

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

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

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

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

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

Comitê de Publicações da Unidade

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

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

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

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

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

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

Irregular
ISSN: 2175-8395

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

© Embrapa 2009



NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS UTILIZADAS COMO CATALISADORES HETEROGÊNEOS PELO PROCESSO FENTON

Tania R. Giraldi¹, Cezar C. Arruda³, Elson Longo¹, Caue Ribeiro^{2*}

¹Instituto de Química - UNESP, Araraquara/SP

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

³Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

Nanopartículas de óxido e sais de ferro foram obtidas a partir de soluções sintetizadas pelo Método dos Precursores Poliméricos. A relação molar entre ácido cítrico e ferro foi variada. As soluções foram calcinadas a 450°C por 2 h, para a obtenção das nanopartículas. Estas foram caracterizadas por DRX e espectroscopia Mossbauer. A área superficial foi analisada por fisiorção de N₂. Para avaliação das nanopartículas como catalisadores heterogêneos, pelo processo Fenton, foi realizada a fotodegradação do corante Rodamina-B na presença destas nanopartículas e H₂O₂. Nanopartículas obtidas a partir da relação molar ácido cítrico:Fe 12:1 apresentaram melhor atividade catalítica na degradação da Rodamina-B.

Palavras-chave: nanopartículas, fotodegradação, ferritas, Fenton, Rodamina-B.

Introdução

A gestão do uso da água é hoje um dos principais desafios para um desenvolvimento sustentável, principalmente em nações que dependem economicamente da produção agrícola. Dentre os vetores de contaminação da água no meio agrícola, merece particular destaque os pesticidas e fertilizantes químicos (agroquímicos). Dentre os tratamentos destes contaminantes, um dos mais importantes são processos oxidativos avançados. Estes envolvem a geração e consumo de uma espécie altamente oxidante e não seletiva, destacando-se, principalmente o radical hidroxila (OH•) e, em alguns casos, o oxigênio atômico (O(1D)) (GROMBONI et al., 2007). O Processo Fenton (SENNA, 2004) é um dos métodos mais ativos de geração de espécies altamente oxidantes e é reportado como altamente eficiente na degradação de pesticidas em águas (COSTA et al., 2006).

No presente trabalho, nanopartículas de óxido de ferro foram sintetizadas para serem aplicadas no

processo de catálise heterogênea, pelo Processo Fenton. Os óxidos foram sintetizados pelo Método dos Precursores Poliméricos (KAKIHANA et al., 1999), obtendo-se nanopartículas com diferentes características morfológicas. Neste contexto, buscou-se identificar a correlação entre a degradação das partículas e suas características estruturais, como cristalinidade e superfície de contato, evidenciando assim a ocorrência de catálise heterogênea.

Materiais e métodos

O Método dos Precursores Poliméricos envolve a polimerização de citrato metálico com etilenoglicol. Desta forma, para preparar nanopartículas de óxido de ferro, sintetizou-se citrato de Fe^{II} e Fe^{III}. Os reagentes utilizados foram: FeSO₄ (J.T.Baker), Fe₂(SO₄)₃ (Mallinckrodt) e ácido cítrico (CA) (J.T.Baker). Para determinar como as condições de síntese afetam as propriedades das ferritas, variou-se a relação molar entre os

reagentes em: 1:1:3, 1:1:6, 1:1:9 e 1:1:12, respectivamente. Duas soluções aquosas de citrato foram preparadas, adicionando-se FeSO_4 e $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ separadamente, ambos com a mesma concentração molar. As soluções foram tratadas a 60°C em constante agitação. Os citratos foram misturados na proporção 1:1 em volume, sendo etilenoglicol (Synth) adicionado posteriormente, levando a uma reação de poliesterificação. As soluções foram submetidas a tratamento térmico, realizado em dois estágios, sendo o primeiro com aquecimento de 300°C por 4h (para eliminação da matéria orgânica), e o segundo a 450°C por 2 h, para a cristalização das partículas.

A estrutura cristalina foi avaliada por Difração de raio X (DRX), em equipamento Rigaku D Max 2500 PC. Em complemento a esta análise, foi feita espectroscopia de Mossbauer. A área superficial das nanopartículas foi verificada por isoterma de adsorção de N_2 , em equipamento ASAP 2000.

