

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

INAYÁ FERNANDA DOS SANTOS LOPES

**NANOPARTÍCULAS *CORE-SHELL* DE $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ta}_2\text{O}_5$: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

INAYÁ FERNANDA DOS SANTOS LOPES

**NANOPARTÍCULAS *CORE-SHELL* DE $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$: SÍNTESE,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE
FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção de grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten
Orientador

Dra. Virgínia Serra de Souza
Co-orientadora

Porto Alegre, 2015

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial à minha mãe, por todo amor e conselhos que foram a base para superar os obstáculos que surgiram na minha vida.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten e Dra. Virgínia Serra de Souza pelos ensinamentos, confiança e amizade.

Ao Eduardo Kunz Bússolo, por todo amor, carinho e principalmente paciência, especialmente nos altos e baixos desta etapa da minha vida.

Às chefias e colegas de trabalho, principalmente ao Roberto, que além de colega, é um grande amigo.

Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular, especialmente à Natália, Janine, Gustavo e Janice, por todo apoio e amizade, essenciais na realização deste trabalho.

Aos colegas e amigos de curso, em especial ao Douglas, Munique e Sabrina, que de alguma forma colaboraram de forma direta ou indireta à conclusão deste trabalho.

A todos meus amigos que me acompanharam durante a realização deste trabalho, agradeço pelos momentos de distração, alegria e incentivo.

RESUMO

Neste trabalho foi proposta a utilização de nanopartículas (NPs) com estrutura *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ta}_2\text{O}_5$ as quais foram sintetizadas utilizando-se Fe_3O_4 obtido a partir de três rotas sintéticas diferentes: coprecipitação, coprecipitação com presença de líquido iônico (LI) como agente estabilizante e através da formação dos adutos iônicos $\text{DMI}.\text{FeCl}_3$ e $\text{DMI}.\text{FeCl}_4$ ($\text{DMI} = 1-n\text{-decil-3-metilimidazólio}$). Posteriormente, as NPs foram aplicadas na reação de fotodegradação do corante azul de metileno, este, representando a estrutura complexa de possíveis moléculas orgânicas com poder poluente. As NPs de Fe_3O_4 foram caracterizadas pela técnica de difração de raios-X (DRX) e as nanoestruturas *core-shell* por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados preliminares obtidos utilizando os nanomateriais nas reações fotocatalíticas foram satisfatórios, pois houve uma diminuição no tempo necessário para a degradação do corante em aproximadamente 30% quando comparado com a reação sem a presença de catalisador.

Palavras-chave: Nanopartículas, *core-shell*, óxido de ferro, óxido de tântalo, fotodegradação.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura molecular do corante azul de metileno.....	14
Figura 2. Representação da estrutura cristalina da magnetita.....	15
Figura 3. Arranjo tridimensional do LI 1,3-dialquilimidazólio.....	16
Figura 4. Modelo proposto de estabilização das NPs de metais de transição por LIs imidazólios.....	17
Figura 5. Número de artigos publicados anualmente com as palavras-chave: <i>magnetic iron oxide, nanoparticles</i>	19
Figura 6. Número de artigos publicados com as palavras-chave: <i>tantalum oxide and nanoparticles</i>	20
Figura 7. Solução de Fe_3O_4 resultante da coprecipitação por hidrólise alcalina e comprovação das propriedades magnéticas do óxido de ferro sintetizado.....	25
Figura 8. Formação dos adutos DMI. $FeCl_4$ /DMI. $FeCl_3$	27
Figura 9. Cubeta de quartzo contendo o corante azul de metileno e o catalisador $Fe_3O_4@Ta_2O_5$	29
Figura 10. Difratogramas das amostras de Fe_3O_4 sintetizados.....	30
Figura 11. Comparativo do difratograma obtido com a carta cristalográfica.....	31
Figura 12. Micrografias e histogramas das NPs <i>core-shell</i> $Fe_3O_4@Ta_2O_5$	32
Figura 13. Gráfico representativo da degradação do corante na ausência de catalisador. ..	33
Figura 14. Espectros de absorção obtidos através do espectrofotômetro UV-Vis referentes às reações de fotodegradação.....	34
Figura 15. Taxa de degradação do AM.....	35

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Degradação de compostos orgânicos pelo método da fotocatalise.	13
Esquema 2. Equação estequiométrica para obtenção do Fe_3O_4 pelo método de coprecipitação.....	24
Esquema 3. Equação estequiométrica proposta para a formação do adutos $\text{DMI.FeCl}_4/\text{DMI.FeCl}_3$	26
Esquema 4. Equação estequiométrica proposta para a formação do óxido de ferro a partir dos adutos iônicos.	26
Esquema 5. Síntese do hexaclorotantalato de 1- <i>n</i> -decil-3-metilimidazólio (DMI.TaCl_6). ...	27
Esquema 6. Procedimento para a síntese das NPs <i>core-shell</i> de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ta}_2\text{O}_5$	28

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Relação dos principais métodos dentre a classe dos POAs.	12
Tabela 2. Relação de reagentes e custos para a síntese das NPs de Fe ₃ O pelo método R1.	36
Tabela 3. Relação de reagentes e custos para a síntese das NPs de Fe ₃ O ₄ pelos métodos R2 e R3.....	37
Tabela 4. Relação de reagentes e custos para a síntese do aduto iônico DMI.TaCl ₆	37
Tabela 5. Relação de reagentes e custos para a síntese das NPs de CSR1.....	38
Tabela 6. Relação de reagentes e custos para a síntese das NPs de CSR2 e CSR3.	38

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
POA	Processos Oxidativos Avançados
UV	Ultravioleta
Fe₃O₄	Óxido de Ferro
Ta₂O₅	Óxido de Tântalo
LI	Líquido Iônico
NP	Nanopartícula
DMI.TaCl₆	Hexaclorotantalato de 1- <i>n</i> -decil-3-metil-imidazólio
DMI.Cl	Cloreto de 1- <i>n</i> -decil-3-metil-imidazólio
TaCl₅	Pentacloreto de tântalo
FeCl₃.6H₂O	Cloreto de ferro (III) hexahidratado
FeCl₂.4H₂O	Cloreto de ferro (II) tetra hidratado
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
NaOH	Hidróxido de sódio
DRX	Difração de raios-X
AM	Azul de metileno

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	ESTADO DA ARTE	12
2.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	12
2.2	FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA.....	12
2.3	CORANTES	13
2.4	MAGNETITA (Fe ₃ O ₄).....	14
2.5	ÓXIDO DE TÂNTALO.....	15
2.6	LÍQUIDOS IÔNICOS.....	16
2.7	NANOPARTÍCULAS <i>CORE-SHELL</i>	17
3.	SITUAÇÃO ATUAL	19
4.	OBJETIVOS	21
4.1	OBJETIVO GERAL	21
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA	22
6.	METODOLOGIA	23
6.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	23
6.2	SÍNTESE DAS NPs DE Fe ₃ O ₄	23
6.2.1	MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO – R1	24
6.2.2	MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO COM AGENTE ESTABILIZANTE (LI) – R2	25
6.2.3	FORMAÇÃO DOS ADUTOS DMI.FeCl₄/DMI.FeCl₃ – R3	26
6.3	SÍNTESE DO HEXACLOROTANTALATO DE 1- <i>n</i> -DECIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO (DMI.TaCl ₆).....	28
6.4	SÍNTESE DAS NPs <i>CORE-SHELL</i> Fe ₃ O ₄ @Ta ₂ O ₅	28
6.5	REAÇÕES DE FOTODEGRADAÇÃO	28
7.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
7.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	30
7.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....	31
7.3	ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO POR UV-VIS.....	33
8.	CUSTOS DE PROJETO	36
8.1	CUSTOS DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A SÍNTESE DAS NPs DE ÓXIDO DE FERRO	36
8.2	CUSTOS DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A SÍNTESE DO HEXACLOROTANTALATO DE 1- <i>n</i> -DECIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO	37

8.3	CUSTOS DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A SÍNTESE DAS NPs <i>CORE-SHELL</i> DE $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$	38
9.	CONCLUSÃO	39
10.	REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

A água é o suporte e o componente principal de todos os seres vivos, sem ela não seria possível a existência de vida na Terra, sendo assim, é o recurso natural mais importante do Planeta. Apesar de a Terra ser composta por 97% de água, apenas cerca de 1% da água doce é acessível para usos diretos, esta é encontrada em lagos, rios, reservatórios e fontes subterrâneas que são rasas o suficiente para serem exploradas a um custo aceitável. A situação é agravada em virtude da emissão de poluentes aquosos provenientes de atividades industriais, agropecuárias e uso doméstico. O desenvolvimento mundial (populacional, industrial, urbano e agrícola) gerou um aumento na quantidade de efluentes lançada no ambiente; uma parte destes rejeitos é tratada em Estações de Tratamento de Esgotos/Efluentes (ETEs), estas ETEs por mais que atinjam bons resultados no tratamento da parte líquida, acabam gerando um novo problema, a produção de resíduo sólido (lodo), o qual não possui um local adequado para ser descartado. E ainda há uma parcela de efluente sendo lançada no ambiente sem nenhum tratamento ou por processos ineficientes.

Algumas alternativas estão sendo estudadas para realizar um tratamento de efluentes mais efetivo e sem geração de resíduos. Neste campo, surgem as pesquisas sobre os processos oxidativos avançados, em especial, a fotocatalise heterogênea a qual se baseia na utilização de um semicondutor recebendo irradiação de energia para a formação de radicais que efetuarão a degradação de moléculas poluidoras gerando, idealmente, gás carbônico e água. O óxido de tântalo tem recebido destaque como semicondutor para diversos processos fotocatalíticos, como *water splitting* e fotodegradação. Sabe-se que partículas em escala nanométrica respondem com mais eficiência aos processos de fotocatalise devido ao aumento na sua área superficial e também à diminuição de possibilidade de recombinação do par elétron-vacância. É observado que a utilização de líquidos iônicos é efetiva na síntese de nanopartículas, fornecendo partículas menores e mais dispersas. A utilização do óxido de ferro fornece a possibilidade de reciclagem do catalisador devido à sua propriedade superparamagnética.

