

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 – 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



---

# EFICIÊNCIA FOTOCATALÍTICA DE NANOPARTÍCULAS N:TiO<sub>2</sub> SOB IRRADIAÇÃO UVC E VISÍVEL

---

(Gabriela Byzynski Soares<sup>1</sup>, Cauê Ribeiro<sup>1,2</sup>)

(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 utilização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas com N (N:TiO<sub>2</sub>) é de grande importância atualmente, devido a eficiência fotocatalítica sob irradiação de luz visível ou solar. Assim, nanopartículas previamente caracterizadas foram utilizadas para avaliar a eficiência fotocatalítica na degradação de rodamin B (corante) e ametrina (pesticida incolor). Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> não dopadas apresentam maior eficiência sob irradiação UVC, porém nanopartículas dopadas com N apresentam melhor eficiência sob irradiação visível, sugerindo um caminho útil para utilizar esses catalisadores sob irradiação solar.

Palavras-chave: fotocatalise, TiO<sub>2</sub> dopado com N, degradação de contaminantes.

### 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 TiO<sub>2</sub> na forma anatase, devido as suas características de não toxicidade e notável absorção de luz UV [1]. Porém, TiO<sub>2</sub> na fase anatase apresenta atividade fotocatalítica apenas sob irradiação UV, devido a seu alto valor de *band gap* (3,2 eV) [2]. A dopagem de TiO<sub>2</sub> com N vem apresentando resultados interessantes para utilização sob irradiação visível e/ou luz solar [3].

Assim este trabalho apresenta a avaliação fotocatalítica de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas

com N, sintetizadas e caracterizadas anteriormente, estimadas para a foto-oxidação da rodamin B e ametrina, sob irradiação luz UVC e visível e a possível causa da eficiência fotocatalítica de N:TiO<sub>2</sub> sob irradiação visível.

---

### Materiais e métodos

Foram utilizadas nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopados com N em diferentes porcentagens de massa [1]. As amostras foram nomeadas da seguinte maneira: 0,1% de N = SAM2; 0,5% = SAM3; 1,0% = SAM4; 1,5% = SAM5; 2,0% = SAM6. A atividade fotocatalítica para oxidação de solução de rodamin B (Rhod-B) foi testada sob irradiação UVC e visível. As nanopartículas foram adicionadas a 20 mL de solução de Rhod-B (2,5 mg L<sup>-1</sup>). Os bequers foram colocados em um fotoreator a 25 °C

sob iluminação de seis lâmpadas UVC (TUV Philips, 15 W, com máximo de intensidade de 254 nm). Em testes separados, o mesmo procedimento foi repetido com seis lâmpadas fluorescentes (Quality, 15W, com máximo de intensidade em 440 nm). A oxidação fotocatalítica da Rhod-B foi monitorada por espectroscopia UV-vis (Shimadzu-UV-1601 PC) em diferentes tempos de exposição. Foi testado também, com os mesmos procedimentos anteriores a degradação da ametrina ( $3,25 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ ).

## Resultados e discussão

A área superficial do  $\text{TiO}_2$  determinada por BET é de  $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . As amostras dopadas com N apresentam área superficial: SAM2 = 43, SAM3 = 39, SAM4 = 56, SAM5 = 60 e SAM6 =  $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

A Figura 1 apresenta a degradação da Rhod-B catalisada por nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e N: $\text{TiO}_2$  sob diferentes fontes de irradiação (A: UVC e B: visível). Dos gráficos de eficiência catalítica, é possível determinar que a ordem de reação de degradação da Rhod-B é de primeira ordem.

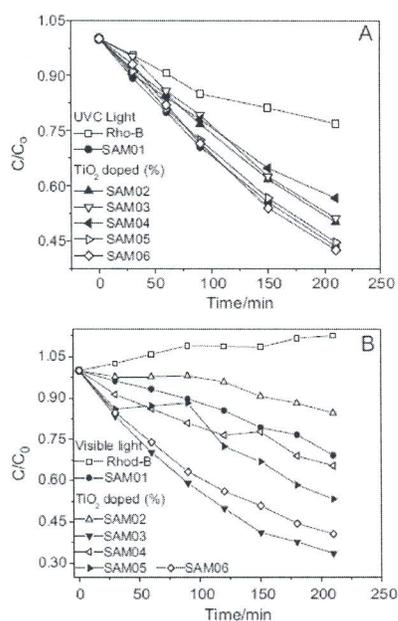


Figura 1: Fotodegradação da Rhod-B com nanopartículas de N:  $\text{TiO}_2$  sob irradiação UVC (A) e visível (B).

Para ter uma melhor compreensão do efeito fotocatalítico das nanopartículas sob irradiação visível, foi realizada a degradação de uma substância contaminante, porém sem cor (ametrina) (Figura 2).

