

ISSN - 2175.8395



Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Caue Ribeiro de Oliveira
Humberto de Mello Brandão
Marlene de Barros Coelho
Daniel Souza Corrêa
Maria Alice Martins

Embrapa

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq), e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

OLIVER, C. M., MELTON, L. D., STANLEY, R. A. Creating proteins with novel functionality via the Maillard reaction: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 46, p. 337–350, 2006.

MARKMAN, G., LIVNEY, Y. D. Maillard-conjugado based core-shell co-assemblies for nanoencapsulation of hydrophobic nutraceuticals in clear beverages. *Food Function*, v. 3, n. 3, p. 262-270, 2012.

LI, J., YAO, P. Self-Assembly of Ibuprofen and Bovine Serum Albumin-Dextran Conjugados Leading to Effective Loading of the Drug. *Langmuir*, v. 25, n. 11, p. 6385-6391, 2009.

LI, J., YU, S., YAO, P., JIANG, M. Lysozyme-Dextran Core-Shell Nanogels Prepared via a Green Process. *Langmuir*, v. 24, n. 7, p. 3486-3492, 2008.

QI, J., YAO, P., HE, F., YU, C., HUANG, C. Nanoparticles with dextran/chitosan shell and BSA/chitosan core – Doxorubicin loading and delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 393, p. 177-185, 2010.

KATO, A. Industrial applications of Millard-type protein- polysaccharide conjugates. *Food Science and Technology Research*, v. 8, p. 193–199, 2002.

YU, S. Y.; YAO, P.; JIANG, M.; ZHANG, G. Z. Nanogels prepared by self-assembly of oppositely charged globular proteins. *Biopolymers*, v. 83, p. 148- 158, 2006.

PAN, X.; YU, S.; YAO P.; SHAO Z. Self-assembly of β -casein and lysozyme. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 316, p. 405–412, 2007.

SÍNTESE DO BiVO_4 E APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE AZUL DE METILENO SOB RADIAÇÃO VISÍVEL

Osmando F. Lopes^{1,2}, Vagner R. de Mendonça^{2,3}, Waldir Avansi³, Caue Ribeiro²

¹Departamento de Química, UFSCar. ²LNNA - Embrapa Instrumentação. ³Departamento de Física, UFSCar.

*osmando_iq@hotmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

Este trabalho estudou diferentes parâmetros da síntese hidrotérmica do BiVO_4 e avaliou a sua eficiência fotocatalítica na fotodegradação do corante azul de metileno. As sínteses realizadas com o precursor NH_4VO_3 conduziram sempre a formação do BiVO_4 na fase monoclinica com propriedades fotocatalíticas semelhantes independente das condições de síntese. Já a amostra sintetizada partindo do V_2O_5 na condição 5:1 de H_2O_2 :M formou uma heteroestrutura tipo II entre as fases cristalinas monoclinica e tetragonal do BiVO_4 , esta amostra apresentou a maior eficiência de degradação do AM, demonstrando o aumento no tempo de vida dos portadores de carga. Assim, o método de síntese se mostrou eficaz na produção de BiVO_4 para aplicações fotocatalíticas.

Palavras-chave: Fotocatálise, Tratamento de água, Método Hidrotérmico.

BiVO₄ SYNTHESIS AND APPLICATION IN BLUE METHYLENE PHOTODEGRADATION UNDER VISIBLE LIGHT

Abstract

This work describes the study of different parameters of the BiVO₄ hydrothermal synthesis and evaluation of their photocatalytic efficiency in the photodegradation of methylene blue (MB) dye. The syntheses performed with the precursor NH₄VO₃ always led the formation of BiVO₄ in monoclinic phase with similar photocatalytic properties independent of the synthesis conditions. The synthesis using the V₂O₅ with 5:1 H₂O₂:M formed a heterostructure type II between the tetragonal and monoclinic crystalline phases of BiVO₄, this sample showed a higher MB photodegradation, evidencing the increased lifetime of the charge carriers. Thus, the synthesis method is effective in the production of BiVO₄ for photocatalytic applications.

