferrita CoFe_2O_4 ($42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e a quantidade de TiO_2 necessária para um recobrimento teórico total, sabendo-se da molaridade da resina de Ti e da área superficial do TiO_2 obtido pela calcinação desta resina ($49,4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Para as outras proporções, foi feito o aumento da quantidade de TiO_2 objetivando um melhor recobrimento da superfície da ferrita. A Figura 3.3 apresenta o esquema com as principais etapas de síntese utilizadas para a obtenção do nanocompósito magnético de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com razão mássica 44:56 (TiO_2 : CoFe_2O_4). Para os demais nanocompósitos, foi utilizado o mesmo procedimento variando apenas a quantidade de CoFe_2O_4 utilizada, como descrito anteriormente.

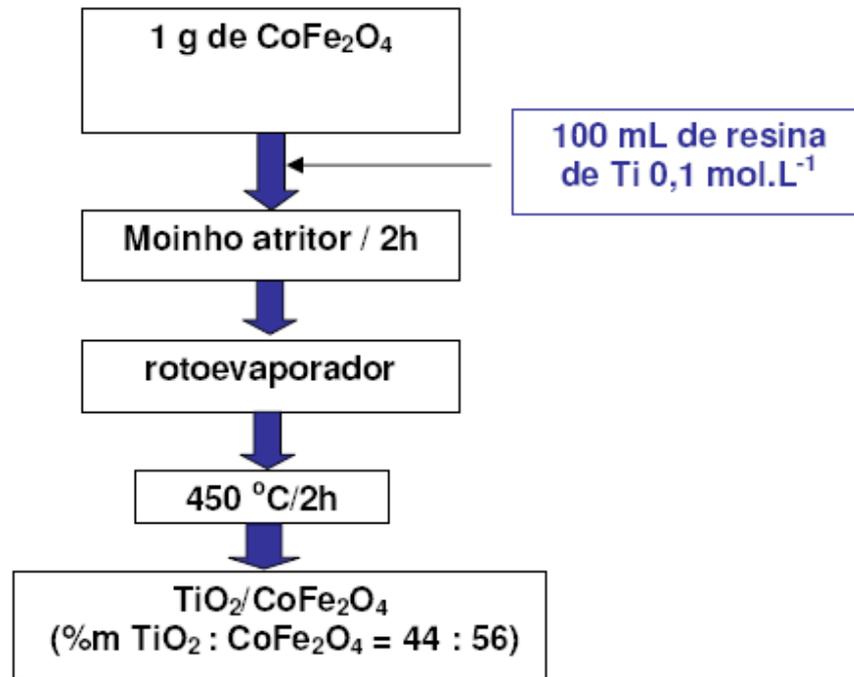


Figura 3. 3. Síntese de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pelo método dos precursores poliméricos.

Foram sintetizados também, nanocompósitos magnéticos de CoFe_2O_4 recoberta com SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$). Neste caso, foi sintetizado somente o nanocompósito com menor proporção em massa do material modificador, ou seja, foi sintetizado $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com razão mássica 44: 56 (SnO_2 : CoFe_2O_4), a partir do mesmo procedimento descrito anteriormente, utilizando-se resina de Sn que foi obtida pelo método dos precursores poliméricos usando-se SnCl_2 como precursor.

3.2.2. Recobrimento das ferritas pelo método sol gel hidrolítico

Foram gotejadas sobre as nanopartículas de Fe_3O_4 em suspensão e forte agitação, solução precursora de Ti a 0,025 mol/L (isopropóxido de Ti dissolvido em isopropanol) para a obtenção de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e solução precursora de

Sn a 0,025 mol/L (SnCl_2 dissolvido em etanol) para a obtenção de $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Mais uma vez, foi feito o recobrimento somente com a menor quantidade de materiais modificadores, sendo sintetizados, portanto, os nanocompósitos com 44 % de TiO_2 e 56 % de Fe_3O_4 ; e 44 % de SnO_2 e 56 % de Fe_3O_4 . Neste caso também, foi necessária a diálise do material obtido para posterior caracterização e avaliação do potencial fotocatalítico. Na Figura 3.4, está apresentado os fluxogramas com as principais etapas de síntese dos nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

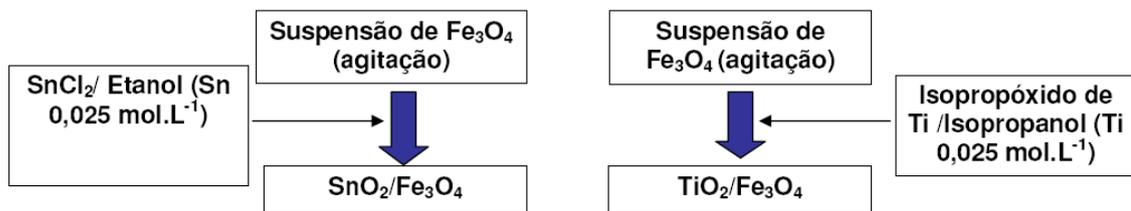


Figura 3. 4. Síntese de $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ pelo método sol gel hidrolítico.

3.3. Métodos de caracterização utilizados

3.3.1. Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica que permite determinar as fases cristalinas formadas nos processos de síntese. Também é possível a medida indireta do tamanho de cristalito, por meio de rotinas de análises que permitam maior número de contagem e identificar corretamente o alargamento do pico de difração de cada conjunto de planos identificado. A equação 19 (equação de Scherrer) correlaciona o alargamento do pico de difração ao tamanho de cristalito ou ao domínio de coerência cristalográfica [53]:

$$D = 2R = \frac{0.9\lambda}{\cos\theta\sqrt{B^2 - B_R^2}} \quad (19)$$

Onde λ é o comprimento de onda da fonte de raios X utilizada, θ é o ângulo de difração observado, B é a largura à meia-altura do pico de difração e B_R é a largura à meia-altura de um cristal de referência, analisado nas mesmas condições (ex. silício cristalino).

A aplicação desta metodologia apresenta o diferencial de determinar o domínio de coerência cristalográfica em várias direções, determinando indiretamente a anisotropia das nanopartículas. Vale ressaltar que o tamanho de cristalito obtido utilizando-se a equação 19, somente é igual ao tamanho de partícula para materiais monocristalinos, entretanto o valor obtido é bastante utilizado como uma estimativa do tamanho de partícula [54]. As medidas de DRX foram feitas utilizando-se um equipamento Rigaku modelo D Max 2500PC (radiação $\text{CuK}\alpha$). Os tamanhos de cristalitos obtidos por meio da equação 19 foram estimados sem a utilização do fator de correção relativo à referência de silício. Assim, os resultados obtidos foram utilizados somente de forma comparativa, em outras palavras, como o erro é o mesmo para todas as amostras pode-se avaliar comparativamente os tamanhos dos materiais sintetizados.

3.3.2. Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é usada para estudar os modos vibracionais em um sistema através da avaliação do espalhamento da radiação incidente. Para avaliação do espalhamento Raman é utilizado um laser como fonte de radiação de excitação. O efeito Raman ocorre quando a luz incide sobre uma subatância e interage com a nuvem eletrônica das ligações químicas levando os elétrons excitados para um estado virtual. Para um efeito Raman espontâneo, a molécula

será excitada do estado fundamental para um estado de energia virtual e relaxa em um estado vibracional excitado, e isto gera o espalhamento Raman denominado *Stokes*. Uma variação da polarizabilidade da molécula é requerida para a molécula exibir efeito Raman, sendo que a dimensão da mudança da polarizabilidade determinará a intensidade do espalhamento Raman [55,56]. Estes espalhamentos são característicos da estrutura do material e assim a Espectroscopia Raman pode ser usada para identificar as fases de alguns materiais sintetizados, complementarmente à difração de Raios X. As análises por Espectroscopia Raman foram feitas utilizando-se um equipamento FT Raman-Bruker RFS 100/S, usando laser YAG a 1063 nm.

3.3.3. Medidas de área superficial

A textura de um sólido é definida pelas disposições e dimensões relativas dos diferentes elementos constituintes. No caso de materiais porosos, a determinação da textura do sólido envolve normalmente medidas de área específica, distribuição de tamanhos e forma de poros e de partículas. Esses parâmetros são de fundamental importância em vários processos, como por exemplo, em catálise. A forma dos poros pode ser estimada a partir da análise das isotermas de adsorção e dessorção, possibilitando a determinação precisa da distribuição de tamanho de poros e área específica [57].

Ao colocar um sólido finamente dividido em contato com um gás, ocorre uma diminuição progressiva da pressão parcial do gás e um aumento da massa no sólido. Esse fenômeno, denominado adsorção, resulta de interações físicas ou químicas entre as moléculas do gás e os átomos da superfície do sólido. Vários modelos são propostos na literatura para descrever os fenômenos de adsorção, resultando em expressões matemáticas distintas. Brunauer, Emmett e Teller (BET) propuseram em 1938 um modelo para determinação da área

específica de sólidos a partir de isotermas de adsorção. Esta expressão relaciona o volume de gás necessário para recobrir inteiramente a superfície de um grama de sólido como uma camada monomolecular [57]. Este modelo foi usado para determinação da área superficial dos materiais sintetizados, através de um equipamento que avalia a adsorção de N₂ na superfície destes materiais, utilizando isoterma de BET. Através da área superficial específica e da equação 20 é possível obter a estimativa do tamanho de partícula dos materiais sintetizados, considerando-se partículas esféricas. As análises de área superficial deste trabalho foram feitas em um equipamento ASAP 2000, utilizando isoterma BET.

$$2R = \frac{6}{\rho \cdot A_s} \quad (20)$$

Onde R é o raio da partícula, A_s é a área superficial específica em m².g⁻¹ e ρ é a densidade do óxido, assumida como 3.89 g.cm⁻³ para o TiO₂ anatase, 5.304 g.cm⁻³ para o CoFe₂O₄, 5.18 g.cm⁻³ para o Fe₃O₄ e 7.02 g.cm⁻³ para o SnO₂.

3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) e varredura (MEV)

Ensaio de microscopia eletrônica são fundamentais para observação direta dos materiais obtidos. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) fornece informações morfológicas de alto nível e também informações químicas (por meio do acoplamento a um detector do tipo EDS - energy dispersion spectroscopy); porém, o detalhamento morfológico somente é conseguido em microscópios do tipo FEG (field-emission gun) que operam em baixa voltagem [58].

Em geral, em nanopartículas de tamanhos inferiores a 20 - 30 nm a microscopia eletrônica de transmissão (MET) é mais adequada. Neste caso, há a vantagem da obtenção de informações estruturais localizadas, como por exemplo, a observação dos planos cristalinos existentes nas amostras obtidas, isso em microscópios de alta resolução (“high resolution transmission electron microscopy” HRTEM) e, principalmente, diferenciar características típicas da formação dos nanocompósitos, que possam elucidar o processo de recobrimento [59].

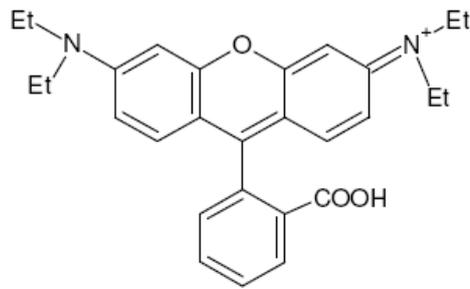
As análises aqui apresentadas foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura Zeiss FE-SEM Supra 35, e em um microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200.

3.4. Avaliação do potencial fotocatalítico

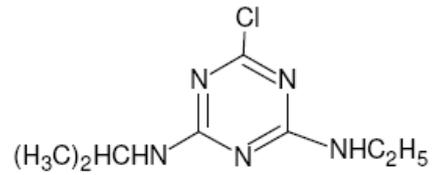
Para os estudos de fotodegradação de moléculas orgânicas, suspensões coloidais dos nanocompósitos sintetizados à 100 mg.L^{-1} foram preparadas em soluções do pesticida Atrazina à 10 mg.L^{-1} ou em soluções do corante Rodamina B à 2.5 mg.L^{-1} . Os ensaios de fotodegradação foram feitos em um fotoreator termostaticado, utilizando-se uma fonte de radiação UV ou fonte de radiação visível. A irradiação foi feita no centro do fotoreator e todos os materiais foram testados sem agitação, isto devido à dificuldade de agitação por se tratarem de materiais magnéticos. Em intervalos regulares, amostras foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível (equipamento Shimadzu UV-1601PC), para monitoramento da concentração dos compostos orgânicos fotodegradados. A concentração de Atrazina foi monitorada a 223 nm e a de Rodamina B a 554 nm.

A Figura 3.5 apresenta as estruturas do corante Rodamina B e do pesticida Atrazina, utilizados nos ensaios de fotodegradação. Para os casos pertinentes, foi utilizado também o surfactante aniônico dodecilbenzenosulfonato

de sódio (DBS) a $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, para o estudo do efeito da adsorção das moléculas dos contaminantes sobre atividade fotocatalítica.



Rodamina B



Atrazina

Figura 3. 5. Estruturas das moléculas do corante Rodamina B e do pesticida Atrazina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização e avaliação da estabilidade das ferritas

Nesta seção, serão apresentados os resultados e as discussões sobre a síntese das ferritas Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 utilizadas como suporte para o recobrimento com o material fotoativo. Foi observado que o método dos precursores poliméricos foi mais adequado para a obtenção de CoFe_2O_4 , enquanto que pelo o método sol gel hidrolítico obteve-se somente Fe_3O_4 .

4.1.1. Ferritas via método dos precursores poliméricos

As resinas poliméricas de Fe_3O_4 foram calcinadas por 2 horas, nas temperaturas de 400 e 450 °C em ar e a 450 °C em atmosfera de N_2 . A Figura 4.1 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de Fe_3O_4 calcinadas a 400 °C em ar e a 450°C em ar e em fluxo de N_2 . A identificação da fase Fe_3O_4 foi obtida em todas as amostras. No entanto, mesmo a 400°C, identificou-se a presença de óxidos de Fe^{3+} (Fe_2O_3), provavelmente a fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), indicando que o tratamento térmico ao ar pode levar à oxidação dos íons Fe^{2+} presentes na estrutura, levando à desestruturação da ferrita. A influência da atmosfera é confirmada na condição de tratamento térmico a 450°C em atmosfera de N_2 , onde os picos relativos à fase hematita reduzem significativamente – no entanto, ainda há um residual da fase, identificado pelo pico a $2\theta=25^\circ$, que corresponde ao pico relativo ao conjunto de planos (012) da hematita. No entanto, não foram identificados picos relativos à wustita (FeO), indicando que não houve separação do Fe^{2+} da estrutura.

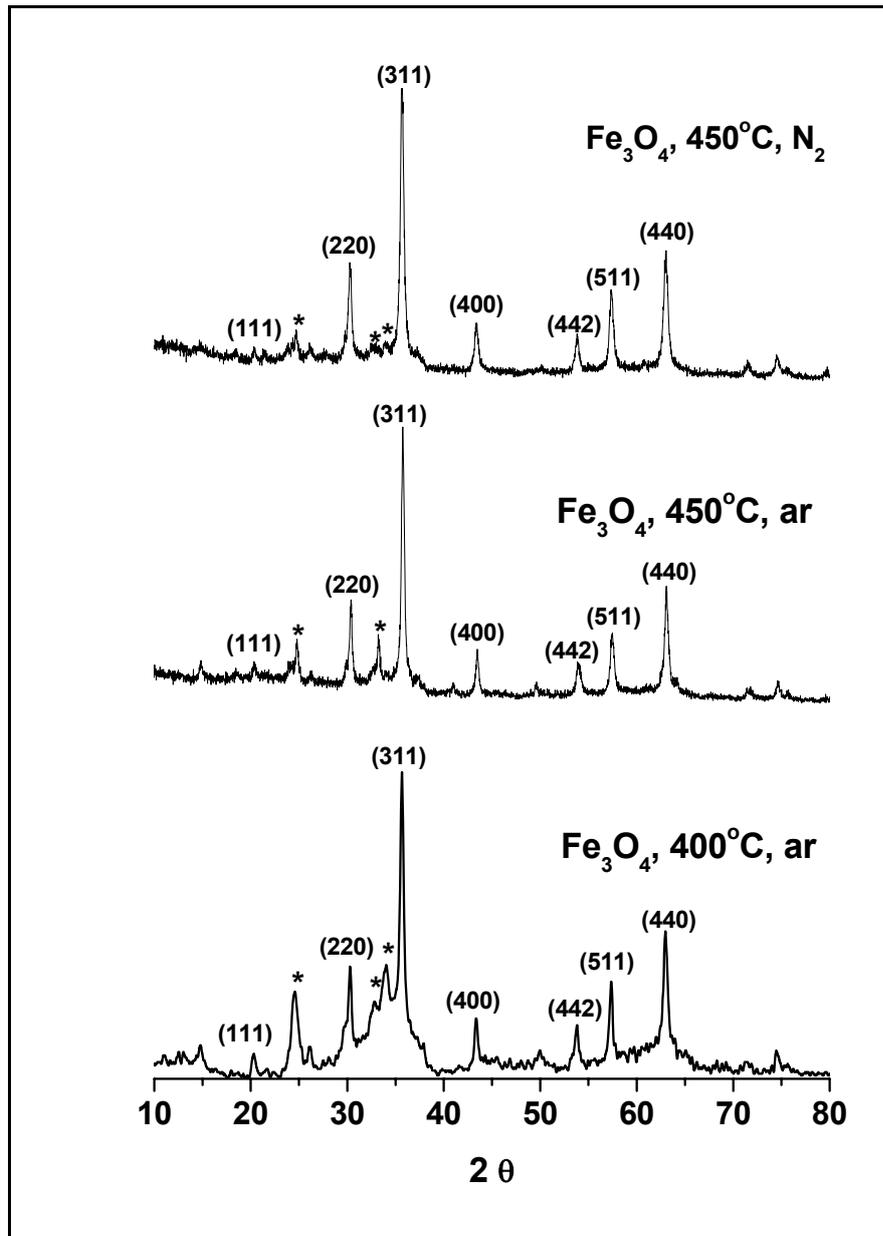


Figura 4. 1. Difratomogramas das nanopartículas de Fe_3O_4 sintetizadas a 400 e 450°C em atmosferas de ar e N_2 . Os picos referentes ao Fe_2O_3 aparecem marcados por asterisco.

Pode-se observar também nos difratogramas da Figura 4.1 a presença de picos bem definidos para todas as amostras, indicando alta cristalinidade, aqui entendida como a formação de uma estrutura cristalina com poucos defeitos e alta coerência, resultando em picos mais estreitos no difratograma. No entanto, o

difratograma da Fe_3O_4 obtida a 400°C apresenta uma pequena elevação da linha de base, provavelmente devido à presença de resíduo orgânico, visto que esta temperatura está no limite inferior de temperatura necessário para eliminação do material orgânico.

