

NANOFIBRAS DE ZnO PRODUZIDAS POR ELECTROSPINNING: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Carlos Eduardo Scanferla (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Gonçalves Oliveira, Jéssica de Lara Andrade, 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: óxido de zinco, eletrospinning, fotocatalise.

Resumo:

Neste trabalho foram produzidas nanofibras de ZnO a partir de nanofios precursores de PVA/Acetato de Zinco (AcZn) obtidos por electrospinning, em proporções mássicas 1:1; 2:1; e 4:1, os quais foram calcinados em ar a 500 °C por 4 horas. Os materiais produzidos foram caracterizados por 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 UV-visível (PAS/UV-vis). Os espectros de FTIR das nanofibras de ZnO produzidas após calcinação dos nanofios apresentaram bandas de absorção características da ligação Zn-O, evidenciando a degradação dos precursores orgânicos e formação do óxido. As imagens de MEV dos nanofios de PVA/AcZn nas proporções mássicas 1:1; 2:1 e 4:1 revelaram que estes são constituídos por fios alongados, de superfície lisa e livres de “beads”, e ainda, que o teor de acetato afeta apenas o diâmetro dos fios, não modificando sua morfologia. Após calcinação dos nanofios precursores, apenas os preparados nas proporções de PVA/AcZn 1:1 e 4:1 produziram ZnO no formato de fibras, constituídas por grãos interconectados. As amostras de ZnO obtidas após calcinação dos nanofios nas proporções 1:1; 2:1 e 4:1 apresentaram valores de energia de gap (E_g) de 2,95, 3,15 e 3,02 eV, respectivamente e os valores de área específica estimados para cada uma destas amostras foram de 25,26; 20,95 e 23,79 m²/g. As nanofibras de ZnO exibiram uma interessante atividade fotocatalítica para a fotodegradação do corante Azul de Metileno (MB) em pH 7,0 e 9,0, sob luz UV-visível.

Introdução:

Com o crescente desenvolvimento industrial e aumento populacional, um dos problemas ambientais que vem causando grande preocupação em todo o mundo é a contaminação de águas por corantes. Os corantes são compostos orgânicos que oferecem um grande risco para o meio ambiente, pois quando em contato com a água, estes compostos se tornam mais estáveis e mais difíceis de serem degradados, devido às suas complexas estruturas químicas. Diante deste problema,

estima-se que mais de 50% dos países do mundo sofrerão com a falta de água em 2025 (THAVASI, 2008). Neste cenário, inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas buscando novas técnicas e novos materiais para remediar a contaminação de efluentes por corantes orgânicos. Dentre estes inúmeros estudos, destacam-se os desenvolvidos na área de nanotecnologia aliada à fotocatalise heterogênea, que utiliza semicondutores nanoestruturados como fotocatalisadores para degradar poluentes orgânicos e inorgânicos, na presença de luz ultravioleta e/ou visível. Dentre inúmeros semicondutores que vem sendo utilizados como fotocatalisadores na descontaminação de efluentes, o ZnO tem se destacado por sua ampla energia de gap (relatada ao redor de 3,37 eV), elevada estabilidade fotoquímica, considerável absorção de luz solar (na região do visível), elevado poder oxidativo e alta eficiência na geração e separação de elétrons e vacâncias foto gerados. Todas as características do ZnO são essenciais a um bom fotocatalisador, no entanto, vale destacar que tais características são fortemente dependentes das propriedades físicas e químicas do material, como estrutura, cristalinidade, tamanho de partícula e morfologia. Alguns estudos têm demonstrado que a eficiência fotocatalítica do ZnO, bem como, de outros óxidos metálicos sob a forma de nanofibras ou nanobastões, é superior quando comparada ao mesmo material sob a forma de nanopartículas esféricas (YI, 2016). Tais constatações científicas motivaram o presente trabalho a preparar ZnO sob a forma de nanofibras a fim de testar sua atividade fotocatalítica. Uma técnica comumente utilizada para a preparação de nanofibras é a de *electrospinning*. Dentre diversos materiais que podem ser produzidos por esta técnica, podemos incluir as nanofibras de semicondutores, que vêm sendo empregadas em inúmeras aplicações, tais como: catálise, fotocatalise, adsorção e sensores. Além disso, é importante destacar que óxidos metálicos sob a forma de fibras são obtidos indiretamente por meio da eletrofiliação de uma solução precursora contendo geralmente um material polimérico e um sal metálico e posterior calcinação (ZHANG, 2012). Visando investigar as propriedades físicas e químicas do ZnO sob a forma de nanofibras, bem como seu potencial fotocatalítico, no presente trabalho foram produzidas nanofibras de ZnO a partir da obtenção e calcinação de nanofios precursores à base de PVA/AcZn em proporções mássicas 1:1; 2:1; 4:1. Os materiais produzidos foram caracterizados por 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 UV-visível (PAS/UV-vis) e fisissorção de N₂. A eficiência fotocatalítica das nanofibras de ZnO foi investigada para a degradação do corante orgânico Azul de Metileno (MB), sob luz UV-visível, em pH 7,0 e 9,0.

