

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



ESTUDO DA SÍNTESE DE HETEROESTRUTURAS DE $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ E SUA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

W. Avansi.^{1,2*}, V.R. Mendonça¹, C. Ribeiro¹ and E. Longo²

¹ Laboratório Nacional de Nanotecnologia para Agricultura (LNNA), Embrapa, São Carlos, SP, Brasil.

² Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista (UNESP), LIEC, Araraquara, SP, Brasil

Projeto Componente: 5

Plano de Ação: 3

Resumo

Heteroestruturas de $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ foram obtidas através do tratamento hidrotermal de nanobastões de V_2O_5 na fase ortorrômbica e nanopartículas de TiO_2 na fase anatase. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). As heteroestruturas obtidas apresentaram alta atividade fotocatalítica, utilizando radiação visível, na degradação do corante Azul de Metileno (AM) quando comparadas as nanoestruturas em sua forma isolada.

Palavras-chave: heteroestruturas; tratamento hidrotermal; fotocatalise.

Publicações relacionadas

1 - W. Avansi, C. Ribeiro, E.R. Leite, V.R. Matelaro, J. Crys. Growth, 2010. 312, 3555.

2 - W. Avansi, L.J.Q.M., C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro. J. Nanoparticles Res., 2011, 13, 4937.

Introdução

Embora o TiO_2 seja um material muito estudado em aplicações fotocatalíticas, este possui um problema que não foi superado até hoje. Como seu “*band gap*” possui um valor em torno de 3,2 eV, este necessita ser ativado através de iluminação na região ultravioleta (UV), radiação que representa apenas 4% da energia da luz solar chegando à superfície da Terra [1]. Portanto, o desenvolvimento de fotocatalisadores de luz visível tornou-se um dos sistemas mais desafiadores nas últimas décadas [2]. Dentre esses materiais, nanoestruturas de V_2O_5 na fase ortorrômbica por possuir um “*band gap*” em torno de 2,4 eV, torna-se suscetível a uma fotoativação com comprimentos de onda superior a 443 nm [2-4], sendo muito estudado na utilização em tratamento fotocatalítico da degradação de poluentes da água [2, 3, 5-11].

Entretanto um dos desafios no uso de materiais semicondutores como fotocatalisadores

está também relacionado à rápida recombinação do par elétron-buraco fotogerado, onde uma das alternativas para vencer tais desafios está no uso das heteroestruturas [12, 13].

Diante disso, o principal objetivo desse trabalho é o de sintetizar e caracterizar quanto às propriedades fotocatalíticas heteroestruturas de $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ através do método hidrotermal comparando as nanoestruturas obtidas em sua forma isolada, ou seja, nanoestruturas de TiO_2 e V_2O_5 .

Materiais e métodos

Na síntese das nanoestruturas de V_2O_5 (denominada AM01) e TiO_2 será utilizada a rota de decomposição de peróxido seguindo procedimento recentemente publicada por nosso grupo de pesquisa [14, 15]. Heteroestruturas (denominada AM02) serão sintetizadas, primeiramente, através do tratamento hidrotermal simultâneo de diferentes estruturas cristalinas pré-formadas de TiO_2 (anatase) e V_2O_5 (ortorrômbica).

Com a finalidade de identificar a fase cristalina das amostras obtidas foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), utilizando o equipamento Shimadzu XRD 6000 com tubo de cobre, linha k_{α} ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Para a obtenção de imagens de microscopia eletrônica foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2010 URP, operando em 200kV. Análise química das amostras foram realizadas através espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) usando um EDS Thermo-Noran equipado com detector de silício (Si) acoplado ao JEOL JEM 2010.

Para os testes fotocatalíticos, suspensões coloidais contendo os catalisadores foram preparadas de forma a obter uma solução de 175 mg.L^{-1} em 20 mL de Azul de Metileno (denominada AM). Os ensaios de fotodegradação foram realizados utilizando-se um fotoreator termostaticado, com fonte de radiação visível. Em intervalos regulares, amostras foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível (equipamento Shimadzu UV-1601PC) monitorando a evolução temporal da degradação do corante.

Resultados e discussão

A Fig. 1 apresenta as medidas de DRX das amostras obtida em sua forma isolada, seguindo procedimento descrito anteriormente e para as amostras misturadas e submetidas a tratamento hidrotermal.

