

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.



---

## DEGRADAÇÃO DE AMETRINA UTILIZANDO CATALISADORES DE TiO<sub>2</sub> DEPOSITADOS SOBRE SÍLICA

---

Margaret Dawson<sup>1</sup>, Gabriela Byzinski Soares<sup>1</sup>, Caue Ribeiro de Oliveira<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, [missmargaretdawson@gmail.com](mailto:missmargaretdawson@gmail.com);

<sup>2</sup> Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP.

Projeto Componente: PC# 5

Plano de Ação: 3-05

---

### Resumo

O fotocatalisador TiO<sub>2</sub> na fase anatase é promissor na área de catalisadores. Para melhorar a área superficial e eficiência catalítica foi utilizado, neste trabalho, nanopartículas de TiO<sub>2</sub> imobilizado sobre um substrato de sílica mesoporosa obtendo espessuras (0,5 nm; 1,0 nm; 2,0 nm; 3,5 nm ; 5,0 nm). A cinética de degradação com Ametrina apresenta melhores resultados para catalisadores de 3,5 nm e 5,0 nm . Os resultados mostram que a diferença na área superficial do catalisador pode influenciar a eficiência fotocatalítica.

Palavras-chave: Imobilização , TiO<sub>2</sub> , fotocatalise, área superficial.

---

### Introdução

Atualmente, a contaminação de água e ar por compostos orgânicos de origem industrial constitui, ainda, um grande problema de poluição. Entre vários métodos para descontaminação de água, a fotocatalise de TiO<sub>2</sub> tem sido mais estudado em vários lugares devido ao forte potencial de tratamento de água [1]. O semicondutor TiO<sub>2</sub> apresenta bom desempenho para esta aplicação e quando iluminado com luz de comprimento de onda igual ou menor de 387 nm, muitos poluentes orgânicos (álcoois, fenóis, aromáticos, surfactantes, corantes e pesticidas) podem ser completamente decompostos em dióxido de carbono e água em temperatura ambiente [2]. TiO<sub>2</sub> pode ser utilizado na forma imobilizada em sílica porosa, alumina, carvão ativado, argilas e zeólitas apresentando alta atividade catalítica associada ao aumento de área superficial [3]. A efetividade do processo fotocatalítico dependerá da morfologia, distribuição de poros, quantidade e dispersão do TiO<sub>2</sub> entre outros fatores.

---

### Materiais e métodos

Para a síntese do óxido de titânio via método dos precursores poliméricos, Isopropóxido de titânio IV

(Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>)97% PA (Aldrich), ácido cítrico monohidratado (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O) 99,5% PA (Nuclear) e etilenoglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)99,5% PA (Vetec) foram utilizados. O material mesoporoso utilizado como substrato foi sílica Tixosil (Rhodia) e herbicida Ametrina (Sigma-Aldrich Riedel de Häen). Tratou-se a sílica a 800°C por 2 horas para retirar todos os íons indesejáveis. A imobilização de TiO<sub>2</sub> sobre o suporte foi feito com pH 1,5 determinado pelas medidas de potencial zeta. A solução aquosa de sílica (Tixosil) foi misturada com a resina de Ti em volume proporcional para obter o filme de TiO<sub>2</sub> com largura (0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0 nm) sobre a sílica. Calcinou-se essa suspensão a 450 °C por 2 horas. As amostras foram identificadas como AMS (AMostra Sílica) seguido com a espessura de TiO<sub>2</sub>. Os pós resultantes foram caracterizados pelos seguintes métodos: Difração de Raio-X, Área Superficial BET (Brunauer-Emmett-Teller), Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva de Fluorescência de Raios-X (EDX) e Ensaio de Degradação com solução de Ametrina (2,4.10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>).

---

### Resultados e discussão

Figura 1A apresenta os valores de potencial zeta com o correspondente pH da resina e sílica.

Observa-se que a resina não tem um ponto isoelétrico e apresenta uma carga superficial negativa em toda faixa do pH devido ao uso de excesso de ácido cítrico no método de precursores poliméricos [4]. A sílica apresenta um ponto isoelétrico em pH 2,6 sendo assim, imobilização acima desse valor cria aglomeração e mal dispersão, resultado de interação eletrostática de repulsão entre a sílica e resina de TiO<sub>2</sub>. A atração electrostática é obtida em pH 1,5.

