

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE
CATALÍTICA DO $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ NA
FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO
DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) SOB
IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**

MACIEL DOS SANTOS LIMA

ORIENTADOR: PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JÚNIOR

Teresina – PI
2017

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DO Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 NA FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) SOB IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

MACIEL DOS SANTOS LIMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração - Química.

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina – PI

2017

L732s Lima, Maciel dos Santos.

Síntese, caracterização e atividade catalítica do $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ na fotodegradação do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) sob irradiação ultravioleta / Maciel dos Santos Lima. - 2017.
68f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Piauí – UESPI,
Programa de Pós-Graduação em Química, 2017.

“Orientador(a): Prof.(a) Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior.”

1. $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3$. 2. SBA-15. 3. 2,4-diclorofenoxiacético e fotodegradação. I. Título.

CDD: 540

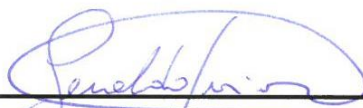
**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA DO
Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 NA FOTODEGRADAÇÃO DO ÁCIDO
DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) SOB IRRADIAÇÃO
ULTRAVIOLETA**

MACIEL DOS SANTOS LIMA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: remediação e novas tecnologias.

Aprovado em 15 de dezembro de 2017.

Membros da Banca:



Prof(a). Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
(Presidente da Banca – UESPI)



Prof(a). Dr. Vinícius Patrício da Silva Caldeira
(Membro Titular – UERN)



Prof(a). Dr. Reginaldo da Silva Santos
(Membro Titular – UESPI)



Prof(a). Dr. Gustavo Oliveira de Meira Gusmão
(Membro Suplente – UESPI)

Teresina – PI

2017

Aos meus pais, Francisca Rodrigues dos Santos Lima e Edmilson Pereira da Silva, por sempre me motivarem e apoiar nessa jornada.

Aos meus avós maternos Maria caetana e Pedro Santo que nunca frequentaram uma escola, porem carregam uma bagagem de boas experiências e lições de vida, aos meus avós paternos Maria Rosa e Francisco Miguel (In memoriam).

AGRADECIMENTOS

- ❖ A princípio, agradeço a DEUS, por me guiar, proteger e fortalecer na caminhada rumo à conquista do meu sonho.
- ❖ Aos meus pais, Francisca Rodrigues dos Santos Lima e Edmilson Pereira da Silva, por sempre estar ao meu lado apoiando as minhas decisões e motivando nessa jornada.
- ❖ Ao meu orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, pelos conhecimentos adquiridos durante toda minha vida acadêmica.
- ❖ A todos meus amigos pela amizade e experiências compartilhadas, em especial João, Tadeu e Jefferson pela colaboração, conversas e conselhos.
- ❖ Ao grupo de catálise e biocombustíveis do LaBioCat-GERATEC (UESPI), pelo apoio e trocas de experiências.
- ❖ Aos meus irmãos, pela força e apoio, sempre que necessário.
- ❖ A Família MAMBIRÃO, em especial o Gilvan, Tia Silane, Victória por abrirem suas portas à minha pessoa, além da oportunidade de emprego, moradia e apoio quando necessário.
- ❖ A UESPI, CAPES e CNPq pelo espaço e pela concessão da bolsa de estudos.
- ❖ Aos laboratórios parceiros do grupo de pesquisa (LIMAV/UFPI, IQ-UNESP, LACAM-UERN e LAM/IF-UFRGS).

“A capacidade de se colocar no lugar do outro é uma das funções mais importantes da inteligência. Demonstra o grau de maturidade do ser humano”

(Augusto Cury)

RESUMO

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida bastante utilizado na agricultura extensiva, por apresentar propriedades que inibem a proliferação de determinadas plantas daninhas. O 2,4-D é tóxico para os seres humanos e animais, além de proporcionar a contaminação de solos e recursos hídricos. Neste contexto, a fotocatalise heterogênea tem atraído bastante atenção no que diz respeito ao processo de remediação e degradação de poluentes nocivos ao meio ambiente. Este trabalho objetiva sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade catalítica do material nanoestruturado do tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ na fotodegradação do (2,4-D) sob irradiação ultravioleta. A magnetita foi obtida pelo método de co-precipitação, o *core-shell* ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$) e o trióxido de tungstênio (WO_3) por via solvotermal, enquanto a peneira molecular mesoporosa do tipo SBA-15, e o nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ foram sintetizados pelo método hidrotermal. Os difratogramas de raios-X a baixo ângulo mostraram que a inserção do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ na SBA-15 (5, 10 e 20%) não destruiu a estrutura do suporte, já os difratogramas a médio ângulo dos nanomateriais indicaram os planos característicos de cada amostra e a rotina de refinamento Rietvelt indexou suas fases. Com a espectroscopia Raman da amostra Fe_3O_4 , foi possível observar a presença de bandas em 212 e 271 cm^{-1} característicos da fase hematita, além de bandas em 133, 272, 326, 716 e 804 cm^{-1} referentes a fase monoclinica do WO_3 de acordo com o padrão (ICDS-n°50727). A morfologia foi confirmada por micrografias (MEV, MET e HRTEM), bem como o tamanho médio das partículas para $\text{WO}_3=35,8$ nm e $\text{Fe}_3\text{O}_4=13,3$ nm. Os parâmetros texturais dos nanomateriais apontam que ocorreu a funcionalização da SBA-15 com o *core-shell*. Quanto aos parâmetros ópticos, estes revelaram os gap de energia dos nanomateriais e a concordância com a literatura. Os testes catalíticos apresentaram resultados significativos, chegando a 90,73% de degradação do 2,4-D em 240 minutos para o nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%).

Palavras-chaves: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$; SBA-15; 2,4-diclorofenoxiacético e fotodegradação.

Abstract

The dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is a herbicide widely used in agriculture extensive, by present properties that inhibits the proliferation of certain weeds. 2,4-D is toxic to humans and animals, as well as to generate contamination of soils and water resources. In this context, heterogeneous photocatalysis has attracted a lot of attention regarding the process of remediation and degradation of pollutants harmful to the environment. This work aims to synthesize, characterize and evaluate the catalytic activity of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ nanostructured material in the photodegradation of (2,4-D) under ultraviolet irradiation. The magnetite was obtained by the co-precipitation method, the *core-shell* ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$) and the tungsten trioxide (WO_3) by solvothermal route, while the mesoporous molecular sieve of the SBA-15 type, and the nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ were synthesized by the hydrothermal method. Low-angle X-ray diffractograms showed that the insertion of $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ into SBA-15 (5, 10 and 20%) did not destroy the support structure, while the mid-angle diffractograms of the nanomaterials indicated the characteristic planes of each sample and the refinement routine Rietvelt indexed its phases. With the Raman spectroscopy of the Fe_3O_4 sample, it was possible to observe the presence of bands at 212 and 271 cm^{-1} characteristic of the hematite phase, besides bands at 133, 272, 326, 716 and 804 cm^{-1} referring to the monoclinic phase of WO_3 according to the standard (ICDS-Nº. 50727). The morphology was confirmed by micrographs (SEM, MET and HRTEM) as well as the mean particle size for $\text{WO}_3 = 35.8 \text{ nm}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 13.3 \text{ nm}$. The textural parameter nanomaterials point occurred functionalization of SBA-15 with the core-shell. As for optical parameters, they revealed that the energy gap of nanomaterials are in agreement with the literature. Catalytic tests showed significant results, reaching 90.73% degradation of 2,4-D in 240 minutes for the $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ nanomaterial (5%).

Keywords: $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$; SBA-15; 2,4-dichlorophenoxyacetic and photodegradation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Agrotóxicos mais usados no Brasil.....	15
Figura 1.2. Esquema dos principais processos de transporte de agrotóxicos no meio ambiente.....	16
Figura 1.3. Fórmula estrutural do herbicida 2,4-D.....	18
Figura 1.4. Mecanismo de ativação de um semicondutor por radiação.....	20
Figura 1.5. Estrutura monoclinica do WO_3	21
Figura 1.6. Estrutura cúbica de face centrada (CFC) da magnetita.....	22
Figura 1.7. Família dos materiais M41S.....	24
Figura 1.8. Representação dos mesoporos da SBA-15.....	24
Figura 2.1. Fluxograma do processo de formação da magnetita.....	27
Figura 2.2. Fluxograma do processo de formação do WO_3	28
Figura 2.3. Fluxograma do processo de formação do $Fe_3O_4@WO_3$	29
Figura 2.4. Fluxograma do processo de formação da SBA-15.....	30
Figura 2.5. Fluxograma do processo de formação do $WO_3@Fe_3O_4/SBA-15$ (X%).....	31
Figura 3.1. Padrões de DRX a baixo ângulo das amostras de SBA-15 (a), $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (5%) (b), $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (10%) (c) e $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (20%) (d).....	34
Figura 3.2. Padrões de (DRX) das amostras WO_3 (a), Fe_3O_4 (b), $Fe_3O_4@WO_3$ (c), $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (20%) (d), $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (10%) (e) e $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (5%) (f).....	35
Figura 3.3. Refinamento Rietveld das amostras de WO_3 (a), $Fe_3O_4@WO_3$ (b) e $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (20%) (c).....	37
Figura 3.4. Espectros de Raman das amostras (a) SBA-15, (b) Fe_3O_4 , (c) WO_3 , (d) $Fe_3O_4@WO_3$ (e) $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (5%), (f) $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (10%) e (g) $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (20%).....	39
Figura 3.5. Padrões de FTIR das amostras Fe_3O_4 (a), $Fe_3O_4@WO_3$ (b), WO_3 (c), $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (20%) (d), $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (10%) (e), $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (5%) (f) e SBA-15 (g).....	40
Figura 3.6. Micrografias das amostras de (a) Fe_3O_4 , (b) WO_3 , (c) $Fe_3O_4@WO_3$, (d) $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (5%), (e) $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (10%), (f) $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (20%) e (g) SBA-15.....	41

Figura 3.7. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS). (a) Fe_3O_4 , (b) WO_3 , (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ WO_3 e percentuais dos elementos presentes nas amostras em termos de massa.....	42
Figura 3.8. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e tabelas com as composições percentuais elementares das amostras (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(5\%)$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(10\%)$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(20\%)$	43
Figura 3.9. (a) Micrografia do WO_3 (b) histograma de distribuição do tamanho médio de partícula do WO_3 (c) Micrografia do Fe_3O_4 (d) histograma de distribuição do tamanho médio de partícula do Fe_3O_4	44
Figura 3.10. (a) Micrografia do Fe_3O_4 e o inset do plano, (b) (HRTEM) do WO_3 e o inset correspondente ao padrão de SAED, (c)(HRTEM) do $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ WO_3 e o inset do plano (001), (d) (HRTEM) do $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(5\%)$ e o inset do plano (002), (e) (HRTEM) da SBA-15 e inset do arranjo hexagonal dos poros.....	45
Figura 3.11. Isotermas de adsorção/dessorção das amostras (a) WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ WO_3 (b), Fe_3O_4 (c), SBA-15 (d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(5\%)$ (e), $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(10\%)$ (f) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(20\%)$ (g).....	47
Figura 3.12. Ilustração de laços de histereses magnéticas para as amostras Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ WO_3 (b) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(5\%)$ (c) e o inset das figuras apontam as larguras das histereses de campo coercivo pequeno, (b-f) ilustram a separação dos catalisadores magnéticos via aplicação de campo magnético externo.....	49
Figura 3.13. Bandas de absorção no UV-Vis das amostras (a) WO_3 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ WO_3 , (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(20\%)$, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(10\%)$, (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(5\%)$ e (f) Fe_3O_4	51
Figura 3.14. Espectro de absorção UV-vis da (a) fotólise da solução aquosa de 2,4-D e da (b) fotodegradação do 2,4-D sobre o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(5\%)$, (c) Curvas de fotodegradação do 2,4-D sobre os catalisadores Fe_3O_4 , WO_3 , SBA-15, $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(10\%)$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(20\%)$	53
Figura 3.15. Ilustra o possível mecanismo de fotodegradação do herbicida 2,4-D usando o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ $\text{WO}_3/\text{SBA-15}(5\%)$ sob irradiação de luz UV.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Características físico-químicas do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D).....	18
Tabela 3.1. Parâmetros de Refinamento Rietveld das amostras WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%).....	38
Tabela 3.2. Propriedades texturais dos catalisadores.....	48
Tabela 3.3. Parâmetros de histereses das amostras de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%).....	50
Tabela 3.4. Energia de band gap das amostras de WO_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%).....	52
Tabela 3.5. Porcentagem de degradação do 2,4-D sob os catalisadores WO_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%).....	55

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a₀**- Parâmetro de rede;
- BV**-Banda de valência;
- BC**-Banda de condução;
- BET** – *Brunauer, Emmett e Teller* – equação para o cálculo da área específica;
- BJH** – *Barret, Joinet e Halenda* – equação para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos;
- 2,4-D** – Diclorofenoxiacético;
- DRX**- Difração de raios-X;
- D_p**- Diâmetro de poros;
- EDS**- Espectroscopia por energia dispersiva;
- E_{gap}** – Energia de Band Gap;
- eV**- Elétron volts;
- FTIR** – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier);
- Fe₃O₄** – Óxido de Ferro;
- HRTEM**- Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta Resolução;
- H₂O₂**- Peróxido de Hidrogênio;
- h⁺** - Lacuna;
- ICSD**- Inorganic Crystal Structure Database;
- IUPAC** – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (União Internacional de Química pura e Aplicada).
- MCM**- Mobil Oil Co;
- MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão;
- MEV**- Microscopia Eletrônica de Varredura;
- nm**-Nanometro;
- pKa**- potencial de constante ácida;
- POAs**- Processos Oxidativos Avançados;
- P123**- Copolímero Tribloco Pluronic;
- S_{BET}** – Área Específica pela equação de BET;
- S_{micro}** – Área Micropososa;
- SBA**– Santa Barbara Amorphus;
- SC**- Semicondutores;

TiO₂- Dióxido de titânio;

TEOS- Tetraetilortosilicato;

UV–Ultravioleta;

UV–vis Ultravioleta visível ;

VSM- Magnetômetro de Amostra Vibrante;

V_{micro} – Volume Micropososo;

w- Espessura da Parede;

WO₃- Trióxido de tungstênio.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	14
1.1 Utilização de agrotóxicos na agricultura	14
1.2 O herbicida ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)	17
1.3 Processos Oxidativos avançados (POAS)	19
1.4 Trióxido de tungstênio (WO ₃)	21
1.5 O óxido de ferro magnetita (Fe ₃ O ₄).....	21
1.6 Peneira molecular mesoporosa do tipo SBA-15.....	23
MCM-41 MCM-48 MCM-50.....	24
1.7 Objetivos.....	25
1.7.1 Geral.....	25
1.7.2 Específicos	25
CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	26
2.1 Materiais e Reagentes.....	26
2.1.1 Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe ₃ O ₄)	26
2.1.2 Síntese das nanopartículas de óxido de tungstênio (WO ₃).....	27
2.1.4 Síntese da peneira molecular mesoporosa do tipo SBA-15.....	29
2.1.5 Síntese do nanocompósito do tipo Fe ₃ O ₄ @WO ₃ /SBA-15 (X%).....	30
2.2 Caracterização	31
2.2.1 Caracterização das amostras de Fe ₃ O ₄ , WO ₃ , Fe ₃ O ₄ @WO ₃ , SBA-15 e Fe ₃ O ₄ @WO ₃ /SBA-15 (X%).	31
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
3.1 Análise por difração de raios-X (DRX).....	34
3.1.1 Refinamento Rietveld.....	36
3.1.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
3.1.5 Análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)	44
3.1.7 Análise por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis).....	50
3.1.8 Testes fotocatalíticos	52
CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	56
4.1 Conclusão	56

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Utilização de agrotóxicos na agricultura

O desenvolvimento de novas tecnologias tem sido de fundamental importância no que diz respeito a produção de alimentos de qualidade em grande escala [1,2]. O destaque é apontado em setores como a indústria, agricultura, saúde entre outros. Na agricultura, a utilização de agrotóxicos é uma prática frequente, pois provocam inibição em determinadas plantas daninhas, as quais afetam o crescimento das lavouras [3,4].

Segundo a lei Federal nº 7.802, de 11 de julho de 1989, atualmente regulamentada pelo Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, os agrotóxicos são definidos como os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento [5]

Ao introduzir os agrotóxicos em qualquer um dos compartimentos ambientais e suas distribuições, constitui-se a contaminação ou poluição ambiental [6]. De modo geral, a contaminação dos ambientes aquáticos no Brasil causados por acúmulo de resíduos de agrotóxicos pode ser considerada moderada, com exceções as áreas altamente poluídas, que mesmo assim são comparativamente menores que a presente nos países do hemisfério norte [7]. Quanto a saúde humana e animal, grande número de agrotóxicos apresenta atividade desreguladora capaz de afetar o equilíbrio endócrino desses seres, sendo que a exposição a esses desreguladores endócrinos estaria associada a doenças como o câncer, infertilidade, a modificação na razão entre sexos ao nascimento, más-formações congênitas no trato genital masculino e a modificações na qualidade do sêmen [8].

Existem vários termos utilizados e nomeações empregados nacional e internacionalmente para os agrotóxicos, tais como: produtos químicos, defensivos, venenos, praguicidas, pesticidas, fungicidas, herbicidas, biocidas, agroquímicos, remédios [9]. Os principais agrotóxicos mais utilizados no Brasil estão ilustrados na Figura 1.1.

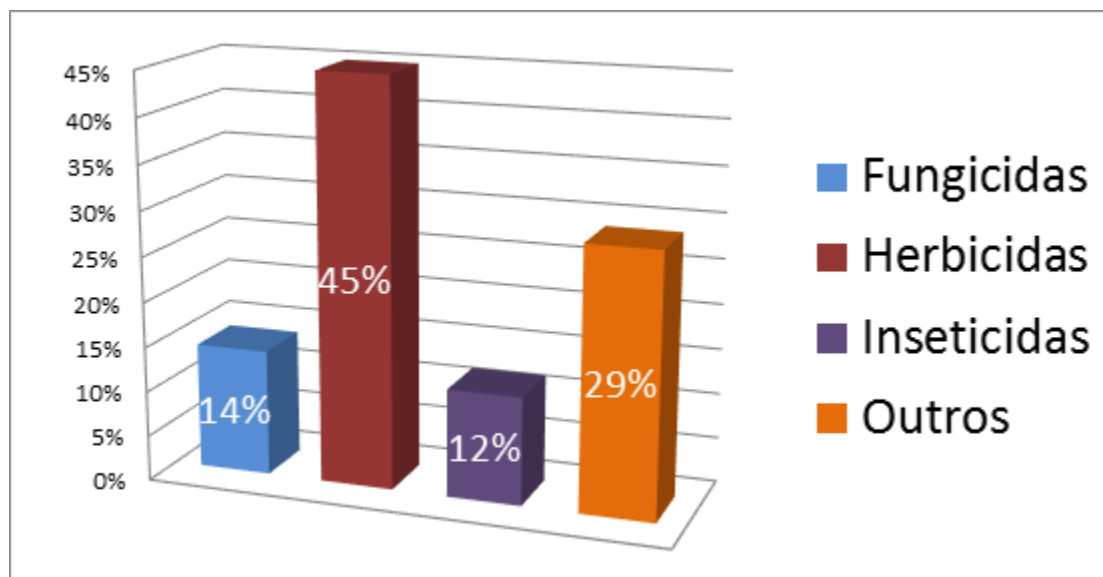


Figura 1.1. Agrotóxicos mais usados no Brasil [10].

Como mostra a figura 1.1, os herbicidas representam 45% dos agrotóxicos utilizados no Brasil, isso está relacionado com a agricultura desenvolvida no país, como o cultivo de milho, soja, trigo entre outros tipos de culturas cultivadas, tendo em vista a inibição do crescimento de determinadas plantas ou ervas daninhas [11]. Os herbicidas classificam-se principalmente pelas famílias, que tem em comum estruturas químicas semelhantes e pela atividade na planta. Mais de uma centena de herbicidas estão disponíveis no mercado, onde muitos têm a mesma forma ou mecanismo de atuação nas plantas, assim é muito útil fazer a classificação dos herbicidas pelo mecanismo de ação [12].

Os herbicidas também podem ser classificados como herbicidas ácidos e herbicidas básicos, dependendo de sua constante de ionização [13]. Em herbicidas ácidos, as formas moleculares são capazes de doar um próton e formar íons carregados negativamente (ânions). Já nos herbicidas básicos, as formas moleculares são capazes de receber prótons e formar íons com cargas positivas (cátions).

Na forma original (neutra), o herbicida se comporta de forma semelhante às substâncias não-iônicas. Por outro lado, o herbicida na forma aniônica terá mais chances de ser transportado por meio da solução do solo, ao menos que ele complexa com algum metal

presente no solo. Na forma catiônica, o herbicida apresenta maior tendência de ficar adsorvido aos componentes do solo e não ser transportado para outras partes do ambiente [13].

Os herbicidas são transportados através do solo por diversos processos, entre eles tem-se: a lixiviação, escoamento superficial e volatilização conforme Figura 1.2.

