

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



NOVO MÉTODO RÁPIDO E FÁCIL DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE N:TiO₂ PARA FOTOCATÁLISE.

(Gabriela Byzynski Soares¹, Cauê Ribeiro^{1,2})

(1- Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, 2 – Embrapa Instrumentação)
e-mail de contato: gabi.byzynski@gmail.com

Projeto Componente: 5

Plano de Ação: 3

Resumo

A atenção e grande esforço está sendo focada na síntese de fotocatalisadores eficientes sob irradiação visível atualmente como TiO₂ dopado com N para utilização em processos oxidativos avançados. Assim, esse trabalho tem como finalidade descrever um processo de síntese rápido e fácil de nanopartículas de TiO₂ dopado com N, assim como sua caracterização por diferentes técnicas analíticas. Nanopartículas de TiO₂ dopadas com N apresentam-se predominantemente na fase anatase, obtendo um aumento de área superficial com o aumento da porcentagem de N. A energia de band gap diminui com o aumento da porcentagem de N e a dopagem pode ser confirmada por espectroscopia Raman e fotoeletrônica de raio-X.

Palavras-chave: fotocatalise, TiO₂ dopado com N.

Publicações relacionadas

G.B. Soares, B. Bravin, C. Ribeiro. *Appl. Catal. B.*, 2011, 106, 287.

Introdução

A utilização de semicondutores para fotocatalise é de grande importância, pois estes por apresentarem geração e separação de cargas eficientes, induzidas por irradiação luminosa, promovem reações redox subsequentes com substratos (contaminantes). Um material utilizado e bem conhecido para esse fim é TiO₂ na forma anatase, devido as suas características de não toxicidade e notável absorção de luz UV [1]. Porém, TiO₂ na fase anatase apresenta atividade fotocatalítica apenas sob irradiação UV, devido a seu alto valor de *band gap* (3,2 eV) [2]. Assim, grande atenção é destinada para preparação e caracterização de TiO₂ dopados com impurezas como metais de transição [3] ou elementos como carbono [4], nitrogênio [5] e enxofre [6], com o objetivo de produzir um material fotocataliticamente ativo que possa operar sob irradiação visível e/ou luz solar. O sistema mais promissor para esse objetivo é TiO₂ anatase dopado com nitrogênio (N:TiO₂), o qual apresenta atividade

catalítica significativa em reações realizadas sob irradiação visível [4].

A dopagem do TiO₂ por nitrogênio geralmente é realizada com processos com controles de dopagens não efetivos, envolvendo diferentes etapas e podendo produzir algumas reações indesejáveis [7]. Assim esse trabalho apresenta a síntese de nanopartículas N:TiO₂ através de um processo simples e rápido baseado nos métodos de síntese de precursores poliméricos [8]. É de extrema importância a caracterização por diferentes técnicas analíticas do material produzido, já que o processo difere de diversos processos relatados na literatura.

Materiais e métodos

A resina de Ti⁴⁺ foi preparada através do método dos precursores poliméricos, o qual consiste na dissolução de tetraisopropóxido de titânio (Aldrich) em uma solução de ácido cítrico (Merck) a 75 °C e razão molar de 1:3. Após completa homogeneização, o citrato de titânio obtido foi polimerizado por etilenoglicol (Merck). Resinas

dopadas com N foram obtidas de forma semelhante, sendo adicionado quantidades diferentes de uréia (0,1 a 2,0 % de peso equivalente ao TiO_2) antes do tratamento térmico. As amostras foram nomeadas da seguinte maneira: 0,1% de N = SAM2; 0,5% = SAM3; 1,0% = SAM4; 1,5% = SAM5; 2,0% = SAM6. O tratamento térmico das resinas consistiu em duas etapas. Primeiramente, as resinas foram calcinadas por duas horas em forno elétrico convencional por 150 °C. Os pós amorfs resultantes foram posteriormente calcinados por duas horas a 450 °C para produzir nanopartículas cristalinas caracterizadas por Difração de Raio-X (Shimadzu XDR 6000). O espectro foi coletado por anodo de Cu ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 0,154 \text{ nm}$), de $2\theta = 10\text{-}80^\circ$ a 2° min^{-1} . O espectro Raman foi coletado (FT Raman Bruker RFS100/S) utilizando um laser de 1064 nm de 450 W YAG com 200 scans para cada medida. A área superficial das nanopartículas foi determinada por BET (ASAP 2000 analisador adsorptivo). Espectros de reflectância difusa UV-visível também foram obtidos (ultraviolet-visible-near infrared UV-vis NIR Cary 5g espectrofotômetro), além de espectros fotoeletrônicos de raio-X (UNI-SPECS UHV XPS system).

