

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

SÍNTESE HIDROTÉRMAL DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE TI: PARÂMETROS DE SÍNTESE, ESTRUTURA E FOTOATIVIDADE

Henrique A. J. L. Mourão*, Osmando Ferreira Lopes, Andréa Renata Malagutti, Elaine Cristina Paris, Caue Ribeiro

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) Campus Araras, Departamento de Ciências da Natureza, Matemática e Educação/CCA

Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Departamento de Química

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Departamento de Farmácia

EMBRAPA Instrumentação - Rua XV de Novembro, 1452 – CEP: 13560-970, CP 741, São Carlos, SP, Brasil.

*mourao@cca.ufscar.br

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

Resumo

Este estudo descreve a avaliação da influência de parâmetros de síntese hidrotérmica nas características estruturais e fotoatividade de materiais obtidos pela decomposição do precursor peroxocomplexo de Ti. As características morfológicas e a eficiência fotocatalítica apresentaram maior dependência da temperatura do que do tempo de síntese. A cristalinidade foi o principal fator para a eficiência dos materiais frente ao processo de fotodegradação do corante azul de metileno que ocorreu principalmente por ação de radicais hidroxila.

Palavras-chave: hidrotérmica, peroxocomplexo de Ti, cristalinidade, radical hidroxila, fotocatalise, azul de metileno.

Introdução

O método hidrotérmico convencional tem sido bastante utilizado para a síntese de óxidos nanoestruturados. Entre outras vantagens, este método permite um alto controle morfológico, especialmente quando se utiliza precursores do tipo peroxocomplexos (HENRIQUE et al., 2013; V. R. MENDONÇA et al., 2011).

Uma das principais aplicações dos óxidos nanoestruturados sintetizados por este método é no processo de descontaminação de águas contaminadas por compostos orgânicos, tais como corantes e pesticidas (H.A.J.L et al., 2009).

Assim, este trabalho apresenta um estudo sobre a influência dos parâmetros tempo e temperatura de tratamento hidrotérmico na estrutura, geração de radicais ativos e fotoatividade de nanoestruturas de óxido de Ti obtidas do precursor peroxocomplexo de Ti.

Materiais e métodos

As nanoestruturas foram sintetizadas usando o precursor peroxocomplexo de Ti (PTC) que foi

obtido pela decomposição do Isopropóxido de Ti (isopropoxide/PTC), seguindo um procedimento já apresentado em um trabalho prévio (HENRIQUE et al., 2013). As sínteses foram feitas em célula hidrotérmica convencional em solução alcalina nas temperaturas de 125, 150, 175, 200, 225 e 250 °C, respectivamente, e por 2 horas e nos tempos de 1, 2, 4, 8 e 16 horas, respectivamente, a 200 °C. Após o tratamento hidrotérmico, os materiais foram lavados e liofilizados para obtenção do pó utilizado nas caracterizações posteriores (DRX, MEV-FEG).

A quantidade de radicais gerados pelos materiais foi avaliada pelo método do ácido tereftálico (TPA), como em H.A.J.L et al (2009), e os cálculos efetuados resultaram nos valores da constante de velocidade de formação de radicais OH (k_{OH}). O potencial fotocatalítico dos materiais foi avaliado através da fotodegradação do corante azul de metileno (MB) que resultou nos valores das constantes k_{MB} .

Resultados e discussão

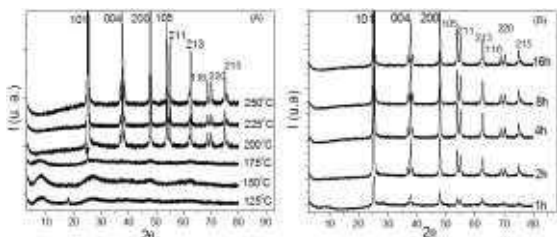


Fig. 1. Difração de raios X dos materiais sintetizados em diferentes temperaturas (A) e tempos (B).

Os difratogramas dos materiais sintetizados indicaram a presença de TiO₂ anatase (JCPDS 21-1272) na maioria dos materiais (Fig. 1). No entanto grandes quantidades do precursor peroxocomplexo de Ti foram identificadas nas amostras obtidas nas condições mais brandas especialmente nas amostras obtidas de 125 a 175 °C.

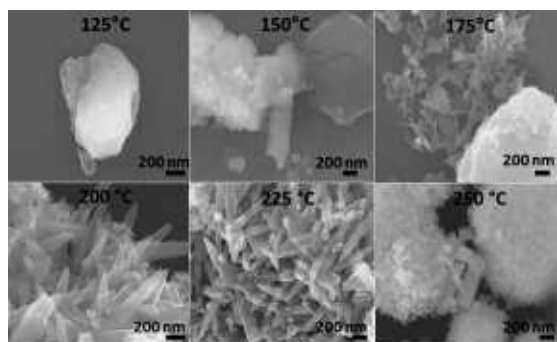


Fig. 2. Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura usando canhão FEG indicaram que as amostras obtidas em diferentes temperaturas (Fig. 2) apresentaram características morfológicas bem distintas. Em contrapartida, as amostras obtidas em diferentes tempos (Fig. 3) de síntese não apresentaram diferenças morfológicas significativas, indicando que este parâmetro de síntese não influenciou consideravelmente na formação das nanoestruturas sintetizadas.

