

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE ZnO/MgO COM POTENCIAL ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Carlos Eduardo Scanferla (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Angélica Gonçalves Oliveira (PG/UEM), Jéssica de Lara Andrade (PG/UEM), Daniela Martins Fernandes de Oliveira (Orientadora), e-mail: dmfoliveira2@uem.br

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

Ciências Exatas e da Terra, Química

Palavras-chave: Óxido de zinco, óxido de magnésio, eletrofiação

Resumo

Nanofibras compósitas precursoras à base de poli(álcool vinílico) (PVA), acetato de zinco (AcZn) e acetato de magnésio (AcMg) foram produzidas por eletrofiação, e denominadas como AcZn/AcMg 100/0 e AcZn/AcMg 90/10, em que 100/0 e 90/10 indicam a respectiva proporção molar. As nanofibras precursoras foram calcinadas, resultando em nanofibras de ZnO/MgO 100/0 e 90/10. As propriedades estruturais e morfológicas desses materiais foram investigadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV). A partir dos resultados de FTIR foi possível verificar a efetiva formação dos óxidos ZnO e/ou MgO nas amostras calcinadas, evidenciada por uma intensa banda de absorção na região de 400-500 cm^{-1} , característica da vibração das ligações Zn-O e/ou Mg-O. As micrografias obtidas por MEV mostraram que as nanofibras precursoras exibem diâmetro médio de 522 nm (AcZn/AcMg 100/0) e 519 nm (AcZn/AcMg 90/10). As amostras calcinadas à base de ZnO/MgO 100/0 e 90/10 mantiveram a morfologia de fibras alongadas e uniformes, com diâmetros médios de 295 nm para o ZnO/MgO 100/0 e 155 nm para a amostra de ZnO/MgO 90/10. Resultados da literatura revelam que a fotodegradação de diferentes poluentes orgânicos utilizando fotocatalisadores compósitos à base de ZnO/MgO podem apresentar elevadas taxas de degradação em baixos tempos de irradiação, principalmente quando esses materiais exibem morfologia de nanofibras.

Introdução

Atualmente, segundo a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO), cerca de 2,2 bilhões de pessoas não têm acesso a água potável, e 55% da população mundial, se quer têm saneamento básico (UNESCO, 2020). Diante desse cenário, o tratamento e a reutilização de efluentes por indústrias têxteis, por exemplo, poderia contribuir para reduzir essas estimativas, bem como, evitar que ~20% das 700.000 toneladas de corantes sintéticos produzidos globalmente, fossem liberados como efluentes em corpos de água, sem tratamento adequado (NGUYEN e JUANG, 2020). A presença desses corantes em efluentes, oferecem grande risco ao meio ambiente e à saúde da população, devido a

sua toxicidade, carcinogenicidade e estabilidade. Frente a esse problema, inúmeros métodos para o tratamento de efluentes vêm sendo desenvolvidos. Dentre esses métodos, destaca-se a fotocatalise heterogênea, que apresenta baixo custo e elevada eficiência no tratamento de efluentes. À vista disso, a comunidade científica tem direcionado a atenção para a obtenção de diversas nanoestruturas que podem ser utilizadas em processos fotocatalíticos, podendo-se destacar o MgO e o ZnO. O ZnO tem sido extensivamente investigado como fotocatalisador devido a sua energia de gap relatada ao redor de 3,37 eV e estabilidade química e térmica (ABED, 2019). Essas e outras propriedades do ZnO podem ser aprimoradas quando combinado com outros óxidos, como o MgO, por exemplo. O MgO exibe elevada área específica, atividade antimicrobiana e recentemente tem demonstrado potencial para ser empregado como fotocatalisador (BAYSAL, 2020). Além disso, muitos estudos apontam que a eficiência fotocatalítica do MgO e/ou do ZnO pode aumentar em função da morfologia, especialmente sob a forma de nanofibras (MANTILAKA, 2018). Tais constatações científicas motivaram o presente estudo a preparar nanofibras a base de PVA e AcZn/AcMg por eletrofiação, a fim de se manter a morfologia de nanofibra após a calcinação, e aumentar o potencial fotocatalítico do ZnO/MgO (100/0 ou 90/10), no tratamento de soluções aquosas contendo corantes orgânicos tóxicos.

