

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2013): tiragem 50

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 VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

NANOESTRUTURAS DE WO₃/TiO₂ OBTIDAS PELO MÉTODO DO PRECURSOR POLIMÉRICO – AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

Isabela Alves de Castro,^a Jéssica Ariane de Oliveira,^b Caue Ribeiro^c, Elaine Cristina Paris,^c Tania Giraldi,^b

Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, CEP: 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

Universidade Federal de Alfenas, Campus Avançado de Poços de Caldas, Rodovia José Aurélio Vilela, nº 11.999, CEP: 37715-400, Poços de Caldas, MG, Brasil.

Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, CEP: 13560-970, São Carlos, SP, Brasil.
caue.ribeiro@embrapa.br

Projeto Componente: PC5 **Plano de Ação:** PA3

Resumo

Nano-heteroestruturas de TiO₂/WO₃ foram obtidas através do método do precursor polimérico. Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica (MEV e HRTEM) e fotoluminescência (PL). Diferentes razões mássicas entre os óxidos foram obtidos para verificação da heteroestrutura com melhor desempenho fotocatalítico. Aglomerados de WO₃ com formas definidas recobertos por nanopartículas de TiO₂ foram observados por MEV. Imagens de HRTEM comprovam a formação da heteroestrutura através da interface observada entre os óxidos de TiO₂ e WO₃, caracterizados pela presença dos respectivos planos cristalinos.

Palavras-chave: método precursor polimérico, heteroestruturas, interface, TiO₂, WO₃.

Publicações relacionadas

Trabalho enviado ao XVII International Sol-Gel Conference, de 25-30 de agosto de 2013, Madri – Espanha.

Introdução

Atualmente, a utilização de semicondutores em processos de remediação ambiental tem sido extensivamente estudada. O TiO₂ é um material promissor por possuir elevada estabilidade e eficiência na absorção da energia luminosa, dessa forma, ele tem sido bastante utilizado em processos de purificação de água e ar, controlador de odores, e principalmente em processos fotocatalíticos. Segundo Khataee e Kasiri (2010) a utilização de semicondutores mistos, denominado heteroestrutura, tem apresentado resultados promissores no aumento da absorção da radiação luminosa e principalmente da possibilidade de aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas. Métodos de síntese para a obtenção de nano-heteroestruturas com elevada atividade fotocatalítica, sem a presença de contaminantes, são extensivamente estudados (MOURÃO et al., 2012; SU et al., 2011). Entre eles,

o método do precursor polimérico permite a obtenção de nanoestruturas com maior controle do tamanho de partícula, da fase cristalina, sem a presença de contaminantes, através da calcinação. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a síntese de heteroestruturas WO₃/TiO₂ através do método do precursor polimérico (MALAGUTTI et al., 2009). A formação das heteroestruturas e a atividade fotocatalítica foram investigadas em diferentes razões molares dos óxidos. Estes resultados poderão fornecer um melhor entendimento do acoplamento entre as fases e no aumento na fotoatividade em relação aos óxidos isolados.

Materiais e métodos

Dissolveu-se ácido cítrico (AC) em água deionizada com posterior adição de isopropóxido de titânio (proporção molar: 3AC:1Ti). Já para o citrato de tungstênio, ácido tungstico (H₂WO₄) foi

solubilizado em H_2O_2 (representado por W), sendo esta mistura adicionada em uma solução aquosa de AC (proporção molar: 10AC:1W). Ambas as soluções ficaram sob constante agitação magnética e foram aquecidas a $70\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min para complexação. Os citratos obtidos foram misturados em proporções mássicas previamente calculadas (10%, 20%, 50%, 80%, 90%, 100% Ti e 100% W), e, logo após, adicionou-se etilenoglicol para promover a polimerização (proporção mássica: 40 etilenoglicol: 60 citrato). As dispersões obtidas foram calcinadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e em seguida a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, obtendo-se assim as partículas de WO_3/TiO_2 .

