

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
Nicodemus 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

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

**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 – Fabrício 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



ESTUDO DAS PROPRIEDADES ÓTICAS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE NANOESTRUTURAS DE $V_2O_5 \cdot nH_2O$

W. Avansi.^{1*}, V.R. Mendonça¹, L.J.Q. Maia², C. Ribeiro¹ and E. Longo³

¹ Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA), Embrapa, São Carlos, SP, Brasil.

² Grupo Física de Materiais – Instituto de Física – UFG, Goiânia, GO, Brasil.

³ Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), LIEC, Araraquara, SP, Brasil

Projeto Componente: 5

Plano de Ação: 3

Resumo

Nanoestruturas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ de fase ortorrômbica possuindo a forma de fios e bastões foram sintetizadas através da decomposição do peróxido de vanádio quando submetidos a tratamento hidrotermal. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), área superficial (método de BET), espectroscopia de fotoluminescência, Espectroscopia de reflectância difusa UV-visível e microscopia eletrônica. As nanoestruturas obtidas apresentaram alta atividade fotocatalítica na degradação do corante Azul de Metileno (AM) quando irradiadas com fonte de radiação na região visível do espectro eletromagnético.

Palavras-chave: nanoestruturas; pentóxido de vanádio; síntese hidrotermal; fotocatalise.

Publicações relacionadas: 1 - W. Avansi, C. Ribeiro, E.R. Leite, V.R. Matelaro, J. Crys. Growth, 2010, 312, 3555. 2 - W. Avansi, L.J.Q.M., C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro. J. Nanoparticles Res., 2011, 13, 4937.

Introdução

É bem estabelecido que a obtenção do mesmo material na forma nanoestruturada leva a uma mudança significativa em suas propriedades estruturais, físicas e químicas [1]. Entretanto, o primeiro grande desafio desta classe de materiais está no fato da sua composição química, física e morfológica seja obtida de maneira controlada.

Dentre as suas diversas aplicações, os materiais semicondutores nanoestruturados apresentam grande potencial para serem utilizados como fotocatalisadores. Embora o TiO_2 seja um material muito estudado em aplicações fotocatalíticas, o desenvolvimento de fotocatalisadores que possam ser ativados na região visível do espectro eletromagnético tornou-se um dos sistemas mais desafiadores nas últimas décadas [2].

Nesse contexto, esse trabalho tem como objetivo realizar a síntese e a caracterização do pentóxido de vanádio hidratado ($V_2O_5 \cdot nH_2O$) que apresenta uma grande diversidade de aplicações quando na forma nanoestruturada. Dentre essas aplicações, temos como objetivo o estudo da eficiência fotocatalítica

das nanoestruturas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ obtidos em suas diferentes formas.

Materiais e métodos

Na síntese das nanoestruturas de $V_2O_5 \cdot nH_2O$ foi utilizada a rota $V_2O_5 \cdot H_2O_2$ seguindo procedimento recentemente publicado por nosso grupo de pesquisa [3]. A amostra submetida a tratamento de $180^\circ C$, durante um período de 24 horas foi denominada como AM01, enquanto a amostra submetida a tratamento de $200^\circ C$, durante um período de 24 horas foi denominada como AM02.

Com a finalidade de identificar a fase cristalina das amostras obtidas foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), utilizando o equipamento Shimadzu XRD 6000 com tubo de cobre, linha k_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Para a obtenção de imagens de microscopia eletrônica foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (FEI-Tecnaí 20), operando no modo de transmissão. As isotermas de adsorção para determinar a área superficial das amostras foram obtidas através do

equipamento ASAP 2000 (Micrometrics). A área superficial foi obtida através do método de BET (Braunauer, Emmet e Teller). Espectroscopia de fotoluminescência (FL) foi obtida através do espectro de emissão utilizando um espectrofluorímetro Fluorolog FL-322 Horiba/Jobin-Yvon, equipado com uma lâmpada de Xenon com 450 W e uma fotomultiplicadora Hamamatsu. As medidas de refletância difusa (DRS) foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% e 99% de refletância.

Para os testes fotocatalíticos, suspensões coloidais contendo os catalisadores foram preparadas de forma a obter uma solução de 175 mg.L⁻¹ em 20 mL de Azul de Metileno (denominada AM). Os ensaios de fotodegradação foram realizados utilizando-se um fotoreator termostaticado, com fonte de radiação visível. Em intervalos regulares, amostras foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível (equipamento Shimadzu UV-1601PC) monitorando a evolução temporal da degradação do corante.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta as medidas de DRX das amostras obtidas.