Materiais e métodos

Procedimento Experimental

Nanofibras compósitas precursoras a base do polímero PVA e AcZn/AcMg foram produzidas por eletrofiação, nas proporções molares de 100/0 e 90/10 com relação aos respectivos acetatos. Para a obtenção desses materiais, foi preparada uma solução aquosa diluída (12% m/m) de PVA (98% hidrolisado, $M_w=13000-23000 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich), e diferentes teores de AcZn ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Synth) e/ou AcMg ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Dinâmica) foram adicionadas. As nanofibras precursoras foram calcinadas em forno mufla, em atmosfera de ar à 500°C por 4 h, resultando em nanofibras inorgânicas à base de ZnO/MgO 100/0 e 90/10.

Resultados e Discussão

Nos espectros de FTIR das nanofibras compósitas precursoras à base de PVA e AcZn/AcMg (**Fig. 1(a)**), verifica-se uma intensa banda de absorção localizada na região entre 3200-3700 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de grupos O-H, característicos de moléculas de água, bem como, do PVA utilizado na eletrofiação dos materiais. Outras bandas de absorção também características dos reagentes precursores (PVA e acetatos) foram observadas nas regiões entre 500-1700 cm^{-1} e em 1735 cm^{-1} , e podem ser atribuídas aos estiramentos C=C/C-H e ao alongamento C=O, respectivamente. De maneira análoga, nos espectros de FTIR do ZnO/MgO 100/0 e 90/10, sob a forma de fibras (**Fig. 1(b)**), é possível observar ainda a banda de absorção na região de 3200-3700 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação O-H, proveniente de moléculas de água adsorvidas

na superfície destes materiais. No entanto, uma notável redução da intensidade desta banda é verificada após a calcinação, indicando que os precursores orgânicos utilizados foram degradados durante a etapa de calcinação. Bandas de absorção características dos estiramentos das ligações Zn-O e/ou Mg-O, são observadas nas regiões entre 400 e 500 cm^{-1} , e indicam a efetiva formação dos materiais de interesse. As imagens de MEV revelaram que o ZnO/MgO com proporção molar de 100/0 e 90/10 (**Fig. 1 (e-f)**), assim como esperado, mantiveram a morfologia de nanofibra após a calcinação. O diâmetro médio das nanofibras precursoras de ZnO/MgO foram de 522 nm (100/0) e 519 nm (90/10), os quais reduziram para 295 e 155 nm , respectivamente, após a calcinação. Adicionalmente, é possível observar que o ZnO/MgO 100/0 exibiu morfologia de fibras constituídas por nanogrãos, diferentemente do composto contendo MgO. O composto ZnO/MgO 90/10, por sua vez, se mostrou semelhante as nanofibras precursoras.

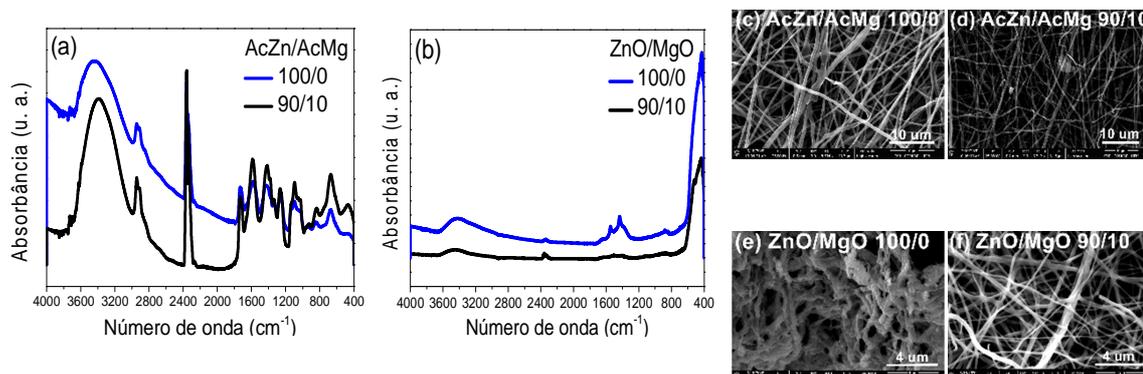


Fig. 1. Espectros de FTIR obtidos para as nanofibras à base de (a) AcZn/AcMg e (b) ZnO/MgO em diferentes proporções molares. Micrografias de MEV obtidas para as nanofibras à base de (c-d) AcZn/AcMg (100/0 e 90/10) e (e-f) ZnO/MgO (100/0 e 90/0).