Keywords: Photocatalysis, Water treatment, Hydrothermal Method

1 INTRODUÇÃO

O TiO₂ e o ZnO devido as suas propriedades estruturais e eletrônicas são os principais semicondutores estudados para aplicações fotocatalíticas. No entanto devido aos seus altos valores de band gap (3,2 e 3,4 eV respectivamente) estes só podem ser ativados sob radiação ultravioleta, que representa menos de 5% da energia proveniente da luz solar que alcança a superfície da terra, o que inviabiliza a utilização destes sob radiação solar (Park, 2013). Neste sentido, materiais semicondutores que podem ser ativados sob radiação visível despertam grande interesse científico, como por exemplo o vanadato de bismuto (BiVO₄) que possui valor de band gap variando de 2,4 – 2,8 eV dependendo da fase cristalina. No entanto, o BiVO₄ apresenta baixa fotoatividade, principalmente devido a rápida recombinação do par elétron/buraco. Para contornar este problema algumas estratégias tem sido adotadas com o intuito de aumentar o tempo de vida dos portadores de carga, como a formação de heterojunções entre BiVO₄ e metais tais como: Ag, Au, e Pt, e também pela formação de heteroestruturas do tipo II entre BiVO₄ e outros semicondutores como o BiVO₄/WO₃ (Park, 2013).

A síntese de heteroestruturas usando BiVO₄ para aplicações em fotocatalise até o presente momento foi pouco estudado. Então, este trabalho tem como objetivo o estudo de dois dos principais desafios em fotocatalise heterogênea: ativação do semicondutor sob radiação visível e o estudo do aumento do tempo de vida dos portadores de carga pela formação de heteroestruturas do BiVO₄ em diferentes fases pelo método hidrotérmico.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de BiVO₄ foram sintetizadas pelo método de oxidação por peróxido com cristalização sob condições hidrotérmicas. A síntese consistiu na adição dos precursores Bi(NO₃)₃·5H₂O e NH₄VO₃ na proporção molar de Bi:V 1:1 a uma solução aquosa com peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na relação “mol de metal” (Bi+V) / H₂O₂ 1:10. No peroxo-complexo formado foi realizado tratamento hidrotérmico em diferentes temperaturas (80 a 160 °C) com tempo fixado em 12 h. É sabido que a natureza do precursor metálico pode interferir diretamente nas propriedades finais do material obtido, portanto foi estudado a síntese do BiVO₄ substituindo o NH₄VO₃ pelo V₂O₅, foi estudado diferentes proporções do H₂O₂ (1:5 e 1:10), com a temperatura e tempo de síntese hidrotérmica fixado em 120 °C e 12h, respectivamente. As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios-X para identificar as fases obtidas, espectroscopia Raman para estudar a estrutura a curto alcance e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) para verificar a morfologia, tamanho e distribuição de partícula dos materiais obtidos. A fotoatividade dos materiais foram testadas frente à degradação do corante AM, uma solução de 5 ou 10 mg/L de AM, foi transferida a um béquer contendo o material na concentração de 500 mg/L e colocado no fotoreator de bancada com lâmpada visível. A cinética de fotodegradação foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Estudo da influência do tempo na síntese do BiVO₄

O DRX das amostras obtidas em função da temperatura de síntese são apresentadas na Figura 1a. Como pode ser observado, todos os padrões de difração de raios-X foram indexados ao BiVO₄

na fase cristalina monoclinica (JCPDS nº 01-083-1699), isto indica que o aumento na temperatura de síntese não conduziu a uma mudança na fase cristalina das amostras. Na Figura 1b são apresentados os espectros Raman das amostras. Todas as amostras apresentaram um espectro com o mesmo perfil, com quatro principais deslocamentos Raman em, 120, 200, 330 e 826 cm^{-1} , os dois primeiros deslocamentos Raman podem ser relacionado ao modo externo do BiVO_4 , enquanto o terceiro pode ser relacionado ao modo vibracional de deformação assimétrica e o quarto ao modo vibracional de estiramento simétrico ambos da ligação V-O no tetraedro de VO_4^{3-} .