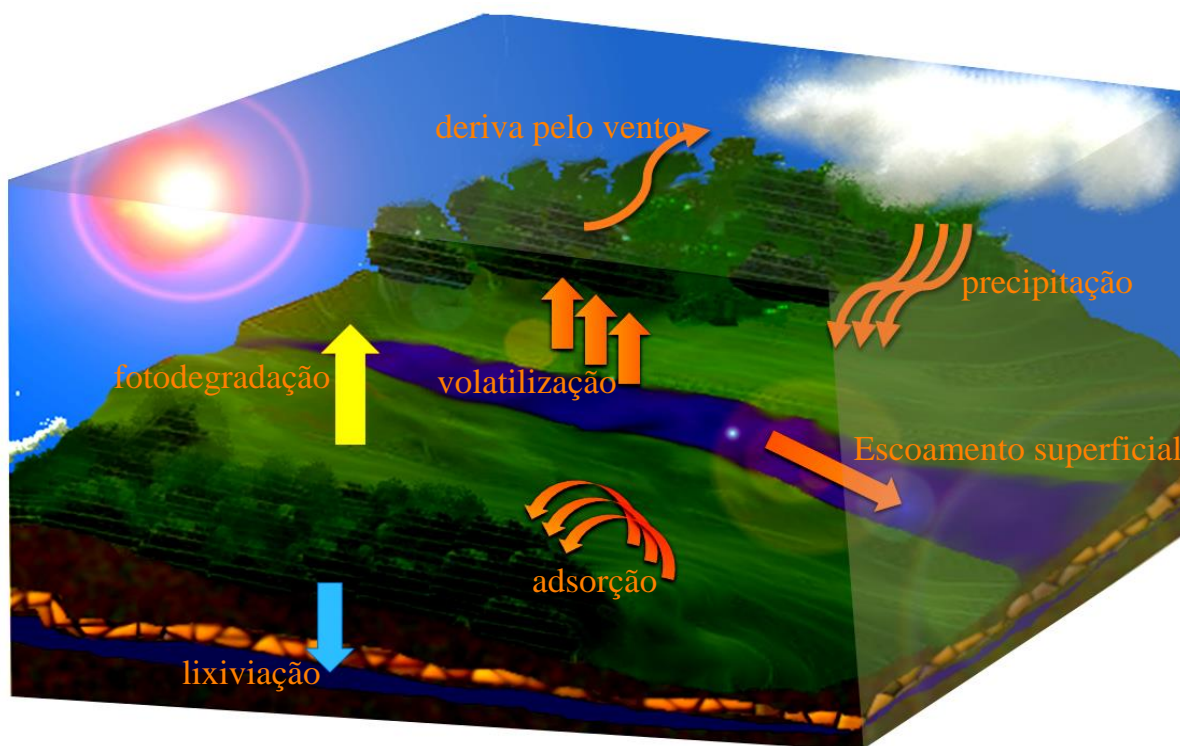


Figura 1.2. Esquema dos principais processos de transporte de agrotóxicos no meio ambiente [14].

A lixiviação é um processo de transporte de agrotóxico que ocorre de acordo com o perfil do solo, onde dependendo principalmente da umidade e porosidade do solo, pode acarretar na contaminação do lençol freático [15]. O escoamento superficial favorece a contaminação das águas superficiais, que ocorre por meio do transporte do herbicida adsorvido às partículas presentes no solo ou em solução. Enquanto a volatilidade está associada com a maior umidade do solo, pois este é um fator preponderante para a volatilização de herbicidas [16].

Dentre os herbicidas mais utilizados na agricultura extensiva destaca-se o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), tendo como propriedade fundamental, a capacidade de inibir a proliferação de determinadas plantas daninhas.

1.2 O herbicida ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) é um ácido orgânico e sua polaridade está relacionada com a forma como se apresenta comercialmente, sendo a sua polaridade mais elevada obtida nas formas salinas [10]. Dentre a classe dos herbicidas, o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) é o mais aplicado em lavouras [17], onde o baixo custo é outro fator que contribui para o consumo deste herbicida em escala mundial [18,19]. Haja vista, o 2,4-D é um herbicida que apresenta elevada toxicidade para os seres humanos e animais, além de acarretar na contaminação de solos e recursos hídricos [20].

No que diz respeito a toxicidade do 2,4-D, atribui-se a classificação toxicológica máxima (classe I), que, para animais é referente a dose letal, capaz de eliminar 50% de uma população e classificada como severa, quando adquirida por via respiratória na concentração menor ou igual a $0,2 \text{ mg L}^{-1}$, além da irritação da pele e olhos [18,19]. Já para o potencial de periculosidade ambiental, o 2,4-D é considerado perigoso (classe III), numa série de parâmetros que levam em consideração a bioacumulação, persistência, transporte, carcinogenicidade entre outros [21]. Além das classificações toxicológicas e ambientais, outras propriedades do herbicida 2,4-D estão apresentadas na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Características físico-químicas do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D).

Nomenclatura (IUPAC)	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
Grupo químico	Fenoxiacético
Solubilidade em água a 25°C (mg L ⁻¹)	900
Fórmula molecular	C ₈ H ₆ Cl ₂ O ₃
Volume molar (cm ³)	148,2
Massa molar (g mol ⁻¹)	221,03744
Polaridade	polar
Ponto de fusão (°C)	162,8
Ponto de ebulição (°C)	345,6
Tempo de meia vida	29 dias
Cor	Branco
Textura	Cristalino
Refratividade molar (cm ³)	48,91
Classe toxicológica	Classe I
Classe ambiental	Classe III
P _{Ka}	2,8
Área superficial polar (A)	35,53
Densidade absoluta (g/cm ³)	1,488
Pressão de vapor (mmHg a 25°C)	2,31.10 ⁻⁵

Fonte: Guerra, 2014 adaptado [22].

O 2,4-D foi um dos componentes que em associação com o 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) deu origem ao pentaclorofenol, o famoso agente laranja, utilizado pela força aérea americana na Guerra do Vietnã entre os anos (1954-1975), como desfolhante de floresta vietnamitas [23]. A estrutura do 2,4-D está apresentada na Figura 1.3.

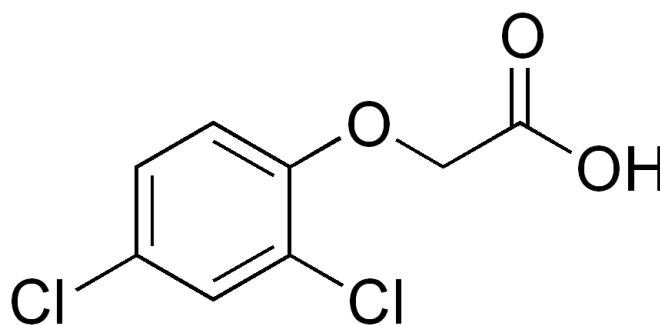


Figura 1. 3. Fórmula estrutural do herbicida 2,4-D [24].

A característica de pouco biodegradabilidade do 2,4-D está relacionada com o efeito de ressonância presente no anel aromático de sua molécula como representado na Figura 1.3 e tal efeito torna este herbicida estável no ambiente [25]. Em consequência da citada estabilidade do 2,4-D, os processos convencionais aplicados pelas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) não são suficientes para degrada-lo. Com isso, os Processos Oxidativos Avançados tem atraído bastante atenção no que diz respeito ao processo de remediação e degradação de poluentes nocivos ao meio ambiente.

1.3 Processos Oxidativos avançados (POAS)

Os Processo Oxidativos Avançados (POAS) são baseados na geração de radicais livres, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que pode ocorrer por aplicação da radiação UV ou utilização de agentes oxidantes fortes, como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), assim como por diferentes possibilidades de combinações provenientes da radiação e desses agentes oxidantes poder promover a degradação ou mineralização de vários compostos poluentes [26].

Os processos POAS apresentam diversas vantagens, como:

- Combinação com outros processos para pré ou pós-tratamento, o que reduz o custo total do tratamento;
- Características por possuir forte poder oxidante;
- Condições operacionais de temperatura e pressão ambiente;
- Veratilidade e eficiência, pois diversas classes de poluentes podem ser completamente mineralizadas, incluindo compostos refratários;
- Mineralização total dos poluentes e oxidação total de espécies inorgânicas;
- Decomposição dos reagentes utilizados como oxidantes em produtos de menor impacto ao meio ambiente;
- Alguns estudos mostram que o consumo energético pode ser reduzido, resultando em menor custo [27].

Em contrapartida estes processos apresentam como desvantagens a limitação econômica relacionada ao custo da fonte de radiação UV. Com isso muitos estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de uso de energia solar, catalisadores de baixo custo, além de combinações com outros processos de tratamento.

Os principais Processos Oxidativos Avançados (POAS) são divididos em:

- Químicos;
- Fotoquímicos;
- Sonoquímicos;
- Eletroquímicos.

Quanto a classificação, os POAS são classificados em processos homogêneos e heterogêneo, sendo estes realizados com ou sem o uso de radiação UV, conforme apresentado a seguir:

- Homogêneo (ocorre com a presença de H_2O_2 ; O_3 ; FENTON; (combinados ou não UV); UV);
- Heterogêneo (ocorre com a presença de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{SC}$; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{SC}/\text{UV}$ (Semicondutor SC)).

A fotocatalise heterogênea ou processo heterogêneo é definido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), como sendo uma reação catalítica que envolve a absorção de luz por um catalisador ou um substrato. Já o catalisador envolvido na reação é uma substancia que pode produzir, por absorção de um quantum de luz, as transformações químicas dos participantes reacionais [28]. Conforme ilustrado na Figura 1.4.

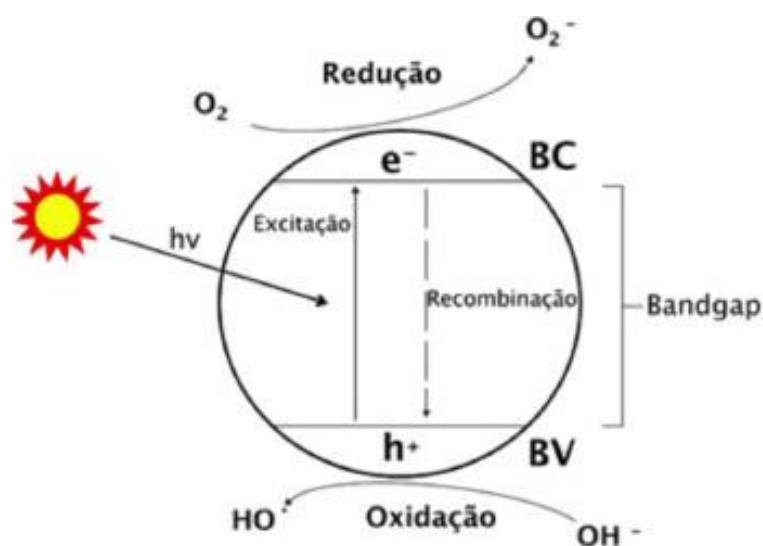


Figura 1.4. Mecanismo de ativação de um semicondutor por radiação [29].

A fotocatalise heterogênea tem atraído bastante atenção, por ser uma estratégia promissora no processo de degradação de poluentes orgânicos presentes no meio ambiente [30, 31].

1.4 Trióxido de tungstênio (WO_3)

O WO_3 é um semicondutor que vem sendo bastante estudado, não tóxico, de baixo custo e apresenta energia de band gap entre 2,4-2,8 eV [32-35]. Em comparação ao dióxido de titânio (TiO_2) que absorve somente na luz UV, o WO_3 se destaca, por absorver luz na região do ultravioleta e também na região do visível [36-38]. Isso proporciona a este semicondutor uma gama de aplicações, principalmente em fotocatalise.

Outra característica deste semicondutor é sua área superficial relativamente baixa (3-7 m^2/g) [39]. No entanto, quando tratado sob luz visível apresenta uma atividade catalítica reduzida, em função da elevada taxa de recombinação dos pares de elétrons/buracos (e^-/h^+) fotogerados ou á baixa taxa de transferência de elétrons para o O_2 [40]. Para melhorar a atividade catalítica do WO_3 por meio da promoção de redução multieletrônica de O_2 , alguns co-catalisadores tais como Pt [41,42] e CuO [43,44] foram estudados, porém o alto custo e o processo de pós-tratamento destes limitam suas aplicações práticas [45].

A estrutura do cristal de trióxido de tungstênio depende da temperatura e atmosfera a qual o material é submetido. Dessa forma, podem ser obtidos diferentes estruturas de WO_3 a partir de distorções da estrutura cristalina octaédrica hidratada [46]. Os polimorfos de WO_3 são observados para as diferentes fases cristalinas, como: monoclinica, ortorrômbica, hexagonal, Tetragonal, e cúbica [47,48]. A Figura 1.5 aponta a representação gráfica da estrutura do trióxido de tungstênio na fase monoclinica.

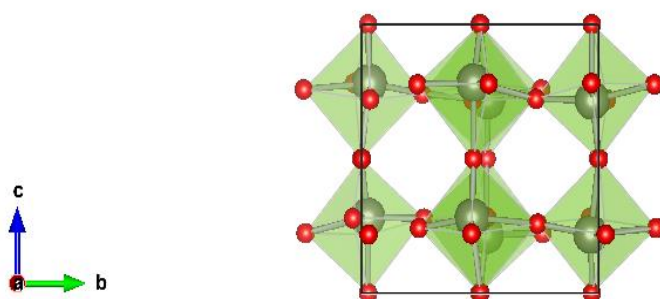


Figura 1.5. Representação da estrutura monoclinica do WO_3 .

1.5 O óxido de ferro magnetita (Fe_3O_4)

Os óxidos de ferro são compostos que consistem em arranjos de ânions, geralmente cúbicos ou hexagonais, nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe em

estado de oxidação divalentes ou trivalentes, predominando a coordenação octaédrica FeO_6 , porém, também estando presente a coordenação tetraédrica FeO_4 [49]. Entre os 16 diferentes tipos de óxidos de ferro, a hematita, magnetita e maghemita são os mais comumente estudados [50]. A magnetita e a maghemita apresentam estruturas bastante parecidas do tipo de espinélio, a diferença entre as mesmas está no fato da magnetita consistir numa estrutura composta por íons Fe^{2+} ocupando 8 sítios tetraédricos e íons Fe^{3+} ocupando 16 sítios octaédricos numa célula unitária, enquanto na estrutura da maghemita, ambos os sítios presentes na estrutura são ocupados por átomos trivalentes Fe^{3+} [49].

A magnetita teve sua estrutura cristalográfica estabelecida no ano de 1915, além de ser uma das primeiras estruturas de minerais a ser estudada pela técnica de Difração de raios-X [51]. Como abordado anteriormente, a estrutura da magnetita é do tipo espinélio inverso, cuja fórmula geral é $(\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-})$, onde A e B são íons metálicos e O é o oxigênio. A representação estrutural da magnetita, segue conforme Figura 1.6.

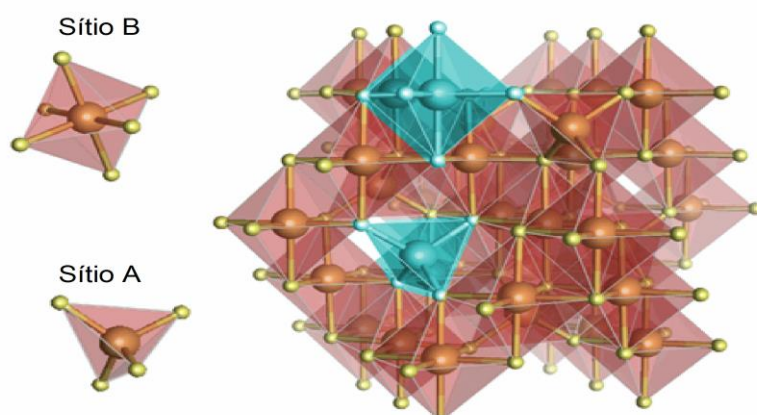


Figura 1.6. Representação estrutura cúbica de face centrada (CFC) da magnetita.

Quanto à classificação das estruturas do tipo espinélio inverso, estas podem ser chamadas de tetraédrico (sítio A) e octaédrico (sítio B). No sítio tetraédrico (A), o íon metálico está localizado no centro de um tetraedro com íons oxigênio nos vértices (figura

1.6). Já no sítio octaédrico (B), o íon metálico está localizado no centro de um octaedro e nos vértices têm-se íons oxigênio (Figura 1.6).

Nos últimos anos, o acoplamento de semicondutores com diferentes lacunas, são desenvolvidos para suprir ou reduzir o efeito de recombinação do par (e^-/h^+) e dessa forma possa ser realizada uma transferência vetorial de carga fotogerada [37,41]. Além do efeito de recombinação presente nos semicondutores participantes de reações fotocatalítica heterogênea, outra limitação é a dificuldade de separar os catalisadores do meio reacional nos sistemas fotocatalíticos. No entanto, estudos recentes apontam que a funcionalização de WO_3 com nanopartículas de óxidos de ferro, principalmente na fase magnetita (Fe_3O_4), originando material com estrutura núcleo-casca, facilita a separação do catalisador da solução, bem como, melhora a atividade catalítica do WO_3 [52-55].

Tal fato deve-se ao comportamento magnético que os nanomateriais nas fases hematita e magnetita exibem, além da facilidade de sintetizar, recobrir e modificar esses tipos de materiais. É viável ressaltar que as partículas de óxidos de ferro são pouco tóxicas e biocompatíveis, o que confere um potencial para uma variedade de aplicações [56].

1.6 Peneira molecular mesoporosa do tipo SBA-15

As peneiras moleculares, são materiais porosos onde segundo a União Internacional de Química Pura e aplicada (IUPAC), podem ser classificadas pelo diâmetro de poro (D_p). Estas peneiras, possuem áreas superficiais elevadas e poros cilíndricos de estreita distribuição. A formação do poro dos materiais ocorre a partir do direcionador de estrutura, sendo este o responsável pelo formato de poro [57].

Os materiais mesoporosos estão divididos em três tipos principais, que os diferenciam quanto a obtenção da mesofase, são elas: a família M41S, a família das espécies surfactantes e inorgânicas neutras (HMS e MSV) e a família da SBA-15.

A família M41S, é composta por materiais mesoporosos na fase hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50), conforme ilustrado na Figura 1.7.

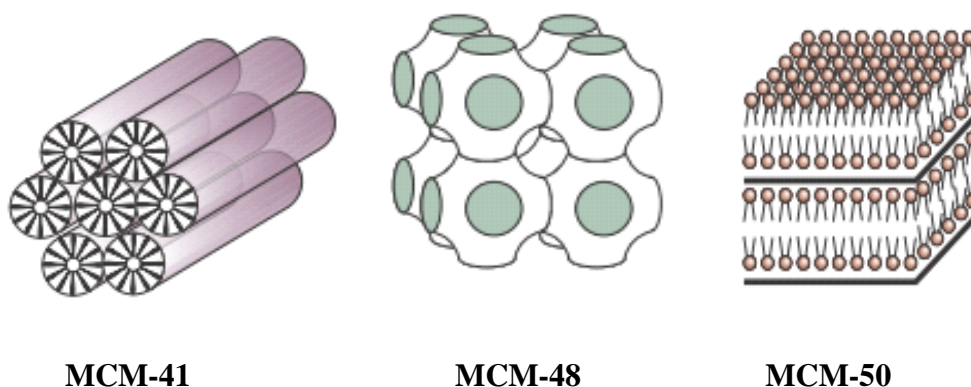


Figura 1.7. Família dos materiais M41S. Adaptada [58].

A família da SBA-15 é um grupo onde é necessário para sua obtenção, o emprego de copolímero di e triblocos anfifílicos [59]. A síntese dessa peneira molecular ocorre em meio fortemente ácido, utilizando como fonte de sílica o Tetraetilortosilicato (TEOS) e o Copolímero Tribloco Pluronic 123 (EO₂₀ PO₇₀, EO₂₀) [60].

Primordialmente a SBA-15 foi sintetizada nos Estados Unidos na cidade de Santa Bárbara na Califórnia por Zhao e colaboradores [60,61], significa Santa Bárbara Amorphus, esta apresenta-se como um potencial suporte para catalisadores. Largamente estudada [62-69] a SBA-15 é uma peneira molecular mesoporosa (diâmetro médio: 3 a 10 nm) com estrutura de poros unidirecionais, elevada área superficial (500 a 900 m² g), boa estabilidade térmica e hidrotérmica [62-68], conforme ilustra a Figura 1.8.

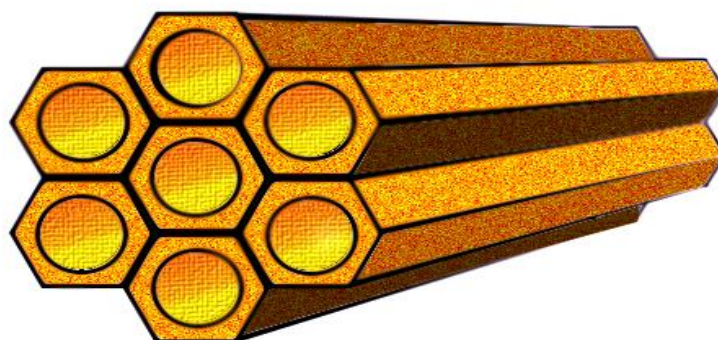


Figura 1.8. Representação dos mesoporos da SBA-15.

A SBA-15 é uma sílica amorfa com poros ordenados de forma hexagonal, esta peneira molecular não apresenta atividade catalítica, sendo normalmente necessária a inserção de sítios ativos em sua superfície, quando empregada em catálise ou adsorção [65-69].