Com o intuito de estudar a atividade fotocatalítica de semicondutores para sua posterior utilização em sistemas para tratamento de efluentes, são utilizados corantes. Estes corantes além de se apresentarem como fontes poluidoras, sendo efluentes gerados em

indústrias têxteis, alimentícias, etc; também são utilizados como representantes de moléculas orgânicas mais complexas, possíveis poluentes.

O presente trabalho visa à síntese e caracterização de nanopartículas semicondutoras com estrutura *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$ com a finalidade de serem utilizadas em reações de fotodegradação de corantes.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

A necessidade de tratar a água residual para ser lançada na natureza e também para ser reutilizada motivou, nos últimos anos, um crescente número de estudos visando à minimização da quantidade de poluentes lançados no ambiente. Para tal, diferentes processos de tratamento de efluentes estão sendo investigados, como por exemplo, os POA. Estes processos baseiam-se na formação de espécies transitórias altamente reativas, como HO^\bullet , H_2O_2 , O_3 e $\text{O}_2^{\bullet-}$, que reagem com diversos compostos orgânicos, devido à sua baixa seletividade. Alguns exemplos dos diferentes processos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Relação dos principais métodos dentre a classe dos POAs.

Reagentes	Método	Sistema
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$	Fenton	Homogêneo sem radiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$	Fenton-like	Homogêneo sem radiação
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	-	Homogêneo sem radiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}(\text{Fe}^{+3})/\text{UV}$	Fotofenton	Homogêneo com radiação
O_3/UV	-	Homogêneo com radiação
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Fotólise	Homogêneo com radiação
Semicondutor/UV	Fotocatálise	Heterogêneo com radiação

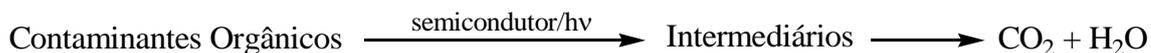
Um POA que utiliza um sistema heterogêneo tem como vantagem em relação ao sistema homogêneo a possibilidade de manter a reação enquanto o semicondutor permanecer ativo, além da possibilidade de recuperação desse semicondutor, evitando a contaminação do meio aquoso utilizado (BRAGNARA, 2011).

2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

A fotocatalise baseia-se na incidência de luz sobre um material semicondutor fornecendo energia necessária para que elétrons da banda de valência se desloquem para a banda de condução, formando um par elétron-vacância (ANDREOZZI, 1999). A combinação do par elétron-vacância é responsável pelas reações de redução/oxidação ocorridas na superfície do semicondutor. Quando soluções aquosas contendo impurezas orgânicas são

expostas à radiação, na presença do semicondutor, as moléculas orgânicas se decompõem, levando à formação de CO_2 e H_2O (BONANCÊA, 2005), conforme representado pelo Esquema 1.

Esquema 1 – Degradação de compostos orgânicos pelo método da fotocatalise.



FONTE: BRAGNARA, 2011.

Sabe-se que a luz visível com um comprimento de onda entre 400 e 700 nm representa aproximadamente 45% do total de energia da radiação solar, enquanto a radiação UV contribui com menos de 10% (LIU, 2009). Por esta razão, é muito mais vantajoso um sistema no qual a principal fonte de radiação seja a luz solar.

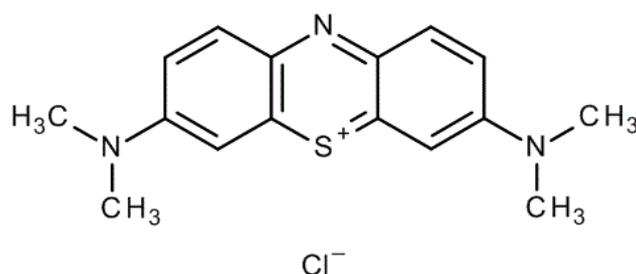
2.3 CORANTES

Hoje em dia os corantes sintéticos são extensivamente utilizados em diversos ramos da indústria, principalmente nas indústrias têxtil, gráficas, fotográficas e como aditivos em derivados do petróleo. Estima-se que 10.000 diferentes tipos de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente, representando um consumo anual de 26.500 toneladas somente no Brasil (SOARES, 2005). Dentre as classes mais utilizadas destacam-se aquelas contendo os grupos funcionais azo, xanteno, oxazina, antraquinona, etc.

A grande questão é que cerca de 15% de toda produção mundial de corantes é perdida durante o processo de fixação, provocando a poluição de corpos d'água (KUNZ, 2002). Com isso, ciclos biológicos são alterados afetando principalmente processos de fotossíntese. Dessa forma, visando diminuir a poluição ambiental, pesquisas envolvendo o tratamento de efluentes e a conseqüente degradação desses compostos vem sendo cada vez mais estudadas.

No presente trabalho utilizou-se uma solução aquosa do corante azul de metileno, cuja estrutura molecular está representada na Figura 1.

Figura 1. Estrutura molecular do corante azul de metileno.



FONTE: MERCK MILLIPORE, 2015.

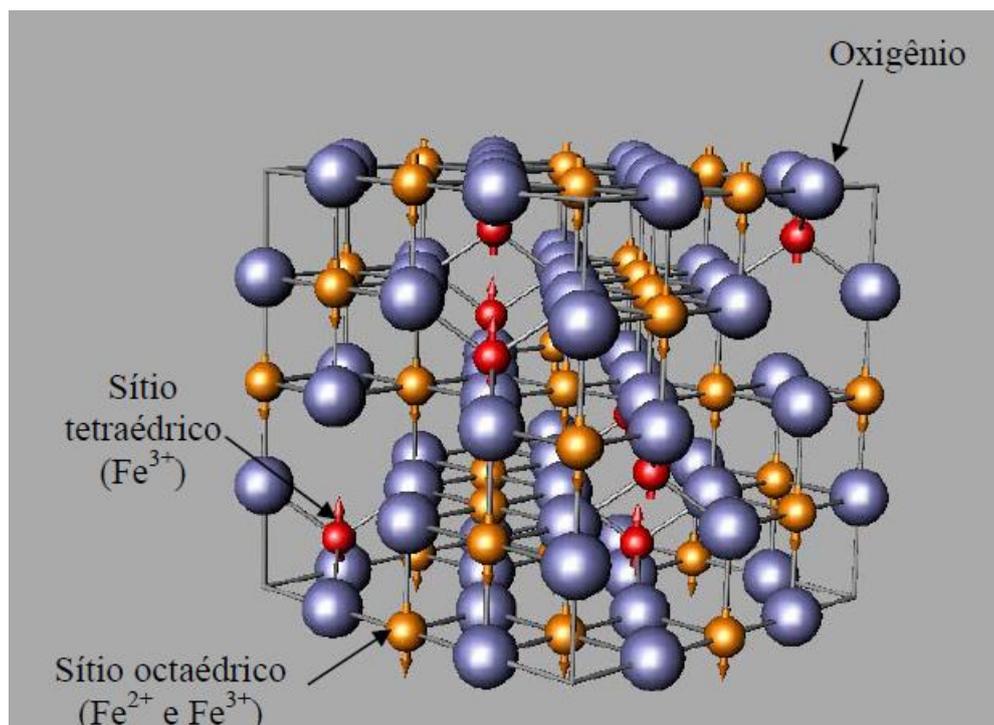
2.4 MAGNETITA (Fe₃O₄)

A magnetita é o óxido magnético mais abundante em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares (MAGALHÃES, 2008), possui coloração preta e é a responsável pelo magnetismo das rochas (NETO, 2012). Suas propriedades elétricas e magnéticas dependem de diversos fatores: raios iônicos e de valência, das propriedades químicas e morfológicas, estequiométricas e também do tamanho de partícula (MAGALHÃES, 2008).

Partículas magnéticas em escala nanométrica exibem comportamento superparamagnético (NEDKOV et al., 2006), abaixo de determinado tamanho. Além disso, podem ser facilmente magnetizadas com a aproximação de um campo magnético e assim que este campo é removido, essas partículas retornam ao estado disperso (ROSSI et al., 2007).

Este óxido possui, na sua estrutura, a presença de ferro bivalente e trivalente. A magnetita apresenta oito íons Fe⁺³ no sítio tetraédrico, oito íons Fe⁺³ no sítio octaédrico e oito íons Fe⁺² no sítio octaédrico, conforme representado na Figura 2.

Figura 2. Representação da estrutura cristalina da magnetita.



FONTE: MAGALHÃES, 2008.

Devido às suas propriedades magnéticas, as nanopartículas de Fe_3O_4 têm recebido muita atenção, encontrando aplicação em fluidos magnéticos, biotecnologia, catálise, etc. Particularmente em catálise, o uso da magnetita é interessante visando a separação do catalisador do meio para que possa ser reutilizado em reações de reciclo.

2.5 ÓXIDO DE TÂNTALO

O óxido de tântalo (Ta_2O_5) é um semicondutor que tem atraído grande interesse devido a algumas de suas propriedades como boa resistência química, alto ponto de fusão e atividade fotocatalítica sob radiação UV (KUDO, 2009; GUO, 2011). O Ta_2O_5 tem sido usado em muitos sistemas fotocatalíticos por apresentar boa estabilidade química e amplo band gap ($E_g = 4,0 \text{ eV}$), sendo ativo somente na faixa do espectro UV.

