

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
Miori, 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.



NANOESTRUTURAS DE TiO_2 DOPADAS COM VANÁDIO: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA 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

Nanoestruturas de TiO_2 dopadas com vanádio (V- TiO_2) foram sintetizadas através da decomposição do peróxido quando submetidos a tratamento hidrotermal. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS). As nanoestruturas obtidas apresentaram alta atividade fotocatalítica na degradação do corante Azul de Metileno (AM) quando irradiadas com fonte de radiação na região visível do espectro eletromagnético.

Palavras-chave: nanoestruturas; síntese 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 , na fase anatase, seja um material muito estudado em aplicações fotocatalíticas, por possuir um “band gap” 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]. Entretanto, alguns trabalhos na literatura mostram ser possível obter um deslocamento do “band gap” de absorção das nanoestruturas de TiO_2 para a região visível do espectro eletromagnético através da dopagem dessas nanoestruturas [3, 4].

Diante disso, o principal objetivo desse trabalho é o de sintetizar e caracterizar nanoestruturas de TiO_2 , na fase anatase, dopadas com vanádio (denominada V- TiO_2). Além disso, as

propriedades fotocatalíticas na degradação do corante azul de metileno (AM) serão avaliadas quando irradiado na região visível do espectro eletromagnético.

Materiais e métodos

Na síntese das nanoestruturas V- TiO_2 , inicialmente foram preparadas soluções dos peroxo-complexos de titânio e vanádio seguindo as rotas de síntese recentemente publicada por nosso grupo de pesquisa [5, 6]. Em seguida, foram misturadas quantidades apropriadas das soluções, de forma a variar a quantidade de V a ser dopada na estrutura de TiO_2 . Após a mistura, a solução resultante foi submetida a tratamento hidrotermal a 200°C por um período de 4 horas. O precipitado foi seco a uma temperatura de 50 °C durante um período de 24 horas.

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 termostatzado, 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.

O espectro XANES foi medido na borda K do átomo de vanádio na linha de luz D04B-XAFS1 do LNLS. O espectro XANES foi coletado no modo de transmissão a temperatura ambiente utilizando um monocromador tipo “channel-cut” de Si (111). O espectro XANES foi medido de 40 eV e 80 eV antes e após a borda de absorção com passo de 0,3 eV na região próxima a borda.

Resultados e discussão

Medidas de DRX das amostras obtidas em função da quantidade de V adicionada a síntese são apresentadas na Figura 1. É possível observar que independente da quantidade de V, todas as amostras obtidas tem seus planos de difração indexados a fase TiO_2 anatase [7].

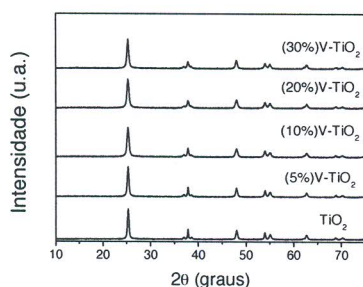


Figura 1: DRX das amostras obtidas em função da quantidade de V. A porcentagem entre parênteses

está relacionada a porcentagem de vanádio adicionado à síntese.

A Figura 2 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) das amostras TiO_2 , (5%)V- TiO_2 e (30%)V- TiO_2 .

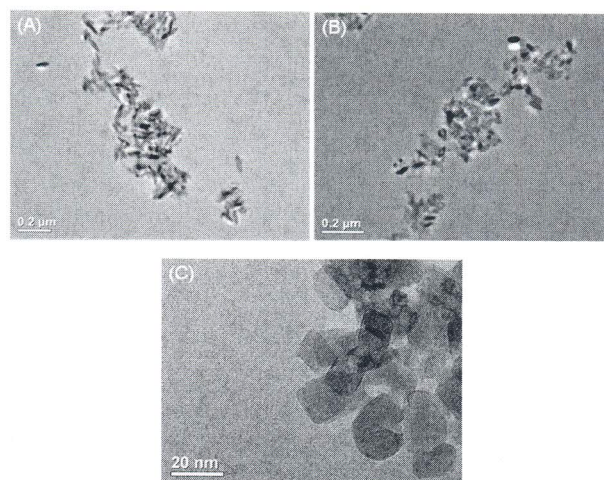


Figura 2: Imagens de MET das amostras: (A) TiO_2 ; (B) (5%)V- TiO_2 e (C) (30%)V- TiO_2 .

Através das imagens de MET é possível observar uma evolução da morfologia das amostras estudadas em função da quantidade de V. Com o aumento dessa quantidade, nanoestruturas anisotrópicas evoluem para nanoestruturas isotrópicas com menores dimensões.

