

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

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



Influência de parâmetros morfológicos e estruturais na fotoatividade de TiO₂ - anatase

Vagner Romito de Mendonça, Caue Ribeiro de Oliveira

Embrapa Instrumentação – CNPDIA/LNNA, São Carlos – SP
vagneromito@yahoo.com.br

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: PA3

Resumo

Foi desenvolvido um sistema modelo para determinação dos fatores que influenciam a atividade fotocatalítica do TiO₂ – anatase. Método de síntese sem a presença de contaminantes orgânicos ou haletos possibilitou a obtenção de materiais morfológicamente diferentes apenas variando-se o pH. Foram identificados dois principais efeitos: hidroxilação de superfície, benéfico em fotocatalise, e a presença de defeitos cristalinos, que possui efeito deletério, ambos dependentes do ambiente de síntese. Um valor ótimo de pH de síntese foi determinado. Mecanismo de degradação por radicais hidroxila foi utilizado para explicar as diferentes fotoatividades e o valor ótimo de pH de síntese.

Palavras-chave: dióxido de titânio, fotocatalise, morfologia, potencial zeta, fotoluminescência.

Publicações relacionadas

- V. R. de Mendonça, C. Ribeiro “*Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: a comparative study in peroxo-based synthesis*” Applied Catalysis B: Environmental 105 (2011) 298.
 - V. R. de Mendonça, C. Ribeiro “*Synthesis of morphologically different TiO₂-anatase and the study of its photocatalytic properties*” Apresentação oral em: EuroMat 2011, Montpellier-France
-

Introdução

Nanocristais de óxidos metálicos tem sido foco de pesquisa há anos por conta de sua capacidade de converter energia luminosa em energia química[1,2,3]. TiO₂ – anatase é um dos mais estudados por conta de suas adequadas características químicas e físicas[1,2]. Apesar de vários estudos lidarem com materiais de diferentes formas, tamanhos e superfície, é fato que a morfologia e estrutura do material não tem ainda um papel completamente entendido em processos fotocatalíticos[2]. Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de uma metodologia de síntese limpa que possibilite avaliar a complexa relação entre área superficial específica, adsorção de substrato, geração de radicais hidroxilas, eficiência

de transferência de carga e atividade fotocatalítica de diferentes TiO₂ – anatase.

Este trabalho propõe a aplicação de um método de síntese de TiO₂ limpo, i.e., sem a presença de compostos orgânicos e haletos, para o estudo da influência de parâmetros morfológicos e estruturais na atividade fotocatalítica de tais óxidos.

Materiais e métodos

O processo de síntese se deu via degradação do complexo peroxotitânico {[Ti(OH)₃O₂]}, preparado pela dissolução de Ti metálico em solução amoniacal de H₂O₂[4]. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raio-X e análise de área superficial específica por adsorção de N₂. Os testes fotocatalíticos foram efetuados com a adição

do material em solução de Rodamina B, sob efeito de radiação UV. Análises de potencial zeta e espectroscopia de fotoluminescência foram efetuadas para explicar as diferentes atividades fotocatalíticas dos materiais.

Resultados e discussão

Fig. 1 mostra o padrão de difração de raio-X para as amostras sintetizadas. Os valores de área superficial obtido utilizando-se a isoterma BET são também mostrados na figura. Apenas a fase anatase foi obtida em pH de síntese entre 6 e 12.

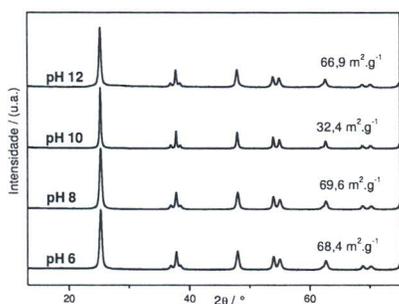


Fig. 1: DRX das amostras sintetizadas. Os picos corresponde ao TiO_2 - anatase.

Fig. 2 mostra os testes fotocatalíticos com a mesma massa de material (Fig. 2A) e com a mesma área superficial (Fig. 2B).