Os materiais foram caracterizados por Difratomia de raios X (DRX) - Shimadzu XRD6000, microscopia eletrônica (FEG/SEM - JEOL JSM 6701F e HRTEM - FEI Tecnai20) e fotoluminescência (PL) - Perkin Elmer LS-50b.

Resultados e discussão

Através dos padrões de difração de raios X obtidos, Fig. 1, os picos de difração apresentados para o TiO_2 podem ser indexados para a fase anatase (JPDS: 089-4921), como fase majoritária, e um pico de difração relativo a fase rutilo também pôde ser identificado em $2\theta = 27^\circ$. A fase monoclinica foi obtida para o WO_3 (JPDS: 043-1035). Para as heteroestruturas de 10 a 50%, ambas as fases cristalinas foram identificadas. As heteroestruturas contendo 80 e 90% de TiO_2 , a fase cristalina referente ao WO_3 não foi observada. Entretanto, não foi observado deslocamentos nos picos de difração do TiO_2 , o que indica que a dopagem pelo WO_3 não ocorre.

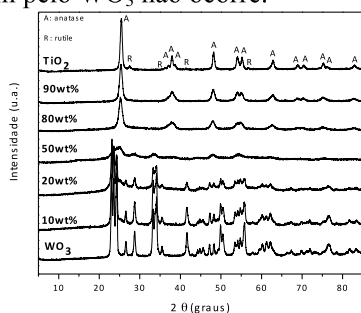


Fig. 1. DRX dos materiais.

A morfologia dos materiais foi analisada por MEV, Fig. 2. Na figura 2a é possível observar aglomerados de nanopartículas de TiO_2 . Figura 2b, nanopartículas de WO_3 são apresentadas na forma de aglomerados maiores. Na figura 2c, material 20% TiO_2/WO_3 , clusters de WO_3 são observados,

recobertos por nanopartículas de TiO_2 . Na figura 2d, 50% TiO_2/WO_3 , é possível observar as nanopartículas de TiO_2 que recobrem parcialmente a superfície do WO_3 formando uma interface entre os óxidos.

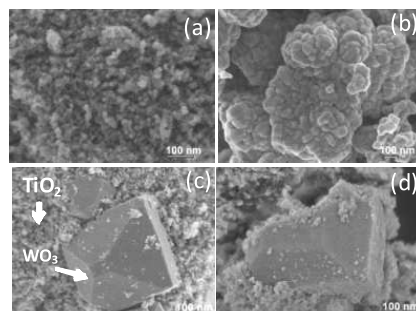


Fig. 2. MEV para os materiais (a) TiO_2 , (b) WO_3 , (c) 20% WO_3/TiO_2 e (d) 50% WO_3/TiO_2 .

Na fig 3 são apresentados imagens de HRTEM. A morfologia na forma de aglomerados da heteroestrutura 20% foi confirmada, Fig. 3a. Através da inserção na figura 3a, Fig. 3b, o tamanho de partícula foi estimado de 15 nm a 47 nm, relativo às nanopartículas de TiO_2 . A formação da heteroestrutura 50% foi confirmada, Fig. 3c, com a presença das distâncias interplanares 0,27 nm e 0,24 nm de acordo com os planos cristalográficos presentes nas fases monoclinica (022) e anatase (004). Na figura 3d, análise por difração de elétrons foi realizada na amostra 80%, onde foi verificado a presença de anéis característicos de material policristalino. O primeiro anel pôde ser indexado ao plano (200), relativo à fase monoclinica do WO_3 , confirmando a presença desta fase cristalina na amostra. Os outros anéis foram determinados e correlacionados aos planos (103), (200) e (105), referentes à fase anatase do TiO_2 .