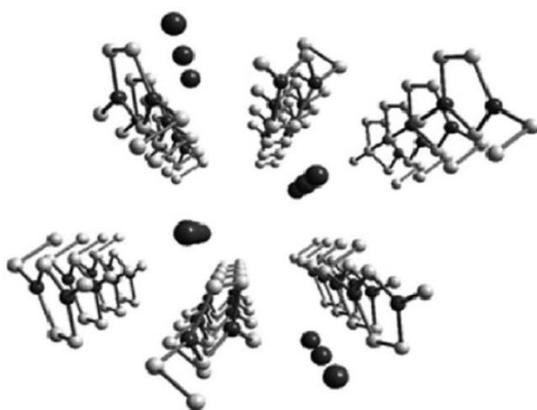
Na tentativa de viabilizar a utilização do Ta_2O_5 em fotocatalise, diversas modificações vêm sendo intensamente estudadas e relatadas em periódicos científicos. Essas modificações estão relacionadas com as propriedades elétricas e estruturais do material. O aumento da eficiência do semicondutor depende da sua estrutura cristalina, morfologia, estrutura de bandas e da faixa de absorção da radiação eletromagnética. Dentre

elas, as mais investigadas são dopagem do Ta₂O₅ com metais e com não metais bem como impregnação/carregamento com partículas metálicas ou semicondutores.

2.6 LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos (LIs) ou sais fundidos (sais líquidos à temperatura ambiente) é uma classe de compostos que podem ser utilizados como meios reacionais alternativos aos solventes orgânicos clássicos. LIs baseados no cátion imidazólio apresentam propriedades bastante atrativas, tais como: baixa densidade e viscosidade, alta estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor, e suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas através de mudanças nos grupos alquila do cátion imidazólio (DUPONT, 2002). Estes sais fundidos se diferenciam dos sais clássicos por vários aspectos, dentre eles o mais importante é o que diz respeito das suas estruturas pré-organizadas principalmente através de ligações de hidrogênio que leva a uma direcionalidade estrutural, conforme mostra a Figura 3 (DUPONT, 2010).

Figura 3. Arranjo tridimensional do LI 1,3-dialquilimidazólio mostrando os canais onde os ânions (esferas) estão acomodados.



FONTE: DUPONT, 2010.

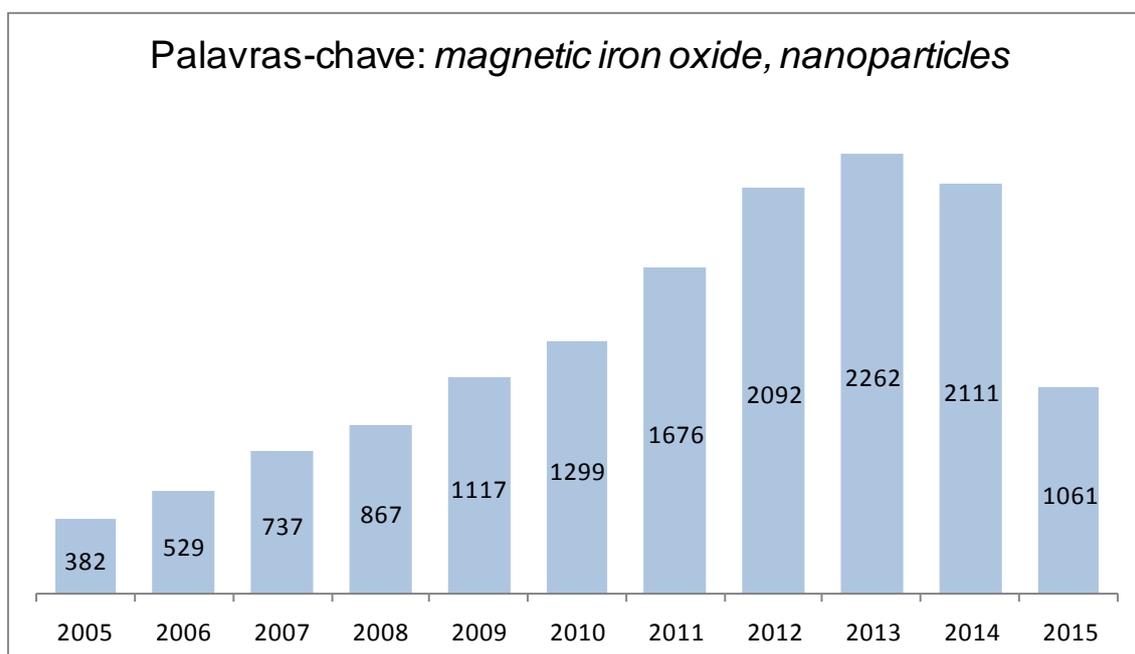
intrínsecas como: dispersibilidade, tamanho, área superficial específica e sítios ativos reativos (TAO, 2013). Por exemplo, quanto menor o tamanho da partícula, menor será a distância que os elétrons e vacâncias foto-gerados precisam percorrer para migrar até os sítios ativos da superfície do semicondutor, resultando numa diminuição da probabilidade de recombinação do par elétron/vacância (KUDO, 2009).

De acordo com Quina (2004), a grande área superficial das NPs lhes confere a propriedade de adsorção de metais e substâncias orgânicas. Com relação à separação do catalisador e seu reuso, a etapa de coleta das partículas e remoção de poluentes pode ser facilitada pelo uso de nanoestruturas magnéticas. As propriedades de NPs semicondutoras podem ser aproveitadas em processos de tratamento de efluentes baseados na degradação química ou fotoquímica de poluentes orgânicos. Neste contexto, as partículas denominadas *core-shell*, estruturas que se compõem de um núcleo de um material e camada externa de outro, apresentam uma série de vantagens sobre as partículas convencionais, pois a partir da variação de composição do núcleo e/ou da casca é possível obter uma diversidade de propriedades (CARRANZA, 2011). Como exemplo, neste trabalho visa-se unir as propriedades magnéticas apresentadas pelas nanopartículas de magnetita (*core*) para a reutilização do catalisador, com as propriedades semicondutoras do óxido de tântalo (*shell*), o qual age como semicondutor no processo de fotodegradação do corante.

3. SITUAÇÃO ATUAL

Os gráficos abaixo mostram o número de artigos publicados nos últimos dez anos com relação à síntese e aplicação de NPs de óxido de ferro e óxido de tântalo (Figura 5 e Figura 6). Estes dados foram compilados usando a base de dados SciFinder.

Figura 5. Número de artigos publicados anualmente com as palavras-chave: *magnetic iron oxide, nanoparticles*.

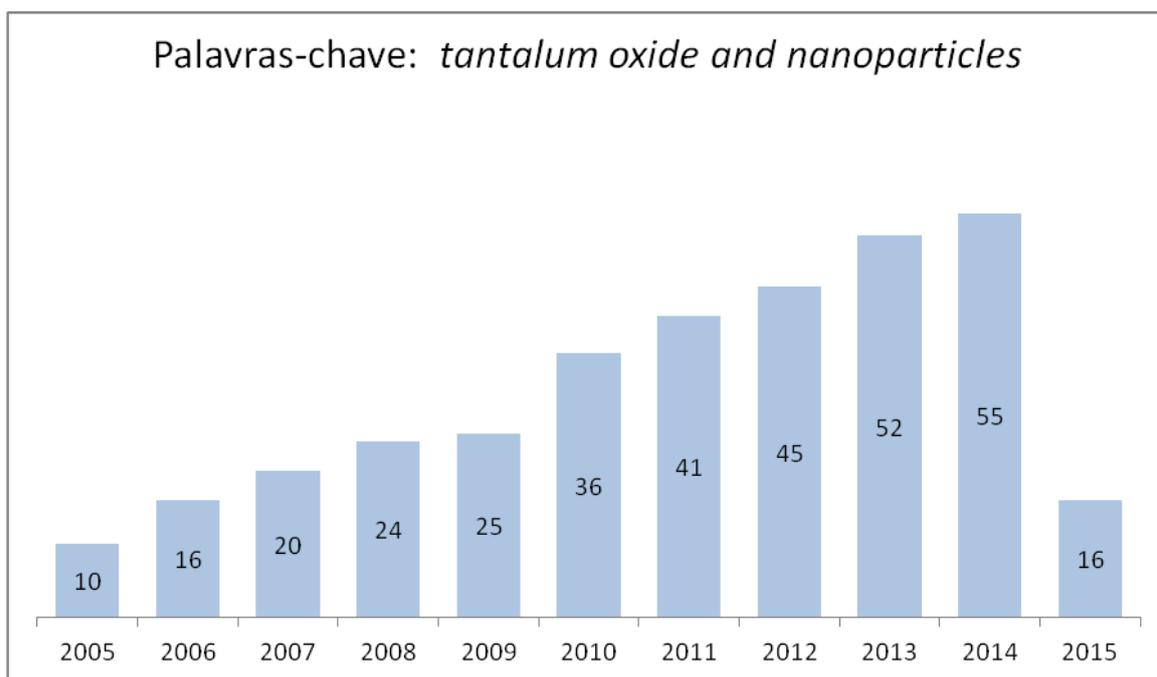


FONTE: SCIFINDER.

De acordo com o gráfico apresentado na Figura 5, pode-se observar que o número de artigos nessa área apresenta uma tendência de crescimento entre os anos 2005 e 2013, com um leve decaimento em 2014. Essa disposição pode estar relacionada ao fato da ampla gama de aplicações de nanopartículas magnéticas. As pesquisas iniciais sobre o óxido de ferro magnético eram voltadas a aplicações na área biológica e farmacêutica, além de diversos estudos sobre rotas sintéticas e propriedades deste material.

Atualmente, o foco de pesquisa relaciona a síntese de nanoestruturas *core-shell* utilizando o óxido de ferro como núcleo, atribuindo aos materiais suas propriedades magnéticas.

Figura 6. Número de artigos publicados com as palavras-chave: *tantalum oxide and nanoparticles*.



FONTE: SCIFINDER.

De acordo com o gráfico da Figura 6 podemos notar o crescimento contínuo nos estudos sobre nanopartículas de óxido de tântalo. Nos últimos dez anos, a quantidade de artigos publicados aumentou em cinco vezes. Este acréscimo pode ser explicado devido à utilização do óxido de tântalo como semicondutor em fotocatalise, tanto na área de produção de fontes renováveis de energia quanto em degradação.

É importante notar que existe grande interesse na síntese de compostos mistos com a finalidade de se complementar as diferentes propriedades dos materiais, possibilitando uma maior variedade de aplicações (magnéticas, catalíticas, entre outras).