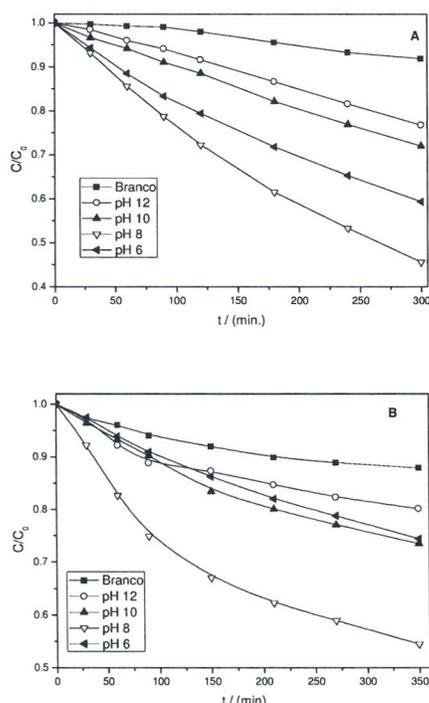


Fig. 3: Testes fotocatalíticos - A) normalizado por massa; B) normalizado por área superficial

A amostra obtida em pH 8 apresenta maior atividade fotocatalítica, seguido pelas amostras obtida em pH 6, 10 e 12. Nos testes efetuados com a mesma área superficial novamente a amostra obtida em pH 8 foi a mais efetiva. Interessantemente as amostras obtidas em pH 6 e 10 apresentaram a mesma fotoatividade. Deste fato se conclui que a diferença no experimento com mesma massa se deve unicamente a um efeito de área superficial, consequência direta da forma e do tamanho do material.

De modo a explicar as diferentes fotoatividades e o valor ótimo de pH de síntese ($\text{pH} = 8$) foram efetuadas medidas de potencial zeta com o intuito de estudar a superfície do material, e medidas de espectroscopia de fotoluminescência, para estudo da estrutura eletrônica dos óxidos sintetizados. O deslocamento do ponto isoelétrico (IEP) no gráfico de potencial zeta (Fig. 3A) para valores mais baixos de pH mostra que o aumento do pH de síntese gera materiais com maior hidroxilação de superfície. A diminuição da intensidade dos espectros de fotoluminescência (Fig. 3B - espectros normalizados) com o aumento do pH de síntese é consequência da formação de centros de recombinação do par elétron-buraco no interior das amostras por conta de defeitos gerados pelo crescimento das partículas [2,4,5].

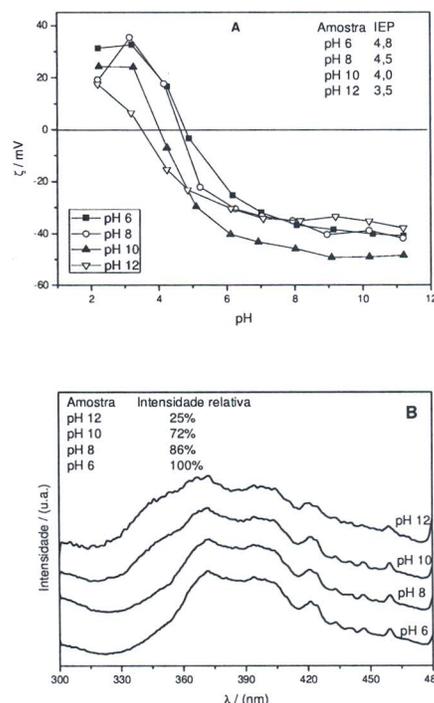


Fig. 3: A) Potencial zeta; B) Espectros de fotoluminescência e intensidade relativa

Um mecanismo de degradação adequado para explicar o processo fotocatalítico é mostrado na Fig. 4. Deste mecanismo fica clara a importância de dois pontos. O primeiro é que a eficiência fotocatalítica de um material deve ser diretamente proporcional à quantidade de grupamentos hidroxilas em sua superfície. Outro ponto é que para que se ocorra as reações redox necessárias, as cargas devem permanecer em estado excitado até que se atinja a superfície do material. Os fenômenos 2 e 4 indicados na figura são os passos influenciados pelas diferentes características dos materiais sintetizados.

