

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
Milor, 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 DE NANOHETEROESTRUTURAS TiO_2/WO_3 E AVALIAÇÃO DO SEU POTENCIAL FOTOCATALÍTICO SOB RADIÇÃO UV E VISÍVEL

Isabela A. Castro¹, Waldir Avansi², Caue Ribeiro³

¹ Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil.

² Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, Brasil.

³ Embrapa CNPDIA, São Carlos, SP, Brasil.

isacastro25@gmail.com

Projeto Componente: PC:5

Plano de Ação: 3

Resumo

Através de uma rota simples nanoheteroestruturas de TiO_2/WO_3 foram sintetizadas pelo método hidrotermal sendo avaliado seu comportamento fotocatalítico em relação a diferentes proporções de WO_3 em TiO_2 . As heteroestruturas sintetizadas apresentaram ambas as fases do TiO_2 e WO_3 , como observado por difratometria de raios X (DRX) e confirmadas por espectroscopia Raman, mesmo em pequenas quantidades. A atividade fotocatalítica sob radiação UV foi superior ao material de referencia, TiO_2 , mostrando-se ativas também sob radiação visível.

Palavras-chave: Síntese hidrotermal, heteroestruturas, fotocatalise

Publicações relacionadas

X Encontro da SBPMAT, Gramado-RS, 2011.

Introdução

É bem conhecido que o acoplamento do TiO_2 com outros óxidos metálicos leva a um aumento em sua atividade fotocatalítica, podendo estender a faixa de absorção do espectro luminoso para a região visível e reduzir os efeitos de recombinação dos pares elétron-buraco melhorando assim sua atividade fotocatalítica. [1,2] Diante disso, alguns trabalhos na literatura mostram que a utilização de heteroestruturas a base de WO_3 fazem com que tal problema seja solucionado, aumentando a atividade fotocatalítica na região de luz visível, o que está relacionado ao seu bandgap, em torno de 2,6 eV. [3] Assim, este trabalho tem como objetivo a síntese de heteroestruturas de TiO_2/WO_3 , através do método hidrotermal e avaliação do seu potencial

fotocatalítico na degradação do corante orgânico rodamina B (RhB), sob radiação UV e visível.

Materiais e métodos

Nanopartículas de WO_3 foram obtidas a partir do tratamento hidrotermal do peroxo complexo [4], utilizando o complexo $\text{H}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ como precursor, obtendo $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ após tratamento a 200°C por 24h. Para obtenção das heteroestruturas, nanopartículas de $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ previamente obtidas foram tratadas na presença de TiO_2 comercial na célula hidrotermal a $200^\circ\text{C}/4\text{h}$ sob agitação magnética, nas proporções de WO_3 de 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 80%. Caracterizações foram realizadas por difratometria de raios X, espectroscopia Raman

e fotoluminescência. Testes fotocatalíticos foram realizados na presença de RhB na concentração de 5mgL^{-1} e monitorados por espectroscopia de UV-vis.

Resultados e discussão

Através dos padrões de difração de raios X (figura 1) as fases anatase (A) e rutilo (R) foram encontradas para o TiO_2 comercial, para o $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ previamente obtido, a fase ortorrômbica foi encontrada (o- WO_3) (JCPDS No. 35-0270). As heteroestruturas apresentaram ambas as fases presentes no TiO_2 e no $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Entretanto, para as heteroestruturas com 10 e 20% de WO_3 o sinal referente ao $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ não foi observado.

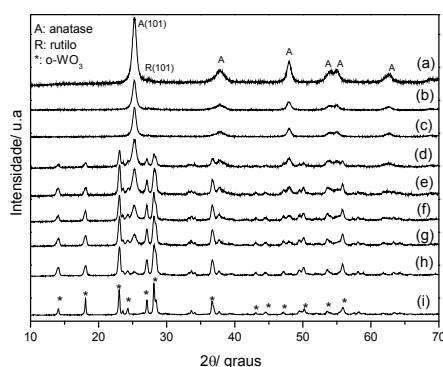


Fig 1. Difratometria de raios X para TiO_2 (a), heteroestruturas na proporção de WO_3 de 10% (b), 20% (c), 30% (d), 40% (e), 50% (f), 60% (g), 80% (h) e $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (i).

Dessa forma, um mapeamento Raman foi realizado para confirmação da presença de WO_3 nas mesmas, através de seu espectro característico no modo ativo Raman. Como pode ser observado pela figura 2, sinais referentes ao WO_3 foram identificados, mesmo em pequenas quantidades, nas áreas claras das figuras 2a e 2b referentes ao TiO_2/WO_3 -10% e TiO_2/WO_3 -20%, respectivamente. O sinal em 708 cm^{-1} se refere ao modo vibracional O-W-O e os sinais em 394 , 516 e 635 cm^{-1} são bandas características da fase anatase do TiO_2 . Pode ser observado também que o WO_3 não está distribuído de forma homogênea nas heteroestruturas.

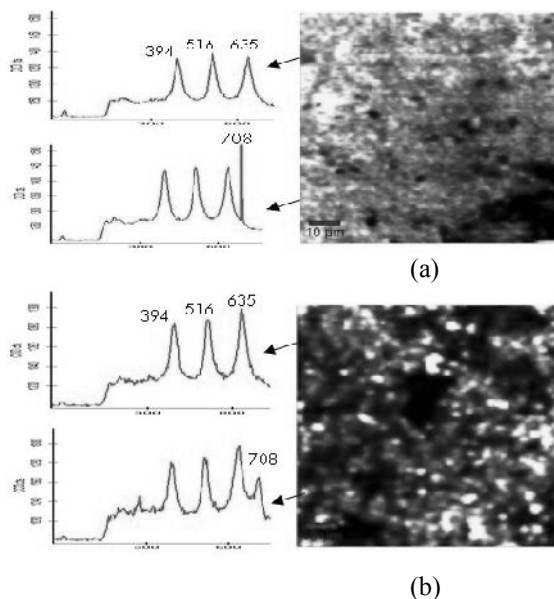


Fig. 2. Mapeamento Raman para TiO_2/WO_3 -10% (a) e TiO_2/WO_3 -20% (b).