1.7 Objetivos

1.7.1 Geral

- Obter um catalisador nanoestruturado, contendo nanopartículas *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ suportadas em diferentes proporções no material mesoporoso SBA-15, com a finalidade de avaliar sua atividade catalítica na fotodegradação do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) sob irradiação ultravioleta.

1.7.2 Específicos

- Sintetizar as nanopartículas de *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$;
- Incorporar as nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ no material mesoporoso SBA-15 em diferentes razões molares (5, 10 e 20%);
- Caracterizar o material nanoestruturado do tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$, por DRX, FTIR, Raman, Espectroscopia UV com reflectância difusa; MEV, MET, EDX, Adsorção-Dessorção de nitrogênio (BET, BJH, t-plot) e análise magnética;
- Avaliar a atividade catalítica do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ na fotodegradação do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D), sob radiação UV.

Capítulo 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Materiais e Reagentes

Os materiais e reagentes utilizados nas sínteses do material estão descritos abaixo:

- Solvente - Água deionizada;
- Solvente e solução de lavagem - Álcool Etilico (Vetec, 98%);
- Fonte de Fe^{2+} - Sulfato de amônio de ferro $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ Dinâmica 97%);
- Fonte de Fe^{3+} - Cloreto de ferro III (FeCl_3 Vetec 98%);
- Hidróxido de sódio (NaOH vetec 98%);
- Fonte de WO_3 - Hexacloro de tungstênio VI (WCl_6 Aldrich 99%);
- Polietilenoglicol (PEG Aldrich 99%);
- Fonte de Silício - Tetraetilortossilicato (TEOS Aldrich 99%);
- Direcionador - Pluronic P123 (Aldrich 99%);
- Solução para promoção de meio ácido - Ácido Clorídrico (HCl, Vetec, 37%);
- Solução do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D Aldrich, 98%);

2.1.1 Síntese das nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)

As nanopartículas de magnetita foram sintetizadas pelo método de co-precipitação com algumas adaptações no método proposto na literatura [70]. Para tanto, foram preparadas as soluções aquosas de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ da marca dinâmica (97%) e FeCl_3 (98%) da marca VETEC sendo misturadas respectivamente de acordo com a seguinte razão molar (Fe^{+2} : Fe^{+3} = 1:2). As misturas foram aquecidas até 95°C sob agitação mecânica. Posteriormente esta mistura foi adicionada a uma solução de hidróxido de sódio (NaOH $0,8 \text{ mol L}^{-1}$), agitada mecanicamente durante todo o processo e mantida a 95°C por 1,5h. As nanopartículas de magnetita obtidas foram lavadas cinco vezes, sonicadas e secas a 100°C por 1 hora. Na Figura 2.1 está representado de forma resumida as etapas do processo de síntese das nanopartículas de magnetita.

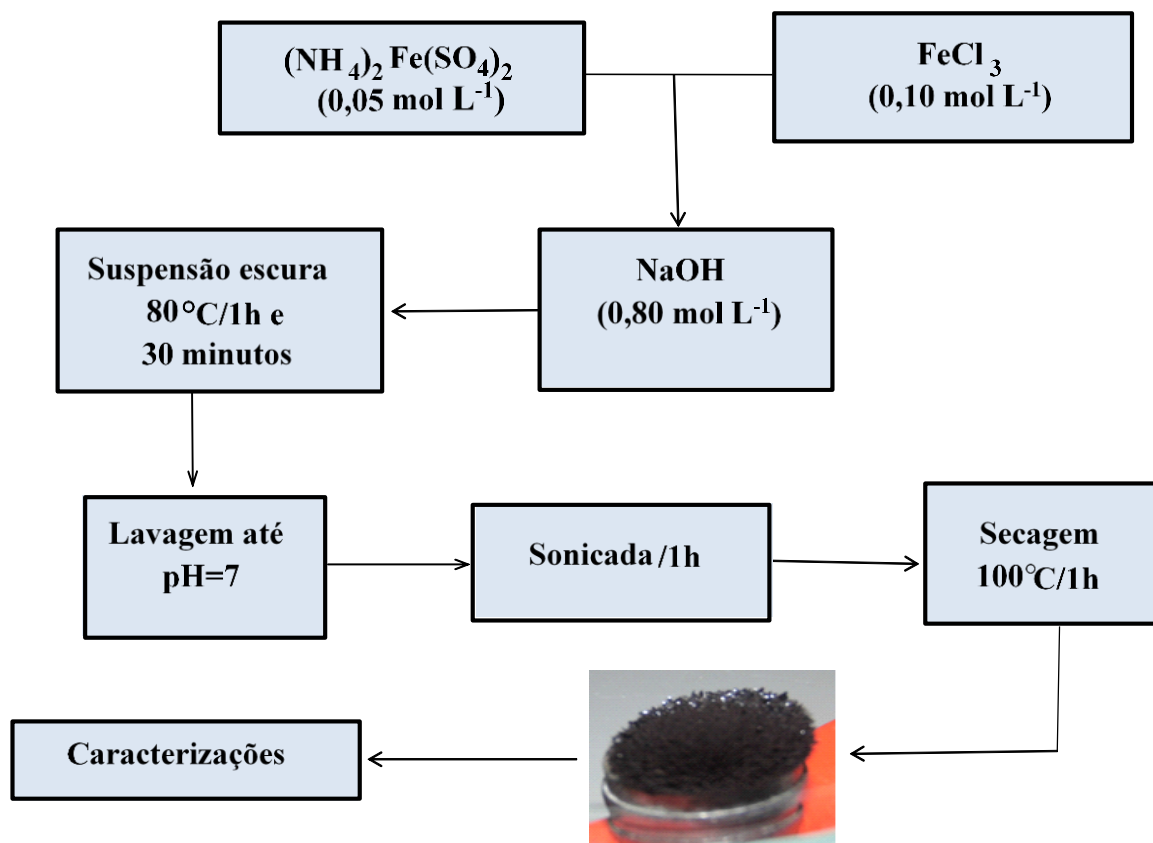


Figura 2.1. Fluxograma do processo de formação da magnetita.

2.1.2 Síntese das nanopartículas de óxido de tungstênio (WO_3)

Para a síntese do WO_3 foi utilizado o método solvotermal descrito a seguir [71]: O hexacloro de tungstênio VI (WCl_6 1.5 mmol) e o polietilenoglicol (PEG 0,3g), ambos da marca (sigma-aldrich e pureza de 99%), foram adicionados a 70 mL de álcool etílico absoluto. A suspensão foi agitada e sonicada por 30 minutos e transferida para um copo de teflon com capacidade de 100 mL. Este foi selado em um reator de autoclave inoxidável, levado a estufa na temperatura de 180°C por 24 h. Ao final deste período, a estufa foi desligada e o reator foi resfriado a 30°C. O produto foi lavado com 100 mL de etanol, seco a 70°C por 1 hora e submetido ao tratamento térmico de 550°C por 6 horas, sob fluxo de ar (100 mL min⁻¹). Ao final desse processo obteve-se um pó de tonalidade esverdeada. Na Figura 2.2, está representado de forma resumida as etapas do processo de síntese das nanopartículas de óxido de tungstênio.

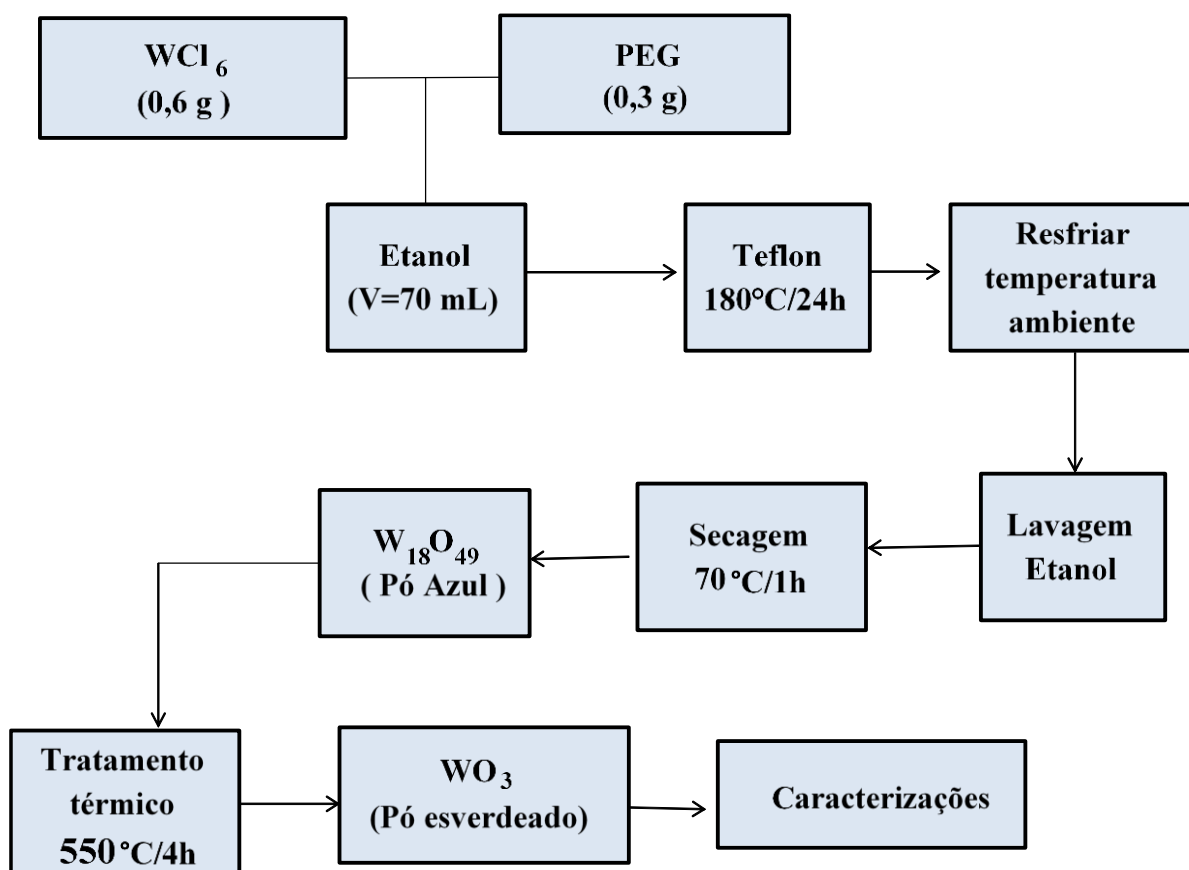


Figura 2.2. Fluxograma do processo de formação do WO_3 .

2.1.3 Síntese das nanopartículas do nanomaterial do tipo *core-shell* $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$.

A razão molar utilizada na síntese do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ foi de (3:2) respectivamente. A síntese do *core-shell* seguiu o mesmo procedimento descrito para obtenção do WO_3 com a seguinte alteração: a inserção das partículas de magnetita (1,5 mmol) no início do processo de obtenção do óxido de tungstênio puro. Ao final do processo obteve-se um produto magnético denominado *core-shell* ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$). Na Figura 2.3, está representado de forma resumida as etapas do processo de síntese das nanopartículas do nanomaterial do tipo *core-shell* ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$).

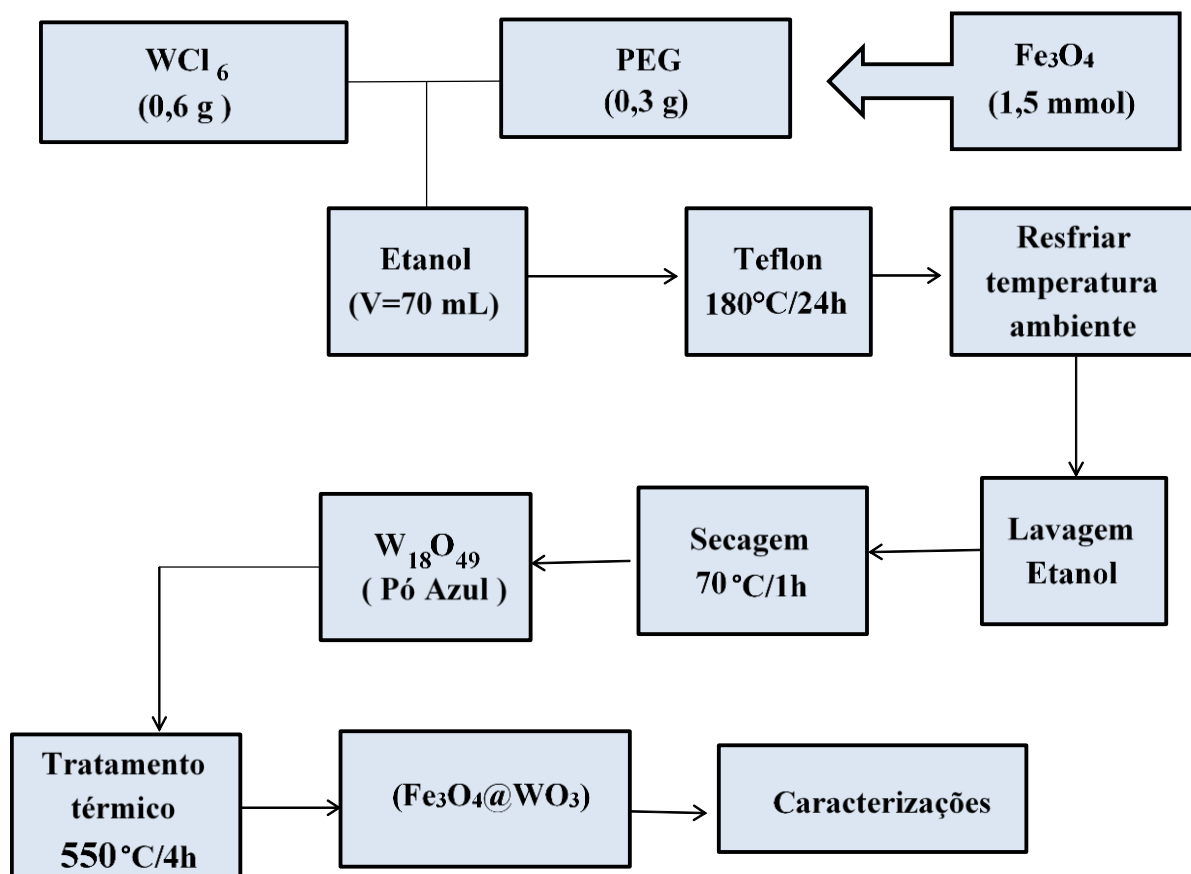


Figura 2.3. Fluxograma do processo de formação do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$.

2.1.4 Síntese da peneira molecular mesoporosa do tipo SBA-15

O processo de obtenção da sílica mesoporosa SBA-15 pura seguiu o procedimento hidrotérmico [60,61] utilizando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H_2O . A princípio, dissolveu-se o direcionador, pluronic P123 da marca SIGMA-ALDRICH e pureza de 99% em uma solução de água deionizada e ácido clorídrico (HCl). A mistura formada foi mantida por um período de 2 h sob agitação branda e constante em temperatura de 40°C ; decorrido este tempo, foi adicionada ao sistema a fonte de sílica (TEOS) da marca SIGMA-ALDRICH e pureza de 99% sendo mantida a agitação e temperatura do sistema por 24 h. Ao final deste processo, o gel formado foi transferido para um copo de teflon, com capacidade 100 mL, selado em um autoclave de aço inoxidável e submetido a temperatura de 100°C por 48 h. O produto obtido foi filtrado e lavado com 100 mL de álcool etílico, seco e submetido a um tratamento térmico de 550°C por 4 h, sob fluxo de ar (100 mL/min). A Figura 2.4 está representando de forma resumida as etapas do processo de síntese da peneira molecular mesoporosa do tipo SBA-15.

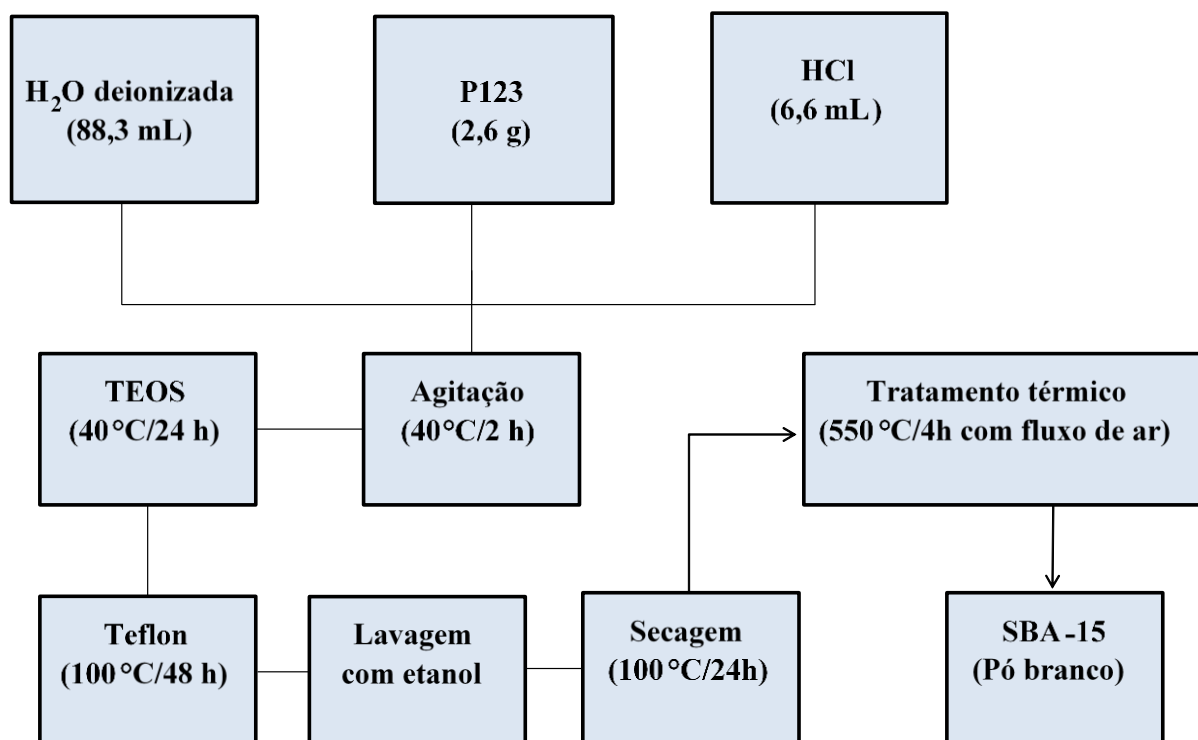


Figura 2.4. Fluxograma do processo de formação da SBA-15.

2.1.5 Síntese do nanocompósito do tipo Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (X%)

A síntese das amostras de Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (X%) foi realizada segundo o método pós síntese, que consiste em dispersar a SBA-15 em 50 mL de água deionizada por 15 minutos. Em seguida, foram adicionadas Fe₃O₄@WO₃, em quantidade necessária para obter as razões mássicas Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (5, 10 e 20 %). Em seguida o sistema foi mantido sob agitação mecânica a 80°C até evaporação de quase toda água. O pó resultante foi submetido a um tratamento térmico de 300°C sem fluxo de ar por 2 h. As amostras assim obtidas foram denominadas de Fe₃O₄@WO₃/SBA-15(X%), onde X representa as razões mássicas Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (5%), WO₃@Fe₃O₄/SBA-15 (10%) e Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (20%). Na Figura 2.5 está representado de forma resumida as etapas do processo de síntese do nanocompósito do tipo Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (X%).

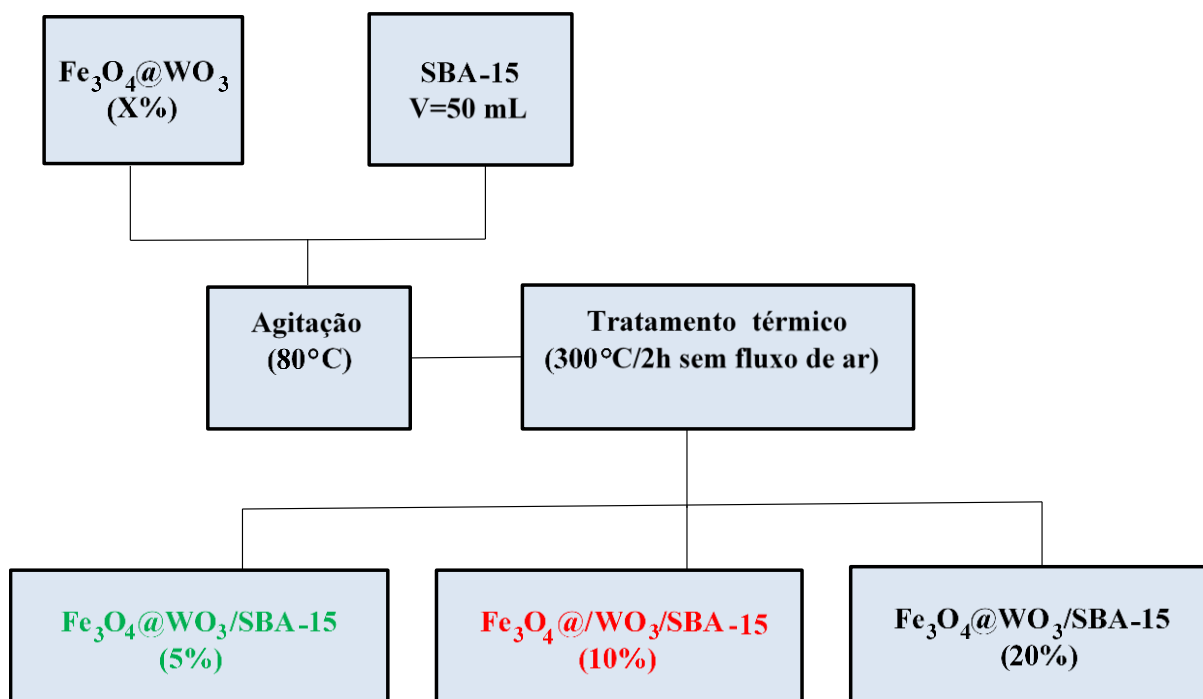


Figura 2.5. Fluxograma do processo de formação do $\text{Fe}_3\text{O}_4@WO_3/SBA-15$ (X%).