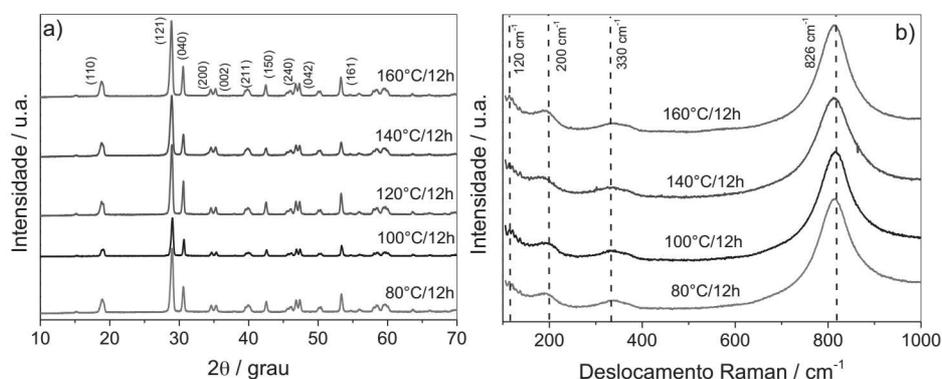


Figura 1. a) difratogramas de raios-X e b) espectro Raman das amostras de BiVO_4 sintetizadas em função da temperatura.

As imagens de MEV para as amostras sintetizadas em função da temperatura são apresentadas na Figura 2a. Pode ser observada uma mudança na morfologia das amostras com o aumento na temperatura de síntese, a amostra sintetizada a 80 °C apresentou partículas com diferentes tamanhos e formas em escala micrométrica. Na amostra sintetizada a 100 °C pode ser observado uma diminuição no tamanho de partícula e uma morfologia semelhante a “fish-bone”. As amostras sintetizadas a partir de 120 °C apresentaram um menor tamanho de partícula quando comparado às amostras sintetizadas em menores temperaturas.

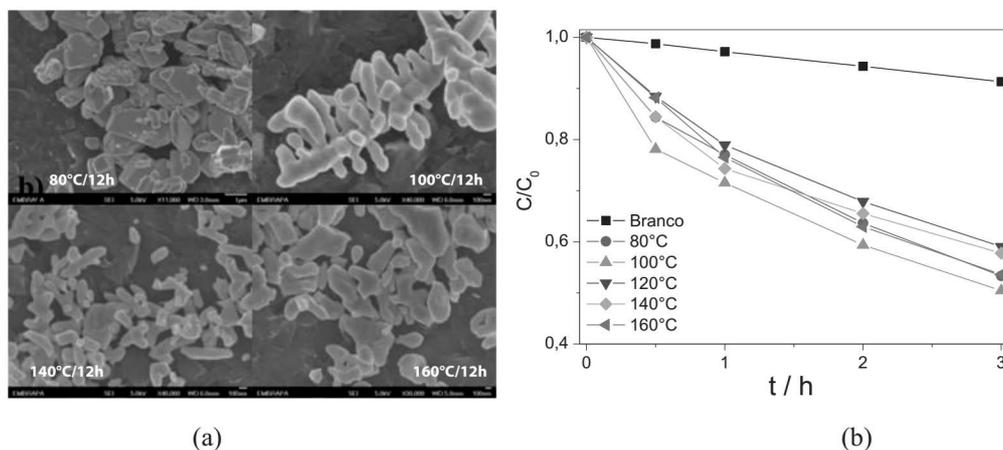


Figura 2. a) Imagens de MEV das amostras de BiVO_4 sintetizadas em função da temperatura de síntese. b) Cinética de fotodegradação do corante AM (5 mg/L) catalisado pelas amostras de BiVO_4 sintetizados em função da temperatura de síntese.

Na Figura 2b é apresentado a cinética de fotodegradação do corante AM catalisado pelas amostras de BiVO_4 sintetizadas em função da temperatura de síntese sob radiação visível. Foi avaliada a degradação do AM sem a presença de fotocatalisador algum, e verificado uma degradação de aproximadamente 8% do corante após 3h sob radiação visível. Todas as amostras de BiVO_4 apresentaram aproximadamente de 40 a 50% de degradação do corante AM após 3h sob radiação visível. A realização da triplicata deste experimento, demonstrou que não houve diferenças significativas na fotoatividade das amostras de BiVO_4 . Isto já era esperado, já que as mudanças na temperatura de síntese não conduziram a diferenças significativas nas propriedades das amostras, como observado por DRX, espectroscopia Raman e MEV.