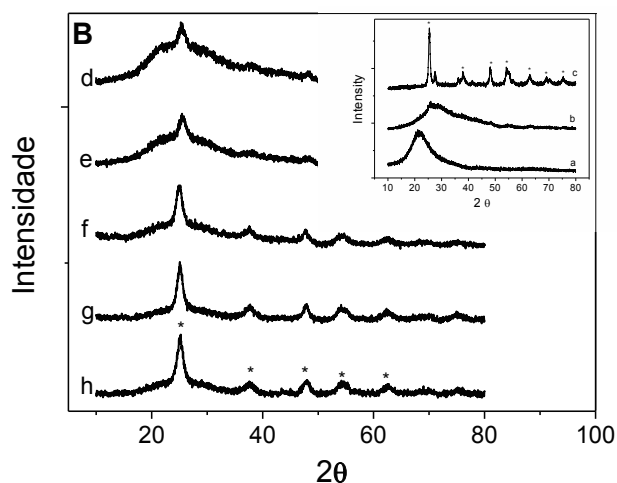
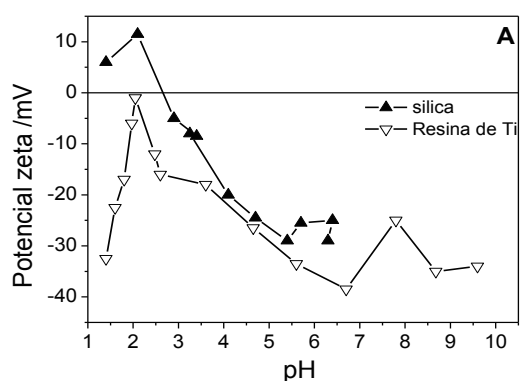


Fig. 1A) Medidas de potencial zeta da sílica e resina de Ti B) Difractogramas de a) sílica; b) sílica com TiO<sub>2</sub> imobilizado com pH 1,5; c) TiO<sub>2</sub>; d) AMS0,5; e) AMS1,0; f) AMS2,0 g) AMS3,5 ; h) ASM5,0 .

A figura 1B mostra os espectros de raio-X para todos os catalisadores imobilizados com TiO<sub>2</sub> a pH 1,5 (0,5 nm; 1,0 nm; 2,0 nm; 3,5 nm e 5,0 nm), sílica e TiO<sub>2</sub> puro. Os catalisadores imobilizados tem aspecto menos cristalino do que TiO<sub>2</sub> puro e isso demonstra o efeito da interação de sílica com a estrutura cristalina de TiO<sub>2</sub>. O pico característico da anatase esta presente nas amostras (2θ = 25,3 graus). O aumento da camada de TiO<sub>2</sub> nas amostras acarreta em um aumento da cristalinidade da fase anatase e isto é observado através do estreitamento da base do pico (101) dos espectros. Os picos de

difração em 2θ = 38 ; 48 ; 55; 65 ° são acentuados com o aumento de TiO<sub>2</sub>, sendo possível serem observados a partir da difratograma da AMS2,0.

Tabela 1 Área superficial das amostras

Amostra	Área de superfície Específica (BET)/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
sílica	118,7900
0,5	100,461
1	141,8424
2	146,3572
3,5	146,2594
5	153,1148

Pela tabela 1 é fácil observar que ocorreu variações entre as áreas superficiais com o aumento da quantidade em massa de TiO<sub>2</sub>. A imobilização de TiO<sub>2</sub> sobre a superfície da sílica aumenta a rugosidade que é umas das razões para o aumento da área superficial. Para AMS0,5 não houve aumento da área superficial específica pois a quantidade de TiO<sub>2</sub> da amostra foi somente suficiente para preencher os canais coloidais da sílica sem ocorrer a dispersão das partículas sobre sílica.

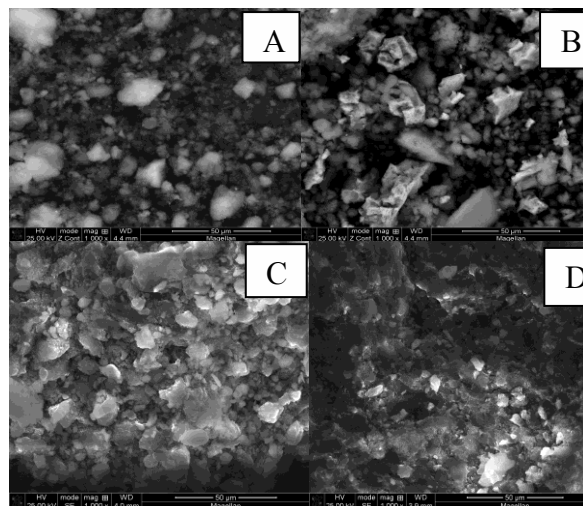


Fig. 2 Imagens da MEV A) sílica ; B) AMS0,5; C) AMS1,0; D) AMS2,0;

Figura 2 mostra as imagens do MEV dos três catalisadores selecionados e da sílica. As imagens mostram que a imobilização não teve muita influencia nas propriedades das nanopartículas, por exemplo, a forma, o tamanho e a geometria. De uma camada para outra, as superfícies estão irregulares e cada partícula é associada a um aglomerado descartando segregação de fase .

