

ISSN 2175-8395

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

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemos Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

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

**Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira  
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra  
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula  
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim  
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana  
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano  
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley  
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner  
Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures  
Mourão, Viviane Soares  
Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares  
Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabricio Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,  
Viviane Soares  
Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice,  
Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares  
Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior  
Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

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

**CIP-Brasil. Catalogação na publicação.**

**Embrapa Instrumentação**

---

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São  
Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de  
Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira  
dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz  
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria  
Tropical.

---

© Embrapa 2012



---

## Radiação microondas como ferramenta para síntese de óxidos metálicos com potencial atividade fotocatalítica

---

Vagner Romito de Mendonça, Waldir Avansi, Thaís Milão, Vinícius D. Araújo, Caue Ribeiro, E. Longo e Maria Inês Bernardi

Embrapa Instrumentação – CNPDIA/LNNA – São Carlos-SP  
[vagneromito@yahoo.com.br](mailto:vagneromito@yahoo.com.br)

**Projeto Componente:** PC5

**Plano de Ação:** PA3

---

### Resumo

Uma rota sintética simples aplicando tratamento hidrotérmico sob radiação de microondas foi desenvolvida para a obtenção de ZnO dopado com metais de transição (V, Co e Fe) que proporcionam ao material propriedades ferromagnéticas. Caracterização do material mostra a formação da fase cristalina do tipo wurtzite para todas as amostras. A atividade fotocatalítica do material, testada frente à degradação do corante Rodamina B, decresce com o aumento da eletronegatividade do elemento dopante. Isto ocorre, como mostrado pelos espectros de fotoluminescência, por conta da inserção de defeitos na rede do ZnO. Estes defeitos agem com centro de recombinação da carga fotogerada, impossibilitando o processo fotocatalítico.

**Palavras-chave:** óxido de zinco, radiação microondas, tratamento hidrotérmico, fotocatalise e despoluição de águas.

### Publicações relacionadas

- T.M. Milão, V.R. de Mendonça, V.D. Araújo, W. Avansi, C. Ribeiro, E. Longo, M.I. Bernardi “*Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of ZnO and M:ZnO nanostructures (M = V, Co, Fe)*” *Science of Advanced Materials*, 4, 2012, 1.

---

### Introdução

Óxido de zinco tem atraído atenção científica por conta de sua variedade de aplicações. Dentre as quais, destacam-se os processos fotocatalíticos para tratamento de água [1]. A utilização de radiação microondas na síntese de materiais inorgânicos eleva a velocidade de reação e a qualidade do produto, sendo extremamente útil para estudos científicos [2]. Estudos sobre a síntese de ZnO por esta rota mostra a possibilidade de controle de tamanho e forma do cristal, parâmetros de grande importância em processos fotocatalíticos [3]. A dopagem de ZnO com metais de transição em baixas proporções, de até 5% em mol, confere a este propriedades ferromagnéticas, inexistentes no óxido

puro [4]. Como este tipo de propriedade está relacionado com a estrutura eletrônica do semicondutor, outras propriedades relacionadas, como a atividade fotocatalítica, devem também ser afetadas [5]. Deste cenário, este trabalho teve como objetivo avaliar a possibilidade de síntese de ZnO dopado com metais de transição (V, Co e Fe) via tratamento hidrotérmico sob radiação microondas, e verificar a influência do dopante sobre suas propriedades fotocatalíticas frente a degradação do corante Rodamina B em solução aquosa.

## Materiais e métodos

O óxido foi sintetizado partindo-se do precursor  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . A dopagem foi feita na proporção de 3% em mol do dopante, sendo os precursores dos dopantes  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ . Após mistura dos precursores em adequadas proporções, a solução foi tratada hidrotérmicamente a  $120^\circ\text{C}$  por 32 minutos sob radiação microondas de 2.45 GHz e 800 W de potência. Caracterização de fase por difratometria de raio-X e de área superficial específica por adsorção de  $\text{N}_2$  foram efetuadas. O potencial fotocatalítico foi testado frente à degradação do corante Rodamina B irradiando radiação UV sobre a suspensão do óxido na solução do corante.

