SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SnO_2 OBTIDAS PELO MÉTODO SOL-GEL PROTEICO UTILIZANDO MESOCARPO DE BABAÇU VIA HIDROTERMAL ASSOCIADO A MICRO-ONDAS

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SnO_2 NANOPARTICLES OBTAINED BY THE PROTEIC SOL-GEL METHOD USING BABASSU MESOCARP VIA MICROWAVE-ASSOCIATED HYDROTHERMAL

Juliana B. Lima[1*], Gleison N. Marques[3], Emilio Azevedo[1], Raissa da C. Serejo[1] e Marcelo M. Oliveira[1,2]

1 - Programa de Pós-Graduação em Química - PPGQ, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.
julianabruzaca@gmail.com
2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - PPGEM, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (IFMA), Sao Luis, MA, Brasil.
3 – Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais - CDMF, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP, Brasil.

RESUMO

Nanopartículas de dióxido de estanho foram obtidas utilizando mesocarpo de babaçu como agente polimerizante e quelante, por meio do método sol-gel proteico associado a micro-ondas, as quais são rotas de síntese consideradas ambientalmente corretas. O mesocarpo foi escolhido por possuir uma concentração de amido acima de 50%. A análise por difração de raios X mostrou um material de fase cristalina do tipo rutilo correspondente ao SnO_2 e a análise do amido presente na matéria orgânica como tipo C. Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier mostraram os modos vibracionais referentes a ligação metal – oxigênio do SnO_2 e as ligações presentes na matéria orgânica do mesocarpo de babaçu. A análise por termogravimetria e Análise térmica diferencial (TG/DTA) do óxido sintetizado e do mesocarpo mostraram eventos térmicos característicos à perda de massa de matéria orgânica. Por meio da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com emissão de campo foi possível observar morfologias mistas para o mesocarpo e esféricas para o SnO_2. Este resultado indica que o método é promissor para síntese de nanopartículas de SnO_2.

Palavras-chave: *Dióxido de estanho, mesocarpo de babaçu, método sol-gel proteico, método hidrotérmico associado a micro-ondas.*

ABSTRACT

Tin dioxide nanoparticles were obtained using babassu mesocarp as a polymerizing and chelating agent, using the protein sol-gel method associated with microwaves, which are synthesis routes considered to be environmentally friendly. The mesocarp was chosen because

it has a starch concentration of over 50%. X-ray diffraction analysis showed a rutile-type crystalline phase material corresponding to SnO_2 and analysis of the starch present in the organic material as C-type. The Fourier transform infrared spectra showed the vibrational modes referring to the metal-oxygen bond of SnO_2 and the bonds present in the organic matter of babassu mesocarp. Thermogravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA) of the synthesized oxide and mesocarp showed thermal events characteristic of the loss of organic matter mass. High-resolution field emission scanning electron microscopy showed mixed morphologies for the mesocarp and spherical morphologies for the SnO_2. This result indicates that the method is promising for the synthesis of SnO_2 nanoparticles.

Keywords: *tin dioxide, babassu mesocarp, proteic sol-gel method, microwave-associated hydrothermal method.*

INTRODUÇÃO

O dióxido de estanho (SnO_2) é um semicondutor do tipo n e em temperatura ambiente tem estrutura tetragonal rutílica do tipo cassiterita, é utilizado em diversas aplicações tais como na detecção de gases como sensor [1]. Diversas metodologias de síntese já foram abordadas em sua obtenção, entre estas destaca-se o método hidrotermal associado a micro-ondas em que variáveis como pressão e temperaturas podem ser atingidas rapidamente ocasionando uma redução de tempo e de custos, além de produzir materiais uniformes com alta pureza [2,3]. O método sol-gel proteico faz a substituição do uso de alcóxidos tradicionais utilizados em rotas de sínteses convencionais por um precursor proteico considerado ambientalmente correto. Este precursor funciona como um agente polimerizante e quelante da reação [4] e dentre os agentes polimerizantes que já foram utilizados estão a gelatina, água de coco e amido de mandioca que exibe uma composição padronizada com uma estrutura cristalina de baixa ordem na qual cada ligação incompleta entre duas moléculas de glicose tem certa afinidade com os íons metálicos, podendo controlar tamanho e morfologia dos materiais [5,6,7].

