



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
Centro de Ciências da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Química

**Tayna Paula Brito de Aquino**

**NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  REVESTIDAS COM  
 $\text{SnO}_2$  APLICADAS À FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE  
AZUL DE REMAZOL**

Teresina – PI

2016

TAYNA PAULA BRITO DE AQUINO

**NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  REVESTIDAS COM  
 $\text{SnO}_2$  APLICADAS À FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE  
AZUL DE REMAZOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Química (Área Inorgânica).

Tayna Paula Brito de Aquino

Mestranda

Dr. Janildo Lopes Magalhães

Orientador

Teresina – PI

2016

TAYNA PAULA BRITO DE AQUINO

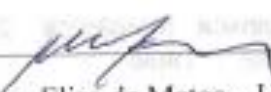
**NANOPARTÍCULAS DE  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  REVESTIDAS COM  $\text{SnO}_2$  APLICADAS À  
FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE REMAZOL**

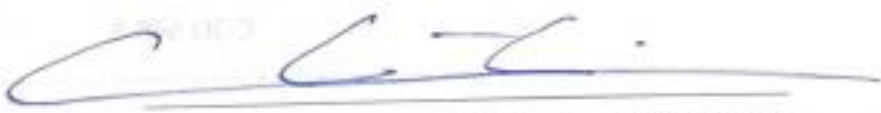
Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Federal do Piauí como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química (Área Inorgânica),

Aprovada em Teresina, 26 de Julho de 2016.

**BANCA EXAMINADORA**

  
Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães – UFPI (Presidente)

  
Prof. Dr. José Milton Elias de Matos – UFPI (Titular)

  
Prof. Dr. Eduardo Rezende Triboni – USP (Titular)

FICHA CATALOGRÁFICA  
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial do CCN

A687n Aquino, Tayna Paula Brito de.  
Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  revestidas com  $\text{SnO}_2$   
aplicadas à fotodegradação do corante azul de remazol /  
Tayna Paula Brito de Aquino. – Teresina, 2016.  
98f.: il. color.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,  
Centro de Ciências da Natureza, Pós-Graduação em  
Química, 2016.

Orientador: Prof. Dr. Janildo Lopes Magalhães.

1. Química Inorgânica. 2. Compostos Metálicos. 3.  
Fotocatálise. I. Título

CDD 546.3

*Aos meus pais, Paulo e Nazaré, pelo amor incondicional e incansável dedicação.*

## AGRADECIMENTOS

- ✓ Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, pela saúde, pela força e por todas as bênçãos que me fizeram chegar até aqui;
- ✓ Ao meu Pai Paulo Aquino e à minha Mãe Maria de Nazaré pelo amor incondicional e por todo esforço e apoio que sempre foram o alicerce para minhas conquistas;
- ✓ Ao meu esposo amado Domingos Neto por pelo companheirismo em todos os momentos, pelo amor, dedicação e paciência;
- ✓ À minha irmã Maria de Lourdes pela motivação, carinho e apoio;
- ✓ Ao Professor Janildo Lopes Magalhães pela confiança que sempre depositou em mim, pela motivação, amizade e por todas as discussões que promoveram o meu amadurecimento científico, acadêmico e pessoal; Professor Janildo, muito obrigada!
- ✓ Aos Professores Davi da Silva, Rosa Lina Gomes e Welter Cantanhêde por acreditarem em mim e me incentivarem a cursar o mestrado. Sem as palavras e o apoio de vocês eu provavelmente não teria nem tentado chegar até aqui, o meu muito obrigada!
- ✓ À minha avó Altina, aos meus tios e primos e toda minha família de Piracuruca-PI por todo carinho e apoio;
- ✓ À minha sogra Anna e meu sogro Mário e sua esposa Lúcia, aos meus cunhados Maianna, Victor e Daniel pelo carinho, apoio e por serem minha segunda família;
- ✓ Aos meus amigos do Ensino Médio para a vida: Lynik de Pádua, Sara Thuany e Duda Marques pela amizade, carinho, motivação e brincadeiras que tornam minha vida mais feliz;
- ✓ À minha prima Thamires Brito por todo carinho, amizade, pelas nossas conversas e trocas sobre todos os assuntos que me fazem tão bem;
- ✓ À minha prima Karla Magalhães e toda sua família por abrirem as portas da sua casa e me receberem para que eu pudesse iniciar a busca do tão sonhado mestrado; Muito obrigada, vocês foram essenciais para esta conquista;
- ✓ Aos meus queridos amigos que fizeram e que ainda fazem parte do Laboratório de Automontagem Supramolecular (LAS) pelo carinho, por todas as conversas e pela boa convivência que fizeram de nós uma família. São eles: Lia, Thayllan, Katharinne,

Elizio, Samuel, Nielson, Wallonilson, Lizia, Aurileide, Caio, Angélica, Stéffane, Anna Thaise, Lourdes Cristina, Pablo, Diêgo, Roberto Luz, Luciano;

- ✓ Aos alunos de iniciação científica Elízio e Samuel que participaram comigo dos trabalhos experimentais. Em especial ao Samuel, por ser mais que um aluno, um amigo querido e por sua simplicidade e generosidade que me causam admiração;
- ✓ Aos Professores Edmílson Moura, Carla Verônica Rodarte e todos os que compõem o Laboratório de Biodiesel e Materiais (LBM), pelo simpatia e disponibilidade com que sempre me receberam no laboratório para testes experimentais;
- ✓ Aos Professores José Milton Elias de Matos, Cleânio da Luz Lima, Bartolomeu Cruz Viana Neto e todos os que compõem o FISMAT – UFPI pela disponibilidade e pela simpatia com que me receberam em seu laboratório para testes experimentais;
- ✓ A todos os amigos que fiz durante o mestrado e que foram muito importantes, tornando as muitas horas de estudo e trabalho experimental mais agradáveis, são eles: Joyce, Ludyane, Ericsson, Germana, Maraylla, Dannusa, Jadiel, Maicon, Alan, Wiury, Mariane, Armênio, Ivan, Marluce, Cleane Paz, Lucas Abreu, Maciel Menezes, Francisco Marques, Bruna Nery, Milton Falcão, Patrícia, Douglas, Haroldo, Emanuel, Laíres, Emamuelly, Jéssica, Diego Botelho, Laíse, Filho, Thábata, Carla Fontenele;
- ✓ Ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados (LIMAV) e ao Laboratório de Biodiesel e Materiais (LBM) pelas análises de FTIR;
- ✓ Ao Laboratório de Engenharia dos Materiais do IFPI pelas análises de DRX e FRX;
- ✓ À Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP pelas análises de MEV e EDX;
- ✓ Ao Laboratório de Magnetismo (LAM) da UFRGS pelas medidas de magnetização;
- ✓ À UFPI pela infraestrutura fornecida e à CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa;
- ✓ À todas as pessoas que de maneira direta ou indireta contribuíram para realização e conclusão desse estudo.

*“Eu quero ser tudo que sou capaz de me tornar”*  
**Katherine Mansfield**



AQUINO, Tayna Paula Brito de. **Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> revestidas com SnO<sub>2</sub> aplicadas à fotodegradação do corante Azul de Remazol**. 2016. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Piauí, Teresina. 2016.

## RESUMO

A fotocatalise heterogênea é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e descontaminação ambiental. A dificuldade de recuperação de fotocatalisadores é um dos empecilhos pelos quais essa tecnologia não é aplicada em escala industrial. Diante disso, alguns sistemas utilizando nanopartículas magnéticas e semicondutores têm sido desenvolvidos e aplicados à fotocatalise. No presente trabalho foi feita a síntese de nanopartículas (NPs) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelo método da co-precipitação e a modificação destas com SiOH e SnO<sub>2</sub> pelo método sol-gel. Variou-se a concentração do fotocatalisador (SnO<sub>2</sub>) até recobrimento superficial total. Os materiais foram calcinados em duas temperaturas (300 e 700 °C) e caracterizados por espectroscopia UV-Vis, FTIR, DRX, FRX, MEV, EDX e VSM. O espectro UV-Vis da dispersão coloidal de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> apresentou uma banda alargada em 351 nm, enquanto os espectros dos materiais modificados apresentaram um deslocamento batocromico para 400 nm, sugerindo o revestimento das NPs com SiOH e SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Os espectros de FTIR do sistema Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> e dos materiais calcinados a 300 e 700 °C evidenciaram os estiramentos e deformações característicos da presença de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiOH e SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Os difratogramas dos materiais Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> e calcinados a 300 °C apresentaram planos de difração característicos da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e aumento da fase amorfa nos materiais modificados com SiOH e SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Os difratogramas dos materiais calcinados à 700 °C mostraram a presença de hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e SnO<sub>2</sub>. As análises de FRX e EDX evidenciaram a saturação da superfície de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH com SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> na concentração de 0,05 mol L<sup>-1</sup> do precursor de estanho. As imagens de MEV mostraram materiais em escala nanométrica formando aglomerados e a formação de partículas maiores de SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> a partir da concentração 0,10 mol L<sup>-1</sup>. As medidas de magnetização mostraram comportamento superparamagnético para todos os materiais sintetizados. Dentre os materiais analisados, o  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 0,40 apresentou-se como o mais promissor para aplicação em fotocatalise, promovendo a degradação de 87,3 % do corante azul de remazol após 120 min de irradiação com luz UV.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH. Superparamagnetismo. SnO<sub>2</sub>. Fotocatalise. Azul de remazol R.

AQUINO, Tayna Paula Brito de. **Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with SnO<sub>2</sub> applied to photodegradation of the Remazol Blue Dye**. 2016. 98 p. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – Federal University of Piauí, Teresina. 2016.

## ABSTRACT

Heterogeneous catalysis is a promising technology to treat industrial effluents and environmental decontamination. The difficult on photocatalysts recovery is one of the main issues that foreclose the industrial application of this technology. Systems applying magnetic nanoparticles and semiconductors have been developed and applied on photocatalysis. In this work, we synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles by co-precipitation method and modified them with SiOH and SnO<sub>2</sub> by sol-gel method. Photocatalyst (SnO<sub>2</sub>) concentration was alternated until total surface coating. Materials were calcinated at two temperatures (300 °C and 700 °C) and characterized by XRD, XRF, SEM, EDX, VSM, UV-Vis and FTIR spectroscopies. UV-Vis presented a large band at 351 nm for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> colloidal suspension while modified materials exhibited a bathochromic shift to 400 nm suggesting the coating of NPs with SiO<sub>2</sub> and SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. FTIR spectra for the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> system and materials calcined at 300 and 700 °C evidence characteristic stretches of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiOH and SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. XRD for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> and material calcined at 300 °C exhibited Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> diffraction peaks and an increase on the amorphous phase for materials modified with SiOH and SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and SnO<sub>2</sub> were confirmed on XRD of materials calcinated at 700 °C. FRX and EDX analysis evidenced Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH surface saturation with 0.05 mol L<sup>-1</sup> SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. SEM images point out to agglomerates on nanometric scale and formation of bigger SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> particles from 0.10 mol L<sup>-1</sup>. Magnetic analysis showed superparamagnetic behavior for all synthesized materials. Among all analysed materials, the  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 0.40 is the most promising material for photocatalysis application, promoting degradation of 87.3% of remazol blue dye after 120 min of UV light irradiation.

**Keywords:** Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH Nanoparticles. Superparamagnetism. SnO<sub>2</sub>. Photocatalysis. Remazol blue R.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da célula unitária da $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	24
Figura 2 - Esquema da orientação de dipolos magnéticos em materiais ferromagnéticos ..	28
Figura 3 - Esquema ilustrativo dos comportamentos ferromagnético e superparamagnético .....	29
Figura 4 - Representação da estrutura cristalina da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....	30
Figura 5 - Representação da célula unitária do $\text{SnO}_2$ .....	32
Figura 6 - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor .....	33
Figura 7 - Representação esquemática para a síntese de MNPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	40
Figura 8 - Representação esquemática para a síntese de MNPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ .....	41
Figura 9 - Representação esquemática para a modificação de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ com $\text{SnO}_2$ ...	43
Figura 10 - Esquema do sistema fotocatalítico utilizado na fotodegradação do corante azul de remazol .....	47
Figura 11 – Estrutura química do corante têxtil Azul de Remazol .....	48
Figura 12 - Espectro de UV - Vis do corante têxtil Azul de Remazol .....	48
Figura 13 – Reação de modificação das nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ por meio da hidrólise do TEOS.....	51
Figura 14 - Esquema ilustrativo da interação do $\text{Sn}^{2+}$ com os grupos silanóis de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ .....	53
Figura 15 - Materiais obtidos pelos processos de síntese: (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$ .....	53
Figura 16 - Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para dispersões coloidais de (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 0,097 g L <sup>-1</sup> ; (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ 0,112 g L <sup>-1</sup> .....	55
Figura 17 - Espectro de UV-Vis da dispersão coloidal de $\text{SnO}_2$ (0,20 g L <sup>-1</sup> ) calcinado à 700 °C.....	56
Figura 18 - Espectro de UV-Vs da dispersão coloidal de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,4 (0,20 g L <sup>-1</sup> ) calcinado à 300 °C.....	57
Figura 19 - Espectro de UV-Vis da dispersão coloidal de $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 0,4 (0,20 g L <sup>-1</sup> ) calcinado à 700 °C .....	58
Figura 20 - Espectros eletrônicos na região do UV-Vis das dispersões coloidais de (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,05 (0,38 g L <sup>-1</sup> ); (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,1 (0,24 g L <sup>-1</sup> );(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,2 (0,26 g L <sup>-1</sup> ) e (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,4 (0,40 g L <sup>-1</sup> ).....	59

Figura 21 - Espectros de FTIR (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ , (c) $\text{SnO}_x\text{H}_y$ .....	60
Figura 22 - Espectros de FTIR (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,05 e (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,1 (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,2 (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,4.....	62
Figura 23 - Espectros de FTIR dos materiais calcinados a 300 °C (a) A 0,05 e (b) A 0,1 (c) A 0,2 (d) A 0,4 .....	63
Figura 24 - Espectros de FTIR dos materiais calcinados à 700 °C (a) B 0,05 e (b) B 0,1 (c) B 0,2 (d) B 0,4.....	64
Figura 25 - Difractogramas (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$ (c) 0,05 (d) 0,1 (e) 0,2 (f) 0,4 (g) $\text{SnO}_x\text{H}_y$ e (h) Ficha JCPDS 01-088-0315 referente à $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .....	65
Figura 26 - Difractogramas dos materiais calcinados à 300 °C (a) A 0,05 (b) A 0,1 (c) A 0,2 (d) A 0,4 .....	66
Figura 27 - Difractogramas dos materiais calcinados à 700 °C (a) B 0,05 (b) B 0,1 (c) B 0,2 (d) B 0,4.....	67
Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ nas escalas de (a) 20 $\mu\text{m}$ ; (b) 30 $\mu\text{m}$ ; (c) 100 $\mu\text{m}$ .....	69
Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,05 nas escalas de (a) 20 $\mu\text{m}$ ; (b) e (c) 30 $\mu\text{m}$ ; (d) 100 $\mu\text{m}$ .....	71
Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,1 nas escalas de (a) 20 $\mu\text{m}$ ; (b) 30 $\mu\text{m}$ ; (c) e (d) 100 $\mu\text{m}$ .....	72
Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,2 nas escalas de (a) 20 $\mu\text{m}$ ; (b) 30 $\mu\text{m}$ ; (c) e (d) 100 $\mu\text{m}$ .....	73
Figura 32 - Mapas composicionais de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ (a) Imagem de MEV; (b) Representação do Fe; (c) Representação do Si .....	74
Figura 33 - Espectro de EDX de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ ; Inserido o resultado da análise quantitativa dos elementos .....	75
Figura 34 - Mapas composicionais de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,05 (a) Imagem de MEV; (b) Representação do Fe; (c) Representação do Si; (d) Representação do Sn.....	77
Figura 35 - Espectro de EDX de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,05; Inserido o resultado da análise quantitativa dos elementos .....	77
Figura 36 - Mapas composicionais de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,1 (a) Imagem de MEV; (b) Representação do Fe; (c) Representação do Si; (d) Representação do Sn.....	78
Figura 37 - Espectro de EDX de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,1; Inserido o resultado da análise quantitativa dos elementos .....	78
Figura 38 - Mapas composicionais de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,2 (a) Imagem de MEV; (b) Representação do Fe; (c) Representação do Si; (d) Representação do Sn.....	79

Figura 39 - Espectro de EDX de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,2; Inserido o resultado das análise quantitativa dos elementos .....	79
Figura 40 - Medidas de magnetização de (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4$ e (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ .....	80
Figura 41 - Medidas de magnetização de (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,05 (A 0,05); (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,1 (A 0,1); (c) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$ 0,5 (B 0,05); (d) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$ 0,1 (B 0,1).....	82
Figura 42 - Degradação do corante azul de remazol sob luz UV na ausência de catalisador durante 120 min.....	83
Figura 43 - Fotodegradação do corante azul de remazol com o $\text{SnO}_2$ puro como catalisador durante 120 min.....	84
Figura 44 - Fotodegradação do corante azul de remazol com o $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ (A 0,4) como catalisador durante 120 min .....	84
Figura 45 - Fotodegradação do corante azul de remazol com o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ (B 0,4) como catalisador durante 120 min .....	85
Figura 46 - Taxa de degradação do corante azul de remazol na fotólise e na fotodegradação com os materiais: $\text{SnO}_2$ puro, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$ 300 (A 0,4) e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$ 700 (B 0,4).....	86
Figura 47 - Correlação linear do $\ln(A_t/A_0)$ versus tempo de (a) Fotólise do corante azul de remazol; (b) Fotodegradação com $\text{SnO}_2$ ; (c) Fotodegradação com $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$ 0,4 (A 0,4); (d) Fotodegradação com $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 0,4 (B 0,4).....	88

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Principais métodos para síntese de NPs de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (continua) .....	25
Tabela 2 - Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais .....	39
Tabela 3 - Composição química dos materiais Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>x</sub> H <sub>y</sub> nas concentrações de 0,05 a 0,4 mol L <sup>-1</sup> . .....	68
Tabela 4 – Taxas de degradação e constantes k de velocidade para reação de pseudo-primeira ordem.....	87

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NP	Nanopartículas
MNP	Nanopartículas magnéticas
UV-Vís	Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta e Visível
FT-IR	Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho
DRX	Difração de raios-X
ICDD	Do inglês <i>International Centre For Diffraction Data</i>
FRX	Fluorescência de Raio-X
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
EDX	Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raio-X
VSM	do inglês <i>Vibrating Sample Magnetometer</i>
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Maghemita
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
SnO <sub>2</sub>	Dióxido de estanho
SnO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	Óxido de estanho hidratado
Fe <sup>2+</sup>	Íon ferro (II) ou ferroso
Fe <sup>3+</sup>	Íon ferro (III) ou férrico
O <sup>2-</sup>	Íon óxido
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônio
NaOH	Hidróxido de sódio
kPa	Quilopascal
SCF	Fluido supercrítico
β-FeOOH	Óxido-Hidróxido de ferro (III)
pH	Potencial hidrogeniônico
m	Metro
μm	Micrômetro
nm	Nanômetro
eV	Elétron-volts
POAs	Processos de Oxidação Avançada
FeCl <sub>3</sub>	Cloreto de ferro (III)
TEOS	tetraetilortosilicato
PB	<i>Prussian Blue</i>
Ag	Prata metálica
MΩ/cm	Megaohms por centímetro
FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Cloreto de ferro (II) tetrahidratado
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Cloreto de ferro (III) hexahidratado
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etanol
SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	Cloreto de estanho (IV) pentahidratado
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	Acetato de amônio
h	Hora

min	Minuto
s	Segundo
Å	Angstroms
Rh	Ródio
kV	Quilovolts
kOe	Quilo-oersted
W	Watts
rpm	Rotação por minuto
A	Absorbância
A <sub>0</sub>	Absorbância inicial
k	Constante de velocidade de reação
t	Tempo
Sn <sup>4+</sup>	Íon estanho (IV) ou estânico
Sn <sup>2+</sup>	Íon estanho (II) ou estanhoso
Au	Ouro metálico
Pt	Platina metálica
SnI <sub>4</sub>	Iodeto de estanho (IV)
σ <sub>ext</sub>	Coefficiente de extinção
σ <sub>abs</sub>	Radiação absorvida
σ <sub>esp</sub>	Radiação espalhada
α	Coefficiente de absorção
h	Constante de Planck ( $6,62606957 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-1}$ )
ν	Frequência da luz
E <sub>g</sub>	Energia do <i>band gap</i>
emu/g	Magnetização por grama
e <sup>-</sup>	Elétron
h <sup>+</sup>	Lacuna
•O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Radical superóxido
•OH	Radical hidroxila
OH <sup>-</sup>	Grupo hidroxila
hν	Energia do fóton
bc	Banda de condução
bv	Banda de valência
R	Coefficiente de ajuste linear



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b><u>INTRODUÇÃO</u></b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b><u>REVISÃO DE LITERATURA</u></b>	<b>23</b>
2.1	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	23
2.1.1	Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )	23
2.1.2	Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )	29
2.2	REVESTIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	31
2.3	$\text{SnO}_2$	32
2.4	NPS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$ E $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MODIFICADAS COM $\text{SnO}_2$ APLICADAS À FOTOCATÁLISE	34
<b>3</b>	<b><u>OBJETIVOS</u></b>	<b>37</b>
3.1	GERAL	37
3.2	ESPECÍFICOS	37
<b>4</b>	<b><u>PARTE EXPERIMENTAL</u></b>	<b>39</b>
4.1	MATERIAIS E REAGENTES	39
4.2	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.2.1	Síntese das MNPs de $\text{Fe}_3\text{O}_4$	39
4.2.2	Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$	40
4.2.3	Modificação de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ com $\text{SnO}_2$	41
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	44
4.3.1	Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	44
4.3.2	Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)	44
4.3.3	Difração de Raios-X (DRX)	44
4.3.4	Fluorescência de Raios-X (FRX)	45
4.3.5	Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	46
4.3.6	Medidas de Magnetização (VSM)	46
4.4	AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS NA REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE REMAZOL	46
<b>5</b>	<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b>	<b>51</b>
5.1	ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS)	54

5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FT-IR)	59
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	64
5.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	68
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)	69
5.6 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)	73
5.7 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	80
5.8 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS NANOMATERIAIS FRENTE À FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE REMAZOL	82
<b><u>6 CONCLUSÃO</u></b>	<b><u>90</u></b>
<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>	<b><u>92</u></b>

# *Introdução*

## 1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias é objetivo constante de inúmeras empresas e países, visto que produtos tecnológicos agregam grande valor de mercado e tornam-se fatores determinantes nas concorrências comerciais. Neste sentido, a nanotecnologia é uma área promissora que vem mostrando resultados notáveis. As primeiras ideias sobre nanotecnologia surgiram no Japão em meados de 1959 com Richard P. Feynman e somente 45 anos depois, em 2004, os primeiros produtos nanotecnológicos já começavam a ser comercializados (CASTAGNINO, 2005; HERMES; BASTO, 2014; VÉLEZ; SALAS, 2014)

A nanotecnologia é o estudo da matéria em nível atômico e molecular, onde 1 nm é a bilionésima parte de 1 m. Comumente, trabalha-se na faixa de 1 – 100 nm. Nesta escala diminuta a matéria apresenta propriedades diferentes daquelas encontradas em tamanho macroscópico, como por exemplo aumento da área superficial em relação ao volume, o que é extremamente interessante para o desenvolvimento de materiais inovadores (GHOSH CHAUDHURI; PARIÁ, 2012).

Atualmente, o impacto das nanotecnologias já pode ser observado em diversas áreas, tais como medicina, eletrônica, ciência da computação, física, química, biologia, engenharia de materiais, entre outras. E gera no mercado mundial um montante de US\$ 300 bilhões anuais segundo a *National Science Foundation (NSF)*, agência do governo dos Estados Unidos, com expectativa de US\$ 3 trilhões até 2020 (HERMES; BASTO, 2014).

Diante disso, nos últimos anos, inúmeras pesquisas envolveram o desenvolvimento de nanopartículas a fim de compreender o seu comportamento e assim poder manipulá-las para diversas aplicabilidades (GAWANDE et al., 2015; GHOSH CHAUDHURI; PARIÁ, 2012; LAURENT et al., 2008; LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; REDDY et al., 2012).

Dentre a classe das nanopartículas, destacam-se as nanopartículas magnéticas (MNPs), às quais apresentam um comportamento magnético intrínseco na presença de um campo magnético externo, facilitando a sua manipulação em diversos sistemas (BARICK et al., 2014; CHE et al., 2014; DING et al., 2014; ZHANG et al., 2013). Devido à essa propriedade magnética as MNPs encontram diversas aplicações como, em biomedicina (entrega controlada de fármacos, agente de contraste para ressonância magnética, hipertermia),

flúidos magnéticos, catálise, separação e purificação de processos, biossensores, entre outros (DODI et al., 2015; GAWANDE et al., 2015; LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; REDDY et al., 2012).

No presente trabalho realizou-se a síntese de nanopartículas magnéticas de óxido de ferro modificadas com grupos silanóis e dióxido de estanho, onde a concentração do precursor de estanho foi variada a fim de garantir o recobrimento superficial total das NPs com SnO<sub>2</sub>. A formação, composição, estrutura cristalina, morfologia e comportamento magnético dos materiais sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR, do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*), Difração de Raios- X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) e medida de magnetização ( do inglês *Vibrating Sample Magnetometer* - VSM). O material foi aplicado em fotocatalise, onde foi avaliada a atividade catalítica do mesmo frente a reação de fotodegradação do corante azul de remazol sob irradiação de luz UV.

# *Revisão de Literatura*

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

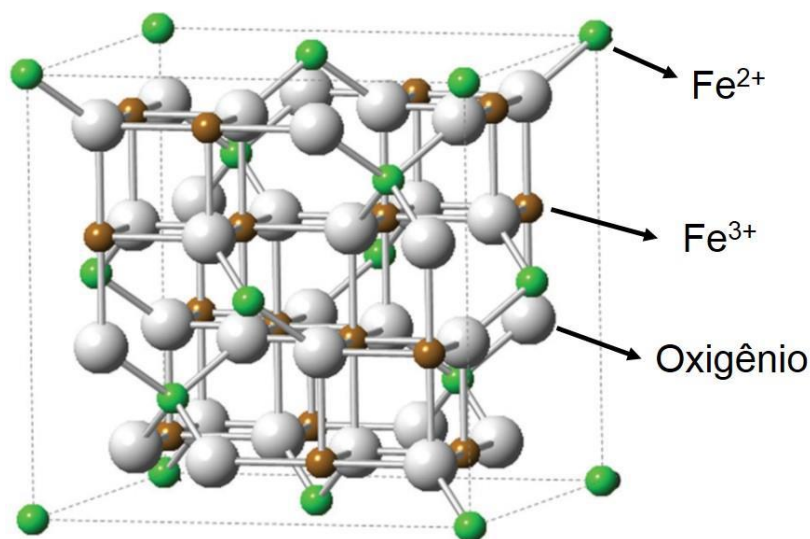
### 2.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Os coloides de óxido de ferro são os principais representantes das nanopartículas magnéticas e tem recebido considerável atenção devido à sua boa biocompatibilidade e biodegradabilidade. São eles, a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Este texto destaca as características das nanopartículas magnéticas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (MAHMOUDI et al., 2011; PETERNELE et al., 2014; REDDY et al., 2012).

#### 2.1.1 Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

A magnetita é um óxido de ferro que apresenta estrutura cristalina do tipo cúbica de espinélio invertido (Figura 1), onde os íons  $\text{O}^{2-}$  apresentam empacotamento cúbico, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam sítios octaédricos e os íons  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam sítios octaédricos e tetraédricos, sendo representados da seguinte forma  $[\text{Fe}^{3+}_8]_t [\text{Fe}^{2+}_8\text{Fe}^{3+}_8]_o \text{O}_{32}$  (BEDÊ, 2010; MAHMOUDI et al., 2011).