2.2 Caracterização

2.2.1 Caracterização das amostras de Fe_3O_4 , WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@WO_3$, SBA-15 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@WO_3/SBA-15$ (X%).

A difração de raios X foi empregada para identificação da estrutura hexagonal de poros das amostras SBA-15 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@WO_3/SBA-15$ (X%) bem como estrutura e cristalinidade das amostras de Fe_3O_4 , WO_3 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@WO_3$ no equipamento da Shimadzu (XRD 6000), utilizando radiações de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), filtro de níquel, voltagem de 40 kV e corrente do tubo de 30 mA. A leitura de 2θ em alto ângulo variou de $10-110^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 1s. O refinamento Rietveld foi realizado utilizando o software Toolbar FullProf Suite Program versão (3.00). Enquanto que em baixo ângulo, a leitura de 2θ ocorreu na faixa de $0,5-5^\circ$.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier das amostras sólidas foram obtidos pelo método de diluição em pastilha de KBr, na região de 400 a 4000 cm^{-1} , utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR PRESTIGE-21.

Para identificar organização a curta distância das amostras de Fe_3O_4 , WO_3 , SBA-15, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (X%), foi empregado espectroscopia Raman, sendo os espectros obtidos em um equipamento Brooker Senterra Microraman.

As micrografias foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura com fonte de elétrons por emissão de campo FE-SEM, marca FEI, modelo Quanta FEG 250, com tensão de aceleração de 1 a 30 KV, equipado com EDXS de SDD (Silicon drift detectors), marca Ametek, modelo HX-1001 (detector Apollo X-SDD). Enquanto as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de alta resolução (HRTEM) foram obtidas em um microscópio eletrônico Philips CM200 Supertwin-DX4.

A análise das amostras de Fe_3O_4 , WO_3 , SBA-15 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ por adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada em um equipamento ASAP2020 da Micrometrics. Para tanto, cerca de 100 mg de cada amostra foram previamente tratadas a 250°C, sob vácuo, por 10 horas, antes de ser submetida à adsorção de nitrogênio a 77 K (com faixa de pressão parcial de 0,01 a 0,95). A área superficial do material foi determinada pelo método BET, a distribuição do tamanho de poros pelo método BJH e a microporosidade pelo método t-plot.

As análises por espectroscopia na região do ultravioleta-visível dos pós-ultrafinos foram realizadas com um equipamento da marca shimadzu, modelo UV-2600, tendo sulfato de bário (BaSO_4) como padrão, janela de análise com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de refletância difusa. A partir dos resultados obtidos foi possível estimar o valor de energia de band gap (E_{gap}) aplicando as funções de Kubelka-Munk [72].

Quanto a análise magnética das amostras Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), esta foi realizada no equipamento Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), modelo EZ9 da marca MicroSense.

2.2.2 Testes Fotocatalíticos

Os estudos foram realizados em célula, tipo aquário, construída em vidro e com capacidade para até 100 mL de solução. Foi utilizado 40 mg do fotocatalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (X%), dispersa em 100 mL de solução aquosa do ácido

diclorofenoxiacético (2,4-D), concentração $1,0 \times 10^{-6}$ mol/L. O sistema foi colocado sob irradiação utilizando 3 lâmpadas de mercúrio ultravioleta UV (20 W; $\lambda=254$ nm), distantes 37 cm do reator catalítico, por até 240 min e mantido sob agitação mecânica a 25°C. Após a irradiação por diferentes intervalos de tempo, a concentração do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) foi determinada por espectroscopia UV-Vis com o objetivo de determinar a eficiência do catalisador. Para tanto, uma curva de calibração foi previamente construída.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise por difração de raios-X (DRX)

O resultado da análise das amostras SBA-15, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) por DRX a baixo ângulo estão apresentados na Figura 3.1.

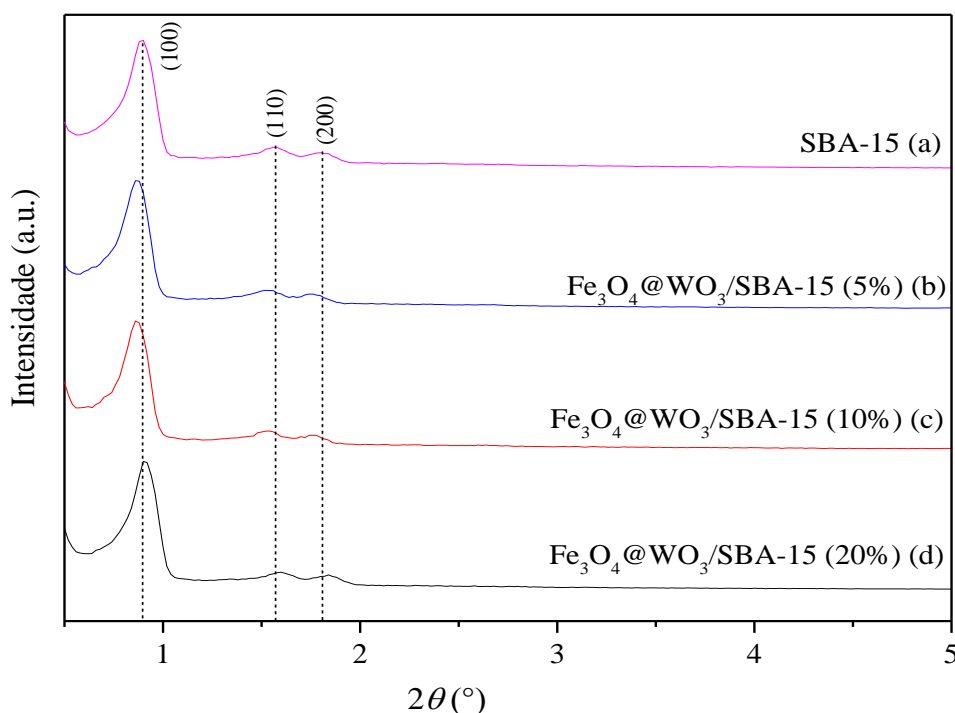


Figura 3.1. Padrões de DRX a baixo ângulo das amostras de SBA-15 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) (c) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) (d).

A Figura 3.1 (a-d) ilustra três picos de difração referentes aos planos cristalográficos indexados como reflexões (100), (110) e (200), característicos da estrutura hexagonal de sílica SBA-15 com canais mesoporosos altamente ordenados [60,61]. Pode-se observar um leve deslocamento para menor grau nas Figuras 3.1 (b, c) nos três planos cristalográficos. Já na

Figura 3.1 (d) o deslocamento observado nos três planos foi para maior teta. Isto pode ser atribuído ao tratamento térmico aplicado durante a impregnação do *core-shell* na peneira molecular, que ficou mais acentuado na figura 3.1 (c). No entanto a presença dos três principais planos cristalográficos nas amostras indica que a estrutura da SBA-15 não foi destruída.

Os resultados da análise de DRX a alto ângulo das amostras WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) estão apresentados na Figura 3.2.

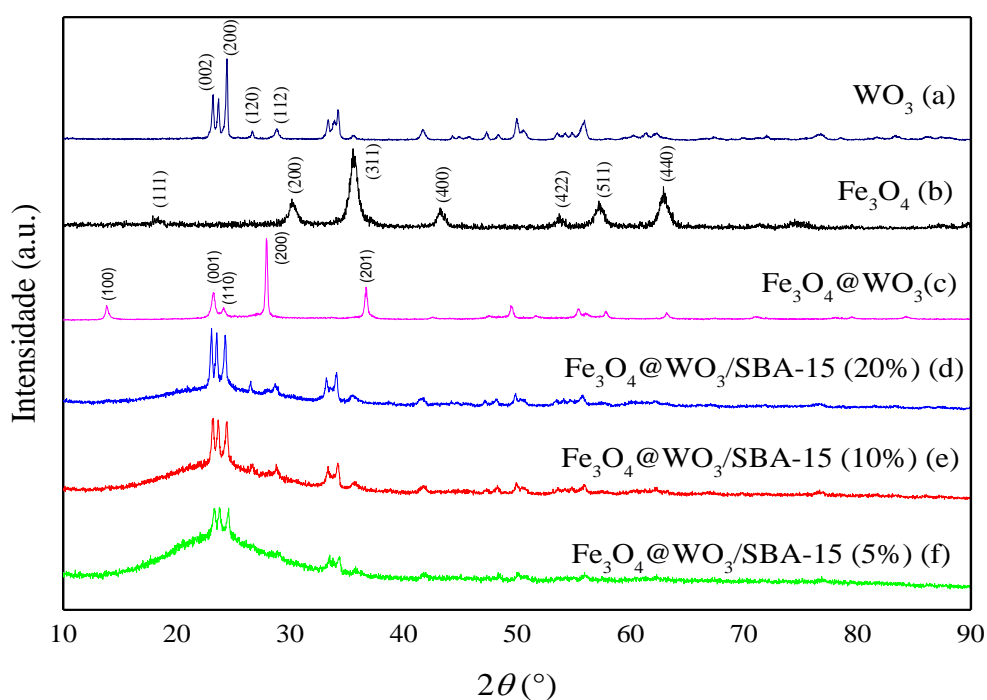


Figura 3.2. Padrões de (DRX) das amostras WO_3 (a), Fe_3O_4 (b), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ (c), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) (d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) (e) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) (f).

O Difratoograma apresentado na Figura 3.2 (a) é referente aos padrões de DRX do WO_3 e consiste na fase monoclinica (ICSD, n°50727). A Figura 3.2 (b) ilustra os padrões de DRX das nanopartículas de Fe_3O_4 , onde os planos de Miller obtidos foram: (200), (311), (400), (422), (511) e (440) correspondem aproximadamente aos ângulos em 30° , 35° , 43° , 53° , 56° e 62° respectivamente, indexando a fase cúbica de espinelo de inverso (ICSD, n°84611). Os padrões de DRX das nanopartículas do nanocompósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, estão ilustrados na figura 3.2 (c), sendo o WO_3 presente nesta amostra foi indexado com fase hexagonal indicada

pelos planos cristalográficos e seus respectivos índices de Miller [73] (ICSD-n°32001). Vale ressaltar que não foi possível observar a presença dos picos de difração referentes aos planos cristalográficos da magnetita na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ apresentada na figura 3.2 (c), o que leva a hipótese da superfície do Fe_3O_4 ter sido recoberta pelas nanopartículas de WO_3 , desta forma, dando origem ao nanomaterial do tipo *core-shell*.

O fato do WO_3 tratado termicamente 550°C sob fluxo ar ter apresentado fase monoclinica, enquanto o $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ tratado termicamente 550°C na ausência de ar favoreceu a fase hexagonal, deve-se aos diferentes estados de oxidação do WO_3 [74]. Haja vista, atmosfera deste processo contribui para a ocorrência de reações de oxidação/redução durante o tratamento térmico [75]. A citada alteração durante o tratamento térmico teve como finalidade preservar a estrutura do Fe_3O_4 . Logo, a amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ exposta a atmosfera de ar poderia acarretar na oxidação da magnetita para hematita, sendo esta última, a fase menos ativa do óxido, além de menor propriedade magnética.

A Figura 3.2 (d-f) têm-se o $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ incorporado na SBA-15 em três proporções mássicas específicas (5, 10 e 20%) respectivamente, as quais foram submetidas a tratamento térmico (300°C por 2h). É notável a preferência no crescimento dos planos cristalinos do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ (hexagonal) para $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ (monoclinica), que aumentam a intensidade com o aumento da proporção do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$. Esta alteração, como já discutida anteriormente, é resultado do tratamento térmico que favoreceu a preferência de crescimento no plano cristalográfico (002) das amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5, 10 e 20%). Logo, os picos de difração referentes a estes planos foram superiores aos de outros planos cristalográficos, revelando desta forma a estrutura monoclinica do WO_3 nas amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5, 10 e 20%) com crescimento anisotrópico no eixo c [76-78].

3.1.1 Refinamento Rietveld

O refinamento estrutural dos nanocristais foi realizado utilizando o software do sistema de análise de estrutura geral (FullProf Suite). Os parâmetros otimizados foram: fator de escala, ajuste de fundo com um polinômio do primeiro tipo, constantes de estrutura de deslocamento, parâmetros de meia largura do pico (u, v, w), parâmetros térmicos isotrópicos, orientação preferencial, parâmetros de rede, anisotrópico e posições atômicas funcionais. A função de perfil de pico foi modelada usando a convolução Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt * Axial divergence asymmetry (TCHZ). Os resultados obtidos durante a rotina de refinamento Rietveld dos nanomateriais estão ilustrados na Figura 3.3 e Tabela 3.1 respectivamente. Todos

os parâmetros de refinamento dos nanomateriais estão de acordo com valores da literatura sendo os parâmetros de ajuste (R_{Bragg} , R_{wp} , R_p , X^2) indicam que os resultados de refinamento apresentam boa qualidade [79, 80].

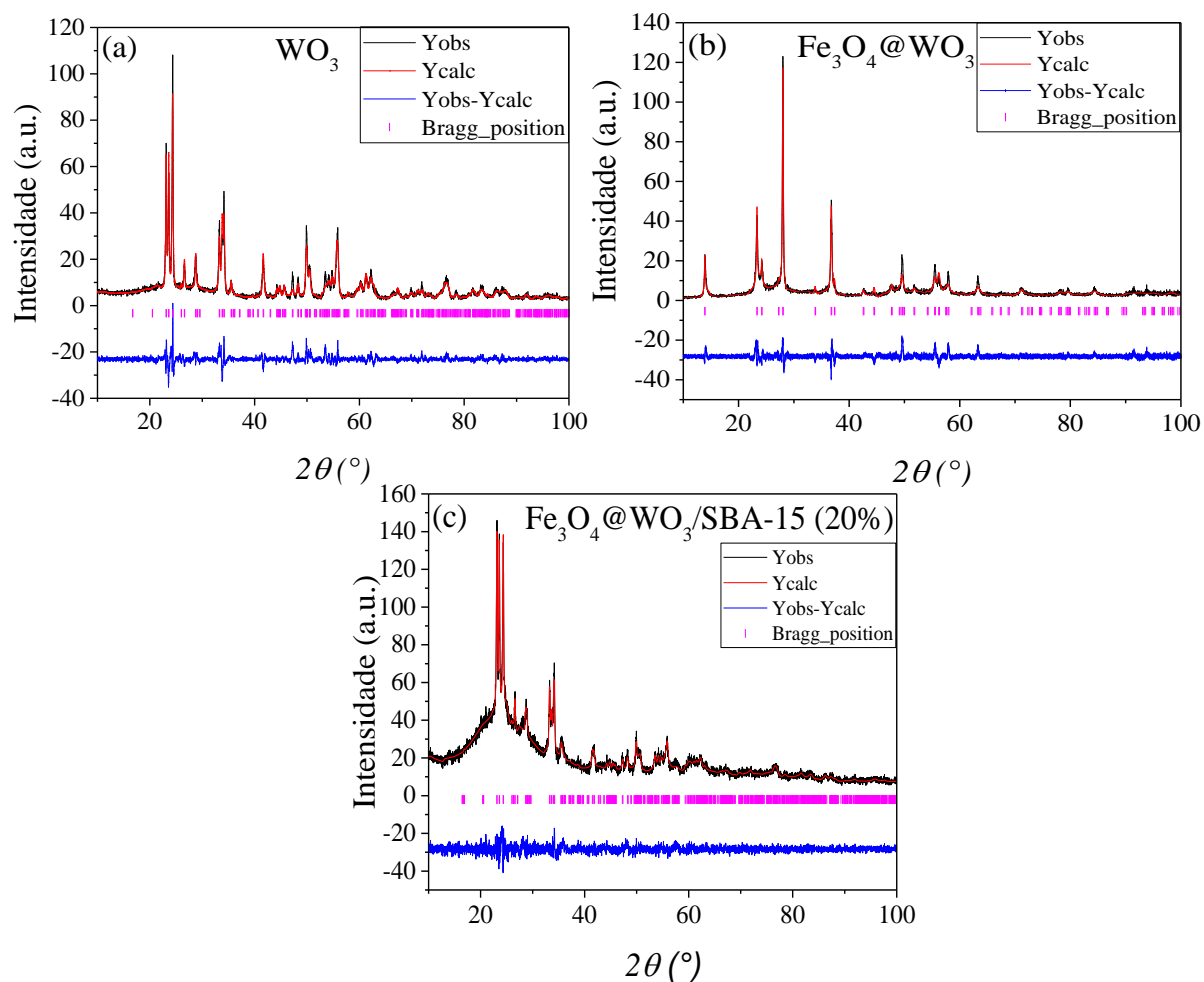


Figura 3.3. Refinamento Rietveld das amostras de WO_3 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{WO}_3$ (b) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) (c).

Os parâmetros de refinamento e seus respectivos padrões extraídos da literatura estão ilustrados na (Tabela 3.1).

Tabela 3.1. Parâmetros de Refinamento Rietveld das amostras WO₃, Fe₃O₄@WO₃ e Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (20%).

Amostras	Parâmetros Estruturais			Volume de célula (Å ³)	R _{Bragg} (%)	R _{wp} (%)	R _p (%)	X ² (%)
	(a)	(b)	(c)					
WO ₃	7,3141	7,5390	7,6970	424,4106	7,1	12,4	9,8	1,0
WO ₃ (ICSD-n°50727)	7,3270	7,6440	7,72740	428,2764	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ @WO ₃	7,3542	7,3542	3,8138	178,6343	11,6	16,9	13,4	1,4
WO ₃ (ICSD-n°32001)	7,2980	7,2980	3,8990	179,8421	-	-	-	-
Fe ₃ O ₄ @WO ₃ /SBA-15 (20%)	7,3110	7,5398	7,6889	423,8188	24,6	8,6	6,7	1,3
WO ₃ (ICSD-n°50727)	7,3270	7,5644	7,7274	428,2764	-	-	-	-

Pode-se observar, que os valores obtidos com a rotina de refinamento estão próximos aos parâmetros catalogados. Os parâmetros de qualidade obtidos no refinamento apontam valores significativos, sendo o X² o parâmetro empregado para indicar a qualidade do refinamento está de acordo com a literatura para todas as amostras.

O método de refinamento Rietveld confirmou a estrutura monoclinica para o WO₃ (Figura 3.3a), estrutura hexagonal para o Fe₃O₄@WO₃ (Figura 3.3b) classificada como grupo pontual de simetria *P6/mmm* e rede do tipo P [79,80] e estrutura monoclinica para o WO₃@Fe₃O₄/SBA-15 (20%) (Figura 3.3c), pertencente ao grupo pontual de simetria *P21/n* e rede do tipo P.

3.1.2. Análise por espectroscopia Raman

Os resultados das análises das amostras SBA-15, Fe₃O₄, WO₃, Fe₃O₄@WO₃, Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (5%), Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (10%) e Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (20%) por espectroscopia Raman estão apresentados na figura 3.4.

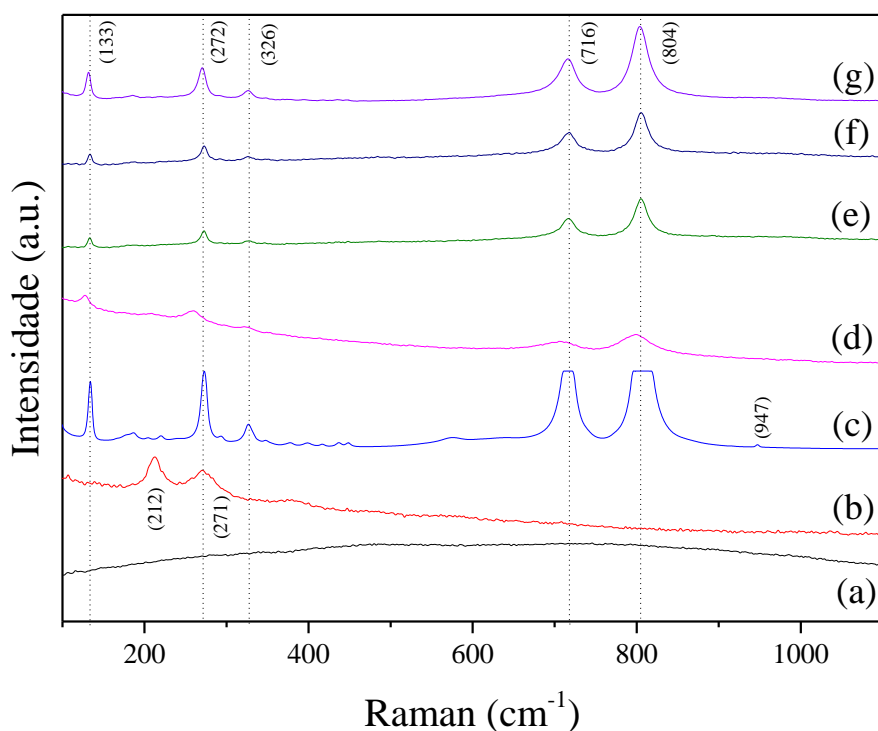


Figura 3.4. Espectros de Raman das amostras (a) SBA-15, (b) Fe_3O_4 , (c) WO_3 , (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e (g) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%).