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é a síntese de semicondutores nanoestruturados de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$ (estrutura *core-shell*) utilizando LIs imidazólios baseados no ânion hexaclorotantalato e sua aplicação no processo de fotodegradação de corantes.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos pretende-se:

- Sintetizar e caracterizar nanoestruturas de óxido de ferro (Fe_3O_4);
- Preparar o LI imidazólio baseados no ânion hexaclorotantalato: hexaclorotantalato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI.TaCl_6) conforme procedimento previamente descrito;
- Sintetizar as NPs com estrutura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$ a partir da reação de hidrólise dos LIs na presença das NPs previamente preparadas de Fe_3O_4 ;
- Estudar a atividade fotocatalítica destes nanomateriais em reações de fotodegradação de corantes em sistemas aquosos.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Dentre as principais contribuições deste projeto pode-se mencionar a síntese e caracterização de materiais nanoparticulados com estrutura *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ta}_2\text{O}_5$ a partir de LIs imidazólios. Estes materiais são potenciais catalisadores heterogêneos para promover o processo de fotodegradação de corantes em meio aquoso. Uma importante vantagem deste sistema heterogêneo é unir altas atividades catalíticas com a fácil separação e reciclagem do catalisador. A preparação de NPs magnéticas recobertas com óxido de tântalo oferece a possibilidade de se atingir sistemas eficientes para a reação de fotocatalise aliada à propriedade magnética que propicia a separação do catalisador através da aproximação de um campo magnético permitindo seu reuso. É importante mencionar que os corantes podem atuar como materiais modelos, e as condições de fotocatalise podem ser utilizadas para poluentes como, por exemplo, agrotóxicos. Desta forma, o desenvolvimento de um sistema eficaz na reação de degradação de poluentes orgânicos apresenta fundamental importância no que diz respeito ao tratamento e purificação de sistemas aquosos, visando suprir as necessidades ambientais e energéticas.

6. METODOLOGIA

6.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O líquido iônico DMI.Cl foi sintetizado de acordo com procedimento já descrito (DUPONT, 2003). O reagente TaCl₅ 99,99% foi adquirido da empresa Alfa Aesar, acetonitrila PA (Tedia), diclorometano PA (Tedia), etanol 95% (Vetec), hidróxido de sódio (Vetec), FeCl₃.6H₂O (Merck), FeCl₂.4H₂O (Merck), álcool isopropílico (Synth) e azul de metileno (Merck). Todos os solventes e reagentes foram utilizados como recebidos. As reações foram realizadas sob atmosfera inerte de gás argônio (Ar) com pureza de 99,99%. O simulador solar utilizado nesse trabalho foi desenvolvido pelo laboratório L₃Fnano. Como fonte de iluminação foi utilizada uma lâmpada Xe/Hg de 300 W de potência da marca Cermex (utilizando 80% da potência) posicionada a uma distância de 6 cm da cubeta de quartzo.

A análise de UV foi realizada no espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2450. Foram medidas as absorbâncias de cada amostra no intervalo de comprimentos de onda entre 200 e 800 nm a cada 2 minutos.

Para a análise de MET as amostras foram preparadas por dispersão de poucos miligramas de NPs em álcool isopropílico à temperatura ambiente. Essa solução foi homogeneizada em ultrassom por 30 min. Duas gotas dessa solução foram depositadas sobre uma tela de Cu (400 mesh) revestida com um filme de carbono. As imagens foram registradas em um microscópio JEOL modelo JEM1200 EXII operando em 80 kV. Este equipamento encontra-se disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Siemens D500 equipado com radiação Cu K α e funcionando com um comprimento de onda de 0,154 nm. Os difratogramas foram obtidos com passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

6.2 SÍNTESE DAS NPs DE Fe₃O₄

As nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas através de três rotas diferentes: coprecipitação (NETO, 2012), utilizando o líquido iônico DMI.Cl como agente estabilizante e também para a formação dos adutos DMI.FeCl₄/DMI.FeCl₃ (2:1 relação molar Fe⁺³:Fe⁺²). Este LI apresenta uma longa cadeia carbônica, por este motivo, fornece maior

estabilização na síntese das NPs, de forma que elas consigam atingir diâmetros menores, como evidenciado em Souza (2015).

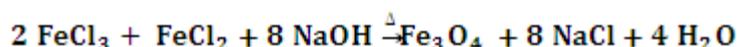
6.2.1 MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO – R1

O método da coprecipitação por hidrólise alcalina consiste na precipitação alcalina de íons metálicos Fe^{+2} e Fe^{+3} em solução aquosa na proporção estequiométrica de 1:2 através da adição de um agente precipitante, onde, neste caso, foi utilizado hidróxido de sódio (Esquema 2).

Preparou-se uma solução 0,2 M de FeCl_3 e uma solução 0,1 M de FeCl_2 , utilizando-se $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Em um balão, sob atmosfera de argônio, foram adicionados 10 mL de cada solução, obtendo-se uma proporção 1:2 em mmols de $\text{Fe}^{+2}:\text{Fe}^{+3}$, permanecendo constantemente sob agitação a uma temperatura de 60 °C. A seguir, adicionou-se gota a gota, 40 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,2 M. Ao finalizar a adição do agente precipitante, a solução adquiriu coloração preta (Figura 7a). Deixou-se o sistema sob agitação por 30 minutos.

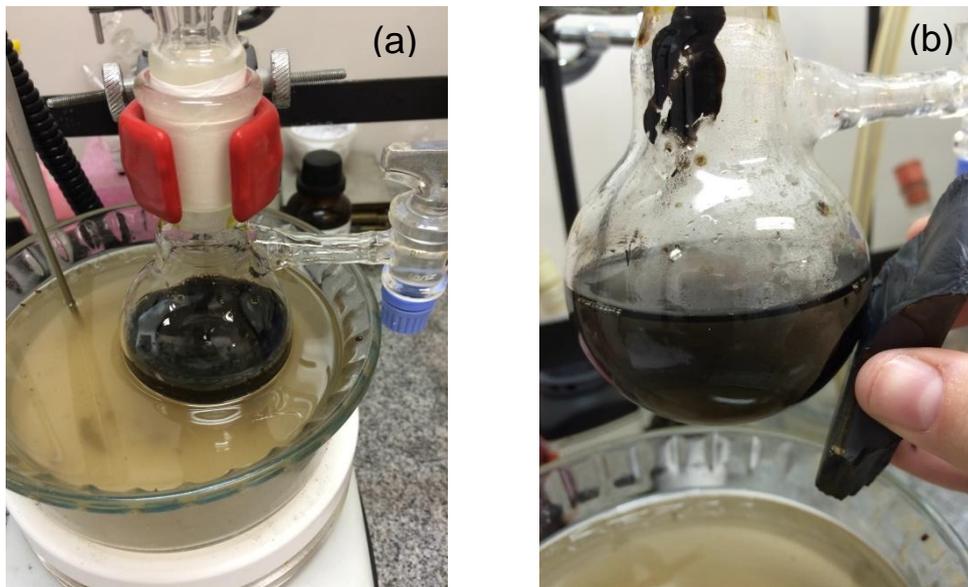
Ao término deste período, ocorreu a decantação do precipitado formado, o qual apresentou propriedade magnética, comprovada a partir da aproximação de um magneto, conforme Figura 7b.

Esquema 2. Equação estequiométrica para obtenção do Fe_3O_4 pelo método de coprecipitação.



FONTE: KUNZ, 2002.

Figura 7. (a) Solução de Fe_3O_4 resultante da coprecipitação por hidrólise alcalina; **(b)** comprovação das propriedades magnéticas do óxido de ferro sintetizado.



O precipitado foi separado da fase aquosa com a ajuda de uma barra magnética. A quantidade que permaneceu em suspensão foi, posteriormente, centrifugada à rotação de 3500 rpm por 5 minutos. O sólido obtido foi lavado 3 x 10 mL de água destilada, 3 x 10 mL de etanol e 3 x 10 mL de diclorometano. Após, o produto foi seco em linha de vácuo.

6.2.2 MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO COM AGENTE ESTABILIZANTE (LI) – R2

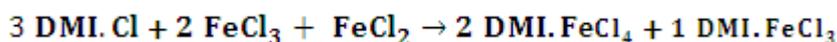
Neste método, inicialmente são preparadas soluções 0,2 M de FeCl_3 e 0,1 M de FeCl_2 . Em um balão, sob atmosfera inerte, contendo 3 mmol de DMI.Cl foram adicionados 10 mL de cada solução de cloreto, obtendo-se uma proporção 3:2:1 em mmol de $\text{Li}:\text{Fe}^{+3}:\text{Fe}^{+2}$. Deixou-se sob agitação até que a solução ficasse homogênea. Após, adicionou-se sob vigorosa agitação 40 mL de uma solução de NaOH 2 M esta solução adquiriu coloração preta e foi deixada à temperatura de 60 °C por 30 minutos.

O precipitado foi separado da fase aquosa com a ajuda da barra magnética. A quantidade que permaneceu em suspensão foi, posteriormente, centrifugada à rotação de 3500 rpm por 5 minutos. O sólido obtido foi lavado 3 x 10 mL de água destilada, 3 x 10 mL de etanol e 3 x 10 mL de diclorometano. Após, o produto foi seco em linha de vácuo.

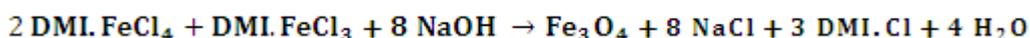
6.2.3 FORMAÇÃO DOS ADUTOS DMI.FeCl₄/DMI.FeCl₃ – R3

A síntese das NPs de Fe₃O₄ através deste método é realizada em duas etapas. A primeira etapa baseia-se na formação do sistema DMI.FeCl₄/DMI.FeCl₃ representada no Esquema 3. Na segunda etapa é adicionado o agente precipitante (NaOH), conforme Esquema 4.

Esquema 3. Equação estequiométrica proposta para a formação do adutos DMI.FeCl₄/DMI.FeCl₃.



Esquema 4. Equação estequiométrica proposta para a formação do óxido de ferro a partir dos adutos iônicos.