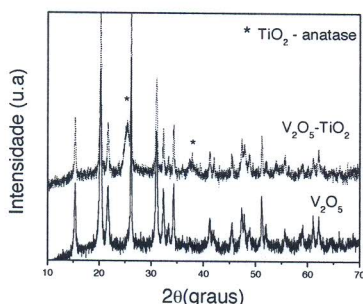


Fig. 1: DRX das amostras AM01 e AM02

Analisando a Fig. 1 é possível observar que a amostra AM01 possui a fase V_2O_5 ortorrômbica, como esperado. Para a AM02 é possível notar a presença de duas fase cristalinas, a fase V_2O_5 ortorrômbica e TiO_2 de fase anatase.

A Fig. 2a apresenta imagem de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da AM02. Nesta figura é possível observar a presença de nanobastões decorados com nanopartículas

menores, de aproximadamente 5nm. De acordo com trabalhos anteriores realizados por nosso grupo de pesquisa, o nanobastão observado trata-se do composto V_2O_5 [14]. Análise composicional da Fig. 2a, utilizando a técnica de EDS, foi realizada, Fig. 2b. O espectro de EDS, Fig. 2b, confirma a composição da nanoestrutura analisada com linhas localizadas em torno de 4,9 e 5,4keV referentes, respectivamente, as transições $K\alpha_2$ e $K\beta_1$ do elemento V, enquanto que a linha localizada próximo a 4,5 e 4,9KeV é referente a transição $K\alpha_2$ e $K\beta_1$, respectivamente, do elemento Ti. A linha localizada em torno de 0,5 keV também pode ser atribuída a transição do elemento O, enquanto que a linha localizada em torno de 0,25keV é atribuída a presença de carbono (C), possivelmente, proveniente do filme da grade utilizada para a deposição da amostra. Na Fig. 2b também é possível observar linhas referentes ao elemento Cobre (Cu), também relacionado ao uso da grade onde foi depositada a amostra, e a presença de cálcio (Ca) como impureza.

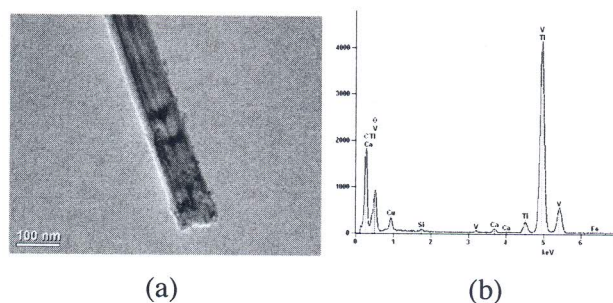


Fig. 2: (a) Imagens de MET e (b) espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da amostra AM02.

A Fig. 3 apresenta imagem de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) para a AM02. Analisando esta figura, é possível observar de forma clara a presença de distancias entre os planos, ao longo da largura dos nanobastões, referente ao plano cristalino (200) da V_2O_5 de fase ortorrômbica, como observado no DRX. Também é possível observar na Fig. 3 a presença de nanopartículas de TiO_2 de fase anatase, confirmado pelas distancias entre os planos referente ao plano cristalino (101) da TiO_2 , também observado no DRX.

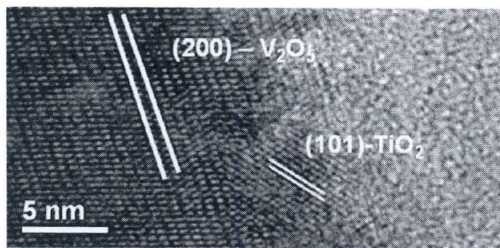


Fig. 3: Imagens HRTEM para a amostra AM02.

O processo de degradação fotocatalítica do AM foi monitorado através da intensidade do pico de absorção característico deste composto, ou seja, em 664nm. A Fig. 4 apresenta a variação da concentração do AM com o tempo na presença dos fotocatalisadores (AM01 e AM02) e da solução sem a presença de fotocatalisadores.