Uma matéria orgânica com potencial para ser um bom agente polimerizante é o mesocarpo de babaçu advindo do coco babaçu (*Orbignya speciosa*), muito abundante no estado do Maranhão, que possui elevado teor de amido em sua composição podendo chegar entre 50 e 70%, o que a faz promissora para ser utilizada como precursor proteico [8,9]. Diferentemente de outros amidos, os grânulos do amido de mesocarpo de babaçu apresentam temperatura de gelatinização entre 63-73 ºC e viscosidade semelhante ao amido de milho, é constituído principalmente de dois tipos de polissacarídeos: amilose e amilopectina, sendo a amilopectina mais solúvel em água que amilose, formando um gel em água quente [10].

Desta maneira o presente trabalho aborda a síntese e caracterização de nanopartículas de SnO_2 utilizando mesocarpo de babaçu como agente polimerizante e quelante, processado pelo método hidrotérmico associado a micro-ondas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Tratamento do Mesocarpo de Babaçu

O mesocarpo de babaçu (Mesovital) passou por sucessivos peneiramentos utilizando uma peneira com abertura de 45 mm, a fim de separar os grãos. Após a separação, a matéria orgânica

foi caracterizada pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura de Alta Resolução com Emissão de Campo (MEV-FEG), Análise Termogravimétrica e Análise térmica Diferencial (TG/DTA) e Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Síntese das NPs de SnO_2

Inicialmente em um bécker de 500 mL foi dissolvido 15g de mesocarpo em 150 mL de água sob aquecimento e agitação constante. Logo após foi adicionado 15g de cloreto de estanho dihidratrado ($SnCl_2.2H_2O$, Neon – 98,59%) e o sistema permaneceu sob aquecimento e agitação constante com temperatura controlada em 75 ^oC até ser observada a sua gelatinização. Em seguida o material obtido foi transferido para um copo de teflon e colocado em um reator hidrotermal associado a micro-ondas na razão de aquecimento de 120 ^oC por 5 min e pressão controlada em 5 kgf/cm^2. Retirado o material do reator, este passou por sucessivas lavagens e então foi levado a estufa por 70 ^oC por 4h para secagem. O material então foi desaglomerado em almofariz de ágata e calcinado em forno tipo mufla a 500 ^oC por 4h e em seguida desaglomerado para as caracterizações por DRX, MEV-FEG, TG/DTA e FTIR.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de Raios X

O Difratograma de Raios X da Fig. 1a permite distinguir os três tipos de cristalinidade para os grânulos constituintes do amido do mesocarpo de babaçu, sendo este classificado como amido do tipo C, por possuírem picos de intensidades nos ângulos de difração 2θ pertencentes a amido tipo A: 15,3º e 23,3º e pertencentes a amido tipo B: 17,3ºC. A região cristalina do amido está relacionada as cadeias laterais de amilopectina enquanto a região amorfa compreende amilose e amilopectina ramificada [9].

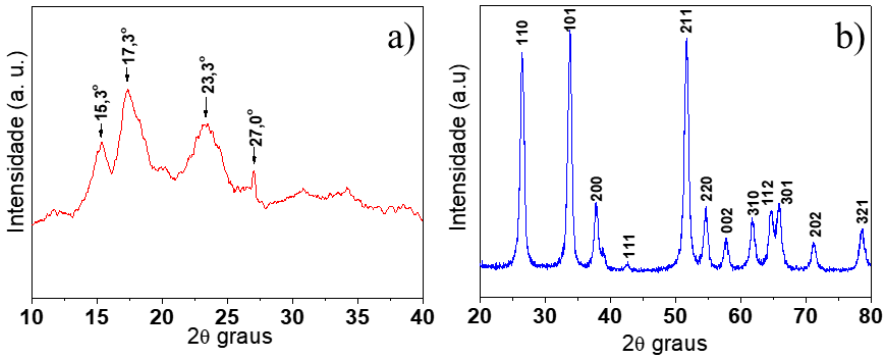


Fig. 1 – Difratograma de Raios X: a) Mesocarpo de Babaçu, b) SnO_2.

O Difratograma da Fig. 1b mostra os planos relacionados a estrutura cristalina do SnO_2 sintetizado, os picos de difração nos valores de 2θ de 10º a 80º têm padrões compatíveis com a ficha JCPDS nº 77-050, relacionada a estrutura tetragonal do tipo rutilo [11].