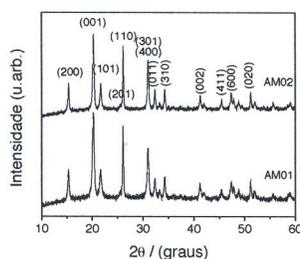


Figura 1: DRX das amostras AM01 e AM02.

Analisando os padrões de DRX obtidos para as duas amostras (AM01 e AM02), é possível observar que não há diferença significativa entre as amostras estudadas, sendo que todos os picos de difração podem ser indexados a fase V₂O₅ ortorrômbica, como observado anteriormente [3].

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, (TEM), foram obtidas possibilitando a análise do efeito das variáveis de síntese de forma a confirmar a morfologia das amostras obtidas. As Figura 2a e b, que apresentam imagens da amostra obtida após tratamento hidrotérmal em 180°C durante 24 horas (AM01), mostram que as nanoestruturas possuem a forma de nanofios com uma largura em torno de 20 nm e comprimentos superiores a 700nm. Para a amostra obtida a 200°C

durante 24 horas (AM02) é possível observar uma pequena mudança na morfologia, passando de nanofios para nanobastões, Figura 2b, apresentado uma largura entre 30 e 40 nm, com a presença de nanoestruturas com comprimentos menores ao observado para AM01.

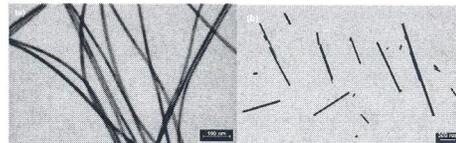


Figura 2: Imagens de MET da amostra AM01 (a) e AM02 (b).

Com o objetivo de obter o “band gap” das amostras AM01 e AM02, espectros de DRS das amostras obtidas são apresentados na Figura 3a. A Figura 3b ilustra o espectro de absorção obtido através da equação Kubelka-Munk de forma a obter o “band gap” das amostras estudadas [4]. Os valores obtidos para o “band gap” foi em torno de 2,39 e 2,42 para as amostras AM01 e AM02, respectivamente. Estes valores estão em bom acordo com a literatura, onde para nanoestruturas V₂O₅ na fase ortorrômbica, este material possui “band gap” entre 2,3 e 2,5 eV [5].

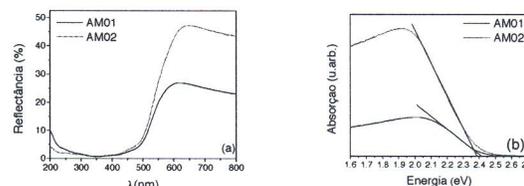


Figura 3: (a) Espectro de DRS das amostras AM01 e AM02. (b) Espectro de absorção obtido através da equação de Kubelka-Munk a partir do espectro de DRS [4].

O processo de degradação fotocatalítica do AM foi monitorado através da intensidade do pico de absorção característico deste composto, ou seja, em 664nm. As Figura 4a e b apresentam a variação da concentração do AM com o tempo na presença dos fotocatalisadores (AM01 e AM02).

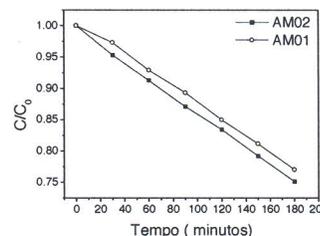


Figura 4: Curva de fotodegradação do AM na presença das amostras AM01 e AM02.

É possível observar que a concentração de AM possui um decréscimo, em torno de 25% para as amostras AM01 e AM02, respectivamente, no período de 180 minutos. Para a solução sem a presença de fotocatalizador e para a solução contendo o oxido precursor, não foi possível

observar mudança significativa da concentração do corante, como esperado (não sendo apresentado aqui).

Diversos trabalhos mostram que alguns fatores como fase cristalina e área superficial tratam-se de parâmetros que influenciam, e estão diretamente relacionados a atividade fotocatalítica [6]. É interessante notar que para as amostras estudadas nenhuma diferença significativa na fase cristalina pode ser observada, sendo que estas amostras apresentaram diferentes áreas superficiais ($35\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e $28\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ para AM01 e AM02, respectivamente).

