

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS, MORFOLÓGICAS E FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM CÁLCIO E MAGNÉSIO EM DIFERENTES COMPOSIÇÕES

Angélica Gonçalves Oliveira (PIBIC/CNPq/UEM), Jéssica de Lara Andrade (Co-autora), Daniela Martins Fernandes de Oliveira (Orientadora), e-mail: danidqi@hotmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

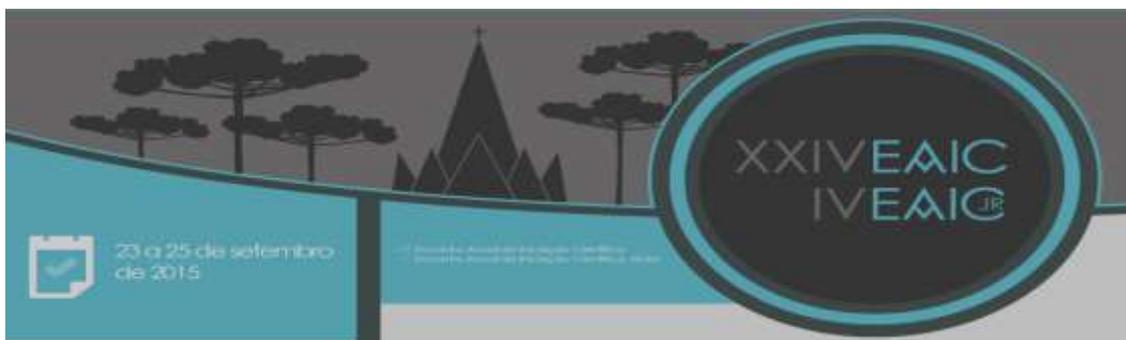
Ciências Exatas e da Terra – Química.

Palavras-chave: Nanoestruturas, óxidos, propriedades fotocatalíticas.

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados óxidos nanoestruturados puros e dopados (ZnO, CaO, MgO, $Zn_{1-x}Ca_xO$ e $Zn_{1-x}Mg_xO$, com x variando entre 0,01 a 0,10), a partir de um método sol-gel modificado. Os precursores dos respectivos óxidos foram calcinados em atmosfera de ar a 400°C. A morfologia, estrutura e as propriedades ópticas e fotocatalíticas destes óxidos nanoestruturados foram investigadas por meio das seguintes técnicas: DRX, FTIR, PAS/UV-Vis, TEM, SEM e espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. O diâmetro médio dos cristalitos estimado por meio da equação de Scherrer para os óxidos puros CaO, MgO e ZnO, foi de 32, 7 e 18 nm, respectivamente. Os óxidos dopados, $Zn_{1-x}Ca_xO$ e $Zn_{1-x}Mg_xO$, apresentaram diâmetro médio de cristalito entre 12 e 18 nm. Estes óxidos exibiram bandas de absorção na região do UV-Vis entre 260 e 370 nm, características dos óxidos puros ZnO, CaO e MgO. A energia de banda gap (E_g) dos óxidos diminuiu consideravelmente com a dopagem. A E_g estimada para o ZnO, CaO e MgO puros foi de 3,02, 3,93 e 3,76 eV, enquanto que para os dopados de $Zn_{1-x}Mg_xO$ e $Zn_{1-x}Ca_xO$ variou entre 2,65 a 2,96 eV e 2,63 a 2,70 eV, respectivamente. Os óxidos puros e dopados exibiram morfologias esféricas, cúbicas, e hexagonais, e em geral, encontram-se aglomerados. O ZnO puro nanoestruturado revelou-se o catalisador mais eficiente para a fotodegradação do MB sob luz visível, no entanto, os óxidos dopados $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ e $Zn_{0,99}Mg_{0,01}O$ também apresentaram atividade fotocatalítica apreciável para a degradação deste corante comparado aos óxidos puros CaO e MgO.