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os espectros de difração de raio-X para as amostras sintetizadas. Os espectros indicam que para todas as amostras dopadas, TiO_2 apresenta-se predominantemente na fase cristalina homogênea anatase. Nota-se que não há evidências de nitratos de titânio. A fase rutilo pode ser observada na amostrada não dopada de TiO_2 e em baixos teores de dopagem de N (SAM2). Com o aumento da porcentagem de nitrogênio, há a supressão da fase rutilo [9], indicando efeito de retenção de anatase com a dopagem.

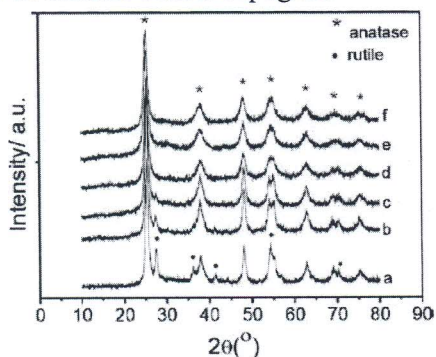


Fig. 1: Espectros de difração de raio-X das amostras a: TiO_2 , b: SAM2, c: SAM3, d: SAM4, e: SAM5, f: SAM6.

A Tabela 1 apresenta a área superficial das nanopartículas. É possível observar que com o aumento da porcentagem de nitrogênio, há um acréscimo na área superficial. Um aumento na porcentagem de N indica que o processo de dopagem não afeta somente a superfície das partículas, mas também o tamanho.

A Figura 2 apresenta os espectros Raman das amostras sintetizadas, apresentando uma semelhança com espectros reportados anteriormente para a fase anatase. A fase anatase apresenta bandas Raman de maior intensidade em 144, 399, 515 e 639 cm^{-1} . Com o aumento da porcentagem de N, as bandas da fase anatase diminuem. Embora a análise de DRX confirme a cristalinidade da amostra, esse fator pode ocorrer devido à coloração mais amarelada obtida quando as amostras são calcinadas com maiores porcentagens de N. Adicionalmente, a fase rutilo pode ser determinada também, pela banda de 447 cm^{-1} , a qual diminui com o aumento da porcentagem de N. Os espectros Raman das amostras dopadas apresentam uma banda adicional em 590 cm^{-1} a qual pode estar correlacionada com a estruturas $\text{TiO}_x\text{N}_{1-x}$, superposta com a banda em 639 cm^{-1} [10].

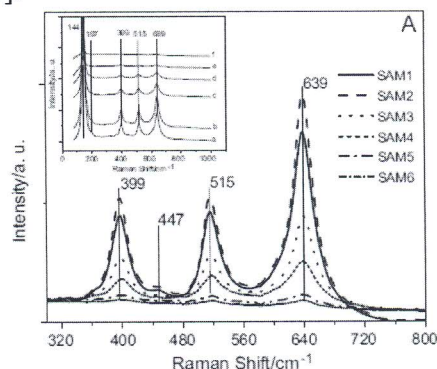


Fig. 2: Espectros Raman das amostras sintetizadas.

Espectros de Reflectância Difusa (não apresentados) revelam diferenças entre nanopartículas de TiO_2 e $\text{N}:\text{TiO}_2$, principalmente devido a sua mudança de coloração com a adição do N. Assumindo que o material é um semicondutor indireto, pode ser determinada a energia de *band gap* por função de Kubelka-Munk, apresentadas na Tabela 1. Os valores das energias de *band gap* apresentam uma diferença máxima de 0,12 eV entre as amostras, sendo pequenas diferenças já esperadas. Porém, absorbâncias em comprimentos de onda maiores para as amostras dopadas é uma ótima indicação da eficiência do processo de dopagem. O aumento da absorção de comprimentos de onda variáveis e a atividade fotocatalítica na região do visível para amostras de $\text{N}:\text{TiO}_2$ pode ser consequência de níveis de energias adicionais na

energia de *band gap* das nanopartículas. Provavelmente, estes níveis podem eficientemente facilitar a recombinação de cargas em energias maiores, além de induzir a fotogeração de cargas com irradiação sob luz visível.