No espectro apresentado na Figura 3.4 (a) não houve a ocorrência de bandas para o material, uma vez que materiais a base de sílica não apresentam modos vibracionais ativos no Raman [81]. Para a (Figura 3.4b) referente a amostra Fe_3O_4 , pode-se observar a presença de duas bandas em aproximadamente 212 e 271 cm^{-1} característicos da fase hematita. O surgimento destas bandas nessa região é atribuído ao processo de martirização da magnetita, sendo um processo em que a magnetita sofre uma transição para a fase maguemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) cuja fase é mais estável, dependendo da temperatura [82]. No entanto, a incidência do laser durante a análise pode ter induzido esse processo de oxidação, que depende da intensidade da radiação incidente na amostra [83]. Na Figura 3.4 (c), observa-se deslocamento para menor comprimento de onda em todas as bandas, estão de acordo com o DRX, pois essas bandas podem ser atribuídas aos modos fundamentais do WO_3 nanocristalino [84].

A Figura 3.4 (d) apresenta bandas referentes a fase hexagonal do WO_3 . Já na Figura 3.4 (e-g) observa-se que os nanomateriais apresentam bandas em 133, 272, 326, 716 e 804 cm^{-1} referentes a fase monoclinica do WO_3 de acordo com o padrão (ICDS- n°50727), bem

intensificada na Figura 3.4(g) referente a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%), devido ao aumento proporcional das nanopartículas do compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ na SBA-15.

3.1.3. Análise por espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Os resultados das análises de FTIR das amostras WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, Fe_3O_4 , SBA-15, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) estão apresentados na Figura 3.5.

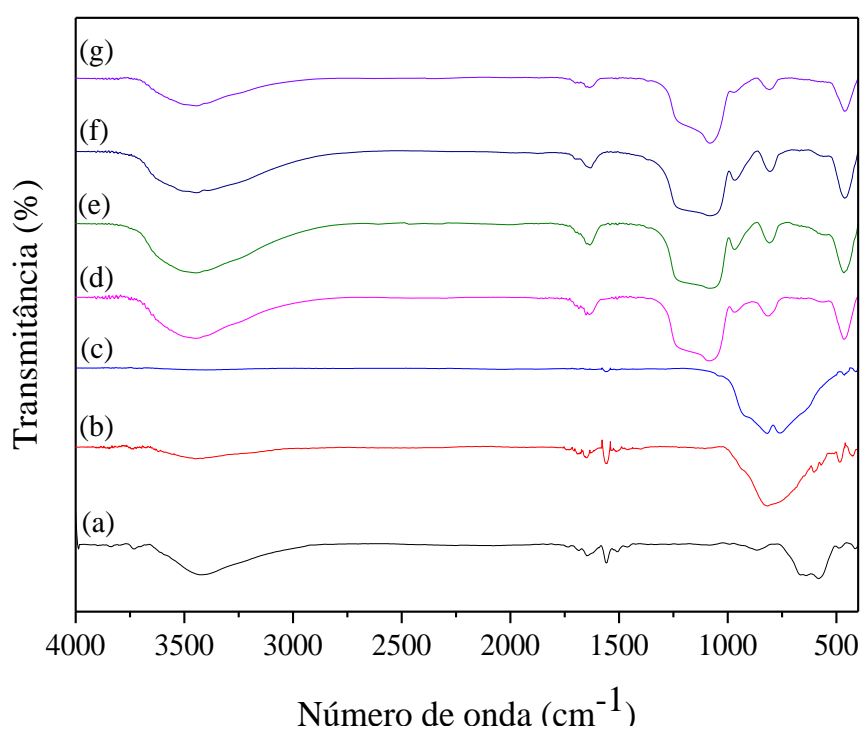


Figura 3.5. Espectros de FTIR das amostras Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ (b), WO_3 (c), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) (d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) (e), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) (f) e SBA-15 (g).

Na Figura 3.5 (a,b,d-g) pode-se observar nas regiões por volta de 3500 cm^{-1} bandas atribuídas a alongamento vibracional de O-H [85], já as bandas por volta de 1644 cm^{-1} são atribuídas a modos vibracionais de deformação do grupo hidroxila (-OH) [86].

Para a amostra do WO_3 apresentada na Figura 3.5 (c), os espectros mostram uma banda larga em 814 cm^{-1} , outra em torno 760 cm^{-1} e 900 cm^{-1} atribuídas à deformação angular $\delta_{(s)}(\text{O-W-O})$ [87]. O aparecimento da banda na região de 650 cm^{-1} na Figura 3.5 (c), é atribuída à deformação angular $\delta_{(s)}(\text{W-O-W})$ [88], conforme o resultado de Raman ilustrado na figura 3.4

(c). Pode-se verificar a presença dos modos vibracionais do WO_3 presentes na amostra do $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3$ ilustrada na Figura 3.5 (b).

As bandas entre $580\text{-}672\text{ cm}^{-1}$ presentes na Figura 3.5 (a) correspondem a modos vibracionais do Fe-O [89].

Analisando os espectros apresentados na Figura 3.5 (g), observa-se uma banda larga por volta de 1080 e outra em 464 referentes à vibração assimétrica $\nu_{(a)}(\text{Si} - \text{O} - \text{Si})$, já a presença de duas bandas em torno de 806 e 964 é atribuída a deformação angular $\delta_{(s)}(\text{Si} - \text{O} - \text{Si})$ [90]. Para os espectros das Figuras 3.5 (d-f), observa-se aparecimento da banda na região de 650 cm^{-1} , atribuída à deformação angular $\delta_{(s)}(\text{W-O-W})$.

3.1.4 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os resultados das análises das amostras Fe_3O_4 , WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) por microscopia eletrônica de varredura estão apresentados na Figura 3.6.

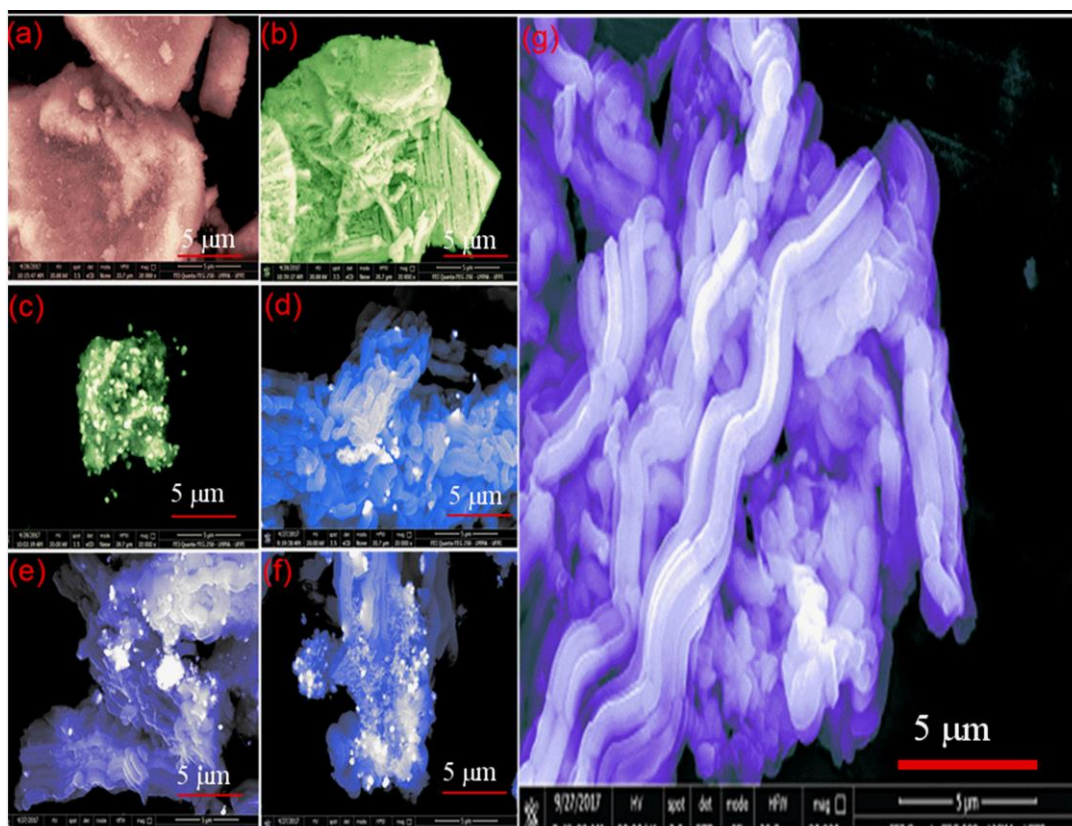


Figura 3.6. Micrografias das amostras de (a) Fe_3O_4 , (b) WO_3 , (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3$, (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%), (f) $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) e (g) SBA-15.

Na Figura 3.6 é possível identificar as morfologias dos nanomateriais. Nas micrografias ilustradas na Figura 3.6 (a,b), verificou-se a presença de aglomerados de partículas, sendo a amostra ilustrada na figura 3.6 (b) apresenta crescimento microplacas típico da fase monoclinica do WO_3 . Na Figura 3.6(c), pode-se observar aglomerados revertidos por uma nuvem, são as placas de WO_3 sobre as partículas de Fe_3O_4 . Nas micrografias apresentadas na Figura 3.6 (d-g), observou-se aglomerados de bastonetes alongados e uniformes característicos da SBA-15 hexagonal. Pode-se observar (Figura 3.6 (d-f)) a aglomeração de partículas do *core-shell* sobre a SBA-15 aumenta com o aumento da proporção mássica (5, 10 e 20%) respectivamente nas amostras.

Os resultados das análises das amostras Fe_3O_4 , WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e seus respectivos percentuais dos elementos presentes nas amostras em termos de massa estão apresentados nas Figuras 3.7 e 3.8 respectivamente.

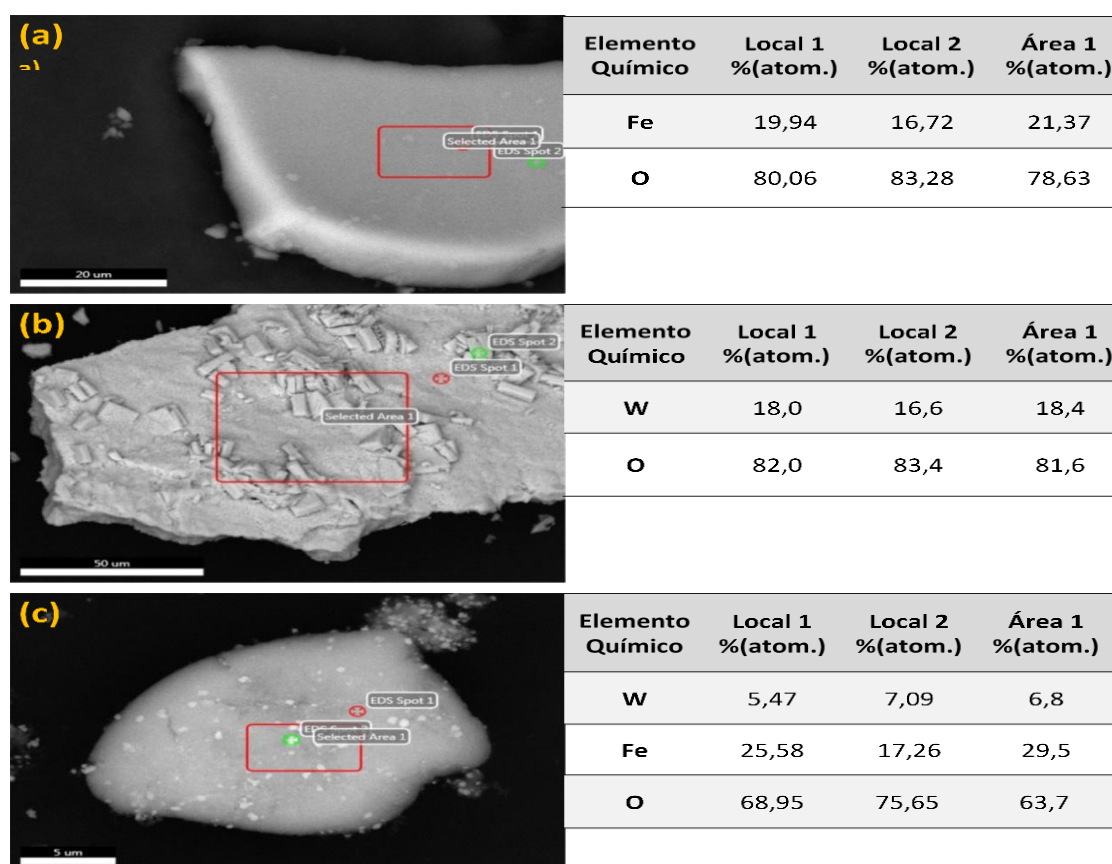


Figura 3.7. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS). (a) Fe_3O_4 , (b) WO_3 , (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e percentuais dos elementos presentes nas amostras em termos de massa.

A Figura 3.7 (a-c) ilustra as micrografias e suas respectivas tabelas de composições extraídas de diferentes locais das amostras. Estas apontam a presença dos elementos, ferro e oxigênio para (Fe_3O_4); tungstênio e oxigênio para (WO_3); tungstênio, ferro e oxigênio para ($\text{WO}_3@ \text{Fe}_3\text{O}_4$); também é perceptível a variação da composição nos diferentes locais da mesma amostra, alcançando em torno de 3% para amostras representadas na Figura 3.7 (a) e cerca de 2% para a amostra ilustrada na Figura 3.7 (b).

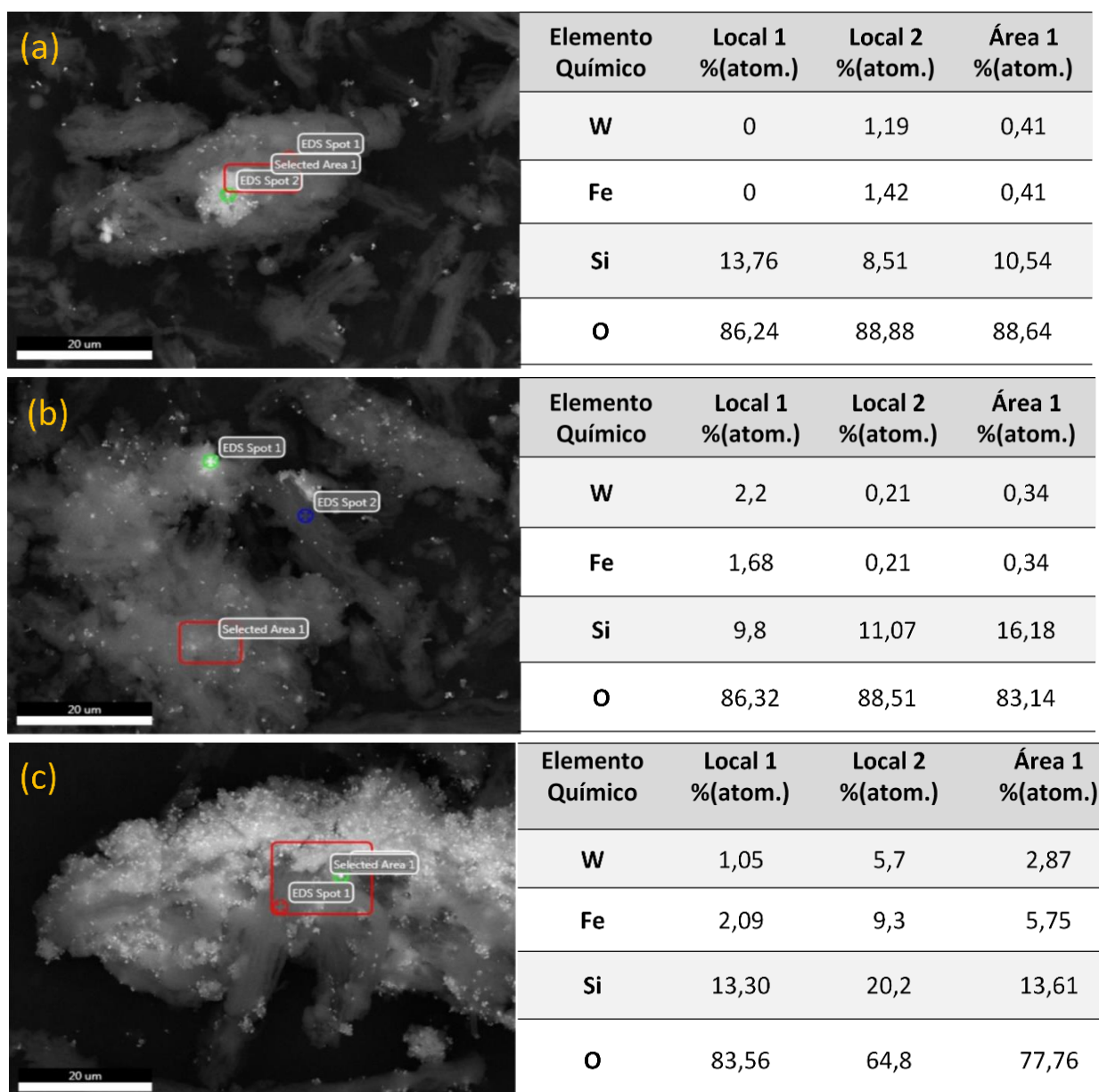


Figura 3.8. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e tabelas com as composições percentuais elementares das amostras (a) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA}-15(5\%)$, (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA}-15(10\%)$ e (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA}-15(20\%)$.

As Figuras 3.8(a-c) ilustram as micrografias e suas respectivas tabelas de composições percentuais extraídas de diferentes locais das amostras, sugerindo a presença dos elementos tungstênio, ferro, oxigênio e silício para as amostras ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5, 10, 20%)) respectivamente. Por outro lado, a relação percentual entre os valores de tungstênio e ferro nos locais de maior brilho nas micrografias das Figuras 3.8(a-c); reforça a idéia que esses pontos indicam a presença de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ na superfície da SBA-15, assim como, da interação entre os mesmos.

A razão molar utilizada na síntese do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ foi de (3:2) respectivamente. A partir dos dados do EDS, foi possível fazer uma estimativa semiquantitativa da razão molar do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$. Para tanto, foram tomadas composições elementares em quatro locais diferentes da mesma amostra ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$). A média da razão molar do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ encontrada ficou próximo de 1,4.

3.1.5 Análise por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM)

A Figura 3.9 ilustra as Micrografias do WO_3 e do Fe_3O_4 com seus respectivos histogramas de distribuição do tamanho médio de partículas.

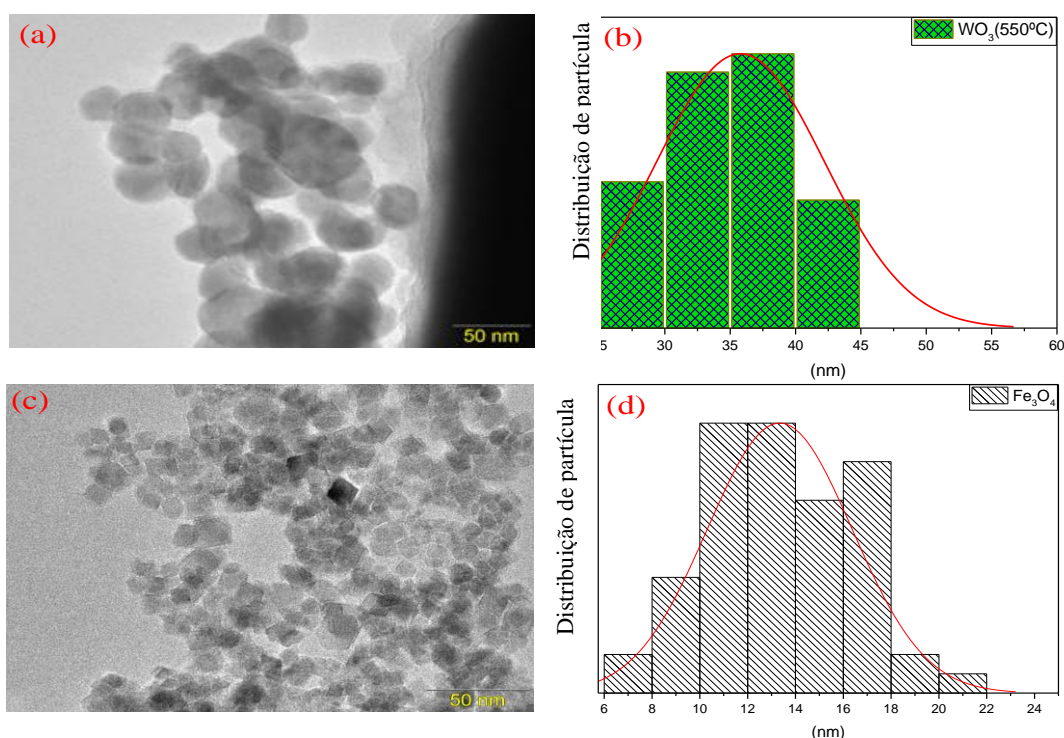


Figura 3.9. (a) Micrografia do WO_3 (b) histograma de distribuição do tamanho médio de partícula do WO_3 (c) Micrografia do Fe_3O_4 (d) histograma de distribuição do tamanho médio de partícula do Fe_3O_4 .