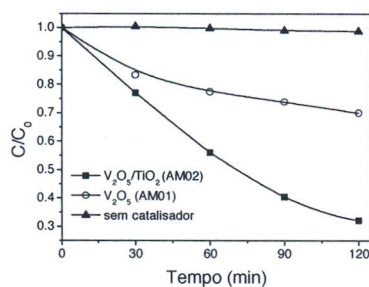


Fig. 3: Curva de fotodegradação do AM na presença das amostras AM01 e AM02.

Através da Fig. 4 é possível observar claramente que a amostra AM02 (V_2O_5/TiO_2) possui atividade fotocatalítica muito maior quando comparado a amostra AM01 (V_2O_5). Alguns artigos na literatura demonstram o aumento da atividade fotocatalítica de heteroestruturas quando comparadas as amostras em sua forma isolada [16, 17]. De acordo com esses artigos, este fato ocorre devido ao aumento da separação das cargas, levando a consideráveis aumentos das propriedades fotocatalíticas [16, 17].

Conclusões

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que é possível obter heteroestruturas de V_2O_5/TiO_2 através do método hidrotérmal. No que diz respeito a atividade fotocatalítica das amostras estudadas, foi possível observar que as heteroestruturas preparadas apresentaram maior atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno quando comparadas a sua forma isolada.

Agradecimentos

As agências de fomento: CAPES, CNPq, FINEP, EMBRAPA e FAPESP. Ao laboratório de microscopia eletrônica (LME) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela disponibilização do microscópio eletrônico.

Referências

- [1] M. Shang, W. Z. Wang, J. Ren, S. M. Sun, L. Zhang, *Crystengcomm* 2009, 12, 1754.
- [2] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, B. Probst, R. Kontic, G. R. Patzke, *Applied Catalysis a-General* 2010, 375, 140.
- [3] L. Zhou, W. Z. Wang, L. Zhang, H. L. Xu, W. Zhu, *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 13659.
- [4] B. Yan, L. Liao, Y. M. You, X. J. Xu, Z. Zheng, Z. X. Shen, J. Ma, L. M. Tong, T. Yu, *Advanced Materials* 2009, 21, 2436.
- [5] Y. Zhao, Y. Xie, X. Zhu, S. Yan, S. X. Wang, *Chemistry-a European Journal* 2008, 14, 1601.
- [6] X. Zhang, Z. H. Ai, F. L. Jia, L. Z. Zhang, X. X. Fan, Z. G. Zou, *Materials Chemistry and Physics* 2007, 103, 162.
- [7] Y. N. Guo, X. Yang, F. Y. Ma, K. X. Li, L. Xu, X. Yuan, Y. H. Guo, *Applied Surface Science* 2010, 256, 2215.
- [8] M. C. Long, W. M. Cai, H. Kisch, *Journal of Physical Chemistry C* 2008, 112, 548.
- [9] S. Kohtani, M. Koshiko, A. Kudo, K. Tokumura, Y. Ishigaki, A. Toriba, K. Hayakawa, R. Nakagaki, *Applied Catalysis B-Environmental* 2003, 46, 573.
- [10] B. X. Li, Y. Xu, G. X. Rong, M. Jing, Y. Xie, *Nanotechnology* 2006, 17, 2560.
- [11] H. L. Fei, H. J. Zhou, J. G. Wang, P. C. Sun, D. T. Ding, T. H. Chen, *Solid State Sciences* 2008, 10, 1276.
- [12] C. H. Wang, C. L. Shao, X. T. Zhang, Y. C. Liu, *Inorganic Chemistry* 2009, 48, 7261.
- [13] C. W. Zou, Y. F. Rao, A. Alyamani, W. Chu, M. J. Chen, D. A. Patterson, E. A. C. Emanuelsson, W. Gao, *Langmuir* 2010, 26, 11615.
- [14] W. Avansi, C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, *Crystal Growth & Design* 2009, 9, 3626.
- [15] C. Ribeiro, C. Vila, J. M. E. de Matos, J. Bettini, E. Longo, E. R. Leite, *Chemistry-a European Journal* 2007, 13, 5798.
- [16] S. A. K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, J. L. Zhang, *Chemical Engineering Journal* 2009, 166, 906.
- [17] M. Shahid, I. Shakir, S. J. Yang, D. J. Kang, *Materials Chemistry and Physics* 2010, 124, 619.