Figura 1 - Representação da célula unitária da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



Fonte Adaptada: YANG; WU; HOU (2011)

As nanopartículas de magnetita combinam propriedades como, estabilidade química, biocompatibilidade, atração por campo magnético externo, capacidade de gerar calor quando na presença de um campo magnético alternado, métodos de síntese com baixo custo e superfície diversificadamente funcionalizável (DODI et al., 2015; MAHMOUDI et al., 2011; YANG et al., 2012).

Devido às suas propriedades químicas e físicas, as NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  têm sido utilizadas para as mais diversas aplicações, como: biosensores, fluidos magnéticos, agentes de contraste para ressonância magnética nuclear, entrega controlada de fármacos, hipertermia, remediação ambiental, catálise, entre outros. (BUCAK; YAVUZTURK; DEMIR, 2012; CHENG et al., 2015; SHAH et al., 2015; WAN et al., 2015; ZHANG et al., 2014; ZHAO et al., 2015)

As NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  podem ser obtidas por métodos físicos, químicos e microbianos. Dentre estes, há maior interesse pelos métodos químicos, que garantem maior controle de tamanho das partículas. A Tabela 1 destaca os principais métodos de síntese para NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



Tabela 1 – Principais métodos para síntese de NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (continua)

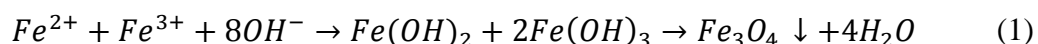
<b>Métodos Físicos</b>	Litografia por feixe de elétrons	Envolve a conversão de partículas de ferro em óxidos de ferro sob a exposição de feixe de elétrons.
	Deposição em fase gasosa	Consiste na deposição de vapor químico de precursores moleculares, [Fe(OBut) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> ou Sn(OBut) <sub>4</sub> em substrato de alumina decorada com ouro.
<b>Métodos químicos</b>	Sol-gel	Baseia-se na hidroxilação e condensação de precursores em solução para se obter um sol de partículas nanométricas.
	Oxidação	Síntese de coloides por cristalização de géis de hidróxido ferroso através da oxidação parcial de Fe(II) com diferentes agentes (por exemplo, íons nitrato)
	Co-precipitação	Consiste na precipitação de hidróxidos férricos e ferrosos, por adição de um base (por exemplo, NH <sub>4</sub> OH ou NaOH) a uma solução de sais de Fe (III) e Fe (II).
	Síntese hidrotérmica	Método utilizado para sintetizar MNPs em meios aquosos em autoclaves ou reatores à temperatura elevada (> 200 °C) e alta pressão (> 13.790 kPa)
	Fluxo de injeção	Consiste na mistura contínua ou segmentada de reagentes sob regime de fluxo laminar, num reator capilar.
	Eletroquímico	Nanopartículas de óxido de ferro podem ser preparadas a partir de um ânodo de ferro e uma folha de platina como cátodo, por meio de uma solução de brometo de tetraoctilamônio em N, N-dimetilformamida como eletrólito de suporte.

Tabela 1– Principais métodos para síntese de NPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

<b>Métodos químicos</b>	Aerosol	Envolve a vaporização sobre um substrato de uma solução orgânica contendo sais férricos e um agente de redução (também conhecida como pirólise de pulverização).
	Sonoquímica	Síntese a partir de acetato de ferro (II) em água desoxigenada bidestilada sob irradiação da solução com uma alta intensidade de ultrassom no ponto e atmosfera inerte.
	Fluido supercrítico	A SCF é uma substância que existe como uma fase única acima da sua pressão e temperatura crítica. Alguns exemplos de SCFs sendo usado na produção de nanomateriais são trifluorometano, clorodifluorometano, acetona, dióxido de carbono, éter dietílico, propano, óxido nitroso, e água.
	Síntese em nanoreatores	Nanoreatores têm sido usados para sintetizar MNPs de dimensões bem definidas. Nessas condições em espaços confinados, o crescimento da partícula pode ser perfeitamente controlado.
<b>Método Microbiano</b>	Síntese utilizando bactérias	Bactérias dos gêneros <i>Thermoanaerobacter</i> e <i>Shewanella</i> são capazes de reduzir o Fe (III) e sintetizar Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . A fermentação é realizada por incubação do precursor β-FeOOH com as bactérias à temperatura de 65 °C e com a adição de um doador de elétrons como a glicose.

Fonte: REDDY et al. (2012)

Dentre os métodos de síntese citados destaca-se o método de co-precipitação, um dos métodos mais utilizados por apresentar vantagens de ser um método simples, de baixo custo e de promover tamanhos pequenos. O método baseia-se em reações químicas realizadas em um meio líquido aquoso monofásico (Equação 1), permitindo o controle da nucleação e do crescimento dos núcleos (INDIRA; LAKSHIMI, 2010; LAURENT et al., 2008; LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; REDDY et al., 2012).



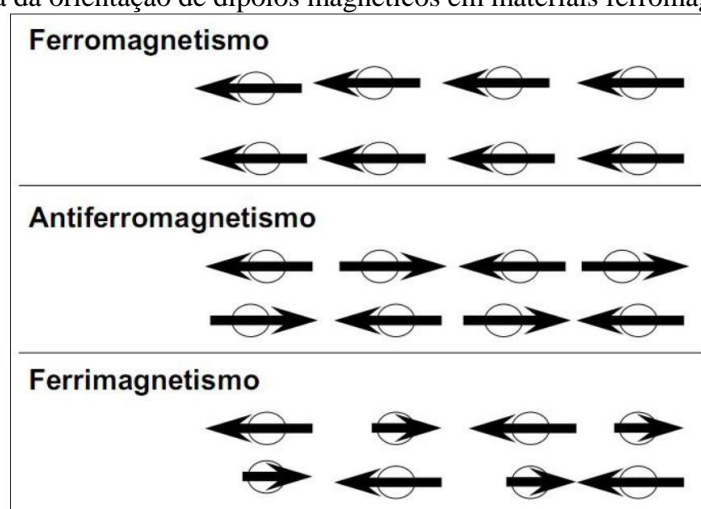
Parâmetros como a proporção de  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , o tipo de sais utilizados, a natureza da base, o pH do meio, a temperatura e a força iônica são determinantes para o tamanho e a forma das nanopartículas. Valores de pH entre 8 e 14 e a proporção molar de 1:2 ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ) promovem a precipitação completa de nanopartículas com tamanhos reduzidos. Valores altos de pH e força iônica do meio reacional promovem tamanhos menores, pois estes parâmetros determinam a composição química da superfície do cristal e conseqüentemente a carga de superfície das partículas. A literatura também reporta que fatores como agitação vigorosa, temperatura elevada (em torno de 90 °C) e atmosfera inerte promovem a obtenção de partículas menores, cristais bem formados e não oxidados. Quando todos os parâmetros são ajustados é possível obter nanopartículas com tamanhos entre 4,2 - 16,6 nm. A principal vantagem do método da co-precipitação é que este pode ser empregado para produção em larga escala, porém a desvantagem é a dificuldade no controle da distribuição de tamanho das nanopartículas (INDIRA; LAKSHIMI, 2010; LAURENT et al., 2008; LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; REDDY et al., 2012).

Nanopartículas de óxido de ferro não revestidas em dispersão apresentam grupos OH na superfície, pois os íons ferro da superfície atuam como ácidos de Lewis e coordenam com moléculas de água que se dissociam. Esses grupos hidroxila da superfície são anfóteros, e a carga da superfície vai depender do pH da solução. O ponto isoelétrico para a magnetita é próximo a pH 6,8 (LAURENT et al., 2008).

O comportamento magnético das NPs de  $Fe_3O_4$  é uma de suas propriedades mais atrativas, elas apresentam dipolos magnéticos mesmo na ausência do campo magnético com efeito de longo alcance, exibindo momento magnético permanente. A origem do momento magnético permanente distingue os materiais ferrimagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos (Figura 2). No material ferromagnético os dipolos magnéticos são

alinhados paralelamente. No material ferrimagnético existem sempre dipolos magnéticos mais fracos alinhados antiparalelamente com os dipolos magnéticos mais fortes adjacentes, na ausência de campo magnético externo. Exemplos de materiais ferrimagnéticos são a magnetita e maghemita. Para um material antiferromagnético, os dipolos adjacentes são antiparalelos, na ausência de um campo externo, cancelando-se mutuamente. Como exemplo de material antiferromagnético tem-se a hematita (LAURENT et al., 2008; LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; MARTINS; TRINDADE, 2012).

Figura 2 - Esquema da orientação de dipolos magnéticos em materiais ferromagnéticos

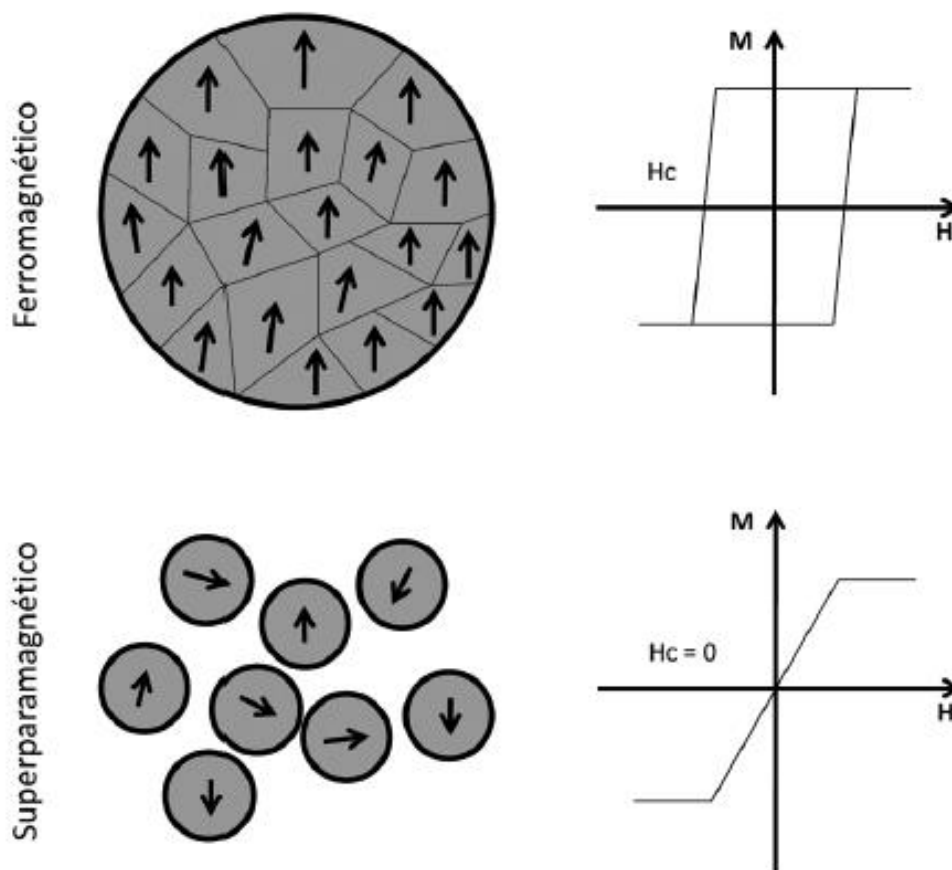


Fonte: VENDRAME (2011)

Com a diminuição do tamanho de partícula abaixo de um diâmetro crítico, a formação de multidomínios magnéticos na partícula torna-se energeticamente desfavorável e o domínio magnético pode coincidir com a própria NP magnética. Este diâmetro crítico é característico da composição do material, para a  $Fe_3O_4$  estima-se o diâmetro crítico de 128 nm (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007). Se o tamanho de partícula do material ferromagnético for reduzido abaixo do diâmetro crítico, a energia de agitação térmica é suficiente para desalinhar a orientação da componente da magnetização de tal forma que na ausência de um campo magnético externo a magnetização resultante é nula. Estes materiais não apresentam coercitividade, ou seja, seus ímãs elementares não oferecem resistência à mudança de posição e comportam-se paramagneticamente com um momento magnético elevado, desta forma são chamadas superparamagnéticas (Figura 3) (LAURENT et al., 2008; LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; MARTINS; TRINDADE, 2012). A Figura 3 mostra a

orientação dos domínios magnéticos na partícula de materiais ferromagnéticos e superparamagnéticos e o perfil destes materiais em gráficos obtidos por medidas de magnetização.

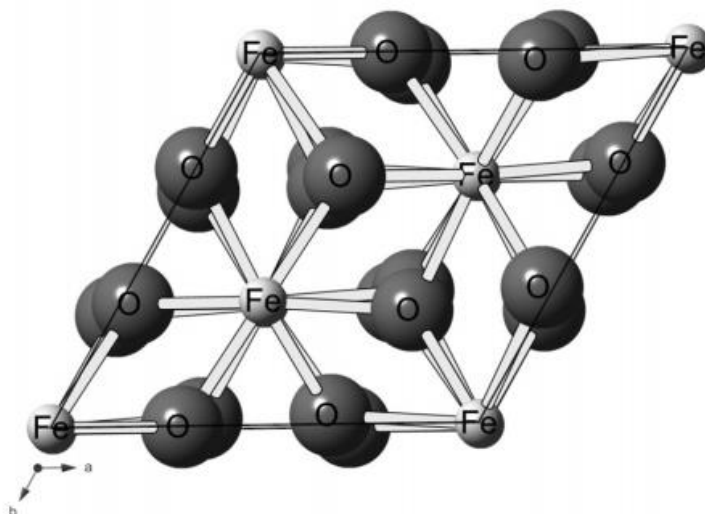
Figura 3 - Esquema ilustrativo dos comportamentos ferromagnético e superparamagnético



Fonte: MARTINS; TRINDADE (2012)

### 2.1.2 Hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

A hematita apresenta estrutura cristalina romboédrica constituída por hexágonos sobrepostos onde os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  situam-se nos vértices dos hexágonos (Figura 4). Ela é extremamente estável e muitas vezes é a última etapa na transformação de outros óxidos de ferro (PARIONA et al., 2016; SHRIMALI et al., 2016).

Figura 4 - Representação da estrutura cristalina da  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fonte: OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA (2013)

Devido às suas propriedades magnéticas, biocompatíveis e semicondutoras, a hematita encontra aplicações nas indústrias de pigmentos, como dispositivos magnéticos, sensores, como ânodo de baterias de íon lítio e fotocatalise (HAO et al., 2016; PARIONA et al., 2016; SHRIMALI et al., 2016).

Nanoestruturas de hematita podem ser sintetizadas pelos métodos sonoquímico, hidrotérmico, polimerização em emulsão, tratamento térmico, reação química com FeCl<sub>3</sub> e sol-gel (HAO et al., 2016; KOPANJA et al., 2016; PARIONA et al., 2016).

A hematita apresenta comportamento antiferromagnético, onde os momentos magnéticos estão alinhados em sentidos opostos e se anulam. Porém momentos magnéticos em planos vizinhos estão ligeiramente deslocados desse paralelismo, o que produz uma fraca magnetização espontânea. Esse fenômeno é chamado de ferromagnetismo parasítico (RAMASAMI et al., 2016).

## 2.2 REVESTIMENTO DAS NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Dispersões coloidais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  são instáveis, podendo oxidar facilmente ao ar, formando a maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e também tendem a formar aglomerados. A aglomeração resulta da ação de forças atrativas e repulsivas entre as NPs, as quais pode-se citar, as forças de Van der Waals e forças dipolo magnéticas que promovem atração entre as partículas, e forças eletrostáticas que promovem repulsão entre elas. Para evitar a aglomeração comumente utiliza-se agentes estabilizantes para revestir as MNPs e acrescentar o efeito do impedimento estérico à superfície. Dessa forma, o impedimento estérico e eletrostático mantém a estabilidade da dispersão e previne ainda a oxidação (GAWANDE et al., 2015; LAURENT et al., 2008; LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007; MARTINS; TRINDADE, 2012; REDDY et al., 2012).

Para evitar esses problemas, pode-se utilizar como agentes estabilizantes, moléculas orgânicas, como a quitosana (ZANG et al., 2014) e outros polímeros (MALLAKPOUR; DINARI; HATAMI, 2015), também metais preciosos (ZHAO et al., 2015) e ainda moléculas inorgânicas como a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) (AHANGARAN; HASSANZADEH; NOURI, 2013). Estes agentes, além de estabilizar as NPs, atuam como agentes de ligação preparando-as para funcionalização posterior (CHANG; TANG, 2014a, p. 2010; JANG; LIM, 2010).

Dentre as opções citadas para revestimento das MNPs, a sílica proporciona algumas vantagens, como: garantir a estabilidade entre as forças atrativas e repulsivas nas MNPs, superfície hidrofílica e quimicamente inerte, estabilidade térmica e facilitação da inserção de ligantes específicos através da presença dos grupos silanóis na superfície (CHANG; TANG, 2014a; GAWANDE et al., 2015; JANG; LIM, 2010; WANG; YAO, 2010).

O revestimento de NPs com sílica geralmente é feito pelo método sol-gel, que consiste em duas etapas, a primeira corresponde à hidrólise de um tetraalcóoxisilano, sendo o tetraetilortosilicato (TEOS) o mais utilizado, em um solvente orgânico, como um álcool, levando à formação de partículas com função silanol; na segunda etapa as partículas polimerizam via condensação formando um sol e posteriormente um gel. Após a secagem do gel obtém-se um xerogel (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

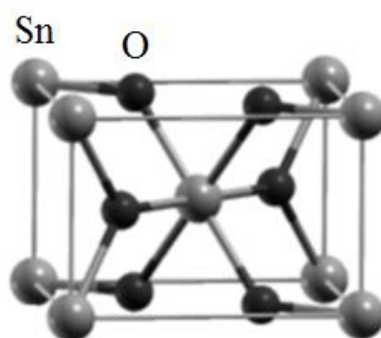
As reações de hidrólise e condensação ocorrem por substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício, porém os alcóoxidos de silício apresentam baixa

reatividade, dessa forma utiliza-se catalisadores básicos ou ácidos para acelerar as reações. Em meio ácido ocorre a protonação do grupo alcóxido, seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário pentacoordenado. A carga positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um caráter de um grupo de saída melhor. Em meio básico ocorre o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido, para formar um intermediário pentacoordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

### 2.3 SnO<sub>2</sub>

O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) tem estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (Figura 5), apresenta excelentes características ópticas e elétricas, além de uma elevada estabilidade térmica. É um semicondutor com *band gap* entre 3,6 e 4,0 eV (*bulk*), possui elevada área de superfície reativa e boa biocompatibilidade (KARUNAKARAN et al., 2013; LAVANYA et al., 2015; SAKTHIRAJ; BALACHANDRAKUMAR, 2015; SATHE et al., 2010).

Figura 5 - Representação da célula unitária do SnO<sub>2</sub>



Fonte Adaptada: FLORIANO et al. (2010)

Alguns métodos de síntese podem ser utilizados para a obtenção do SnO<sub>2</sub>, como o hidrotérmico (WANG; YAO, 2010), sonoquímico (KARUNAKARAN et al., 2013), decomposição química (SOLÍS-CASADOS et al., 2009) e sol-gel (FLORIANO et al., 2010; KÖSE et al., 2015). Dentre estes, o método sol-gel apresenta algumas vantagens como a

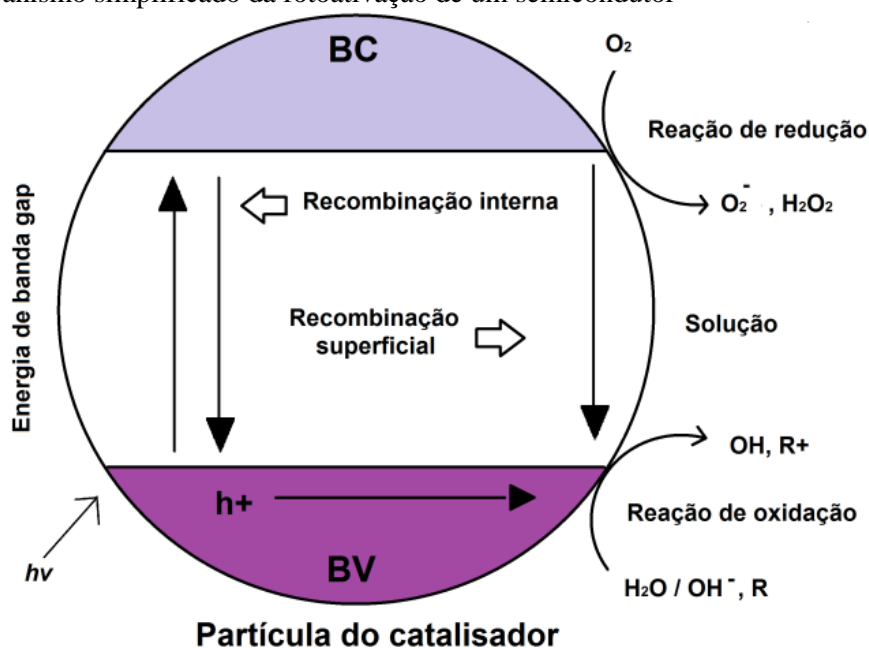


homogeneidade da composição a nível molecular, por conta da mistura de líquidos precursores, baixo custo e baixa temperatura de reação (KÖSE et al., 2015).

O  $\text{SnO}_2$  é aplicado em catálise e fotocatálise, sensores de gás, biossensores, ânodo de baterias de íon lítio e dispositivos óptico-eletrônicos (LAVANYA et al., 2015; LIANG; FANG, 2013; SAKTHIRAJ; BALACHANDRAKUMAR, 2015; TAN; WANG; WANG, 2011). Dentre as diversas aplicações do  $\text{SnO}_2$ , destaca-se a fotocatálise, que pertence à classe dos Processos de Oxidação Avançada (POAs), os quais baseiam-se na geração de radicais hidroxila como oxidante capazes de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos (MAIA et al., 2014; SOLÍS-CASADOS et al., 2009).

A fotocatálise pode ser homogênea, quando o catalisador está na mesma fase que o meio reacional e heterogênea quando o catalisador está em fase distinta do meio reacional. A fotocatálise heterogênea consiste na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico, cuja energia do fóton deve ser maior ou igual a energia do *band gap* do semicondutor para provocar uma transição eletrônica. O elétron é então promovido da banda de valência para a banda de condução formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando compostos orgânicos (Figura 6). (JANA; MONDAL, 2014; KANG et al., 2011; NIU et al., 2010; SUN et al., 2014).

Figura 6 - Mecanismo simplificado da fotoativação de um semicondutor



Fonte: COSTA (2014)

A dificuldade de recuperação de fotocatalisadores dificulta a aplicação dessa tecnologia em escala industrial. Diante disso, alguns sistemas utilizando nanopartículas magnéticas e semicondutores têm sido desenvolvidos e aplicados à fotocatalise (KARUNAKARAN et al., 2013; WANG; YAO, 2010).

#### 2.4 NPs DE $\text{Fe}_3\text{O}_4$ E $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ MODIFICADAS COM $\text{SnO}_2$ APLICADAS À FOTOCATÁLISE

Karunakaran e colaboradores preparam o nanocompósito formado por  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{SnO}_2$  pelos métodos hidrotérmico e sonoquímico. O material obtido por síntese hidrotérmica apresentou maior quantidade de  $\text{SnO}_2$  e devido a isto apresentou também melhores resultados como catalisadores para fotodegradação do fenol e a rodamina B sob luz visível (KARUNAKARAN et al., 2013).

Wang e Yao sintetizaram nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  através do método hidrotérmico e as revestiram com  $\text{SiO}_2$  por meio da hidrólise do tetraetilortosilicato (TEOS). Materiais com diferentes concentrações de TEOS foram preparados para testar a influência da camada de  $\text{SiO}_2$  na atividade fotocatalítica do material. Posteriormente modificaram as nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  com  $\text{SnO}_2$  pelo método hidrotérmico. Os testes fotocatalíticos foram feitos com o corante laranja de metila, sob luz UV e os materiais obtidos com camadas mais espessas de  $\text{SiO}_2$  apresentaram a maior taxa de degradação (77%), isto se deve ao fato de que a camada de sílica evita a interação eletrônica do núcleo magnético com o  $\text{SnO}_2$  evitando a recombinação dos pares elétrons/lacuna (WANG; YAO, 2010).

Jana e Mondal sintetizaram filmes finos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$  – *Prussian Blue* pelo método da deposição química. Os materiais foram testados como catalisadores na reação de fotodegradação dos corantes vermelho de Congo e Rodamina B, onde o material  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2\text{-PB}$  apresentou melhores taxas de degradação (80% e 82%, respectivamente). Nos materiais acoplados a separação dos elétrons fotogerados e as lacunas reduzem a probabilidade de recombinação e aumentam a mobilidade (JANA; MONDAL, 2014).

Kang e colaboradores prepararam o nanocompósito de  $\text{SnO}_2/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  por deposição química de vapor. O material foi testado na fotodegradação do corante azul de metileno, o qual foi degradado 100% após 2,5 h de exposição à luz visível (KANG et al., 2011)

Niu e colaboradores prepararam dois tipos de nano-heteroestruturas, nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  sobre nanobastões de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e nanobastões de  $\text{SnO}_2$  sobre nanocubos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , onde o crescimento do cristal de  $\text{SnO}_2$  foi controlado para planos (1 0 1) e (1 1 0) respectivamente. Os materiais foram sintetizados hidrotermicamente e testados como catalisadores para a reação de fotodegradação do corante azul de metileno sob a irradiação de luz visível e ultravioleta. A maior taxa de degradação foi alcançada com nanobastões de  $\text{SnO}_2$  de plano preferencial (1 1 0) sobre nanocubos de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com 84% de degradação após 40 min de irradiação de luz UV (NIU et al., 2010).

Sun e colaboradores sintetizaram um material híbrido ternário formado por  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  por deposição de camada por camada. A camada de  $\text{SiO}_2$  fica interposta entre NPs de Ag e o  $\text{SnO}_2$  e a influência da espessura dessa camada na atividade do material como catalisador frente à reação de fotodegradação do corante rodamina B foi testada. O material com a maior espessura da camada de sílica exibiu a maior taxa de degradação de 98,58% após 60 min de irradiação sob luz UV e visível e manteve essa taxa de degradação após 8 ciclos de reação (SUN et al., 2014).

# *Objetivos*

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 GERAL

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  pelo método da co-precipitação, estabilizar e funcionalizar as MNPs com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  pelo método sol-gel e aplicar os materiais sintetizados como fotocatalisadores na degradação do corante azul de remazol.

#### 3.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar as MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  modificadas com  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SnO}_2$  utilizando quatro concentrações da solução precursora de estanho e avaliar qual concentração promove o recobrimento total superficial de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ ;
- ✓ Determinar a temperatura de calcinação adequada para a obtenção de  $\text{SnO}_2$  cristalino na superfície do material;
- ✓ Caracterizar os materiais obtidos por espectroscopia UV-Vis, FT-IR, DRX, FRX, magnetometria, MEV e EDX;
- ✓ Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados frente à reação de fotodegradação do corante azul de remazol sob irradiação de luz UV.

# *Parte Experimental*

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados nos procedimentos experimentais estão descritos na Tabela 2 abaixo. Todos possuíam grau analítico e não receberam purificação adicional. Todas as soluções e lavagens foram feitas utilizando água ultrapura com resistividade 18 M $\Omega$ /cm.