Análise Térmica e Análise Térmica Diferencial

A análise termogravimétrica e térmica diferencial do mesocarpo de babaçu representada pelas curvas da Fig. 2a apresenta três eventos térmicos. Na faixa de 20 ^oC até 140 ^oC observa-se, pela

TG, uma pequena perda de massa atribuída a eliminação da água o que é confirmada pelo pico endotérmico presente na curva de DTA em 110 ^{o}C. O segundo evento térmico a partir de 250 ^{o}C está relacionado a perda de massa correspondente a decomposição da matéria orgânica, tais como: carboidratos, lipídeos, proteínas e minerais e o terceiro evento a partir de 305 ^{o}C, está relacionado a degradação dos polissacarídeos, e confirmado pelo pico largo na análise da DTA [12,13].

O comportamento térmico do SnO_2 obtido é mostrado na Fig. 2b), a qual apresenta inicialmente seu primeiro evento térmico observado pela curva TG associado a eliminação de moléculas de água, com pico endotérmico em 140 ^{o}C indicado pela DTA. O segundo evento térmico indica a combustão da matéria orgânica e formação da estrutura cristalina do SnO_2 [14,15].

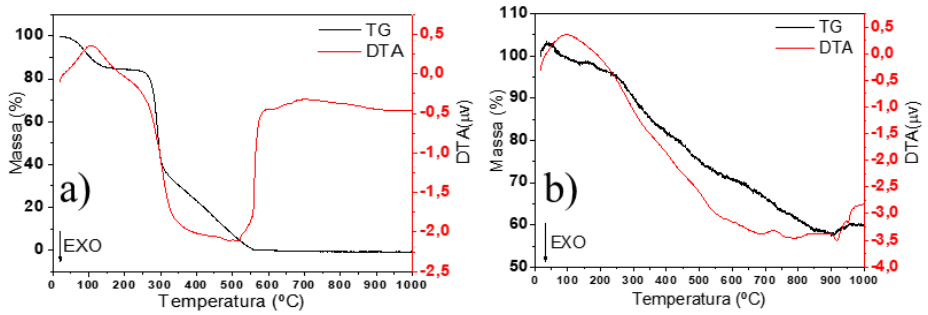


Fig. 2 – Análise Térmica e Térmica Diferencial: a) Mesocarpo de Babaçu, b) SnO_2.

Microscopia Eletrônica de Alta Resolução com Emissão de Campo

A análise morfológica dos grânulos do mesocarpo de babaçu representado pelas imagens da Fig. 3a revela uma morfologia oval, em formato de circunferências, polígonos, em pedaços hexagonais e ainda apresenta grânulos quebradiços, que podem ser atribuídos ao processo de remoção da matéria orgânica que acaba por ocasionar defeitos em seus grânulos [9,16].

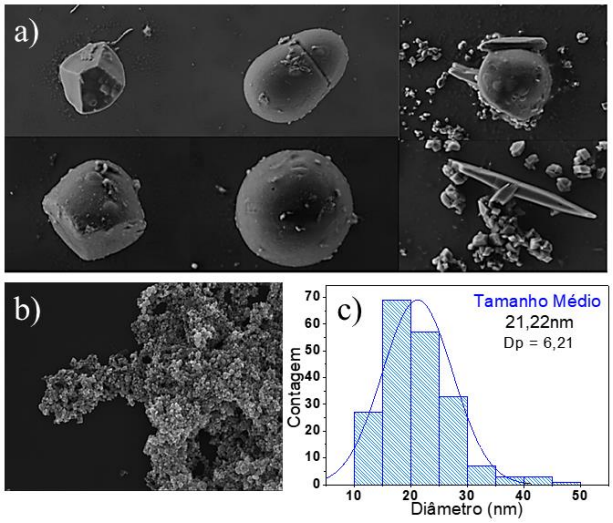


Fig. 3 – Micrografias obtidas por MEV-FEG: a) mesocarpo de babaçu, b) SnO_2, c) Histograma do Tamanho Médio das NPs de SnO_2.

A morfologia do SnO_2 apresentada na Fig. 3b exibe partículas aglomeradas em formato esférico. O tamanho médio das partículas apresentadas no histograma da Fig. 3c, mostra partículas em escala manométrica com tamanho médio de 21,22 nm, o que demonstra a

eficiência do método sol-gel proteico utilizando mesocarpo de babaçu para inibição do tamanho e morfologia das nanopartículas do óxido sintetizado [7].

Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

O Espectro de Infravermelho do mesocarpo de babaçu (Fig. 4a) exibe banda larga entre 3328 a 3600 cm^{-1} (Região I) relacionada a ligação dos grupos hidroxilas, as bandas exibidas na faixa de 2800 a 3000 cm^{-1} (Região II) são atribuídas as vibrações de estiramento C – H, as das regiões III entre 1200 a 600 cm^{-1} vibrações de carboidratos. Já entre 912 e 1080 cm^{-1} (Região IV) são atribuídas ao alongamento C – H dos carboidratos [17].

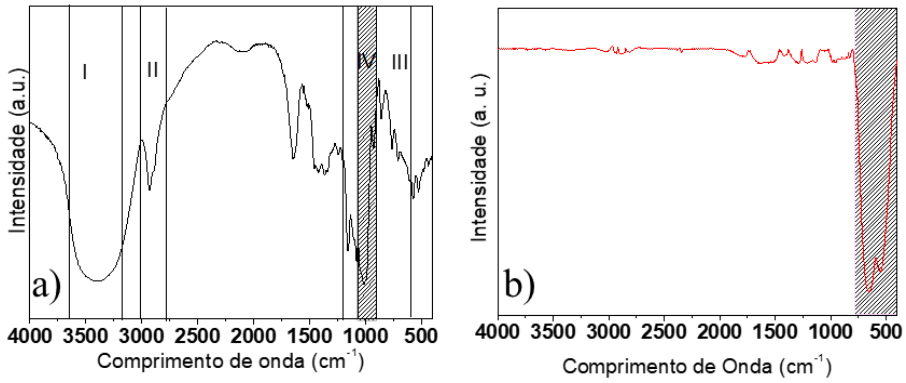


Fig. 4 – Espectro de FTIR: a) mesocarpo de babaçu, b) SnO_2.

O Espectro de FTIR da Fig. 4b destaca os modos vibracionais anti-simétricos Sn – O – Sn e as vibrações de estiramento Sn – O na região entre 655 a 555 cm^{-1} [18]. Estes modos vibracionais presentes confirmam os resultados de DRX em relação a estrutura do SnO_2 obtido.

CONCLUSÕES

O método sol-gel proteico, utilizando mesocarpo de babaçu, se apresentou eficaz na obtenção de nanopartículas de SnO_2 o que foi confirmado pelas análises de DRX referente à fase rutilo tetragonal corroborada pelos modos vibracionais identificados pelo FTIR. A morfologia observada pelas micrografias obtidas por MEV-FEG mostrou aglomerado de partículas esféricas com tamanho médio de 21,22 nm e as análises térmicas por TG/DTA mostrou os eventos térmicos relacionados a obtenção do nanomaterial. Com respeito ao mesocarpo de babaçu a análise por DRX mostrou um amido do tipo C e as micrografias obtidas por MEV-FEG mostraram morfologias diversas. Por meio dos espectros de FTIR confirmaram-se as ligações presentes na matéria orgânica e as análises de TG/DTA mostraram os eventos térmicos correspondentes a decomposição do mesocarpo.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) do IFMA, a Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