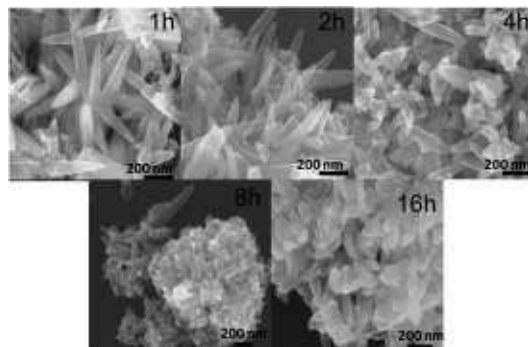


Fig. 3. Imagens de MEV-FEG das amostras sintetizadas em diferentes tempos.

Como pode ser observado na Tab. 1 o aumento do tempo e temperatura de síntese provocaram a diminuição da área superficial dos materiais sintetizados provavelmente devido à diminuição da rugosidade por processos coalescência de partículas menores sobre a superfície de partículas maiores.

Tab.1. Valores de área superficial, constantes de velocidade de formação de radicais hidroxilas (k_{OH}) e fotodegradação do azul de metileno (K_{MB}).

Amostras	A.S. (m ² .g ⁻¹)	k_{OH} (h ⁻¹)	K_{MB} (10 ⁻² .h ⁻¹)
MB	-	-	0,3
125 °C/2h	-	48,9	1,8
150 °C/2h	-	59,6	1,8
175 °C/2h	-	51,6	2,3
200 °C/2h	100	68,9	14,7
225 °C/2h	11	91,1	17,0
250 °C/2h	9	200,7	33,3
200 °C/1h	188	52,2	5,6
200 °C/4h	16	77,4	23,8
200 °C/8h	11	126,6	24,8
200 °C/16h	15	89,3	16,6

Apesar da diminuição da área superficial com o incremento das condições de síntese como o tempo e a temperatura é possível observar que houve um acréscimo nos valores de k_{OH} e K_{MB} com o aumento destas condições de síntese (Tab. 1 e Fig. 4). Vale ressaltar que dentre os materiais sintetizados em diferentes tempos, o material obtido com 8 h de tratamento hidrotérmico foi o que apresentou maiores valores de k_{OH} e K_{MB} . Os

valores observados para a amostra obtida em 8 h de tratamento hidrotérmico podem estar relacionados com a maior quantidade de grupos hidroxilas superficiais neste material do que o material obtido em 16 h de tratamento hidrotérmico. Ainda, estes resultados estão relacionados principalmente com o aumento da cristalinidade dos materiais quando tais condições de síntese são incrementadas.

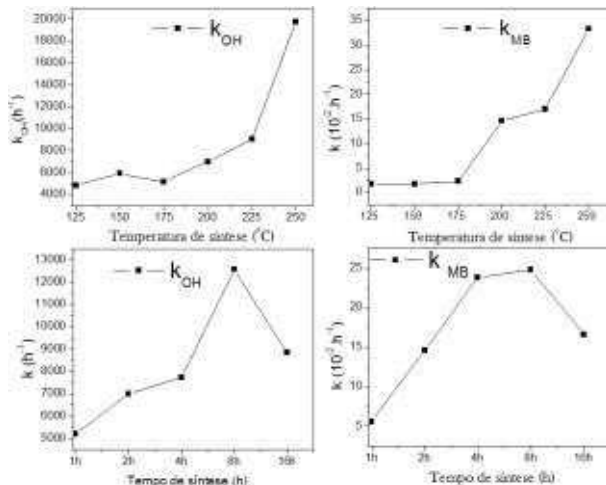


Fig. 4. Constantes k_{OH} e k_{MB} versus condições de síntese

Adicionalmente, a concordância na tendência dos valores de k_{OH} e k_{MB} indicaram que o processo fotocatalítico ocorreu principalmente por ataque de radicais ativos.

Conclusões

A temperatura de síntese foi o parâmetro que mais influenciou nas características dos materiais sintetizados. Além disso, a cristalinidade foi mais importante para eficiência na geração de radicais OH e na fotoatividade do que a área superficial dos fotocatalisadores sintetizados. Além disso, os resultados indicam que o processo fotocatalítico ocorreu principalmente por oxidação do contaminante via radical livre.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Os autores também agradecem a Fapesp (2008/58539-4) pela bolsa concedida.

Referências

HENRIQUE A. J. L. Mourão; Waldir Avansi, Jr.; Juliano E. Oliveira; Edney S. Firmiano; Cauê Ribeiro; *Sci. Adv. Mater.* 5, 71-85, 2013

H.A.J.L. MOURÃO, V.R. de Mendonça, A.R. Malagutti, C. Ribeiro, *Quim. Nova* 32 2181–2190, 2009

K. ISHIBASHI, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Electrochemistry Communications* 2 207-210, 2000

V. R. MENDONÇA, C. Ribeiro, *Appl. Catal. B: Environ.* 105, 298, 2011