Tabela 2 - Reagentes utilizados nos procedimentos experimentais

Reagentes	Procedência
FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O ( $\geq$ 99%)	Sigma Aldrich
FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O ( $\geq$ 99%)	Sigma Aldrich
NH <sub>4</sub> OH (30%)	Dinâmica Química®
TEOS (99%)	Sigma Aldrich
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH absoluto (99,5%)	Synth®
SnCl <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	ECIBRA Reagentes Analíticos
CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> (98%)	Impex Reagentes Analíticos

Fonte: Arquivo pessoal

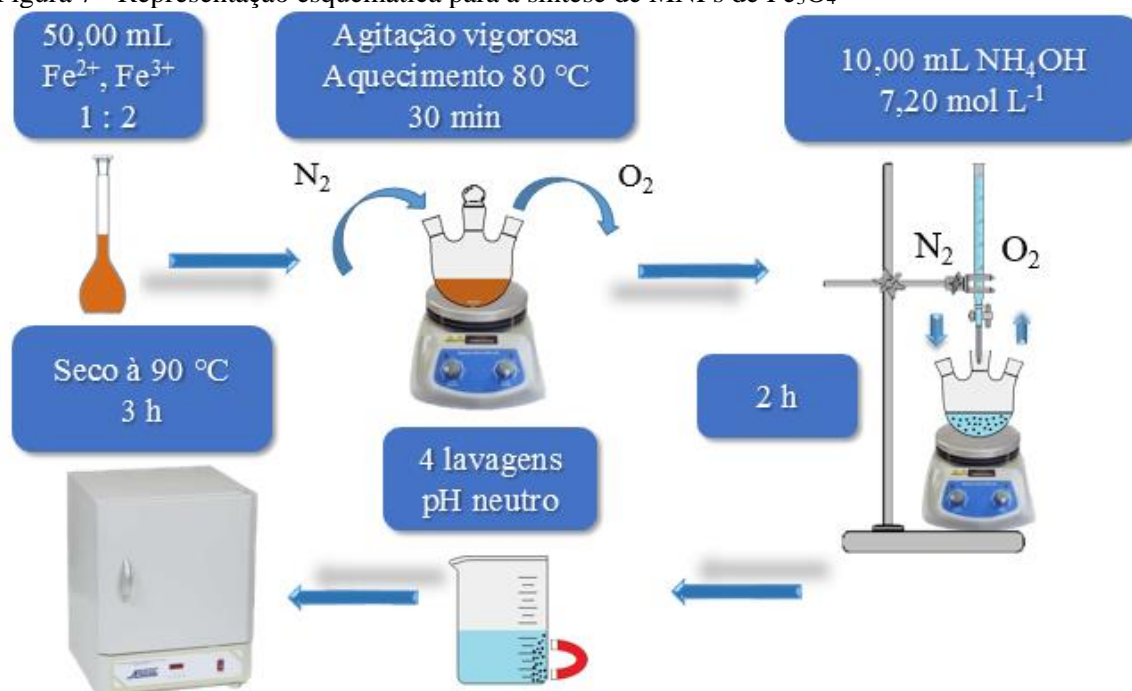
### 4.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.2.1 Síntese das MNPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

As MNPs de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foram obtidas pelo método da co-precipitação baseando-se em metodologia reportada na literatura (ZANG et al., 2014). Preparou-se 50,00 mL de uma solução com a mistura de FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ( $\geq$  99%) e FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ( $\geq$  99%), na proporção molar de 1:2, respectivamente. A seguir, a solução foi transferida para um balão reacional, colocada sob agitação vigorosa, atmosfera de N<sub>2</sub> e aquecimento a 80 °C por 30 min. Posteriormente, 10,00 mL de uma solução de NH<sub>4</sub>OH (7,20 mol L<sup>-1</sup>) foi gotejada rapidamente na solução contendo a mistura dos íons Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Neste momento, obteve-se um precipitado preto

característico da formação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . O sistema foi mantido nas condições descritas anteriormente por 2 h. Ao fim deste tempo, o sistema foi desligado, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e o precipitado foi lavado quatro vezes, com auxílio de um ímã e utilizando água ultrapura até atingir pH neutro. Por fim, o precipitado foi seco em estufa à  $90\text{ }^\circ\text{C}$  por 3 h. A Figura 7 mostra um esquema representativo do procedimento experimental descrito.

Figura 7 - Representação esquemática para a síntese de MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$



Fonte: Arquivo pessoal

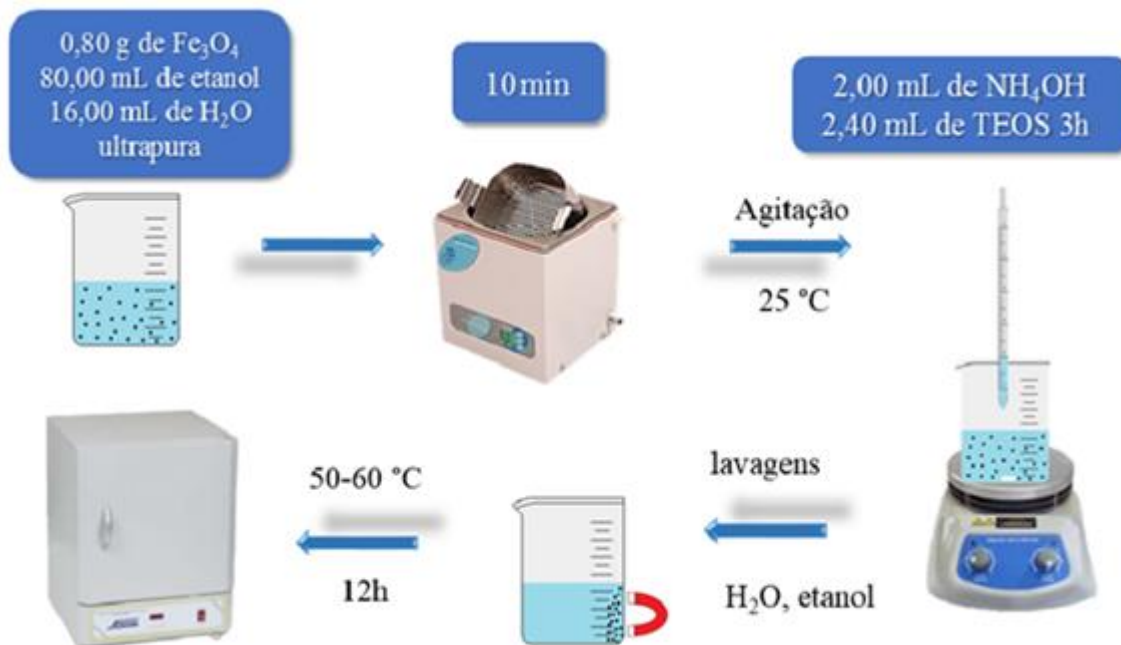
#### 4.2.2 Síntese de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$

A modificação das MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com  $\text{SiOH}$  foi feita por meio da hidrólise do TEOS pelo método sol-gel, conforme descrito na literatura (CHANG; TANG, 2014a) e está mostrado da Figura 8. Pesou-se 0,80 g da MNP de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  obtida e adicionou-se à mistura de 80,00 mL de etanol absoluto e 16,00 mL de água ultrapura. A dispersão foi sonicada por 10 min e depois colocada sob agitação vigorosa, à temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se 2,00 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $7,20\text{ mol L}^{-1}$ ) e em seguida 2,40 mL de TEOS. O sistema



foi mantido nas mesmas condições por 3h. Ao final deste tempo, a fase sólida foi separada com auxílio de um ímã e lavado com água ultrapura e etanol. Finalmente o material foi seco em estufa com temperatura entre 50-60 °C por 12 h.

Figura 8 - Representação esquemática para a síntese de MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$



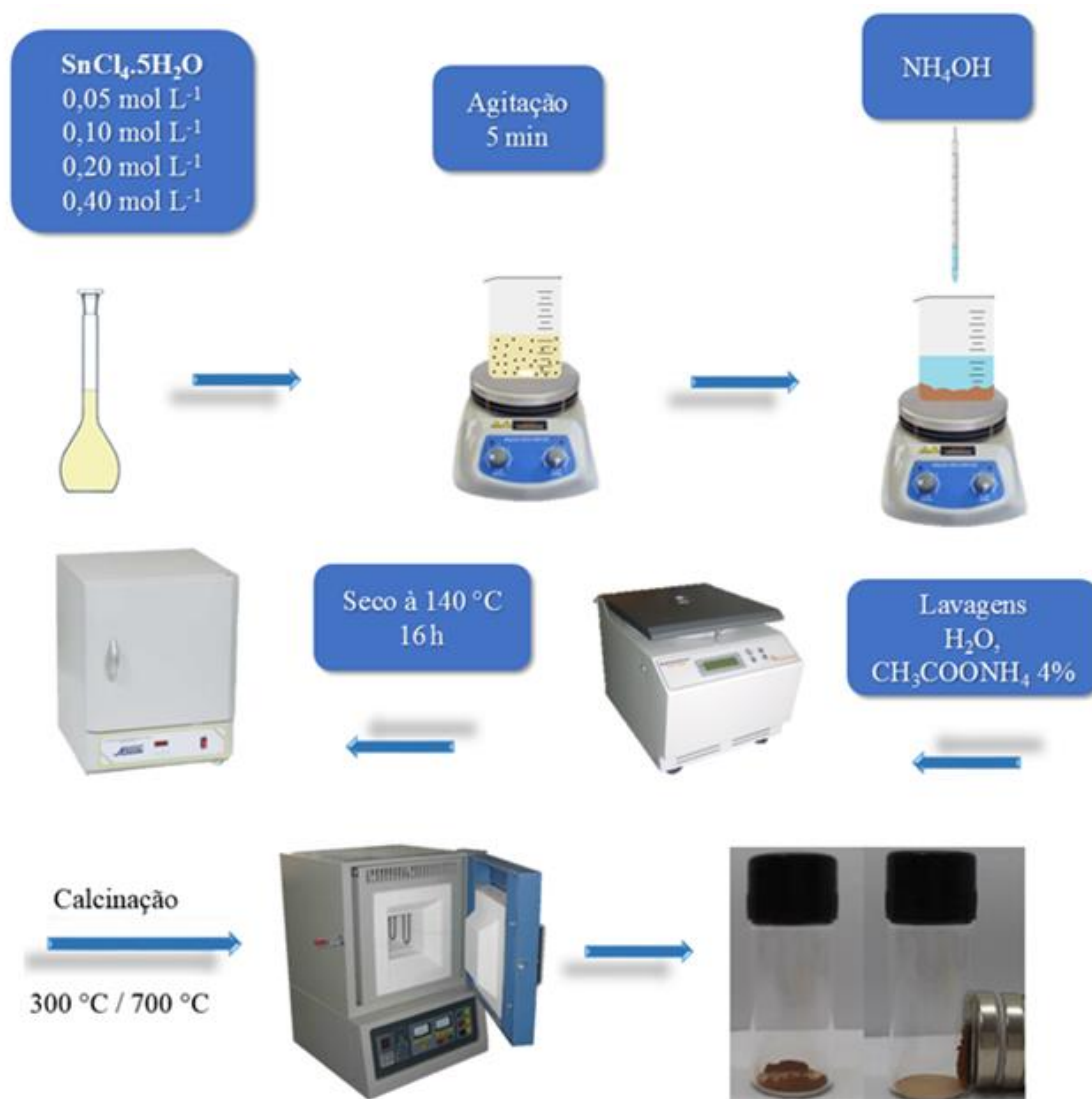
Fonte: Arquivo pessoal

#### 4.2.3 Modificação de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ com $\text{SnO}_2$

Todo o material obtido durante o procedimento anterior foi reservado e adicionado à uma solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em diferentes concentrações, a fim de determinar a concentração necessária para recobrir toda a superfície de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ .

Utilizou-se o método sol-gel para a modificação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  com  $\text{SnO}_2$ , o procedimento foi adaptado de Farruk e colaboradores (FARRUKH; TECK; ADNAN, 2010). Foram utilizadas quatro concentrações da solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ : 0,05 mol  $\text{L}^{-1}$ , 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ , 0,20 mol  $\text{L}^{-1}$  e 0,40 mol  $\text{L}^{-1}$ . A dispersão foi colocada sob agitação por 5 min, adicionando em seguida, quantidade adequada de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (7,20 mol  $\text{L}^{-1}$ ), observando-se neste momento a formação de um precipitado gelatinoso. O precipitado foi lavado com água ultrapura utilizando centrífuga, para remoção dos íons em solução, em seguida, o material foi disperso

em solução 4% de  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  e novamente lavado com água ultrapura. Logo após, o material foi seco em estufa por 16h à 140 °C. Os materiais obtidos foram denominados  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05;  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1;  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2 e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,4. Por fim, os materiais foram calcinados em duas temperaturas (300 °C e 700 °C) por 2h, a fim de avaliar a influência da temperatura de calcinação na obtenção do  $\text{SnO}_2$ . As temperaturas de calcinação foram determinadas com base no que reporta a literatura para a obtenção de  $\text{SnO}_2$  cristalino (ALMEIDA, 2013; BARRETTO et al., 2008; RANGEL et al., 2011; SAKTHIRAJ; BALACHANDRAKUMAR, 2015; UYSAL; ARIER, 2015; ZARZZEKA; ALVES; ARROYO, [s.d.]). A partir de então os materiais foram denominados A (calcinados à 300 °C) e B (calcinados à 700 °C). O procedimento está esquematizado na Figura 9 a seguir.

Figura 9 - Representação esquemática para a modificação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  com  $\text{SnO}_2$ 

Fonte: Arquivo pessoal

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.3.1 Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro modelo UV-6100S da Allcrom com feixe duplo. Os parâmetros de análise foram: faixa de varredura de 190-900 nm, abertura de fenda de 2 nm e resolução espectral de 1 nm. Utilizou-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm e as amostras foram dispersas em solução de HCl (0,1 mol L<sup>-1</sup>) com auxílio de banho ultrassônico.

#### 4.3.2 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras foram preparadas em pastilhas de KBr em um espectrofotômetro PerkinElmer Spectrum 100, em duas principais regiões: 4000-1800 e 1200-400 cm<sup>-1</sup>. Para comparação dos espectros a massa da amostra utilizada nas análises foi de 1% em massa de KBr.

#### 4.3.3 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas utilizando-se um equipamento da *Panalytical*, modelo *Empyrean*, do Laboratório de Engenharia dos Materiais do Instituto Federal do Piauí. Utilizou-se a geometria Bragg-Brentano no modo *stepscan* contínuo, com um *step* de 0,026 graus e um *time por step* de 27,54 s. A fonte de radiação utilizada foi o ânodo de Co ( $K\alpha_1 = 1,7890100 \text{ \AA}$ ). A interpretação dos difratogramas foi realizada qualitativamente com auxílio do *software X'Pert High Score*® através de pesquisa em banco de dados da *International Centre For Diffraction Data (ICDD)*. O tamanho do cristalito da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> também foi estimado utilizando-se dados das análises de DRX por meio da equação de Debye-Scherrer, a qual é amplamente reportada na literatura (DODI et al., 2015; FARRUKH; TECK; ADNAN, 2010; MALLAKPOUR; DINARI; HATAMI, 2015, p.

22201; PETERNELE et al., 2014; POURSABERI et al., 2013). Desta forma, identificou-se o plano de maior intensidade ( $2\theta = 41,62$ ) referente ao plano (3 1 1) e utilizou-se a equação de Debye-Scherrer (Equação 2) para obter uma estimativa do diâmetro médio das NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

$$D_{(hkl)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_{(hkl)} \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

Na equação de Debye-Scherrer acima  $K$  é uma constante dependente da morfologia do material (0,9 para materiais esféricos),  $\lambda$  é o comprimento de onda do aparelho ( $K\alpha_1 = 1,7890100 \text{ \AA}$ ),  $\beta$  é a largura à meia altura do pico mais intenso e  $\theta$  é o ângulo do pico de maior intensidade. Para melhores resultados, é necessário fazer uma correção instrumental no valor de  $\beta$ , onde a influência do aparelho no alargamento do pico e portanto no tamanho do cristalito é eliminada. Para tanto relaciona-se o valor de  $\beta$  do material de interesse com o valor de  $\beta$  de um padrão (utilizou-se um padrão de Si), neste último, apenas o alargamento instrumental está presente, e por meio da Equação 3 abaixo, obtém-se o valor de  $\beta$  corrigido.

$$\beta^2 = (\beta_{amostra})^2 - (\beta_{padr\tilde{a}o})^2 \quad (3)$$

#### 4.3.4 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química dos materiais obtidos foi investigada por FRX, utilizando-se equipamento da *Panalytical*, modelo *Epsilon 3-XL* equipado com tubos de Raios-X com ânodo de Rh do Laboratório de Engenharia dos Materiais do Instituto Federal do Piauí. A identificação e quantificação dos componentes da amostra foram calculados com o auxílio do *software Omnic* da *Panalytical*, por meio de algoritmo de parâmetros fundamentais avançados.

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

As imagens de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) e as análises de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) foram obtidas em um microscópio Hitachi TM-1000 da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo. O aparelho operou com voltagem de aceleração de 15 kV e resolução de 256 x 208 pixels. Pequena porção das amostras em pó foram colocadas sobre fita de carbono para fixação no porta-amostras do aparelho.

#### 4.3.6 Medidas de Magnetização (VSM)

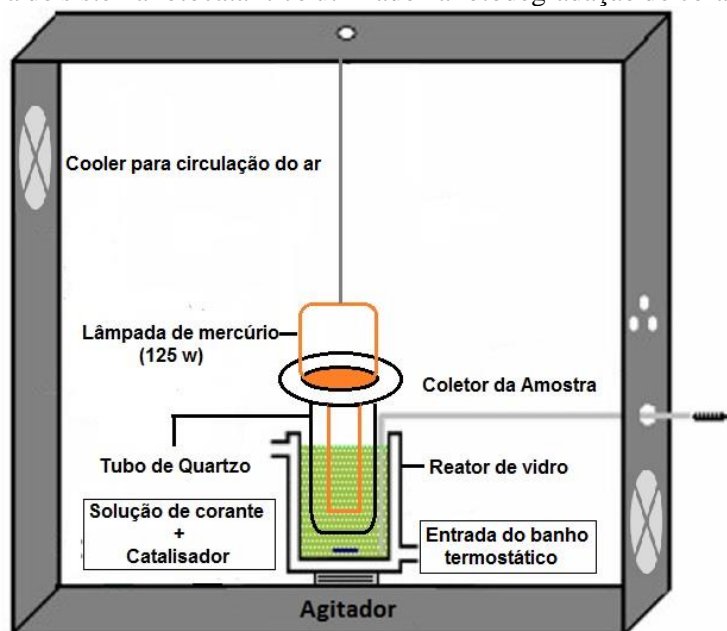
As medidas magnéticas foram realizadas em um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) modelo EZ9 da MicroSense, do Laboratório de Magnetismo da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As medidas foram realizadas a 300 K e os materiais foram submetidos a campos magnéticos médios, de até 22 kOe.

### 4.4 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS NA REAÇÃO DE FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE REMAZOL

Para o teste fotocatalítico utilizou-se um sistema demonstrado na Figura 10 que consiste em uma caixa fechada, contendo uma lâmpada de mercúrio (125 W) envolta por um tubo de quartzo e mergulhada em uma solução aquosa (300,00 mL) de corante previamente diluída a uma concentração de 0,10 mmol L<sup>-1</sup> para 200,00 mg de catalisador. O tempo de reação foi de 120 min. A solução foi mantida em agitação durante todo o processo e borbulhada com oxigênio molecular para facilitar as reações de oxi-redução do material e conseqüentemente a formação dos pares elétrons/lacunas. A temperatura foi controlada por

um sistema termostático em torno de  $25,0 \pm 1,0$  °C e as amostras foram coletadas com o auxílio de uma seringa em determinados tempos, variando de 0 a 120 min.

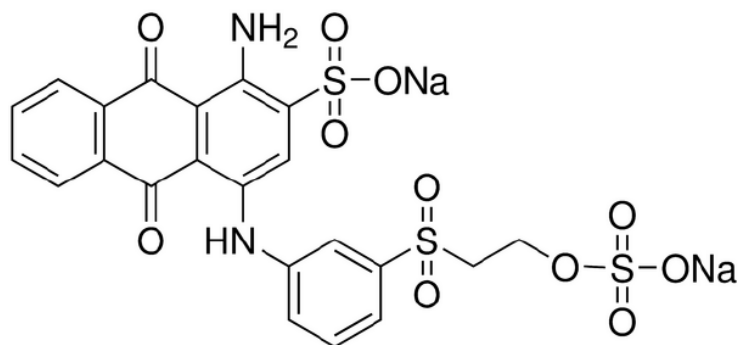
Figura 10 - Esquema do sistema fotocatalítico utilizado na fotodegradação do corante azul de remazol



Fonte: COSTA (2014)

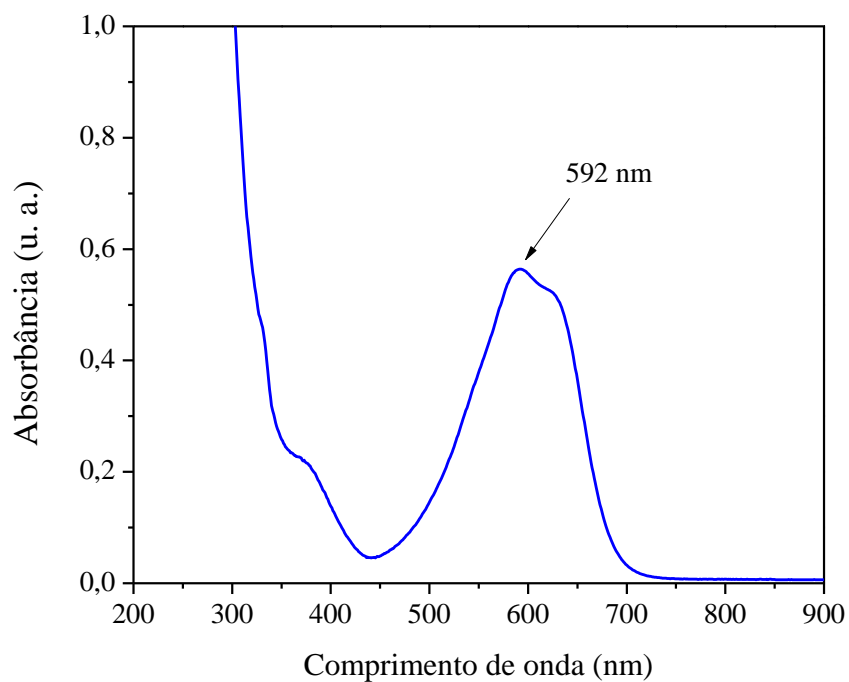
Após serem coletadas, as amostras foram centrifugadas a 2300 rpm por um tempo de 3 min, com o intuito de separar o material sólido e reduzir a interferência das partículas do catalisador, na solução. O espectro UV-Vis do corante têxtil Azul de Remazol mostrou uma banda de absorção máxima em torno de  $\lambda = 592$  nm, que pode ser atribuída às transições eletrônicas do grupo antraquinona, grupo cromóforo do corante (Figuras 11 e 12) (SAEED et al., 2009; SILVA et al., 2012).

Figura 11 – Estrutura química do corante têxtil Azul de Remazol



Fonte: SAQUIB; MUNEEER (2002)

Figura 12 - Espectro de UV - Vis do corante têxtil Azul de Remazol



Fonte: Dados da pesquisa.

A diminuição da banda de máxima absorção foi acompanhada por espectroscopia na região do UV-Vis durante todos os testes, e permitiu os cálculos de taxa de degradação e o estudo cinético. Utilizou-se os materiais A 0,4 (calcinado a 300 °C) e B 0,4 (calcinado a 700 °C) devido à sua maior quantidade de SnO<sub>2</sub>, e ainda SnO<sub>2</sub> puro, a fim de investigar a influência da imobilização do SnO<sub>2</sub> na superfície de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH na sua atividade fotocatalítica.



A concentração do corante é proporcional à absorvância do mesmo de acordo com a Lei de Beer-Lambert (SOLTANI et al., 2012), desta forma a porcentagem de fotodegradação foi calculada utilizando a Equação 4.

$$t = \frac{(Abs_{inicial} - Abs_{final})}{(Abs_{inicial})} \times 100 \quad (4)$$

A velocidade da reação de fotodegradação do corante azul de remazol foi descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem (SOLTANI et al., 2012; SUN et al., 2014), utilizando a Equação 5 a seguir:

$$\ln \frac{A}{A_0} = -Kt \quad (5)$$

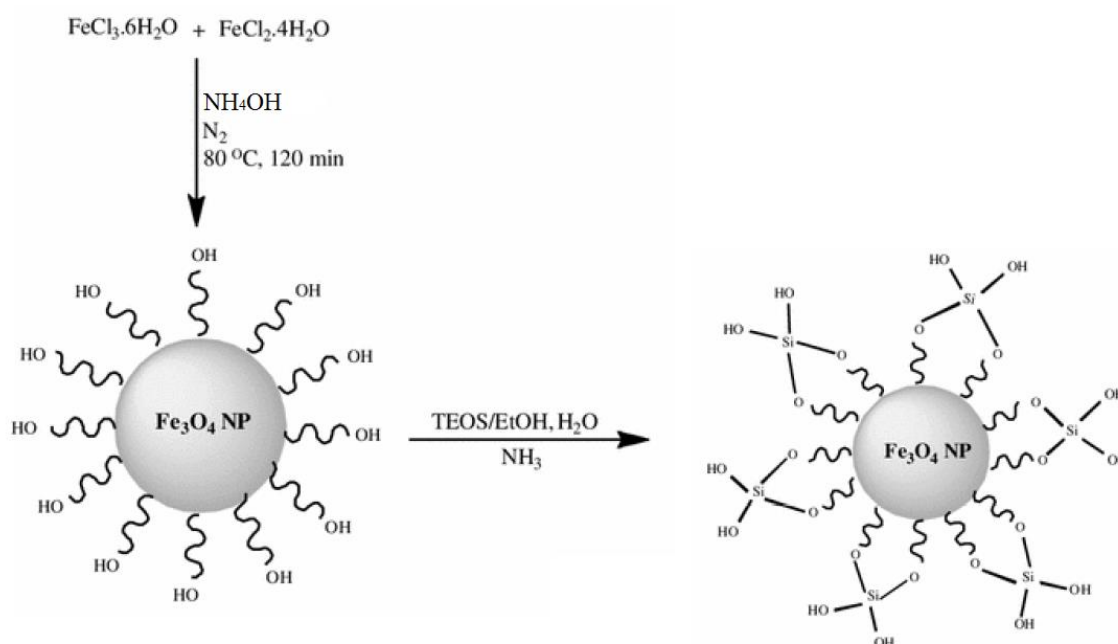
onde A é a absorvância no tempo, A<sub>0</sub> é a absorvância inicial, K é a constante de pseudo-primeira ordem e t o tempo. A constante de velocidade foi calculada pelo gráfico de ln A<sub>t</sub>/A<sub>0</sub> versus t com ajuste linear, onde o coeficiente angular refere-se ao valor da constante de velocidade (SOLTANI et al., 2012; SUN et al., 2014).

# *Resultados e Discussão*

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente observou-se algumas mudanças no material durante as etapas de síntese. A primeira síntese corresponde ao preparo de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (MNPs), onde obteve-se um pó fino, preto e magnético (Figura 15a). A segunda etapa corresponde à modificação das MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por meio da hidrólise do TEOS para a obtenção de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ . Nesta etapa obteve-se um pó fino, marrom e magnético, como pode-se observar na Figura 15b. É bem reportado na literatura que, após a hidrólise do TEOS, os grupos silanóis formados passam por uma etapa de condensação, podendo reagir com os grupos OH adsorvidos na superfície da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  formando ligações Si-O-Si como mostra a Figura 13 a seguir. (CHANG; TANG, 2014a; LIU et al., 2011; NAEIMI; NAZIFI, 2013; POURSABERI et al., 2013).

