



**Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Estruturais, Ópticas, Morfológicas e Fotocatalíticas de Nanopartículas de Óxidos de Cálcio e Magnésio Puros e Dopados com Zn<sup>2+</sup> em Diferentes Concentrações**

Priscilla Marcelli Viana (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Beatriz Alves Evangelista (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Gonçalves Oliveira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), 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, Físico-Química Inorgânica.**

**Palavras-chave:** Nanopartículas, Propriedades Ópticas, Óxidos dopados

**Resumo:**

Neste trabalho foram sintetizados óxidos nanoestruturados puros (CaO, MgO e ZnO) e dopados (CaO-Zn e MgO-Zn) contendo 1, 3, 5 e 10% em mol de íons Zn<sup>2+</sup>, por um método sol-gel modificado. Estes óxidos foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Absorção Fotoacústica na Região do Ultravioleta-Visível (PAS). O diâmetro médio de cristalito estimado para CaO, MgO e ZnO foi de 43, 21 e 109 nm, respectivamente. As dimensões médias dos nanocristais de CaO-Zn diminuíram de 51 nm (CaO-Zn 1%) para 14 nm (CaO-Zn 10%). Os nanocristais de MgO-Zn exibiram dimensões entre 19 e 29 nm. Os óxidos sintetizados exibiram morfologia predominantemente esférica e apresentaram bandas de absorção entre 230 e 370 nm. A energia de banda gap ( $E_g$ ) do MgO aumentou consideravelmente com a dopagem, de 3,40 eV para 4,53 eV (MgO-Zn 5%). Para o CaO, a dopagem com íons Zn<sup>2+</sup> não causou mudanças significativas em sua energia de banda gap, que se manteve ao redor de 3,17 eV. Todos os óxidos exibiram ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ ) superior a 9,63. Em meio ácido, os óxidos apresentaram baixa atividade fotocatalítica para a degradação do corante Azul de Metileno (MB), sob luz visível. Em meio alcalino, os óxidos CaO-Zn exibiram uma elevada eficiência fotocatalítica, enquanto que os óxidos MgO-Zn apresentaram apenas intensa adsorção.





## Introdução

A nanotecnologia é o estudo do comportamento dos materiais em escala nanométrica, na qual existe uma infinidade de sub-áreas com as quais a nanotecnologia pode contribuir, dentre as quais está a nanocatálise, que envolve a síntese, caracterização e aplicação de novas nanoestruturas em processos catalíticos. As propriedades fotocatalíticas dos semicondutores nanoestruturados são derivadas da formação de transportadores fotogerados (vacâncias e elétrons), que ocorre após absorção de radiação ultravioleta e/ou visível (UV-Vis). Dentre os semicondutores que vem sendo muito empregados como fotocatalisadores estão os óxidos metálicos nanoestruturados de ampla banda gap, como o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$ . O  $\text{ZnO}$  vem sendo muito investigado e empregado em fotocatalise em substituição ao  $\text{TiO}_2$ , devido à sua elevada eficiência na geração de espécies reativas (elétrons e vacâncias), à maior mobilidade e separação entre estas espécies, além deste óxido absorver uma maior fração da luz solar. Estudos têm demonstrado que as propriedades ópticas e fotocatalíticas do  $\text{ZnO}$  e de outros óxidos metálicos, como o  $\text{MgO}$  e o  $\text{CaO}$ , podem ser moldadas com a adição de íons dopantes [1, 2]. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de óxidos nanoestruturados puros ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{ZnO}$ ) e dopados ( $\text{CaO-Zn}$  e  $\text{MgO-Zn}$ ) contendo 1, 3, 5 e 10% em mol de íons  $\text{Zn}^{2+}$ , por um método sol-gel modificado, bem como, a avaliação da atividade fotocatalítica destes óxidos para a fotodegradação do corante Azul de Metileno (MB), sob luz visível.

## Materiais e métodos

### Reagentes

Nitrato de Zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Synth); Nitrato de Cálcio tetrahidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Baker); Nitrato de Magnésio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma Aldrich); Ácido Cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (Merck); Corante Azul de Metileno (MB); Ácido Clorídrico (Synth).