Com o objetivo de melhor compreender a configuração eletrônica dos catalisadores estudados, espectros FL foram obtidos para as amostras estudadas, Figura 5a e b. Através da Figura 5a e b, é possível observar que tanto AM01 como AM02 podem emitir luz visível em temperatura ambiente apresentando um espectro de FL com uma banda de emissão entre 520 e 830nm ($2,4\text{-}1,5\text{eV}$). Esta emissão de luz visível não poder ser relacionada a transição do tipo banda-banda, uma vez que o “*band gap*” observado para estes materiais foi em torno de $2,4\text{eV}$ (Figura 3), isto é, em torno de 520nm. A emissão de luz visível com bandas na região de 500 a 800nm são frequentemente atribuídas a defeitos na estrutura cristalina, como por exemplo, vacância de oxigênio, vacância de vanádio ou a presença de oxigênio intersticial [7]. Entre as duas amostras estudadas é possível observar uma variação significativa na intensidade de emissão, que está diretamente relacionado aos níveis de doadores/aceptores de elétrons. É interessante notar que, independente do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), não há mudanças significativas na posição dos espectros de emissão, indicando que esta variação de intensidade entre as amostras não deve estar relacionada a mudança de morfologia.

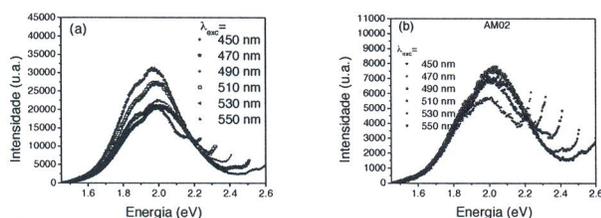


Figura 5: Espectro de FL utilizando vários comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) para as amostras: (a) AM01 e (b) AM02.

Em reações de fotocatalise, os defeitos presentes na estrutura podem agir como centros de captura, ou armadilhas para esses elétrons fotoinduzidos, inibindo a recombinação desses elétrons com os buracos. Diante disso, a presença de vacâncias de oxigênios pode favorecer a adsorção de O_2 , que por sua vez, irá capturar os elétrons fotoinduzidos, produzindo grupos radicais de $\cdot\text{O}_2$. Entretanto, para

as amostras estudadas, o sinal de FL observado, não esta relacionado a presença de vacâncias de oxigênios, mais sim a ordem local da ligação V-O [8], não favorecendo a adsorção de O_2 . Diante disso, a baixa intensidade de FL, relacionada a maior taxa de separação das cargas fotoinduzidas, sugere uma maior atividade fotocatalítica, o que explica a maior atividade fotocatalítica para a amostra AM02, mesmo possuindo menor área superficial.

Conclusões

Os resultados obtidos durante este período mostraram que as nanoestruturas de $\text{V}_2\text{O}_5\text{nH}_2\text{O}$, obtidas através da decomposição do peróxido de hidrogênio em condições hidrotermais, possuem grande potencial de aplicação como fotocatalisadores ativados na região visível do espectro eletromagnético na degradação do corante Azul de Metileno. Sua performance fotocatalítica mostrou-se diretamente relacionada a separação das cargas fotoinduzidas. Também foi possível observar que tanto AM01 como AM02 podem emitir luz visível em temperatura ambiente apresentando um espectro de FL com uma banda de emissão entre 520 e 830nm.

Agradecimentos

CNPq, FINEP, CAPES, EMBRAPA e FAPESP.

Referências

- [1] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chemistry Reviews* **2005**, *105*, 1025.
- [2] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, B. Probst, R. Kontic, G. R. Patzke, *Applied Catalysis a-General*, **375**, 140.
- [3] W. Avansi, C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 3626.
- [4] R. Convert, L. Schacher, P. Viallier, *Textile Research Journal* **1999**, *69*, 357.
- [5] B. Yan, L. Liao, Y. M. You, X. J. Xu, Z. Zheng, Z. X. Shen, J. Ma, L. M. Tong, T. Yu, *Advanced Materials* **2009**, *21*, 2436.
- [6] F. Q. Dong, Q. S. Wu, J. Ma, Y. J. Chen, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science* **2009**, *206*, 59.
- [7] C. Diaz-Guerra, J. Piqueras, *Crystal Growth & Design* **2008**, *8*, 1031.
- [8] L. J. Q. M. W. Avansi, C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, *Journal of Nanoparticles Research* **2011**, *13*, 4937.