Em um balão Schlenk contendo 3,0 mmol de DMI.Cl, previamente preparado, foram pesados e adicionados 2 mmol de FeCl₃.6H₂O e 1,0 mmol de FeCl₂.4H₂O, mantidos sob agitação, em atmosfera inerte a 60 °C. Deixou-se sob agitação até que os cloretos fossem completamente solubilizados no LI. Após esse período, adicionou-se gota a gota 4 mL de NaOH 2M. Instantaneamente, percebeu-se que a solução adquiriu coloração preta, conforme mostra a Figura 8 e foi mantida sob agitação por 30 minutos.

A solução foi lavada 3 vezes com 10 mL de água destilada, 3 vezes com 10 mL de etanol e 3 vezes com 10 mL de diclorometano e centrifugada à uma velocidade de 3500 rpm por 5 minutos. Assim como nos dois métodos anteriores, o sólido preto apresentou característica magnética comprovada pela aproximação de um ímã.

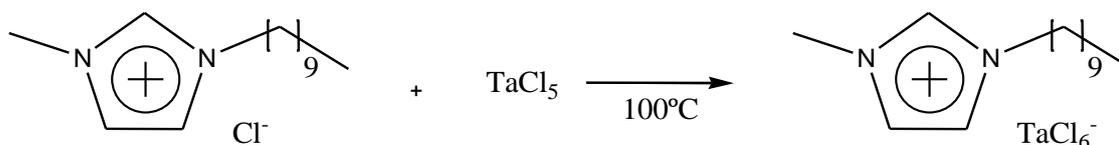
Figura 8. Formação dos adutos DMI. FeCl_4 /DMI. FeCl_3 : **(esquerda)** aduto iônico antes da adição do agente precipitante; **(direita)** reação após a adição da base, obtendo-se o precipitado preto que indica a formação da magnetita.



6.3 SÍNTESE DO HEXACLOROTANTALATO DE 1-*n*-DECIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO (DMI. TaCl_6)

Sintetizou-se o aduto iônico DMI. TaCl_6 a partir do líquido iônico DMI.Cl e TaCl_5 sob atmosfera de argônio (Esquema 5). Para isto, em um Schlenk foi adicionado 1,0 mmol de DMI.Cl, o qual foi seco em linha de vácuo por três dias. Em atmosfera inerte (câmara de luvas), adicionou-se 1,0 mmol de TaCl_5 ao LI. Para a formação do aduto iônico, retirou-se o sistema da câmara de luvas e agitou-se por um período de 30 min a 100 °C (SOUZA, 2015; KRAY, [201-]).

Esquema 5. Síntese do hexaclorotantalato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio (DMI. TaCl_6).

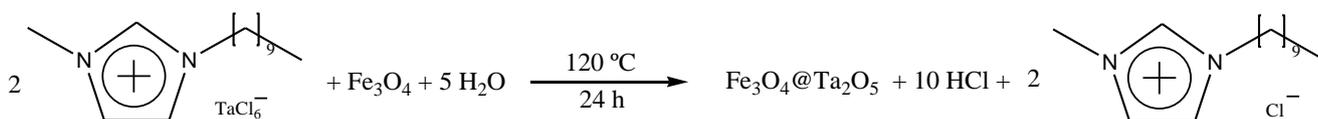


6.4 SÍNTESE DAS NPs CORE-SHELL $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$

A síntese das NPs *core-shell* foi realizada utilizando-se o método de síntese do Ta_2O_5 descrito na literatura (SOUZA, 2015; KRAY, [201-]), com o diferencial da presença do Fe_3O_4 no meio reacional.

Após a síntese do aduto iônico, foi adicionado Fe_3O_4 ao sistema (proporção estimada de 2:1 em mol de $Ta_2O_5:\text{Fe}_3O_4$) e deixou-se sob agitação por 15 minutos. Em seguida, água deionizada foi adicionada ao sistema na quantidade de 5 mols (estequiométrica em relação ao $TaCl_5$). Observou-se a liberação intensa de HCl após a adição de água ao aduto iônico. A reação, representada pelo Esquema 6, foi mantida sob agitação durante 24 h a 120 °C. Em seguida, o sistema foi dissolvido em acetonitrila (4 mL) e mais 500 μL de água foram adicionados com intuito de aumentar o rendimento de Ta_2O_5 . Percebeu-se uma coloração acinzentada no precipitado e perda das propriedades magnéticas. As NPs foram isoladas por centrifugação, lavadas 2 vezes com água, 2 vezes com 10 mL de acetonitrila e 1 vez com 10 mL de diclorometano. Após, as NPs foram secas sob vácuo.

Esquema 5. Procedimento para a síntese das NPs *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2O_5$.



As reações utilizando os óxidos de ferro a partir dos três métodos, R1, R2 e R3, foram realizadas simultaneamente. A fim de facilitar a compreensão foram identificadas como CSR1, CSR2 e CSR3, relacionando-as respectivamente com o método do qual a magnetita utilizada foi originada.

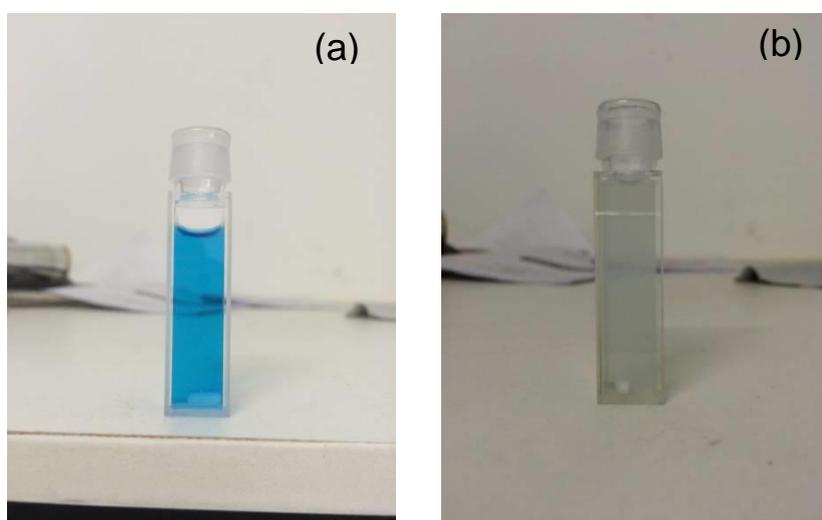
6.5 REAÇÕES DE FOTODEGRADAÇÃO

As reações de fotodegradação foram realizadas após a síntese e caracterização das NPs. Em uma cubeta de quartzo (1 cm x 1 cm x 4 cm) adicionou-se 4,0 mL do corante azul de metileno e 4 mg do catalisador sintetizado, obtendo-se a concentração de 1 mg de catalisador para cada mililitro de solução aquosa de azul de metileno. Esta cubeta foi

posicionada em frente à lâmpada UV-Vis de modo que a radiação atingisse toda a solução de maneira homogênea. As reações foram realizadas sob agitação magnética para garantir total contato do catalisador com a solução.

O indicativo de degradação do corante foi observado pela diminuição ou desaparecimento da coloração do corante (Figura 9), bem como pelo acompanhamento por análise de UV-Vis a cada dois minutos.

Figura 9. Cubeta de quartzo contendo o corante azul de metileno e o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Ta}_2\text{O}_5$ (a) antes e (b) após a reação.

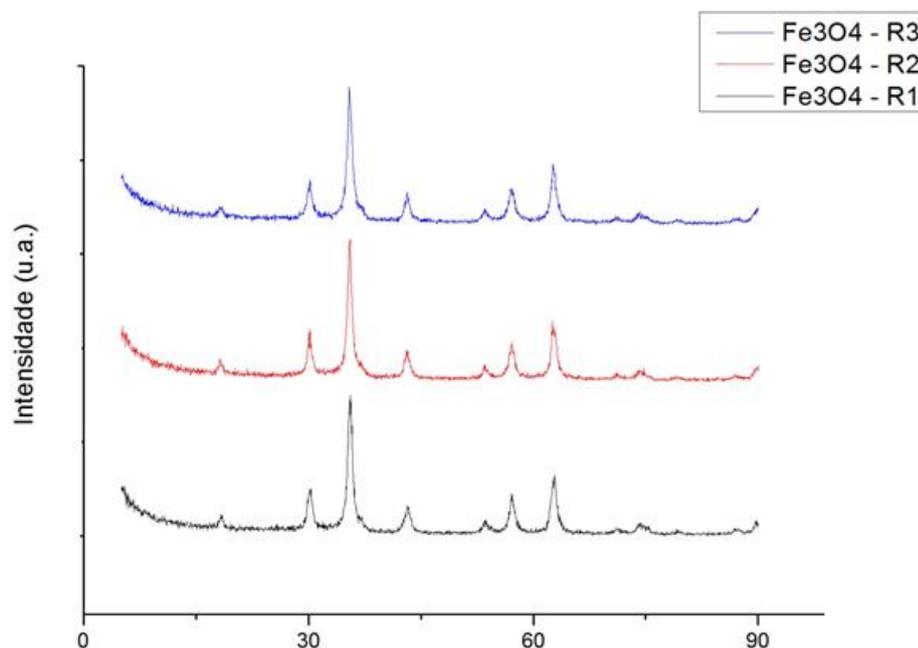


7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Foram realizadas análises das NPs de Fe_3O_4 sintetizadas através dos três métodos: coprecipitação, coprecipitação com agente estabilizante e formação de aduto. A Figura 10 traz os difratogramas obtidos para as três amostras (R1, R2 e R3). Através da comparação entre os três resultados percebe-se a formação do mesmo produto independente da rota sintética avaliada. Este resultado indica que a nova rota proposta para síntese de Fe_3O_4 a partir do sistema $\text{DMI.FeCl}_4/\text{DMI.FeCl}_3$ (R3) foi eficiente e se torna promissora para testes futuros.