### Procedimento Experimental.

Os óxidos nanoparticulados puros e dopados foram sintetizados a partir de um método sol-gel modificado [3], utilizando ácido cítrico como precursor orgânico. As cinzas obtidas após combustão parcial da matéria orgânica





foram calcinadas em atmosfera de ar a 700°C e os respectivos óxidos foram caracterizados por FTIR, DRX, SEM, TEM e PAS. A atividade fotocatalítica dos óxidos foi investigada 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<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>. Para tais experimentos, partiu-se de 400 mL de uma solução aquosa de MB (4 mg L<sup>-1</sup>), na qual foram adicionados 400 mg dos respectivos óxidos. Inicialmente esta solução foi mantida no escuro sob agitação. 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 espectros de FTIR e os DRX obtidos para os óxidos puros e dopados evidenciaram a formação destes com elevado grau de pureza e uniformidade de fase cristalina. Os dados apresentados na **Tabela 1** mostram que o diâmetro médio de cristalito estimado por meio da equação de Scherrer para CaO, MgO e ZnO foi de 43, 21 e 109 nm, respectivamente. As dimensões médias dos nanocristais de CaO-Zn diminuíram de 51 nm (CaO-Zn 1%) para 14 nm (CaO-Zn 10%). O diâmetro médio dos nanocristais de MgO-Zn mantendo-se entre 19 e 29 nm.

**Tabela 1:** Dados de diâmetro médio do cristalito (nm), energia de banda gap (eV) e pH<sub>pcz</sub> da superfície dos óxidos nanoestruturados puros e dopados (CaO, CaO-Zn x, MgO, MgO-Zn x), calcinados em atmosfera de ar a 700°C.

Oxidos	Diâmetro médio de cristalito (nm)	Energia de banda gap (eV)	pH <sub>pcz</sub>
CaO	43 ± 9	3,14 ± 0,12	11,27
CaO-Zn1%	51 ± 8	3,17 ± 0,04	11,27
CaO-Zn5%	45 ± 13	3,17 ± 0,04	--
CaO-Zn10%	14 ± 2	3,17 ± 0,04	12,02
MgO	21 ± 1	3,40 ± 0,07	9,63
MgO-Zn1%	19 ± 2	3,40 ± 0,07	10,97
MgO-Zn5%	23 ± 2	4,53 ± 0,09	--
MgO-Zn10%	29 ± 3	4,21 ± 0,16	11,33





A energia de banda gap do MgO aumentou consideravelmente com a dopagem, de 3,40 eV para 4,53 eV (MgO-Zn 5%), enquanto que para o CaO, a dopagem com íons  $Zn^{2+}$  não causou mudanças significativas em sua energia de banda gap, que se manteve ao redor de 3,17 eV. Os óxidos apresentaram  $pH_{pcz}$  entre 9,63 e 12,02 e o estudo da atividade fotocatalítica destes, demonstrou que em meio ácido ( $pH=4,0$ ) todos os óxidos sintetizados apresentaram baixa eficiência fotocatalítica para a degradação do corante Azul de Metileno, sob luz visível. Em meio alcalino ( $pH=12,0$ ), os óxidos CaO e CaO-Zn exibiram elevada eficiência fotocatalítica, enquanto os óxidos MgO e MgO-Zn, exibiram apenas uma forte adsorção.

### Conclusões

Foi possível sintetizar de modo eficiente óxidos nanoestruturados de cálcio e magnésio puros e dopados com diferentes concentrações de  $Zn^{2+}$  (CaO-Zn e MgO-Zn). A dopagem do CaO e MgO com íons  $Zn^{2+}$  ocorreu de forma eficiente, alterando suas propriedades ópticas e fotocatalíticas, porém, sem o surgimento de fase segregada de ZnO. Todos os óxidos exibiram baixa eficiência fotocatalítica em meio ácido e em meio alcalino, somente os óxidos de cálcio puro e dopados (CaO e CaO-Zn) exibiram atividade fotocatalítica na degradação do corante MB sob luz visível.

### Agradecimentos

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

### Referências

1. KARTHIKEYAN, B., PANDIYARAJAN, T., MANGAIYARKARASI, K. Optical properties of sol-gel synthesized calcium doped ZnO nanostructures. **Spectrochimica Acta Part A**, 82, 2011, 97p.
2. IVETIĆ, T.B., ET AL. Effect of annealing temperature on structural and optical properties of Mg-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic efficiency in alprazolam degradation. **Ceramics International**, 40, 2014, 1545p.
3. FERNANDES, M. D. et al. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110-115, May 2009.