A partir dos difratogramas, foram feitas as estimativas do tamanho médio de cristalito para as nanopartículas de Fe_3O_4 . A Tabela 4.1 apresenta os valores de tamanho médio de cristalito obtidos a partir da equação de Scherrer (equação 19) para cada plano identificado nos difratogramas. Considerando-se que as condições de síntese podem levar a nanopartículas dispersas, o tamanho médio de cristalito é um indicativo do tamanho de partículas e também pode ser utilizada para avaliar a anisotropia presente.

Tabela 4. 1. Tamanho médio de cristalito de Fe_3O_4 calculados a partir da equação de Scherrer.

		Fe_3O_4, 450 °C	Fe_3O_4, 450 °C	Fe_3O_4, 400 °C
		ar	N₂	ar
2θ	hkl	DDR_X (nm)	DDR_X (nm)	DDR_X (nm)
30,095	220	25,6	16,8	7,9
35,422	311	22,7	17,2	16,8
43,052	400	23,8	17,2	21,0
53,391	422	15,2	16,4	14,2
56,942	511	18,9	16,1	16,9
62,515	440	20,9	15,3	13,2
	Média	21,2	16,5	15

Os valores obtidos mostram que em todas as condições avaliadas obteve-se nanopartículas (dimensões em torno de 15 a 20 nm), sendo que o maior crescimento foi observado na calcinação a 450°C em ar (valor médio de 21,2 nm).

Na calcinação a 450°C em N₂ os tamanhos de partícula inferidos, ligeiramente menores (valor médio de 16,5 nm) provavelmente devem-se à diminuição da mobilidade de contornos das partículas em contato, pela ausência de oxigênio – portanto, induzindo possíveis vacâncias de oxigênio superficiais.

Pode-se observar também, que quando se utiliza N₂, as nanopartículas obtidas são de características isotrópicas, com valores variando somente entre 15,3 e 17,2 nm para todas as direções cristalográficas. A calcinação a 400°C induziu maior anisotropia, indicada pela dispersividade da medida (valores variando entre 7,9 e 21,0 nm). Novamente, os cristais formados a 400 °C mostraram-se significativamente menores que os calcinados a 450°C, devido a menor sinterização que ocorre à temperaturas menores.

Devido à baixa estabilidade das ferritas de Fe₃O₄ demonstrada pelas análises de DRX apresentadas na Figura 4.1 onde observa-se a presença de outras fases (Fe₂O₃), foi testada a incorporação de cátions Co²⁺ à estrutura das ferritas em substituição aos cátions Fe²⁺. Neste caso, foram testadas as temperaturas de 400 e 450°C para calcinação das resinas poliméricas somente em ar. A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de CoFe₂O₄ obtidas por calcinação a 400 e 450°C, sendo observados picos da ferrita CoFe₂O₄ nos difratogramas para as duas condições de síntese. Observa-se também, a presença de picos bem definidos, indicando alta cristalinidade e nenhuma mistura de fases, a não ser pela presença de um pequeno pico a $2\theta = 38^\circ$, possivelmente relacionado ao óxido de cobalto, Co₃O₄ (identificado por um asterisco). Porém, a identificação do Co₃O₄ não é conclusiva e a principal fase indesejada, hematita, não foi identificada nos difratogramas.

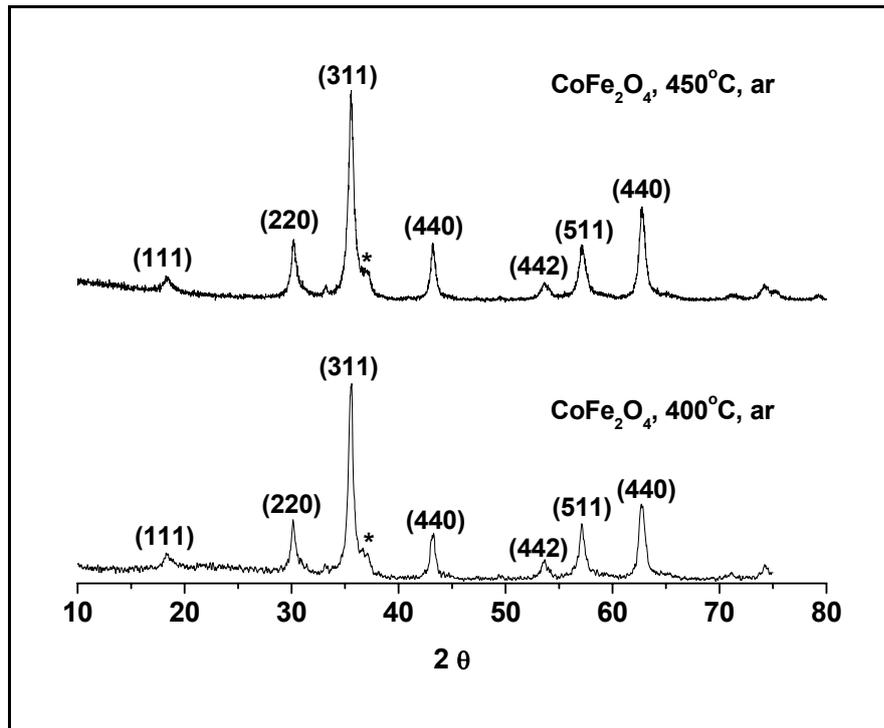


Figura 4. 2. Difratomogramas das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas a 400 e 450°C em ar.

Os resultados de tamanho de cristalito apresentados na Tabela 4.2 indicam que a diferença de 50°C não foi suficiente para modificar significativamente os tamanhos de cristalito. A maior estabilidade de CoFe_2O_4 (não apresentar misturas de fases), já observada em outros trabalhos [60], deve-se ao fato de que o potencial de oxidação do Co^{2+} é mais negativo do que o potencial de oxidação do Fe^{2+} e devido a isto, a oxidação dos íons Co^{2+} é menos favorável. Os potenciais de oxidação padrão á 298,15 K são -1,81V para o Co^{2+} e -0,77V para o Fe^{2+} , indicando que a oxidação do Fe^{2+} para cátion trivalente possui maior tendência de ocorrer do que a do Co^{2+} , sobre as mesmas condições.

Tabela 4. 2. Tamanho médio de cristalito de CoFe_2O_4 calculados a partir da equação de Scherrer.

		CoFe₂O₄, 450 °C	CoFe₂O₄, 400 °C
		ar	ar
2θ	Hkl	DDRX (nm)	DDRX (nm)
18,28	111	12,3	3,1
30,084	220	15,2	13,0
35,437	311	14,3	16,1
43,058	400	16,9	14,4
53,445	422	9,5	11,6
56,973	511	12,1	14,9
62,585	440	14,6	12,9
	Média	13,6	12,3

A avaliação de área superficial das nanopartículas de ferritas indicou a ocorrência de aglomeração, refletida em baixa área de superfície total. A área superficial medida para o CoFe_2O_4 , tratado a 450°C , resultou em $42,07 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, o que implicaria em um tamanho equivalente de 26,89 nm, utilizando-se a equação 20. Este valor é aproximadamente duas vezes maior do que o obtido pelas medidas de difração de raios X (13,6 nm), indicando a aglomeração e eventualmente, sinterização do material. O mesmo comportamento é observado para a ferrita Fe_3O_4 calcinada a 450°C , onde a área superficial obtida de $29,09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ resulta em um tamanho equivalente a 39,82 nm, também aproximadamente duas vezes maior do que o obtido por difração de raios X (21,2 nm).

Adicionalmente, a Tabela 4.3 apresenta uma comparação entre as características de CoFe_2O_4 e Fe_3O_4 obtidas via método dos precursores poliméricos, onde podemos observar que a ferrita CoFe_2O_4 é mais estável às variações no processo de síntese do que a ferrita Fe_3O_4 , tendo ainda maior área superficial, que é

uma característica extremamente importante em fotocatalise heterogênea, objetivo principal do presente trabalho. Por estas razões, optou-se pelo recobrimento somente das nanopartículas de CoFe_2O_4 pelo método dos precursores poliméricos.

Tabela 4. 3. Características de CoFe_2O_4 e Fe_3O_4 , obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

Amostra	D_{DRX} (nm)	AS (m^2/g) <i>BET</i>
$\text{CoFe}_2\text{O}_4/450^\circ\text{C}$ (sem mistura de fases)	13,6	42
$\text{Fe}_3\text{O}_4/450^\circ\text{C}$ (com mistura de fases)	21,2	29

4.1.2. Ferritas via sol gel hidrolítico (hidrólise)

No método sol gel hidrolítico, foram sintetizadas as ferritas Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 , de acordo com os procedimentos descritos na seção experimental. A Figura 4.3 apresenta o difratograma de raios x das nanopartículas de Fe_3O_4 , obtidas pelo método sol gel hidrolítico. Pode-se observar a presença de picos bem definidos, não sendo encontrados picos relativos a outras fases indesejadas, indicando que o método utilizado foi adequado para a obtenção de nanopartículas de Fe_3O_4 com alta cristalinidade e sem mistura de fases.

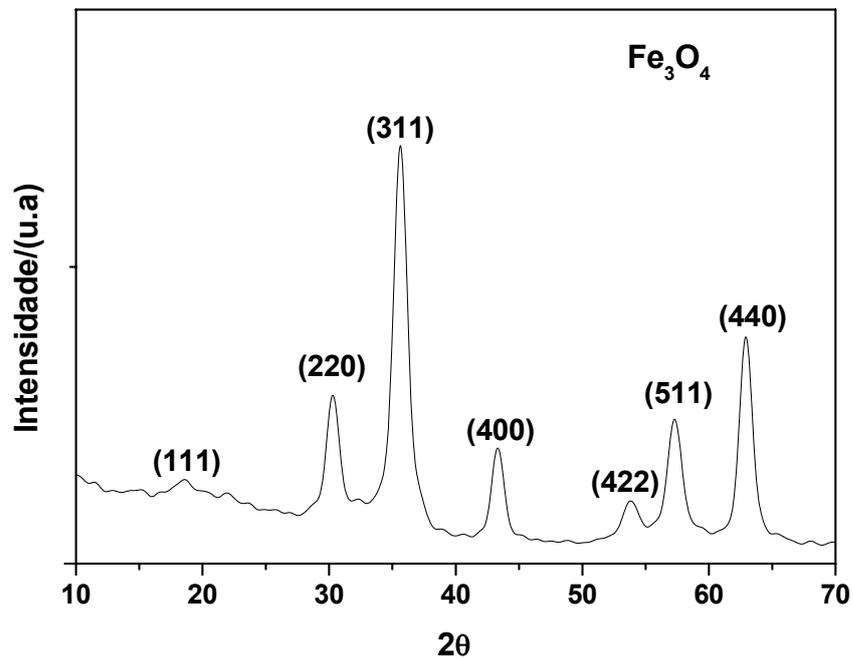


Figura 4. 3. Difratoograma das nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas por hidrólise

A Tabela 4.4 apresenta os valores de tamanho médio de cristalito para Fe₃O₄, onde podemos observar um valor médio em torno de 8 nm. A área superficial das nanopartículas de Fe₃O₄ foi de 124 m²g⁻¹, o que implica em um tamanho equivalente de 9,3 nm pela equação 20, valor este muito próximo ao estimado por DRX. Comparando-se estes resultados, pode-se sugerir que não houve aglomeração das nanopartículas de Fe₃O₄ obtidas pelo método sol gel hidrolítico. Este resultado deve-se provavelmente ao fato de que não foi feito tratamento térmico do material durante o processo de síntese, não ocorrendo, portanto, a sinterização do material. Adicionalmente, os resultados obtidos por DRX apresentaram baixa dispersividade (valores próximos), o que nos leva a concluir que as nanopartículas de Fe₃O₄ possuem característica isotrópica.

Tabela 4. 4. Tamanho médio de cristalito de Fe_3O_4 calculados a partir da equação de Scherrer.

Fe_3O_4		
2θ	hkl	D_{DRX} (nm)
30,414	220	7,96
35,604	311	7,80
43,283	400	10,67
53,4	422	7,58
57,28	511	8,35
62,95	440	10,91
	Média	8,88

No entanto, para o caso da síntese de CoFe_2O_4 pelo método de hidrólise a fase desejada não foi identificada claramente, como pode ser observado pelas análises de difração de raios X apresentadas na Figura 4.4. Pode-se observar a presença de picos bastante alargados (bandas), característicos de material amorfo e/ou partículas muito pequenas, mesmo após tratamento térmico de 120°C por 12 horas. Adicionalmente, estas possíveis fases CoFe_2O_4 obtidas pelo método sol gel hidrolítico, diferentemente de todas as outras ferritas, não apresentaram atividade magnética. Esta última característica foi determinante para escolha da outra ferrita (Fe_3O_4) como fase magnética para efetuarmos o recobrimento neste método.

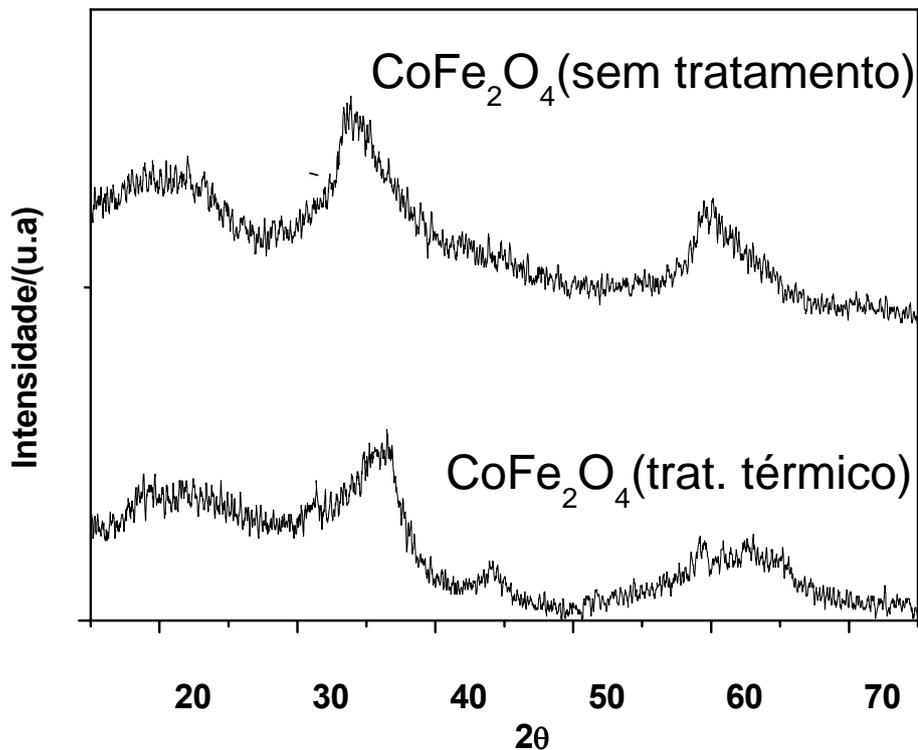


Figura 4. 4. Difratograma das nanopartículas de CoFe_2O_4 sintetizadas por hidrólise.

Os resultados expostos demonstraram que o método dos precursores poliméricos não é adequado para obtenção da estrutura de magnetita (Fe_3O_4) de maneira estável, visto que o processo de calcinação pode levar a oxidação do Fe^{2+} , principalmente na presença de O_2 . Neste método ainda, a incorporação de Co^{2+} estabiliza a estrutura e previne a formação de fases indesejadas. No caso da hidrólise, somente a fase cristalina de Fe_3O_4 foi obtida. Desta maneira, o processo de recobrimento foi feito utilizando-se CoFe_2O_4 no método dos precursores poliméricos e Fe_3O_4 no método sol gel hidrolítico.

4.2. Avaliação da síntese dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ via Precursores Poliméricos.

Nesta seção, serão apresentados os resultados e as discussões sobre a síntese dos nanocompósitos de CoFe_2O_4 recoberta com TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) pelo método dos precursores poliméricos. Foram sintetizados nanocompósitos com 4 (quatro) percentuais em massa $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, sendo utilizadas as seguintes proporções nominais: 44: 56; 61: 39; 73: 27 e 89: 11 (TiO_2 : CoFe_2O_4). Em todos os nanocompósitos, foram identificadas as fases CoFe_2O_4 e TiO_2 anatase, sendo observado aumento de área superficial dos nanocompósitos em relação à ferrita e ao TiO_2 puro. Foi avaliado também o potencial fotocatalítico dos nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ frente a fotodegradação do corante Rodamina e do pesticida Atrazina, sob radiação UV e visível.

Serão apresentados também os resultados e as discussões sobre o processo de síntese dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com proporção em massa 44: 56 (SnO_2 : CoFe_2O_4). Foram identificadas as fases CoFe_2O_4 e SnO_2 cassiterita e os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ não apresentaram aumento de área superficial.

4.2.1. Caracterização dos nanocompósitos de CoFe_2O_4 recoberta com TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$)

Os nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram primeiramente caracterizados por DRX. A Figura 4.5 apresenta os difratogramas destes nanocompósitos, onde estão indexados os picos relativos aos conjuntos de planos da fase anatase em (a) e os relativos à fase CoFe_2O_4 em (d), evidenciando a presença das fases desejadas para todos nanocompósitos.

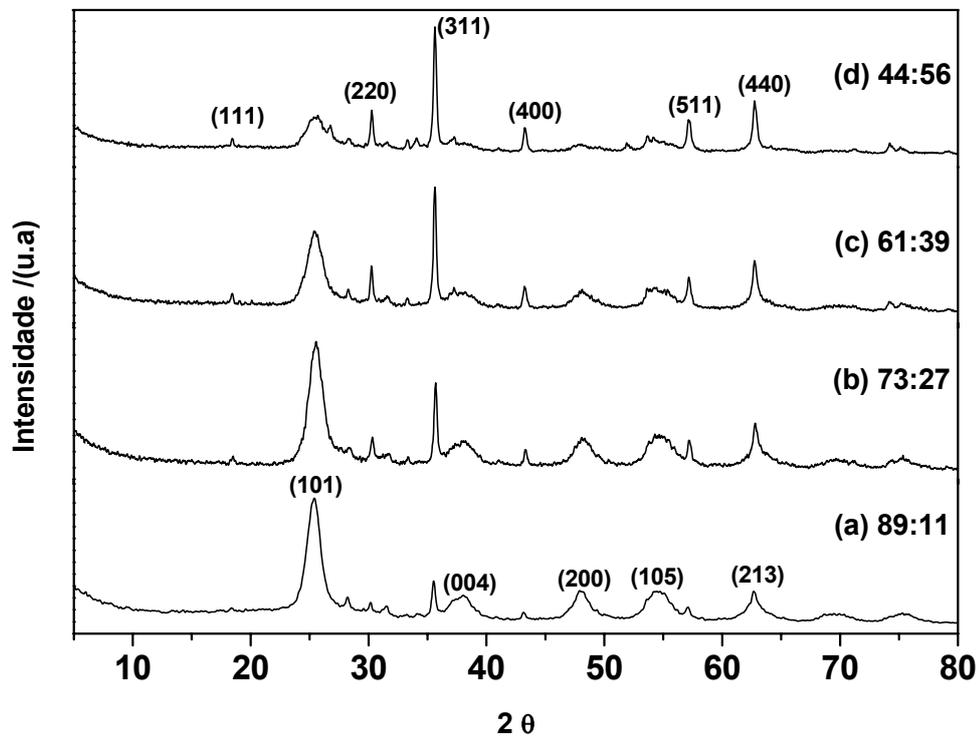


Figura 4. 5. Difratomogramas dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Legenda: picos relativos aos conjuntos de planos da fase TiO_2 – anatase estão identificados em (a) e da fase CoFe_2O_4 em (d). difratogramas dos nanocompósitos de TiO_2 : CoFe_2O_4 (% massa): (a)89: 11; (b)73: 27; (c)61: 39 e (d)44: 56.