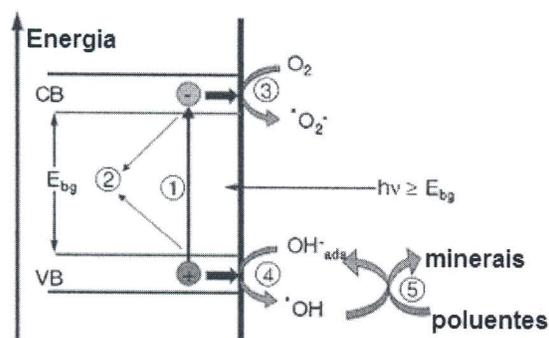


Fig 4: Mecanismo fotocatalítico para um semicondutor. 1) excitação; 2) recombinação; 3) redução; 4) oxidação; 5) degradação.

Analisando os dados de fotocatalise da Fig 2, vemos que os dois efeitos listados estão influenciando na fotoatividade dos materiais. O valor ótimo de pH de síntese é explicado pelo ponto onde há grupos hidroxila na superfície suficientes para promover a fotocatalise e ainda não há a atuação de efeitos de crescimento que geram centros de recombinação que diminuem o tempo de vida das cargas fotogeradas. Apesar do fato da amostra obtida em pH 12 apresentar alta hidroxilação de superfície, esta apresenta baixa fotoatividade por conta da sua alta taxa de recombinação, como indicado pelo espectro de fotoluminescência. O interessante entre as amostras obtidas em pH 6 e 10 é que o ganho de efetividade por aumento da hidroxilação de superfície na amostra de pH 10 foi suprimido por efeitos de crescimento que gerou centros de recombinação, fazendo com que ambas apresentassem a mesma fotoatividade por unidade de área.

Estas idéias estão resumidas na figura 5. O efeito positivo de hidroxilação de superfície é tanto maior quanto é o pH de síntese. O efeito do centro de recombinação, que por sua vez é negativo para fotocatalise, segue a mesma tendência. Estes fatos geram um valor ótimo de pH de síntese, que de acordo com nosso estudos, está em torno de 8.

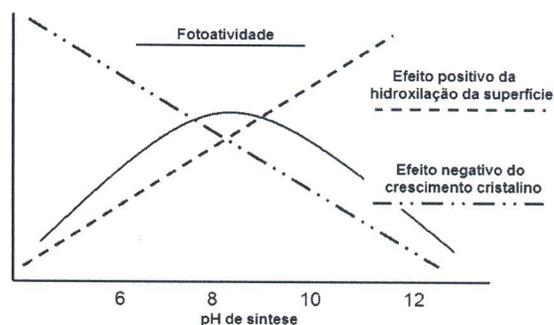


Fig 5: Figura esquemática mostrando a relação entre os efeitos identificados e a fotoatividade das espécies.

Conclusões

Neste trabalho, estudamos a influência da morfologia, superfície e estrutura eletrônica de TiO_2 – anatase em suas propriedades fotocatalíticas. O método de síntese desenvolvido foi adequado como sistema modelo para estudar tais características, uma vez que foi possível obter materiais em uma mesma fase cristalina com diferentes morfologias e sem a presença de contaminantes orgânicos e haletos. A influência do ambiente de síntese foi vista em todas as características mencionadas. Área superficial específica, hidroxilação de superfície e centros de recombinação dependem do pH de síntese. Por conta disso, há um valor ótimo de pH onde os efeitos de hidroxilação de superfície e crescimento de cristal não se anulam, resultando em cristais com maior fotoatividade.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP, EMBRAPA, CAPES, FAPESP, UFSCar, LNNano e CETENE

Referências

1. H.A.J.L. Mourão; V.R. de Mendonça; A.R. Malagutti; C. Ribeiro *Quím. Nova* 2009, 32, 2181.
2. V.R. de Mendonça; C. Ribeiro *Appl. Catal. B* 2011, 105, 298.
3. T.M. Milão; V.R. de Mendonça; V.D. Araújo; W. Avansi; C. Ribeiro; E. Longo; M.I. Bernardi *Sci. Adv. Mater.* 2012, 4, 1.
4. C. Ribeiro; C.M. Barrado; E.R. Camargo; E. Longo; E.R. Leite *Chem.- A Eur. J.* 2009, 15, 2217.
5. V.R. de Mendonça, MSc. Theses, Universidade Federal de São Carlos, 2010.