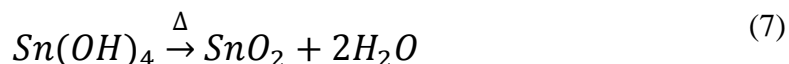
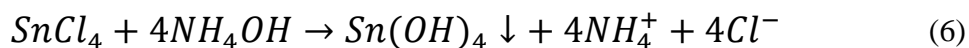
Figura 13 – Reação de modificação das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por meio da hidrólise do TEOS



Fonte Adaptada: NAEIMI; NAZIFI (2013)

Na terceira etapa tem-se a modificação de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  com estanho, obtendo-se um pó laranja, magnético (Figura 15c). A mudança de coloração pode indicar a interação do estanho com os grupos silanóis da superfície das MNPs, visto que o hidróxido de estanho IV

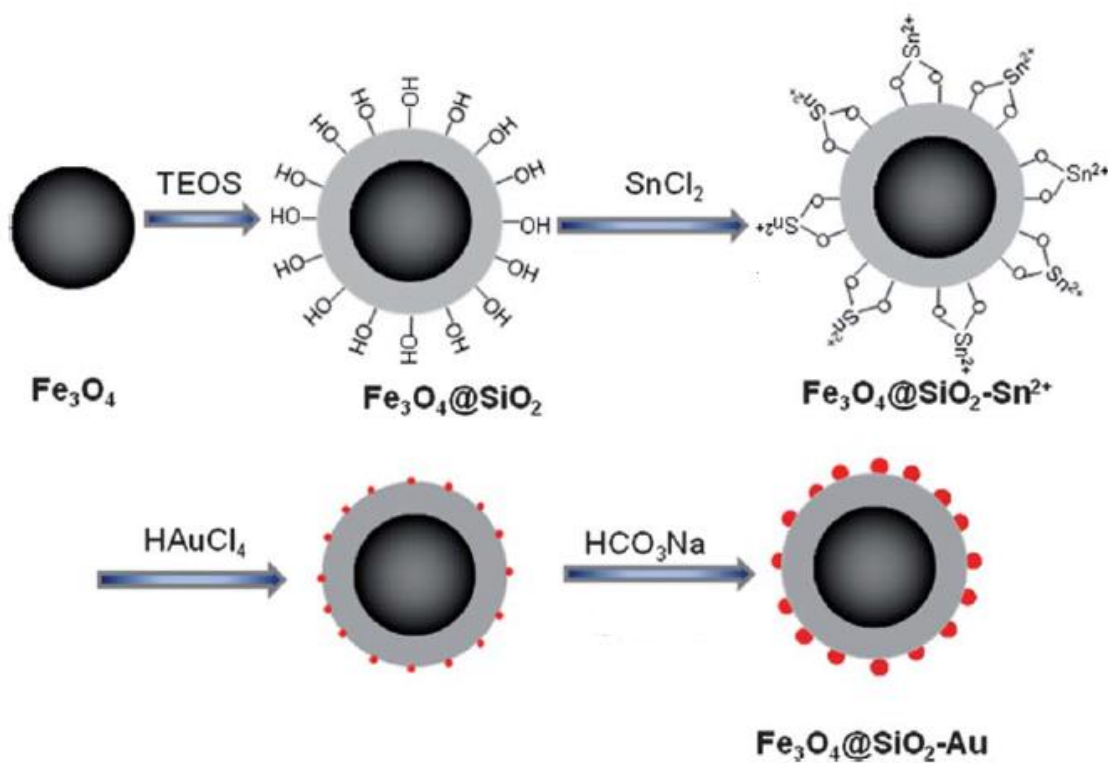
ou óxido de estanho hidratado forma um sol de partículas brancas quando é obtido isolado, após eliminação de água forma-se o gel que é calcinado para obter o pó branco de SnO<sub>2</sub> cristalino, de acordo com a reação representada pela Equações 6 e 7, o que também foi verificado via síntese (SAKTHIRAJ; BALACHANDRAKUMAR, 2015).



Já o material obtido pela modificação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH com SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> apresenta coloração laranja, o que pode ser evidência do efeito da transferência de carga. No hidróxido de estanho IV, os grupos –OH receptores de elétrons dificultam a transferência de carga e a mesma acontece em região de maior energia, o UV. Já quando o estanho interage com o grupo silanol da superfície da MNP, a transferência de carga é facilitada, e a transição ocorre em região de menor energia, o visível. Este fato baseia-se em um efeito semelhante que é verificado quando o estanho forma compostos com os haletos cloro e iodo e foi confirmado pelas análises de espectroscopia na região do UV-Vis (LEE, 1999).

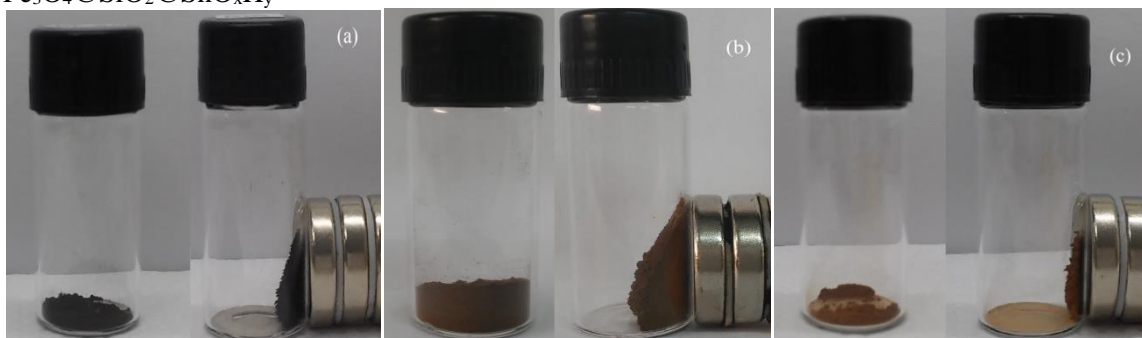
O SnCl<sub>4</sub> possui cor branca, enquanto o SnI<sub>4</sub> possui cor laranja, pois o I<sup>-</sup> com menor potencial de ionização, oxida-se facilmente facilitando a transferência de carga para o estanho, o qual se reduz momentaneamente de Sn<sup>4+</sup> para Sn<sup>3+</sup> e a cor laranja resulta portanto da transição de transferência de carga que ocorre na região do visível (LEE, 1999). A literatura reporta a interação do Sn<sup>2+</sup> com a hidroxila de grupos silanóis ou adsorvidos na superfície de materiais, onde o Sn<sup>2+</sup> é usado como *linkage* para ancorar NPs metálicas como de Au e Pt, pois o mesmo oxida provocando a redução desses metais na superfície do material na forma de nanopartículas como está ilustrado na Figura 14 (ZHAO et al., 2014; ZHENG et al., 2013a).

Figura 14 - Esquema ilustrativo da interação do  $\text{Sn}^{2+}$  com os grupos silanóis de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$



Fonte: ZHENG et al. (2013b)

Figura 15 - Materiais obtidos pelos processos de síntese: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  e (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$



Fonte: Arquivo pessoal.

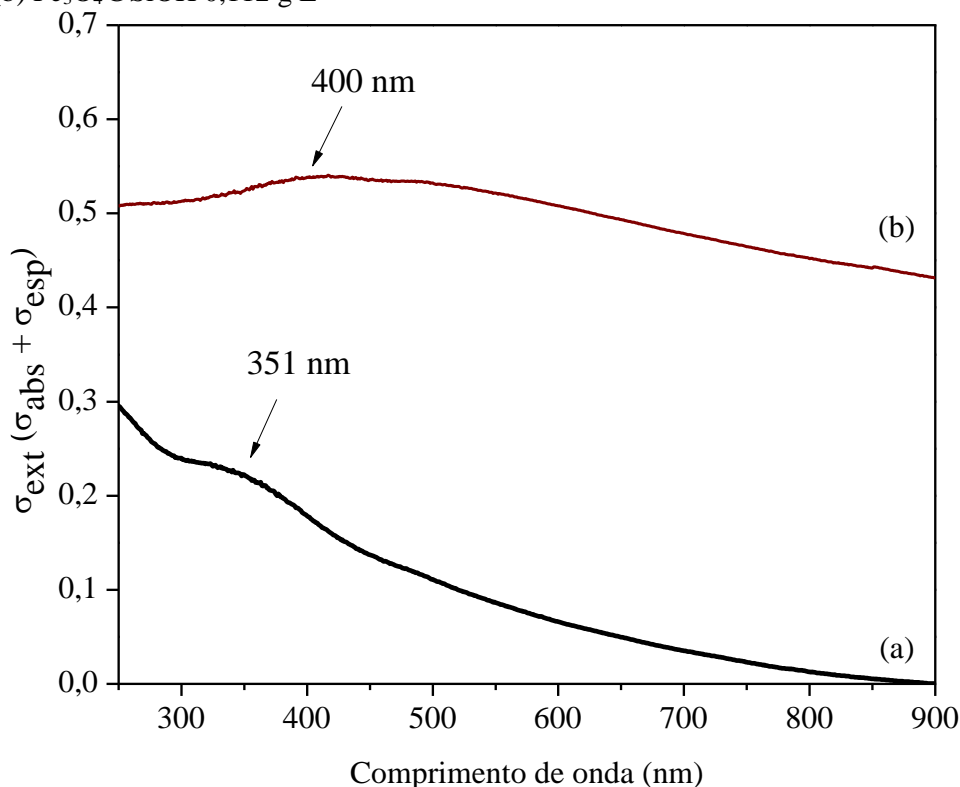
## 5.1 ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL (UV-VIS)

Buscando investigar a formação de MNPs e caracterizar os componentes do material, utilizou-se a espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis. A Figura 16 mostra os espectros eletrônicos de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ . Na Figura 16a referente ao espectro de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , observa-se apenas um aumento da absorção na região de 351 nm e um espalhamento da linha de base, que pode ser atribuído aos efeitos de dispersão dependente do tamanho das MNPs (MELO et al., 2013; PEREIRA et al., 2011). Segundo Mie, ao atravessar uma dispersão de nanopartículas, a quantidade de luz que chega ao detector de um espectrofotômetro, ou seja, a absorção total ou coeficiente de extinção ( $\sigma_{ext}$ ), é a somatória da radiação absorvida ( $\sigma_{abs}$ ) com a radiação espalhada ( $\sigma_{esp}$ ) (Equação 4) (PEREIRA et al., 2011).

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{esp} \quad (8)$$

No espectro 16b referente a  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  observa-se um aumento da absorção na região de 400 nm, um deslocamento batocrômico que pode ser evidência do revestimento das MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por SiOH, fato que é reportado na literatura (HUI et al., 2011; KULKARNI; SAWADH; PALEI, 2014). A literatura reporta ainda que o revestimento de nanopartículas por grupos silanóis pode modular a posição e a intensidade da absorção referente ao material do núcleo, visto que a mesma é opticamente transparente (GHOSH CHAUDHURI; PARI, 2012).

Figura 16 - Espectros eletrônicos na região do UV-Vis para dispersões coloidais de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  0,097  $\text{g L}^{-1}$ ; (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  0,112  $\text{g L}^{-1}$



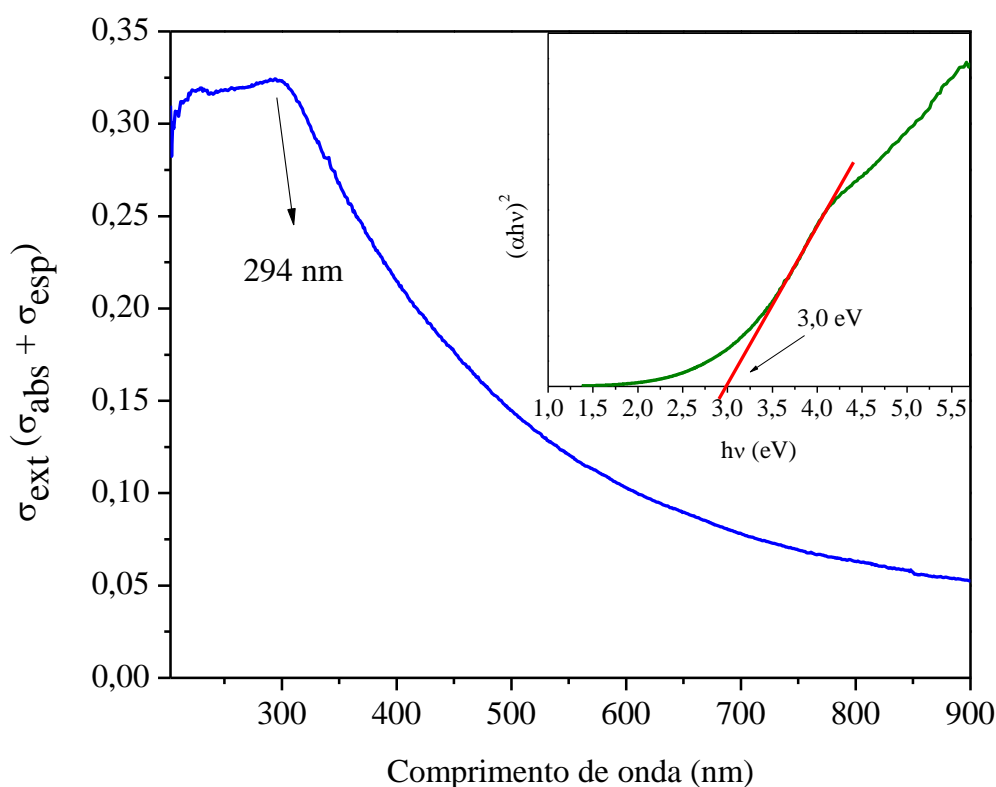
Fonte: Dados da pesquisa.

No espectro eletrônico referente ao  $\text{SnO}_2$  obtido à  $700\text{ }^\circ\text{C}$  mostrado na Figura 17 também observa-se um espalhamento da linha de base referente aos efeitos de dispersão e uma absorção máxima em 294 nm. A literatura reporta que nanocristais de  $\text{SnO}_2$  apresentam absorção em torno de 306 nm (SELVAN et al., 2008). O espectro da Figura 17 também foi utilizado para calcular a energia do *band gap* do  $\text{SnO}_2$ , um parâmetro importante para caracterizar materiais semicondutores. Para tanto, utilizou-se a relação de Tauc, demonstrada na Equação 9, onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e pode ser deduzido da Lei de Beer-Lambert ( $\alpha = 2,303A/d$ ;  $A$  corresponde à absorbância e  $d$  o caminho óptico da cubeta),  $h$  é a constante de Planck ( $4,136 \times 10^{-15}$  eV s),  $\nu$  é a frequência da luz,  $A$  é um parâmetro independente da energia do fóton para as respectivas transições e  $E_g$  é a energia do *band gap* do material (BARAJAS-LEDESMA et al., 2010; TAN; WANG; WANG, 2011; TAUC, 1970). Obteve-se o gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus a energia do fóton ( $h\nu$ ) e a extrapolação da reta tangente da porção linear da curva ao eixo das abscissas corresponde à energia do *band gap*, obtendo-se um valor de 3,0 eV para o  $\text{SnO}_2$ . A literatura reporta valores de *band gap*

próximos a 3,6 eV para o SnO<sub>2</sub> *bulk* (LAVANYA et al., 2015; LIANG; FANG, 2013; TAN; WANG; WANG, 2011) mas que pode haver uma diminuição deste valor com aumento da temperatura de calcinação do material, o que justifica o valor de 3,0 eV para o material obtido à 700 °C (UYSAL; ARIER, 2015).

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

Figura 17 - Espectro de UV-Vis da dispersão coloidal de SnO<sub>2</sub> (0,20 g L<sup>-1</sup>) calcinado à 700 °C



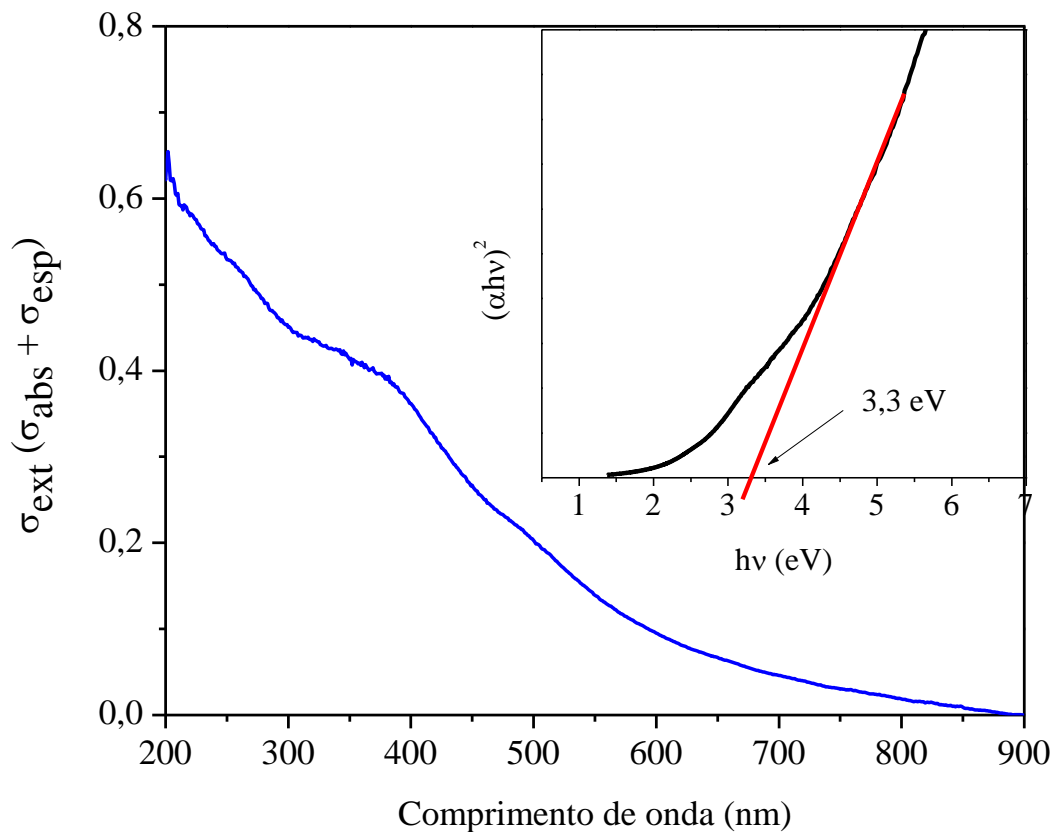
Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros eletrônicos dos materiais utilizados para os testes de fotodegração com o corante azul de remazol foram utilizados para calcular o *band gap*. A Figura 18 mostra o espectro eletrônico referente ao material Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub>0,4 o qual foi calcinado a 300 °C, onde obteve-se um valor de 3,3 eV para o *band gap*. Observa-se que o material apresenta um valor de *band gap* superior ao do SnO<sub>2</sub> puro (3,0 eV), este aumento é desfavorável para a atuação deste material como fotocatalisador, visto que, quanto menor *band gap*, mais fácil



é a excitação eletrônica do material e a formação dos pares elétrons/lacuna necessários nos processos de fotocatalise.

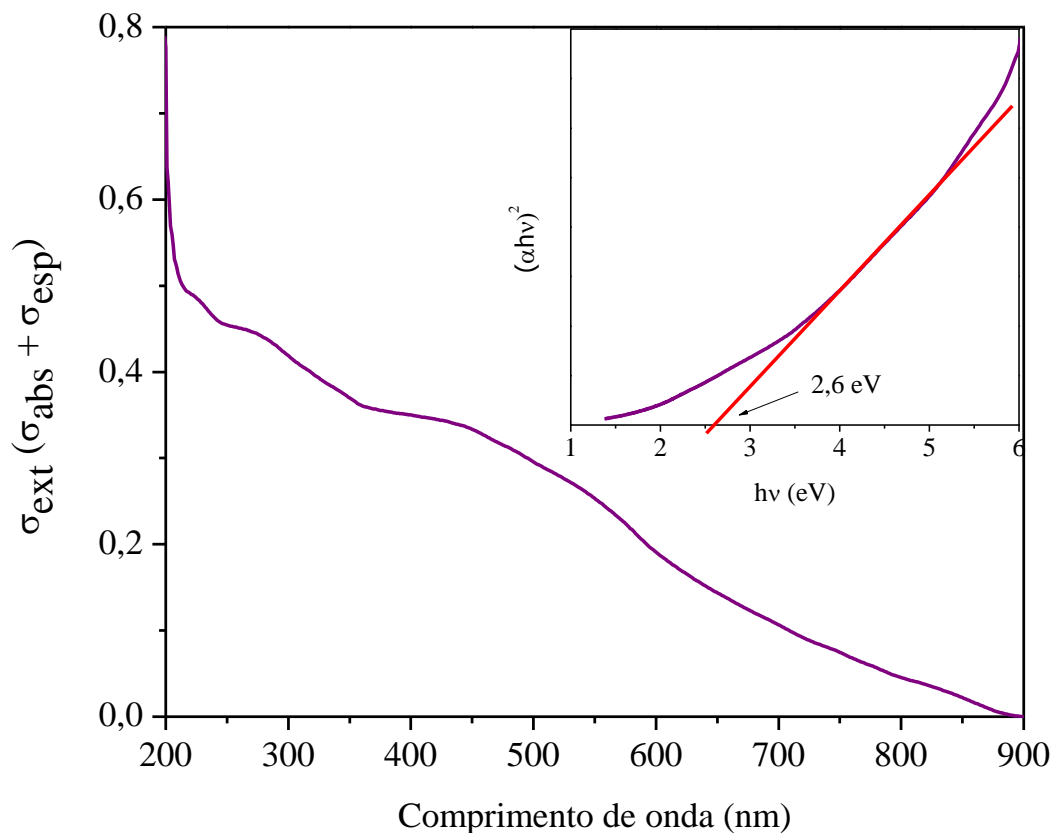
Figura 18 - Espectro de UV-Vs da dispersão coloidal de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,4 (0,20 g L<sup>-1</sup>) calcinado à 300 °C



Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 19 mostra o espectro eletrônico referente ao material  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  0,4 o qual foi calcinado à 700 °C. O valor do *band gap* obtido para este material foi de 2,6 eV. Percebe-se que o material apresenta um valor de *band gap* menor que o valor obtido para o  $\text{SnO}_2$  puro (3,0 eV). Este fato favorece a aplicação deste material em fotocatalise.

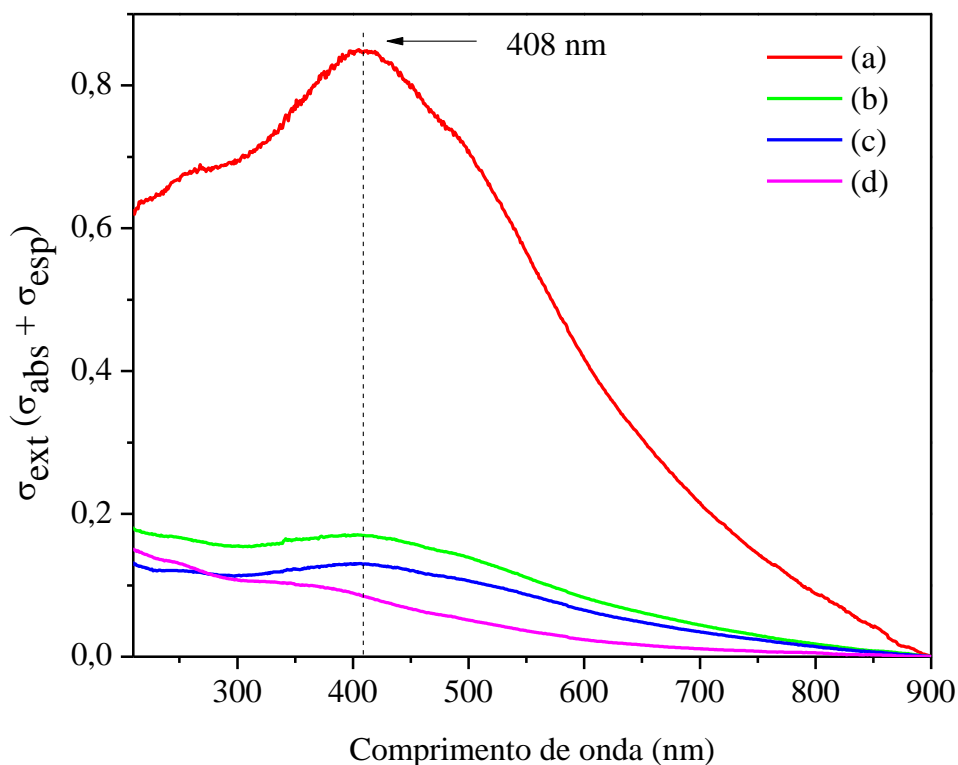
Figura 19 - Espectro de UV-Vis da dispersão coloidal de  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  0,4 ( $0,20 \text{ g L}^{-1}$ ) calcinado à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 20 observa-se os espectros referentes a  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  obtido em quatro concentrações da solução precursora de estanho. Em todos os espectros da Figura 20 pode-se observar um aumento da linha de base, característico da presença de MNPs e uma banda bastante alargada na região próxima a  $400 \text{ nm}$ . À medida que aumenta-se a concentração da solução precursora de estanho de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  para  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  observa-se uma diminuição brusca da banda alargada em  $400 \text{ nm}$ , fato que não acontece quando dobra-se novamente a concentração para  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e mais uma vez para  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ . Este perfil indica que quantidades semelhantes de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  foi incorporado no material a partir da concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Figura 20 - Espectros eletrônicos na região do UV-Vis das dispersões coloidais de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05 ( $0,38 \text{ g L}^{-1}$ ); (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 ( $0,24 \text{ g L}^{-1}$ ); (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2 ( $0,26 \text{ g L}^{-1}$ ) e (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,4 ( $0,40 \text{ g L}^{-1}$ )



Fonte: Dados da pesquisa.

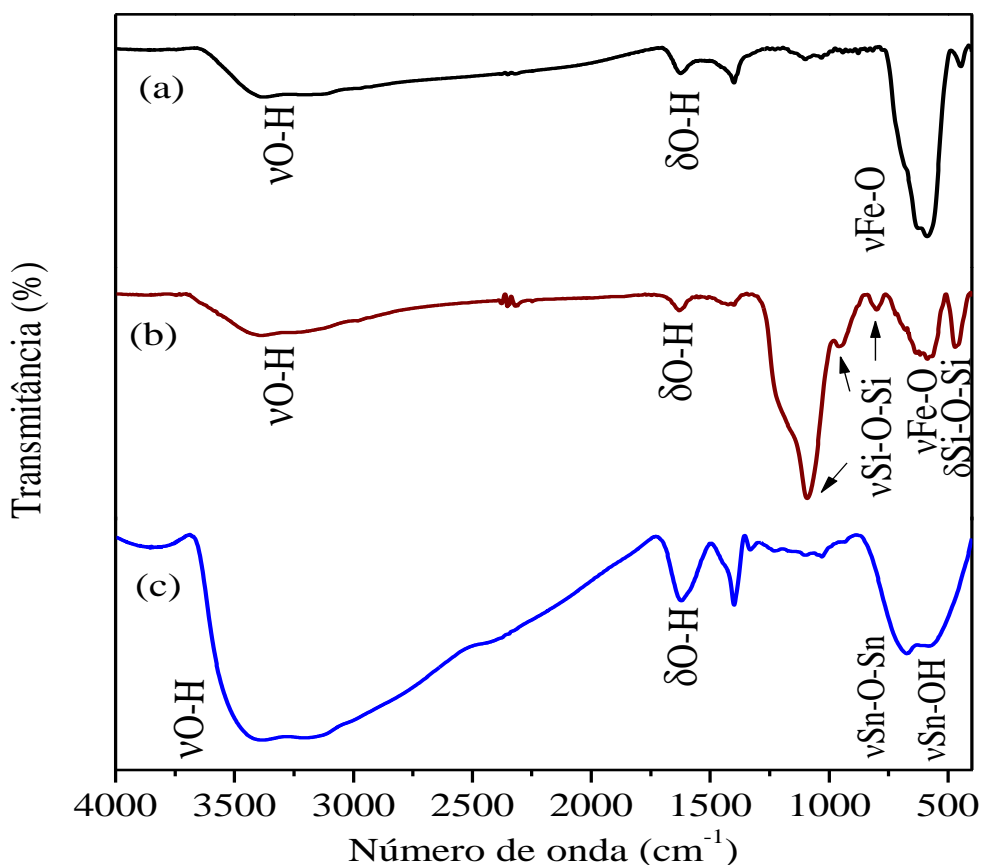
## 5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURRIER (FT-IR)

A fim de investigar a composição do material, assim como as interações entre os componentes, utilizou-se a técnica de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Nos espectros de FTIR da Figura 21a referente à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  observa-se bandas em  $585 \text{ cm}^{-1}$  que são associadas a estiramentos da ligação Fe-O, referente à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (BARICK et al., 2014; EL MAHDY et al., 2013; POURSABERI et al., 2013). Observa-se ainda bandas em  $1625 \text{ cm}^{-1}$  e  $3401 \text{ cm}^{-1}$ , referentes a estiramentos e deformações da ligação O-H de moléculas grupos OH adsorvidos na superfície ou devido a presença do grupo Si-OH na superfície das MNPs modificadas (AHANGARAN; HASSANZADEH; NOURI, 2013; FARRUKH; TECK; ADNAN, 2010; NAEIMI; NAZIFI, 2013).