Introdução



Semicondutores são materiais com propriedades elétricas intermediárias às dos condutores e isolantes, sensíveis à presença de pequenas quantidades de impurezas, que alteram significativamente suas propriedades elétricas e ópticas, sobretudo na escala nanométrica. O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do “tipo n ” que apresenta energia de banda gap de 3,37 eV à temperatura ambiente. Devido principalmente às suas propriedades ópticas, eletrônicas e catalíticas, possui diversas aplicações, tais como em sensores e biossensores como eletrodo transparente em células solares, agente de reforço em compósitos e como catalisador. O óxido de cálcio (CaO) é um material isolante, com energia de banda gap ao redor de 7,7 eV e apresenta estrutura cúbica de face centrada. É amplamente utilizado em catálise e na fabricação de papel. O óxido de magnésio (MgO) também é um material isolante, possui uma ampla banda gap (~ 7 eV) e apresenta estrutura cúbica de face centrada. É utilizado como material adsorvente e também como catalisador na degradação de resíduos tóxicos. O presente trabalho teve como principal objetivo a obtenção destes óxidos nanoestruturados puros (CaO, MgO e ZnO) e dopados ($Zn_{1-x}Ca_xO$ e $Zn_{1-x}Mg_xO$), bem como, a investigação das propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas destes materiais por meio de diferentes técnicas.

Materiais e métodos

Reagentes

Nitrato de Zinco hexahidratado (Synth); Nitrato de Cálcio tetra hidratado (Baker); Nitrato de Magnésio hexahidratado (Sigma Aldrich); Ácido Cítrico (Merck); Poli(álcool vinílico) 98% hidrolisado $M_w = 13000-23000 g \cdot mol^{-1}$ (Sigma Aldrich), água destilada, Óxido de Zinco, Óxido de Cálcio, Óxidos Dopados de Zinco-Cálcio e Zinco-Magnésio nanoestruturados, Corante Azul de Metileno (MB) (Synth).

Procedimento Experimental

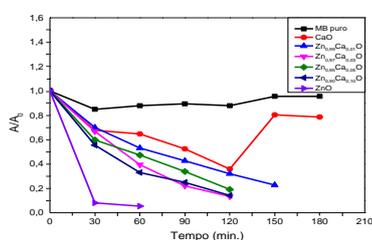
Os óxidos nanoparticulados puros e dopados (CaO, MgO, ZnO, $Zn_{1-x}Ca_xO$ e $Zn_{1-x}Mg_xO$) foram sintetizados a partir de um método sol-gel modificado (FERNANDES, D. M., 2009). Para a obtenção destes materiais, foi preparada uma solução aquosa diluída de PVA 10% (m/m) ou ácido cítrico e uma solução saturada contendo os respectivos nitratos dos metais. Em cada caso, as soluções dos compostos orgânicos (PVA ou ácido cítrico) e dos respectivos nitratos foram misturadas, obedecendo a uma determinada proporção de íon metálico:unidade monomérica. As cinzas resultantes foram calcinadas em atmosfera de ar a 400°C e os respectivos óxidos foram devidamente caracterizados. As propriedades fotocatalíticas dos óxidos sintetizados foram investigadas para a fotodegradação do corante Azul de Metileno (MB) sob irradiação com luz visível, usando uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W e fluência média de $43,82 J m^{-2} s^{-1}$. Para tais experimentos, partiu-se de 400 mL de uma solução aquosa de MB ($4 mg L^{-1}$), na qual foram



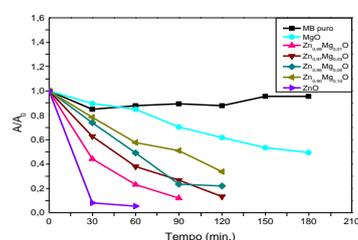
adicionados 400 mg dos respectivos óxidos. Inicialmente esta solução foi mantida no escuro sob agitação magnética. Após 1h, retirou-se uma alíquota de 4 mL, que foi centrifugada e em seguida analisada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. Repetiu-se este monitoramento a cada 30 minutos.