Para o estudo de fotodegradação do corante, dispersões coloidais foram preparadas por mistura de 3mg de nanopartículas, 1mL de H_2O_2 (Synth) em 50 mL de solução aquosa de Rodamina B (RB, Mallinckrodt, 10^{-3} g L^{-1}). A solução de RB foi analisada por espectroscopia de UV-Visível (Shimadzu UV 1601 PC), sendo as medidas coletadas de tempos em tempos, com o intuito de verificar o tempo de degradação do corante. A concentração de RB foi determinada através de dados de absorvância a 554 nm.

Resultados e discussão

A Figura 1 ilustra o DRX das nanopartículas obtidas.

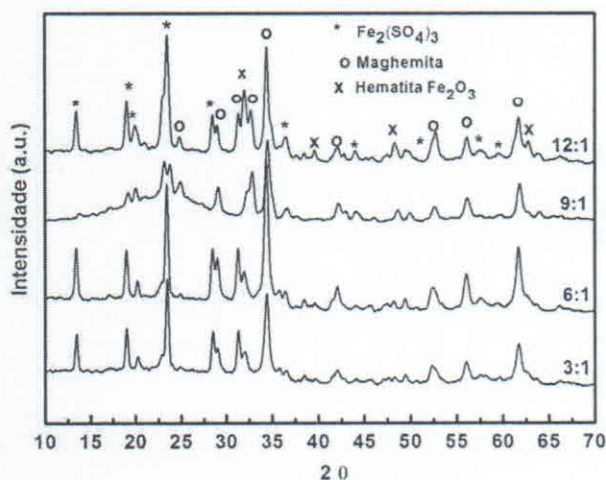


Fig. 1. DRX das nanopartículas de ferritas.

As nanopartículas sintetizadas com proporção molar AC:Fe 3:1, 6:1 e 9:1 apresentaram similar definição dos picos, ainda que nanopartículas sintetizadas com proporção molar AC:Fe 12:1 apresentaram maior definição dos picos referentes as

fases maghemita (ou magnetita) e hematita. Todas as composições apresentaram $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ residual, provavelmente devido ao precursor que não reagiu.

Em complemento as medidas de DRX, e para a verificação da valência do Fe nas nanopartículas, foi realizada espectroscopia de Mössbauer. O espectro é ilustrado na Figura 2.

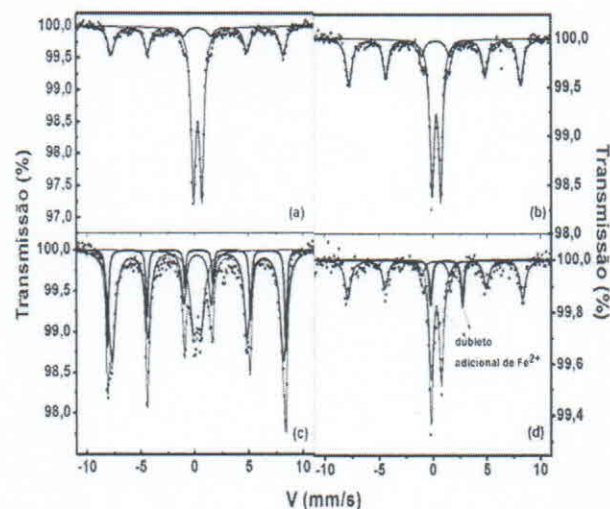


Fig. 2. Espectro Mössbauer das ferrites em diferentes proporções CA:Fe. (a) 3:1, (b) 6:1, (c) 9:1, (d) 12:1.

A presença de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, revelada por DRX é comprovada de acordo com o Espectro Mössbauer, como dublete central presente em todas as amostras. No entanto, outros óxidos de ferro (hematita, goethita, maghemita) são evidenciados na forma de dublete, caso o tamanho das partículas sejam inferiores a 20nm, pois apresentam superparamagnetismo. Em amostras com relação AC:Fe 9:1, a intensidade do dublete é menor. No entanto, a intensidade do sexteto referente a maghemita é maior nesta composição. Nanopartículas preparadas com relação molar AC:Fe 12:1 apresentaram dublete adicional referente ao Fe^{2+} . A presença deste íon somente na proporção 12:1 pode ser atribuída pela atmosfera redutora, causada pela maior quantidade de material orgânico oriundo da solução precursora. A presença de Fe^{2+} é um importante fator para que o processo Fenton ocorra, já que este íon é o iniciador do processo.