Na Figura 21b referente à  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ , as bandas observadas na região de 800-1095  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas a estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Si-O-Si, assim como a banda em 468  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associada à deformação angular da ligação Si-O-Si ou O-Si-O, o que caracteriza a presença de SiOH no material (AHANGARAN; HASSANZADEH; NOURI, 2013).

Na Figura 21c referente ao  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  observa-se os estiramentos da ligação Sn-O nos modos Sn-OH e Sn-O-Sn, respectivamente, na região de 550 a 650  $\text{cm}^{-1}$  e ainda estiramentos e deformações da ligação O-H em 1600  $\text{cm}^{-1}$  e 3400  $\text{cm}^{-1}$  (FARRUKH; TECK; ADNAN, 2010; TAN; WANG; WANG, 2011).

Figura 21 - Espectros de FTIR (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ , (c)  $\text{SnO}_x\text{H}_y$



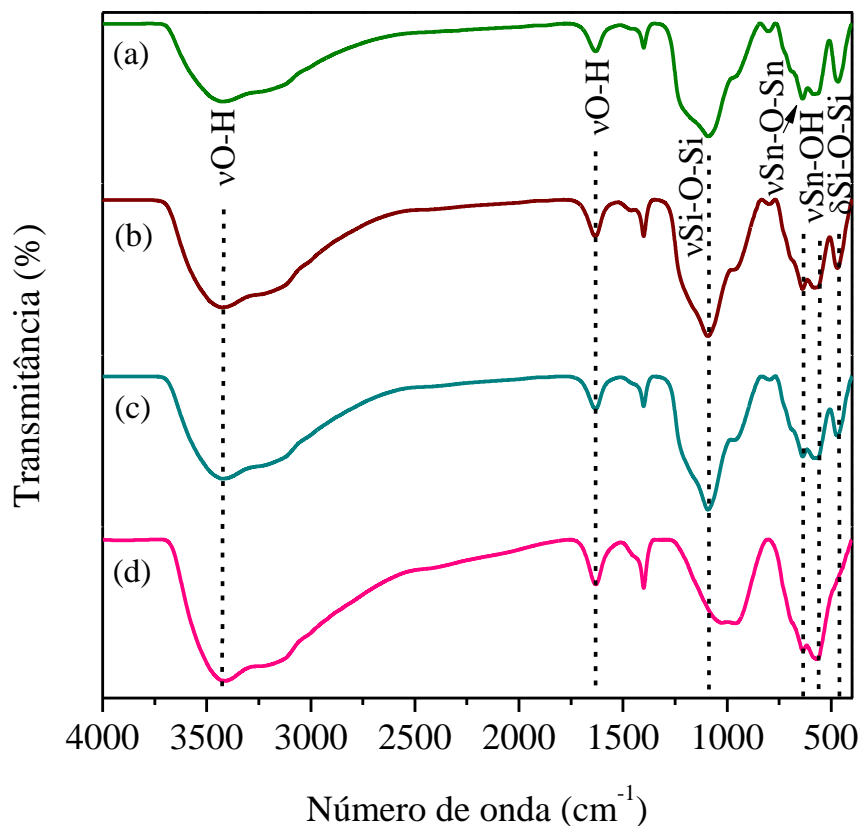
Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 22 mostra os espectros de FTIR dos materiais modificados com estanho em quatro concentrações distintas e antes do tratamento térmico. Nas Figuras de 22a a 22d, destaca-se bandas em  $567\text{ cm}^{-1}$  e  $634\text{ cm}^{-1}$ , associadas aos estiramentos da ligação Sn-O nos modos Sn-OH e Sn-O-Sn, respectivamente, caracterizando a presença de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  (FARRUKH; TECK; ADNAN, 2010; TAN; WANG; WANG, 2011). Além destas, pode-se destacar ainda as bandas na região de  $800\text{-}1095\text{ cm}^{-1}$ , referente aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Si-O-Si, como mencionado anteriormente (AHANGARAN; HASSANZADEH; NOURI, 2013).

É importante destacar que as bandas referentes aos estiramentos da ligação Fe-O (próximas a  $580\text{ cm}^{-1}$ ) nas Figuras de 22a a 22d encontram-se sobrepostas às bandas referentes aos estiramentos da ligação Sn-O na região de  $550\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , o que se pode inferir pela banda larga que aparece nessa região dos espectros. Além disso, percebe-se um aumento das bandas referentes à ligação Sn-O e uma diminuição das bandas da ligação Si-O à medida que utiliza-se uma maior concentração da solução precursora de estanho, o que evidencia uma maior carga de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  na superfície das MNPs.

Ainda nas Figuras de 22a a 22d também aparecem bandas próximas a  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  referentes a estiramentos e deformações da ligação O-H de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  ou grupos  $\text{OH}^-$  adsorvidos na superfície.

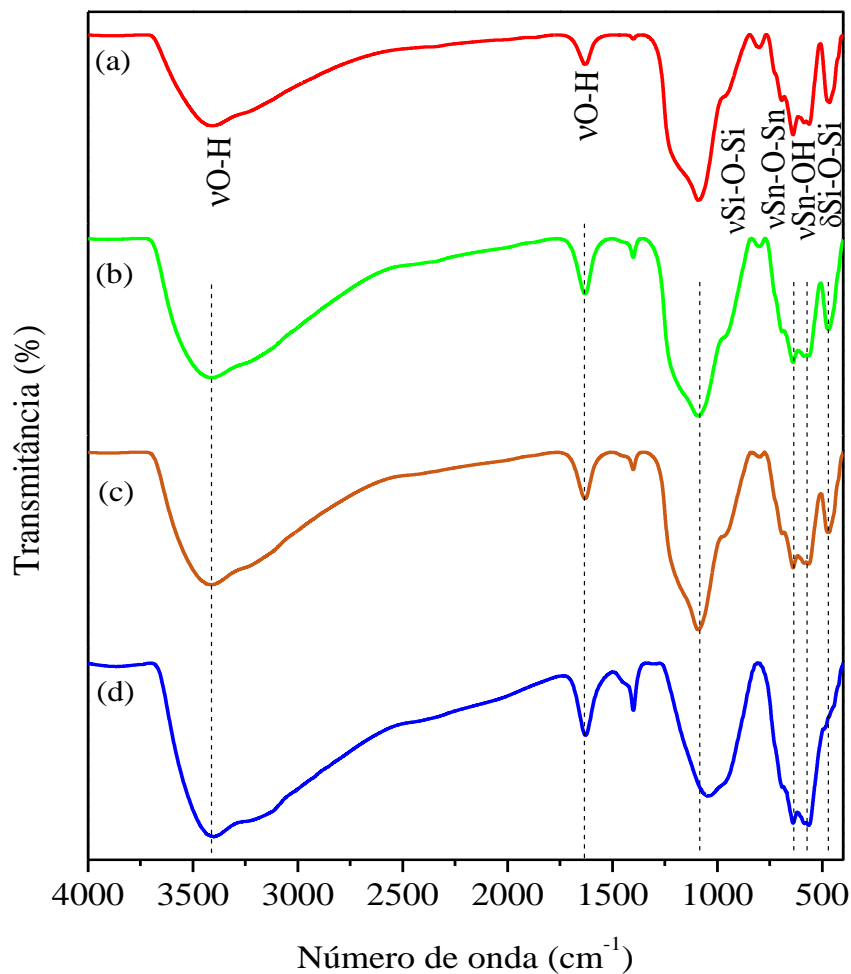
Figura 22 - Espectros de FTIR (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x.\text{H}_y$  0,05 e (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x.\text{H}_y$  0,1 (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x.\text{H}_y$  0,2 (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x.\text{H}_y$  0,4



Fonte: Dados da pesquisa.

Após a etapa de calcinação também utilizou-se a espectroscopia FTIR para caracterizar o material. Na Figura 23 tem-se os materiais calcinados a 300 °C (materiais A) onde observa-se um perfil semelhante ao dos materiais não calcinados, mostrando bandas intensas de ligação O-H que indicam presença de hidratação nas amostras.

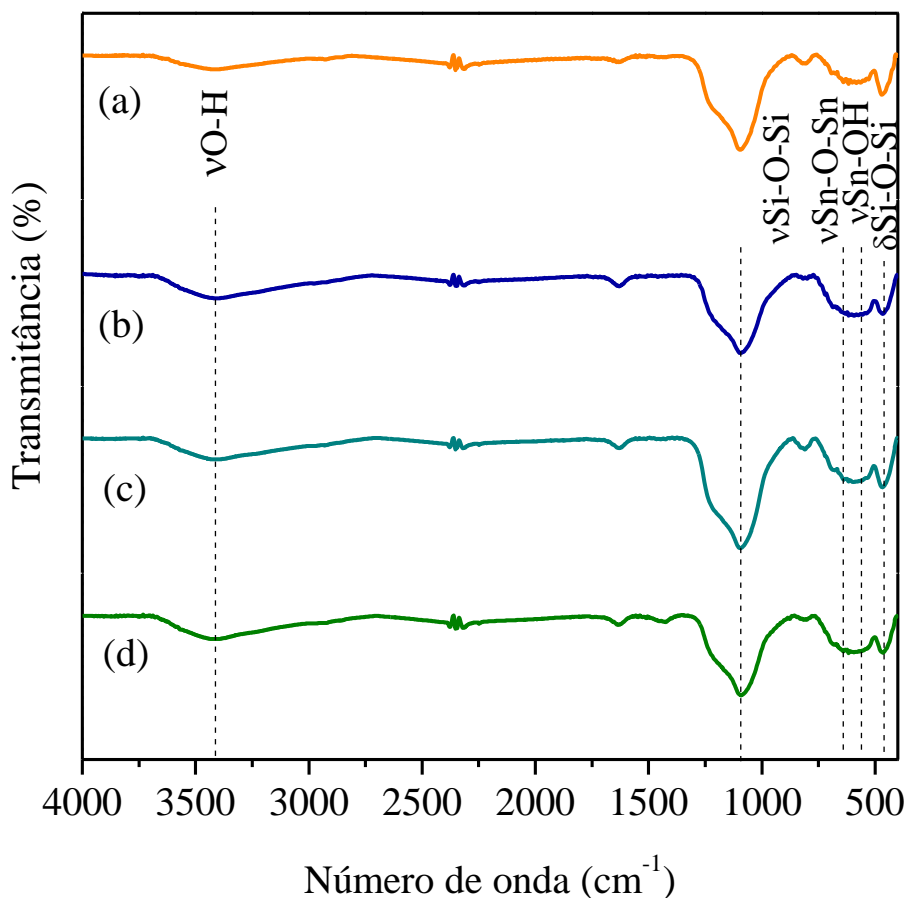
Figura 23 - Espectros de FTIR dos materiais calcinados a 300 °C (a) A 0,05 e (b) A 0,1 (c) A 0,2 (d) A 0,4



Fonte: Dados da pesquisa

Na Figura 24 tem-se os materiais calcinados à 700 °C (materiais B). Em todos os espectros da Figura 24 observa-se bandas características dos três materiais componentes das amostras ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiOH}$  e  $\text{SnO}_2$ ) e uma diminuição das bandas referentes à ligação O-H e Sn-OH, o que demonstra a perda da hidratação no material e a formação do  $\text{SnO}_2$  cristalino.

Figura 24 - Espectros de FTIR dos materiais calcinados à 700 °C (a) B 0,05 e (b) B 0,1 (c) B 0,2 (d) B 0,4



Fonte: Dados da pesquisa.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

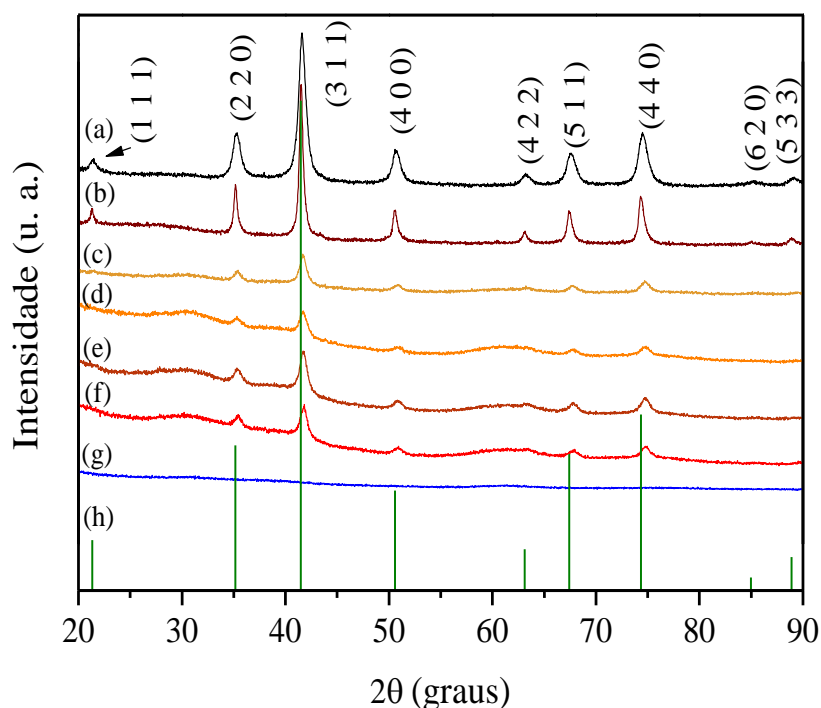
A estrutura cristalina dos componentes do material foi investigada por DRX. O difratograma da Figura 25a apresentou nove valores dos ângulos de Bragg para os quais ocorrem as reflexões em:  $2\theta = 21,37^\circ$ ;  $35,17^\circ$ ;  $41,58^\circ$ ;  $50,53^\circ$ ;  $63,16^\circ$ ;  $67,54^\circ$ ;  $74,50^\circ$ ;  $85,11^\circ$  e  $89,16^\circ$ . A posição e a intensidade dos planos de difração observados na Figura 25a são indicativos da estrutura cristalina cúbica de espínélio invertido da magnetita, de acordo com o perfil cristalográfico JCPDS 01-088-0315. A Figura 25b mostra um padrão de difração semelhante ao da Figura 25a referente à magnetita, evidenciando que o SiOH na superfície das MNPs está em fase amorfa e que este não altera a estrutura da magnetita, o que também foi observado por Ahangaran e colaboradores (AHANGARAN; HASSANZADEH; NOURI, 2013). Nas Figuras 25c a 25f onde tem-se  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  modificado com  $\text{SnO}_x\text{H}_y$



em diferentes concentrações do precursor de estanho, observa-se a diminuição da intensidade dos picos de difração, demonstrando um aumento da fase amorfa sobre a superfície da magnetita, sugerindo que o  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  foi incorporado, pois o mesmo não apresenta cristalinidade como se pode observar na Figura 25g referente ao difratograma do  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  onde não se observam picos de difração. Somente após tratamento térmico o  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  perde hidratação e passa para sua forma cristalina (ZHOU et al., 2015).

O difratograma da Figura 25a referente à magnetita também foi utilizado para estimar o tamanho do núcleo magnético do material. Através da equação de Debye-Scherrer obteve-se um diâmetro médio para as MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  de 10 nm (BARICK et al., 2014; SOARES et al., 2014).

Figura 25 - Difratogramas (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{SnO}_x\text{H}_y$  (c) 0,05 (d) 0,1 (e) 0,2 (f) 0,4 (g)  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  e (h) Ficha JCPDS 01-088-0315 referente à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

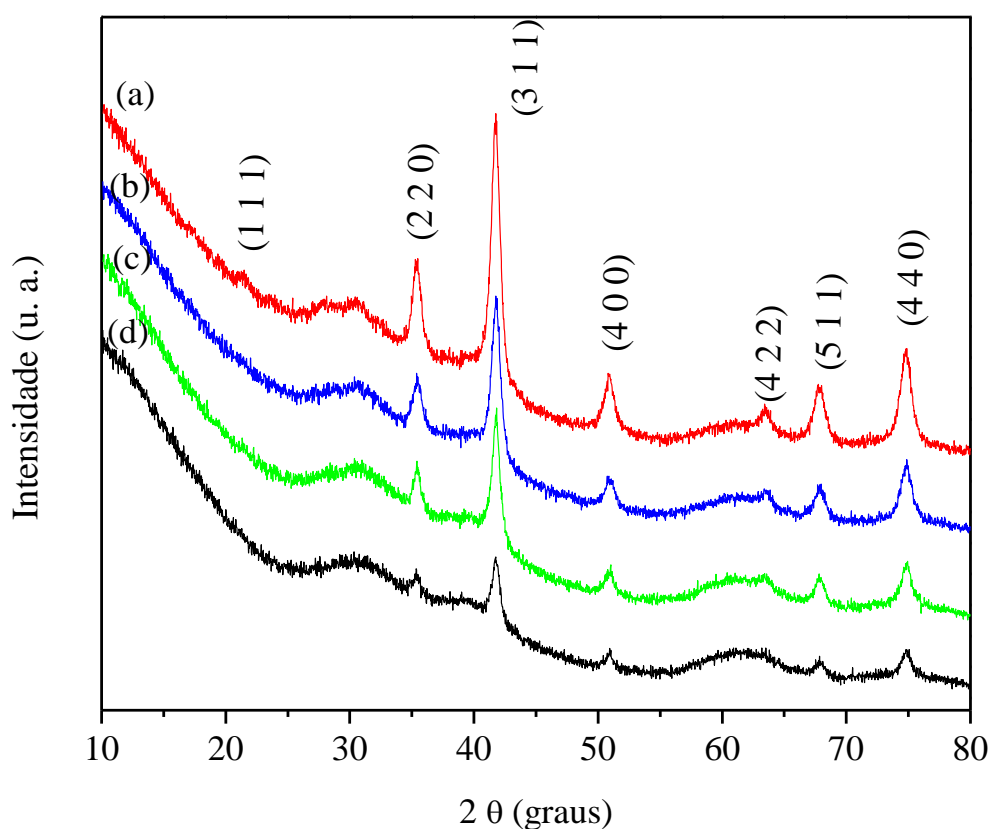


Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 26 mostra os difratogramas referentes aos materiais calcinados a 300 °C. A literatura reporta a obtenção de  $\text{SnO}_2$  cristalino em filme fino após tratamento térmico de

300 °C por um tempo de 2 h (BARRETTO et al., 2008). Além disso, a transição de fase entre a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e a  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ocorre com temperaturas acima de 250 °C (SAHOO et al., 2010). Porém a Figura 26 mostra planos de difração semelhantes aos da Figura 25, referentes apenas à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , de acordo com a Ficha JCPDS 01-088-0315. Isto demonstra que não houve mudança de estrutura no material com o tratamento térmico a essa temperatura, não havendo a formação do  $\text{SnO}_2$  cristalino. Também não observou-se mudança de fase da magnetita para maghemita, pois apesar de apresentarem planos de difração semelhantes, a maghemita apresenta planos de difração em  $2\theta = 27,4^\circ$  e  $30,55^\circ$  que permitiria diferenciá-la da magnetita (PETERNELE et al., 2014).

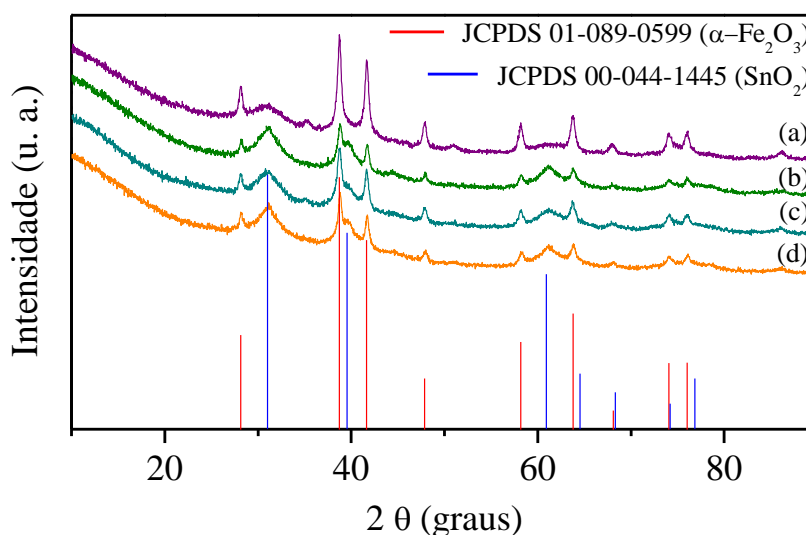
Figura 26 - Difratomogramas dos materiais calcinados à 300 °C (a) A 0,05 (b) A 0,1 (c) A 0,2 (d) A 0,4



Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 27 mostra os difratogramas referentes aos materiais calcinados a 700 °C. A literatura reporta que o SnO<sub>2</sub> obtido com temperaturas próximas a 700 °C perde dois oxigênios da superfície e o Sn<sup>4+</sup> da superfície se reduz a Sn<sup>2+</sup>, o que torna o material mais reativo (FLORIANO et al., 2010; ZHOU et al., 2015). Quanto à Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, a literatura descreve que a mudança de fase de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é obtida com temperaturas de 500 °C a 850 °C (FERNANDES; KAWACHI, 2010; SAHOO et al., 2010). Os difratogramas da Figura 27 mostram a presença de dois materiais cristalinos: a hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou óxido de ferro (III) representada pelos planos 2θ = 28,15°; 38,76°; 41,73°; 47,92°; 58,19°; 63,75°; 68,00°; 74,03° e 76,07° correspondentes aos planos (0 1 2), (1 0 4), (1 1 0), (1 1 3), (0 2 4), (1 1 6), (0 1 8), (2 1 4) e (3 0 0), respectivamente; e o SnO<sub>2</sub> representado pelos planos 2θ = 31,16°; 39,81°; 61,04°; 63,83°; 68,18°; 74,07° e 76,06° que correspondem aos planos (1 1 0), (1 0 1), (2 1 1), (2 2 0), (0 0 2), (2 2 1) e (1 1 2), respectivamente. A hematita apresenta estrutura romboédrica, de acordo com a ficha JCPDS 01-089-0599 e é resultado da mudança de fase da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> devido ao processo térmico. O SnO<sub>2</sub> apresenta estrutura cristalina tetragonal do tipo rutila, de acordo com a ficha JCPDS 00-041-1445. Os materiais obtidos estão de acordo com o que reporta a literatura

Figura 27 - Difratogramas dos materiais calcinados à 700 °C (a) B 0,05 (b) B 0,1 (c) B 0,2 (d) B 0,4



Fonte: Dados da pesquisa.

#### 5.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A fim de investigar a composição química do material, bem como a influência da concentração da solução precursora de estanho na camada de SnO<sub>2</sub> da superfície do material, utilizou-se a Fluorescência de Raios-X. Por meio desta análise pôde-se identificar e quantificar a presença de elementos com número atômico maior que 8 ( $Z > 8$ ), desta forma a composição dos materiais estão em porcentagens de Fe, Si e Sn.

Pode-se observar na Tabela 3 a composição dos materiais obtidos em quatro concentrações da solução precursora de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O. Com uma concentração de 0,05 mol L<sup>-1</sup> da solução precursora de estanho obteve-se 25,0 % de Sn na superfície do material, dobrando a concentração de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O para 0,1 mol L<sup>-1</sup> obteve-se uma porcentagem de 57,2 % de Sn na superfície. Dobrando mais uma vez a concentração de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O para 0,2 mol.L<sup>-1</sup> obteve-se 49,9 % de estanho na superfície e alterando mais uma vez a concentração de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O para 0,4 mol L<sup>-1</sup> obteve-se 64,1 %. Utilizando a concentração 0,05 mol L<sup>-1</sup> de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O como referência, observa-se que dobrando essa concentração, a quantidade de Sn na superfície aumenta um pouco mais que o dobro. Dobrando mais uma vez a concentração para 0,2 mol L<sup>-1</sup> não há aumento de estanho no material, isto demonstra que a saturação da superfície de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiOH foi atingida, pois não houve aumento do SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> com o aumento da concentração. Utilizando a concentração 0,4 mol L<sup>-1</sup> a quantidade de Sn aumentou em aproximadamente 14 % em relação à concentração 0,2 mol L<sup>-1</sup>, esse aumento está relacionado ao excesso de SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> que não foi eliminado nos processos de lavagem.

Tabela 3 - Composição química dos materiais Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> nas concentrações de 0,05 a 0,4 mol L<sup>-1</sup>.

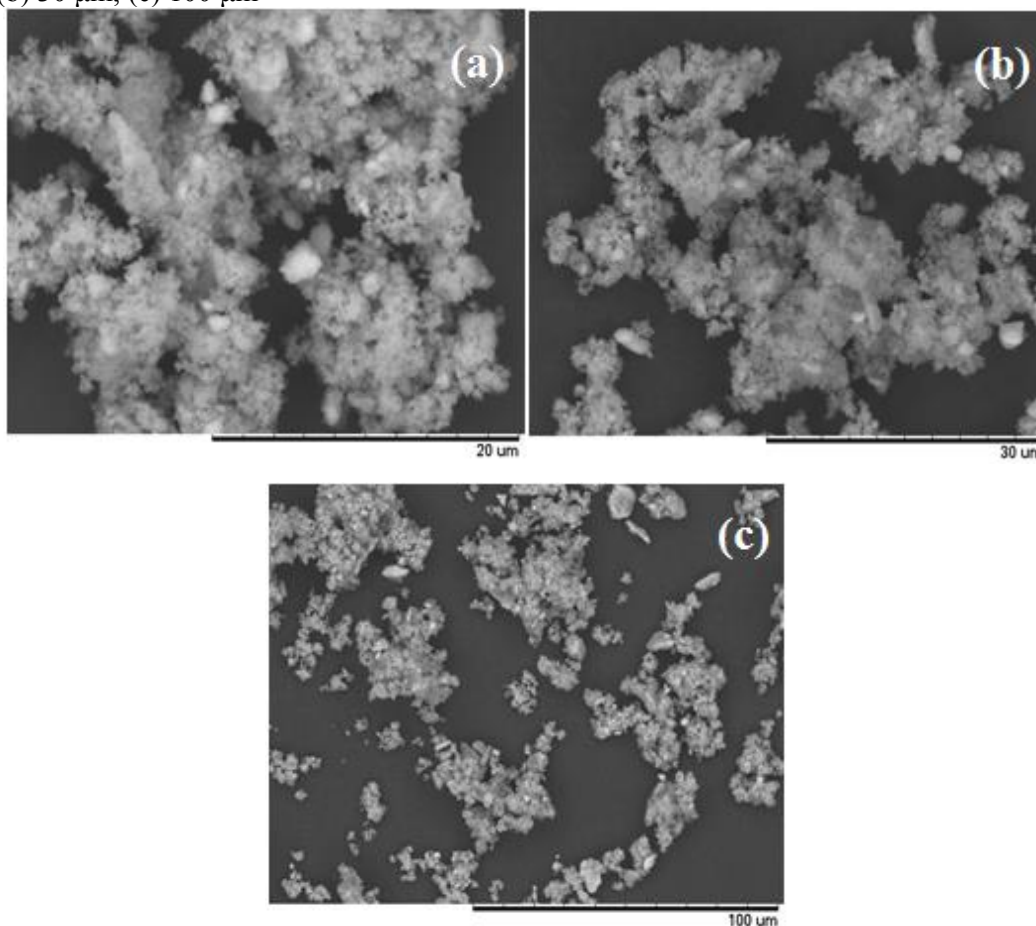
<b>Material</b>	<b>Fe (% Média ± Desvio padrão)</b>	<b>Si (% Média ± Desvio padrão)</b>	<b>Sn (% Média ± Desvio padrão)</b>
<b>0,05</b>	57,5 ± 4,5	17,4 ± 2,5	25,0 ± 3,5
<b>0,1</b>	32,0 ± 9,4	10,8 ± 2,0	57,2 ± 11,1
<b>0,2</b>	37,7 ± 2,5	12,4 ± 1,8	49,9 ± 4,3
<b>0,4</b>	28,8 ± 2,3	7,1 ± 4,5	64,1 ± 6,8

Fonte: Dados da pesquisa.