Analisando os difratogramas, podemos observar a presença de picos bem definidos para as duas fases identificadas. Comparando-se os picos relativos a estas fases, podemos observar que os picos relativos à fase anatase estão mais alargados do que os relativos à CoFe_2O_4 , indicando que as partículas de TiO_2 anatase estão menores do que as de ferrita. Assim, foi feita a estimativa do tamanho médio de cristalito para os nanocompósitos, utilizando-se todos os picos de difração dos difratogramas. Os resultados apresentados na Tabela 4.5 são a média de todos os valores obtidos em cada direção cristalográfica e servem somente para avaliar o tamanho médio de cristalito das ferritas e do TiO_2 e não podem ser

utilizados para avaliar a anisotropia dos nanocompósitos. A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos para os 4 nanocompósitos e a média destes valores, onde pode-se observar um valor médio de 20 nm para as ferritas CoFe_2O_4 e 3,8 nm para as nanopartículas de TiO_2 .

Tabela 4. 5. Tamanho médio de cristalito de CoFe_2O_4 e TiO_2 calculados a partir da equação de Scherrer.

% CoFe_2O_4	% TiO_2	$D_{\text{CoFe}_2\text{O}_4}$ (nm)	D_{TiO_2} (nm)
56	44	22,45	3,2
39	61	19,95	3,7
27	73	17,61	4,2
11	89	19,94	4,1
	Média	20,0	3,8

De maneira complementar a difração de raios X, foi feita também a caracterização destes nanocompósitos utilizando-se espectroscopia Raman. A Figura 4.6 apresenta o gráfico com os deslocamentos Raman para todas as amostras de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. A fase TiO_2 -anatase pode ser confirmada pelas linhas 144 (mais forte), 395, 515 e 639 cm^{-1} , correspondendo aos modos de vibração E_g , B_{1g} , A_{1g} , E_g , respectivamente [61]. É importante notar que não foram detectados indícios da fase rutilo (linha mais intensa em 445 cm^{-1} , correspondendo ao modo E_g), indicando que o método adotado permitiu obter a fase desejada. As linhas a 470 e 690 cm^{-1} confirmam a fase CoFe_2O_4 , que refletem as vibrações dos sítios octaédrico e tetragonal, respectivamente [62]. Observa-se também maior intensidade de ruído de acordo com a proporção de CoFe_2O_4 . Isto acontece porque o CoFe_2O_4 por ser um

pó escuro esquentava bastante e emite radiação infravermelha resultando em alto ruído que dificulta a obtenção dos espectros.

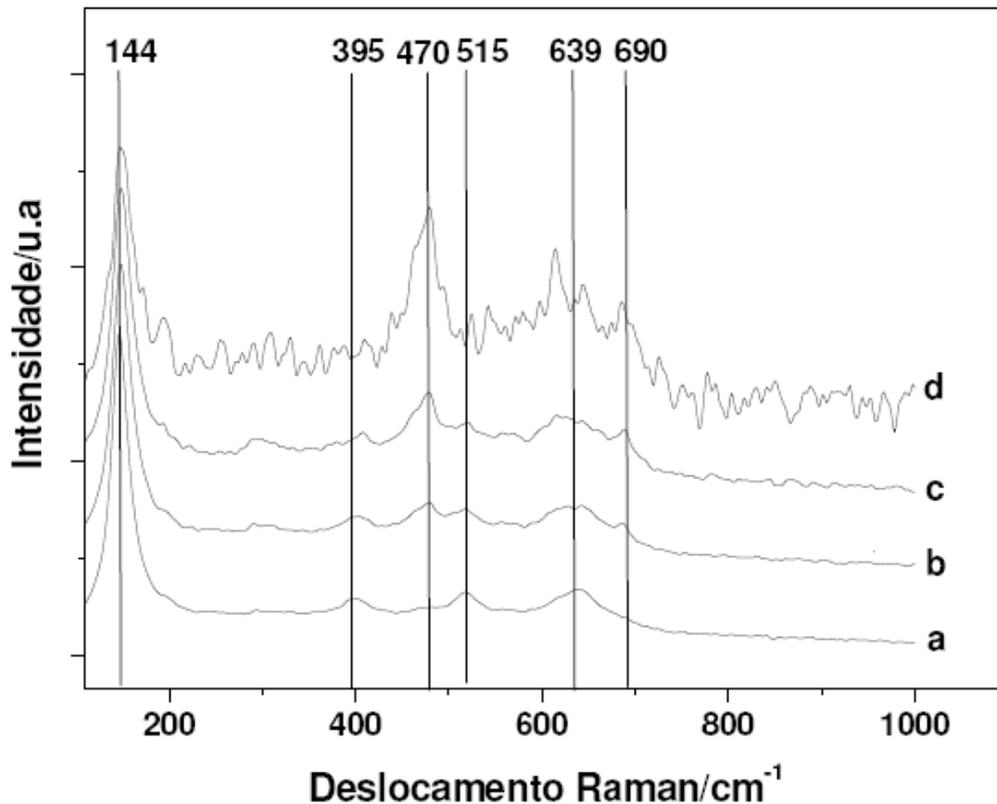


Figura 4. 6. Espectro Raman dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Legenda: CoFe_2O_4 (470 cm^{-1} e 690 cm^{-1}) e TiO_2 -anatase (144 cm^{-1} , 395 cm^{-1} , 515 cm^{-1} e 639 cm^{-1}). TiO_2 : CoFe_2O_4 (% massa): (a)89: 11; (b)73: 27; (c)61: 39 e (d)44: 56.

Os nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ também foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM). Na Figura 4.7 estão apresentadas as imagens obtidas onde observa-se a presença de blocos aglomerados com tamanhos variando entre 200 a 400 nm (Figura 4.7 A e C). Com o aumento da resolução, foi possível observar também a presença de nanopartículas de CoFe_2O_4 , evidenciada pelo conjunto de planos (111), com

distância interplanar de 0.48 nm (Figura 4.7 B) e de TiO_2 , evidenciada pelo conjunto de planos (101), com distância interplanar de 0.35 nm (Figura 4.7 D).

Não há indícios de que o TiO_2 identificado se distribui uniformemente como uma camada contínua sobre a superfície do CoFe_2O_4 , que seria uma característica de heteroestruturas com organização denominada *core-shell*. Contudo, os resultados mostram que no processo de síntese foram formadas nanopartículas de TiO_2 de aproximadamente 5 nm (detalhe da Figura 4.7 D) sobre as partículas CoFe_2O_4 , estruturação esta conhecida como *coated*, que denominamos como *TiO₂-coated CoFe₂O₄*, simbolizada por $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, notação adotada neste presente trabalho e por trabalhos semelhantes reportados na literatura [42]. Vale ressaltar também que, semelhante às análises de DRX e Raman, não foram encontrados indícios de fases indesejáveis (tais como: Fe_2O_3 , Co_3O_4 , TiO_2 rutilo) nos nanocompósitos sintetizados.

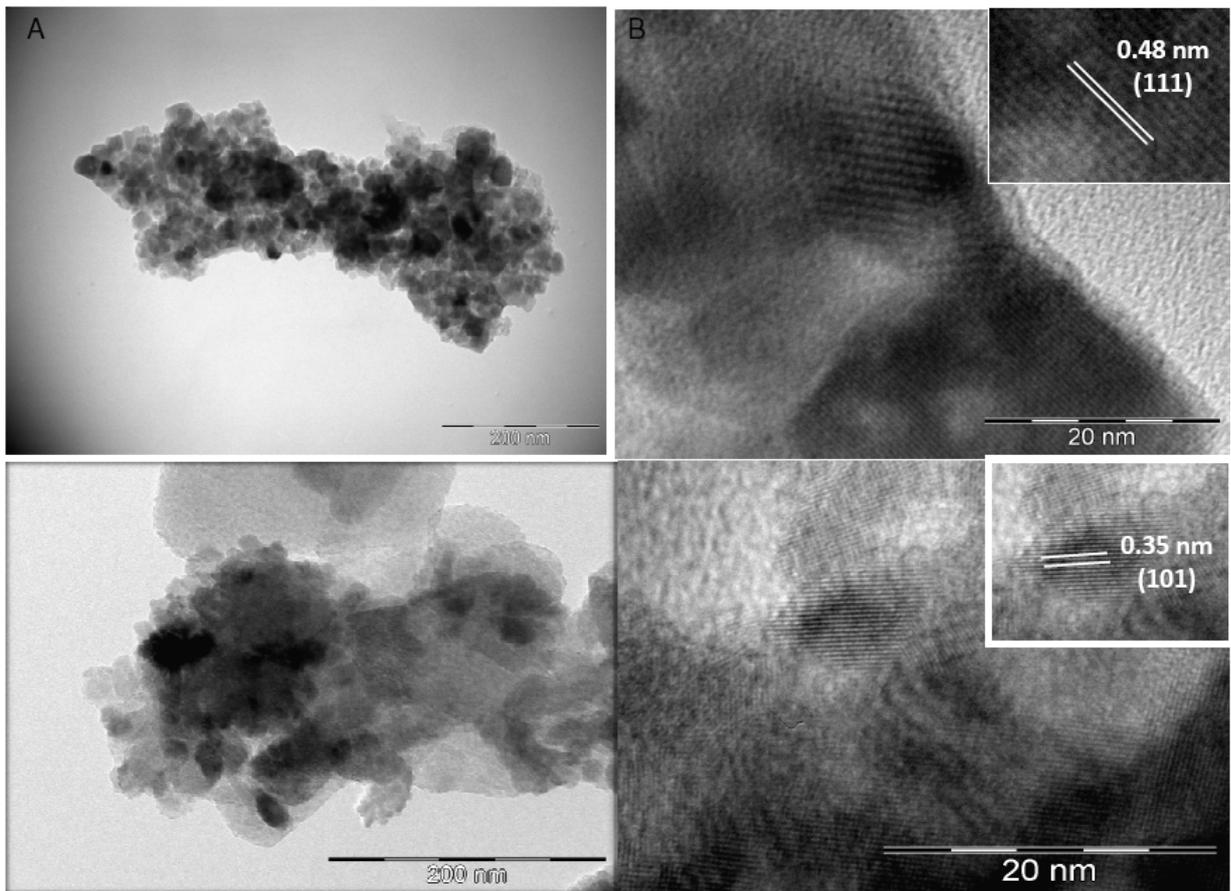


Figura 4. 7. Imagens obtidas por HRTEM dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Aglomerado do nanocompósito de proporção – 89: 11 (A), nanopartícula de CoFe_2O_4 (B), aglomerado com proporção - 61: 39 (C) e nanopartícula de TiO_2 (D).

Os nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ também foram caracterizados por MEV e algumas das imagens obtidas estão apresentadas na Figura 4.8. Podemos observar a presença de aglomerados, como já observado pelas imagens de MET, e também é observada alta rugosidade superficial.

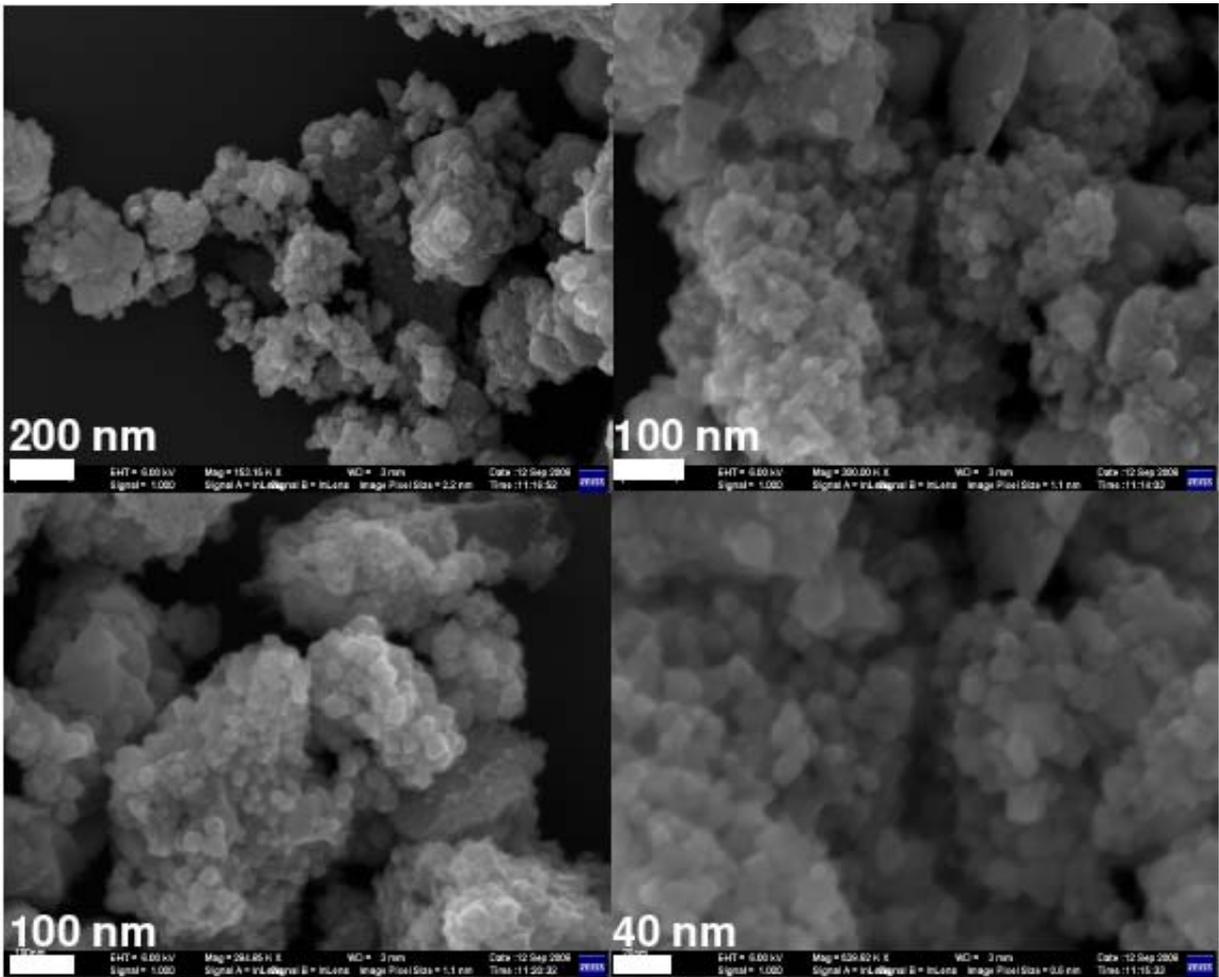


Figura 4. 8. Imagens obtidas por MEV do nanocompósito de proporção – 61: 39, TiO_2 : CoFe_2O_4 (% massa).

Se considerássemos o alto nível de aglomeração observado nas imagens obtidas por HRTEM e MEV, poder-se-ia sugerir uma pequena área superficial dos nanocompósitos. Contudo, os resultados da Tabela 4.6 mostram que a área superficial dos nanocompósitos, em todas as proporções, é maior do que a dos materiais isolados, e cresce com o aumento na proporção de TiO_2 , alcançando um valor máximo de $119.11 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ quando a proporção é de 89 % de TiO_2 e 11% de CoFe_2O_4 .

Tabela 4. 6. Área superficial (AS) dos materiais puros e dos nanocompósitos de TiO₂/CoFe₂O₄.

CoFe ₂ O ₄ (%)	TiO ₂ (%)	AS (m ² .g ⁻¹)
100,0	0,0	42,07
56	44	75,29
39	61	102,00
27	73	115,60
11	89	119,11
0,0	100,0	49,43

Assim, analisando os resultados obtidos por microscopia e área superficial, associados com os tamanhos de cristalito estimados por DRX, pode-se inferir que houve nucleação heterogênea de nanopartículas de TiO₂ na superfície do CoFe₂O₄, e o aumento de área surgiu do aumento do que denominamos de “rugosidade” superficial dos nanocompósitos (imperfeições na superfície da ferrita) devido à nucleação das nanopartículas de titânia superficiais. Este aumento da área superficial dos nanocompósitos em relação aos materiais puros (CoFe₂O₄ e TiO₂, com AS em torno de 40 m².g⁻¹) é um efeito muito importante em fotocatalise, visto que a eficiência fotocatalítica está relacionada com a dimensão da área superficial do fotocatalisador.

4.2.2. Avaliação do potencial fotocatalítico dos nanocompósitos de TiO₂/CoFe₂O₄

Para avaliação do potencial fotocatalítico dos nanocompósitos de TiO₂/CoFe₂O₄, foram selecionados dois compostos orgânicos de diferentes perfis de interação com radiação luminosa: o pesticida Atrazina, com máximo de absorvância em aproximadamente 220 nm e o corante Rodamina B, com máximo de absorvância em aproximadamente 550 nm. Foi feita uma comparação entre os

mecanismos de fotodegradação da Rodamina e da Atrazina utilizando-se radiação visível e UV para se estudar os fenômenos de transferência eletrônica e a geração de radicais livres nos processos fotocatalíticos. Para complementar o estudo dos mecanismos de fotodegradação destes contaminantes, foi avaliada também a influência da adsorção destas moléculas sobre a superfície do TiO_2 puro, utilizando-se o surfactante dodecilbenzenosulfonato de Sódio (DBS) para auxiliar nesta adsorção.

Teste sob radiação visível

O TiO_2 puro pode ser excitado somente através de radiação com comprimento de onda inferior a 380 nm, que é a região de transição UV-visível. Considerando-se os nanocompósitos utilizados neste trabalho e de acordo com trabalhos semelhantes da literatura [42] não se espera um deslocamento da banda de absorção para região do visível para estes nanocompósitos. Portanto, a Atrazina (máximo de absorção somente a 220 nm) e os fotocatalisadores utilizados não podem ser excitados utilizando-se radiação na faixa do visível e nenhum efeito fotocatalítico é esperado para este caso. Entretanto, para o corante Rodamina B (máximo a 550 nm) é esperado algum efeito fotocatalítico, visto que suas moléculas podem ser excitadas com radiação na região do visível e assim, mecanismos de transferência eletrônica das moléculas excitadas podem ocorrer.