A atividade fotocatalítica é apresentada na figura 4. O material TiO_2 apresentou uma atividade semelhante ao $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, sob radiação UV e visível no período de tempo avaliado. Entretanto as heteroestruturas apresentaram elevada capacidade fotocatalítica, quando comparadas aos materiais isolados. O material contendo 40% de WO_3 em TiO_2 oxidou 70% da RhB em 135 minutos de contato com a solução do corante, enquanto o TiO_2 oxidou cerca de 30%, nas mesmas condições. Sob radiação visível o material contendo 30% de WO_3 oxidou cerca de 25% e apenas 8% foi observado para o TiO_2 . Isto se deve a capacidade de absorção do TiO_2 apenas em comprimentos de onda menores que 405 nm . Já para o WO_3 , a absorção ocorre em maiores comprimentos de onda, entretanto não foi observada elevada fotoatividade devido à rápida recombinação dos pares elétron-buraco, não havendo uma formação efetiva dos radicais oxidantes. [5]

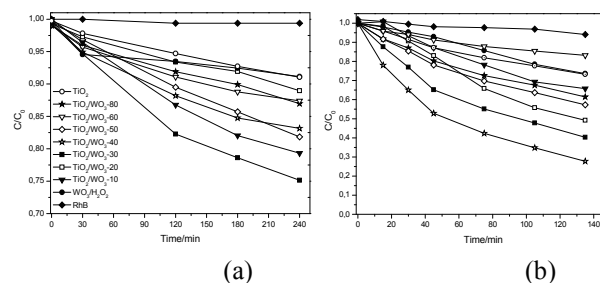


Fig. 3. Curvas de degradação fotocatalítica sob radiação visível (a) e UV (b).

O efeito fotocatalítico é proveniente da configuração eletrônica específica do material, tal como diferentes níveis de doadores/aceptores de elétrons. Dessa forma, um estudo sobre a estrutura eletrônica dos materiais foi obtido por de espectros de fotoluminescência (figura 4). No espectro obtido para o TiO_2 , bandas referentes a transições da fase anatase foram encontradas, assim como efeitos de confinamento quântico, que se deve a espectros de maior intensidade [6]. Já para o $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, o espectro obtido apresentou menor intensidade, o que significa maiores centros de recombinação, o que leva a maior recombinação dos pares elétron-buraco. Os espectros de fotoluminescência obtidos para as heteroestruturas não apresentaram grandes diferenças entre si, apresentando intensidade e comportamento similar ao espectro obtido para o TiO_2 , o que se deve a maior razão molar deste nas heteroestruturas.

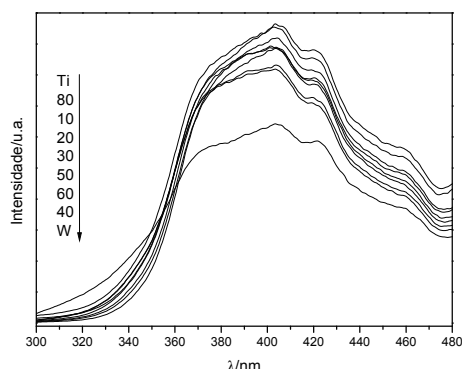


Fig. 4. Espectro de fotoluminescência para os materiais.

Conclusões

Heteroestruturas de TiO_2/WO_3 foram obtidas através do método hidrotermal, apresentando tanto as fases do TiO_2 quanto do WO_3 como comprovado por DRX e espectroscopia Raman. Os materiais sintetizados apresentaram elevada atividade fotocatalítica sob radiação UV, sendo mais ativos que o material de referência, TiO_2 na fase anatase, principalmente para a heteroestrutura TiO_2/WO_3 -40%. Sob radiação visível os materiais isolados não apresentaram uma atividade fotocatalítica significativa, o que está relacionado à estrutura eletrônica dos mesmos. As heteroestruturas apresentaram uma maior fotoatividade, entretanto não foi significativa quando comparada a fotoatividade obtida sob radiação UV.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, FINEP, EMBRAPA.

Referências

1. H. Zheng; J. Zhen; M. S. Strano; R. B. Kaner; A. Mitchell; K. Kalantar-zadeh. *Adv. Funct. Mater.* 2011, 21, 2175.
2. C. Ribeiro; E. longo; E. R. Leite. *Appl. Phys. Lett.* 2007, 91, 103105-1.
3. I. Paramasivam; Y. C. Nah; C. Das; N. K. Shrestha; P. Schmuki. *Chem.-A Eur. J.* 2010, 16, 8993.
4. C. Ribeiro, C. M. Barrado, E. R. Camargo, E. Longo, E. R. Leite, *Chem.- A Eur. J.* 2009, 15, 2217.
5. J. Georgieva; E. Valova; S. Armyanov; N. Philippidis; I. Poulis; S. Sotiropoulos. *J. Harazd. Mater.* 2011, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.11.069.
6. V. R. Mendonça; C. Ribeiro. *Appl. Catal., B.* 2011, 105, 298.