

DESENVOLVIMENTO DE SEMICONDUTORES NANOESTRUTURADOS À BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE ZINCO E MAGNÉSIO COM POTENCIAL ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Carlos Eduardo Scanferla (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Gonçalves Oliveira, Jéssica de Lara Andrade, Daniela Martins Fernandes de Oliveira (Orientador), e-mail: carlos.scanferla27@gmail.com

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

Ciências Exatas e da Terra, Química

Palavras-chave: Nanoestruturas, Óxidos mistos, fotocatalise

Resumo:

Neste trabalho foram sintetizados óxidos mistos nanoparticulados à base de ZnO/MgO em diferentes razões molares, por meio de um método sol-gel modificado. Estes óxidos foram caracterizados por Difração de Raio-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS) na região do UV-visível, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O diâmetro médio dos cristalitos de ZnO diminuiu de 55 nm (ZnO puro) a 16 nm (MgO/ZnO 50/50) enquanto que o diâmetro médio dos cristalitos de MgO variou entre entre 13 nm (MgO puro) e 28 nm (MgO/ZnO 50/50). Os óxidos apresentaram uma ampla absorção entre 250 e 360 nm, característica do ZnO, e uma banda de absorção mais estreita e centrada na região ultravioleta, característica do MgO entre 250 e 280 nm. Os óxidos puros de zinco e magnésio apresentaram energia de gap (E_g) de 3,08 eV e 3,06 eV, respectivamente, as quais variaram entre 3,19 e 3,22 para o ZnO e 2,26 e 3,14 para o MgO nos óxidos mistos. O ZnO apresentou partículas com morfologia esférica, enquanto o MgO apresentou uma morfologia mais compactada. Nos óxidos mistos foi possível detectar ambas as fases. Os óxidos ZnO/MgO exibiram uma interessante atividade fotocatalítica para a fotodegradação do corante Azul de Metileno (MB) degradando cerca de 99% em pH = 7,0. Essa taxa também foi observada para o corante Alaranjado de Metila (MO) em pH = 9,0 na presença do ZnO puro, após 240 min sob irradiação UV-visível.

Introdução

Semicondutores nanoestruturados à base de óxidos metálicos como ZnO e MgO, apresentam baixo custo e propriedades interessantes para uma variedade de aplicações. Seu potencial uso em fotocatalise heterogênea, visando a descontaminação de águas residuais, tem sido alvo de inúmeras pesquisas. O ZnO é um semicondutor do tipo “n” com uma energia de gap

relatada ao redor de 3,3 eV à temperatura ambiente, que tem sido extensivamente utilizado em processos fotocatalíticos em substituição ao TiO_2 por absorver uma maior fração do espectro solar. O MgO , em dimensões micrométricas, é considerado um material isolante e versátil, com energia de gap ao redor de 7,8 eV, além de exibir uma excelente estabilidade termodinâmica. Em dimensões nanométricas, o MgO pode apresentar características semicondutoras, podendo exibir energia de gap inferior a 3,0 eV. Visando explorar as excelentes propriedades físicas e químicas de ambos os materiais, bem como, seu potencial fotocatalítico, no presente trabalho foram sintetizados óxidos puros e mistos à base de ZnO/MgO nas proporções molares: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 e 0/100. Os óxidos puros e mistos produzidos foram caracterizados por difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Absorção Fotoacústica (PAS) na região do UV-visível, Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As propriedades fotocatalíticas destes nanomateriais foram investigadas frente à degradação de corantes orgânicos Azul de Metileno (MB) e 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 Mw: 13000-23000 g/mol (Sigma Aldrich); Corante Azul de Metileno (MB) (Synth); Corante Alaranjado de Metila (MO) (Synth).

Procedimento Experimental

Os semicondutores nanoestruturados puros e mistos 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 DRX, FTIR, PAS, MEV e MET. A atividade fotocatalítica dos óxidos semicondutores 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 ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$) ou MO ($15,0 \text{ mg L}^{-1}$), na qual foram adicionados 400 mg dos respectivos óxidos. Inicialmente esta solução foi mantida no escuro sob agitação por cerca de 1 hora. Posteriormente, retirou-se uma alíquota de 4,0 mL, que foi centrifugada e em seguida analisada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, sendo monitorada a banda de máxima absorção de ambos os corantes MB ($\lambda = 665 \text{ nm}$) e MO ($\lambda = 464 \text{ nm}$). Repetiu-se este monitoramento a cada 30 minutos.