A micrografia apresentada na Figura 3.9 (a), corrobora com o que foi apresentado na micrografia (Figura 3.7(b)), no que diz respeito aglomeração das partículas. Este comportamento resulta do efeito de coalescência existente em nanocristais com crescimento no plano cristalográfico na mesma direção [91]. Na Figura 3.9(b) apresenta o diâmetro médio das partículas estimado utilizando o editor gráfico Gimp versão 2.8, a partir da contagem em média de 45 partículas de WO_3 , sendo que a maioria apresentou tamanho médio de 36 ± 6 nm.

A micrografia apresentada na Figura 3.9 (c) está de acordo com a literatura, pois é possível observar clusters nanooctaédricos, sendo estes formados por íons Fe^{3+} ocupando 16 sítios octaédricos numa célula unitária [92]. A Figura 3.9 (d) apresenta o resultado do diâmetro médio das partículas, obtido a partir da contagem em média de 61 partículas de Fe_3O_4 , sendo a maioria apresentou tamanho médio de 13 ± 3 nm.

As micrografias das amostras de Fe_3O_4 , WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) e SBA-15 com seus respectivos inset's dos planos cristalográficos, estão ilustrados na Figura 3.10.

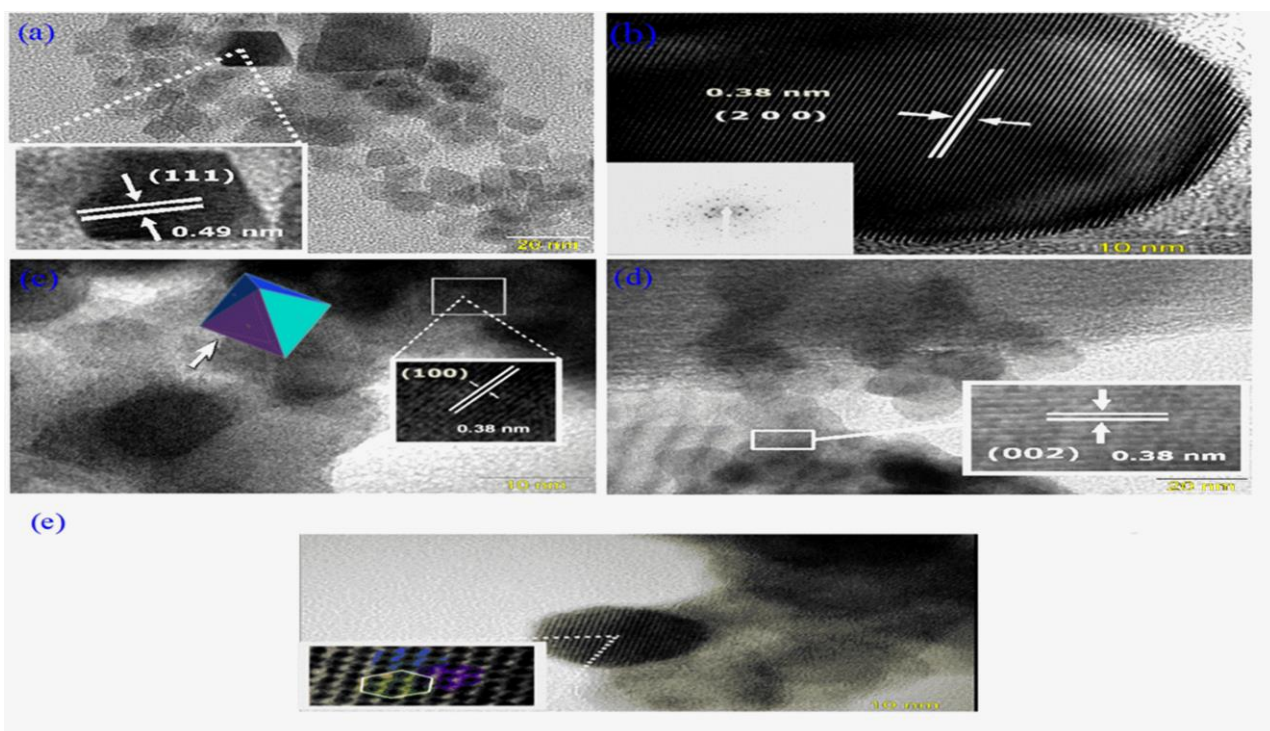


Figura 3.10. (a) Micrografia do Fe_3O_4 e o inset do plano, (b) (HRTEM) do WO_3 e o inset correspondente ao padrão de SAED, (c)(HRTEM) do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e o inset do plano (001), (d) (HRTEM) do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) e o inset do plano (002), (e) (HRTEM) da SBA-15 e inset do arranjo hexagonal dos poros.

A Figura 3.10 (a) ilustra a micrografia HRTEM das nanopartículas de magnetita e o inset aponta a distância interplanar presente no cluster nanooctaédrico sendo 0,49 nm correspondente ao plano (111) [93]. A Figura 3.10 (b) apresenta a micrografia de alta resolução do WO_3 , onde a distância interatômica encontrada foi 0,38 nm e o inset da Figura 3.10 (b) ilustra pontos de difração correspondente a difração de elétrons, mostrando dessa forma que o WO_3 apresenta estrutura uniforme e caracterizando-o como cristal simples com direção de crescimento no plano (200) [94]. Na Figura 3.10 (c), está representada a micrografia de alta resolução do $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, onde a distância interplanar calculada foi 0,38 nm. O inset da Figura 3.10 (c) mostra a distribuição do plano (001) da estrutura WO_3 sobre os clusters nanooctaédricos do Fe_3O_4 . O WO_3 presente no nanomaterial apresentado na Figura 3.10 (c) referente a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, continua com estrutura uniforme e caracterizando como cristal simples com direção de crescimento no plano (100), apontando a fase hexagonal do WO_3 previamente demonstrada no difratograma da Figura 3.2 (c) e confirmada durante a rotina de refinamento Rietveld [95]. A micrografia HRTEM da Figura 3.10 (d) revela a distribuição do nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ sobre a estrutura da SBA-15, onde o inset desta mostra que a distância interplanar obtida (0,38 nm) é correspondente ao crescimento preferencial no plano cristalógrafo (002), confirmando a discussão abordada nos difratogramas apresentados na Figura 3.2(d-f). A Figura 3.10 (e) ilustra a micrografia HRTEM da SBA-15 e o inset da mesma aponta a estrutura hexagonal da sílica com canais mesoporosos altamente ordenados [60,61].

3.1.6 Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e medidas magnéticas

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K das amostras WO_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, SBA-15, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) estão apresentadas na Figura 3.11.

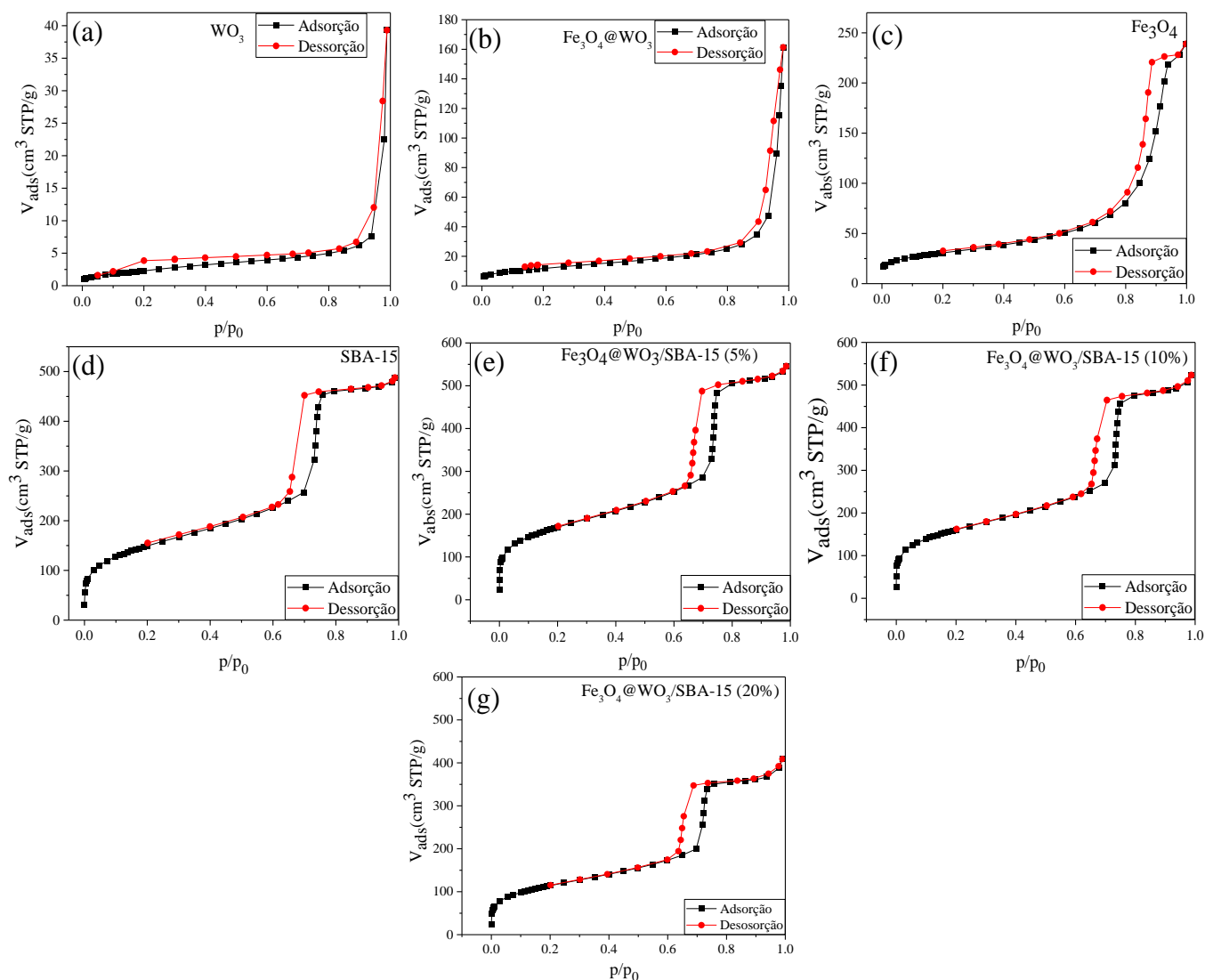


Figura 3.11. Isothermas de adsorção/dessorção das amostras (a) WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ (b), Fe_3O_4 (c), SBA-15 (d), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) (e), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) (f) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) (g).

As amostras apresentadas nas Figuras 3.11 (a-c) ilustram isothermas do tipo III, sendo todas apresentam histereses do tipo H3, características de sólidos não porosos [96]. Já as amostras ilustradas nas Figuras 3.11(d-g), apresentam isothermas do tipo IV com histerese do tipo H1, características de materiais com estrutura mesoporosa uniforme, como a peneira molecular SBA-15 [97]. Estes resultados corroboram com os padrões de DRX destas amostras e reforçam a ideia de que a inserção do material do tipo core-shell não destruiu a estrutura da citada peneira molecular.

As propriedades texturais de todas as amostras, obtidas a partir das isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K e dos difratogramas de raios X, estão ilustradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Propriedades texturais dos catalisadores.

Amostra	S_{BET} m² g	S_{micro} m² g	V_{poro} cm³g	V_{micro} cm³ g	*D_p nm	a₀ nm	w nm
SBA-15	579,0	80,3	0,81	0,032	6,33	10,35	4,02
WO ₃	8,6	-	0,06	-	31,10	-	-
Fe ₃ O ₄	110,3	16,1	0,36	0,006	12,74	-	-
WO ₃ @Fe ₃ O ₄	42,9	-	0,24	-	26,42	-	-
Fe ₃ O ₄ @WO ₃ /SBA-15 (5%)	609,3	104,4	0,84	0,042	6,36	10,04	3,68
Fe ₃ O ₄ @WO ₃ /SBA-15(10%)	577,2	103,6	0,80	0,041	6,44	10,01	3,57
Fe ₃ O ₄ @WO ₃ /SBA-15(20%)	410,4	62,5	0,63	0,024	6,48	10,47	3,99

As áreas específicas (S_{BET}) das amostras calculadas pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller), acompanhadas de outros parâmetros estão ilustradas na Tabela 3.2. Observa-se um aumento seguido de diminuição da área específica quando se eleva a porcentagem mássica do *core-shell* incorporado na SBA-15. Esta variação de 30 m² g para materiais de elevada área não demonstra uma diferença significativa, porém é pertinente. Tal fato pode ser atribuído ao processo de tratamento térmico pós-síntese para incorporação do *core-shell*. O citado processo influencia na compactação dos tetraedros da rede tridimensional, o que é indicativo da funcionalização da SBA-15 pelo *core-shell* [98]. Este fenômeno estende-se para os demais parâmetros estruturais estudados, tais como, área microporosa (S_{micro}), volume de poro (V_{poro}), parâmetro de rede (a₀), diâmetro de poro (D_p) e espessura de parede (w). Tal fenômeno pode ser atribuído a obstrução parcial dos mesoporos e microporos do suporte catalítico [99]. As amostras WO₃, Fe₃O₄ e Fe₃O₄@WO₃ apresentam baixas áreas superficiais e baixos volumes específicos de poros, caracterizando-as como sólidos não porosos, no entanto, o baixo valor do volume de poro destes nanomateriais está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fendas [100-103].

A camada do *core-shell* depositada no suporte catalítico nas três proporções mássicas (5, 10 e 20%) respectivamente, não proporcionou alterações significativas no que diz respeito ao diâmetro médio de poro e volume de poro. Logo, o (D_p) relaciona-se com forma da distribuição do poro. Tais resultados corroboram para comprovar as inserções em área e no interior dos poros.

Os parâmetros estruturais das amostras apresentados na Tabela 3.2, sugerem que o *core-shell* impregnado na SBA-15 nas três proporções mássicas (5, 10 e 20%) estão distribuídos sobre a superfície da estrutura da peneira molecular mesoporosa SBA-15 em concordância com o que foi apresentado nas micrografias de (MEV) reportado na Figura 3.6(d-f).

As curvas de histereses das amostras Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), estão apresentadas na Figura 3.12.

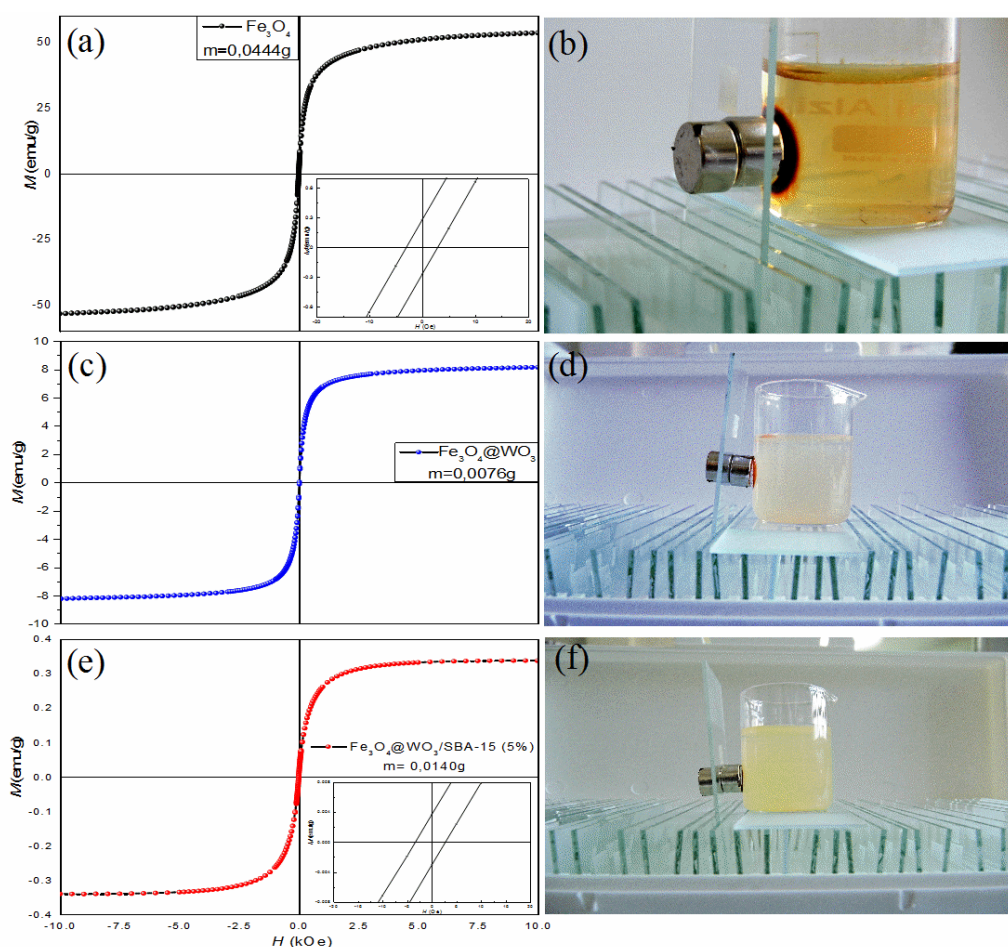


Figura 3.12. Ilustração de laços de histereses magnéticas para as amostras Fe_3O_4 (a), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ (b) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) (c) e o inset das figuras apontam as larguras das histereses de campo coercivo pequeno, (b-f) ilustram a separação dos catalisadores magnéticos via aplicação de campo magnético externo.

As amostras exibem curvas de histerese estreitas, além de baixos valores de magnetização remanente e de campo coercivo. A relação desses fatores com tal comportamento indica que as amostras são do tipo magnético ferrimagnético mole, ou seja, grande facilidade em magnetizarem e desmagnetizarem, pois, os magnetos presentes nesses tipos de materiais não apresentam domínios permanentes.

Os parâmetros magnéticos extraídos das histereses das amostras de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) estão ilustrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Parâmetros de histereses das amostras de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%).

Amostras	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)	Mr/ Ms
Fe_3O_4	52,0	0,27	3,0	0,005
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$	8,2	0,08	3,0	0,009
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%)	0,34	0,003	3,0	0,008

A Tabela 3.3 ilustra os valores dos parâmetros magnéticos obtidos nas histereses das amostras de Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%). A magnetização de saturação (Ms) da magnetita reportada na Tabela 3.3 corrobora com a literatura e com os resultados de HRTEM apresentados na Figura 3.10 (a), no que diz respeito ao tamanho de partícula. Já as amostras $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) apresentam valores na magnetização de saturação abaixo do valor encontrado para a magnetita pura. Esta diminuição ocorre devido a magnetita está no núcleo do material $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, dessa forma o WO_3 minimiza o efeito do campo magnético externo aplicado sobre a amostra, dificultando o acesso deste tipo de campo ao núcleo do material formado por partículas de magnetita.

Quanto aos parâmetros campo coercivo (Hc) e magnetização remanente (Mr), estão correlacionados com a capacidade de desmagnetização do material quando a magnetização de saturação deste é alcançada. Os valores de magnetização remanente ilustrados na Tabela 3.3, são diretamente proporcionais a magnetização de saturação das amostras.

3.1.7 Análise por espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

Os estudos ópticos dos nanomateriais foram realizados através de medidas de absorvância no UV-Vis. Com a finalidade de obtenção do gap de energia dos nanomateriais, foram aplicadas as funções de Kubelka-Munk. A absorção óptica das amostras estão ilustradas na Figura 3.13.

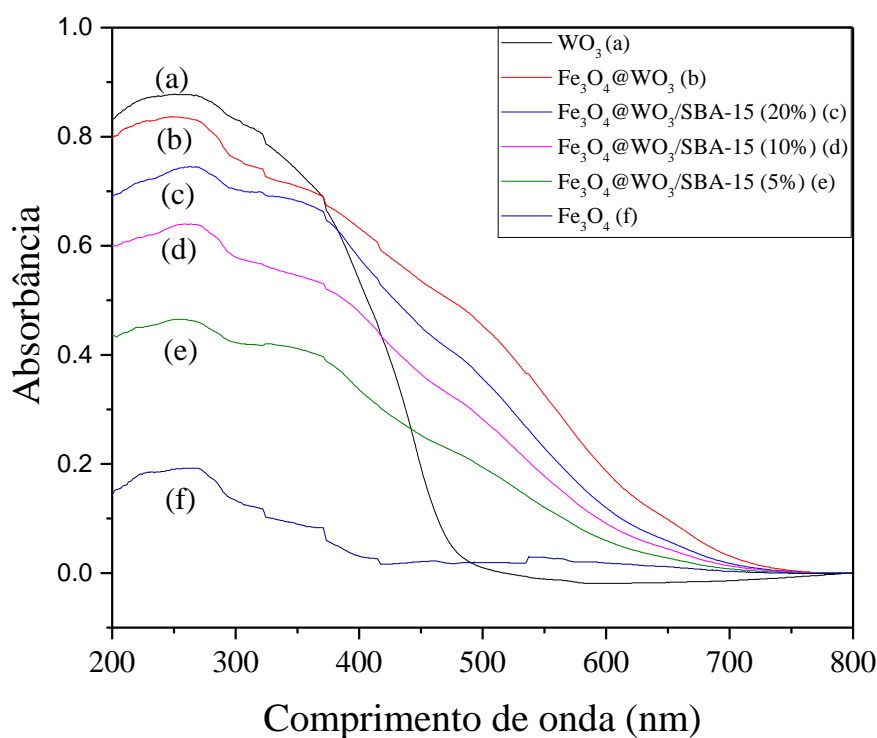


Figura 3.13. Bandas de absorção no UV-Vis das amostras (a) WO_3 , (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%), (d) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%), (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) e (f) Fe_3O_4 .