A Figura 4.9 apresenta a curva de fotodegradação da Atrazina (gráfico A) e da Rodamina B (gráfico B) sob radiação visível, utilizando-se os nanocompósitos sintetizados e uma referência de TiO_2 , obtido pelo método dos precursores poliméricos. No gráfico C (interno à B), está a curva de degradação para a Rodamina B na presença de TiO_2 e do surfactante DBS. Como esperado, pode ser observado na Figura 4.9 A que mesmo após 130 minutos de irradiação, não ocorreu fotodegradação da Atrazina utilizando-se os nanocompósitos e nem

mesmo o TiO_2 puro. No caso da Rodamina B (Figura 4.9 B) também não foi observada fotodegradação, mesmo após 7 horas de irradiação.

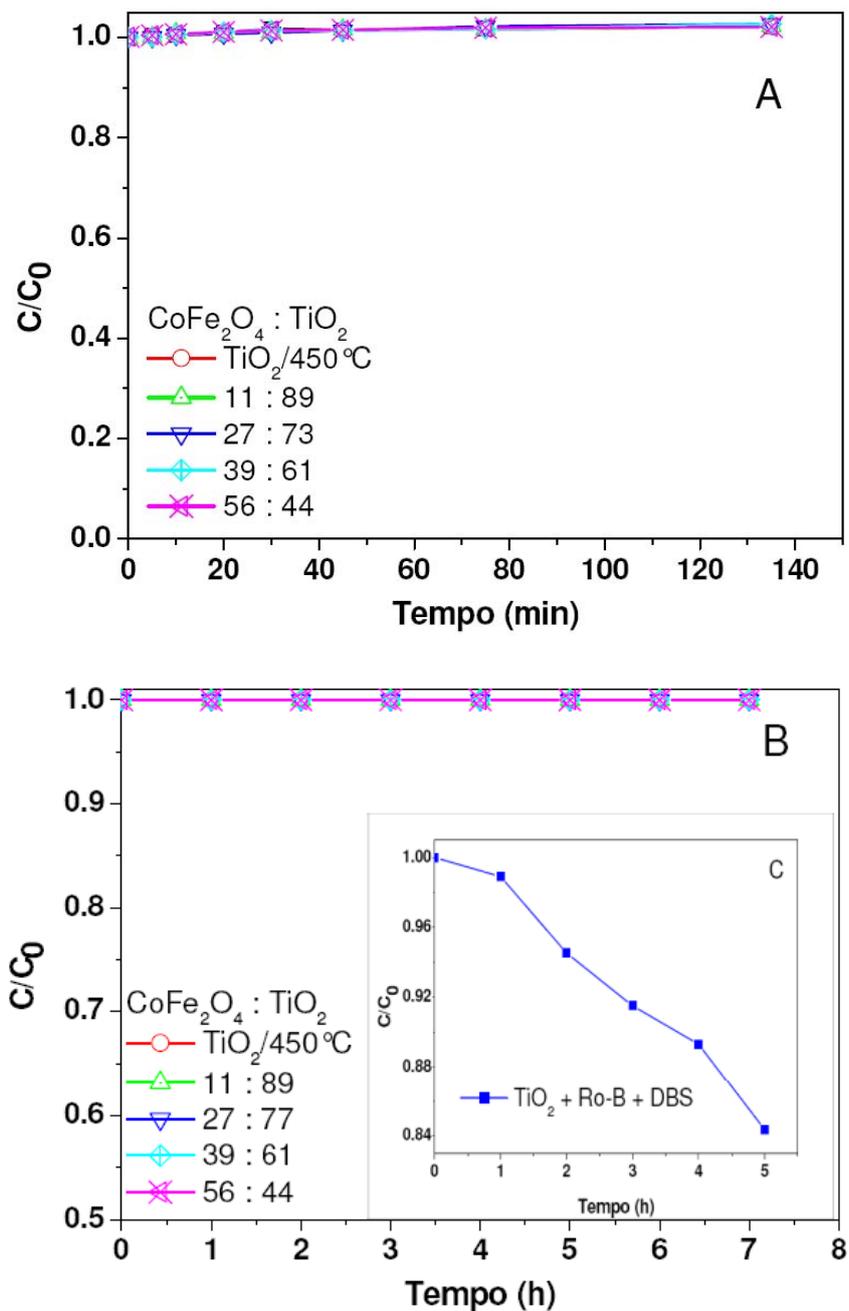


Figura 4. 9. Curva de degradação da Atrazina (gráfico A) e da Rodamina B (gráfico B) e Rodamina B(Ro-B) na presença de TiO_2 e DBS (gráfico C), sob radiação visível.

No entanto, quando se utiliza o surfactante DBS e TiO_2 puro, uma pequena diminuição na concentração da Rodamina B (Ro-B) foi observada (Figura 4.9 C). Relacionando estes resultados com os obtidos por *Izhao et al* [63] onde observou-se que o DBS, utilizado em uma pequena concentração, auxilia a adsorção das moléculas de Ro-B na superfície do TiO_2 , pode-se concluir que o mecanismo de degradação que prevalece para Ro-B, nestas condições, é a injeção de elétrons da molécula excitada (Ro-B^*) na banda de condução do TiO_2 formando o radical catiônico (Ro-B^+) que neste caso, é considerado o iniciador das reações de fotodegradação.

Por meio destes resultados, pode-se sugerir que é necessária a adsorção das moléculas de Rodamina B na superfície do fotocatalisador (no caso o TiO_2) para que ocorra a fotodegradação destas moléculas, sob luz visível e deste modo a degradação ocorre na superfície da partícula e não na solução. A Figura 4.10 apresenta o mecanismo de fotodegradação observado, em que a molécula de Rodamina B excitada (Ro-B^*) injeta um elétron na banda de condução do TiO_2 (um mediador na transferência eletrônica) que é subseqüentemente aceito pelo oxigênio molecular (O_2).

Vale ressaltar ainda, que a adição de surfactante na solução contendo Atrazina e TiO_2 não ocasionou a sua fotodegradação. Isto se deve ao fato de que as moléculas de Atrazina, mesmo quando adsorvidas, não transferem elétrons para a banda de condução do catalisador, porque a energia fornecida pela radiação não é suficiente para excitar tais moléculas.

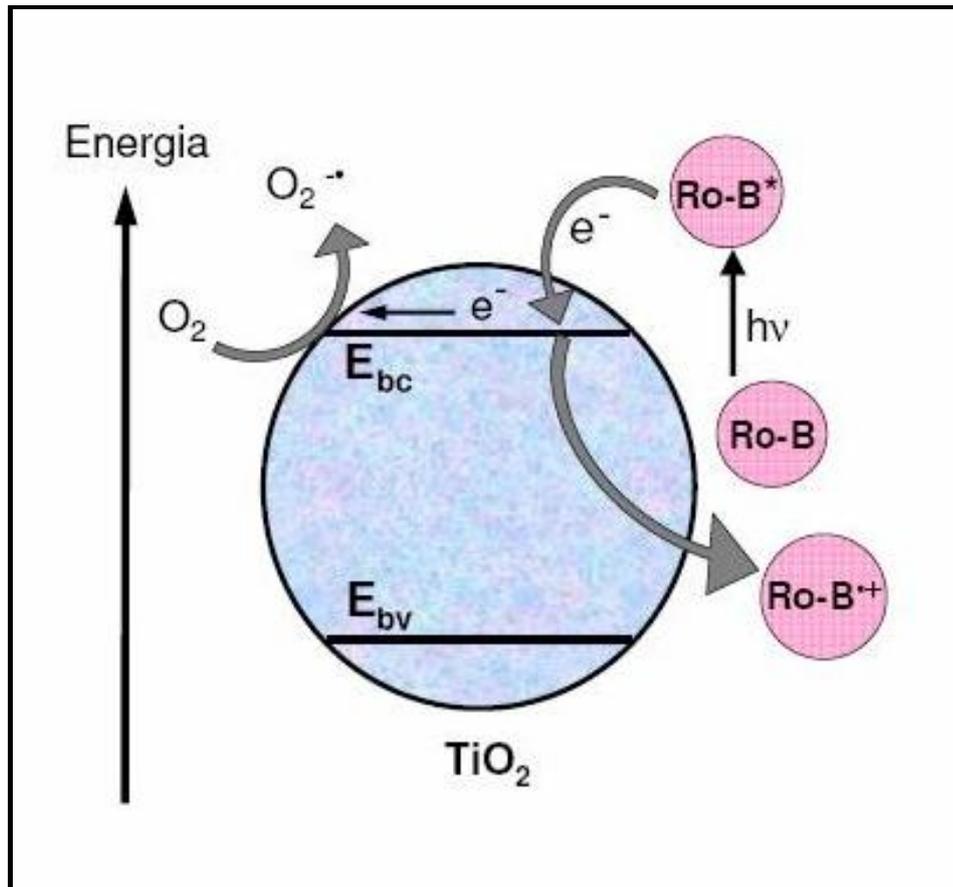


Figura 4. 10. Mecanismo de transferência eletrônica na fotodegradação da Rodamina B (Ro-B).

Teste sob radiação UV

Para o caso em que é aplicada a radiação UV, deve ocorrer a fotoexcitação dos nanocompósitos devido ao TiO_2 superficial. Desta forma, o ataque oxidativo dos buracos gerados na banda de valência do semicondutor deverá ocorrer, implicando na oxidação direta do composto orgânico ou na formação de radicais livres ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ e $\text{O}_2^{\cdot-}$) que podem oxidar as moléculas orgânicas em solução.

A Figura 4.11 apresenta a curva de fotodegradação da Rodamina B e da Atrazina sob radiação UV, utilizando-se os nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e o referência de TiO_2 e na Figura 4.12 está a curva de fotodegradação da Atrazina na presença de TiO_2 e do surfactante DBS.

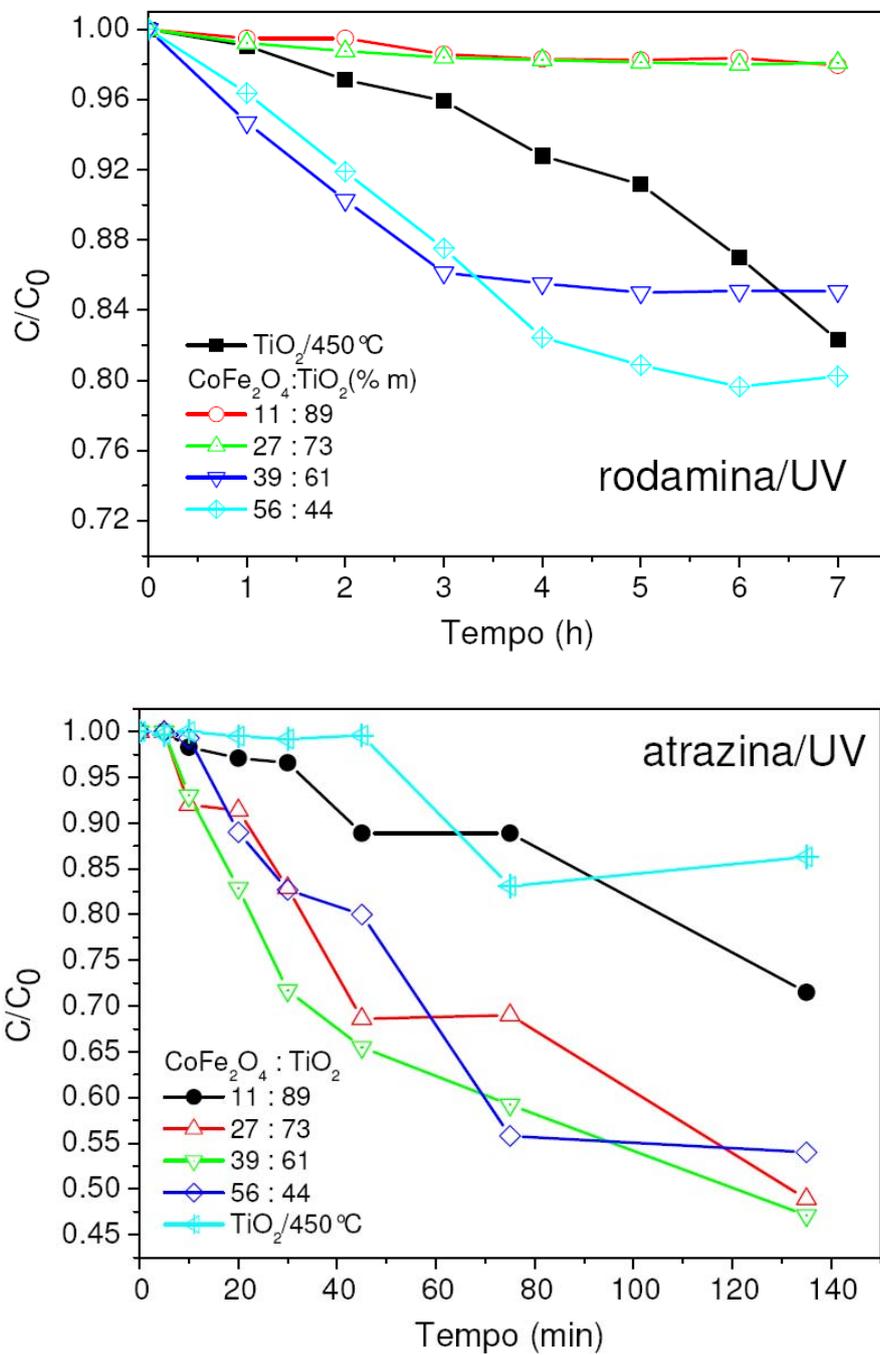


Figura 4. 11. Curva de degradação da Atrazina e da Rodamina B, sob radiação UV.

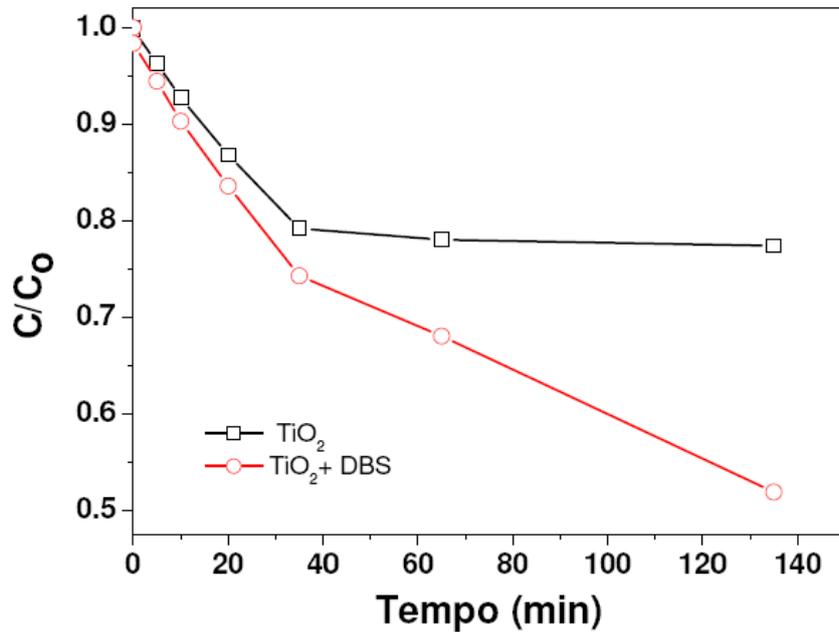


Figura 4.12. Curva de degradação da Atrazina na presença de TiO_2 e DBS, sob radiação UV.

De acordo com os resultados apresentados nas figuras 4.11 e 4.12, houve fotodegradação da Atrazina e da Rodamina B utilizando-se todos os nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizados e a associação do surfactante com TiO_2 também foi favorável para a fotodegradação da Atrazina, resultado semelhante ao observado para a Rodamina B, sob radiação visível, apresentado na Figura 4.9.

Na fotodegradação da Atrazina, pode-se inferir que os buracos gerados na banda de valência do TiO_2 na superfície dos nanocompósitos foram unicamente responsáveis pela oxidação das moléculas. Os buracos superficiais podem oxidar diretamente as moléculas de Atrazina adsorvidas, ou podem oxidar as espécies $-\text{OH}$ adsorvidas na superfície do fotocatalisador, e produzir $\cdot\text{OH}$ que podem atacar as moléculas de Atrazina em solução. Com isso, pode-se concluir que além dos ataques dos radicais $\cdot\text{OH}$ às moléculas de Atrazina em solução existe também o mecanismo de transferência eletrônica direta das moléculas de Atrazina adsorvidas para o buraco da camada de valência. Isto é comprovado pelo teste com DBS

(Figura 4.12), onde a presença deste surfactante aumenta a velocidade de degradação da Atrazina.

O mecanismo de fotodegradação da molécula de Rodamina B, sob radiação UV, é semelhante ao mecanismo de degradação da Atrazina. Vale ressaltar que a Rodamina B, ao contrário da Atrazina, pode ser excitada também por radiação UV e mecanismos de transferência eletrônica da molécula excitada podem ocorrer.

Por meio da Figura 4.11 é possível observar também maior fotodegradação da Atrazina utilizando-se o nanocompósito de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com proporção em massa $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (61: 39), visto que a concentração relativa do contaminante, para este caso, se manteve inferior as outras proporções durante os 130 min de irradiação. Para a Rodamina B este mesmo nanocompósito de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ com proporção em massa $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (61: 39), acompanhado pelo nanocompósito de proporção $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (44: 56) apresentaram comportamento semelhante. A explicação deste resultado ainda necessita de investigações adicionais, no entanto existem algumas hipóteses: diminuição da recombinação com o consequente aumento na geração de radicais que pode ter sido causada pela presença de heterojunções ($\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$); e a distribuição superficial da fase TiO_2 anatase mais favorável, que pode ter resultado em carga e área superficial ótimas para a adsorção das moléculas a serem degradadas.

4.2.3. Caracterização dos nanocompósitos de CoFe_2O_4 recoberta com SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$)

Embora o SnO_2 possua características semelhantes ao TiO_2 , esse semicondutor ainda é pouco estudado em fotocatalise. Por isso, foram também sintetizados nanocompósitos de CoFe_2O_4 recoberta com SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) pelo

método dos precursores poliméricos utilizando-se a proporção em massa: 44: 56 (SnO_2 : CoFe_2O_4).

