

OBTENÇÃO E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS DE NANOCOMPÓSITOS DE MgO/ZnO

Daniel Novais Pires da Silva (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Gonçalves Oliveira, Jéssica de Lara Andrade, Daniela Martins Fernandes de Oliveira (Orientadora), e-mail: danielnovais-21@hotmail.com

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

Ciências Exatas e da Terra, Química.

Palavras-chave: Nanoestruturas, Óxidos Mistos, Propriedades Ópticas

Resumo

Neste trabalho foram sintetizados nanocompósitos (óxidos mistos) à base de semicondutores nanoestruturados de MgO/ZnO em diferentes razões molares, por meio de 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 (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de Absorção Fotoacústica na Região do Ultravioleta-Visível (PAS). O diâmetro médio de cristalito estimado para MgO e ZnO foi de 15 e 45 nm, respectivamente. Nos óxidos mistos, o diâmetro médio dos cristalitos de MgO variou entre 12 e 21 nm e os de ZnO entre 17 e 33 nm. Os óxidos sintetizados exibiram morfologias distintas, sendo possível detectar ambas as fases (MgO e ZnO) nos óxidos mistos. Tais óxidos apresentaram bandas de absorção entre 230 e 300 nm característica do MgO e entre 300 e 380 nm característica da transição eletrônica do ZnO. O MgO e o ZnO puros apresentaram energias de banda gap (E_g) de 2,92 eV e 3,04 eV, respectivamente. Nos óxidos mistos a E_g do MgO sofreu uma ligeira diminuição, sendo o menor valor de 2,37 eV para o MgO/ZnO 50/50, enquanto que a E_g do ZnO aumentou nos óxidos mistos, estando entre 3,11 e 3,19 eV. Os óxidos MgO/ZnO 0/100, 50/50, 60/40 e 70/30 exibiram uma interessante atividade fotocatalítica para a degradação do corante Azul de Metileno (MB) em pH = 4,0; 7,0 e 9,0, bem como, para o corante Alaranjado de Metila (MO) em pH = 7,0 e 9,0, sob irradiação na região do UV-Visível.

Introdução

Desde o século XVIII, com o advento da Revolução Industrial, até os dias atuais as indústrias vêm crescendo consideravelmente em número, áreas de atuação e variedade de produtos. Com isso, a ação antrópica sob o meio ambiente tem atingido dimensões catastróficas, que podem ser observadas através das alterações na qualidade do solo, do ar e principalmente da água. Dentre os diversos tipos de contaminação de águas naturais, destaca-se a contaminação por corantes têxteis que têm sido um dos grandes problemas

da sociedade moderna. Neste cenário, estima-se que anualmente até 200 mil toneladas de corantes orgânicos sejam perdidas como efluentes, e que devido à ineficiência dos processos convencionais de tratamento de águas residuais, grande parte destes efluentes persistem no meio ambiente. À vista disso, a comunidade científica tem direcionado a atenção para a obtenção e a utilização de nanoestruturas em processos aplicados para a remoção de cor de águas residuais. Dentre estas nanoestruturas, estão o TiO_2 e o ZnO que vem sendo extensivamente empregados como fotocatalisadores. Além disso, estudos têm demonstrado que a combinação de diferentes materiais, tais como, o ZnO e o MgO , são capazes de alterar algumas propriedades da fase majoritária (matriz). Diante disso, o presente trabalho teve como principal objetivo a obtenção de nanocompósitos (óxidos mistos) de MgO/ZnO em diferentes razões molares: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 e 0/100 a fim de investigar as propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e fotocatalíticas destes nanomateriais frente à degradação de corantes orgânicos, como o Azul de Metileno (MB) e o Alaranjado de Metila (MO), sob irradiação na região do UV-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 Magnésio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Sigma Aldrich); Poli(álcool vinílico) 98% hidrolisado $M_w = 13000\text{-}23000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Sigma Aldrich); Corante Azul de Metileno (MB); Corante Alaranjado de Metila (MO).