As constantes de degradação para a Rhod-B (A) e para a ametrina (B) sob irradiação UVC e

visível são apresentadas na Figura 3. Nota-se que o valor de  $k$  para ametrina sob irradiação visível são menores do que para irradiação UVC da ordem de  $10^{-2}$  unidades. Para a degradação da Rhod-B, dois perfis similares são claramente identificados. Primeiro, sob irradiação UVC, a constante de degradação é menor para SAM2 do que para SAM3. A tendência não é alterada até SAM6, o que está de acordo com a área superficial das nanopartículas [4]. Porém, somente esse aspecto não justifica tal variação, podendo ser que quando utilizadas pequenas quantidade de N, este permaneça na forma de dopagem intersticial e, conforme aumente o valor da dopagem, pode favorecer a permanência do N na forma substitucional, diminuindo a eficiência do processo catalítico.

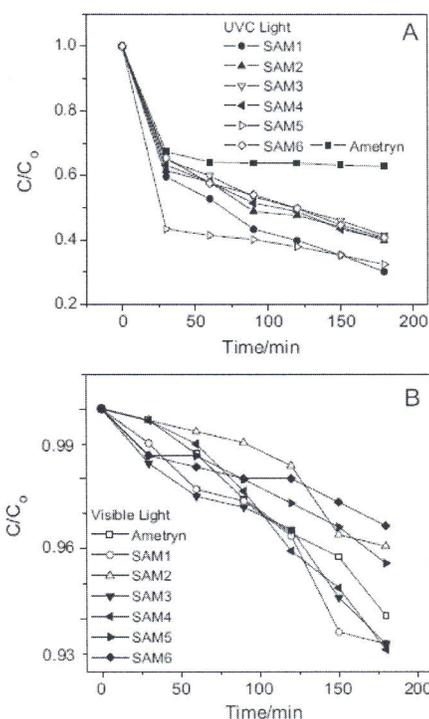


Figura 2: Fotodegradação da Ametrina com nanopartículas de N:  $\text{TiO}_2$  sob irradiação UVC (A) e visível (B).

Sob irradiação visível, o perfil da degradação da Rhod-B é similar a um componente sinusoidal, com maiores valores para SAM3 e SAM6. A amostra SAM3 também apresentou melhor eficiência sob irradiação UVC, sendo evidente uma dopagem ideal para a degradação da Rhod-B.

A ametrina apresentou fotólise direta sob irradiação UVC, sendo observado esse comportamento para outros pesticidas triazínicos. Em geral, todas as amostras apresentaram uma degradação rápida inicial ( $< 30 \text{ min}$ ), sendo

classificada como uma cinética de primeira ordem após esse período. Os valores da constante de degradação da ametrina apresentam o mesmo comportamento observado para a Rhod-B, com um aumento dos valores de  $k$  para irradiação visível para a amostra SAM4.

Em geral, pode ser observado que a variação dos valores de  $k$  indicam um valor ótimo de dopagem do  $\text{TiO}_2$  entre as amostras SAM3 e SAM4 para a Rhod-B e ametrina. Provavelmente a redução dos valores de  $k$  para porcentagens maiores de N pode ocorrer espalhamento de luz devido à mudança de coloração observada [4].

Entretanto, a influência da dopagem de N na degradação da ametrina é claramente menos importante quando comparada a degradação da Rhod-B. Esses resultados confirmam que o mecanismo de sensitização do corante (dye-sensitizing mechanism) acontece na fotodegradação da Rhod-B, porém não ocorre na degradação da ametrina (sem cor). O efeito esperado com a dopagem de N no  $\text{TiO}_2$  é a criação de novos níveis de energias na energia de *band gap* do  $\text{TiO}_2$ , gerando mais níveis doadores ou aceptores. Qualquer nível criado pode indicar uma redução na energia de transferência eletrônica no mecanismo de sensitização de corantes. Porém, um substrato que não interage com a luz incidente não será afetado tão fortemente quanto um corante já que o mecanismo de degradação será menos afetado. Este resultado é muito importante, pois apresenta que a natureza do substrato também é um fator crucial na eficiência das nanopartículas N: $\text{TiO}_2$ .

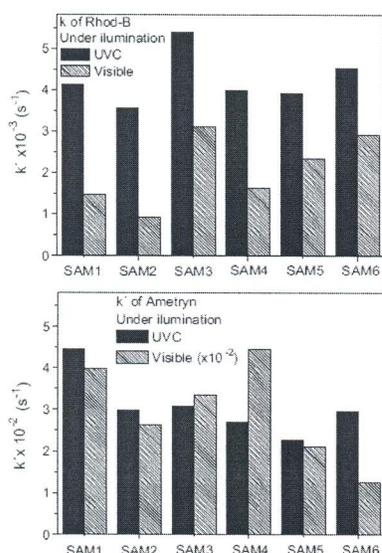


Figura 3: Gráficos de coluna de valores de  $k$  sob irradiação UVC e visível para degradação da Rhod-B (A) e para a ametrina (B).

## Conclusões

A degradação da Rhod-B e da ametrina mostram que o processo de dopagem interfere na eficiência fotocatalítica, especialmente sob luz visível, promovendo melhor eficiência em dopagens menores de N, sendo muito útil para aplicações como degradações de contaminantes, corantes e pesticidas, sob irradiação de luz solar.

## 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. T. Hirai, I. Tari, J. Yamaura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1978, 51, 3057.
4. G.B. Soares, B. Bravin, C. Ribeiro. *Appl. Catal. B.*, 2011, 106, 287.