Na Figura 3.13 (a-f), pode-se observar em aproximadamente 327 e 371 nm, a presença de ombros de absorbância discretos, que são atribuídos à vacância de oxigênio presente na rede cristalina dos nanomateriais, o que indica a formação de partículas dentro da escala nanométrica [104,105]. Confirmando desta forma, com o que foi mostrado nas micrografias de transmissão. O WO_3 representado na Figura 3.13 (a) apresenta absorção óptica de aproximadamente 480 nm. É viável ressaltar, que as amostras ilustradas na Figura 3.13 (b-e) apresentaram deslocamento para maior comprimento de onda quando comparadas ao WO_3 e Fe_3O_4 (Figura 3.13 (a,f)) respectivamente.

Os gap de energia das amostras Fe_3O_4 , WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) obtidos através da transformada de Kubelk-Munk estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Energia de band gap das amostras de Gap WO_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%).

Catalisadores	E_{gap} (eV)
WO_3	2.6
Fe_3O_4	2.8
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$	1.9
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%)	2.7
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%)	1.7
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%)	1.8

Na Tabela 3.4 pode-se observar o valor do gap de energia dos nanomateriais, além da tendência de diminuição destes valores ao mesmo tempo em que se obtém nanomateriais com diferentes proporções de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ na SBA-15 (m/m). Os valores gap de energia do WO_3 e Fe_3O_4 apresentados na Tabela 2 (2,6 e 2,8 eV) respectivamente, estão em conformidade com o reportado na literatura [13,106]. O $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ apresentou uma energia de band gap 1,9 eV. Tal fato pode está relacionado com o tamanho de partícula, haja vista que a diminuição do gap de energia de um nanomaterial, indica aumento de tamanho das nanopartículas [107,108].

Os nanomateriais $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) mostram que o aumento da quantidade de $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ na SBA-15, provocou a diminuição do gap destes nanomateriais. Este efeito pode ser atribuído ao tratamento térmico, bem como à quantidade de *core-shell* inserido no suporte, favorecendo dessa forma, o crescimento das nanopartículas e conseqüentemente a diminuição do gap de energia destes nanomateriais [107,108].

Não foi possível observar este efeito para o nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), provavelmente porque a quantidade e a forma como o *core-shell* está distribuído no suporte não foi suficiente para apresentar uma resposta como ocorreu para os demais nanomateriais estudados.

3.1.8 Testes fotocatalíticos

Os resultados dos testes catalíticos dos nanomateriais Fe_3O_4 , WO_3 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) estão apresentados na Figura 3.14.

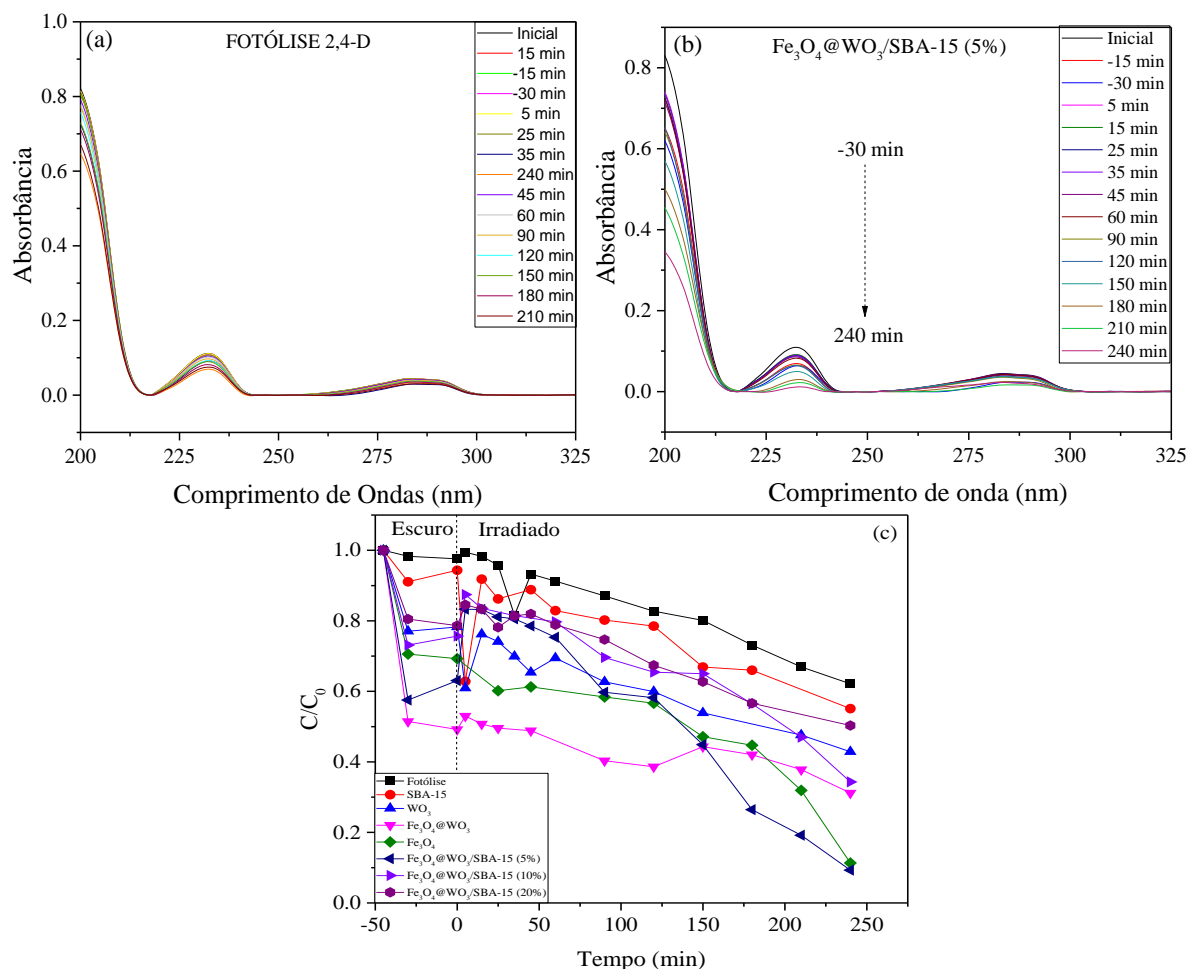


Figura 3.14. Espectro de absorção UV-vis da (a) fotólise da solução aquosa de 2,4-D e da (b) fotodegradação do 2,4-D sobre o catalisador $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), (c) Curvas de fotodegradação do 2,4-D sobre os catalisadores Fe_3O_4 , WO_3 , SBA-15, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%).

Ao iniciar o processo fotocatalítico, observa-se que os nanomateriais estudados proporcionam a redução na intensidade da banda de absorção (232 nm) do herbicida em solução aquosa, como ilustra a Figura 3.14 (a).

Na Figura 3.4 (b) pode-se observar que as curvas estão divididas por duas regiões, são elas: a região escura, que indica o equilíbrio de adsorção e dessorção do herbicida 2,4-D na superfície dos fotocatalisadores e a região irradiada, onde ocorre a fotooxidação do herbicida. Comparando os demais testes com a fotólise do 2,4-D e o teste com a SBA-15, é evidenciado que a degradação do herbicida é em função da ativação dos catalisadores pela luz UV, uma vez que o teste fotólise ocorre na ausência de catalisador e o teste com SBA-15 é atribuído a porcentagem de adsorção.

Na fotocatalise heterogênea, ocorre a formação de espécies oxidantes, tais como: os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e o íon radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$) [109,110]. Com a irradiação ocorre a

excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando o par de elétron (e^-) /buraco (h^+), favorecendo a formação dos radicais que atuam na oxidação do substrato [109,110].

A Figura 3.15 ilustra um possível mecanismo do processo de fotodegradação em materiais do tipo *core-shell*.

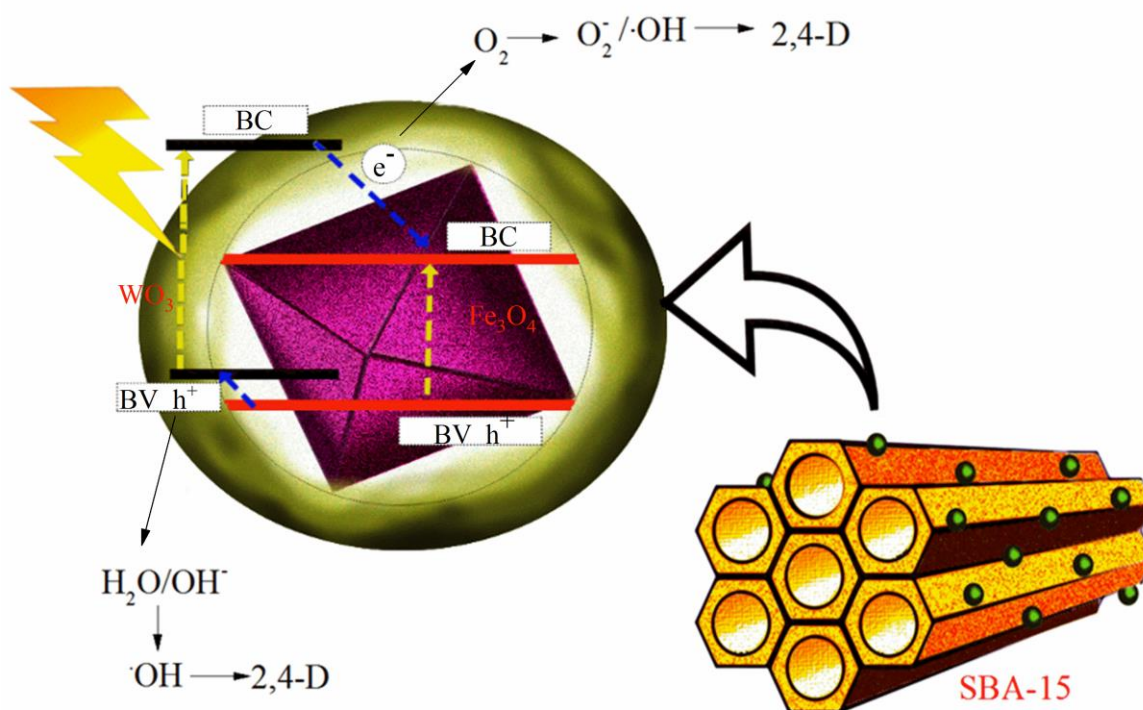


Figura 3.15. Ilustra o possível mecanismo de fotodegradação do herbicida 2,4-D usando o catalisador $Fe_3O_4@WO_3/SBA-15$ (5%) sob irradiação de luz UV.

Ao incidir radiação UV neste material ocorre formação do par elétron/buraco (e^-/h^+) no WO_3 e, posteriormente, o elétron passa para a banda de condução da magnetita devido a mesma apresentar menor nível de energia em relação à do WO_3 [71]. Depois, a magnetita, por ser melhor condutora, transporta os elétrons mais facilmente para o meio reacional, local em que reage com o O_2 dissolvido, originando as espécies oxidantes (O_2^- e $\cdot OH$), conforme reações presentes na Figura 3.15, as quais podem atuar na degradação do poluente. Destaca-se também que as lacunas presentes na superfície do WO_3 são capazes de degradar os poluentes adsorvidos e, desta forma, as lacunas da banda de valência da magnetita migram preenchendo as vacâncias formadas na banda de valência do WO_3 .

Tais processos dificultam a recombinação dos elétrons e buracos fotogerados do WO_3 , aumentando sua estabilidade e atividade catalítica do *core-shell*. Por sua vez, a dispersão do *core-shell* na SBA-15 melhora o processo fotocatalítico, pois favorece a distribuição dos sítios ativos e, com isso, diminui a competição existente das moléculas do substrato em relação aos sítios ativos, bem como, facilita a distribuição do par elétron/buraco fotogerado.

Tabela 3.5. Porcentagem de degradação do 2,4-D sob os catalisadores WO_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%) e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%).

Catalisadores	Degradação (%)
WO_3	57.10 %
Fe_3O_4	88.70 %
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$	68.80 %
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%)	90.73 %
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (10%)	65.70 %
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%)	49.68 %

A utilização do nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ bem como suportado na SBA-15 apresentaram valores significativos para a fotodegradação do 2,4-D em relação ao WO_3 puro, como ilustrado na Tabela 3.5. O nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%) apresentou 90,73% de degradação do 2,4-D em 240 minutos. Entretanto, verificou-se que a atividade catalítica dos nanomateriais diminuiu com o aumento da proporção mássica do *core-shell* (5, 10 e 20%) na SBA-15. Tal fato pode ser atribuído como a forma em que os sítios ativos estão distribuídos na superfície do suporte, corroborando com as micrografias de (MEV) apresentadas na Figura 3.6 (d-f) que apontam uma distribuição mais uniforme do *core-shell* na SBA-15 para o nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), que pode ter favorecido o acesso do herbicida aos sítios ativos do fotocatalisador.

A atividade catalítica do nanomaterial Fe_3O_4 apresentou 88,70% de degradação do 2,4-D em 240 minutos, valor próximo ao nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (5%), isto pode estar relacionado com o valor do gap de energia que estes nanomateriais apresentam, como observado nas análises de UV-Vis, além da morfologia do nanomaterial não ter sofrido um efeito significativo durante o tratamento térmico.

Capítulo 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

4.1 Conclusão

As sínteses dos nanomateriais foram bem sucedidas. Os difratogramas de DRX a baixo ângulo mostraram que a inserção do nanomaterial $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, na SBA-15 (5, 10 e 20%) não destruiu a estrutura do suporte, indicada pela presença dos três picos de difração referentes as planos cristalográficos (100), (110) e (200), já os difratogramas a médio ângulo dos nanomateriais em comparações com padrões da literatura sugeriram suas estruturas, onde com a rotina de refinamento Rietveld foi possível indexar por meio dos parâmetros de qualidade as fases dos nanomateriais (WO_3 = monoclinica, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$ = hexagonal e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (20%) = monoclinica).

Os espectros observados no FTIR apontaram as vibrações entre as ligações dos nanomateriais em conformidade com as bandas apresentadas no Raman. As micrografias (MEV) mostraram partículas aglomeradas corroborando com as micrografias de (HRTEM), onde foi possível observar os clusters nanocúbico da magnetita. O tamanho médio de partícula do WO_3 e Fe_3O_4 aproximadamente 36 e 13 nm respectivamente obtidos a partir do (HRTEM). A espectroscopia por energia dispersiva (EDS) apontou a presença percentual dos elementos presentes nas amostras. A área específica dos nanomateriais incorporados na SBA-15 aumentou seguida de diminuição em relação à SBA-15 pura, o que é indicativo da funcionalização da SBA-15 com o *core-shell*. Para o WO_3 , Fe_3O_4 e $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3$, observou-se que apresentam baixas áreas específicas e baixos volumes específicos de poros, caracterizando-os desta forma como sólidos não porosos, sendo os baixos valores dos volumes de poros destes nanomateriais estão associados a agregados não rígidos de partículas em forma de placas, originando poros em fendas.

Quanto aos parâmetros ópticos, estes revelaram que os gap de energia dos nanomateriais estão de acordo com a literatura. Os nanomateriais estão dentro da faixa de escala nanométrica, atribuídos pela presença de vacância de oxigênio observada na absorvância destes nanomateriais. Correlacionando-se as técnicas, é possível apontar a formação do nanomaterial proposto neste trabalho ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{WO}_3/\text{SBA-15}$ (X%)). Os testes

catalíticos apresentaram resultados significativos, chegando a 90,73% de degradação do 2,4-D em 240 minutos para o nanomaterial Fe₃O₄@WO₃/SBA-15 (5%).

REFERÊNCIAS

1. KING, T.; COLE, M.; FARBER, J. M.; EISENBRAND, G.; ZABARAS, D.; FOX, E. M.; HILL, J. P. Food safety for food security: Relationship between global megatrends and developments in food safety. **Trends in Food Science and Technology**, v. 68, p. 160–175, 2017.
2. BRAIBANTE, E. M. F.; ZAPPE, J. A. A Química dos Agrotóxicos. Química e Sociedade. **Química nova na escola**, v. 34, n. 1, p. 10–15, 2012.
3. LIPTHAY, J. R. De; SØRENSEN, S. R.; AAMAND, J. Effect of herbicide concentration and organic and inorganic nutrient amendment on the mineralization of mecoprop , 2 , 4-D and 2 , 4 , 5-T in soil and aquifer samples. v. 148, 2007.
4. CHAUDHARY, A. J.; HASSAN, M. ul; GRIMES, S. M. Simultaneous recovery of metals and degradation of organic species: Copper and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T). **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, n. 1–3, p. 825–831, 2009.
5. Decreto N° 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Disponível em:<http://legislacao.planalto.gov.br/legisla/legislacao.nsf/Viw_Identificacao/DEC%204.074-2002?OpenDocument>. Acesso em: 31/10/2017.
6. PALMA, D. C. de A. Agrotóxicos em água e alimentos: risco à saúde humana. **Revista Uniara**, v. 14, n. 2, p. 7–21, 2011.
7. BORSOI, A.; RIBEIRO DOS SANTOS, P.; TAFFAREL, L. E.; GONÇALVES JÚNIOR, A. C. Agrotóxicos: histórico, atualidades e meio ambiente Augustinho. In: (Ed.): Iguazu, Acta, 2014. p. 86–100.
8. KOIFMAN, S., HATAGIMA, A. Agrotóxicos e cancer no Brasil, In: Peres, Frederico, da Costa Moreira, Josino (Eds.), *É veneno ou é remédio?*, 1a ed. Fundação Oswaldo Cruz, 2003. pp. 75–100.
9. HOMEM, L. H. I. R. **Panorama atual dos discursos e posicionamentos sobre o uso de agrotóxicos no Brasil: a literatura científica rural em foco**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC-SC, 2013.
10. ANVISA-AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (Brasil). Sistema de Informações sobre os Agrotóxicos (SIA). Disponível em:<<http://portal.anvisa.gov.br/web/guest/agrotoxicos>>. Acesso em 03/11/2017.
11. SOARES, P. **Determinantes da eficiência técnica da agricultura: um estudo para as culturas de milho e soja no Brasil**. Universidade de São Paulo-USP, 2016.
12. JACOB CHRISTOFFOLETI, P.; NICOLAI, M.; FERNANDO LÓPEZ-OVEJERO, R.; ALEXANDRE BORGATO, E.; GONÇAVES NETTO, A.; SEREGUIN CABRAL, M. Resistência de plantas daninhas a herbicidas: termos e definições importantes. In: Jard Produções Gráficas Ltda. p. 31. 2016.

Referências

13. FERNANDES, D. O. M.; BRIGHENTI, A. M. Comportamento dos Herbicidas no Ambiente. In: *Biologia e Manejo de Plantas Daninhas*. 2011. p. 263–304.
14. REBELO, R. M.; CALDAS, E. D. Environmental Risk Assessment of Aquatic Systems Affected By Pesticide Use. **Química Nova**, v. 37, n. 7, p. 1199–1208, 2014.
15. PETERS, K.; BUNDSCHUH, M.; SCHÄFER, R. B. Review on the effects of toxicants on freshwater ecosystem functions. **Environmental Pollution**, v. 180, p. 324–329, 2013.
16. GOMES COSTA, D.; PEREIRA, T. M.; LANGENBACH, T.; HADDAD NUDI, A. Aplicação e Volatilização do 2,4-D na Superfície de Solos em Diferentes Horários. 2016.
17. WANG, Y.; WU, C.; WANG, X.; ZHOU, S. The role of humic substances in the anaerobic reductive dechlorination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by *Comamonas koreensis* strain CY01. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2–3, p. 941–947, 2009.
18. HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 121–126, 2009.
19. TAKTAK, F.; LBAY, Z.; AHIN, S. Evaluation of 2,4-D removal via activated carbon from pomegranate husk/polymer composite hydrogel: Optimization of process parameters through face centered composite design. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 9, p. 1879–1888, 2015.
20. LEE, H.; PARK, S. H.; PARK, Y. K.; KIM, S. J.; SEO, S. G.; KI, S. J.; JUNG, S. C. Photocatalytic reactions of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a microwave-assisted photocatalysis system. **Chemical Engineering Journal**, 2015.
21. AUGUSTO, A.; CHAIS, C.; ALVES, A.; RADAELLI, P.; PATRÍCIA, P.; OLEA, P. M.; CHARLES, E.; DORION, H. Agrotóxicos Ou Defensivos Agrícolas: Estudo Bibliométrico Na Biblioteca Digital De Teses E Dissertações. **II Simpósio Internacional de Inovação em Cadeias Produtivas do Agronegócio**, p. 12, 2015.
22. GUERRA, J. F. **Remoção do Herbicida 2,4 Diclorofenoxiacético (2,4-d) no Tratamento Convencional de Água e Associado à Adsorção em Carvão Ativado em Pó (cap) em Escala Piloto**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo-ES-Brasil, 2014.
23. SOUSA, A. F. **Biodegradação do Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) por *Burkholderia sp.* SMF042**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará-CE-Brasil, 2013.
24. ROZÁRIO, A. **Avaliação da Remoção do Ácido 2,4- Diclorofenoxiacético (2,4-D) em Águas Através do Uso de Carvão Granular (CAG) em Pequenas Colunas (escala experimental)**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo-ES-Brasil, 2012.