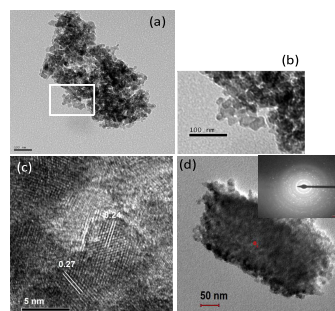


Fig. 3. HRTEM dos materiais (a-b) 20%, (c) 50% e (d) difração de elétrons da área indicada da amostra 80%.

A atividade fotocatalítica foi investigada, utilizando como modelo a fotodegradação do corante rodamina B. As heteroestruturas apresentaram elevada atividade, quando comparado aos óxidos isolados. É importante notar que o efeito catalítico está relacionado à formação da interface entre os óxidos, uma vez que a comparação entre a fotoatividade da heteroestrutura e da mistura física dos óxidos apresentaram grande diferença no perfil de fotodegradação. Como exemplo a heteroestrutura 50% e a mistura física dos óxidos na mesma proporção, M-50%, Fig. 4. Através destes resultados é possível observar que a melhor razão molar TiO_2/WO_3 foi encontrada nas proporções intermediárias entre os óxidos, onde a formação da interface na heteroestrutura foi mais efetiva.

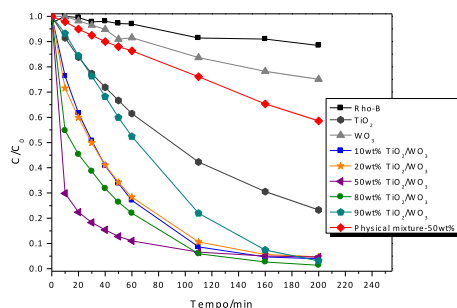


Fig. 4. Curvas de fotodegradação sob radiação UV.

Espectros de fotoluminescência foram obtidos com excitação dos materiais em 254 nm, mesmo comprimento de onda utilizado nos testes fotocatalíticos com radiação UV, Fig. 5. A intensidade dos espectros pode ser entendida como inversamente proporcional a presença de centros de recombinação. Como pode ser observado, o material 50% apresentou espectro de maior intensidade, o que pode ser relacionado à menor recombinação das cargas fotogeradas, devido a formação da interface, característico do acoplamento dos óxidos.

Os materiais apresentaram uma absorção na região UV. O TiO_2 apresentou um pico de emissão máximo em 370 nm, que corresponde ao valor do bandgap estimado para fase anatase, 3.35 eV. Um deslocamento no pico máximo de emissão para as

heteroestruturas foi observado, o que provavelmente se deve ao produto das emissões dos óxidos isolados.

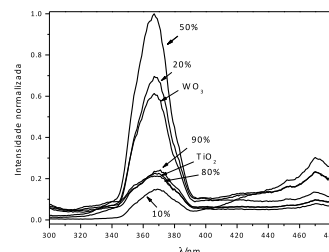


Fig 5. Espectros de fotoluminescência normalizados.

Conclusões

Nano-heteroestruturas TiO_2/WO_3 foram obtidas pelo método do precursor polimérico. As heteroestruturas apresentaram elevada atividade fotocatalítica na degradação da rodamina B, quando comparado aos óxidos isolados e a mistura física dos óxidos, o que comprova o efeito da interface formada durante a obtenção das heteroestruturas pelo método de síntese proposto.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa e também a FAPESP (processos nº . 2011/07484-8 e 2011/21566-7).

Referências

- KHATAEE, A. R.; KASIRI, M. B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 328 (2010) 8–26.
- MALAGUTTI, A. R.; Mourão, H. A. J. L.; Garbin, J. R.; Ribeiro, C. *Applied Catalysis B*. 90 (2009) 205-212.
- MOURÃO, H. A. J. L.; Junior, W. A.; Ribeiro, C. *Materials Chemistry and Physics*. 135 (2012) 524-532.
- SU, J.; Guo, L.; Bao, N.; Grimes, C. A. *Nano Letters*. 11 (2011) 1928–1933.