

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

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

**Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009**

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
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

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

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 Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS DE $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ E APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES

Andréa Renata Malagutti¹, Henrique A. J. Loures Mourão^{1,2}, José Roberto Garbin³, Caue Ribeiro^{1*}

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP *caue@cnpdia.embrapa.br

²Depto. de Química - UFSCar, 13560-905, São Carlos/SP

³Natureza Ativa Indústria e Comércio de Fotoreator Ltda ME, NATV, São Carlos/SP

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos filmes finos de $\text{TiO}_2:\text{Ag}$ com diferentes camadas. Os filmes foram sintetizados a partir de resinas preparadas pelo método dos precursores poliméricos e depositados sobre substratos de vidro utilizando a técnica de spin coating. Os filmes foram caracterizados por DRX, Raman e por AFM, e em seguida foram utilizados na degradação fotocatalítica do corante Rodamina B. Os resultados mostraram que o método de síntese foi importante para a formação da fase anatase e que a dopagem dos filmes de TiO_2 com Ag aumentou a eficiência fotocatalítica.

Palavras-chave: nanoestruturas, filmes finos, fotodegradação, corantes.

Introdução

A oxidação fotocatalítica mediada por semicondutores tem sido aceita como um método promissor de descontaminação ambiental. Dentre os semicondutores utilizados, o TiO_2 na fase anatase é conhecido por ser um bom fotocatalisador devido à sua alta foto-sensibilidade, não-toxicidade, facilidade de obtenção, alto poder oxidante e estabilidade (FOX e DULAY, 1993). Na literatura, vários trabalhos têm surgido sobre o preparo de filmes finos de TiO_2 utilizando diferentes técnicas, e existem grandes variações nas propriedades dos filmes finos de TiO_2 produzidos por cada técnica. A obtenção da fase TiO_2 – anatase em escala nanométrica não é trivial e desta forma, metodologias de síntese capazes de controlar o tamanho de partícula final obtido são necessárias para desenvolvimento da fase (BOUDART e

DJEGA-MARIADASSON, 1981). Um dos métodos de se controlar o tamanho das partículas e também a contaminação superficial do TiO_2 obtidos por métodos de calcinação é o método dos precursores poliméricos (RONCONI et al., 2007). No entanto, um dos principais desafios na otimização de nanoestruturas de TiO_2 é o alto grau de recombinação do par elétron-buraco, que reduz significativamente a eficiência fotocatalítica. Esta diminuição da recombinação e conseqüente aumento da eficiência podem ser alcançados através da incorporação de metais nobres à estrutura do semicondutor SUBRAMANIAN et al., 2001; MALAGUTTI et al., 2009). Assim, este trabalho tem por objetivo a síntese e a caracterização de filmes nanoestruturados de TiO_2 dopados com Ag, com diferentes camadas, a partir de uma resina preparada pelo método dos precursores poliméricos e aplicação destes filmes na fotodegradação do corante rodamina B.

Materiais e métodos

As resinas poliméricas de TiO_2 foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos. A uma solução de ácido cítrico, foi adicionado isopropóxido de titânio em uma razão molar ácido cítrico: isopropóxido de titânio igual a 3:1. Em seguida, adicionou-se etilenoglicol à solução. Foram obtidas resinas de Ag pelo mesmo método, utilizando procedimento similar a partir de AgNO_3 como precursor. As resinas de TiO_2 e de Ag foram então misturadas nas proporções adequadas para obter o filme de TiO_2 dopado com 1% de Ag. A deposição da resina sobre substratos de vidro previamente limpos, foi realizada utilizando a técnica de *spin coating*. A deposição dos filmes foi realizada em duas etapas, sendo a primeira consistindo de uma velocidade de rotação de 1000 rpm durante 10 s com uma aceleração de 15 rpm/s² e a segunda com uma velocidade de rotação de 5000 rpm durante 40 s e com a mesma aceleração utilizada na primeira etapa. Os filmes finos foram submetidos a um tratamento térmico em forno elétrico convencional a 300 °C por duas horas para promover a pirólise da resina, resultando num filme amorfo, e posteriormente foi cristalizado em um tratamento térmico a 450 °C para formar o filme nanométrico. A caracterização dos filmes foi realizada por Espectroscopia Raman utilizando um equipamento FT Raman (Bruker RFS 100/S) usando a linha em 1064 nm de um laser YAG, com uma potencia do laser de 450 W e foram feitas 200 scans para cada medida, à temperatura ambiente. Para as medidas de Difração de raios-X (DRX) foi utilizado um aparelho Rigaku (modelo Dmax 2500 PC), com anodo de cobre emitindo radiação com comprimento de onda $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$. A morfologia dos filmes foi observada por Microscopia de Força Atômica (AFM) utilizando um equipamento Veeco NanoMan - MFA DIGITAL - Nanoscope IIIA. A atividade fotocatalítica dos filmes foi investigada para a oxidação do corante Rodamina B diluído em água e sob irradiação UV. Os filmes finos de diferentes camadas preparados nos substratos de vidro foram colocados em béqueres contendo 20,0 mL de uma solução aquosa de Rodamina B (2,5 mg/L). Estes béqueres foram então colocados em um foto-reator com temperatura controlada a 25°C e a irradiação foi realizada com a utilização de 4 lâmpadas UV de 15 W. A oxidação fotocatalítica da Rodamina B foi monitorada por medidas de UV-Vis (Espectrofotômetro Shimadzu - UV-1601 PC) para diferentes tempos de exposição à irradiação.

Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta os deslocamentos Raman para o suporte de vidro (a), filme de Ag (b), filme de TiO_2 puro (c) e TiO_2 :1% Ag (d), em suporte de vidro. A fase TiO_2 -anatase pode ser identificada

utilizando Espectroscopia Raman pelas bandas 144 (mais forte), 399, 515 e 639 cm^{-1} , (ZHANG et al., 2006). De acordo com a Figura 1, foi possível observar somente a banda em 144 cm^{-1} devido à fase anatase, pois o espectro Raman para o filme de TiO_2 puro e o TiO_2 : 1% Ag apresentou ampliação considerável nesta região em relação ao suporte de vidro e o filme de Ag puro.

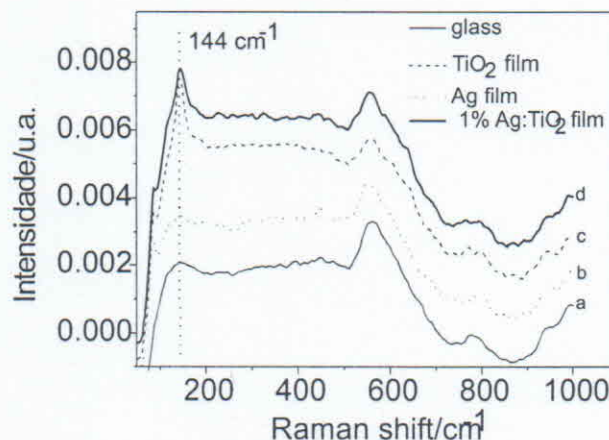


Fig. 1. Espectros Raman para os filmes com 4 camadas de Ag, TiO_2 e TiO_2 : 1% Ag

Foram feitas também análises de DRX para os pós das resinas utilizadas para preparação dos filmes, calcinando-as nas mesmas condições utilizadas para a preparação dos filmes. Foi possível observar a presença de rutilo nos pós do TiO_2 , embora em menor quantidade em relação à anatase. A dopagem com Ag favoreceu a estabilização da fase anatase, pois os picos relativos à fase rutilo praticamente desaparecem para as amostras de TiO_2 :1% Ag, como demonstrado na Figura 2. Para o pó de Ag, foi observada somente a presença de Ag metálico.

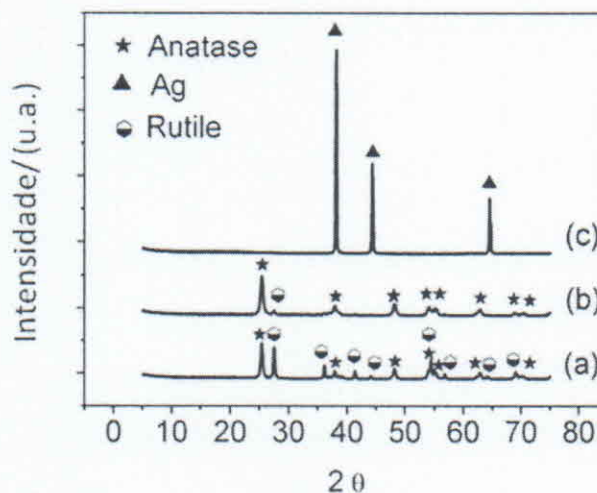


Fig. 2. DRX obtidos para as amostras em pó de (a) TiO_2 puro; (b) TiO_2 :1,0% Ag e (c) Ag puro.

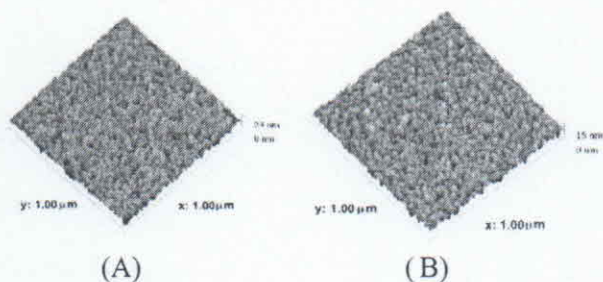


Fig. 3. Imagens de AFM mostrando as superfícies dos filmes com 4 camadas de TiO₂: (A) e de TiO₂:1% Ag: (B).

Tabela 1. Rugosidades dos filmes de TiO₂, Ag e TiO₂:1%Ag com diferentes camadas.