Procedimento Experimental

Os nanocompósitos à base de ZnO e MgO foram sintetizados a partir de um método sol-gel modificado (FERNANDES, 2009). Os precursores obtidos a partir da combustão parcial da matéria orgânica foram calcinados em atmosfera de ar a 500°C e os respectivos óxidos foram caracterizados por FTIR, DRX, MEV, MET e PAS. A atividade fotocatalítica dos óxidos metálicos foi investigada para a fotodegradação dos corantes MB e MO, sob irradiação com luz predominantemente visível, usando uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W e fluência média de $43,82\text{ J m}^{-2}\text{ s}^{-1}$. Para tais experimentos, partiu-se de 400 mL de uma solução aquosa de MB (4 mg L^{-1}) ou MO (15 mg L^{-1}), 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 4,0 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

O difratograma de raios-X do MgO puro (MgO/ZnO 100/0) mostra picos de difração em $2\theta = 36,7^\circ$; $42,9^\circ$; $62,2^\circ$; $74,7^\circ$; $78,5^\circ$, característicos de uma estrutura cúbica de face centrada. Por sua vez, os óxidos mistos de MgO/ZnO além dos picos de difração do MgO , exibem picos em $31,5^\circ$,

34,2°, 36,0°, 47,4°, 56,4°, 62,6°, 66,1°, 67,7°, 68,9°, 72,3°, 76,7°, característicos da fase wurtzita do ZnO. O diâmetro médio de cristalito de cada óxido sintetizado foi estimado por meio da equação de Scherrer (ARSHAD, 2015). Os óxidos puros MgO e ZnO exibiram diâmetro médio de cristalito de 15 e 45 nm, respectivamente. Os nanocompósitos exibiram cristalitos da fase MgO com diâmetros variando entre 12 e 21 nm e cristalitos da fase ZnO com dimensões entre 17 e 33 nm. Os espectros de FTIR dos nanocompósitos antes e depois da calcinação evidenciam bandas de absorção entre 400 e 500 cm^{-1} , características dos estiramentos das ligações dos respectivos metais com oxigênio (Mg-O e Zn-O), indicando a formação dos óxidos metálicos. Os espectros de PAS dos óxidos nanoestruturados mistos apresentam perfil de absorção fotoacústica característica de ambos os constituintes individuais (MgO e ZnO). A partir dos espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis foi possível estimar os valores de energia de banda gap (E_g) através da equação de Tauc (ARSHAD, 2015). Para os nanocompósitos foi possível detectar duas E_g , uma característica do MgO (~ 2,92 eV) e a outra característica da transição eletrônica do ZnO (~ 3,04 eV), valores estes característicos de semicondutores e estimados para os respectivos óxidos puros. Ainda, em relação aos óxidos mistos, é possível notar uma ligeira diminuição na E_g característica da transição eletrônica da fase MgO, que variou entre 2,37 e 2,85 eV. Por sua vez, os valores de E_g obtidos para a fase ZnO nos nanocompósitos variou entre 3,11 e 3,19 eV. As micrografias obtidas por MEV e MET revelaram que as nanopartículas dos óxidos MgO e ZnO exibem morfologias distintas, sendo possível detectar ambas as fases nos óxidos mistos e ainda, que os tamanhos médios destas partículas estão em acordo com o que foi estimado por meio dos resultados de DRX. Todos os óxidos apresentaram ponto de carga zero (pH_{pcz}) consideravelmente básico, entre 9,5 e 12,0. A **Figura 1** apresenta a porcentagem de degradação do corante MB, em função do tempo de irradiação com luz na região do UV-visível, na presença dos óxidos puros e mistos, em pH inicial ajustado em 4,0; 7,0 e 9,0. É possível observar que dentre os óxidos testados, o ZnO nanoestruturado é o catalisador mais eficiente para a fotodegradação do MB, independentemente do pH, degradando cerca de 93% (pH = 4,0 e 9,0), 99,7% (pH = 7,0), deste corante após 240 minutos de irradiação UV-Visível. Dentre os óxidos mistos, verifica-se que em todos os valores de pH testados, os nanocompósitos MgO/ZnO 50/50, 60/40 e 70/30 se mostraram mais eficientes para a degradação do corante MB.