## Resultados e discussão

Fig. 1 apresenta o padrão de difração das amostras sintetizadas. Apenas a fase do ZnO-wurtzite foi identificada, independente do elemento dopante. (ICSD n°36-1451)

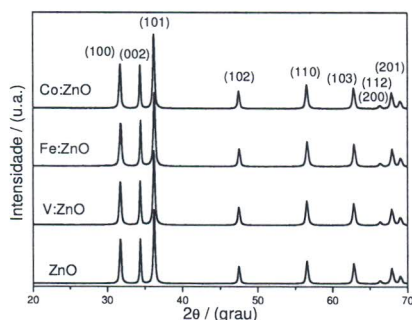


Fig. 1: DRX das amostras de ZnO e M:ZnO sintetizadas

Cálculo de domínio de coerência cristalográfica mostra um crescimento preferencial na direção [002] em todas as amostras, o que indica que o substituinte dopante não modifica as energias de superfície do óxido. Imagens de microscopia eletrônica de varredura mostram amostras com morfologia similar, exceto para aquela dopada com Fe, e isso é refletido no valor de área superficial específica, mostrados na tabela a seguir.

Tabela 1: Área superficial específica

| Amostras | A.S ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) |
|----------|--|
| ZnO      | 13,1                                     |
| V:ZnO    | 14,2                                     |
| Fe:ZnO   | 24,4                                     |
| Co:ZnO   | 16,9                                     |

Os testes fotocatalíticos são mostrados na Fig. 2.

As amostras dopadas apresentaram redução na sua atividade, com relação ao óxido puro. Esta redução é proporcional à eletronegatividade do elemento dopante. De modo a entender a redução na fotoatividade, medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram efetuadas. Os resultados são mostrados na Fig. 3. A intensidade relativa é também apresentada e foi calculada a partir do espectro mais intenso.

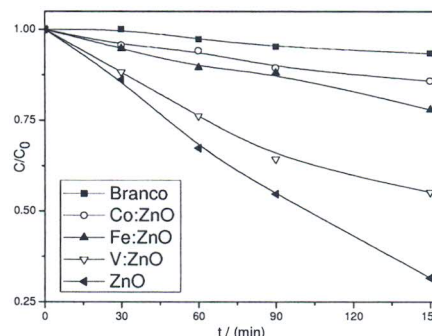


Fig. 2: Curva de decaimento do corante Rodamina B

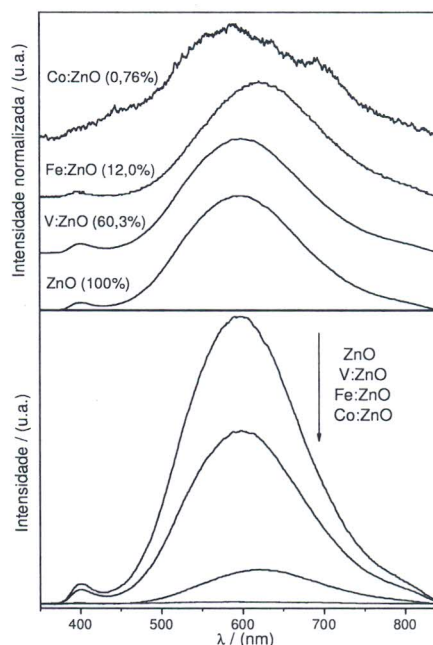


Fig. 3: Espectros de fotoluminescência das amostras sintetizadas

A figura 4 mostra um esquema mecanístico para o processo de fotocatalise. Como as amostras foram sintetizadas nas mesmas condições de tempo, temperatura e pH do meio, a superfície do material não deverá ser afetada pelo processo de síntese. Portanto, a principal diferença entre as amostras que

leva a diferenças em seu potencial fotocatalítico é com relação à sua estrutura eletrônica.