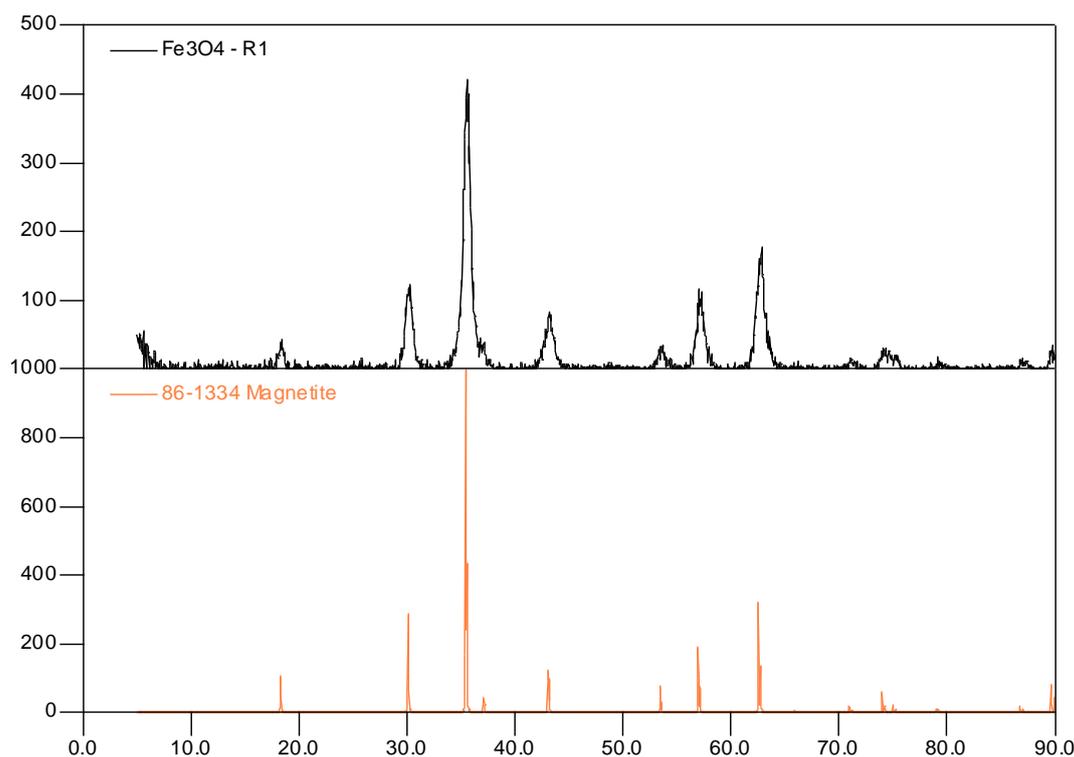
Figura 10. Difratogramas das amostras de Fe_3O_4 sintetizados a partir das reações R1, R2 e R3.



A formação da magnetita foi evidenciada pela comparação entre os dados obtidos experimentalmente e os padrões de reflexão da carta cristalográfica correspondente (JCPDS 86-1334) apresentados na Figura 11. De fato, a partir das análises dos sinais de difração de

Bragg obtidos para o óxido de Fe (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (5 1 1) e (4 4 0), é possível constatar que o material formado cristalizou na estrutura cúbico de face centrada, como esperado para o sólido Fe_3O_4 .

Figura 11. Comparativo do difratograma obtido analisando a amostra R1 (acima) com a carta cristalográfica (abaixo).

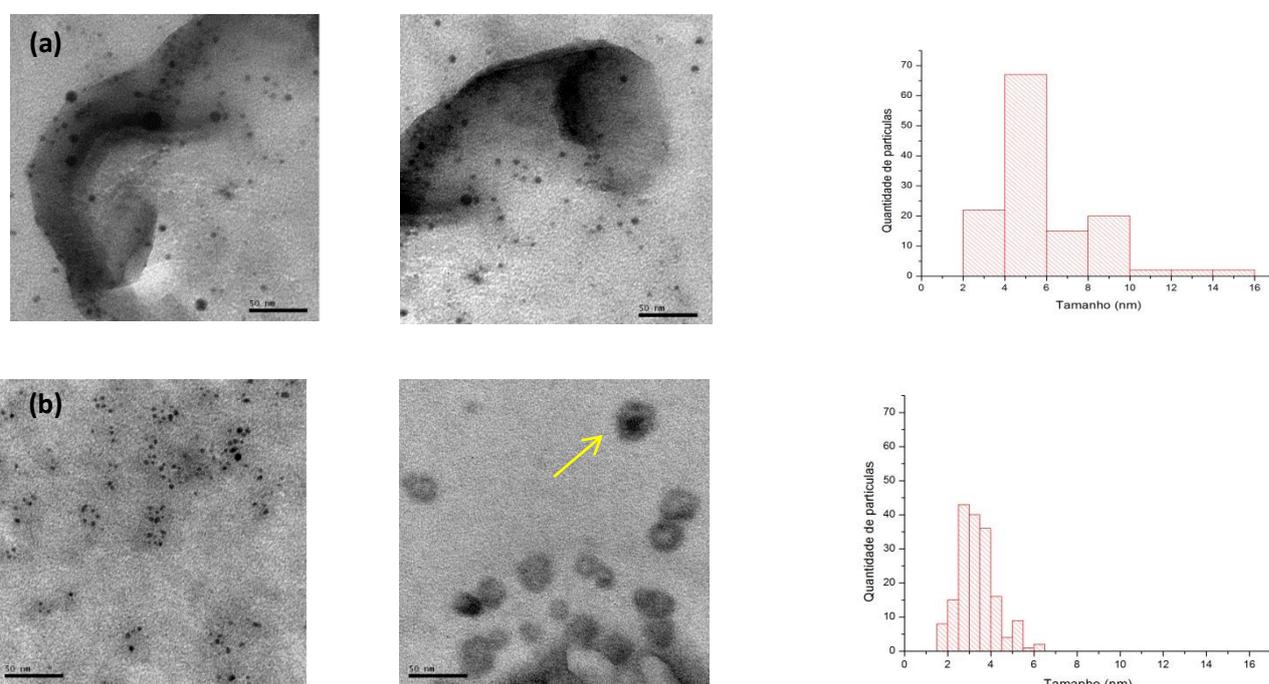


7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Após o procedimento de síntese, analisou-se a distribuição de tamanho e morfologia das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2O_5$ por MET. A Figura 12 apresenta as micrografias das NPs $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2O_5$: CSR2 e CSR3, bem como seus histogramas de distribuição de diâmetro médio. As NPs originárias da deposição de Ta_2O_5 no óxido de ferro sintetizado por coprecipitação (CSR1) mostraram-se aglomeradas (imagem de MET não mostrada). Por outro lado, as NPs preparadas pela deposição de Ta_2O_5 em Fe_3O_4 preparado por coprecipitação com presença de agente estabilizante (CSR2), apresentaram maior dispersão e as partículas atingiram diâmetros estimados entre 4 – 10 nm (Figura 12a). A amostra

preparada através dos adutos iônicos (CSR3, Figura 12b), consegue-se confirmar a possibilidade de formação da estrutura *core-shell* através da diferença de contraste entre o núcleo e superfície, de onde pode ser concluído que o núcleo deve ser composto de Fe_3O_4 e a camada exterior de Ta_2O_5 . Entretanto, este comportamento não se verifica de forma uniforme na amostra. Pode-se evidenciar que as NPs formadas, utilizando o óxido de Fe sintetizado a partir da reação R3, exibiram uma distribuição mais homogênea de diâmetro, concentrada entre 2,0 e 4,0 nm. Estas evidências indicam que a rota de síntese via adutos iônicos (hidrólise de DMI.TaCl_6 para depositar Ta_2O_5 nas NPs de Fe_3O_4 formados via R3) produziu os melhores resultados para a intenção de produzir NPs *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ta}_2\text{O}_5$. Entretanto, é importante salientar que testes futuros para a preparação de NPs *core-shell* serão realizados utilizando agitação mecânica para evitar a perda do óxido de Fe magnético. Além disso, a síntese das NPs *core-shell* deverá ser otimizada sendo testadas diferentes quantidades de Ta_2O_5 a serem depositadas nas NPs de Fe_3O_4 obtidas pela rota R3. De fato, considerando que apenas uma pequena porcentagem dos átomos está localizada na superfície das NPs de Fe_3O_4 , necessita-se de uma menor quantidade de Ta_2O_5 para recobrir a superfície do óxido de Fe. Desta maneira, pretende-se obter um material *core-shell* com distribuição homogênea de composição e tamanho, além de manter as propriedades magnéticas oriundas do núcleo de Fe_3O_4 que irão auxiliar no processo de reciclagem do catalisador após as reações fotocatalíticas. Para uma completa caracterização, serão realizadas análises de MET de alta resolução para confirmar a formação de estrutura *core-shell* e identificar as espécies componentes.

Figura 12. Micrografias e histogramas das NPs *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ta}_2\text{O}_5$ (a) CSR2 e (b) CSR3.

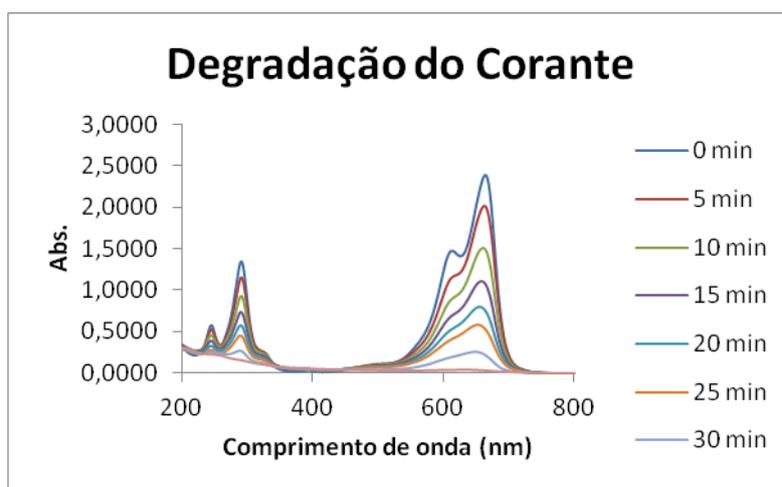


7.3 ACOMPANHAMENTO DA REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO POR UV-VIS

A atividade fotocatalítica das amostras foi avaliada pela degradação do corante azul de metileno sob radiação UV. As reações de fotodegradação ocorreram em uma cubeta contendo corante e catalisador, sob agitação magnética, posicionada em frente a uma lâmpada de mercúrio a uma distância de 6 cm. A total degradação pode ser observada pelo desaparecimento da coloração da solução e confirmada através da técnica de UV-Vis (a reação foi acompanhada a cada 5 minutos).