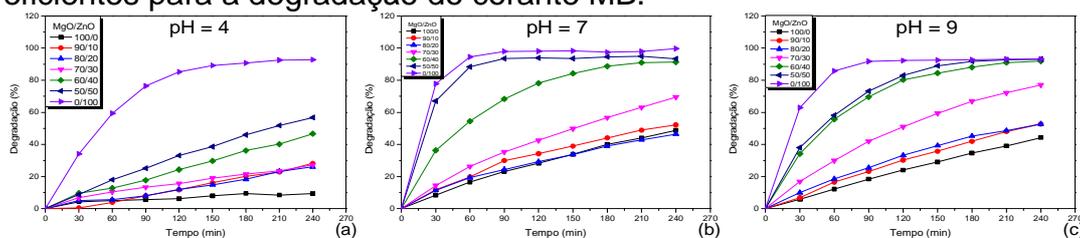


Figura 1: Degradação fotocatalítica (%) do corante MB em função do tempo de irradiação utilizando como catalisadores os óxidos nanoestruturados puros e mistos e com pH inicial ajustado para (a) 4,0, (b) 7,0 e (c) 9,0.

A **Figura 2** apresenta a porcentagem de degradação do corante MO, em função do tempo de irradiação com luz predominantemente visível, na presença dos respectivos óxidos nanoestruturados puros e mistos, em pH inicial ajustado em 4,0; 7,0 e 9,0. Em meio ácido (pH=4,0) todos os óxidos sintetizados apresentaram baixa eficiência fotocatalítica para a degradação do corante MO. Em pH=7,0 e 9,0 é possível observar que o ZnO exibe atividade fotocatalítica apreciável para a degradação deste corante, degradando cerca de 72,7% em pH=7,0 e 74,5% em pH=9,0 após 240 minutos de irradiação. Para ambos os corantes foi possível verificar que os nanocompósitos contendo maior teor de ZnO exibiram um melhor desempenho fotocatalítico.

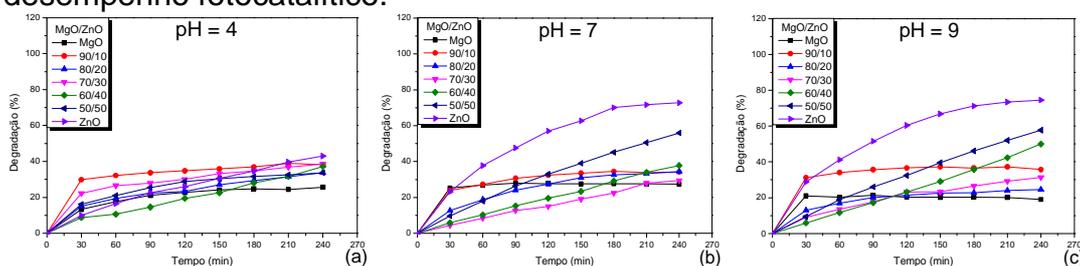


Figura 2: Degradação fotocatalítica (%) do corante MO em função do tempo de irradiação utilizando como catalisadores os óxidos nanoestruturados puros e mistos e com pH inicial ajustado para (a) 4,0, (b) 7,0 e (c) 9,0.

Conclusões

Foi possível sintetizar óxidos nanoestruturados puros e mistos à base de MgO/ZnO em diferentes proporções (100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 40/60, 50/50 e 0/100) através de um método sol-gel modificado. Picos de difração característicos de ambas as fases, MgO e ZnO, foram detectados nos difratogramas de raios-X de todos os óxidos mistos. Os cristallitos exibiram diâmetro médio entre 15 e 45 nm. O preparo dos óxidos mistos possibilitou a moldagem das propriedades ópticas destes semicondutores, bem como, de suas energias de banda gap. Os fotocatalisadores MgO/ZnO nas razões molares, 0/100, 50/50, 60/40 e 70/30, revelaram-se eficientes para a degradação dos corantes Azul de Metileno (MB) e Alaranjado de Metila (MO) sob irradiação na região do UV-visível.

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, 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, 2009.