## 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA (MEV)

A fim analisar o tamanho e a morfologia dos materiais sintetizados utilizou-se a Microscopia Eletrônica por Varredura. A Figura 28 a seguir, mostra as imagens de MEV referentes ao material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ , onde pode-se observar partículas em escala nanométrica formando aglomerados. Estes aglomerados podem ser resultado da quantidade de TEOS utilizada no processo de síntese (2,40 mL), a qual altera a espessura da camada de SiOH formada. Camadas mais espessas de SiOH podem facilitar aglomeração e envolver até mais de uma nanopartícula de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . A literatura reporta que camadas menos espessas de SiOH são obtidas com baixas concentrações de TEOS e por meio de hidrólise lenta (CHANG; TANG, 2014b; GAWANDE et al., 2015; JANG; LIM, 2010; WANG; YAO, 2010)

Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  nas escalas de (a) 20  $\mu\text{m}$ ; (b) 30  $\mu\text{m}$ ; (c) 100  $\mu\text{m}$



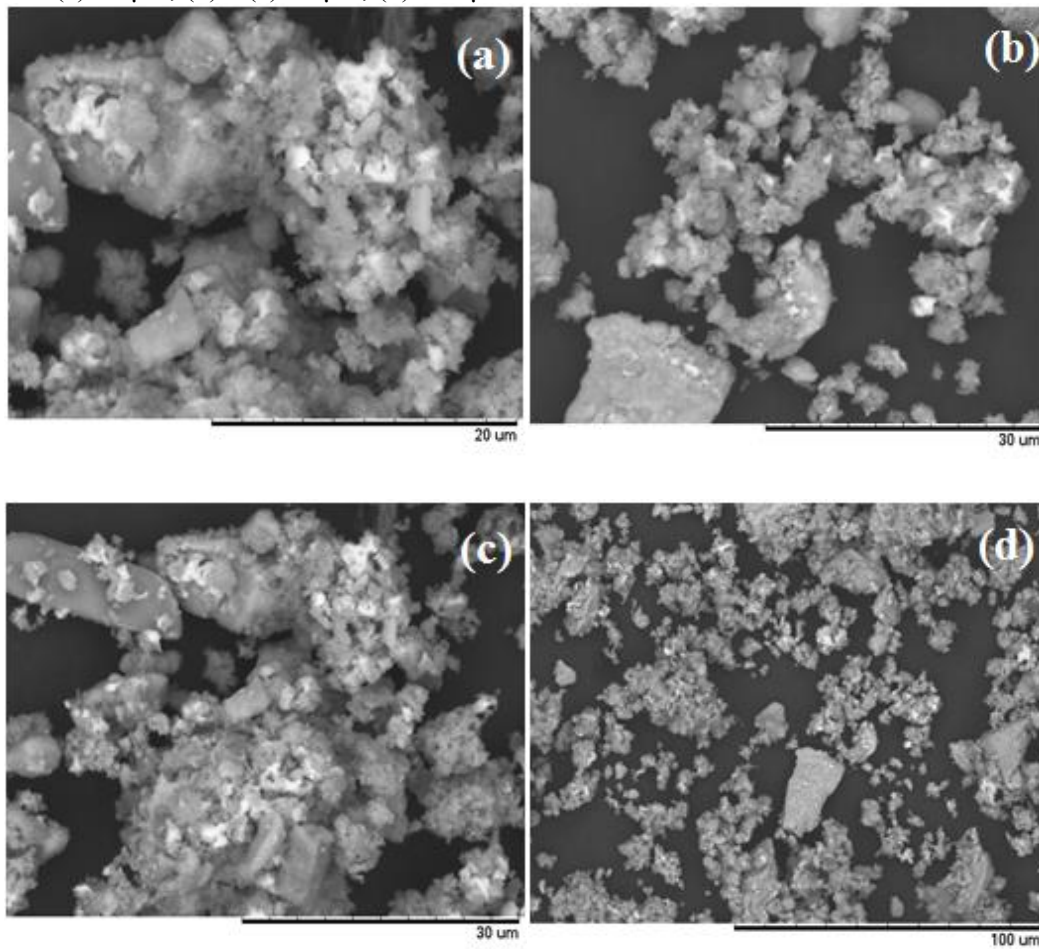
Fonte: Dados da pesquisa.

Nas Figura 29, 30 e 31 a seguir, tem-se as imagens de MEV dos materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05;  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2 respectivamente. A Figura 29 referente ao material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05 mostra partículas da ordem de nanômetros formando aglomerados assim como foi observado para o material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ , estes aglomerados podem ser resultado de excesso de SiOH no material, como foi mencionado anteriormente. Resultado semelhante também foi encontrado por Karunakaram e colaboradores com o nanocompósito formado por  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$  (KARUNAKARAN et al., 2013).

A Figura 30 mostra as imagens referentes a  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 onde observa-se nanopartículas aglomeradas e também o aparecimento de partículas maiores, da ordem de micrômetros, de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$ . Essas partículas indicam o crescimento dos núcleos de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  e a formação de excesso a partir da concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  da solução precursora.

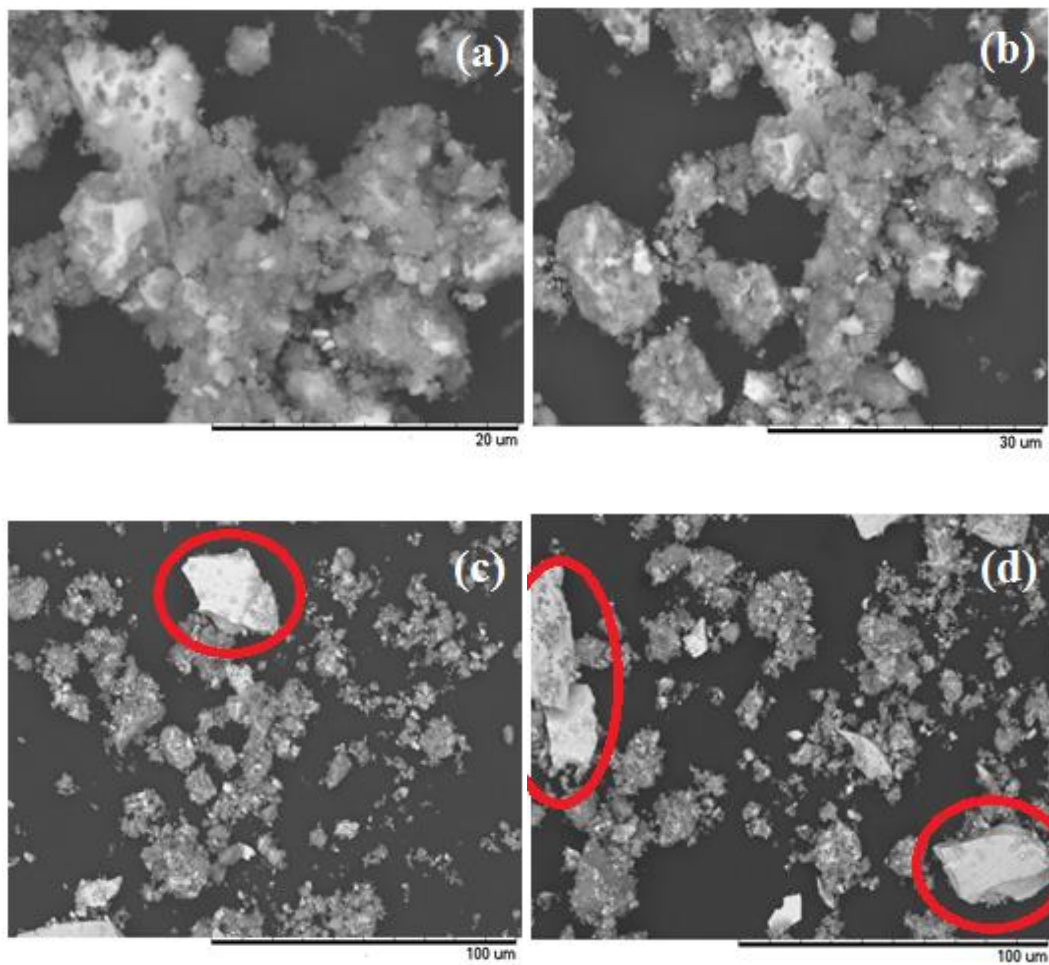
A Figura 31 mostra as imagens referentes ao material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2 onde também observou-se aglomerados de nanopartículas e partículas maiores de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$ , demonstrando que o aumento da concentração acima de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  promove o aparecimento de partículas maiores. Köse e colaboradores fizeram o estudo da influência da concentração do precursor de estanho na estrutura e no tamanho de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  obtidas pelo método sol-gel e observaram que menores concentrações do precursor de estanho garantem partículas menores e mais homogêneas, enquanto concentrações maiores do precursor promove partículas maiores e aglomeradas (KÖSE et al., 2015). A análise de FRX (Tabela 3) mostrou quantidades próximas de Sn nos materiais obtidos com as concentrações  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  o que corrobora com o perfil semelhante das imagens de MEV referentes aos materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2.

Figura 29 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05 nas escalas de (a) 20  $\mu\text{m}$ ; (b) e (c) 30  $\mu\text{m}$ ; (d) 100  $\mu\text{m}$



Fonte: Dados da pesquisa.

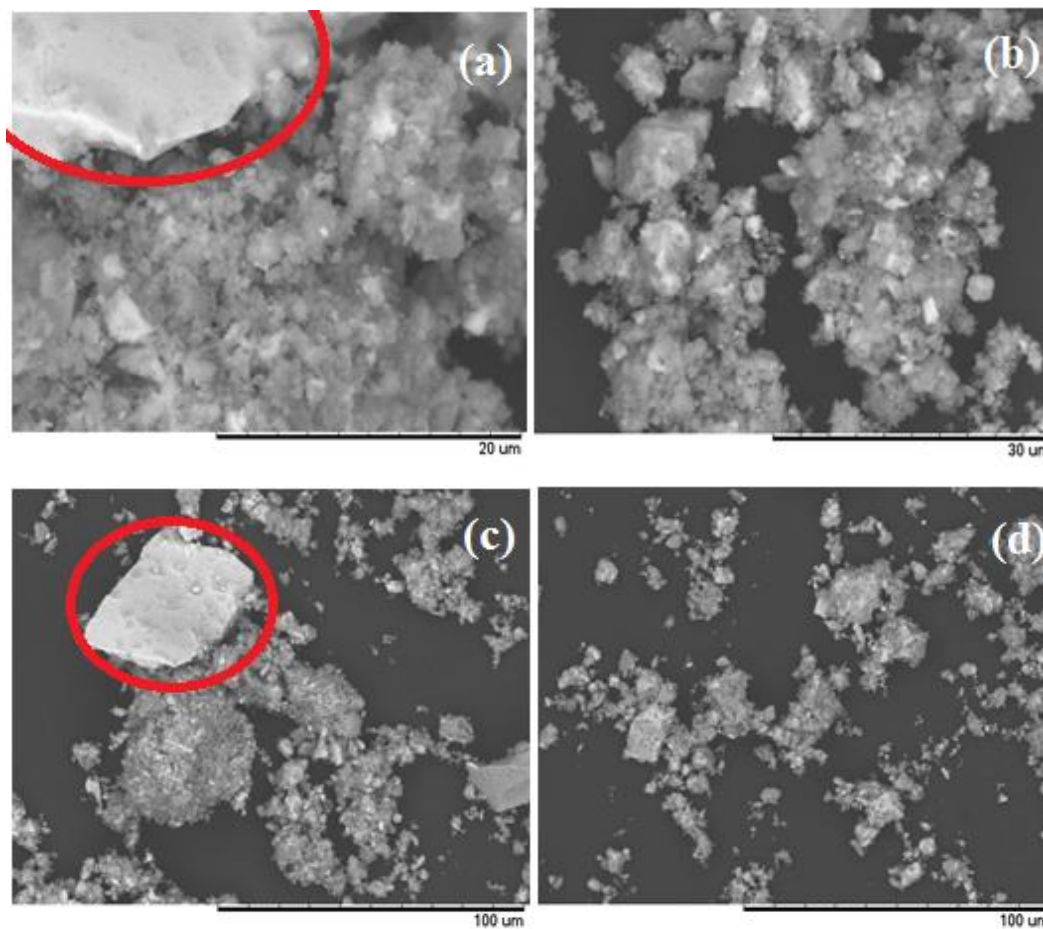
Figura 30 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y 0,1$  nas escalas de (a) 20  $\mu\text{m}$ ; (b) 30  $\mu\text{m}$ ; (c) e (d) 100  $\mu\text{m}$



Fonte: Dados da pesquisa.



Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica por varredura de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2 nas escalas de (a) 20  $\mu\text{m}$ ; (b) 30  $\mu\text{m}$ ; (c) e (d) 100  $\mu\text{m}$



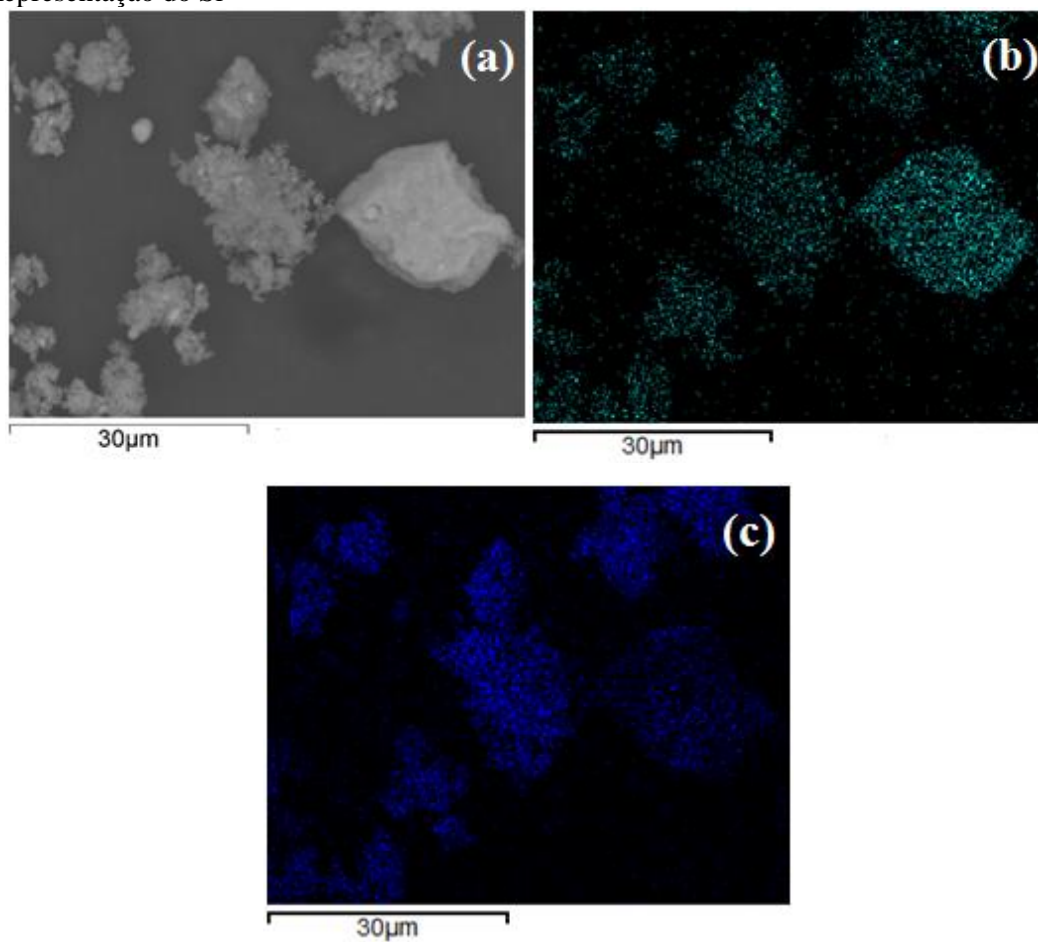
Fonte: Dados da pesquisa.

## 5.6 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDX)

Para confirmar a pureza e analisar a composição dos materiais sintetizados utilizou-se a Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A Figura 32 mostra os mapas composicionais e a Figura 33 mostra o espectro de EDX e o resultado da análise quantitativa de EDX do material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ . Por meio dos mapas composicionais observa-se a presença dos dois componentes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiOH}$ ) de maneira uniforme na amostra, indicando que todas as MNPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  foram revestidas por  $\text{SiOH}$ .

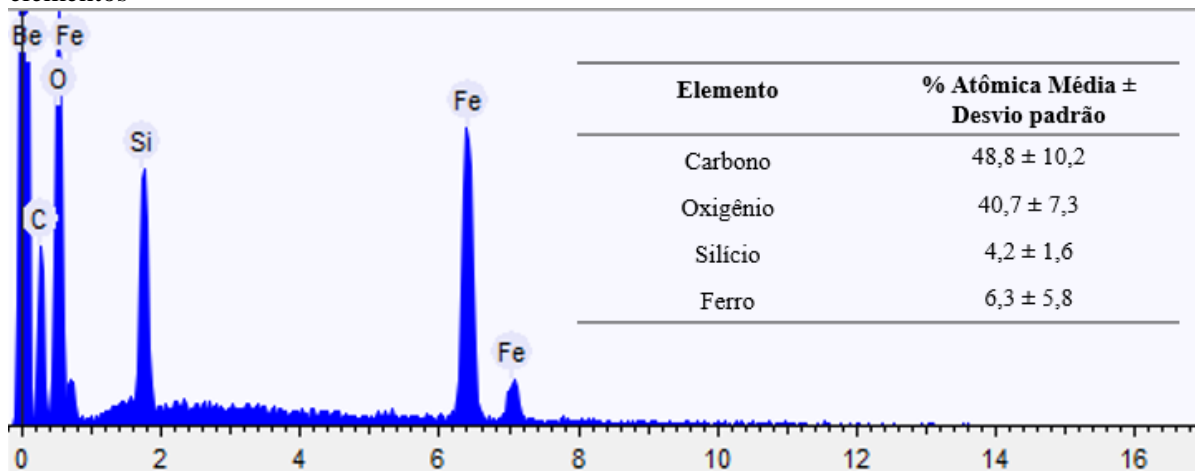
O resultado da análise quantitativa de EDX na Figura 33 mostra a porcentagem atômica média dos componentes da amostra, onde obteve-se 6,3 % para o Fe; 4,2 % para o Si; 40,7 % para o O e 48,8 % para o C. A porcentagem de carbono presente em todas as amostras é devido a utilização de fita de carbono no porta-amostra do aparelho.

Figura 32 - Mapas composicionais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  (a) Imagem de MEV; (b) Representação do Fe; (c) Representação do Si



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 33 - Espectro de EDX de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$ ; Inserido o resultado da análise quantitativa dos elementos



Fonte: Dados da pesquisa.

Na Figura 34 tem-se os mapas composicionais e a Figura 35 mostra o espectro de EDX e os resultados da análise quantitativa referentes ao material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05. Através dos mapas composicionais percebe-se a presença dos três componentes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiOH}$ ,  $\text{SnO}_x\text{H}_y$ ) em todo o corpo da amostra, não apresentando áreas de maior concentração para nenhum dos elementos (Fe, Si e Sn), fato que evidencia a interação do Sn com os grupos silanóis da superfície da nanopartícula modificada, como mencionado anteriormente e o revestimento das NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  (ZHAO et al., 2014; ZHENG et al., 2013a). A Figura 35 mostra a porcentagem atômica média dos componentes da amostra, onde obteve-se 13,2 % para o Fe; 5,6 % para o Si; 52,7 % para o O e 3,6 % para o Sn. A porcentagem de carbono presente em todas as amostras é devido a utilização de fita de carbono no porta-amostra do aparelho.

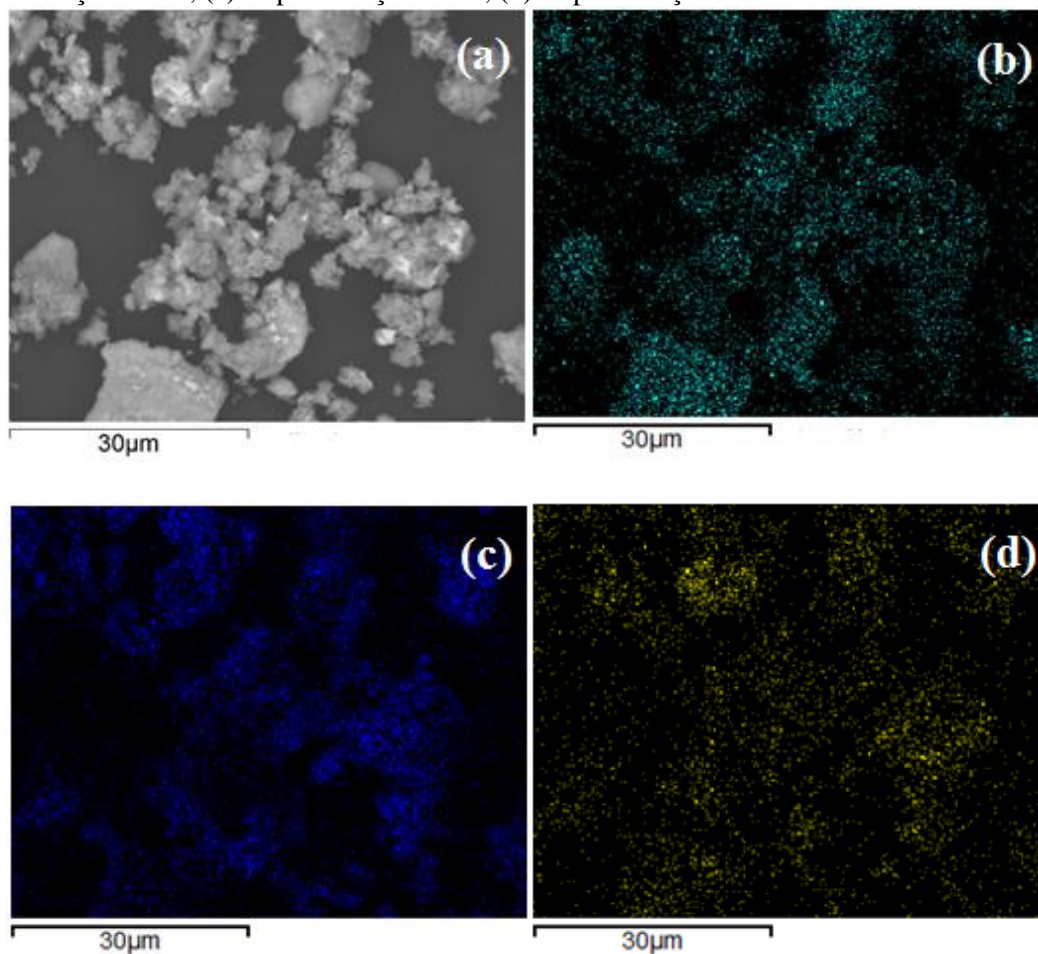
Nas Figuras 36 e 37 tem-se os mapas composicionais e o espectro de EDX com o resultado da análise quantitativa do material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1. Por meio dos mapas composicionais da Figura 36 também observa-se a presença dos três componentes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiOH}$ ,  $\text{SnO}_x\text{H}_y$ ) em todo o corpo da amostra. Porém observa-se pontos da amostra de maior concentração de Sn. Isto demonstra o crescimento de partículas de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  como o aumento da concentração da solução precursora de estanho, o que é demonstrado pelo aparecimento de partículas maiores nas imagens de MEV e pelos pontos de maior concentração no mapa composicional referente ao estanho. A Figura 37 mostra a porcentagem atômica média dos

componentes da amostra, onde obteve-se 6,2 % para o Fe; 3,1 % para o Si; 48,8 % para o O e 8,3 % para o Sn. Observa-se que a concentração de Sn aumentou mais que o dobro no material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 mostrando que com a concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> há o excesso e o crescimento das partículas de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$ .

Na Figura 38, referente aos mapas composicionais do material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2 também observa-se a presença dos três componentes ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , SiOH,  $\text{SnO}_x\text{H}_y$ ) em todo o corpo da amostra. Assim como no material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 é possível destacar uma maior concentração de Sn em determinados pontos e o aparecimento de partículas maiores, o que confirma que o  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  já está em excesso. A Figura 39 mostra o espectro de EDX e o resultado da análise quantitativa com a porcentagem atômica média dos componentes da amostra, onde obteve-se 7,0 % para o Fe; 4,6 % para o Si; 74,6 % para o O e 8,0 % para o Sn.

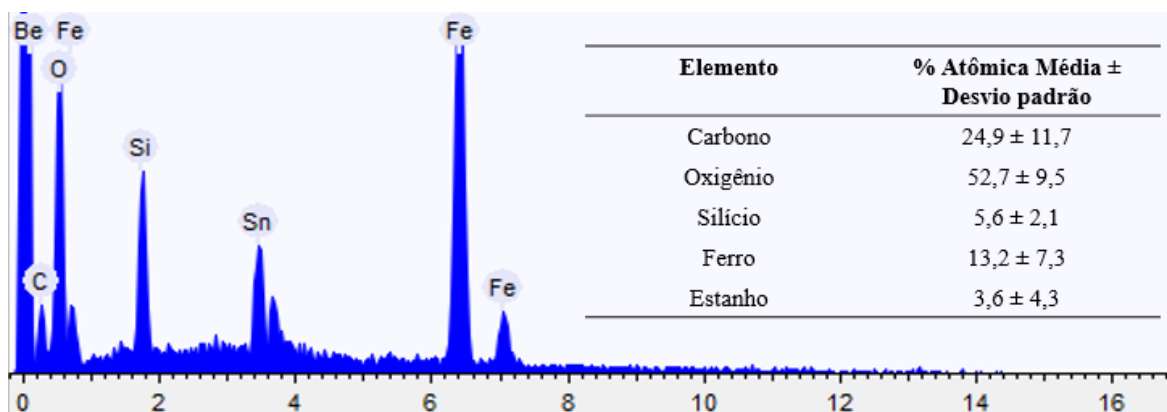
Ao comparar as porcentagens atômicas médias do Sn nos três materiais mencionados anteriormente, percebe-se o aumento da quantidade de Sn com o aumento da concentração da solução precursora entre os materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05 e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 e valores muito próximos para a quantidade de Sn entre os materiais  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2. Como observou-se por meio das análises de MEV e EDX o material obtido com a concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> já apresentava excesso de  $\text{SnO}_2$ , indicando que a saturação da superfície do material foi atingida com a concentração de 0,05 mol L<sup>-1</sup> da solução de  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Ao utilizar concentrações acima deste valor no processo de síntese, o excesso de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  formado pode levar ao aparecimento de cristais maiores.