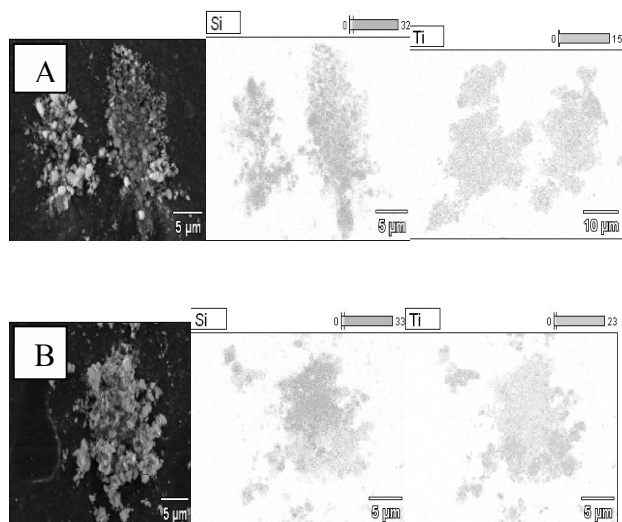


Fig. 3 Mapa de EDX para A) AMS1,0 e B) AMS3,5.

Figura 3 apresenta o mapa EDX de duas amostras representativas. É possível ver a presença de titânio e sílica como componentes principais dos catalisadores. Além disso, as imagens mostram Ti na mesma região que a Si, confirmando que o método e pH para imobilização foi eficiente.

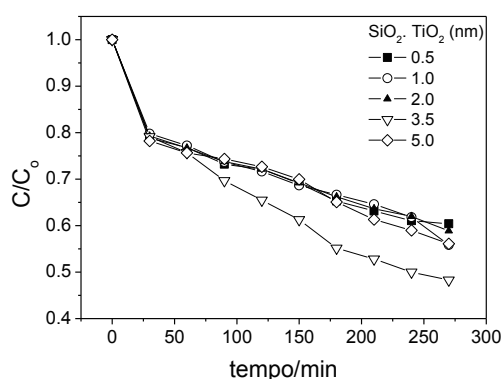


Fig. 4 Perfil de degradação para Ametrina utilizando os catalisadores.

A figura 4 apresenta a degradação de Ametrina para os 5 catalisadores. Todos os catalisadores foram eficientes para a degradação da Ametrina, a qual segue uma reação de primeira ordem. A queda acentuada observada nos primeiros 30 minutos está associada a adsorção inicial e fotólise direta [5]. A adsorção nesse período é alta devido à disponibilidade de maior quantidade de sítio ativos. A degradação de Ametrina ocorre pelos buracos gerados na banda de valência do  $\text{TiO}_2$  que são responsáveis pela oxidação das moléculas da Ametrina. Esses buracos superficiais podem oxidar diretamente as moléculas de Ametrina adsorvidas ou as espécies-OH adsorvidas na superfície do

fotocatalisador e produz radicais  $\cdot\text{OH}$  que pode atacar as moléculas de Ametrina em solução.

Desta forma, a degradação da Ametrina é controlada pela formação de radicais  $\cdot\text{OH}$  produzidos na superfície do  $\text{TiO}_2$  que depende da quantidade de  $\text{TiO}_2$ . Por isso, quanto maior a quantidade de  $\text{TiO}_2$ , melhor é a eficiência de degradação da Ametrina. Assim, a AMS3.5 apresentou melhor desempenho para esse fim. O maior grau de cristalinidade dela pode estar influenciando nesse processo também.

## Conclusões

Conforme os resultados apresentados e da finalidade do projeto, tem-se como conclusão que:

- O recobrimento da sílica pelo  $\text{TiO}_2$  em pH 1,5 apresentou boa dispersão do  $\text{TiO}_2$  concluindo-se que o pH é um fator importante para imobilização.
- A imobilização resultou em aumento na área superficial específica para todos os catalisadores exceto AMS0,5.
- A espessura do  $\text{TiO}_2$  tem uma influência na atividade fotocatalítica dos catalisadores sendo 3,5nm a espessura ideal para obter uma boa atividade catalítica para degradação da Ametrina.
- O desempenho de catalisadores imobilizados depende da molécula e do mecanismo de degradação, área superficial e a qualidade de dispersão de  $\text{TiO}_2$ . Portanto, tais fatores devem ser considerados para a engenharia dos catalisadores imobilizados.

## Agradecimentos

CNPQ, FINEP, EMBRAPA.

## Referências

1. A. Fujishima; K. Hashimoto; T. Watanabe. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, BKC Inc., Tokyo, 1999.
2. Y. Xu; C.H. Langford *J. Phy. Chem.* 1995, 99, 11501.
3. E. Obuchi; T. Sakamoto; K. Nakano; F. Shiraishi *Chem. Eng. Sci.* 1999, 54, 1525.
4. J. C. Dalmashi, MSc. Dissertação, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
5. G.B. Soares; B. Bravin; M.P.C. Vaz; C. Ribeiro *App. Cat.* 2011, 106, 287.