

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.



SÍNTESE PELO MÉTODO OPM DE NANOPARTÍCULAS DE NIÓBIA (Nb_2O_5) E ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.

Osmando Ferreira Lopes (PG), Elaine Cristina Paris (PQ), Caue Ribeiro (PQ)

Embrapa Instrumentação – CNPDIA – osmando_iq@hotmail.com

Projeto Componente: 5

Plano de Ação: 3

Resumo

Este trabalho propõe um método de tratamento de efluentes têxteis, utilizando o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) como fotocatalisador na degradação do corante Rodamina B. Para isso foi utilizado o método do peróxido oxidante via rota hidrotermal na síntese do material de interesse. O material apresentou uma mistura de fases ortorrômbica e monoclinica, morfologia variável, com grupos hidroxilas em sua superfície, alta área superficial (146,3 a 183,3 m^2/g), e uma fotoatividade comparável ao TiO_2 comercial (aldrich nanopowder, 99,7%, anatase).

Palavras-chave: Fotocatálise, Pentóxido de nióbio, efluente têxtil, peróxido oxidante, hidrotermal

Introdução

O aumento da atividade industrial tem gerado grandes quantidades de efluentes dos mais diversos tipos. O setor têxtil merece uma atenção especial, pois este setor gera grandes quantidades de efluentes, e em ambientes aquáticos podem causar interferência nos processos de fotossíntese, além de alguns dos corantes e seus subprodutos serem carcinogênicos e mutagênicos [1,2].

Dentre as alternativas para tratamentos de efluentes têxteis, os processos oxidativos avançados (POA's) têm sido amplamente estudados. Os POA's são baseados na geração do radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), espécie altamente reativa e com alto poder oxidante, com potencial de redução padrão de $E_0=2,80\text{V}$, capaz de promover a degradação de uma grande variedade de poluentes [3-5].

No processo de fotocatalise heterogênea é irradiado luz em um efluente orgânico com um semicondutor em suspensão, e se a luz irradiada for de maior energia que o band gap do semicondutor, ele age como um catalisador gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e outras espécies oxidantes, que são altamente reativas na oxidação de substâncias orgânicas [1,3,6]. A eficiência deste processo está associada às propriedades do semicondutor, à capacidade de absorção do espectro luminoso, à sua área superficial, à interação com os substratos a serem degradados e à efetiva separação de cargas (par elétron-buraco) [3,4].

O nióbio tem sido muito aplicado em catálise como dopante, ou como suporte, no entanto, o banco de dados Web of Science relata poucos trabalhos onde o Nb_2O_5 (nanoparticulado) foi utilizado como catalisador puro. O óxido de nióbio possui alta área superficial, elevada acidez, e band gap próximo ao do TiO_2 , informação que dá respaldo a idéia

proposta no presente trabalho. Além disso o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio.

Assim, este trabalho estudou uma rota de síntese para nanopartículas de Nb_2O_5 , pelo método do peróxido oxidante (OPM) via rota hidrotermal, e caracterizou e estudou este como fotocatalisador na degradação do corante Rodamina B.

Materiais e métodos

As nanopartículas de Nb_2O_5 foram sintetizadas por OPM, via rota hidrotermal. A síntese foi uma adequação do trabalho de Leite e colaboradores (2006) [7].

Foi dissolvido 2g do precursor oxalato de amônio niobato $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM Brasil) em 100 mL de água mili-q. Após a dissolução do precursor em água, foi adicionado 4,5 mL de peróxido de hidrogênio (30%) (Synth, Brasil), 10 mol de H_2O_2 /mol de Nb, foi formado uma solução amarela.

Esta solução foi levada ao sistema hidrotermal, para que houvesse a cristalização do material. Diferentes condições de tempo (2-36h) e temperatura (100-175°C) foram estudadas na síntese do material.

O semiconductor foi caracterizado utilizando as técnicas de, microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (SEM-FEG JEOL JSM 6701F) e microscopia eletrônica de transmissão (MET - Tecnai F50) para verificar a morfologia das amostras. Foi utilizado difração de raios-x (DRX - Shimadzu XRD 6000, radiação Cu $K\alpha$) para verificar a estrutura cristalina do material.

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET (Micromeritics, modelo ASAP 2000) para medir a área de superfície específica.

A espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para confirmar a presença de espécies na superfície da fase de interesse

Para a avaliação da efetividade dos materiais sintetizados como fotocatalisadores, foram testados a degradação do corante Rodamina B, uma solução de 5 mg/L foi transferida a um béquer e colocada no fotoreator de bancada com lâmpada UV. A eficiência de remoção foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis (espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC).

Resultados e discussão

As imagens de SEM-FEG (Figura 1) apresenta as amostras em diversas condições de síntese. As variações nas condições de síntese resultaram em morfologias diferentes. A amostra sintetizada a 100°C por 24h apresentou aglomerados formados por constituintes esféricos com diâmetros em torno de 30 nm. Já a amostra sintetizada a 125°C em tempo de 12h apresentou aglomerados formados por constituintes também esféricos (diâmetros de aproximadamente 30 nm), no entanto com superfície rugosa, de acordo com Leite e colaboradores [7]. A amostra obtida a 150°C por 24h teve resultados similares.

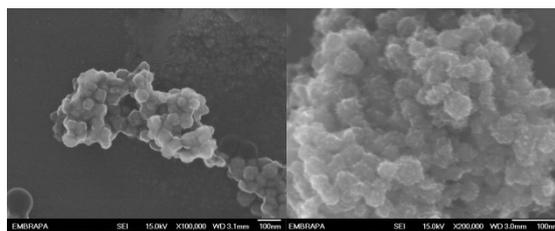


Figura 1 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura de amostras de Nb_2O_5 produzidas a 100°C/24 h (a esquerda) e 125°C/12h (a direita).