Estes nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram inicialmente caracterizados por DRX. A Figura 4.13 apresenta o difratograma obtido, onde pode-se observar que foram identificadas as fases CoFe_2O_4 e SnO_2 -cassiterita. Novamente podemos observar a presença de picos mais alargados para o material modificador e assim, novamente pode-se sugerir que as partículas de CoFe_2O_4 estão maiores do que as partículas do material modificador (neste caso, o SnO_2). Para avaliar isto, foi feita a estimativa do tamanho de cristalito utilizando-se a equação de Scherrer.

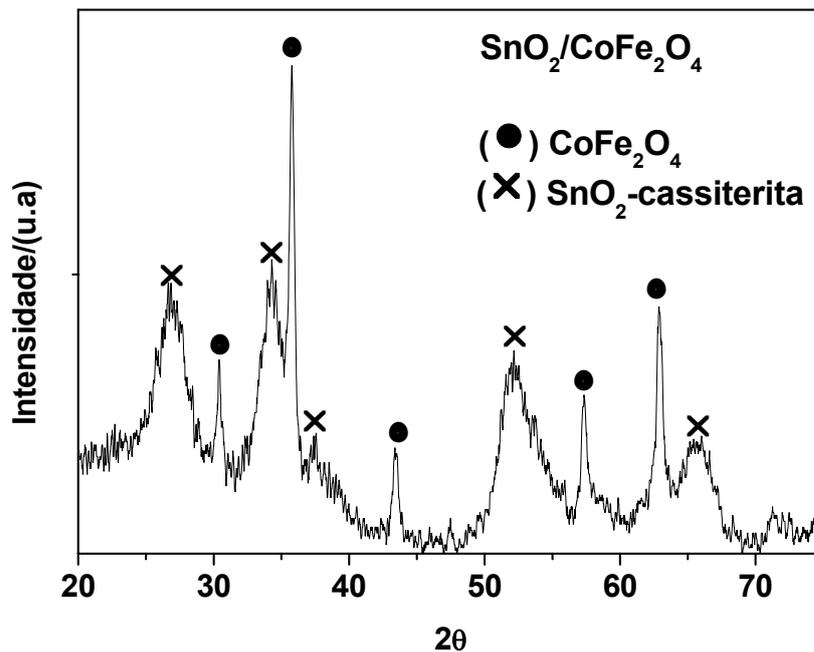


Figura 4. 13. Difratograma dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

A Tabela 4.7 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. Assim, de uma maneira análoga aos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, temos a presença de partículas menores associadas à ferrita.

Tabela 4. 7. Tamanho médio de cristalito de CoFe_2O_4 e SnO_2 , calculados a partir da equação de Scherrer.

SnO₂			CoFe₂O₄		
Hkl	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

Foi feita também a caracterização por MEV. A Figura 4.14 apresenta as imagens dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ obtidas por MEV. Podemos observar a presença de partículas com morfologia esférica com pouca rugosidade superficial e observa-se também menor aglomeração em relação aos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

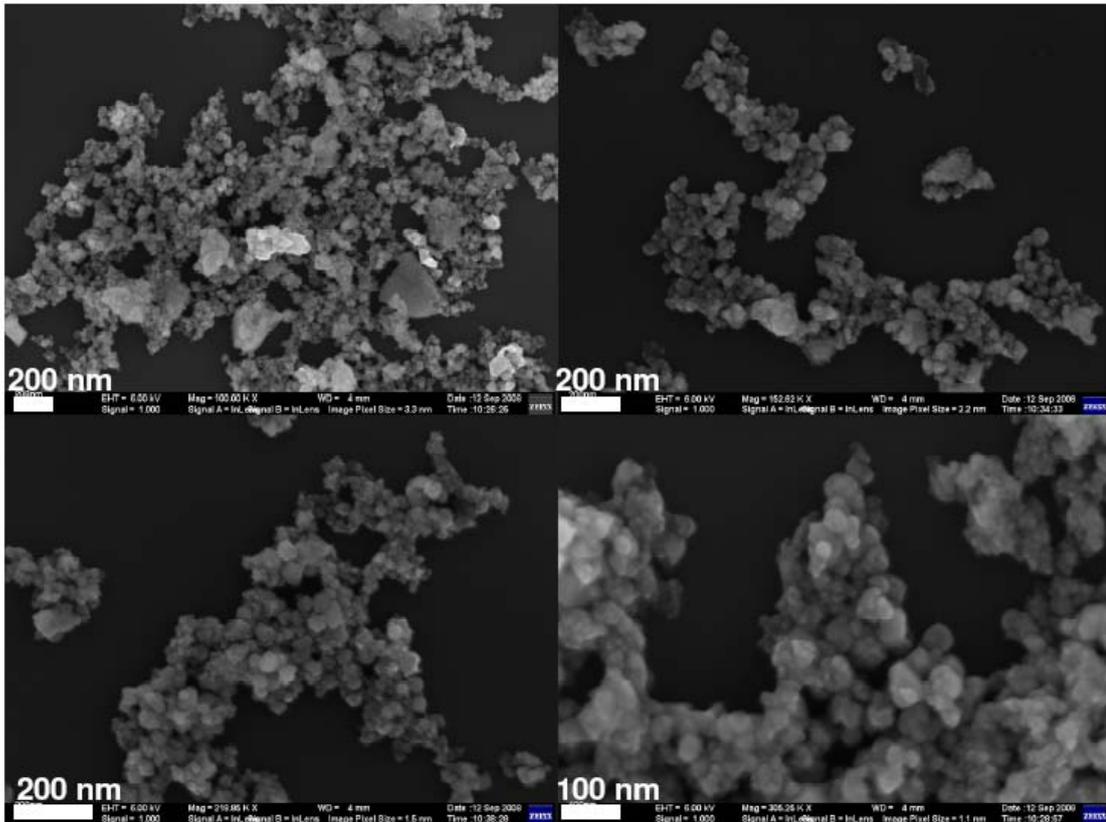


Figura 4. 14. Imagens obtidas por MEV dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Posteriormente, os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram caracterizados por MET. A Figura 4.15 apresenta as imagens obtidas onde observa-se a presença de nanopartículas de CoFe_2O_4 rodeadas por várias nanopartículas de SnO_2 menores, formando aglomerados mais dispersos, quando comparados com os nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ apresentados nas figuras 4.7 e 4.8. 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 e outras com nanopartículas de CoFe_2O_4 praticamente isoladas.

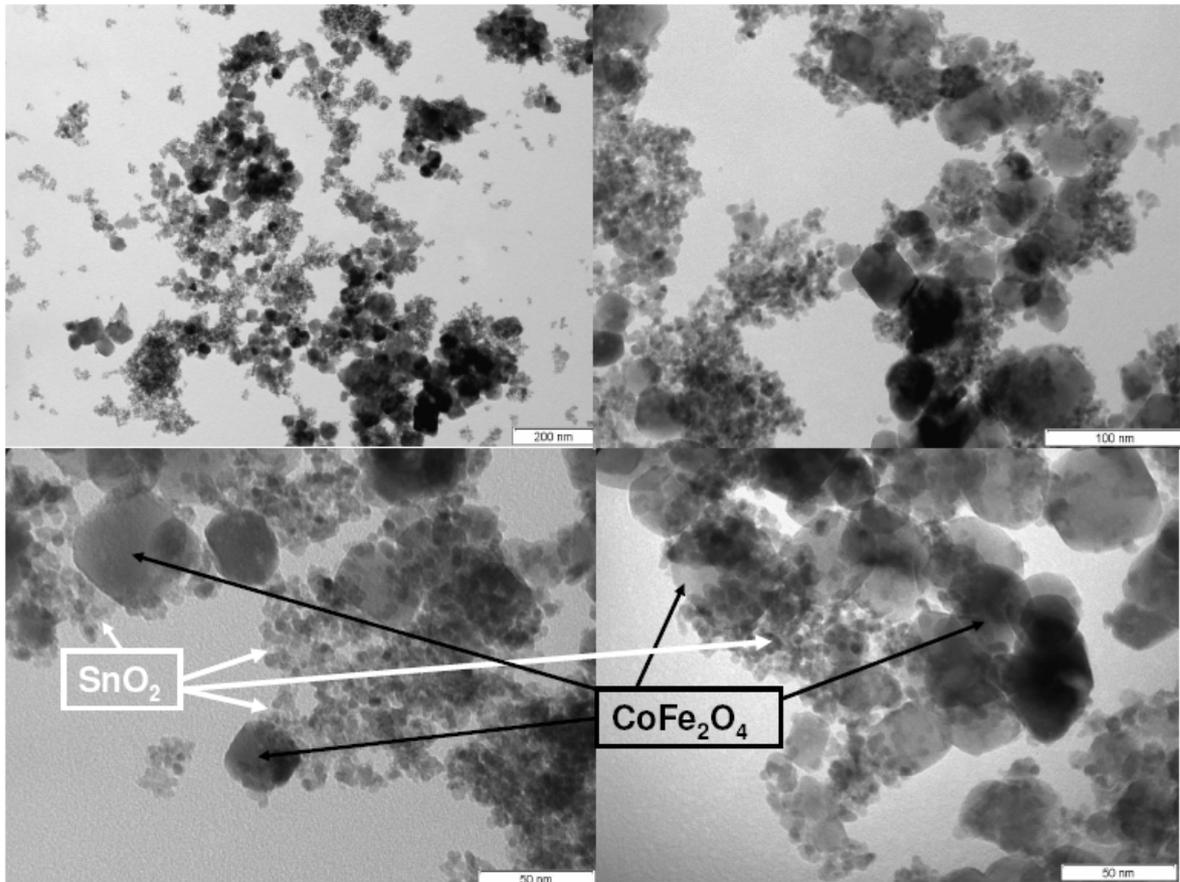


Figura 4. 15. Imagens obtidas por MET dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Utilizando-se também MET, foi obtido o padrão de difração de elétrons dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$. A Figura 4.16 apresenta a área selecionada da imagem (A), o padrão de difração de elétrons obtido nesta região (B) e as imagens de microscopia em campo escuro nas regiões relativas aos “spots” da fase SnO_2 cassiterita (C) e da ferrita CoFe_2O_4 (D). Identificou-se que o padrão apresentado corresponde à superposição dos padrões relativos às fases cassiterita e CoFe_2O_4 , indicando que os aglomerados correspondem à mistura das duas fases. As imagens de microscopia em campo escuro das regiões relativas aos “spots” principais de cada fase revelam a posição relativa de cada nanopartícula existente neste nanocompósito. As nanopartículas de CoFe_2O_4 podem ser identificadas pelo “spot” relativo ao conjunto de planos (111) da fase com distância interplanar de

0,48 nm, indicadas na parte interior do nanocompósito; e as nanopartículas de SnO₂ cassiterita indicadas pelo “*spot*” relativo ao conjunto de planos (110) da fase com distância interplanar de 0,34 nm, indicadas como as nanopartículas menores e superficiais.

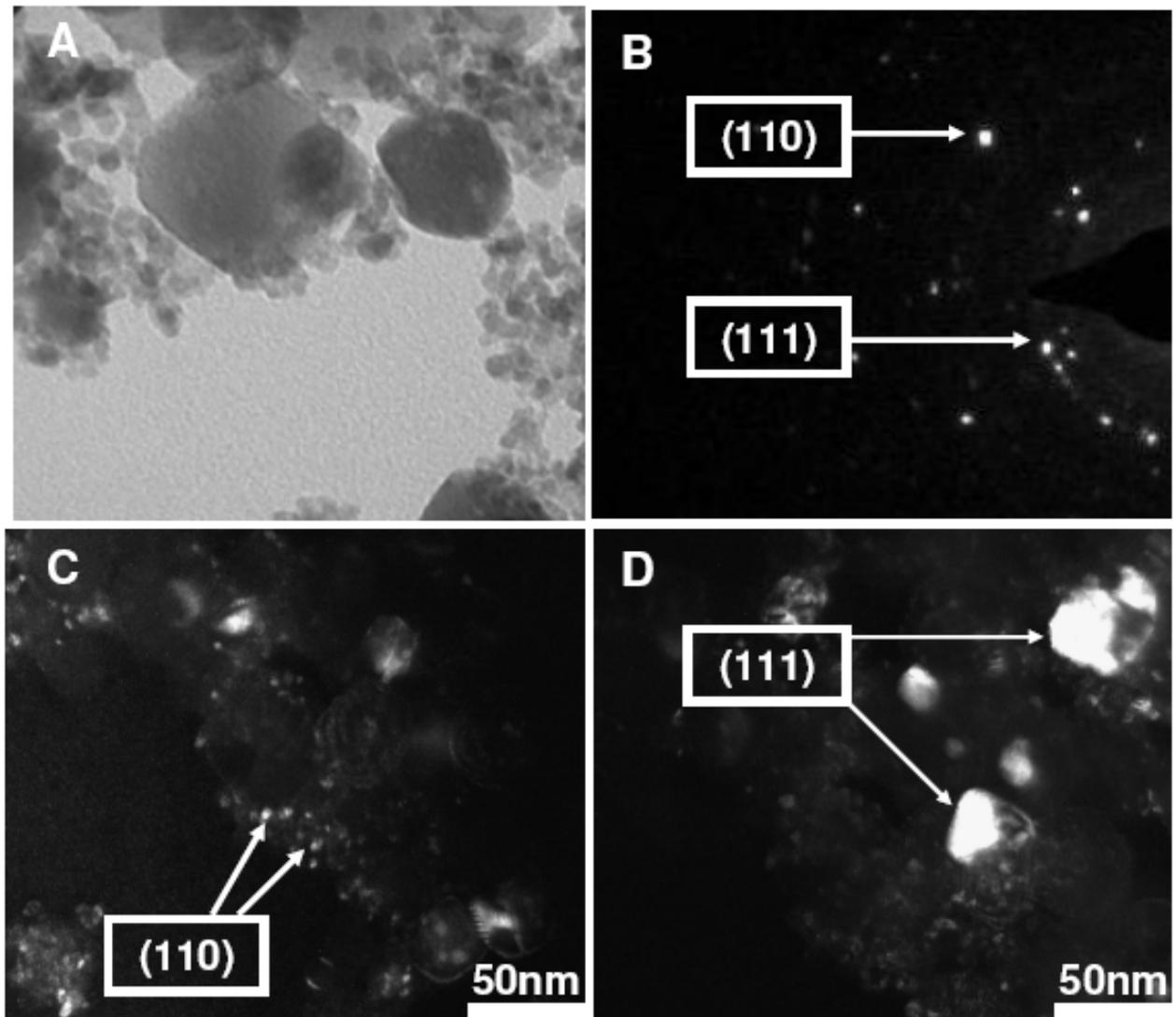


Figura 4. 16. Padrão de difração de elétrons dos nanocompósitos de SnO₂/CoFe₂O₄ e as imagens em campo escuro.

O menor nível de aglomeração observado pelas imagens poderia sugerir um valor alto de área superficial em relação aos nanocompósitos de

TiO₂/CoFe₂O₄ com mesma proporção em massa. Contudo, medidas de área superficial demonstraram que não houve aumento de área superficial dos nanocompósitos em relação aos seus constituintes puro. O SnO₂, CoFe₂O₄ e o nanocompósito de SnO₂/CoFe₂O₄ apresentaram área superficial específica de 74,72; 42,07 e 65,59 m².g⁻¹, respectivamente. Este valor de área superficial do nanocompósito de SnO₂/CoFe₂O₄, está próximo ao valor da média ponderada dos valores de área superficial dos materiais puros (levando-se em conta a proporção em massa) que é de 56,44 m².g⁻¹.

A baixa área superficial observada nestes nanocompósitos deve-se ao fato de existirem regiões separadas com nanopartículas de SnO₂ ou CoFe₂O₄, como observado pelas imagens de MET. Assim, pode-se sugerir que além da nucleação heterogênea, ocorre também de maneira acentuada a nucleação homogênea de nanopartículas de SnO₂ em regiões separadas das ferritas de CoFe₂O₄. Isto resultou em baixa rugosidade na superfície das ferritas, como observado pelas imagens de MEV e MET, contribuindo desta maneira para um valor pequeno de área superficial.

Assim, ficou claro que a natureza do semiconductor (TiO₂ ou SnO₂) utilizado no recobrimento influencia substancialmente nas características finais do nanocompósito, tais como: aglomeração, morfologia e área superficial, entre outras. Na próxima seção, será avaliada a influência do método de síntese nestas características, e na última seção serão avaliados os efeitos da natureza do semiconductor e a influência do método de síntese no potencial fotocatalítico dos nanocompósitos sintetizados.

4.3. Avaliação da síntese dos nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ via sol gel hidrolítico

Nesta seção, serão apresentados os resultados e as discussões da síntese dos nanocompósitos pelo método sol gel hidrolítico. Foram sintetizados nanocompósitos de Fe_3O_4 recoberta com TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) e Fe_3O_4 recoberta com SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$). Semelhante ao nanocompósito de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, foram sintetizados somente nanocompósitos com 56 % em massa de ferrita e 44% de material modificador. O método sol gel hidrolítico fornece materiais com tamanho menores e maior área superficial, no entanto, foi observada uma maior dificuldade para se obter o material modificador com alta cristalinidade.

4.3.1. Caracterização dos nanocompósitos de Fe_3O_4 recoberta com TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)

Os nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ foram caracterizados por DRX. A Figura 4.17 apresenta o difratograma obtido, onde pode-se perceber a presença de picos bem definidos da ferrita Fe_3O_4 devido à alta cristalinidade desta fase, como já discutido na seção 4.1. Contudo, a identificação de TiO_2 anatase não foi conclusiva e a princípio existe indício desta fase pela presença do pequeno pico observado a $2\theta=25^\circ$, relativo ao conjunto de planos (101) que é o mais intenso desta fase.

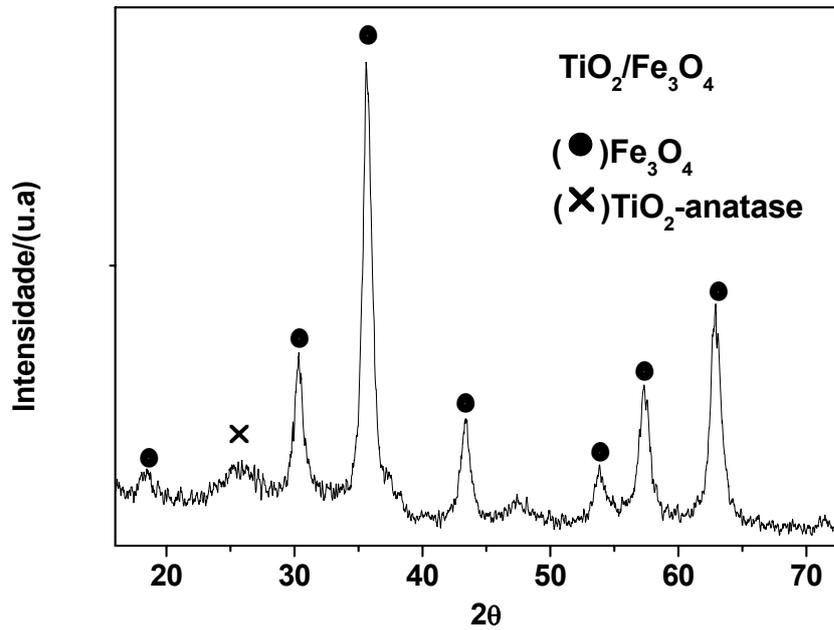


Figura 4. 17. Difratoograma dos nanocompósitos de TiO₂/Fe₃O₄.