3.2 Estudo da influência do precursor e concentração de H_2O_2 na síntese do $BiVO_4$

O DRX das amostras sintetizadas com diferentes precursores e concentração de H_2O_2 são apresentados na Figura 3a e b. Para as amostras obtidas com o precursor NH_4VO_3 foi formado o $BiVO_4$ na fase monoclinica, independente da concentração de H_2O_2 utilizada (Figura 3b). Para as amostras obtidas com o precursor V_2O_5 , com H_2O_2 na relação de 10:1 mols de metal, foi formado o $BiVO_4$ na fase monoclinica. No entanto, quando a concentração de H_2O_2 foi reduzida a metade ($H_2O_2:M - 5:1$) foi formado uma mistura das fases monoclinica e tetragonal, com maior quantidade da fase tetragonal. Os diferentes resultados nas fases cristalinas obtidas com os diferentes precursores na concentração de 5:1 de $H_2O_2:M$, pode está diretamente relacionado as diferentes solubilidades dos precursores em água, já que o NH_4VO_3 é solúvel em água e o V_2O_5 depende do H_2O_2 para ser solubilizado. Na Figura 4a e b é apresentado a cinética de fotodegradação do corante AM catalisado pelas amostras de $BiVO_4$ sob radiação visível. Para verificar efeitos de adsorção o AM foi colocado em contato com o fotocatalisador por 12h sem radiação, e pode ser observado que as amostras sintetizadas com o precursor V_2O_5 apresentaram alta adsorção do AM, já para as amostras sintetizadas com o precursor NH_4VO_3 a adsorção foi insignificante (Figura 4a). Na Figura 4b foi retirado o efeito de adsorção, de modo a avaliar somente a fotocatalise, e mais uma vez pode ser verificado a maior eficiência das amostras sintetizadas com o precursor V_2O_5 , especialmente a amostra que apresentou a mistura de fases monoclinica e tetragonal. Levando em conta a posição relativa das bandas de valência e condução e a energia de Fermi dessas fases do $BiVO_4$, pode se afirmar que a maior atividade dessa amostra está diretamente relacionada a formação de uma heteroestrutura do tipo II que conduziu a maior tempo de vida dos portadores de carga comparado as outras amostras.

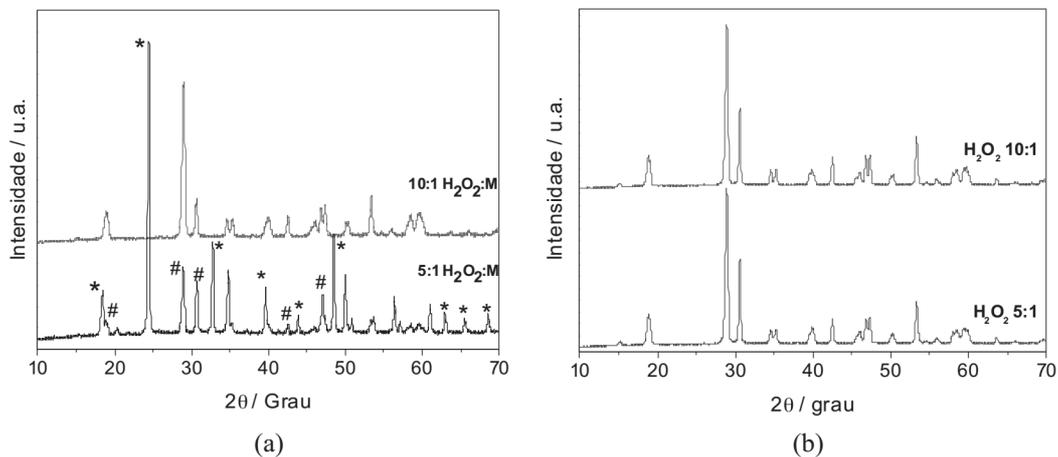


Figura 3. DRX das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de H_2O_2 e diferentes precursores de vanádio, a) V_2O_5 e b) NH_4VO_3 .