O mesmo comportamento foi observado em experimentos de fisorção, indicados na Tabela 1.

Tabela 1. Área Superficial das nanopartículas de ferritas

Fe_3O_4 (CA:Fe)	3:1	6:1	9:1	12:1
Área Superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	9,09	17,21	24,5	48,5
Tamanho de Partícula (nm)*	132	70	49	25

*cálculo assumindo $AS = 6/\rho \cdot D$, considerando densidade (?) do óxido de ferro 5 g/cm^3

A área superficial também pode ser relacionada com a quantidade de material orgânico presente na solução precursora. Verifica-se que quanto maior a quantidade de material orgânica no precursor, maior é a área superficial das nanopartículas. Acredita-se que tanto o tamanho de grãos quanto a área superficial podem estar relacionados com a rugosidade das partículas. Isto é, quanto maior a área superficial, mais rugosa é a superfície da partícula. Esta é uma característica favorável para materiais que apresentam potencial para serem aplicados como catalisadores.

Para o estudo do potencial catalítico, as nanopartículas foram utilizadas na degradação da solução de RB com H_2O_2 , com concentração descrita no procedimento experimental. A Figura 3 ilustra estes resultados.

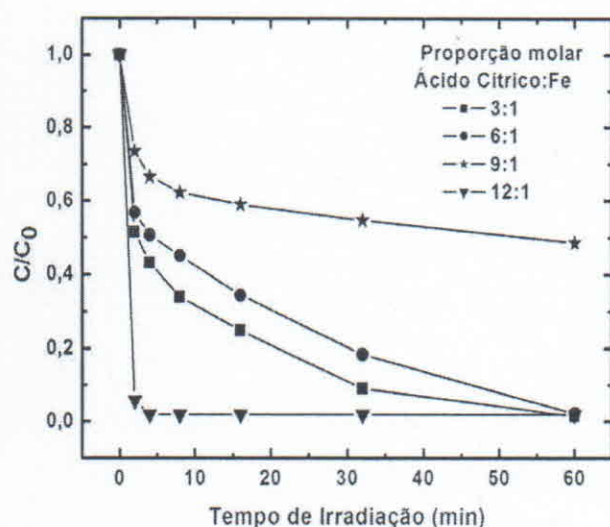


Fig. 3. Fotodegradação da Rodamina-B a usando-se nanopartículas de ferrites obtidas por diferentes proporções de ácido cítrico:Fe.

O decréscimo da concentração de RB utilizando diferentes nanopartículas indica que o corante foi degradado utilizando-se as nanopartículas obtidas em todas as condições descritas neste trabalho. No entanto, nanopartículas obtidas a partir da relação AC;Fe 12:1 degradaram praticamente 100% do corante após 4 minutos de reação. As proporções 3:1 e 6:1 apresentam comportamento similar (praticamente 100% em 60 minutos). No entanto, a proporção 9:1 apresentou propriedade catalítica inferior (aproximadamente 40% de degradação após 60 minutos). Estes resultados indicam que o processo de degradação está relacionado com a área superficial das nanopartículas, já que a proporção 12:1 apresenta maior taxa de degradação, e também maior superfície de contato. Além disso, esta composição foi a única que apresentou Fe^{2+} , sendo este um importante fator para a inicialização do Processo Fenton.

Conclusões

Nanopartículas de ferrites obtidas pelo Método dos Precursores Poliméricos podem ser usadas como reagentes Fenton. Fatores morfológicos como estrutura cristalina e área superficial são importantes fatores que influenciam nas propriedades fotocatalíticas destas nanopartículas. A presença de Fe^{2+} apresenta melhora na eficiência da degradação. Desta forma, novas estratégias serão utilizadas serão estudadas como trabalhos futuros, para estabilizar Fe^{2+} mas ferritas obtidas.

Agradecimentos

CNPq, FINEP/MCT, EMBRAPA.

Referências

- COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. *J Hazard Mater.*, Amsterdam, v. 129, n. 1-3, p. 171, 2006.
- GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, p. 264, 2007.
- KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. *Bull Chem Soc Jpn*, Tokyo, v. 72, p. 1427, 1999.
- SENNA, M. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. [S. l.]: Marcel Dekker, 2004. cap. Iron Oxide Nanoparticles.