Tabela 1: Área superficial (BET) e energia de *band gap* das amostras sintetizadas.

Amostras	Área Superficial (m ² g ⁻¹)	Band gap (eV)
TiO ₂ não dopado	50	2,99
SAM2	43	2,98
SAM3	39	2,94
SAM4	56	2,92
SAM5	60	2,92
SAM6	63	2,87

Para confirmar a presença de N nas amostras dopadas, foram realizadas espectroscopia fotoeletrônica de raio-X das amostras não dopada de TiO₂ e SAM6. O espectro de N 1s da amostras SAM6 apresenta um pico principal em 400 eV, atribuído a dopagem de N intersticial, o qual deve alterar a energia de band gap, criando níveis de energia adicionais entre a banda de valência e condução. Porém, esse pico principal pode ser deconvoluído em dois picos (400,5 e 398,3 eV), correlacionado a dopagem de N substitucional. Esse resultado mostra que a dopagem é parcialmente distribuída em substitucional e intersticial. Entretanto, N intersticial pode apresentar-se energeticamente, logo abaixo da banda de valência do TiO₂, tendo como função seqüestrador de buracos, o que pode reduzir a oxidação direta das partículas de TiO₂ dopados com N nos processos de fotocatalise diminuindo a geração de radicais OH[•] [11].

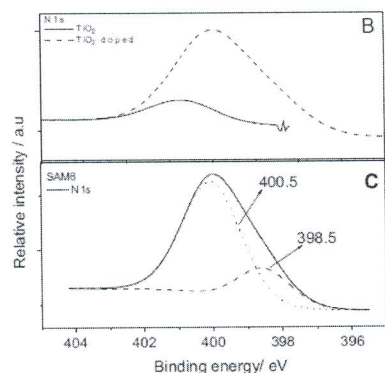


Fig. 3: Espectros fotoeletrônicos de raio-X de TiO₂ sem dopar e SAM6.

Conclusões

Este trabalho apresenta um método simples e rápido baseado no método dos precursores poliméricos para sintetizar nanopartículas de TiO₂ dopados com N utilizando uréia como fonte de N. Os resultados apresentam que o processo é eficaz e a dopagem foi confirmada por espectroscopia Raman, UV-vis e fotoeletrônica de raio-X, sendo que a localização do N na dopagem não é conclusiva. Estudos fotocatalíticos realizados podem apresentar uma eficiência maior de TiO₂ dopado com N sob irradiação visível e/ou luz solar do que somente TiO₂.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP, EMBRAPA, CAPES, FAPESP (2009/10998-3).

Referências

1. R. Beranek, H. Kisch. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2008, 7, 40.
2. J. Zhang, Y. Wang, Z. Jin, Z. Wu, Z. Zhang. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254, 4462.
3. M. Anpo. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72, 1787.
4. C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W.F. Maier. *Catal. Appl. B.*, 2001, 32, 215.
5. T. Hirai, I. Tari, J. Yamaura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, 51, 3057.
6. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Assai. *Appl. Phys. Letter*, 2002, 81, 454.
7. S. Sakthivel, H. Kisch. *ChemPhysChem*, 2003, 4, 487.
8. H.A.J.L. Mourão, V.R. Mendonça, A.R. Malagutti, C. Ribeiro. *Quim Nova*, 2009, 32, 2181.
9. S.C. Pillai, P. Peryat, R. George, D.E. McCormack, M.K. Seery, H. Hayden, J. Colreavy, D. Corr, S.J. Hinder. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 1605.
10. J.L. Gole, J.D. Stout, C. Burda, Y. Lou, X. Chen. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 1230.
11. S. Lee, I.S. Cho, D.K. Lee, D.W. Kim, T.H. Noh, C.H. Kwak, S. Park, K.S. Hong, J.K. Lee, H.S. Jung. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2010, 213, 129.