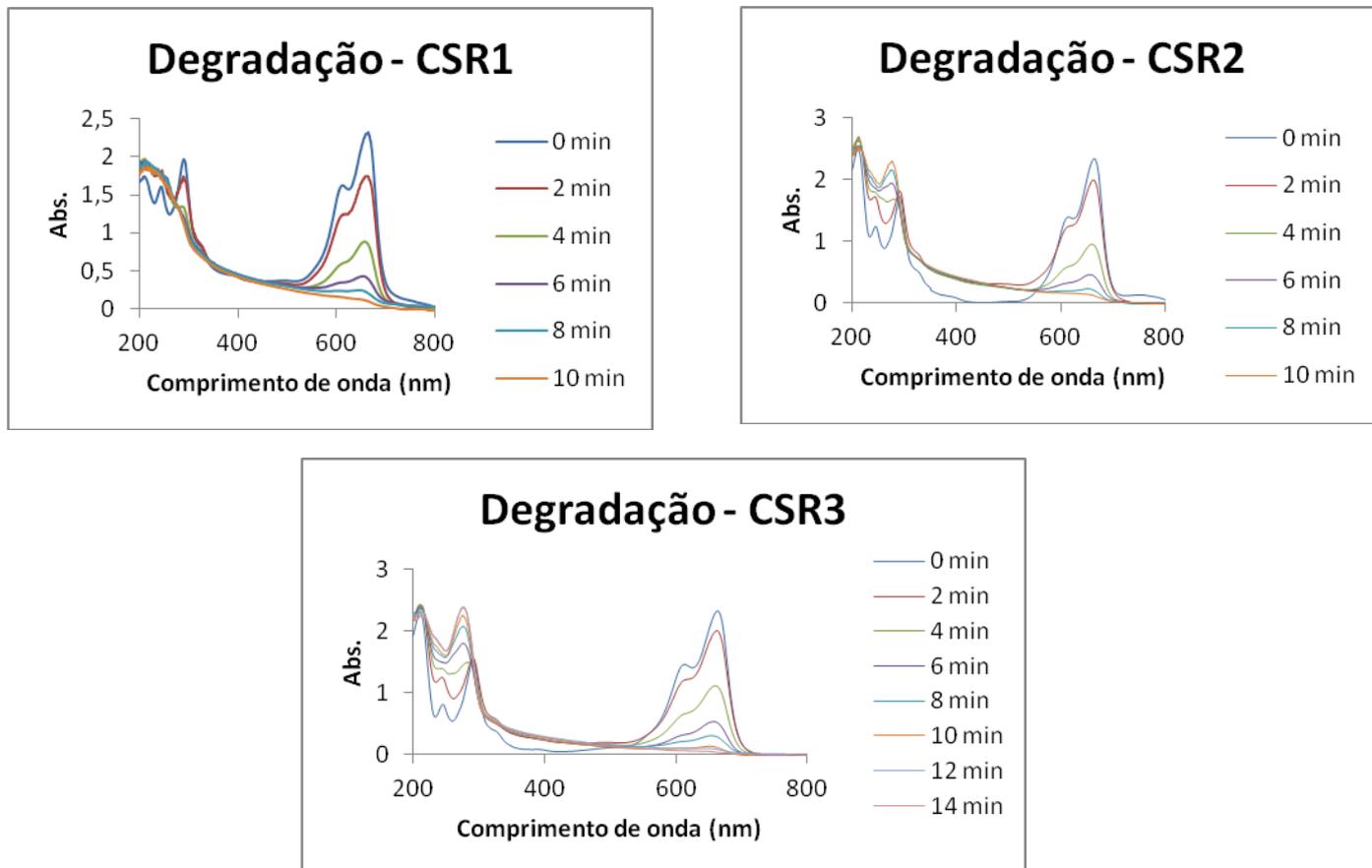
Inicialmente, realizou-se a fotodegradação do corante sem a presença de catalisador. A Figura 13 traz o espectro de absorção no UV-Vis da fotodegradação do azul de metileno sob radiação UV.

Figura 13. Gráfico representativo da degradação do corante na ausência de catalisador.



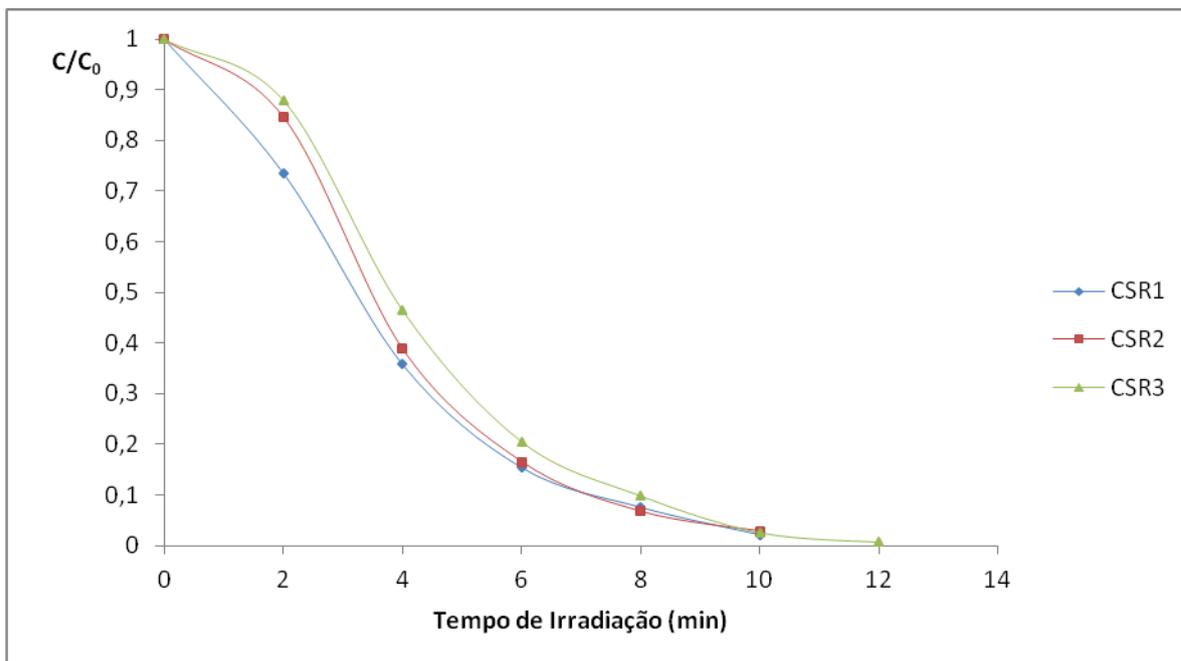
Nota-se que a degradação do corante na ausência de catalisador foi finalizada depois de 35 minutos. Após a realização da reação do branco, foram realizadas as reações de degradação utilizando-se o material "core-shell" preparados previamente. A Figura 14 mostra os espectros de absorção no UV-Vis de cada uma delas.

Figura 14. Espectros de absorção obtidos através do espectrofotômetro UV-Vis referentes às reações de fotodegradação utilizando os materiais “core-shell” CSR1, CSR2 e CSR3.



As reações utilizando os catalisadores “core-shell” sintetizados reduziram a menos de 1/3 o tempo necessário para atingir-se a total degradação do corante. A Figura 15 ilustra a degradação da solução aquosa do AM em função do tempo para as diferentes amostras. Estes resultados indicam a importância da presença de um agente promotor para o processo de degradação. Nestes casos, o agente promotor é o semicondutor óxido de tântalo que foi depositado sobre a superfície das NPs de Fe_3O_4 . Embora estes resultados preliminares se mostrem promissores, o processo de síntese das NPs *core-shell* será otimizado a fim de se obter materiais ainda mais ativos e de fácil reciclagem para o processo de fotodegradação de corantes em sistemas aquosos.

Figura 15. Taxa de degradação do AM das diferentes amostras CSR1, CSR2 e CSR3. C_0 e C são as concentrações do corante inicial e após um determinado tempo de reação, respectivamente.



A partir do gráfico da Figura 15, pode ser observado que a atividade catalítica das três amostras é semelhante. Nota-se que ao atingir o tempo de 10 minutos, pode-se considerar que os três catalisadores atingem a mesma proporção de corante degradado. Comparando com resultados da literatura, Guo (2011) estudou a atividade fotocatalítica de nanotubos de Ta_2O_5 calcinados, obtendo como melhor resultado o tempo de 40 minutos para total degradação do AM. De forma similar, Ribeiro (2011) testou nanotubos de Ta_2O_5 preparados pelo método de anodização na decomposição fotocatalítica do corante AM. Neste caso, foi verificada uma degradação de aproximadamente 90% após 90 minutos de fotólise. Conforme Tao (2013), a aplicação de microesferas mesoporosas de Ta_2O_5 em reações de degradação fotocatalíticas do corante AM mostra que, embora este material seja mais ativo quando comparado com o padrão comercial de Ta_2O_5 , uma degradação de 97% é atingida em 80 minutos. Portanto, pode-se dizer que os resultados fotocatalíticos preliminares obtidos com as NPs sintetizadas neste trabalho foram satisfatórios e superiores quando comparados com exemplos da literatura. Isto é um indicativo de que a utilização de sistemas nanoestruturados em reações de fotodegradação de corantes em sistemas aquosos é uma metodologia bastante promissora.

8. CUSTOS DE PROJETO

Para realizar uma estimativa dos custos atribuídos para a síntese das NPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$ foi realizada a pesquisa dos valores de reagentes utilizados em cada etapa no catálogo da Sigma-Aldrich. O custo apresentado foi calculado para a quantidade de 1 mmol de produto.