Análise composicional por EDS da amostra (30%)V- TiO_2 , da região ilustra na Figura 3A, 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, Figura 3B. 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 Figura 3B é possível observar linhas referentes ao elemento Cobre (Cu), também relacionado ao uso da grade onde foi depositada a amostra.

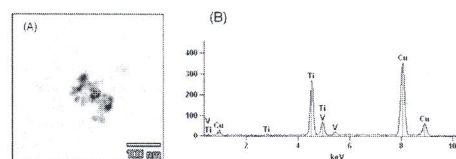


Figura 3: (A) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão obtida no modo varredura (STEM) e (B) espectro de EDS da região indicada na Figura 3A para amostras (30%)V-TiO₂.

A Figura 4 apresenta o espectro XANES normalizado dos compostos utilizados como referência (V₂O₅ e VO₂), e da amostra (30%)V-TiO₂.

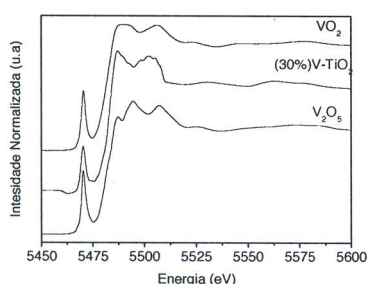


Figura 4: Espectro XANES na borda K do Vanádio dos compostos de referência (V₂O₅ e VO₂) e da amostra (30%)V-TiO₂.

Através da análise do espectro de XANES da amostra estudada, é possível observar que o espectro de absorção é muito similar ao espectro do composto de referência VO₂. Este fato indica que o vanádio apresenta o estado de oxidação predominante como 4+, mostrando que o V deve estar substituindo o átomo de titânio (Ti), como esperado.

A Figura 5 apresenta a variação da concentração do AM com o tempo na presença dos fotocatalisadores quando irradiados com fonte de radiação na região visível do espectro eletromagnético.

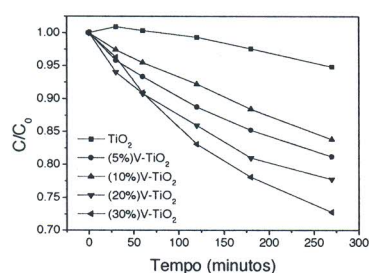


Figura 5: Curva de fotodegradação do AM na presença dos fotocatalisadores estudados.

Através da Figura 5 é possível observar que as amostras de TiO₂ dopadas com V apresentam atividade fotocatalítica quando irradiados com fonte de radiação na região visível do espectro eletromagnético, sendo a amostra (30%)V-TiO₂ o fotocatalisador com maior atividade. Esses resultados mostram que a presença do V na

estrutura do TiO₂ anatase faz com que este material tenha atividade fotocatalítica na região visível do espectro eletromagnético.

Conclusões

Nanoestruturas de TiO₂ dopadas com vanádio foram sintetizadas através do método hidrotermal. Independente da quantidade de V foi possível observar para todas as amostras apenas a formação da fase TiO₂ anatase. As imagens de MET mostraram a mudança de morfologia em função da quantidade de V, sendo que as amostras evoluem de uma forma anisotrópica para uma forma isotrópica. Os resultados de XANES mostram que os átomos de V estão presentes como dopantes na estrutura cristalina, possuindo estado de oxidação predominantemente igual a 4+. As amostras dopadas com V apresentaram atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno quando irradiados com fonte de radiação na região visível do espectro eletromagnético, sendo sua performance dependente da quantidade de V na estrutura do fotocatalisador.

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*, 12, 1754.
- [2] Y. Zhou, K. Vuille, A. Heel, B. Probst, R. Kontic, G. R. Patzke, *Applied Catalysis a-General*, 375, 140.
- [3] R. Akbarzadeh, S. B. Umbarkar, R. S. Sonawane, S. Takle, M. K. Dongare, *Applied Catalysis a-General*, 374, 103.
- [4] G. B. Soares, B. Bravin, C. M. P. Vaz, C. Ribeiro, *Applied Catalysis B-Environmental*, 106, 287.
- [5] W. Avansi, C. Ribeiro, E. R. Leite, V. R. Mastelaro, *Crystal Growth & Design* 2009, 9, 3626.
- [6] C. Ribeiro, C. Vila, D. B. Stroppa, V. R. Mastelaro, J. Bettini, E. Longo, E. R. Leite, *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 5871.
- [7] C. Ribeiro, C. Vila, J. M. E. de Matos, J. Bettini, E. Longo, E. R. Leite, *Chemistry-a European Journal* 2007, 13, 5798.