Materiais e métodos

Reagentes

Acetato de Zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (JAND Química); Água destilada.; Poli(álcool vinílico) 98% hidrolisado Mw: 13000-23000 g/mol (Sigma Aldrich); Azul de Metileno (MB) (Synth);

Procedimento Experimental

Os nanofios de PVA/AcZn em proporções mássicas 1:1, 2:1 e 4:1 foram produzidos por *electrospinning*. Os nanofios precursores foram calcinados em atmosfera de ar,

a 500 °C por 4 horas, dando origem a nanofibras de ZnO. As amostras produzidas foram caracterizadas por FTIR, MEV, MET, PAS e fisissorção de N₂. A atividade fotocatalítica das nanofibras de ZnO foi investigada para a fotodegradação do corante MB, sob irradiação com luz UV-visível, usando uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W e fluência de 43,82 J m⁻² s⁻¹. Para tais experimentos, partiu-se de 45 mL de uma solução aquosa de MB (4,0 mg L⁻¹), na qual foram adicionados 45 mg de fotocatalisador. Inicialmente esta solução foi mantida no escuro, sob agitação por cerca de 1 hora. Posteriormente, retirou-se uma alíquota de 1,0 mL, que foi centrifugada e em seguida analisada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, sendo monitorada a banda de máxima absorção do corante MB (λ = 665 nm). Repetiu-se este monitoramento a cada 60 minutos até 240 minutos de irradiação.

Resultados e Discussão

Os espectros de FTIR das nanofibras de ZnO produzidas após a calcinação dos nanofios precursores de PVA/AcZn apresentaram bandas de absorção entre 400 e 500 cm⁻¹, características do estiramento da ligação Zn-O, evidenciando a decomposição dos precursores orgânicos e a formação do ZnO. A partir dos espectros obtidos por PAS/UV-vis foi possível estimar a energia de gap (E_g) do ZnO por meio da equação de Tauc (ARSHAD, 2015), que foi de 2,95, 3,15 e 3,02 eV para as nanofibras de ZnO produzidas a partir da calcinação dos nanofios de PVA/AcZn nas proporções 1:1; 2:1 e 4:1, respectivamente. As imagens de MET e MEV revelaram que as amostras de ZnO produzidas a partir dos precursores de PVA/AcZn 1:1 e 4:1 mantiveram a morfologia de fibra após a calcinação. Por outro lado, o ZnO produzido após calcinação dos nanofios de PVA/AcZn 2:1 é constituído por agregados de partículas, com morfologia não uniforme, não exibindo o formato de fibra. A **Figura 1 (a)** apresenta o percentual de degradação do corante MB em função do tempo de irradiação com luz UV-visível, na presença das nanofibras de ZnO, em pH inicial ajustado em 7,0. Após 240 minutos de irradiação, a degradação do corante MB foi de 99% na presença das nanofibras 2:1 e 4:1, e de 91% para as nanofibras de ZnO produzidas na proporção de PVA/AcZn 1:1. A **Figura 1 (b)** apresenta o percentual de degradação do corante MB em função do tempo de irradiação, na presença das nanofibras de ZnO, em pH 9,0. Após 240 minutos de irradiação, aproximadamente 99, 98 e 91% do corante MB foi degradado na presença das nanofibras de ZnO 1:1; 2:1 e 4:1, respectivamente.