A partir do difratograma, foi feita também a estimativa do tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer para todos os picos observados neste difratograma. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos, onde pode-se observar um valor médio de 9,6 nm para as nanopartículas de Fe₃O₄ e 2,2 nm para a direção cristalográfica referente ao conjunto de planos (101) da possível fase TiO₂ anatase.

Tabela 4. 8. Tamanho médio de cristalito de Fe₃O₄ e TiO₂, calculados a partir da equação de Scherrer.

TiO ₂			Fe ₃ O ₄		
Hkl	2θ	D _{DRX} (nm)	hkl	2θ	D _{DRX} (nm)
101	25,686	2,2	220	30,336	10,3
-	-	-	311	35,625	9,4
-	-	-	400	43,372	9,3
-	-	-	422	53,693	12,2
-	-	-	511	57,356	7,6
-	-	-	440	62,743	8,8
	Média	2,2		Média	9,6

Foram obtidas também, imagens por MEV para o nanocompósito de TiO₂/Fe₃O₄. A Figura 4.18 apresenta as imagens obtidas, onde pode-se observar alta rugosidade superficial e morfologia indefinida. Esta característica rugosa da superfície novamente resultou em alta área superficial, que foi de 233,24 m².g⁻¹, para este nanocompósito.

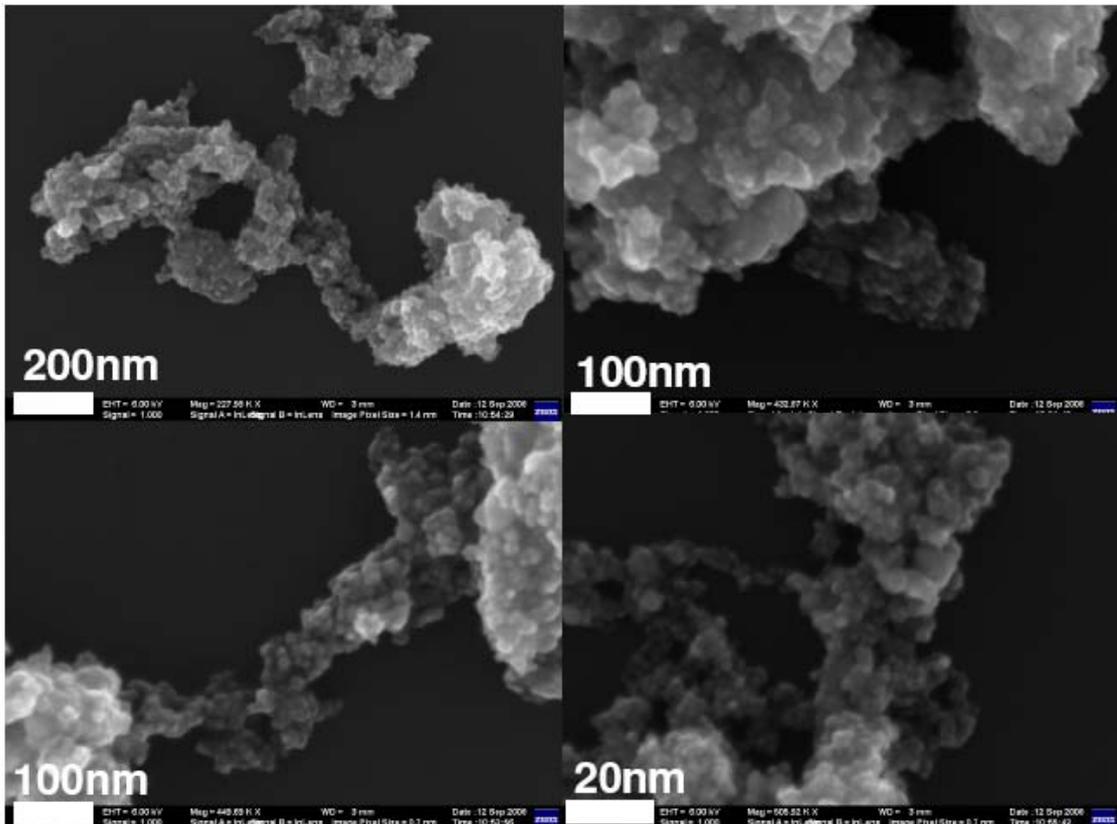


Figura 4. 18. Imagens obtidas por MEV dos nanocompósitos de TiO₂/Fe₃O₄.

Para analisar de maneira mais detalhada os nanocompósitos obtidos e verificar a presença da fase TiO₂ anatase no nanocompósito de TiO₂/Fe₃O₄, foi feita também análise por HRTEM. A Figura 4.19 apresenta as imagens obtidas, onde podemos observar a presença de aglomerados mais dispersos do que os nanocompósitos obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Foram observadas também, nanopartículas de Fe₃O₄ com aproximadamente 10 nm, identificadas pelo conjunto de planos (111) com distância interplanar de 0,48 nm e nanopartículas de TiO₂ anatase com aproximadamente 5 nm, identificadas pelo conjunto de planos (101) com distância interplanar de 0,35 nm.

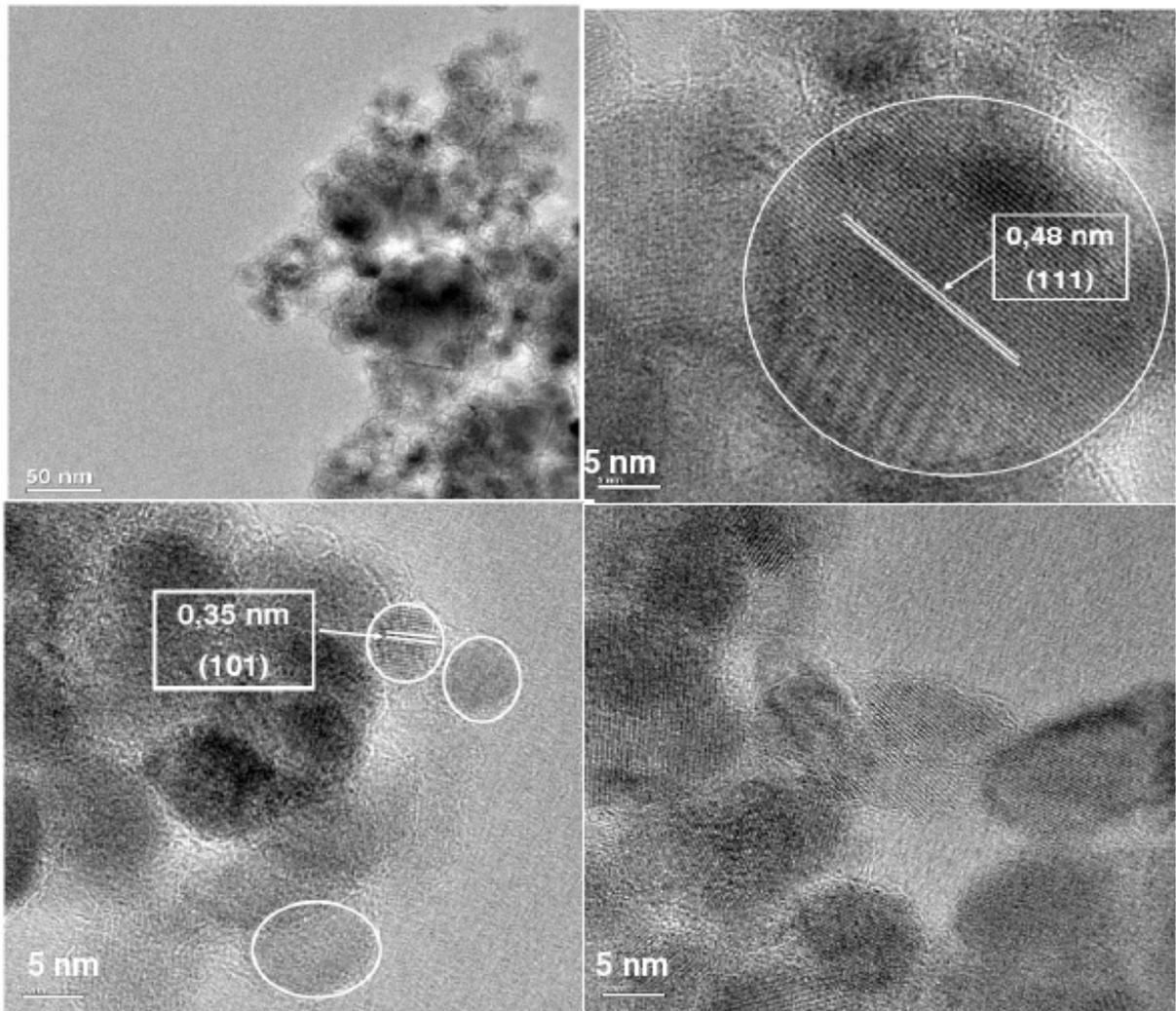


Figura 4. 19. Imagens obtidas por HRTEM dos nanocompósitos de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

4.3.2. Caracterização dos nanocompósitos de Fe_3O_4 recoberta com SnO_2 ($\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$)

Os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ foram inicialmente caracterizados por DRX. A Figura 4.20 apresenta o difratograma obtido, onde pode-se observar a presença de picos da ferrita Fe_3O_4 bem definidos característicos de fases com alta cristalinidade. Foi identificada também a presença da fase de SnO_2 cassiterita, identificada através dos picos a $2\theta = 26^\circ$ e a $2\theta = 51^\circ$ relativo ao conjunto de planos

(110) e (211), respectivamente; e do “ombro” a $2\theta = 34^\circ$ relativo ao conjunto de planos (101).

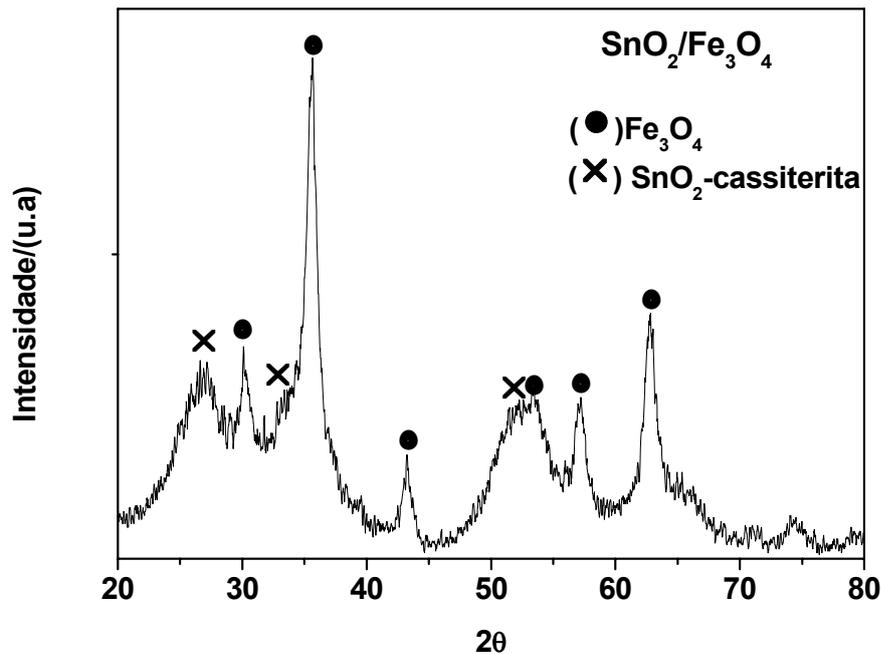


Figura 4. 20. Difratoograma dos nanocompósitos de SnO₂/Fe₃O₄.

Analisando estes resultados de DRX e trabalhos anteriores [38,64] que apresentaram a obtenção de SnO₂ cristalino à temperatura ambiente utilizando-se este mesmo método de síntese, é provável a formação da fase cristalina de SnO₂ no nanocompósito de SnO₂/Fe₃O₄. Portanto, a presença de picos alargados no difratograma da Figura 4.20 é provavelmente devido ao pequeno tamanho das partículas de SnO₂ superficiais. Assim, foi feito a estimativa do tamanho médio de cristalito utilizando-se a equação de Scherrer. A Tabela 4.9 apresenta os resultados obtidos, onde pode-se observar um tamanho médio de 9,72 nm para as nanopartículas de Fe₃O₄ e 1,4 nm para as de SnO₂.

Tabela 4. 9. Tamanho médio de cristalito de Fe_3O_4 e SnO_2 , calculados a partir da equação de Scherrer.

SnO₂			Fe₃O₄		
Hkl	2θ	D_{DRX}(nm)	hkl	2θ	D_{DRX}(nm)
110	25,686	1,6	220	30,273	10,4
211	52,801	1,2	311	35,625	10,2
-	-	-	400	43,238	11,5
-	-	-	511	57,138	7,5
-	-	-	440	62,743	9,0
	Média	1,4		Média	9,72

Posteriormente, os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ também foram caracterizados por MEV. Como pode ser observado na Figura 4.21, semelhante ao observado para o outro nanocompósito sintetizado pelo mesmo método ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$), as imagens demonstram a existência de rugosidade superficial e também morfologia indefinida.

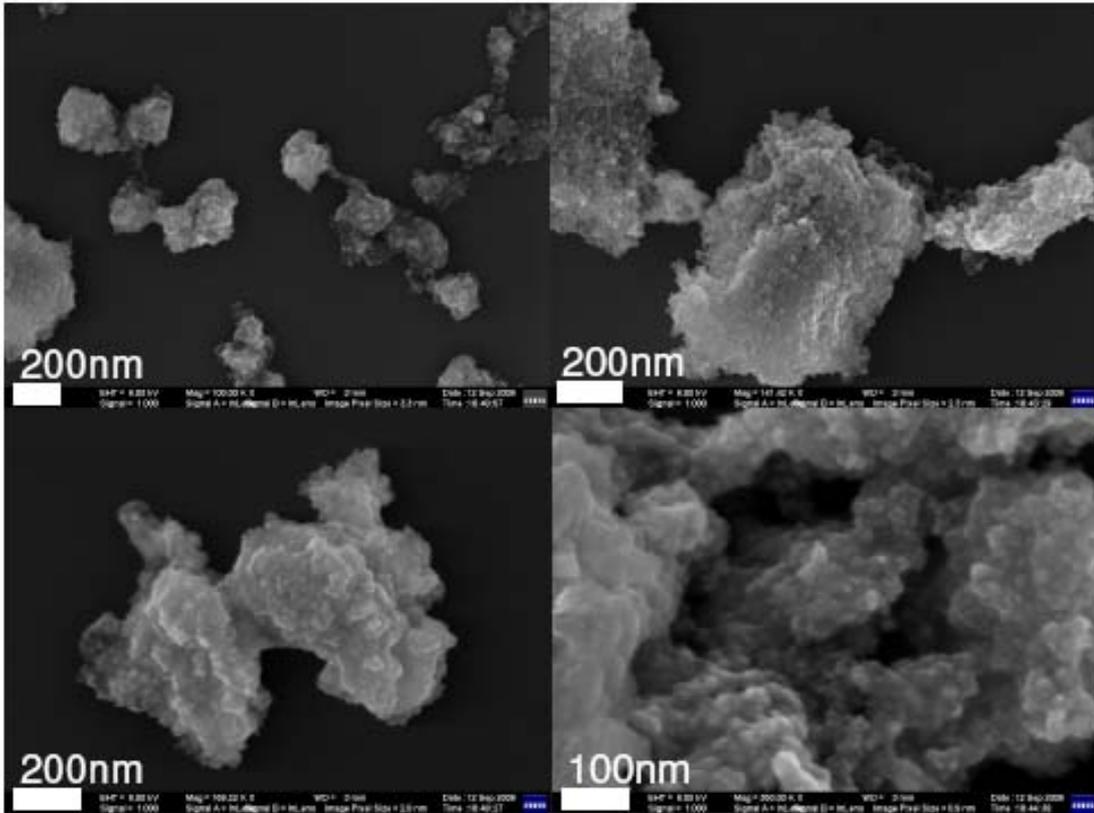


Figura 4. 21. Imagens obtidas por MEV dos nanocompósitos de SnO₂/Fe₃O₄.

A rugosidade superficial observada nos nanocompósitos de SnO₂/Fe₃O₄, também resultou em um valor de área superficial elevado que foi de 156 m².g⁻¹. No entanto, apesar do valor ser maior do que a área superficial da ferrita Fe₃O₄ pura (124 m².g⁻¹), esse é muito menor do que a área superficial dos nanocompósitos de TiO₂/Fe₃O₄ (233,24 m².g⁻¹) também obtidos pelo método sol gel hidrolítico. A análise destes resultados indica que deve estar ocorrendo também a nucleação homogênea das nanopartículas de SnO₂, como foi observado nos nanocompósitos de SnO₂/CoFe₂O₄ (Figura 4.15). No entanto, as imagens dos nanocompósitos de SnO₂/Fe₃O₄ obtidas por MET e que estão apresentadas na Figura 4.22 não permitem concluir se realmente existem regiões com grandes quantidades de nanopartículas de SnO₂ ou Fe₃O₄ isoladas. Na Figura 4.22, pode-se

observar somente a presença de partículas com dimensões bem menores, comparando-se com os nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (Figura 4.14).