Resultados e Discussão

Os óxidos puros (ZnO, CaO e MgO) exibiram picos cristalográficos característicos de suas respectivas fases cristalinas, indicando elevado grau de pureza. Por sua vez, os óxidos dopados ($Zn_{1-x}Ca_xO$ e $Zn_{1-x}Mg_xO$), exibiram predominantemente picos característicos de uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO puro. A partir dos DRX, o diâmetro médio de cristalito de cada óxido sintetizado foi estimado usando a equação de Scherrer (ARSHAD, M., 2015). Os óxidos nanoestruturados puros CaO, MgO e ZnO apresentam diâmetro médio de cristalito ao redor de 32, 7 e 18 nm, respectivamente e os óxidos dopados ($Zn_{1-x}Ca_xO$ e $Zn_{1-x}Mg_xO$) entre 12 e 18 nm. Estes óxidos dopados apresentam bandas de absorção na região do UV-Vis entre 260 e 370 nm, características dos óxidos puros ZnO, CaO e MgO. A partir dos espectros de PA e da relação de Tauc (ARSHAD, M., 2015), foi possível estimar as energias de banda gap (E_g) para estas amostras. A energia de banda gap dos óxidos nanoestruturados puros ZnO, CaO e MgO foi de 3,02, 3,93 e 3,76 eV, respectivamente. Os óxidos dopados $Zn_{1-x}Mg_xO$ apresentaram E_g entre 2,65 e 2,96 eV e os óxidos $Zn_{1-x}Ca_xO$, por sua vez, apresentaram E_g entre 2,63 e 2,70 eV. Estes resultados indicam que a dopagem promoveu uma redução significativa na energia de banda gap dos óxidos, melhorando as características semicondutoras destes materiais. As imagens de TEM e SEM obtidas a partir da superfície dos óxidos puros e dopados revelaram que as nanopartículas estão dispostas em aglomerados de morfologia não uniforme, sendo possível observar estruturas com morfologia esférica, cúbica e hexagonal. A fotodegradação do corante Azul de Metileno (MB) sob luz visível, na presença dos óxidos nanoestruturados foi monitorada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis. A partir destes espectros foi possível observar a diminuição da banda de absorção máxima do corante em aproximadamente 665 nm, de 0,54 para 0,02 na presença de ZnO nanoestruturado, após 60 minutos de irradiação. Curvas de absorbância normalizada (A/A_0) versus tempo de irradiação, obtidas para todos os óxidos testados na degradação do MB são mostradas nas Figs. 1(a) e 1(b). É possível observar que dentre os óxidos testados, o ZnO nanoestruturado é o catalisador mais eficiente para a fotodegradação do MB, degradando cerca de 96% deste corante após 60 minutos de irradiação. No entanto, os óxidos dopados $Zn_{0,90}Ca_{0,10}O$ e $Zn_{0,99}Mg_{0,01}O$ também exibem atividade fotocatalítica apreciável para a degradação deste corante, superior à dos óxidos puros CaO e MgO.



(a)



(b)

Figura 1 - Cinética de degradação fotocatalítica da solução aquosa do corante Azul de Metileno (MB) utilizando como fotocatalisadores os óxidos nanoestruturados puros e dopados (ZnO, CaO e Zn_{1-x}Ca_xO) (a) e ZnO, MgO e Zn_{1-x}Mg_xO (b), em diferentes proporções.

Conclusões

Foi possível sintetizar óxidos nanoestruturados puros e dopados de ZnO, CaO, MgO, Zn_{1-x}Ca_xO e Zn_{1-x}Mg_xO em diferentes composições através de um método sol-gel modificado. Os óxidos dopados apresentam estrutura cristalina característica do ZnO. Pelo fato de apresentarem dimensões nanométricas que variam entre 7 e 32 nm, as nanopartículas destes óxidos encontraram-se aglomeradas, exibindo morfologias esféricas, cúbicas e hexagonais. A absorção óptica dos óxidos foi modificada com a dopagem, bem como, suas energias de banda gap que foram significativamente menores quando comparadas às dos óxidos puros, indicando que as propriedades ópticas e semicondutoras destes materiais foram melhoradas com a dopagem. Com relação à atividade fotocatalítica, o ZnO puro nanoestruturado revelou-se mais eficiente para a degradação do MB sob luz visível, no entanto, os óxidos dopados Zn_{0,90}Ca_{0,10}O e Zn_{0,99}Mg_{0,01}O também apresentaram atividade fotocatalítica apreciável para a degradação deste corante comparado aos óxidos puros CaO e MgO.

Agradecimentos

Ao DQI-UEM, ao CNPq pelo apoio financeiro e ao grupo de pesquisa GPBN.

Referências

ARSHAD, M. et al. Band gap engineering and enhanced photoluminescence of Mg doped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route. **Journal of Luminescence**, v. 161, p. 275-280, 2015.

FERNANDES, D. M. et al. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110-115, 2009.