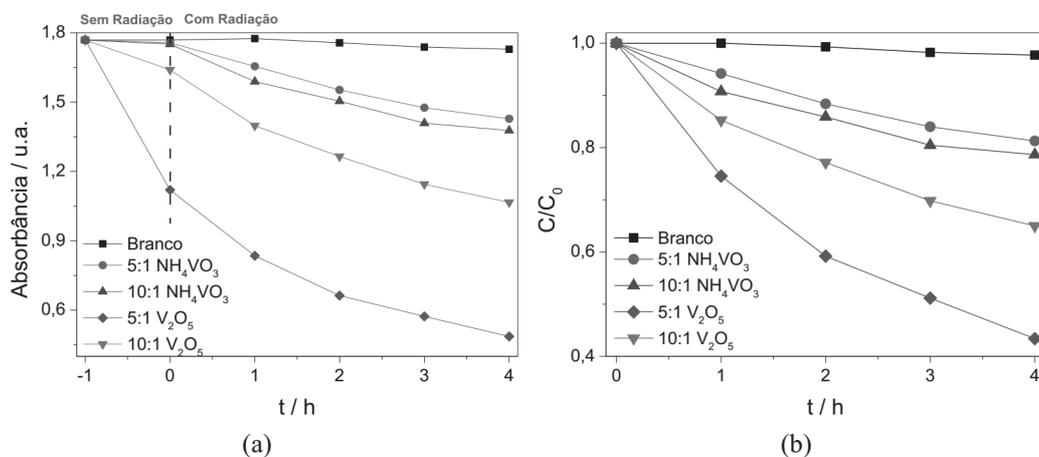


Figura 4. A) Eficiência de remoção do AM (10 mg/L) sem e com radiação b) Cinética de fotodegradação do corante AM catalisado pelas amostras sintetizadas com diferentes precursores, padronizado.

4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados e discutidos no presente trabalho indicam que o método de síntese aqui empregado foi eficiente na obtenção da fase monoclinica do BiVO_4 e de heteroestruturas entre as fases monoclinica e tetragonal do BiVO_4 . Os materiais obtidos apresentaram excelente desempenho fotocatalítico na degradação do azul de metileno sob radiação visível. Portanto, foi demonstrado o potencial de aplicação do BiVO_4 sob radiação solar.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao órgãos de fomento, Fapesp (nº de projeto 2013/13888-0), CNPq, CAPES e FINEP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K. S.; Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. *Chemical Society Reviews*, v. 42, p. 2321-2337, 2013.

DESENVOLVIMENTO DE MATRIZ BIODEGRADÁVEL PARA O ENCAPSULAMENTO DE HERBICIDA.

*Adriana de Campos¹, Camila M. Zequine², Amanda S. Giroto², Caue Ribeiro¹, José M. Marconcini¹

¹ Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. ² Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
*dridecampos@yahoo.com.br

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi descrever um método de preparação de um compósito baseado em amido e PVA com o agroquímico ametrina incorporado, para a liberação controlada deste herbicida. Filmes de amido, PVA e ametrina, obtidos por casting, foram caracterizados em relação à morfologia (MEV), propriedades térmicas (DSC) e de biodegradação. Os resultados mostraram que ametrina apresentou interação com PVA e com gel de amido. O compósito apresentou menor evolução de CO_2 que as demais amostras, porém não inibiu na evolução de CO_2 do solo, indicando que o agroquímico encapsulado não apresentou efeito de toxicidade no período avaliado.

Palavras-chave: Amido; Poli(álcool vinílico); Ametrina; Liberação controlada; Encapsulamento.

DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE MATRIX FOR THE HERBICIDE ENCAPSULATION.

Abstract

The aim of this study was to describe a method of preparing a composite based on starch and PVA and encapsulated ametryne for the release control of this herbicide. Films of starch and PVA and ametryne obtained by casting, were characterized by morphology (SEM), thermal properties (DSC) and biodegradation. The results showed that ametryne showed interaction with PVA and starch gel. The composite presented lower CO_2 evolution than the other samples, but did not inhibit the CO_2 evolution of the soil, indicating that the encapsulated agrochemical no presented toxicity effect during the time of the experiment.

Keywords: Starch; Poly(vinyl alcohol); Ametryne, Control release, encapsulated.

1 INTRODUÇÃO

A utilização de defensivos agrícolas é uma prática indispensável na proteção dos cultivos contra as pragas, doenças e plantas daninhas (Ghini et al., 1997). No entanto, frações são perdidas