Os valores de band gap, determinados por espectroscopia UV de reflectância difusa não mostraram significantes variações. Portanto, a principal diferença com relação à estrutura eletrônica das espécies está relacionada com a intensidade do espectro de fotoluminescência.

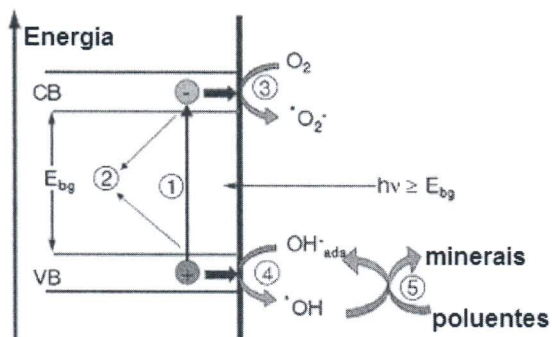


Fig 4: Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor.  
1) excitação; 2) recombinação; 3) redução de oxigênio;  
4) oxidação de grupos hidroxila; 5) ataque de radicais hidroxilas e degradação do poluente.

Há uma relação direta entre esta intensidade e o potencial fotocatalítico das amostras (Fig. 2 e 3). Esta intensidade é proporcional a formação de pares elétron-buraco que se recombinam radiativamente. O tipo de recombinação não-radiativa gera uma diminuição na intensidade do espectro e está relacionada à presença de defeitos cristalinos no interior da amostra. Estes defeitos cristalinos agem como centro de recombinação da carga fotogerada, sendo a energia armazenada liberada na forma de calor ou vibração de rede. A recombinação interna diminui o tempo de vida das cargas e impossibilita que estas atinjam a superfície do material para promover as reações pertinentes ao processo fotocatalítico, mostradas na Fig. 4.

## Conclusões

O método de síntese empregado possibilitou, em um curto período de tempo, a obtenção de estruturas de ZnO dopada com metais de transição que proporcionam a estas propriedades ferromagnéticas. A possibilidade de utilização destes materiais na despoluição de águas foi testada frente à degradação do corante Rodamina B. As amostras dopadas apresentaram uma redução na sua atividade fotocatalítica. Esta redução é proporcional à eletronegatividade do material dopante. Espectros de fotoluminescência mostraram que a redução no potencial fotocatalítico se deu por conta da inserção de defeitos na rede cristalina do material, o que faz com que as cargas fotogeradas se recombinem não-radiativamente antes de atingirem a superfície do material para promover o processo redox relativo à fotocatalise. A simples e eficiente metodologia de síntese mostrada aqui é possivelmente aplicável na síntese de ZnO dopado com outros materiais.

## Agradecimentos

CNPQ, FINEP, EMBRAPA, CAPES, LIEC-UFSCar.

## Referências

1. G.V.F. Santos; T.R. Giraldi; V.R. de Mendonça; C. Ribeiro; I.T. Weber *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011, 11, 1.
2. A.P. de Moura; R.C. Lima; M.L. Moreira; D.P. Volanti; J.W.M. Espinosa; M.O. Orlandi; P.S. Pizani; J.A. Varela; E. Longo *Solid State Ionics* 2010, 181, 775.
3. M.G. Ma; Y.J. Zhu; G.F. Cheng; Y.H. Huang *Mater. Lett.* 2008, 62, 507.
4. D.H. Wu; J. Mao; S.N. Mao; J.L. Peng; X. Xi; T. Venkatesan; R.L. Greene; S.M. Anlage *Phys. Rev. Lett.* 1993, 70, 85.
5. T.M. Milão; V.R. de Mendonça; V.D. Araújo; W. Avansi; C. Ribeiro; E. Longo; M.I. Bernardi *Sci. Adv. Mater.* 2012, 4, 1.