A figura 2 apresenta o difratograma de raios X para as amostras nas temperaturas estudadas, mostrando que em todas as temperaturas foram sintetizados materiais com o mesmo padrão de difração. Pode se observar que quanto maior a temperatura de síntese, maior foi a cristalinidade do material, que pode ser inferida pelo aumento da intensidade relativa do pico a 22°. Foi formado uma mistura de fases (ortorrômbica e monoclinica) com alguns picos deslocados de ambas, o que aparenta a fase TT descrita por Nascimento (2005) [8].

A análise de área de superfície específica pelo método BET apresentou áreas de superfície relativamente altas variando de 146,3 a 183,3 m^2/g sendo que em menores temperaturas obteve-se materiais com maior área superficial.

A análise de espectrofotometria no infravermelho do material (figura 3) apresentou uma banda larga e intensa na região entre 500-900 cm^{-1} referente a vibração da ligação Nb=O; a banda estreita na região de 1380 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação entre os grupos hidroxilas ligados ao óxido metálico hidratado, e o pico estreito na região de 1700 cm^{-1} é atribuída a presença de grupos carbonila, a banda larga na região de 3400 cm^{-1} é atribuída a presença de grupos hidroxila, o resultados estão de acordo com Rodrigues (2008) [9].

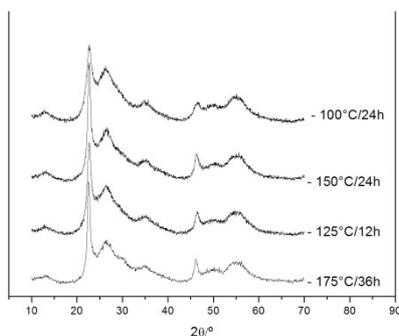


Figura 2 – difratograma de raios X das amostras sintetizadas nas diversas condições de tempo e temperatura.

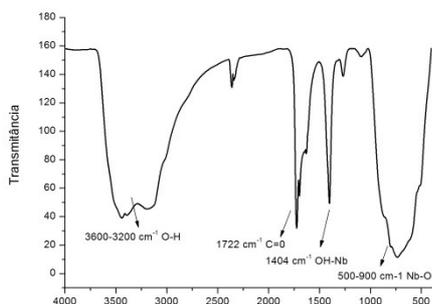


Figura 3 – Espectro de infravermelho da amostra sintetizada a 175°C por 24h.

Os estudos fotocatalíticos estão em andamento, porém estudos preliminares (figura 4) mostraram que os materiais mais cristalinos, ou seja, aqueles sintetizados em temperaturas mais elevadas, apresentaram maior fotoatividade. No geral os materiais tiveram uma fotoatividade relativamente alta já que foram comparados com o TiO₂ comercial (aldrich nanopowder, 99,7%, anatase) e chegaram em valores bem próximos de degradação.

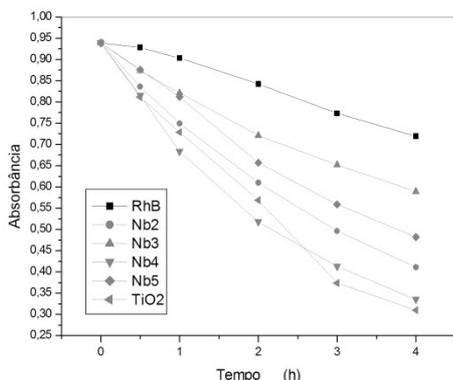


Figura 4 – Fotocatálise da degradação da Rodamina B utilizando os óxidos de nióbio sintetizados e o TiO₂ comercial (Aldrich) como referência.

Conclusões

Todas as amostras sintetizadas nas diferentes condições formaram a mesma mistura de fases cristalinas (TT), e apresentaram os mesmos grupos funcionais em suas superfícies. As amostras apresentaram diferentes morfologias dependendo das condições de síntese, sendo que a temperatura foi o fator mais determinante. A temperatura foi o fator determinante também na área específica superficial, no entanto o fator determinante na fotoatividade do material foi a cristalinidade, sendo que quanto mais cristalino o material, mais fotoativo o mesmo, dessa forma pode-se afirmar que o método utilizado resultam em uma fase ou mistura de fases que é fotoativa na degradação do corante Rodamina B.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FAPESP, FINEP, EMBRAPA.

Referências

1. A. Kunz; P. Peralta-Zamora; S.G. de Moraes; N. Durán. *Quim. Nova.* 2002, 25, 78-82.
2. S.T Fujiwara e Colaboradores. *Quim. Nova.* 2010, 33, 1640-1645.
3. H.A.J.L Mourão; V.R. Mendonça; A.R. Malaguti; C. Ribeiro. *Quim Nova.* 2009, 32, 2181-2190.
4. U.I Gaya; A.H. Abdullah. *J. Photochemistry and photobiology C.* 2008, 1-12.
5. H.A.J.L Mourão; A.R. Malaguti; C. Ribeiro. *Applied Catalysis A.* 2010, 382, 284-292.
6. S.A Pascoal; e Colaboradores. *Quim. Nova.* 2007, 30, 1082-1087.
7. E.R. Leite; C. Vila; J. Bettini; E. Longo. *J. Phys. Chem. B.* 2006, 110, 18088-18090.
8. S. F. do Nascimento, DSc. Thesis, Instituto Militar de Engenharia, 2005.
9. L. A. Rodrigues, DSc. Thesis, Universidade de São Paulo, 2008.