[1] KANG, X.; DENG, N.; YAN, Z.; PAN, Y.; SUN, W.; ZHANG, Y. Resistive-type VOCs and pollution gases based on SnO_2: A review. Materials Science in Semicondutor Processing, v. 138, p. 106246, 2022.
[2] MENG, L. Y.; WANG, B.; MA, M. G.; LIN, K. L. The progress of microwave-assisted hydrotermal method in the synthesis of functional nanomaterials. Materials Today Chemistry, v. 1-2, p. 63-83, 2016.
[3] RAJAMATHI, M.; SESHADRI, R. Oxide and chalcogenic nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 6, p. 337-345, 2002.
[4] SOARES, S. K. V.; GOMES, A. M.; SILVA, S. R.; MACEDO, S. Z.; HAYASI, H. C. Production of AlO_3 nanoparticles employing mature coconut water (dried coconut). Cerâmica, v. 59, p. 160-164, 2013.
[5] PEREIRA, M. S.; LIMA.; SILVA, C. B.; FREIRE, P. T. C.; VASCONCELOS, L. F. Structural morphological and optical properties of SnO_2 nanoparticles obtained by a proteic sol-gel method and their application in dye-sensitized solar cells. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 84, p. 206-213, 2017.
[6] SAMPAIO, D. V.; SILVA, M. S.; SOUZA, N. R. S.; SANTOS, J. C. A.; REZENDE, M. V. S.; SILVA, R. S. Electrical characterization of $BaTiO_3$ and $Ba_{0,77}Ca_{0,23}TiO_3$ ceramics synthesized by the proteic sol-gel method. Ceramics International, v. 44, p. 15526-15530, 2018.
[7] FERREIRA, N. S.; ANGÉLICA, R. S.; MARQUES, V. B.; LIMA, C. C. O.; SILVA, M. S. Cassava-starch-assisted sol-gel synthesis of CeO_2 nanoparticles. Materials Letters, v. 165, p. 139-142, 2016.
[8] RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; CARNEIRO, F. J. C.; MELO, L. P.; CONCEIÇÃO, M. M.; ROJAS, M. O. A. I.; SOUZA, A. G. Estudo termogravimétrico e das propriedades nutricionais do mesocarpo de babaçu (*Orbignya Speciosa*) em adição ao pão. Acta Tecnolólogica, v. 6, n. 2, p. 12-17, 2012.
[9] MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. Food Hydrocolloids, v. 55, p. 47-55, 2016.
[10] RODRIGUES, H. R; LIMA, I. S.; NERIS, L. M. L.; SILVA, A. S.; NASCIMENTO, A. M. S. S.; ARAUJO, F. P.; RATKE, R. F.; OSAJIMA, J. A.; EDVAN, R. L.; AZEVEDO, C. K. S.; VILSINSKI, B. H.; MUNIZ, E. C.; FILHO, E. C. S. Innovative hydrogels made from babassu mesocarp for technological application in agriculture. Journal of Molecular Liquids, v. 376, p. 121463, 2023.
[11] LUQUE, P. A.; GÁLVEZ, H. E. G; NAVA, O.; OLIVAS, A.; ROSAS, M. E. M.; NESTOR, A. R. V.; FUENTES, A. V.; CHINCHILAS, M. J. C. Efficient sunlight and UV photocatalytic degradation of Methyl Orange, Methylene Blue and Rhodamine B, using Citrus x paradisi synthesized SnO_2 semicondutor nanoparticles. Ceramics International, v. 47, p. 23861-23874, 2021.
[12] ALMEIDA, W. L.; RODEMBUSCH, F. S.; FERREIRA, N. S.; SOUSA, V. S. Eco-friendly and cost-effective synthesis of ZnO nanopowders by Tapioca-assisted sol-gel route. Ceramics International, v. 46, p. 10835-10842, 2020.
[13] RODRIGUES, S. C. S.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; ALVES, T. S.; BARBOSA, R. Morphological, structural, thermal properties of a native starch obtained from babassu mesocarp for food packaging application. Journal of Materials Research and Technology, v. 9, p. 15670-15678, 2020.
[14] DHAGE, S. B.; PATIL, V. L.; PATIL, P. S.; RYU, J.; PATIL, D. R.; MALGHE, Y. S. Synthesis and characterization of CuO-SnO_2 nanocomposite for CO gas sensing application. Materials Letters, v. 305, p. 130831, 2021.
[15] PATEL, G. H.; CHAKI, S. H.; KANNAUJIYA, R. M.; PAREKH, Z. R.; HIRPARA, A. B.; KHIMANI, A. J.; DESHPANDE, M. P. Sol-gel synthesis and thermal characterization of SnO_2 nanoparticles. Physica B: Condensed Matter, v. 613, p. 412987, 2021.
[16] NASCIMENTO, J. M.; OLIVEIRA, J. D.; LEITE, S. G. F. Chemical characterization of biomass flour of the babassu coconut mesocarp (*Orbignya speciosa*) during biosorption process of cooper ions. Environmental Technology e Innovation, v. 16, p. 100440, 2019.

[17] VIEIRA, P. A.; SANTANA, A. A. S.; BEZERRA, W. B. C.; SILVA, S. A. H.; CHAVES, P. A. J.; MELO, P. C. J.; FILHO, S. C. E.; AIROLDI, C. Epicarp and Mesocarp of Babassu (*Orbgnya speciosa*): Characterization and Application in Copper Phtalocyanine Dye Removal. Journal of Brasilian Chemical Society, v. 22, p. 21-29, 2011.

[18] SAHAR, J.; FAROOQ, M.; RAMLI, A.; NAEEM, A.; KHATTAK, N. S.; GHAZI, Z. A. Highly eficiente heteropoly acid decorated SnO_2-Co-ZIF nanocatalyst for sustainable biodiesel production from Nannorrhops ritchiana seeds oil. Renewable Energy, v. 198, p. 306-318, 2022.