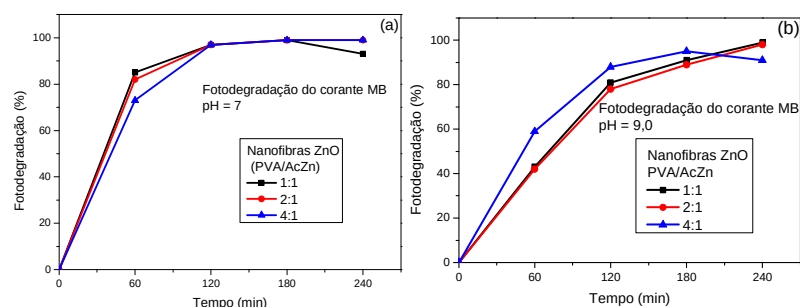


Figura 1. Fotodegradação (%) do corante MB em função do tempo de irradiação, utilizando como fotocatalisadores as nanofibras de ZnO: **(a)** pH = 7,0 e **(b)** pH = 9,0.

Conclusões

Foi possível sintetizar nanofibras de ZnO a partir da calcinação de nanofios precursores à base de PVA/AcZn produzidos em proporções mássicas 1:1; 2:1 e 4:1, por *electrospinning*. Imagens de MEV dos nanofios de PVA/AcZn 1:1; 2:1 e 4:1 revelaram que estes são constituídos por fios alongados, de superfície lisa e livres de “beads”, e ainda, que a proporção de acetato de zinco afeta o diâmetro dos fios mas não a morfologia. No entanto, após calcinação em ar a 500 °C por 4 horas, apenas os nanofios produzidos nas proporções 1:1 e 4:1 deram origem a nanofibras de ZnO. O nanofio de PVA/AcZn 2:1 resultou em um material particulado, não mantendo o formato de fibra. O preparo das nanofibras de ZnO possibilitou a moldagem das propriedades ópticas destes semicondutores, que exibiram E_g de 2,95 (1:1), 3,15 (2:1) e 3,02 eV (4:1). As nanofibras (1:1 e 4:1) e os nanogrãos (2:1) de ZnO revelaram-se eficientes fotocatalisadores para a degradação do corante MB, sob irradiação UV-visível, chegando a degradar 99% do corante após 240 minutos de irradiação em pH 7,0 e 9,0.

Agradecimentos

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

Referências

- ARSHAD, M. ANSARI, M. M. AHMED, A. S. TRIPATHI, P. ASHRAF, S. S. Z. NAQVI, A. H. AZAM, A. 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.
- THAVASI, V. SINGH, G. RAMAKRISHNA, S. Electrospun nanofibers in energy and environmental applications. **Energy Environmental Science**, v. 1, p. 205-221, 2008.
- YI, Z. LUO, J. YE, X. YI, Y. HUANG, J. YI, Y. DUAN, T. ZHANG, W., TANG, Y. Effect of synthesis conditions on the growth of various ZnO nanostructures and corresponding morphology-dependent photocatalytic activities. **Superlattices and Microstructures**, v. 100, p. 907-917, 2016.
- ZHANG, Y. WANG, Y. JIA, J. WNG, J. Nonenzymatic glucose sensor based on graphene oxide and electrospun NiO nanofibers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 171-172, p. 580-587, 2012.