Com base em resultados da literatura foi possível constatar o potencial do ZnO/MgO, em atuar como eficientes fotocatalisadores no tratamento de soluções aquosas contendo corantes. Panchal, *et al.*, 2019, relatam que com nanocompósitos hexagonais à base de ZnO/MgO e diâmetro de cristalito de 33 nm , foi possível degradar 89% da solução aquosa contendo o corante Azul de Metileno em 120 min de irradiação (PANCHAL, 2019). Nanofibras de MgO com diâmetros entre $50\text{-}150\text{ nm}$, degradaram cerca de 98% do corante *reactive yellow*, em 80 min de irradiação (MANTILAKA, 2018). Nanogrãos de ZnO/MgO com partículas de 25 nm , atingiram 83% de taxa de degradação em 90 min para o corante *Rhodamine B* (ANAND, 2019). Nanocristais de ZnO/MgO com diâmetro de cristalito ao redor de 23 nm , degradaram cerca de 91% do corante *Rhodamine B* em 80 min de irradiação (ABED, 2019). Vale ressaltar que devido à suspensão das atividades presenciais na UEM por conta da pandemia da COVID-19, não foi possível avaliar o potencial fotocatalítico das nanofibras produzidas no presente estudo para a

fotodegradação do corante orgânico Azul de Metileno, conforme previsto no Projeto PIBIC.

Conclusões

Foi possível sintetizar o ZnO/MgO nas proporções 100/0 e 90/10, mantendo-se a morfologia de nanofibras após a calcinação das nanofibras compósitas precursoras à base de PVA, AcZn e AcMg. Os espectros de FTIR das nanofibras calcinadas exibiram bandas de absorção características da ligação metal-oxigênio, evidenciando a formação dos mesmos. As imagens de MEV revelaram que a presença do MgO combinado ao ZnO (ZnO/MgO 90/10) reduziu o diâmetro médio das nanofibras e manteve a morfologia de fibras contínuas em relação a amostra ZnO/MgO 100/0, cujas fibras são constituídas de nanogrãos de ZnO. Esses interessantes resultados, revelam que tais materiais, até o momento, exibem promissoras propriedades como fotocatalisadores, os quais poderão contribuir para aumentar as taxas de degradação de corantes orgânicos tóxicos, em menores tempos de irradiação.

Agradecimentos

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

Referências

ABED, C.; et al. Growth, structural and optical properties of ZnO-ZnMgO-MgO nanocomposites and their photocatalytic activity under sunlight irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 110, p. 230–238, 2019.

ANAND, K. V.; et al. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye Using Biogenic Hybrid ZnO-MgO Nanocomposites under Visible Light. **ChemistrySelect**, v. 4, p. 5178–5184, 2019.

BAYSAL, T.; et al. Nanofibrous MgO composites: structures, properties, and applications. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 59, p. 1522–1551, 2020.

MANTILAKA, M.M.M.G.P.G, et al. Photocatalytic activity of electrospun MgO nanofibras: Synthesis, characterization and applications. **Materials Research Bulletin**, v. 99, p. 204, 2018.

NGUYEN, C. H., JUANG R-S. Efficient removal of methylene blue dye by a hybrid adsorption–photocatalysis process using reduced graphene oxide/titanate nanotube composites for water reuse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 296–309, 2019.

PANCHAL, P.; et al. Phytoextract mediated ZnO/MgO nanocomposites for photocatalytic and antibacterial activities. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 385, n. 112049, 2019.

29º Encontro Anual de Iniciação Científica
9º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



29 a 31 de outubro de 2020

UNESCO, UN-Water. United Nations World Water Development Report, **Water and Climate Change**, Paris, UNESCO, 2020.