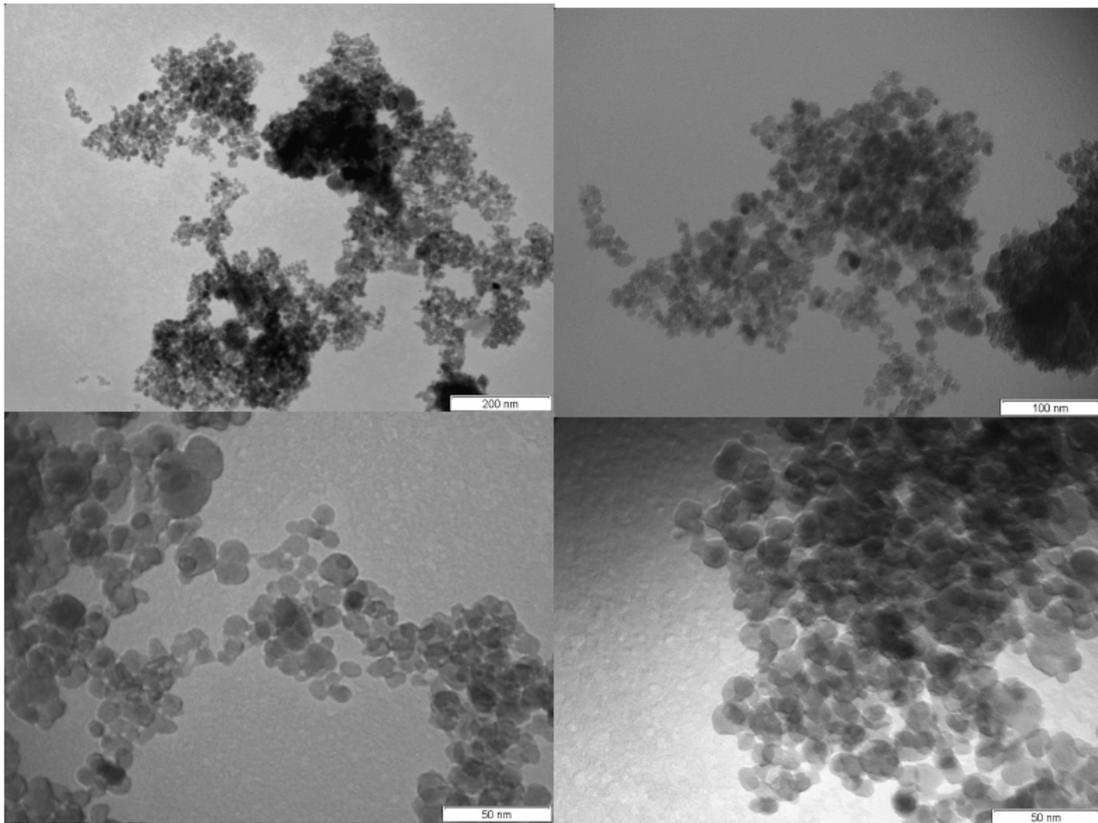


Figura 4. 22. Imagens obtidas por MET dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Foi obtido também o padrão de difração de elétrons dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ utilizando-se MET. A Figura 4.23 apresenta a área selecionada da imagem (A), o padrão de difração de elétrons obtido nesta região (B) e as imagens de microscopia em campo escuro nas regiões relativas aos “spots” da fase Fe_3O_4 (C) e da fase SnO_2 cassiterita (D). Pode-se observar novamente que as regiões onde estão as ferritas Fe_3O_4 possuem partículas maiores do que as regiões onde concentram-se as nanopartículas de SnO_2 . No entanto, as diferenças de tamanho entre as nanopartículas são menores, se comparadas aos nanocompósitos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, apresentado

na Figura 4.16. Porém, deve-se ressaltar que as ferritas continuam presentes no centro do nanocompósito, enquanto as nanopartículas de SnO_2 apresentam-se nas regiões superficiais.

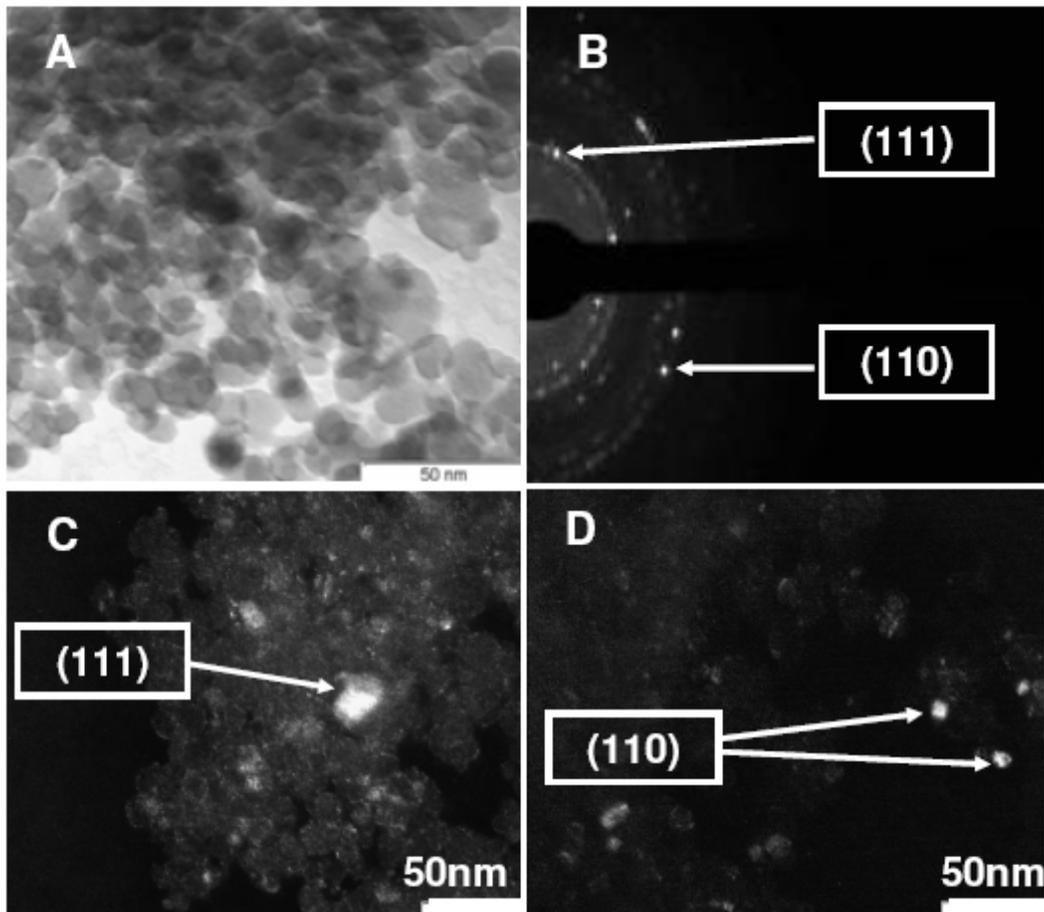


Figura 4. 23. Padrão de difração de elétrons dos nanocompósitos de $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e as imagens em campo escuro.

Assim, os resultados aqui apresentados demonstram que o método sol gel hidrolítico fornece nanocompósitos com características diferentes dos obtidos pelo método dos precursores poliméricos. No método sol gel hidrolítico, há a formação de partículas menores e com maior área superficial, resultado este importante em fotocatalise. No entanto, a não utilização de tratamento térmico neste método fornece materiais com menor cristalinidade em relação ao método dos

precursores poliméricos. Este fato, que será discutido na seção posterior, influenciará na atividade fotocatalítica dos nanocompósitos sintetizados.

4.4. Avaliação da influência do método de síntese e do semiconductor na fotoatividade dos nanocompósitos.

Nesta seção será discutida a influência do método de síntese na fotoatividade dos nanocompósitos sintetizados. Foram comparados os métodos dos precursores poliméricos, utilizado para a síntese de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e sol gel hidrolítico, utilizado para a síntese de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Será discutida também, a influência do semiconductor utilizado como fase superficial na atividade fotocatalítica dos nanocompósitos.

A avaliação da cinética de fotodegradação do corante Rodamina B com estes nanocompósitos, demonstrou a existência de uma reação de pseudozero ordem em relação à Rodamina B. Adicionalmente, foi observada uma maior fotoatividade dos nanocompósitos obtidos pelo método dos precursores poliméricos, devido a maior cristalinidade destes materiais. No caso da avaliação da influência do semiconductor, os nanocompósitos com TiO_2 apresentaram uma maior atividade fotocatalítica do que os com SnO_2 .

4.4.1. Determinação da cinética da reação de fotodegradação

A Figura 4.24 apresenta a curva de fotodegradação comparando-se a fotólise direta da Rodamina B com a sua fotodegradação na presença de cada tipo de nanocompósitos com proporção 56: 44 (ferrita: modificador) ou de um referência de TiO_2 obtido pelo método dos precursores poliméricos. O perfil linear da curva de fotodegradação é típico de uma cinética de ordem zero. Este fato nos leva a pensar na seguinte questão: qual é a verdadeira função do fotocatalisador se temos uma reação de ordem zero?

A resposta a esta questão será apresentada a seguir, mas a idéia é pensar no fato que a concentração do fotocatalisador é constante durante todo processo (100 mg.L^{-1}) e que no início do tempo de irradiação e em boa parte dele, a concentração da Rodamina é muito grande e pode ser considerada constante.

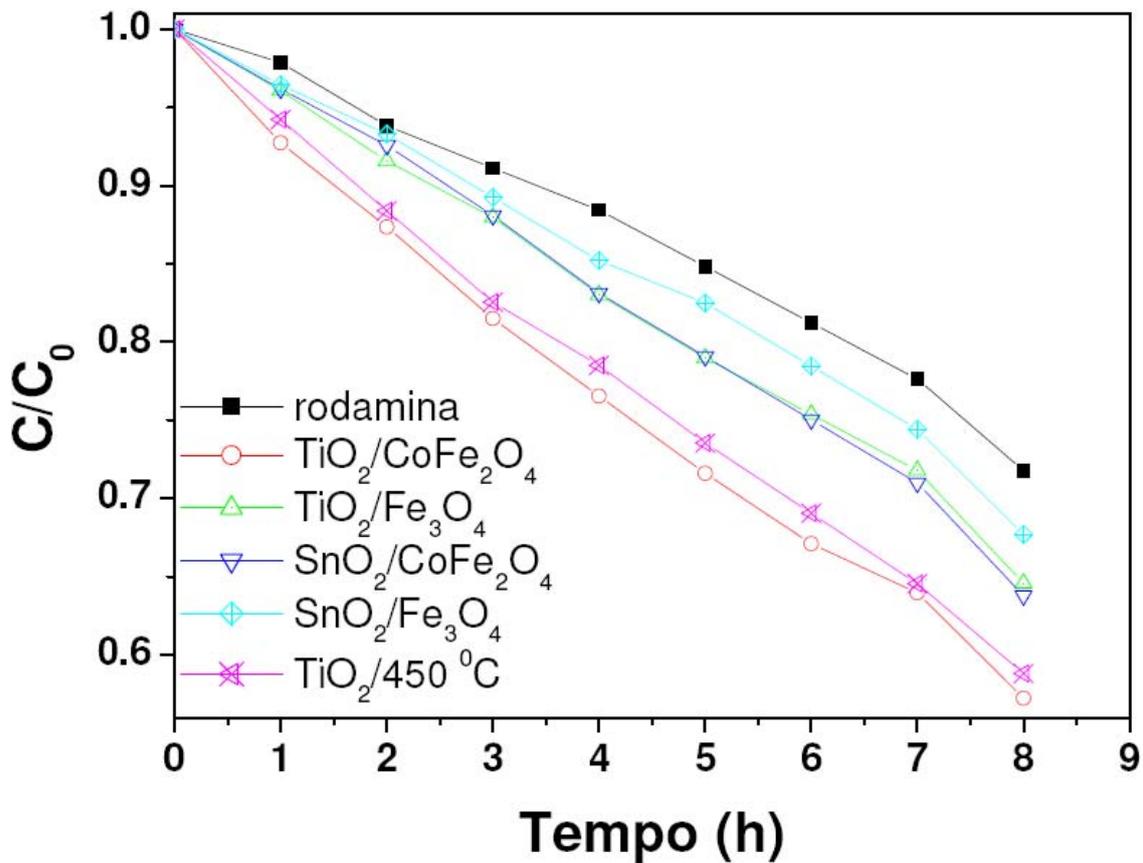


Figura 4. 24. Curva de degradação comparando-se a fotatividade dos nanocompósitos.

A equação cinética dos ensaios de fotodegradação da Rodamina apresentados na figura acima pode ser expressa de acordo com a equação 21.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k.[A].[B] \quad (21)$$

Onde v representa a velocidade de fotodegradação da Rodamina, k a constante de velocidade, $[A]$ e $[B]$ as concentrações de Rodamina e do fotocatalisador em um tempo t qualquer, respectivamente. Como já mencionado, $[B]$ é constante durante todo o tempo e então o termo $k \cdot [B]$ pode ser transformado em uma nova constante k' ($k \cdot [B] = k'$). Assumindo que a concentração de Rodamina $[A]$, durante o período de fotodegradação observado, é muito maior que o número de sítios ativos da superfície do fotocatalisador, então $[A]$ também pode ser considerado constante e a equação 21 se transforma na equação 22 que é denominada equação de pseudozero ordem [65,66] em relação à Rodamina, onde k_p é a pseudoconstante de velocidade da reação de fotodegradação.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k' \cdot [A] = k_p \quad (22)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_p \quad (23)$$

Podemos reescrever a equação 22 na forma apresentada na equação 23. Denominando a concentração inicial de Rodamina de $[A]_0$ e integrando a equação 23, e dividindo a expressão obtida pela integração por $[A]_0$, obtemos a equação 24.

$$\frac{[A]_t}{[A]_0} = -\left(\frac{k_p}{[A]_0}\right) \cdot t + 1 \quad (24)$$

Na equação 24, $[A]_t$ é a concentração de Rodamina em um tempo t qualquer. Esta equação mostra que se fizermos o gráfico de $\frac{[A]_t}{[A]_0}$ em função de t obteremos uma reta, se a reação for de pseudozero ordem e o coeficiente desta reta será $-\left(\frac{k_p}{[A]_0}\right)$. Como o valor de $[A]_0$ é conhecido ($[A]_0 = 2,5 \text{ mg.L}^{-1}$) podemos obter o valor de k_p , a constante de velocidade de pseudozero ordem.

Como os resultados apresentados na Figura 4.24 já estão em termos da concentração relativa (C/C_0), foi feita somente uma regressão linear que melhor ajuste os valores experimentais e a partir do valor da inclinação obteve-se as pseudoconstantes de velocidade. A Figura 4.25 apresenta o gráfico com os dados experimentais e a regressão linear obtida para a curva de fotodegradação da Rodamina utilizando-se o nanocompósito de $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

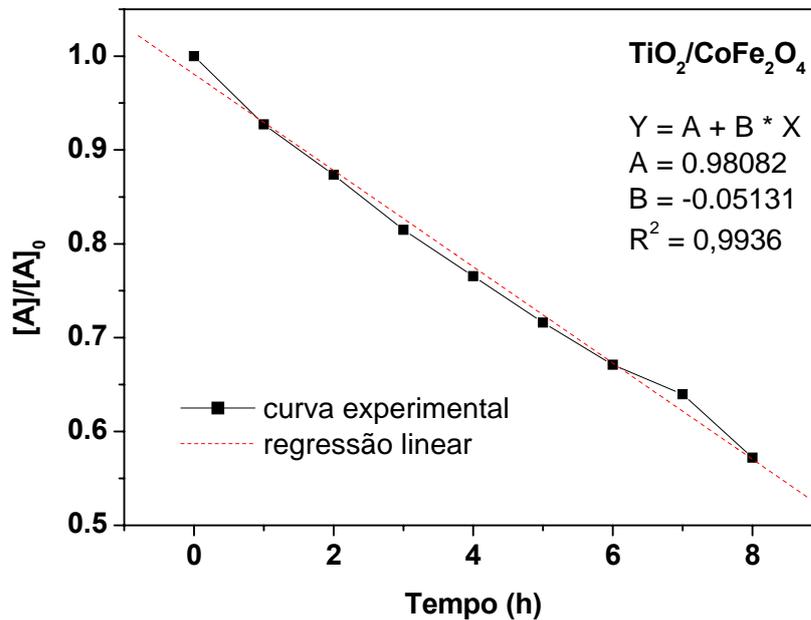


Figura 4. 25. Regressão linear para obtenção da pseudoconstante de velocidade para o TiO₂/CoFe₂O₄.

Para as outras curvas de fotodegradação apresentadas na Figura 4.24, foram utilizados os mesmos procedimentos anteriormente descritos para determinação das pseudoconstantes de velocidade e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4. 10. Valores das pseudoconstantes de velocidade (k_p) de fotodegradação da Rodamina.

Método de síntese	Amostra	k_p (mg.L ⁻¹ .h ⁻¹)
-	Rodamina pura	0,0854
P. poliméricos	TiO ₂ /CoFe ₂ O ₄	0,1283
Sol gel hidrolítico	TiO ₂ /Fe ₃ O ₄	0,1066
P. poliméricos	SnO ₂ /CoFe ₂ O ₄	0,1102
Sol gel hidrolítico	SnO ₂ /Fe ₃ O ₄	0,0966
P. poliméricos	TiO ₂ /450 °C	0,1256

Os resultados apresentados na Tabela 4.10 mostram duas tendências bem definidas: Os nanocompósitos obtidos pelo método dos precursores poliméricos (P. poliméricos) apresentaram velocidades de fotodegradação maior bem como os nanocompósitos com TiO_2 como material modificador apresentaram velocidade de fotodegradação superior aos de SnO_2 . Estes resultados serão discutidos a seguir, onde serão avaliadas as influências do método de síntese e do semicondutor no potencial fotocatalítico dos nanocompósitos sintetizados.

4.4.2. Influência do método de síntese: precursores poliméricos versus sol gel hidrolítico

Por meio da análise dos valores das pseudoconstantes de velocidade pode-se agora comparar a eficiência dos nanocompósitos sintetizados. Comparando-se os nanocompósitos (comparação entre os de mesma fase superficial) obtidos pelo método dos precursores poliméricos ($\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) e pelo método sol gel hidrolítico ($\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$), percebe-se que os materiais obtidos pelo método dos precursores poliméricos apresentaram valores de pseudoconstante maiores, indicando que foram mais eficientes na fotodegradação do corante Rodamina. Como pode ser observado, quando se compara os nanocompósitos com TiO_2 , os valores foram de 0,1283 e 0,1066 $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para os materiais obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e sol gel hidrolítico, respectivamente. Da mesma maneira para o SnO_2 , 0,1102 e 0,0966 $\text{mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$ para os materiais obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e sol gel hidrolítico.

Apesar do fato de que os nanocompósitos obtidos pelo método sol gel hidrolítico possuem área superficial muito maior, estes apresentaram menor fotoatividade. Este resultado está relacionado com a cristalinidade dos materiais, visto que os nanocompósitos obtidos pelo método sol gel hidrolítico não foram

submetidos a tratamento térmico e assim as fases fotoativas formaram-se com menor ordenamento cristalino do que as dos nanocompósitos obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Como a eficiência fotocatalítica do semiconductor depende da sua excitação eletrônica, é necessário que este possua ordenamento cristalino, e conseqüentemente possua a suas bandas de condução e valência devidamente formadas para que as cargas possam ser fotogeradas e possuam maior tempo de vida. Assim, estes resultados confirmam o fato de que a cristalinidade dos fotocatalisadores é uma variável extremamente importante para a fotoatividade destes materiais.