Filmes	Rugosidade (nm)		
	TiO ₂	Ag	TiO ₂ :1% Ag
1 cmd	1,70	0,79	1,88
2 cmds	1,69	0,71	1,73
4 cmds	2,23	1,79	1,63

O efeito da espessura dos filmes e a dopagem do TiO₂ com Ag foram estudados para ver como estes parâmetros afetam a eficiência fotocatalítica dos filmes sintetizados. A Figura 4 mostra os ensaios de fotodegradação para a solução de Rodamina B utilizando os filmes de TiO₂; de Ag e de TiO₂:1%Ag, com diferentes números de camada. Como pode ser observado na Figura 4 A para o filme de TiO₂ puro, a eficiência na degradação da Rodamina B aumentou quando se utilizou um filme com um maior do número de camadas, pois quando a espessura do filme é maior, o percurso dos elétrons até voltar à superfície do semiconductor aumenta e então o processo de recombinação torna-se mais lento, ocasionando um aumento da eficiência fotocatalítica. Para camadas muito finas este efeito é bastante rápido devido à pequena distância que o elétron percorre até recombinar com o buraco, resultando em uma menor eficiência. Na Figura 4 B, podemos verificar que ocorreu um aumento na eficiência de fotodegradação para o filme de Ag com 1 e 2 camadas, no entanto, o filme de 4 camadas não foi eficiente para a fotodegradação. Neste caso, os resultados sugerem que o filme é uma mistura de Ag e Ag₂O, sendo que provavelmente na superfície do filme existe mais óxido, em função do método de calcinação adotado. Quanto mais espesso o filme, maior é a interferência do óxido no processo fotocatalítico, pois a maior parte da radiação incidente será utilizada para reduzir o óxido a metal do que para oxidar a Rodamina B. Os resultados da

Figura 4 C mostram que com a utilização do filme de TiO₂:1% Ag, ocorreu um aumento da eficiência de fotodegradação em relação à Rodamina sem o uso de catalisador. Como pode ser verificado, o filme de 2 camadas de TiO₂:1% Ag mostrou uma maior eficiência fotocatalítica quando comparado com os filmes de 1 e 4 camadas.

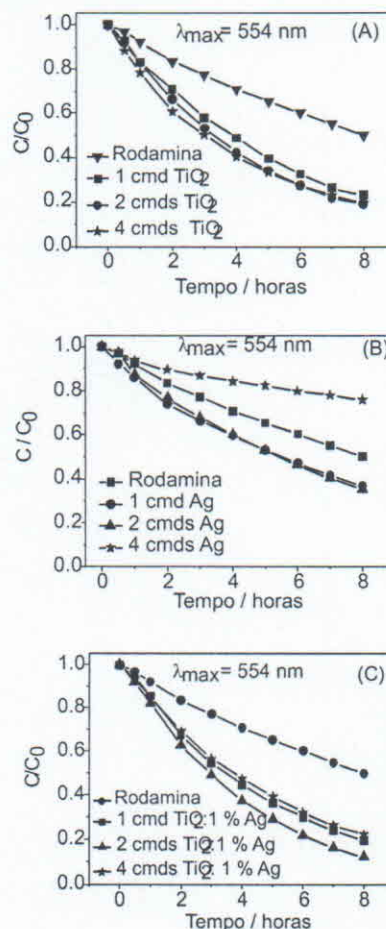


Fig. 4. Perfil de degradação da solução de Rodamina B utilizando filmes de diferentes camadas de: (A) TiO₂; (B) Ag e (C) TiO₂:1% Ag depositados sobre vidro.

Conclusões

Pode-se concluir que a síntese de filmes de TiO₂ nanoestruturados utilizando resinas preparadas pelo método dos precursores poliméricos foi importante para a formação da fase anatase. Além disto, a dopagem dos filmes de TiO₂ com Ag aumentou a eficiência fotocatalítica. O estudo com diferentes camadas de filmes depositados sobre suporte de vidro mostrou que para o TiO₂ puro, o aumento da espessura da camada é o único responsável pela maior atividade fotocatalítica. Para o caso do filme de TiO₂:1% Ag, a diminuição da

recombinação com conseqüente aumento da eficiência catalítica estão relacionados com a existência de dois efeitos associados que são a transferência de elétrons entre o TiO₂ e Ag e o efeito do aumento na espessura da camada.

CNPq, FAPESP, EMBRAPA, FINEP/MCT.

FOX, M. A.; DULAY, M.T. **Chem. Rev.**, Washington, v. 93, p. 341, 1993.
BOUDART, M.; DJEGA-MARIADASSON, G. Princeton: Princeton University Press, 1981.
RONCONI, C. M.; RIBEIRO, C.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 466, p. 435, 2008.
SUBRAMANIAN, V.; WOLF, E.; KAMAT, P. V. **J. Phys. Chem. B**, Washington, v. 105, p. 11439, 2001.
MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. **Appl. Catal. B: Environ.**, Amsterdam, v. 90, p. 205, 2009.
ZHANG, J.; LI, M.; FENG, Z.; CHEN, J.; LI, C. **J. Phys. Chem. B**, Washington, v. 110, p. 927, 2006.