Figura 34 - Mapas composicionais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05 (a) Imagem de MEV; (b) Representação do Fe; (c) Representação do Si; (d) Representação do Sn



Fonte: Dados da pesquisa.

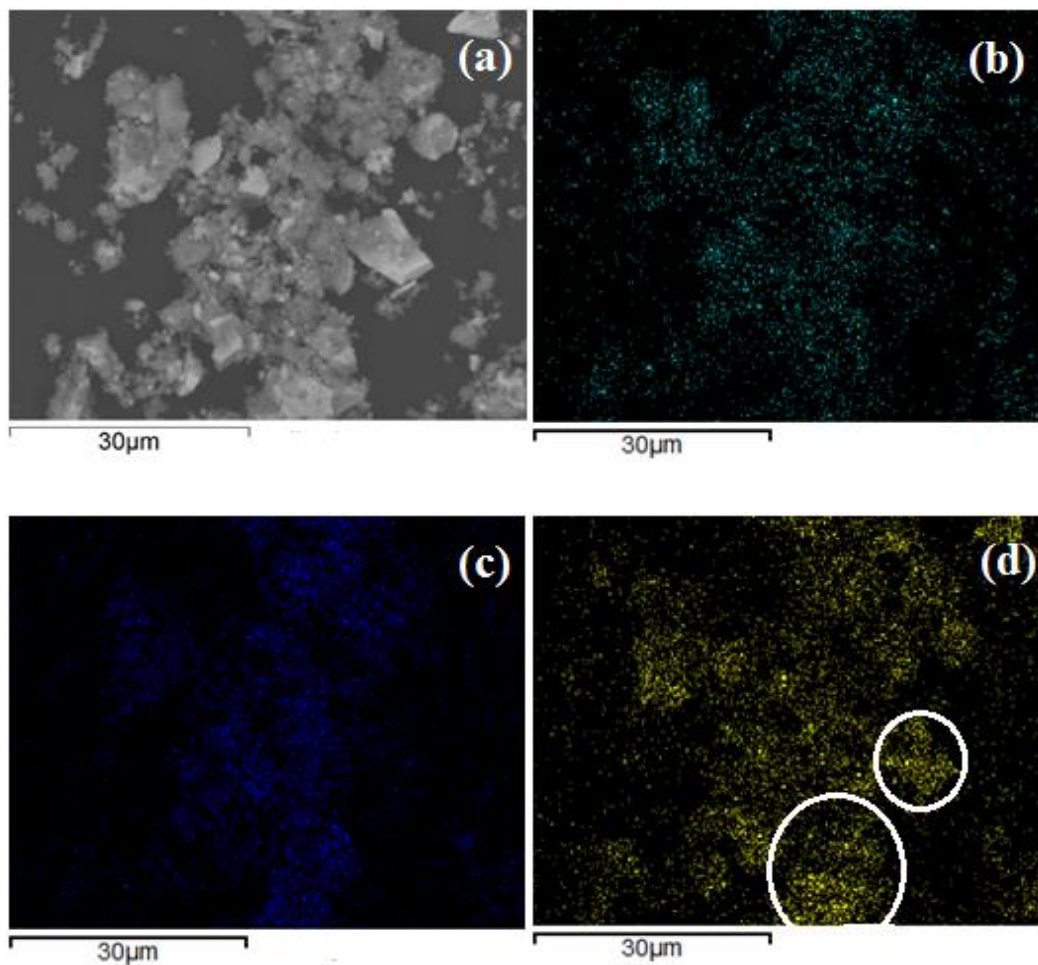
Figura 35 - Espectro de EDX de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05; Inserido o resultado da análise quantitativa dos elementos



Fonte: Dados da pesquisa.

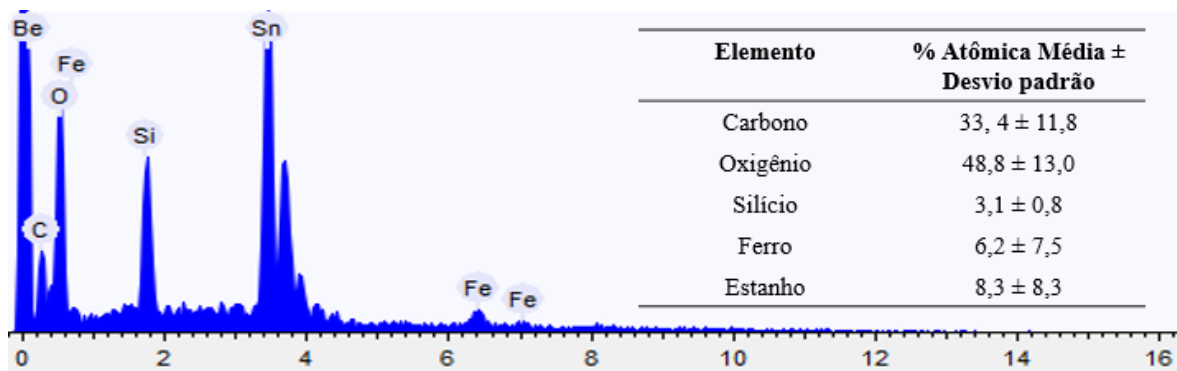


Figura 36 - Mapas composicionais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 (a) Imagem de MEV; (b) Representação do Fe; (c) Representação do Si; (d) Representação do Sn



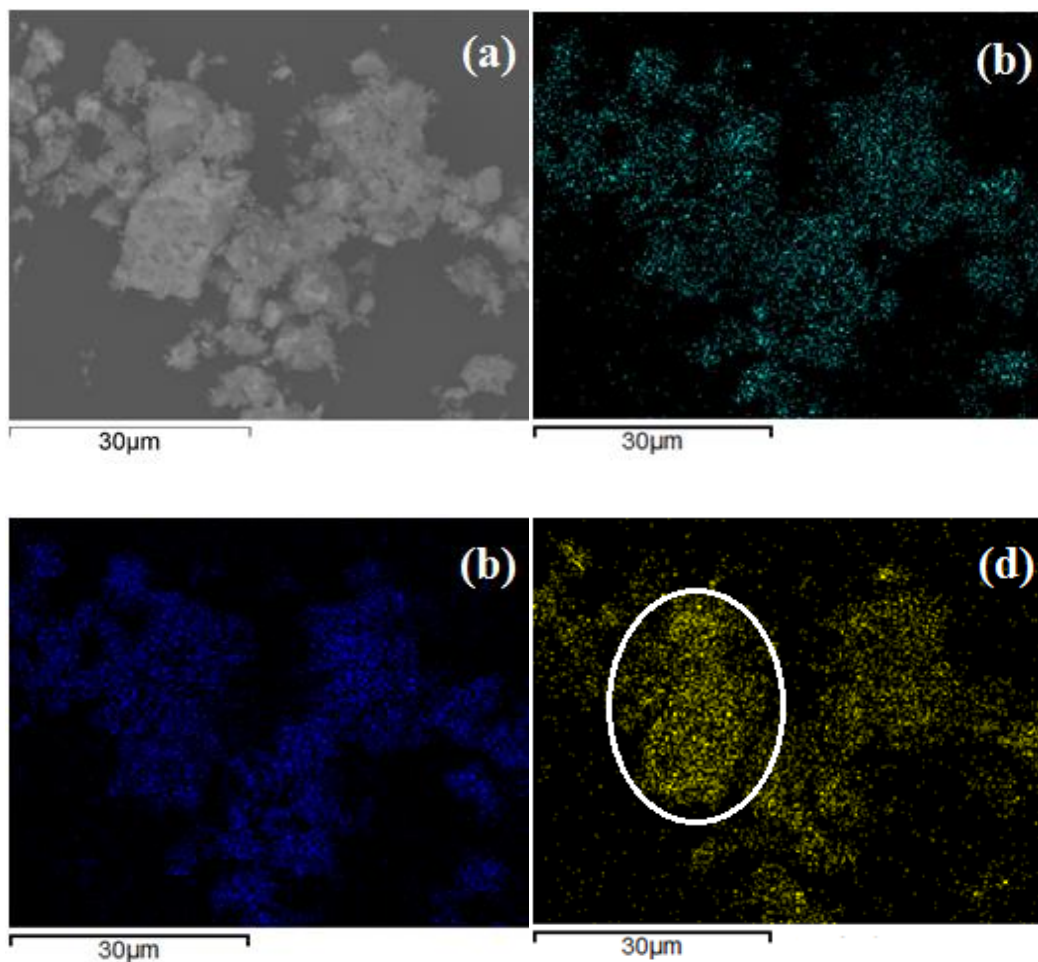
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 37 - Espectro de EDX de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1; Inserido o resultado da análise quantitativa dos elementos



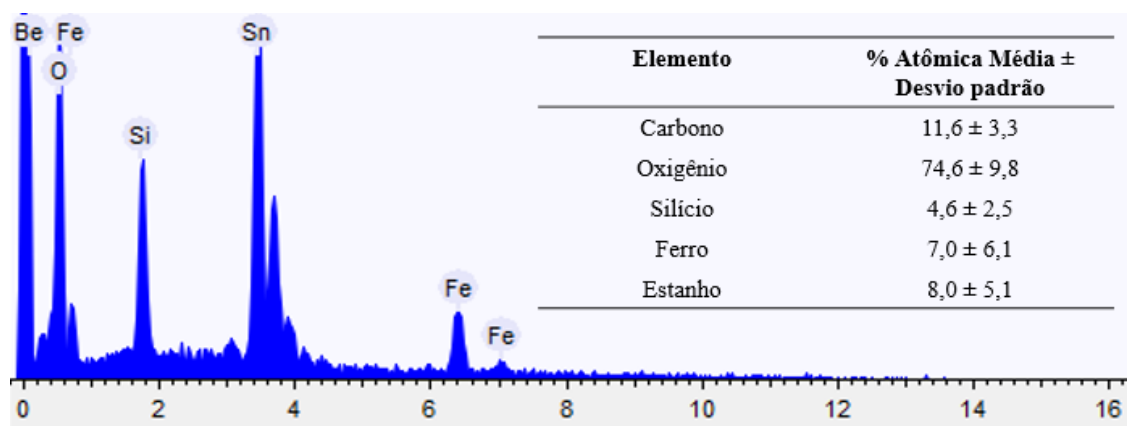
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 38 - Mapas composicionais de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2 (a) Imagem de MEV; (b) Representação do Fe; (c) Representação do Si; (d) Representação do Sn



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 39 - Espectro de EDX de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,2; Inserido o resultado das análise quantitativa dos elementos

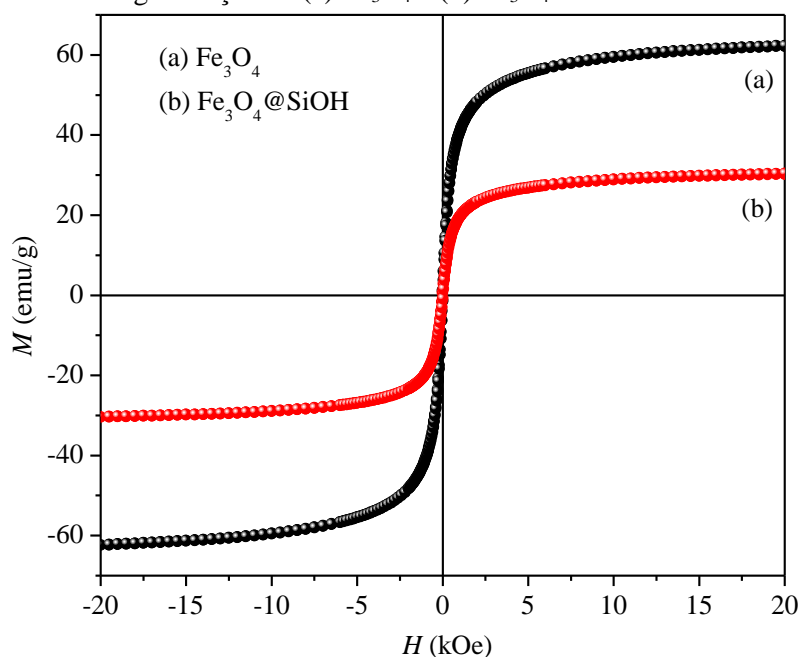


Fonte: Dados da pesquisa.

## 5.7 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

A fim de verificar o comportamento magnético dos materiais sintetizados utilizou-se a magnetometria. A Figura 40 a seguir mostra as curvas de magnetização referentes à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  obtidas à 300 K. A  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  apresentou um valor de magnetização de saturação ( $M_s$ ) de 62 emu/g enquanto para  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  obteve-se um valor de 30 emu/g. Observa-se que houve uma diminuição de 50% da magnetização do material com o recobrimento de SiOH, que não é um material não magnético e portanto provoca essa diminuição, fato que é bem descrito na literatura (SOARES et al., 2014; WANG et al., 2013; WANG; YAO, 2010). Zheng e colaboradores obtiveram NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  com tamanho de 5 nm que apresentaram  $M_s$  de 66,3 emu/g e após o recobrimento com SiOH o material apresentou  $M_s$  de 39,3 emu/g, uma diminuição de 41% na magnetização (ZHENG et al., 2013b). Valores de  $M_s$  entre 30-50 emu/g são descritos na literatura para nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (LU; SALABAS; SCHÜTH, 2007). Observa-se ainda o comportamento superparamagnético dos materiais, que é característico de nanopartículas magnéticas com tamanhos reduzidos, e se refere a materiais que apresentam alta susceptibilidade magnética na presença do campo magnético mas não mantém a magnetização na ausência do campo (INDIRA; LAKSHIMI, 2010).

Figura 40 - Medidas de magnetização de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$



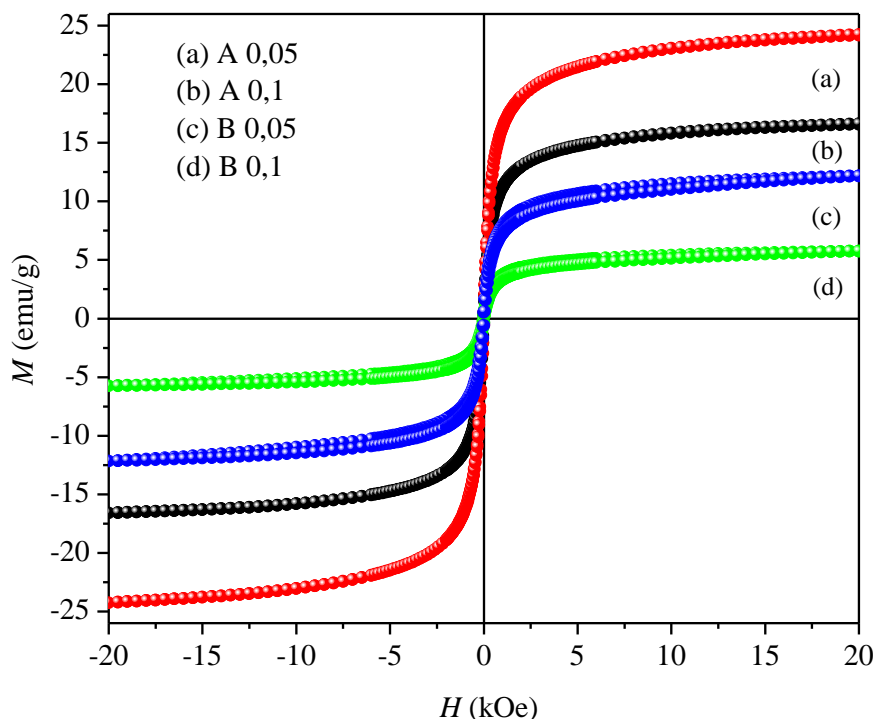
Fonte: Dados da pesquisa.



Os materiais modificados com estanho também foram testados, são eles:  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$  (material A, calcinado à 300 °C) e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$  (material B, calcinado à 700 °C). A Figura 41 a seguir, mostra as curvas de magnetização para A 0,05 e 0,1 e B 0,05 e 0,1. O material A 0,05 apresentou uma magnetização de saturação de 24 emu/g, mostrando que a modificação com o estanho e o processo de calcinação à 300 °C reduziu em 20 % a magnetização do material em relação ao material  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  ( $M_s = 30$  emu/g). Para o material A 0,1 obteve-se um valor de 16 emu/g, demonstrando que o aumento da concentração de estanho na superfície contribui para a diminuição da magnetização.

O material B 0,05 mostrou um valor de magnetização de saturação de 12 emu/g, o valor baixo pode ser atribuído ao processo térmico, o qual promove a mudança de fase da magnetita para hematita que apresenta maior estabilidade e menor susceptibilidade ao campo magnético (KOPANJA et al., 2016; PARIONA et al., 2016). O material B 0,1 apresentou o valor de 6 emu/g, mostrando mais uma vez a redução da magnetização com o aumento do estanho na superfície do material e o tratamento térmico. Karunakaran e colaboradores obtiveram o nanocompósito  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SnO}_2$  por síntese hidrotérmica e sonoquímica, obtendo valores de  $M_s$  de 1,5 emu/g e 3,6 emu/g, respectivamente (KARUNAKARAN et al., 2013). A literatura descreve que a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  *bulk* apresenta comportamento antiferromagnético com magnetização de saturação próxima a 0,3 emu/g e ciclo de histerese onde pode-se mensurar a magnetização remanescente ( $M_r$ ) e a coercitividade ( $H_c$ ) (HAO et al., 2016; KOPANJA et al., 2016; PARIONA et al., 2016). Porém em tamanhos menores, a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  também pode apresentar comportamento superparamagnético, como mostrado na Figura 41, onde não se observa histerese, magnetização remanescente e coercitividade (KOPANJA et al., 2016; PARIONA et al., 2016).

Figura 41 - Medidas de magnetização de (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,05 (A 0,05); (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,1 (A 0,1); (c)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$  0,5 (B 0,05); (d)  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$  0,1 (B 0,1)



Fonte: Dados da pesquisa.

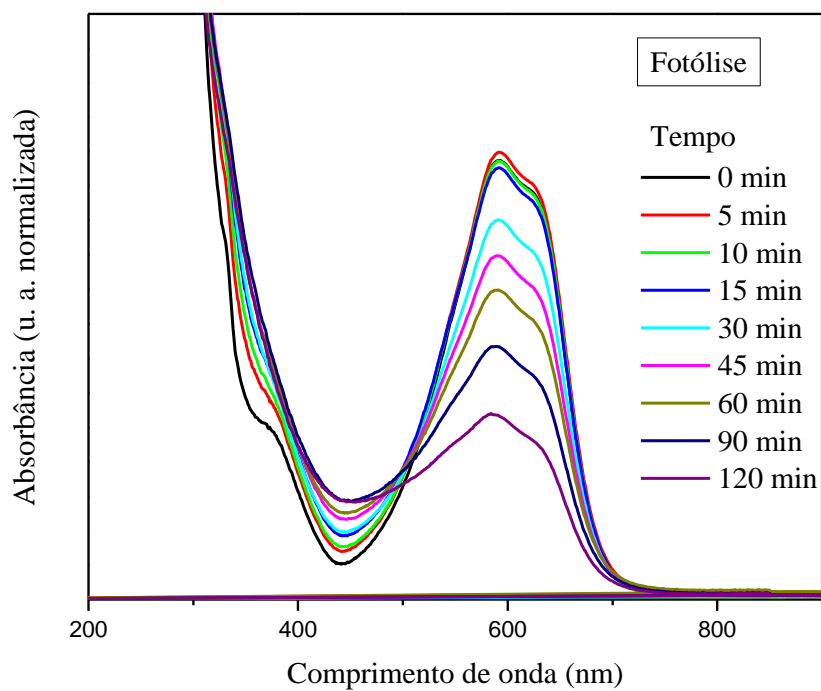
## 5.8 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS NANOMATERIAIS FRENTE À FOTODEGRADAÇÃO DO CORANTE AZUL DE REMAZOL

Os materiais sintetizados foram testados como catalisadores frente à reação de fotodegradação do corante azul de remazol, por meio da fotocatalise heterogênea, um dos processos de oxidação avançada com grande potencial para eliminação de contaminantes orgânicos em efluentes (JANA; MONDAL, 2014; KANG et al., 2011; MAIA et al., 2014; NIU et al., 2010; SOLÍS-CASADOS et al., 2009; SUN et al., 2014).

Para avaliar a influência da luz UV sobre às moléculas de corante foi feita a fotólise (reação sem catalisador). E posteriormente, com  $\text{SnO}_2$  puro, obtido pelo método sol-gel e calcinado à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , a fim de avaliar a atividade fotocatalítica do mesmo na superfície das MNPs modificadas.

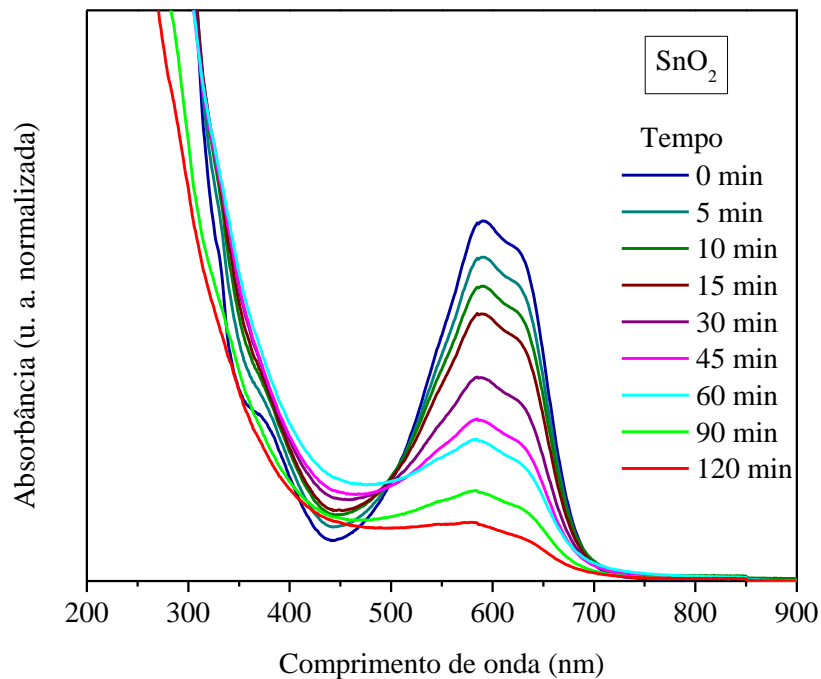
Os materiais sintetizados testados foram  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y 0,4$  (calcinado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ) e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2 0,4$  (calcinado a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Nas Figuras 42 a 45 a seguir, observa-se os espectros de UV-Vis referentes ao acompanhamento da fotólise do corante azul de remazol e das fotocatalises utilizando  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y 0,4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2 0,4$ .

Figura 42 - Degradação do corante azul de remazol sob luz UV na ausência de catalisador durante 120 min



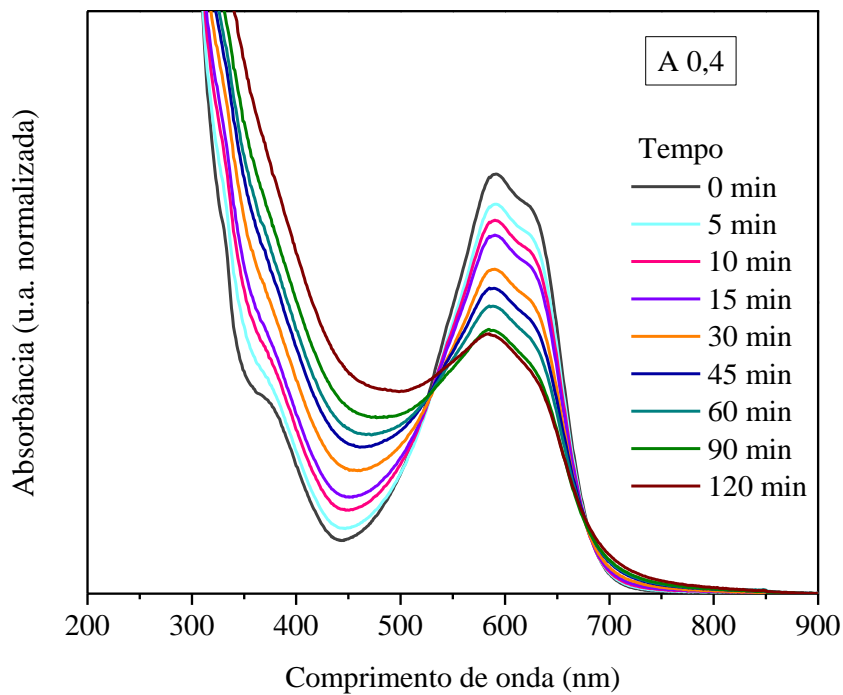
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 43 - Fotodegradação do corante azul de remazol com o SnO<sub>2</sub> puro como catalisador durante 120 min



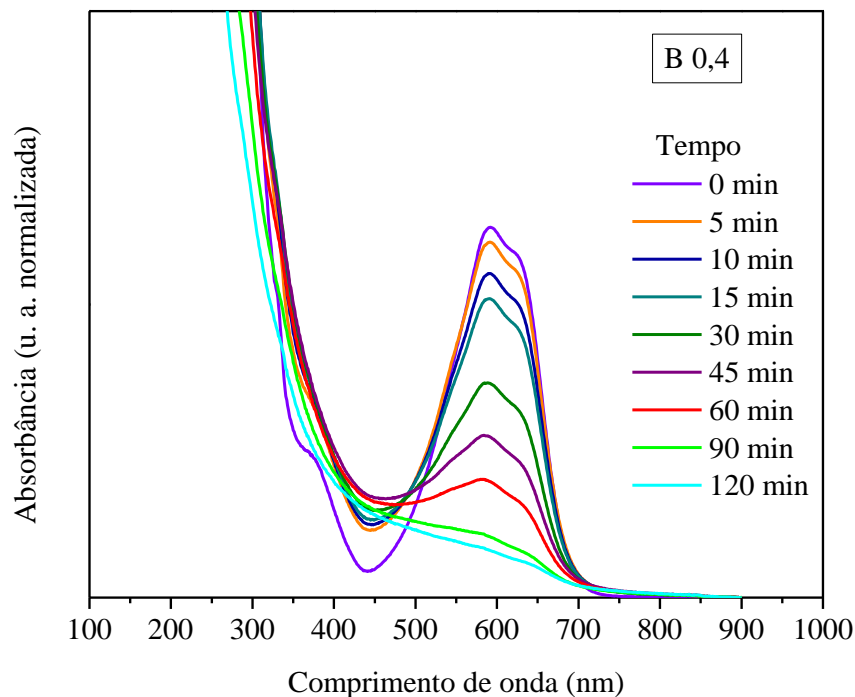
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 44 - Fotodegradação do corante azul de remazol com o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (A 0,4) como catalisador durante 120 min



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 45 - Fotodegradação do corante azul de remazol com o  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{/SnO}_2$  (B 0,4) como catalisador durante 120 min

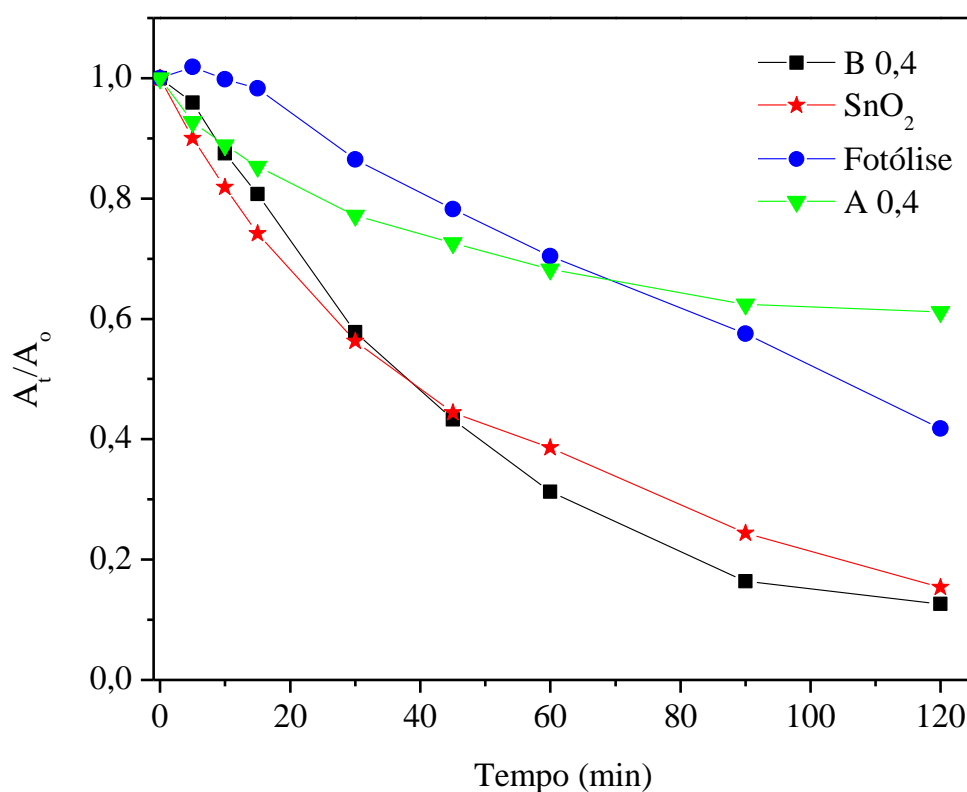


Fonte: Dados da pesquisa.