Resultados e Discussão

Acerca da caracterização dos semicondutores sintetizados, os difratogramas de raios-X dos óxidos mistos exibiram picos de difração em 2θ : 31,8°, 34,4°, 36,3°, 47,5°, 56,5°, 62,7°, 66,3°, 67,9°, 69,0°, 72,5°, 76,9°, característicos de uma fase cristalina do tipo wurtzita do ZnO (WANG, 2017), bem como, picos característicos da estrutura cristalina cúbica de face centrada do MgO em 36,8°; 42,9°; 62,2°; 74,5°; 78,5° (WANG, 2017). O diâmetro médio de cristalito de cada óxido sintetizado foi estimado por meio da equação de Scherrer (ARSHAD, 2015). O diâmetro médio dos cristalitos de ZnO diminuiu de 55 nm (ZnO puro) a 16 nm (ZnO/MgO 50/50) enquanto que o diâmetro médio dos cristalitos de MgO variou entre entre 13 nm (MgO puro) e 28 nm (ZnO/MgO 50/50). Os espectros de FTIR dos nanocompósitos antes e depois da calcinação exibem bandas de absorção entre 400 e 500 cm^{-1} , características dos estiramentos das ligações dos respectivos metais com oxigênio (Zn-O e Mg-O), evidenciando a formação dos óxidos metálicos. A partir dos espectros de absorção fotoacústica na região do UV-vis foi possível estimar os valores de energia de gap (E_g) através da equação de Tauc (ARSHAD, 2015). Para o ZnO e MgO puros, observou-se valores de E_g muito próximos, sendo eles iguais a $3,08 \pm 0,05$ e $3,06 \pm 0,06$ eV, valores estes característicos de semicondutores. De maneira geral, nos nanocompósitos de ZnO/MgO foi possível detectar duas energias de banda gap, características da transição eletrônica de ambos os óxidos ZnO e MgO. Além disso, nos óxidos mistos a E_g característica da transição eletrônica da fase ZnO apresenta valores variando entre 3,19 e 3,22 eV, enquanto que os valores de E_g estimados para a fase MgO variaram entre 2,26 e 3,14 eV. As imagens obtidas por MET e MEV para o ZnO puro revelaram que trata-se de um material muito particulado e de morfologia esférica. O MgO puro, por sua vez, exibe uma morfologia mais compactada do tipo lamelar. Nos óxidos mistos foram detectadas morfologias características de ambas as fases. A **Figura 1. (a)** apresenta a taxa (%) 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 7,0. É possível observar que a taxa de degradação do corante MB na presença de todos os óxidos testados, após 240 min de irradiação foi de ~ 99%. Após 60 min de irradiação, verifica-se que o ZnO nanoestruturado mostrou-se o fotocatalisador mais eficiente uma vez que este degradou 98% do corante MB. A **Figura 1. (b)** apresenta a taxa (%) de degradação do corante MO, em função do tempo de irradiação com luz predominantemente visível, na presença dos respectivos semicondutores nanoestruturados puros e mistos, em pH inicialmente ajustado para 9,0. Após 240 min de irradiação o corante apresentou uma degradação ao redor de 99% na presença de ZnO, demonstrando ser o melhor catalisador para a fotodegradação deste corante quando comparado aos óxidos mistos e ao MgO puro. É possível observar que o MO na presença dos óxidos mistos ZnO/MgO 90/10, 80/20 e 70/30 exibiu uma degradação considerável, de aproximadamente 88%, 60% e 57%, respectivamente após 240 min de irradiação. Para ambos os

corantes foi possível verificar que os óxidos mistos contendo maior teor de ZnO exibiram um melhor desempenho fotocatalítico. Comparando estes resultados como os obtidos em trabalhos anteriores é possível constatar que óxidos mistos de MgO/ZnO apresentaram atividade fotocatalítica inferior aos óxidos de ZnO/MgO.

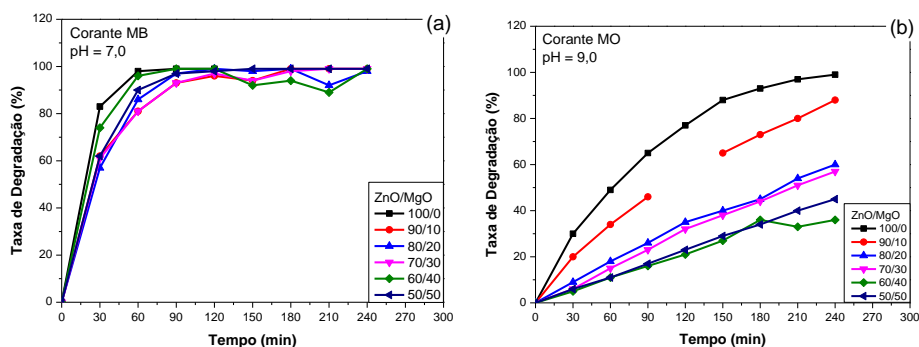


Figura 1. Taxa de degradação (%) do corante (a) MB e (b) MO em função do tempo de irradiação, utilizando como catalisadores os óxidos puros e mistos.

Conclusões

Foi possível sintetizar óxidos nanoestruturados puros e mistos à base de ZnO/MgO em diferentes proporções: 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50 e 0/100, através de um método sol-gel modificado. Picos de difração característicos de ambas as fases, ZnO e MgO, foram detectados nos difratogramas de raios-X das amostras. O diâmetro médio dos cristalitos de ZnO diminuiu de 55 nm (ZnO puro) a 16 nm (MgO/ZnO 50/50) enquanto que o diâmetro médio dos cristalitos de MgO variou entre entre 13 nm (MgO puro) e 28 nm (MgO/ZnO 50/50). O preparo dos óxidos mistos possibilitou a moldagem das propriedades ópticas destes semicondutores, bem como, de suas E_g . Os fotocatalisadores ZnO/MgO revelaram-se eficientes para a degradação dos corantes MB e MO sob irradiação UV-vis.

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.
- WANG, J. *et al.* Experimental and theoretical studies of ZnO and MgO for the rapid coagulation of graphene oxide from aqueous solutions. **Separation and Purification Technology**, v. 184, p. 88-96, 2017.