Referências

25. XI, Y.; MALLAVARAPU, M.; NAIDU, R. Applied Clay Science Adsorption of the herbicide 2,4-D on organo-palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 49, n. 3, p. 255–261, 2010.
26. SOUSA, A. F. **Biodegradação do Ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D) por Burkholderia sp. SMF042**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará-CE-Brasil, 2013.
27. FIOREZE, M.; SANTOS, E. P. dos;; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental - REGET**, v. 18, n. 1, p. 79–91, 2014.
28. ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2016.
29. LEONARDO, W. **Resíduos Industriais e Agro-industriais : uma Abordagem Ecotecnológica na Produção de Fotocatalisadores Suportados Resíduos Industriais e Agro-industriais : uma Abordagem Ecotecnológica na Produção de Fotocatalisadores Suportados**. Defesa de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-RS-Brasil, 2016.
30. PANDOLI, O.; ROSSO, T. Del; SANTOS, V. M.; REZENDE, R. de S.; MARINKOVI, B. A. Prototyping of photocatalytic microreactor and testing of photodegradation of organic dye. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 859–863, 2015.
31. SERPONE, N.; EMELINE, A. V. Semiconductor Photocatalysis - Past, Present, and Future Outlook. **The journal of physical chemistry letters**, v. 3, p. 673–677, 2012.
32. KUBACKA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; COLÓN, G. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 3, p. 1555–1614, 2012.
33. SILVESTRO, J.; NEUMANN-SPALLART, M. Photoredox Reactions on Semiconductors at Open Circuit. Reduction of Fe^{3+} on WO, Electrodes and Particle Suspensions. n. 12, p. 3684–3689, 1985.
34. OHNO, T.; TANIGAWA, F.; FUJIHARA, K.; IZUMI, S.; MATSUMURA, M. Photocatalytic oxidation of water on TiO₂-coated WO₃ particles by visible light using Iron (III) ions as electron acceptor. **Photochemistry and Photobiology**, v. 118, p. 1–3, 1998.
35. BAMWENDA, G. R.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. The effect of selected reaction parameters on the photoproduction of oxygen and hydrogen from a WO₃-Fe²⁺-Fe³⁺ aqueous suspension. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 122, n. 3, p. 175–183, 1999.
36. BAMWENDA, G. R.; UESIGI, T.; ABE, Y.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Photocatalytic oxidation of water to O₂ over pure CeO₂, WO₃, and TiO₂ using Fe³⁺ and Ce⁴⁺ as electron acceptors. **Applied Catalysis A: General**, v. 205, n. 1–2, p. 117–128, 2001.

Referências

37. ZHAO, Y.; WEI, X.; WANG, Y.; LUO, F. One-pot twelve tungsten phosphate acid assisted electrochemical synthesis of WO₃-decorated graphene sheets for high-efficiency UV-light-driven photocatalysis. **CHEMICAL PHYSICS LETTERS**, v. 607, p. 34–38, 2014.
38. ZHANG, L.; WANG, W.; SUN, S.; JIANG, D. Applied Catalysis B : Environmental Near-infrared light photocatalysis with metallic / semiconducting H x WO 3 / WO 3 nanoheterostructure in situ formed in mesoporous template. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 168–169, p. 9–13, 2015.
39. VISA, M.; BOGATU, C.; DUTA, A. Tungsten oxide - fly ash oxide composites in adsorption and photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 289, p. 244–256, 2015.
40. BISWAS, S. K.; BAEG, J.-O. A facile one-step synthesis of single crystalline hierarchical WO₃ with enhanced activity for photoelectrochemical solar water oxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 8, p. 3177–3188, 2013.
41. GEORGIEVA, J.; VALOVA, E.; ARMYANOV, S.; PHILIPPIDIS, N.; POULIOS, I.; SOTIROPOULOS, S. Bi-component semiconductor oxide photoanodes for the photoelectrocatalytic oxidation of organic solutes and vapours: A short review with emphasis to TiO₂-WO₃ photoanodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 30–46, 2012.
42. WEN, Z.; WU, W.; LIU, Z.; ZHANG, H.; LI, J.; CHEN, J. Ultrahigh-efficiency photocatalysts based on mesoporous Pt–WO₃ nanohybrids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 18, p. 6773, 2013.
43. KIM, J.; CHOI, W. Response to Comment on “Platinized WO₃ as an Environmental Photocatalyst that Generates OH Radicals under Visible Light”. **Sci. Technol.**, p. 3183–3184, 2011.
44. LIU, B.; WANG, J.; LI, H.; WU, J.; ZHOU, M.; ZUO, T. Facile synthesis of hierarchical hollow mesoporous Ag/WO₃ spheres with high photocatalytic performance. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 13, n. 6, p. 4117–4122, 2013.
45. SUN, S.; WANG, W.; ZENG, S.; SHANG, M.; ZHANG, L. Preparation of ordered mesoporous Ag/WO₃ and its highly efficient degradation of acetaldehyde under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 427–433, 2010.
46. BAI, S.; ZHANG, K.; SUN, J.; LUO, R.; LI, D.; CHEN, A. Surface decoration of WO₃ architectures with Fe₂O₃ nanoparticles for visible-light-driven photocatalysis. **CrystEngComm**, v. 16, n. 16, p. 3289, 2014.
47. ALVES DE CASTRO, I. **Síntese de WO₃ e de Heteroestruturas WO₃/TiO₂ pelo Método de Oxidação por Peróxido e Avaliação do Potencial como Fotocatalisadores**. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos-UFSCar-São Carlos, 2015.

Referências

48. ZHANG, H.; LIU, T.; HUANG, L.; GUO, W.; LIU, D.; ZENG, W. Hydrothermal synthesis of assembled sphere-like WO₃ architectures and their gas-sensing properties. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 44, n. 7–8, p. 1467–1472, 2012.
49. SAHA, D.; JENSEN, K. M. Ø.; TYRSTED, C.; BØJESEN, E. D.; MAMAKHEL, A. H.; DIPPEL, A.; CHRISTENSEN, M.; IVERSEN, B. B. In Situ Total X-Ray Scattering Study of WO₃ Nanoparticle Formation under Hydrothermal Conditions. **Angewandte**, p. 3667–3670, 2014.
50. FERNANDES SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. **Aplicação de Óxidos de Ferro Nanoestruturados como Adsorventes e Fotocatalisadores na Remoção de Poluentes de Águas Residuais**. **Quim. Nova**, v.38, n.3, p. 393–398, 2015.
51. OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos De Ferro E Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Quim. Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.
52. CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Element`s of X-ray Diffraction**. 3. ed. Pearson, 2001.
53. GHASEMZADEH, M. S.; AKHLAGHINIA, B. 2-Aminoethanesulfonic Acid Immobilized on Epichlorohydrin Functionalized Fe₃O₄@WO₃(Fe₃O₄@WO₃-EAE-SO₃H): A Novel Magnetically Recyclable Heterogeneous Nanocatalyst f. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 90, n. 10, p. 1119–1128, 2017.
54. MOHAGHEGHIAN, A.; AYAGH, K.; GODINI, K.; SHIRZAD-SIBONI, M. Using amino-functionalized Fe₃O₄-WO₃ nanoparticles for diazinon removal from synthetic and real water samples in presence of UV irradiation. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, v. 20, n. 2, 2017.
55. PENG, H.; OUYANG, J.; PENG, Y. A simple approach for the synthesis of bi-functional Fe₃O₄@WO_{3-x} core-shell nanoparticles with magnetic-microwave to heat responsive properties. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 84, p. 138–143, 2017.
56. YUAN, G.; YUAN, Y.; XU, K.; LUO, Q. Biocompatible PEGylated Fe₃O₄ nanoparticles as photothermal agents for near-infrared light modulated cancer therapy. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 10, p. 18776–18788, 2014.
57. MACHALA, L.; ZBO, R. Polymorphous Transformations of Nanometric Iron (III) Oxide : A Review. n. Iii, p. 3255–3272, 2011.
58. SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectiva**, v. 36, n. 135, p. 113–125, 2012.
59. MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares mesoporosas. Seleccionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova**, p. 25-34, 2001.

Referências

60. GRECCO, S. T. F. G.; RANGEL, M. do C. ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS. *Química Nova*, v. 36, n. 1, p. 131–142, 2013.
61. ZHAO, D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 1998.
62. ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Tri-, Tetra-, and Octablock Copolymer and Nonionic Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 120, n. 24, p. 6024–6036, 1998.
63. DU, C.; YI, G.; SU, Y.; LIU, Z. Synthesis, characterization, and enhanced luminescence of CaWO₄:Eu³⁺/SBA-15 composites. *Journal of Materials Science*, v. 47, n. 17, p. 6305–6314, 2012.
64. LUZ, G. E.; LIMA, F. C. A.; NETO, C. O. C.; PAZ, G. L.; SILVA, E. F. B.; BARBOSA, M. N. Determination of SBA-15 acidity through n-butyl amine TPD: A theoretical and experimental study. *Journal of Materials Science*, v. 48, n. 20, p. 6885–6890, 2013.
65. THU, P. T. T.; THANH, T. T.; PHI, H. N.; KIM, S. J.; VO, V. Adsorption of lead from water by thiol-functionalized SBA-15 silicas. *Journal of Materials Science*, v. 45, n. 11, p. 2952–2957, 2010.
66. PARLETT, C. M. A.; DURNDELL, L. J.; MACHADO, A.; CIBIN, G.; BRUCE, D. W.; HONDOW, N. S.; WILSON, K.; LEE, A. F. Alumina-grafted SBA-15 as a high performance support for Pd-catalysed cinnamyl alcohol selective oxidation. In: *Catalysis Today*, *Anais...Elsevier B.V.*, 2014.
67. GARCÍA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. A simple and efficient approach to confine Cu/ZnO methanol synthesis catalysts in the ordered mesoporous SBA-15 silica. In: *Catalysis Today*, *Anais...Elsevier B.V.*, 2013.
68. LUZ, G. E.; SANTOS, A. G. D.; MELO, A. C. R.; OLIVEIRA, R. M.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, V. J. Thermal catalytic cracking of buriti oil (*Mauritia flexuosa* L.) over LaSBA-15 mesoporous materials. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 10, p. 2099–2104, 2011.
69. BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S.; GALVÃO, L. P. F. C.; SILVA, E. F. B.; SANTOS, A. G. D.; LUZ, G. E.; FERNANDES, V. J. Carbon dioxide adsorption over DIPA functionalized MCM-41 and SBA-15 molecular sieves. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 106, n. 3, p. 779–782, 2011.
70. LUZ, G. E.; LIMA, S. H.; MELO, A. C. R.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, V. J. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. *J. Mater. Sci.*, v. 45, p. 1117–1122, 2010.
71. GHANDOOR, H. E.; ZIDAN, H. M.; KHALIL, M. M. H.; ISMAIL, M. M. I. Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *International Journal of Electrochemical Science*, n. 7, p. 5734–5745, 2012.

Referências

72. XI, G.; YUE, B.; CAO, J.; YE, J. Fe₃O₄/WO₃ Hierarchical core-shell structure: High-performance and recyclable visible-light photocatalysis. **Chemistry - A European Journal**, v. 17, n. 18, p. 5145–5154, 2011.
73. VALENCIA, S.; MARIN, J. M.; RESTREPO, G. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. **The Open Materials Science Journal**, v. 4, n. 2, p. 9–14, 2010.
74. HUIRACHE-ACUÑA, R.; PARAGUAY-DELGADO, F.; ALBITER, M. A.; LARA-ROMERO, J.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, R. Synthesis and characterization of WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method. **Materials Characterization**, v. 60, n. 9, p. 932–937, 2009.
75. BATHE, S. R.; PATIL, P. S. Electrochromic characteristics of pulsed spray pyrolyzed polycrystalline WO₃ thin films. **Smart Materials and Structures**, v. 18, n. 2, p. 25004, 2009.
76. XI, G.; YE, J.; MA, Q.; SU, N.; BAI, H.; WANG, C. In situ growth of metal particles on 3D urchin-like WO₃ nanostructures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 15, p. 6508–6511, 2012.
77. GUÉRY, C.; CHOQUET, C.; DUJEANCOURT, F.; TARASCON, J. M.; LASSÉGUES, J. C. Infrared and X-ray studies of hydrogen intercalation in different tungsten trioxides and tungsten trioxide hydrates. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, n. 3, p. 199–207, 1997.
78. SONG, X. C.; ZHENG, Y. F.; YANG, E.; WANG, Y. Large-scale hydrothermal synthesis of WO₃ nanowires in the presence of K₂SO₄. **Materials Letters**, v. 61, n. 18, p. 3904–3908, 2007.
79. GU, Z.; LI, H.; ZHAI, T.; YANG, W.; XIA, Y.; MA, Y.; YAO, J. Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 1, p. 98–105, 2007.
80. VOGT, T.; WOODWARD, P. M.; HUNTER, B. A. The High-Temperature Phases of WO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 144, p. 209–215, 1999.
81. MARGIOLAKI, I.; GIANNOPOULOU, A. E.; WRIGHT, J. P.; KNIGHT, L.; NORRMAN, M.; SCHLUCKEBIER, G.; FITCH, A. N.; VON DREELE, R. B. High-resolution powder X-ray data reveal the T6 hexameric form of bovine insulin. **Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography**, v. 69, n. 6, p. 978–990, 2013.
82. GRAJALES, D.-L.; GONZÁLEZ, L.-M.; VILLA, A.-L. Catalytic oxidative dehydrogenation of carveol to carvone over the phthalocyanine complex FePcCl₁₆ immobilized on the mesoporous silica SBA-15. **Applied Catalysis A, General**, v. 541, p. 15–24, 2017.
83. ROMDOHR, P. The ore minerals and their intergrowths. In: (Ed.): Pergamon Press, 1969. p. 906.

Referências

84. BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; MONTENERO, A. Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 30, n. 5, p. 355–360, 1999.
85. SZILÁGYI, I. M.; FÓRIZS, B.; ROSSELER, O.; SZEGEDI, Á.; NÉMETH, P.; KIRÁLY, P.; TÁRKÁNYI, G.; VAJNA, B.; VARGA-JOSEPOVITS, K.; LÁSZLÓ, K.; TÓTH, A. L.; BARANYAI, P.; LESKELÄ, M. WO₃ photocatalysts: Influence of structure and composition. **Journal of Catalysis**, v. 294, p. 119–127, 2012.
86. MALIK, R.; RANA, P. S.; TOMER, V. K.; CHAUDHARY, V.; NEHRA, S. P.; DUHAN, S. Nano gold supported on ordered mesoporous WO₃/SBA-15 hybrid nanocomposite for oxidative decolorization of azo dye. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 225, p. 245–254, 2016.
87. ALIYAN, H.; FAZAELI, R.; JALILIAN, R. Fe₃O₄@mesoporous SBA-15: A magnetically recoverable catalyst for photodegradation of malachite green. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 147–153, 2013.
88. BAI, S.; ZHANG, K.; WANG, L.; SUN, J.; LUO, R.; LI, D.; CHEN, A. Synthesis mechanism and gas-sensing application of nanosheet-assembled tungsten oxide microspheres. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 21, p. 7927–7934, 2014.
89. YAYAPAO, O.; THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. CTAB-assisted hydrothermal synthesis of tungsten oxide microflowers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 2294–2299, 2011.
90. KHOSROSHAHI, M. E.; GHAZANFARI, L. Synthesis and functionalization of SiO₂ coated Fe₃O₄ nanoparticles with amine groups based on self-assembly. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 5, p. 1043–1049, 2012.
91. ALIYAN, H.; FAZAELI, R.; JALILIAN, R. Fe₃O₄@mesoporous SBA-15: A magnetically recoverable catalyst for photodegradation of malachite green. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 147–153, 2013.
92. LEITE, E. R.; GIRALDI, T. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; BELTRÁN, A. Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 8, 2003.
93. NA, F.; POLUENTES, R. D. E.; RESIDUAIS, D. E. Á. APLICAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO NANOESTRUTURADOS COMO ADSORVENTES E FOTOCATALISADORES NA REMOÇÃO DE POLUENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393–398, 2015.
94. LÓPEZ-ORTEGA, A.; LOTTINI, E.; FERNÁNDEZ, C. D. J.; SANGREGORIO, C. Exploring the Magnetic Properties of Cobalt-Ferrite Nanoparticles for the Development of a Rare-Earth-Free Permanent Magnet. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 11, p. 4048–4056, 2015.
95. CHOI, H. G.; JUNG, Y. H.; KIM, D. K. Solvothermal synthesis of tungsten oxide nanorod/nanowire/nanosheet. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 6, p. 1684–1686, 2005.

Referências

96. LI, J.; HUANG, J.; YU, C.; WU, J.; CAO, L.; YANAGISAWA, K. Hierarchically Structured Snowflakelike $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ Particles Prepared by a Facile, Green, and Microwave-assisted Method. **Chemistry Letters**, v. 40, n. 6, p. 579–581, 2011.
97. LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. In: PRO UCT UPD A TE. (Ed.). **Springer Netherlands**. [s.l.: s.n.]16p. 19–20.
98. THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.
99. XIE, W.; ZHANG, C. Propylsulfonic and arenesulfonic functionalized SBA-15 silica as an efficient and reusable catalyst for the acidolysis of soybean oil with medium-chain fatty acids. **Food Chemistry**, v. 211, p. 74–82, 2016.
100. KARTHIKEYAN, S.; PACHAMUTHU, M. P.; ISAACS, M. A.; KUMAR, S.; LEE, A. F.; SEKARAN, G. Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: A Fenton type bimetallic catalyst for N,N-diethyl-p-phenyl diamine degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 323–330, 2016.
101. PARK, J. C.; YEO, S.; KIM, M.; LEE, G. T.; SEO, J. H. Synthesis and characterization of novel lanthanide-doped magnetite@Au core@shell nanoparticles. **Materials Letters**, v. 181, p. 272–277, 2016.
102. ZDRAVKOV, B.; ČERMÁK, J.; ŠEFARA, M.; JANKŮ, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Open Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 385–395, 2007.
103. RIBEIRO, V. A. dos S.; RUBINGER, R. M.; OLIVEIRA, A. F.; MENDONÇA, C. S. P.; SILVA, M. R. da. Magnetic properties and potential barrier between crystallites model of $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ceramics. **Cerâmica**, v. 62, n. 364, p. 365–369, 2016.
104. HABER, J. Commission on Colloid and Surface Chemistry Manual on Catalyst. **Manual on catalyst characterization (Recommendations 1991)**, v. 63, n. 9, p. 1227–1246, 1991.
105. CHEN, Z. P.; ZHANG, Y.; ZHANG, S.; XIA, J. G.; LIU, J. W.; XU, K.; GU, N. Preparation and characterization of water-soluble monodisperse magnetic iron oxide nanoparticles via surface double-exchange with DMSA. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 316, n. 1–3, p. 210–216, 2008.
106. WANG, X.; NIESSNER, R.; KNOPP, D. Magnetic bead-based colorimetric immunoassay for aflatoxin B1 using gold nanoparticles. **Sensors (Basel, Switzerland)**, v. 14, n. 11, p. 21535–21548, 2014.
107. SAHA, S. . b; JANA, M. . b; KHANRA, P. . ; SAMANTA, P. . b; KOO, H. . ; CHANDRA MURMU, N. . ; KUILA, T. . Band gap modified boron doped $\text{NiO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanostructure as the positive electrode for high energy asymmetric supercapacitors. **RSC Advances**, v. 6, n. 2, p. 1380–1387, 2016.

Referências

108. WANG, X.; DU, Y.; DING, S.; WANG, Q.; XIONG, G.; XIE, M.; SHEN, X.; PANG, D. Preparation and third-order optical nonlinearity of self-assembled chitosan/CdSe-ZnS core-shell quantum dots multilayer films. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 4, p. 1566–1570, 2006.
109. ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13226–13239, 1996.
110. LOPES FERREIRA, I. V.; DANIEL, L. A. TIO₂ HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS IN SECONDARY WASTEWATER TREATMENT. **Eng. sanit. ambient.**, v. 9, p. 335–342, 2004.
111. SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; BARCELOS-SANTIAGO, C.; GOMEZ, C. M.; RAMOS-RAMÍREZ, E.; RUIZ PERALTA, M. D. L.; TEPALE, N.; GONZÁLEZ-CORONEL, V. J.; MANTILLA, A.; TZOMPANTZI, F. Evaluation of Hydrocalumite-Like Compounds as Catalyst Precursors in the Photodegradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **International Journal of Photoenergy**, p. 13, 2016.