4.4.3. Influência do semiconductor: TiO_2 versus SnO_2

Comparando-se as fotoatividades dos nanocompósitos avaliando-se a influência do semiconductor, pode-se perceber que os materiais com TiO_2 apresentaram maior eficiência do que os com SnO_2 . Este resultado já era esperado, pois já existem inúmeros trabalhos [8,22] que apresentam o TiO_2 como fotocatalisador com alta eficiência. Esta alta fotoatividade do TiO_2 observada nos materiais sintetizados deve-se a sua baixa velocidade de recombinação das cargas fotogeradas [29].

Apesar da baixa eficiência fotocatalítica observada para os nanocompósitos de SnO_2 , o fato de terem apresentado fotoatividade já é algo bastante relevante. Embora o SnO_2 possua algumas semelhanças com TiO_2 , ele ainda é pouco estudado em fotocatalise, sendo estudado na maioria das vezes associado ao TiO_2 [29,30] e atualmente não existe na literatura nenhum trabalho que apresente fotoatividade para o SnO_2 associado à ferritas, como apresentado neste trabalho.

4.5. Propriedade magnética dos nanocompósitos

A motivação principal deste trabalho é a obtenção de nanocompósitos magnéticos que possam ser utilizados como fotocatalisadores para degradação de moléculas orgânicas. Como as ferritas já possuem atividade magnética reconhecida [42,43], o presente trabalho focalizou somente na obtenção destas fases magnéticas, devidamente caracterizadas por DRX, e não foram feitas análises sofisticadas das propriedades magnética destes compostos.

No entanto, a Figura 4.26 apresenta uma foto demonstrando a efetividade magnética das heteroestruturas sintetizadas. Como pode-se observar, o nanocompósito responde fortemente à aplicação de um campo magnético ao sistema e desta maneira, estes materiais podem ser capturados do meio reacional após o processo fotocatalítico através de uma armadilha magnética. Assim, um dos principais obstáculos para o uso de fotocatalisadores em suspensão pode ser contornado.

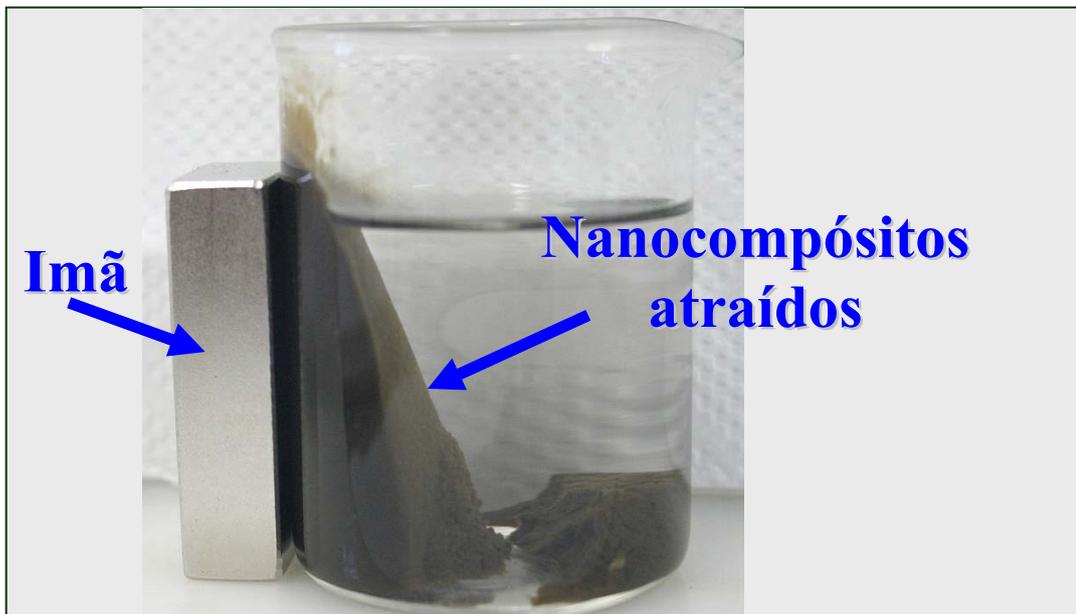


Figura 4. 26. Foto demonstrando o arraste magnético dos nanocompósitos.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir:

- Na síntese das nanopartículas magnéticas, foi possível observar que o método dos precursores poliméricos é melhor para obtenção das ferritas de CoFe_2O_4 , enquanto o método sol gel hidrolítico se mostrou mais adequado somente para a síntese das nanopartículas de Fe_3O_4 .
- Os nanocompósitos de TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) apresentaram um aumento de área superficial, resultado da alta rugosidade superficial devido à nucleação heterogênea de nanopartículas de TiO_2 sobre a superfície das ferritas;
- Nos nanocompósitos de SnO_2 , além da nucleação heterogênea, ocorre também de maneira considerável a nucleação homogênea das partículas de SnO_2 ;
- Na avaliação da cinética de fotodegradação do corante Rodamina B com os nanocompósitos sintetizados foi observada uma reação de pseudozero ordem em relação à Rodamina;
- A avaliação da influência do método de síntese na fotoatividade demonstrou que os nanocompósitos obtidos via método dos precursores poliméricos foram mais eficientes do que os obtidos via sol gel hidrolítico. Este resultado foi atribuído à maior cristalinidade dos nanocompósitos obtidos pelo método dos precursores poliméricos;
- Os nanocompósitos de SnO_2 sintetizados ($\text{SnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e $\text{SnO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$) apresentaram atividade fotocatalítica, sendo este fato novo na literatura;
- A propriedade magnética dos nanocompósitos pode ser utilizada eficientemente para separá-los do meio reacional após o processo fotocatalítico.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As conclusões deste trabalho sugerem algumas propostas para trabalhos futuros.

Uma proposta seria a utilização de tratamentos hidrotermais dos nanocompósitos obtidos pelo método sol gel hidrolítico para se estudar a processo de cristalização da fase superficial (TiO_2 e SnO_2). Assim, posteriormente os materiais obtidos seriam avaliados quanto ao seu potencial fotocatalítico para esclarecer melhor a influência da cristalinidade na fotoatividade.

Outra proposta é a quantificação dos radicais livres ($\cdot\text{OH}$) fotogerados pelos nanocompósitos, utilizando ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Este resultado é importante para avaliar o processo de geração de radicais e conseqüentemente a fotoatividade dos nanocompósitos.

Estes resultados complementariam os resultados já obtidos e colaborariam para o melhor conhecimento do sistema em estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. *Diário Oficial da União*- Nº 5, 8 de janeiro de 2008.
- [2]. Almeida, E.; Assalini, M. R.; Rosa, M. A.; Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de Ozônio. *Quim. Nova* **2004**, 27, 818-824.
- [3]. Lagaly, G.; Pesticide–clay interactions and formulations. *Appl. Clay Sci.* **2001**, 18, 205-209.
- [4]. Stensvand, A.; Christiansen, A.; Investigation on Fungicide Residues in Greenhouse-Grown Strawberries. *J. of Agricult. And Food Chemis.* **2000**, 48 (3), 917-920.
- [5]. Kunz, A.; Peralta-Zamora, P.; Moraes, S. G.; Durán, N.; Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova* **2002**, 25 (1), 78-82.
- [6]. Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Fernandez, P., Maldonado, M.I.; Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl. *Solar Energy Mat. Solar Cells.* **2000**, 64, 1–14.
- [7]. Texier, I., Giannotti, C., Malato, S., Richter, C., Delaire, J.; Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate. *Catal. Today* **1999**, 54, 297–307.
- [8]. Nogueira, R. F.P.; Jardim, W. F.; A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quim. Nova* **1998**, 21, 69-72.
- [9]. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M.; Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev. (Washington DC, U. S.)* **1993**, 93, 671-698.
- [10]. Garbin, J. R.; Milori, D. M. B. P.; Simões, M. L.; da Silva, W. T. L.; Martin-Neto, L.; Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues. *Chemosphere* **2007**, 66, 1692–1698.
- [11]. Macounová, K.; Urban, J.; Krýsová, H.; Krýsa, J.; Jirkovský, J.; Ludvík, J.; Photodegradation of metamitron (4-amino-6-phenyl-3-methyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one) on TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2001**, 140, 93–98.

- [12]. Teixeira, S. C. G.; Canela, M. C.; Degradação do pesticida PADRON[®] por processos fotoquímicos utilizando luz artificial e solar. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1830-1834.
- [13]. Burrows, H. D.; Canle, M.; Santaballa, J. A.; Steenken, S.; Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J. Photochem. Photobiol. B* **2002**, 67 (2), 71-108.
- [14]. Chiron, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodriguez, A.; Garcia-Calvo, E.; Pesticide Chemical Oxidation: state-of-the-art. *Water Res.* **2000**, 34(2), 366-377.
- [15]. Pascoal, S. de A.; Lima, C. A. P.; Sousa, J. T.; Lima, G. G. C.; Vieira, F. F.; Aplicação de Radiação UV Artificial e Solar no Tratamento Fotocatalítico de Efluentes de Curtume. *Quim. Nova* **2007**, 30, 1082-1087.
- [16]. Mills, A.; Hill, G.; Crow, M.; Hodgen, S.; Thick titania films for semiconductor photocatalysis. *J. Appl. Electrochem.* **2005**, 35, 641-653.
- [17]. Araujo, F. V. F.; Yokoyama, L.; Teixeira, L. A. C.; Remoção de Cor em soluções de Corantes Reativos por Oxidação com H₂O₂/UV. *Quim. Nova* **2006**, 29, 11-14.
- [18]. Gromboni, C. F.; Ferreira, A. G.; Kamogawa, M. Y.; Nogueira, A. R. de A.; Avaliação da reação Foto-Fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. *Quim. Nova* **2007**, 30, 264-267.
- [19]. Tiburtius, E. R. L.; Peralta-Zamora, P.; Emmel, A.; Leal, E. S.; Degradação de BTXS Via Processos Oxidativos Avançados. *Quim. Nova* **2005**, 28, 61-64.
- [20]. Mahmoud, A.; Freire, R. S.; Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. *Quim. Nova* **2007**, 30, 198-205.
- [21]. Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D.; Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 417-425.
- [22]. Hoffmann, M. R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D.W.; Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69-96.

- [23]. Kiyama, M.; Takada, T.; Tsutsumi, Y.; Akita, T.; Formation of titanite oxides of anatase, brookite and rutile types by aerial oxidation of titanous solutions. *Chem. Lett.* **1972**, (1), 21-24.
- [24]. Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K.; Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photocatalyst. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 772-773.
- [25]. Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X.; Samia, A. C. S.; Stout, J.; Gole, J. L.; Enhanced Nitrogen Doping in TiO₂ Nanoparticles. *Nano Lett.* **2003**, 3(8), 1049 -1051.
- [26]. Umebayashi, T.; Yamaki, T.; Tanaka, S.; Asai, K.; Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO₂. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 330-331.
- [27]. Anpo, M.; Takeuchi, M.; The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *J. Catal.* **2003**, 216, 505–516.
- [28]. Wang, H. W.; Lin, H. C.; Kuo, C. H.; Cheng, Y. L.; Yeh, Y. C.; Synthesis and photocatalysis of mesoporous anatase TiO₂ powders incorporated Ag nanoparticles. *J. Phys. Chem Solids* **2008**, 69, 633–636.
- [29]. Lin, J.; Yu, J. C.; Lo, D.; Lam, S. K.; Photocatalytic Activity of Rutile Ti_{1-x}Sn_xO₂ Solid Solutions. *J. Catal.* **1999**, 183, 368-372.
- [30]. Vinodgopal, K.; Bedja, I.; Kamat, P. V.; Nanostructured semiconductor films for photocatalysis. Photoelectrochemical behavior of SnO₂/TiO₂ composite systems and its role in photocatalytic degradation of a textile azo dye. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2180-2187.
- [31]. Horikoshi, S.; Saitou, A.; Hidaka, H.; Serpone, N.; Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination method. V. Thermal and nonthermal effects of microwave radiation on the photocatalyst and on the photodegradation of rhodamine-b under UV/Vis radiation. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 5813-5822.

- [32]. Zhanqi, G.; Shaogui, Y.; Na, T.; Cheng, S.; Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 145, 424–430.
- [33]. Maurino, V.; Minero, C.; Pelizzetti, E.; Piccinini, P.; Serpone, N.; Hidaka, H.; The fate of organic nitrogen under photocatalytic conditions: degradation of nitrophenols and aminophenols on irradiated TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 109, 171-176.
- [34]. Gribb, A. A.; Banfield, J. F.; Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *Am. Mineral.* **1997**, 82, 717-728.
- [35]. Boudart, M.; Djega-Mariadasson, G.; *Kinetics of Heterogeneous Reaction*; Princeton University Press: Princeton, 1981.
- [36]. Bueno, P. R.; Obtenção de cerâmicas translúcidas a base de SnO₂ e TiO₂ para aplicação em dispositivos eletroóticos e fotoquímicos. São Carlos, UFSCar-DEMa, **1999**, 191p.
- [37]. Nutz, T.; Hasse, M.; Wet-chemical synthesis of doped nanoparticles: Optical properties of oxygen-deficient and antimony-doped colloidal SnO₂. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 8430-8437.
- [38]. Giraldi, T. R.; Contribuições da química coloidal para novas estratégias de deposição de filmes de óxidos: um estudo no sistema SnO₂:Sb. São Carlos, DQ-UFSCar, **2007**, 137p.
- [39]. Malagutti, A. R.; Mourão, H. A. J. L.; Garbin, J. R.; Ribeiro, C.; Deposition of TiO₂ and Ag:TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. *Appl. Catal. B: Environ.*, aceito para publicação (2008).
- [40]. Biswas, S.; Majumder, A.; Hossain, M. F.; Takahashia, T.; Kubota, Y.; Fujishima, A.; Effect of annealing temperature on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂ thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*. **2008**, 26, 678-682.

- [41]. Xu, Y.; Shen, M.; Fabrication of anatase-type TiO₂ films by reactive pulsed laser deposition for photocatalyst application. *J of mater. Processing Technol.* **2008**, 202, 301–306.
- [42]. Beydoun, D.; Amal, R.; Low, G. K.-C.; McEvoy, S.; Novel Photocatalyst: Titania-Coated Magnetite. Activity and Photodissolution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 4387-4396.
- [43]. Lin, Y. S.; Wu, S. H.; Hung, Y.; Chou, Y. H.; Chang, C.; Lin, M. L.; Tsai, C. P.; Mou, C. Y.; Multifunctional composite nanoparticles: Magnetic, luminescent, and mesoporous. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 5170-5172.
- [44]. Brinker, C. J.; Scherrer, G. W.; *Sol-Gel Science*; Academic Press: Boston, **1990**.
- [45]. Ying, J.Y.; Preface to the Special Issue: Sol–Gel Derived Materials. *Chem. Mater.* **1997**, 9 (11), 2247–2248.
- [46]. Ragai, J.; Lotfi, W.; Effect of preparative pH and aging media on the crystallographic transformation of amorphous TiO₂ to anatase and rutile. *Colloids Surf.* **1991**, 61, 97–109.
- [47]. Ribeiro, C.; Lee, E. J. H.; Giraldi, T. R.; Varela, J. A.; Longo, E.; Leite, E. R.; Study of synthesis variables in the nanocrystal growth behavior of tin oxide processed by controlled hydrolysis. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 15612-15617.
- [48]. Kakihana, M.; Yoshimura, M.; Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. *Chem. Soc. Jpn.* **1999**, 72, 1427-1443.
- [49]. Arima, M.; Kakihana, M.; Nakamura, Y.; Yashima, M.; Yoshimura, M.; Polymerized complex route to barium titanate powders using barium-titanium mixed-metal citric acid complex. *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 2847-2856
- [50]. Lessing, P. A.; Mixed-Cation oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society.* **1989**, 68, 1002-1007.

- [51]. Ronconi, C. M.; Ribeiro, C.; Bulhões, L. O. S.; Pereira, E. C.; Insights for phase control in TiO₂ nanoparticles from polymeric precursors method. *J. Alloys and Compd* **2008**, 466, 435-438.
- [52]. Bernardi, M. I. B.; Soledade, L. E.; Santos, I. A.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A.; Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method. *Thin Solid Films* **2002**, 405, 228-233.
- [53]. Cullity, B. D.; Elements of x-ray diffraction; Addison-Wesley, **1967**.
- [54]. Yan, H.; Zhang, J.; You, C.; Song, Z.; Yu, B.; Shen, Y.; Influences of different synthesis conditions on properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, 113, 46–52.
- [55]. Peter Atkins.; *Físico-Química – Fundamentos. LTC-Editora* **2003**, Terceira Edição.
- [56] Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de análise instrumental*. Editora Bookman **2002**, 5ª edição.
- [57]. Santilli, C. V., Pulcinelli, S. H.; Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica* **1993**, 39 (259), 11-16.
- [58]. Joy, D. C.; Joy, C. S.; Low Voltage Scanning Electron Microscopy. *Micron* **1996**, 27, 247-263.
- [59] Zhou, W.; Thomas, J. M.; HRTEM surface profile imaging of solids. *Curr Opin Solid State Mater.* **2001**, 5, 75–83.
- [60]. Costa, R. C.; Lelis, M.; Oliveira, L.; Fabris, J.; Ardisson, J.; Rios, R.; Silva, C.; Lago, R.; Novel active heterogeneous fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. *J. Hazard. Mater.* **2006**, 129, 171–178.

- [61]. Zhang, J.; Li, MJ; Feng, ZC; Chen, J.; Li, C.; UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 927-935.
- [62]. Yu, T.; Shen, Z. X.; Shi, Y.; Ding, J.; Cation migration and magnetic ordering in spinel CoFe₂O₄ powder: micro-Raman scattering study. *J. Phys. Condens. Matter* **2002**, *14*, L613–L618.
- [63]. Izhao, J.; Wu, T.; Wu, K.; Oikawa, K.; Hidaka, H.; Serpone, N.; Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. 3. Degradation of the Cationic Dye Rhodamine B in Aqueous Anionic Surfactant/TiO₂ Dispersions under Visible Light Irradiation: Evidence for the Need of Substrate Adsorption on TiO₂ Particles. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 2394-2400.
- [64]. Leite, E. R.; Lee, E. J. H.; Giraldi, T. R.; Pontes, F. M.; Longo, E.; A simple and novel method to synthesize doped and undoped SnO₂ nanocrystals at room temperature. *J. Nanosci. Nanotechnol* **2004**, *4* (7), 774-778.
- [65]. Nunes, G. S.; Mayer, I.; Toma, H. E.; Araki, K.; Kinetics and mechanism of cyclohexane oxidation catalyzed by supramolecular manganese (III) porphyrins. *J. Catal.* **2005**, *236*, 55–61.
- [66]. Christy, A. A.; Egeberg, P. K.; Oxidation of thiocyanate by hydrogen peroxide — a reaction kinetic study by capillary electrophoresis. *Talanta* **2000**, *51*, 1049–1058.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)