8.1 CUSTOS DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A SÍNTESE DAS NPs DE ÓXIDO DE FERRO

As NPs de Fe_3O_4 foram sintetizadas através de três rotas sintéticas. A Tabela 2 traz os valores calculados para o método R1.

Tabela 2. Relação de reagentes e custos para a síntese das NPs de Fe_3O_4 pelo método R1.

Reagentes	Quantidade	Custo	Quantidade utilizada	Custo para produzir 0,232 g de Fe_3O_4
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100 g	R\$ 30,24	0,5404 g	R\$ 0,16
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	50 g	R\$ 181,00	0,1988 g	R\$ 0,72
NaOH	500 g	R\$ 282,00	0,3200 g	R\$ 0,18
Etanol	1 L	R\$ 16,81	30 mL	R\$ 0,50
Diclorometano	1 L	R\$ 72,00	30 mL	R\$ 2,16
Total				R\$ 3,72

A Tabela 3 mostra o valor de custo para as sínteses R2 e R3. Ambas as sínteses fazem uso da mesma quantidade de LI, por essa razão seus custos foram apresentados na mesma tabela.

Tabela 3. Relação de reagentes e custos para a síntese das NPs de Fe₃O₄ pelos métodos R2 e R3.

Reagentes	Quantidade	Custo	Quantidade utilizada	Custo para produzir 0,232 g de Fe ₃ O ₄
DMI.Cl	5 g	R\$ 316,00	0,7856 g	R\$ 49,65
FeCl₃.6H₂O	100 g	R\$ 30,24	0,5404 g	R\$ 0,16
FeCl₂.4H₂O	50 g	R\$ 181,00	0,1988 g	R\$ 0,72
NaOH	500 g	R\$ 282,00	0,3200 g	R\$ 0,18
Etanol	1 L	R\$ 16,81	30 mL	R\$ 0,50
Diclorometano	1 L	R\$ 72,00	30 mL	R\$ 2,16
Total				R\$ 53,37

8.2 CUSTOS DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A SÍNTESE DO HEXACLOROTANTALATO DE 1-*n*-DECIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO

Foram calculados os custos para a formação do aduto iônico que precede a formação das NPs *core-shell*, mostrados abaixo na Tabela 4.

Tabela 4. Relação de reagentes e custos para a síntese do aduto iônico DMI.TaCl₆.

Reagentes	Quantidade	Custo	Quantidade utilizada	Custo para produzir 0,620g de DMI.TaCl ₆
DMI.Cl	5g	R\$ 316,00	0,2618 g	R\$ 16,54
TaCl₅	5 g	R\$ 378,00	0,3582 g	R\$ 27,08
Total				R\$ 43,62

8.3 CUSTOS DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA A SÍNTESE DAS NPs CORE-SHELL DE $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$

A síntese das NPs *core-shell* foram realizadas utilizando-se o óxido de ferro e o aduto hexaclorotantalato de 1-*n*-decil-3-metilimidazólio previamente preparados. A Tabela 5 resulta da síntese CSR1.

Tabela 5. Relação de reagentes e custos para a síntese das NPs de CSR1

Reagentes	Quantidade	Custo	Quantidade utilizada	Custo para produzir 0,673 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$
Fe_3O_4	0,2320 g	R\$ 3,72	0,2320 g	R\$ 3,72
DMI.TaCl ₆	0,620 g	R\$ 43,62	1,2401 g	R\$ 87,24
Acetonitrila	1 L	R\$ 253,00	20 mL	R\$ 5,06
Diclorometano	1 L	R\$ 72,00	20 mL	R\$ 1,44
Total				R\$ 97,46

A Tabela 6 demonstra o custo atribuído à síntese de CSR2 e CSR3.

Tabela 6. Relação de reagentes e custos para a síntese das NPs de CSR2 e CSR3.

Reagentes	Quantidade	Custo	Quantidade utilizada	Custo para produzir 0,673 g de $\text{Fe}_3\text{O}_4@Ta_2\text{O}_5$
Fe_3O_4	0,2320 g	R\$ 53,37	0,2320 g	R\$ 53,37
DMI.TaCl ₆	0,620 g	R\$ 43,62	1,2401 g	R\$ 87,24
Acetonitrila	1 L	R4 253,00	20 mL	R\$ 5,06
Diclorometano	1 L	R\$ 72,00	20 mL	R\$ 1,44
Total				R\$ 147,11

9. CONCLUSÃO

Neste projeto foi proposta a síntese de NPs com estrutura *core-shell* de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Ta}_2\text{O}_5$ a partir de óxido de ferro obtido através de três rotas sintéticas e aplicação destas em fotocatalise. Os nanomateriais obtidos foram analisados por DRX e MET; e a reação de fotodegradação foi acompanhada por UV-Vis.

Concluiu-se que as nanoestruturas sintetizadas pela rota incluindo a formação dos adutos iônicos (DMI. FeCl_4 /DMI. FeCl_3 e DMI. TaCl_6 ; CSR3) apresentaram menores diâmetros em comparação com aquelas sintetizadas utilizando o LI como estabilizante no meio reacional. Este comportamento pode ser justificado pelo fato de que os adutos apresentam maior possibilidade de estabilização das NPs geradas, pois devido a estarem agregados como parte aniônica do LI, a estrutura do LI propicia um controle mais eficiente na formação e crescimento dos óxidos nanoparticulados. Apesar dos resultados serem positivos em relação ao tamanho das partículas, houve perda da propriedade magnética quando recobertas com o óxido de tântalo. A ausência do magnetismo pode ser atribuída ao excesso de óxido de tântalo presente na camada externa das NPs. Desta forma, novos testes serão realizados para otimizar as condições reacionais de síntese visando-se obter estruturas magnéticas, pois esta propriedade é de fundamental importância para a separação e reutilização do catalisador.

As reações de fotodegradação do AM com os catalisadores utilizados demonstraram-se eficientes e com uma redução significativa de tempo frente ao sistema sem catalisador. Comparando-se as três amostras sintetizadas neste trabalho, não houve variações expressivas entre as atividades catalíticas. Nos três casos, obteve-se um grau de degradação semelhante, superior a 95% de degradação após 10 minutos de reação. Além disso, estes novos nanomateriais apresentaram atividades catalíticas similares ou superiores àquelas observadas por diferentes sistemas na literatura utilizando óxido de tântalo como promotor (semicondutor) da reação fotocatalítica. Portanto, o uso de sistemas nanoestruturados em reações de fotodegradação de corantes em meio aquoso torna-se uma metodologia eficiente e muito promissora a ser desenvolvida.

10. REFERÊNCIAS

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**. v. 53, p. 51-59, 1999.

BONANCÊA, C.E. **Estudo dos mecanismos de fotodegradação de corantes sobre dióxido de titânio através de técnicas de espectroscopia Raman intensificadas**. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

BRAGNARA, M. **Estudo da atividade fotocatalítica de nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

CARRANZA, M. V. O. **Síntese e caracterização de nanopartículas núcleo-casca de poliestireno e polimetacrilato de metila obtidas por polimerização em emulsão sem emulsificante e foto iniciada**. 2011. 264 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

DUPONT, J., DE SOUZA, R. F., SUAREZ, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. **Chemical Reviews**. v. 102, p. 3667-3691, 2002.

DUPONT, J., CONSORTI, C. S., SUAREZ, P. A. Z., DE SOUZA, R. F. Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. **Organic Syntheses**. p. 236, 2003.

DUPONT, J.; SCHOLTEN, J. D. On the structural and surface properties of transition-metal nanoparticles in ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 1780-1804, 2010.

GUO, G.; HUANG, J. Preparation of mesoporous tantalum oxide and its enhanced photocatalytic activity. **Material Letters**. v. 65, p. 64-66, 2010.

KRAY, L.J. **Manuscrito em preparação**. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 253-278, 2008.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; MORAES, S.G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**. v. 25, n. 1, p. 78-82, 2001.

LIU, G.; LI, G.; QIU, X.; LI, L. Synthesis of ZnO/titanate nanocomposites with highly photocatalytic activity under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 481, p. 492-497, 2009.

MAGALHÃES, F. **Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicações no tratamento redox de efluentes aquosos**. 2008. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

MERCK: Azul de metileno. Disponível em: <
[http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methylene-blue-\(C.I.52015\),MDA_CHEM-115943](http://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Methylene-blue-(C.I.52015),MDA_CHEM-115943)>. Acesso em: 09 de junho de 2015.

NEDKOV, I. et al. Surface oxidation, size and shape of nano-sized magnetite obtained by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 300, p. 358-367, 2006.

NETO, F.N.S. **Preparação e caracterização de óxidos de ferro magnéticos revestidos com polidimetilsiloxano**. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Moleculares) - Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2012.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Quím. Nova**. v. 27, n. 6, p. 1028-1029, 2004.

RIBEIRO, C.S.; GONÇALVES, R.V.; FEIL, A.F.; TEIXEIRA, S.R.; WEIBEL, D.E. Degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos utilizando nanotubos e radiação UV. In: Salão de Iniciação Científica, nº 23, 2011, Porto Alegre.

ROSSI, L.M. et al. A magnetically recoverable scavenger for palladium based on thiol-modified magnetite nanoparticles. **Applied Catalysis A: General**, v. 330, p. 139-144, 2007.

SCHOLTEN, J.D.; LEAL, B.C.; DUPONT, J. Transition metal nanoparticle catalysis in ionic liquids. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 184-200, 2012.

SOARES, E.T. **Degradação fotocatalítica de corantes têxteis**. 2005. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SOUZA, V.S. **Síntese e aplicação de semicondutores de óxido de tântalo e marcadores celulares derivados do núcleo benzotriazol**. 2015. 131 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

TAO, C; XU, L; GUAN, J. Well-dispersed mesoporous Ta₂O₅ submicrospheres: Enhanced photocatalytic activity by tuning heating rate at calcination. **Chemical Engineering Journal**, v. 229, p. 371-377, 2013.