A partir dos espectros de UV-Vís foi possível calcular a taxa de degradação do corante ao longo de 120 min de reação para a fotólise e para as fotocatalises, como mostra a Figura 46, referente à absorvância relativa. Para a fotólise obteve-se uma taxa de degradação de 58,2%. Para a fotocatalise com  $\text{SnO}_2$  puro obteve-se 84,7%. Para os materiais sintetizados obteve-se uma taxa de degradação de 38,8% para  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2\text{/SnO}_x\text{H}_y$  0,4 (calcinado a 300 °C) e 87,3% para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2\text{/SnO}_2$  0,4 (calcinado a 700 °C). Observa-se que apenas o material calcinado a 700 °C apresenta atividade fotocatalítica, a qual é superior ao  $\text{SnO}_2$  puro. Isto se deve ao fato de que o material calcinado a 300 °C não apresentou a formação de  $\text{SnO}_2$  cristalino como mostrou-se anteriormente por DRX (Figura 25) mantendo a fase amorfa de  $\text{SnO}_2$  hidratado que não é fotocataliticamente ativa. Já o material calcinado a 700 °C apresentou o  $\text{SnO}_2$  cristalino (Figura 26), além disso, é bem reportado na literatura que a estrutura de superfície do cristal de  $\text{SnO}_2$  tem grande influência sobre sua atividade fotocatalítica (RIAZ; BASHIR; NASEEM, 2014; SOARES et al., 2014). A estrutura rutilo com a superfície (1 1 0) exposta, a qual é a superfície mais favorável energeticamente, possui íons estanho hexacoordenados com carga +4 e íons óxido tricoordenados com carga -2 que formam uma região neutra, sendo esta uma superfície termodinamicamente estável, chamada

de superfície estequiométrica, pois não há formação de dipolo magnético na rede, desfavorecendo a transferência eletrônica na estrutura. Porém após tratamentos térmicos, com temperaturas em torno de 700 °C, há a perda de átomos de oxigênio na superfície estequiométrica, os íons  $\text{Sn}^{4+}$  se reduzem a  $\text{Sn}^{2+}$ , a superfície passa a ser estequiométrica reduzida, com maior densidade eletrônica, o que a torna mais reativa (FLORIANO et al., 2010; ZHOU et al., 2015).

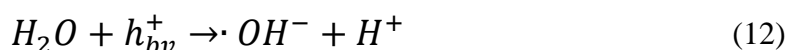
Figura 46 - Taxa de degradação do corante azul de remazol na fotólise e na fotodegradação com os materiais:  $\text{SnO}_2$  puro,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SnO}_x\text{H}_y$  300 (A 0,4) e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2@\text{SnO}_2$  700 (B 0,4).



Fonte: Dados da pesquisa.

A face (1 0 1) do  $\text{SnO}_2$  também merece destaque pois é dominante em materiais com dimensões nanoscópicas (FLORIANO et al., 2010) e apresenta estados de superfície provocados por elétrons 5s do Sn que se localizam sobre a banda de valência. Estes estados de superfície provocam o aumento da absorção da luz e ainda dificultam a recombinação dos pares ( $e^-/h^+$ ). Após a fotoexcitação, os elétrons fotogerados na banda de condução reduzem o oxigênio dissolvido a  $\cdot\text{O}_2^-$  e as lacunas geradas na banda de valência sob a influência dos

estados de superfície reagem com H<sub>2</sub>O formando radicais  $\cdot\text{OH}^-$ , esses radicais são responsáveis pela oxidação fotocatalítica e quebra da molécula de corante (ZHOU et al., 2015).



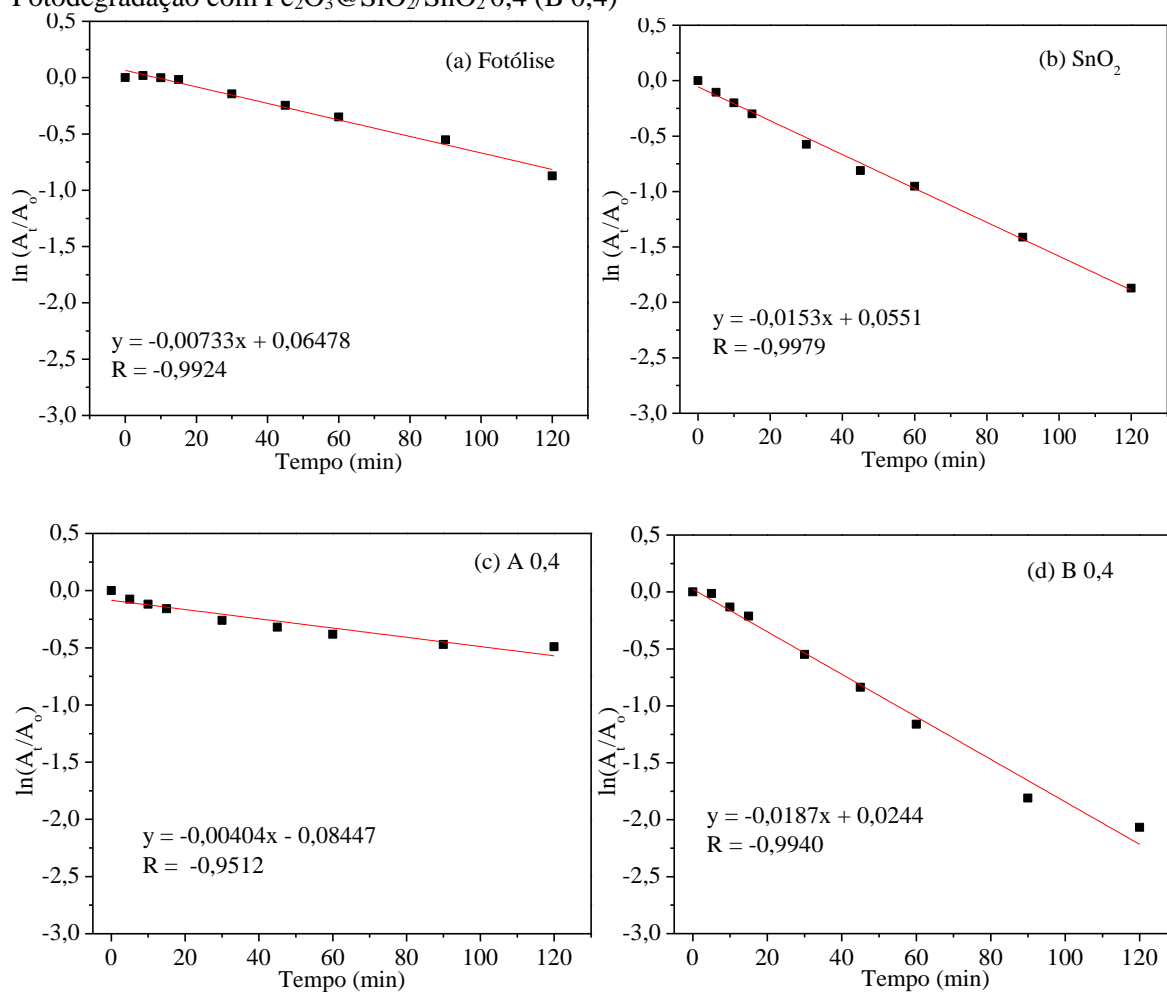
A Figura de 47 corresponde à correlação linear de  $\ln(A/A_0)$  versus tempo para a fotodegradação do corante azul de remazol sob luz UV na ausência de catalisador e com os materiais SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>x</sub>H<sub>y</sub> 300 (A 0,4) e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 700 (B 0,4) após 120 min de irradiação. Os coeficientes angulares dos gráficos representam as constantes de velocidade para reação de pseudo-primeira ordem que foram calculadas e são mostradas na Tabela 4 (SAQUIB; MUNEER, 2002; SOLTANI et al., 2012). Observa-se mais uma vez a eficiência do material  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> 0,4 na catálise da reação, aumentando 2,5 vezes a velocidade da reação em relação à fotólise e 1,2 vezes em relação ao SnO<sub>2</sub> puro com uma constante de  $K = 1,87 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Tabela 4 – Taxas de degradação e constantes k de velocidade para reação de pseudo-primeira ordem

Catalisador	Taxa de degradação (%)	k (min <sup>-1</sup> )	R (coeficiente de ajuste linear)
Ausente	58,2	$7,33 \times 10^{-3}$	-0,9924
SnO <sub>2</sub>	84,7	$1,53 \times 10^{-2}$	-0,9979
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	38,8	$4,04 \times 10^{-3}$	-0,9512
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> @SiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub>	87,3	$1,87 \times 10^{-2}$	-0,9940

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 47 - Correlação linear do  $\ln(A_t/A_0)$  versus tempo de (a) Fotólise do corante azul de remazol; (b) Fotodegradação com  $\text{SnO}_2$ ; (c) Fotodegradação com  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  0,4 (A 0,4); (d) Fotodegradação com  $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  0,4 (B 0,4)



Fonte: Dados da pesquisa.



# *Conclusão*

## 6 CONCLUSÃO

Nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{SnO}_x\text{H}_y$  foram obtidas pelo método sol-gel com diferentes espessuras de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$ . O revestimento das nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  por  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  foi evidenciado por espectroscopia UV-Vís, FTIR e DRX.

O aumento da concentração da solução precursora de estanho promove o aumento da concentração de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  na superfície de  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiOH}$  até a saturação. Após a saturação da superfície ocorre a formação de partículas maiores de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$ .

As análises de FRX, MEV e EDX mostraram que a saturação da superfície ocorre com a concentração  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ , pois observou-se a formação de partículas maiores de  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  a partir da concentração  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A calcinação dos materiais à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  não promoveu a obtenção do  $\text{SnO}_2$  cristalino na superfície dos materiais, que só foi obtida com a calcinação a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . A esta temperatura também observou-se a mudança de fase da  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetita) para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita).

Todos os materiais calcinados apresentaram comportamento superparamagnético, evidenciando sua escala nanométrica. Alguns fatores promoveram a diminuição da magnetização de saturação dos materiais, são eles: o revestimento de  $\text{SiOH}$  e  $\text{SnO}_x\text{H}_y$  e o tratamento térmico dos materiais.

Por fim, o material  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  0,4 mostrou-se promissor como catalisador magnético frente à reação de fotodegradação do corante azul de remazol sob luz UV, podendo ser removido do meio reacional para posterior reutilização com o auxílio de um campo magnético externo e promovendo uma taxa de degradação de 87,3 % e uma constante de velocidade de  $1,87 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

# *Referências*

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AHANGARAN, F.; HASSANZADEH, A.; NOURI, S. Surface modification of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> microsphere by silane coupling agent. **International Nano Letters**, v. 3, n. 1, p. 1–5, 2013.

ALFAYA, A. A.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002.

ALMEIDA, C. R. **Efeito de tratamentos térmico e químico nas propriedades estruturais e eletrônicas de aerogéis de óxido de estanho**. 2013. 95 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2013.

BARAJAS-LEDESMA, E. et al. Determination of the band gap of TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films as a function of processing parameters. **Materials Science and Engineering: B**, v. 174, n. 1-3, p. 71–73, out. 2010.

BARICK, K. C. et al. Carboxyl decorated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for MRI diagnosis and localized hyperthermia. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 418, p. 120–125, mar. 2014.

BARRETTO, C. B. et al. Platinum nanoparticles embedded in layer-by-layer films from SnO<sub>2</sub>/polyallylamine for ethanol electrooxidation. **Journal of Power Sources**, v. 185, n. 1, p. 6–12, out. 2008.

BEDÊ, P. M. **Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para utilização biomédica**. 2010. 61 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro. 2010.

BUCAK, S.; YAVUZTURK, B.; DEMIR, A. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Surface Modifications and Application in Drug Delivery. In: SEZER, A. D. (Ed.). **Recent Advances in Novel Drug Carrier Systems**. [s.l.] InTech, 2012.

CASTAGNINO, J. M. Nanotecnología técnicas nanomagnéticas. **Acta bioquímica clínica latinoamericana**, v. 39, n. 2, p. 149–150, 2005.

CHANG, Q.; TANG, H. Immobilization of Horseradish Peroxidase on NH<sub>2</sub>-Modified Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> Particles and Its Application in Removal of 2,4-Dichlorophenol. **Molecules**, v. 19, n. 10, p. 15768–15782, 29 set. 2014.

CHE, B. H. X. et al. Layer-by-layer assembly of iron oxide magnetic nanoparticles decorated silica colloid for water remediation. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 68–78, maio 2014.

CHENG, W. et al. Dispersion-precipitation synthesis of nanosized magnetic iron oxide for efficient removal of arsenite in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 445, p. 93–101, maio 2015.

COSTA, L. N. **Troca iônica em nanotubos e nanofitas de titanato com Sn<sup>2+</sup> e sua aplicação na fotodegradação do corante azul de remazol**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Piauí, Teresina. 2014.

DING, X. et al. Colloidal synthesis of ultrathin  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoplates. **RSC Advances**, v. 4, n. 18, p. 9314, 2014.

DODI, G. et al. Iron oxide nanoparticles for magnetically assisted patterned coatings. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 388, p. 49–58, ago. 2015.

EL MAHDY, G. A. et al. Protection of Petroleum Pipeline Carbon Steel Alloys with New Modified Core-Shell Magnetite Nanogel against Corrosion in Acidic Medium. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1–9, 2013.

FARRUKH, M. A.; TECK, H. B.; ADNAN, R. Surfactant-controlled aqueous synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles via the hydrothermal and conventional heating methods. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 34, n. 4, p. 537–550, 2010.

FERNANDES, M. T. C.; KAWACHI, E. Y. Influência da quantidade de amônio na síntese de nanopartículas de óxido de ferro por microemulsão. **Quim. Nova**, v. 33, n. 6, p. 1242–1246, 2010.

FLORIANO, E. A. et al. Evaluation of bulk and surfaces absorption edge energy of sol-gel-dip-coating SnO<sub>2</sub> thin films. **Materials Research**, v. 13, n. 4, p. 437–443, 2010.

GAWANDE, M. B. et al. Silica-decorated magnetic nanocomposites for catalytic applications. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 288, p. 118–143, abr. 2015.

GHOSH CHAUDHURI, R.; PARIA, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 11 abr. 2012.

HAO, H. et al. Hematite nanoplates: Controllable synthesis, gas sensing, photocatalytic and magnetic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 462, p. 315–324, jan. 2016.

HERMES, E. G. C.; BASTO, P. R. H. DE O. Nanotecnologia: progresso científico, material, global e ético. **Persona y Bioética**, v. 18, n. 2, p. 107–118, 1 nov. 2014.

HUI, C. et al. Core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized with well-dispersed hydrophilic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> seeds. **Nanoscale**, v. 3, n. 2, p. 701–705, 2011.

INDIRA, T. K.; LAKSHIMI, P. K. Magnetic nanoparticles - A Review. **International Journal of Pharmaceutical Science of Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 1035–1042, dez. 2010.

JANA, S.; MONDAL, A. Fabrication of SnO<sub>2</sub> / $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , SnO<sub>2</sub> / $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –PB Heterostructure Thin Films: Enhanced Photodegradation and Peroxide Sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 18, p. 15832–15840, 24 set. 2014.

JANG, J. H.; LIM, H. B. Characterization and analytical application of surface modified magnetic nanoparticles. **Microchemical Journal**, v. 94, n. 2, p. 148–158, mar. 2010.

KANG, J. et al. Fabrication of the SnO<sub>2</sub> / $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hierarchical Heterostructure and Its Enhanced Photocatalytic Property. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 16, p. 7874–7879, 28 abr. 2011.

KARUNAKARAN, C. et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposite: Hydrothermal and sonochemical synthesis, characterization, and visible-light photocatalytic and bactericidal activities. **Powder Technology**, v. 246, p. 635–642, set. 2013.

KOPANJA, L. et al. Sol–gel combustion synthesis, particle shape analysis and magnetic properties of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles embedded in an amorphous silica matrix. **Applied Surface Science**, v. 362, p. 380–386, jan. 2016.

KÖSE, H. et al. Structural properties of size-controlled SnO<sub>2</sub> nanopowders produced by sol–gel method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 38, p. 404–412, out. 2015.

KULKARNI, S. A.; SAWADH, P. S.; PALEI, P. K. Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of the Korean Chemical Society**, v. 58, n. 1, p. 100–104, 20 fev. 2014.

LAURENT, S. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 6, p. 2064–2110, jun. 2008.

LAVANYA, N. et al. Simultaneous electrochemical determination of epinephrine and uric acid in the presence of ascorbic acid using SnO<sub>2</sub>/graphene nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 1412–1422, dez. 2015.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**. tradução da 5<sup>a</sup> edição Inglesa. São Paulo: Edgard Blucher, 1999.

LIANG, Y.; FANG, B. Hydrothermal synthesis of SnO<sub>2</sub> nanorods: Morphology dependence, growth mechanism and surface properties. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 10, p. 4118–4124, out. 2013.

LIU, J. et al. Bifunctional Nanoparticles with Fluorescence and Magnetism via Surface-Initiated AGET ATRP Mediated by an Iron Catalyst. **Langmuir**, v. 27, n. 20, p. 12684–12692, 18 out. 2011.

LU, A.-H.; SALABAS, E. L.; SCHÜTH, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 8, p. 1222–1244, 12 fev. 2007.

MAHMOUDI, M. et al. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 63, n. 1-2, p. 24–46, jan. 2011.

MAIA, C. G. et al. Optimization of the photocatalytic degradation of commercial azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 113, n. 1, p. 305–320, out. 2014.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M.; HATAMI, M. Dispersion of surface-modified nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with poly(vinyl alcohol) in chiral poly(amide-imide) bearing pyromellitoyl-bis-l-phenylalanine segments. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 7, p. 2759–2767, abr. 2015.

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

MELO, A. F. A. A. et al. Highly Stable Magnetite Modified with Chitosan, Ferrocene and Enzyme for Application in Magneto-Switchable Bioelectrocatalysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 2, p. 285–294, 2013.

NAEIMI, H.; NAZIFI, Z. S. A highly efficient nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> encapsulated-silica particles bearing sulfonic acid groups as a solid acid catalyst for synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthene derivatives. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 11, nov. 2013.

NIU, M. et al. Hydrothermal Synthesis, Structural Characteristics, and Enhanced Photocatalysis of SnO<sub>2</sub> / $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Semiconductor Nanoheterostructures. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 681–688, 23 fev. 2010.

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

PARIONA, N. et al. Magnetic and structural properties of ferrihydrite/hematite nanocomposites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 406, p. 221–227, maio 2016.

PEREIRA, A. R. et al. Molecular interactions and structure of a supramolecular arrangement of glucose oxidase and palladium nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 26, p. 12155, 2011.

PETERNELE, W. S. et al. Experimental Investigation of the Coprecipitation Method: An Approach to Obtain Magnetite and Maghemite Nanoparticles with Improved Properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–10, 2014.

POURSABERI, T. et al. Magnetic removal of nitrate ions from aqueous solution using amino-silica coated magnetic nanoparticles modified by oxovanadium(IV) porphyrin. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, v. 17, n. 05, p. 359–366, maio 2013.

RAMASAMI, A. K. et al. Synthesis, exploration of energy storage and electrochemical sensing properties of hematite nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 671, p. 552–559, jun. 2016.

RANGEL, J. H. G. et al. Síntese e caracterização estrutural de SnO<sub>2</sub> dopado com Ni. **HOLOS**, v. 4, p. 112–127, 2011.

- REDDY, L. H. et al. Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 11, p. 5818–5878, 14 nov. 2012.
- RIAZ, S.; BASHIR, M.; NASEEM, S. Iron Oxide Nanoparticles Prepared by Modified Co-Precipitation Method. **Ieee Transactions on Magnetism**, v. 50, jan. 2014.
- SAEED, R. et al. Decolorisation of Remazol vinyl sulphone reactive dyes by potassium permanganate: Decolorisation of Remazol vinyl sulphone reactive dyes. **Coloration Technology**, v. 125, n. 5, p. 277–283, 9 nov. 2009.
- SAHOO, S. K. et al. Characterization of  $\gamma$ - and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **International Journal of Engineering, Science and Technology**, v. 2, n. 8, 2010.
- SAKTHIRAJ, K.; BALACHANDRAKUMAR, K. Influence of Ti addition on the room temperature ferromagnetism of tin oxide (SnO<sub>2</sub>) nanocrystal. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 395, p. 205–212, dez. 2015.
- SAQUIB, M.; MUNEEER, M. Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source. **Dyes and Pigments**, v. 53, n. 3, p. 237–249, 2002.
- SATHE, B. R. et al. Effect of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on morphology of Fe–SnO<sub>2</sub> hyperbranched heterostructures. **Chemical Physics Letters**, v. 493, n. 1-3, p. 121–125, jun. 2010.
- SELVAN, R. K. et al. Synthesis of Hexagonal-Shaped SnO<sub>2</sub> Nanocrystals and SnO<sub>2</sub>@C Nanocomposites for Electrochemical Redox Supercapacitors. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 6, p. 1825–1830, 14 fev. 2008.
- SHAH, R. R. et al. Impact of magnetic field parameters and iron oxide nanoparticle properties on heat generation for use in magnetic hyperthermia. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 387, p. 96–106, ago. 2015.
- SHRIMALI, K. et al. The surface state of hematite and its wetting characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 477, p. 16–24, set. 2016.
- SILVA, D. S. et al. Adsorção do corante têxtil azul remazol por pecíolo de buriti (Mauritia flexuosa Lf). **Cadernos de Pesquisa**, v. 19, 2012.
- SOARES, P. I. P. et al. Effects of surfactants on the magnetic properties of iron oxide colloids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 419, p. 46–51, abr. 2014.
- SOLÍS-CASADOS, D. et al. Characterization and Photocatalytic Performance of Tin Oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 3, p. 1249–1252, 4 fev. 2009.
- SOLTANI, N. et al. Visible Light-Induced Degradation of Methylene Blue in the Presence of Photocatalytic ZnS and CdS Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 12, p. 12242–12258, 25 set. 2012.



- SUN, L. et al. Template and Silica Interlayer Tailorable Synthesis of Spindle-like Multilayer  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub> Ternary Hybrid Architectures and Their Enhanced Photocatalytic Activity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 2, p. 1113–1124, 22 jan. 2014.
- TAN, L.; WANG, L.; WANG, Y. Hydrothermal Synthesis of SnO<sub>2</sub> Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2011, p. 1–10, 2011.
- TAUC, J. Absorption edge and internal electric fields in amorphous semiconductors. **Materials Research Bulletin**, v. 5, n. 8, p. 721–729, 1970.
- UYVAL, B. Ö.; ARIER, Ü. Ö. A. Structural and optical properties of SnO<sub>2</sub> nano films by spin-coating method. **Applied Surface Science**, v. 350, p. 74–78, set. 2015.
- VÉLEZ, B. E. C.; SALAS, G. L. Z. Bioethics and nanotechnology. **Revista Lasallista de Investigación**, v. 11, n. 1, p. 63–69, 2014.
- VENDRAME, S. C. **Síntese, caracterização e análise de citotoxicidade de nanopartículas de magnetita para aplicações biomédicas**. 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava. 2011.
- WANG, L. et al. Supraparamagnetic quaternary nanocomposites of graphene@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub>: Synthesis and enhanced electromagnetic absorption properties. **Materials Letters**, v. 109, p. 146–150, out. 2013.
- WANG, W.-W.; YAO, J.-L. Synthesis of magnetically separable Sn doped magnetite/silica core-shell structure and photocatalytic property. **Materials Research Bulletin**, v. 45, n. 6, p. 710–716, jun. 2010.
- WAN, H. et al. Heterogenization of ionic liquid based on mesoporous material as magnetically recyclable catalyst for biodiesel production. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 398, p. 127–132, mar. 2015.
- YANG, C.; WU, J.; HOU, Y. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. **Chemical Communications**, v. 47, n. 18, p. 5130, 2011.
- YANG, F. et al. Emerging inorganic nanomaterials for pancreatic cancer diagnosis and treatment. **Cancer Treatment Reviews**, v. 38, n. 6, p. 566–579, out. 2012.
- ZANG, L. et al. Preparation of Magnetic Chitosan Nanoparticles As Support for Cellulase Immobilization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 9, p. 3448–3454, 5 mar. 2014.
- ZARZZEKA, C.; ALVES, H. J.; ARROYO, P. A. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE CATALISADORES SnO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> NA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 3, n. 4, [s.d.].
- ZHANG, J. et al. Pb(II) removal of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> core-shell nanomaterials prepared via a controllable sol-gel process. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 461–471, jan. 2013.

ZHANG, J. et al. Highly sensitive electrochemiluminescence biosensors for cholesterol detection based on mesoporous magnetic core–shell microspheres. **Biotechnology Letters**, v. 36, n. 9, p. 1835–1841, set. 2014.

ZHAO, H. Y. et al. Synthesis and application of strawberry-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Au nanoparticles as CT-MR dual-modality contrast agents in accurate detection of the progressive liver disease. **Biomaterials**, v. 51, p. 194–207, maio 2015.

ZHAO, W. et al. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of SnO<sub>2</sub> /Rutile TiO<sub>2</sub> /Anatase TiO<sub>2</sub> Heterojunctions Modified by Pt. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 40, p. 23117–23125, 9 out. 2014.

ZHENG, J. et al. In situ loading of gold nanoparticles on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic nanocomposites and their high catalytic activity. **Nanoscale**, v. 5, n. 11, p. 4894, 2013.

ZHOU, G. et al. Facet-controlled synthesis and facet-dependent photocatalytic properties of SnO<sub>2</sub> micropolyhedrons. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 798–804, set. 2015.