

## **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS À BASE DE ZnO-CaMg PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES SINTÉTICOS VIA FOTOCATÁLISE.**

Miguel Toledo Nicoletti (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Carlos Eduardo Scanferla (PG/UEM), Angélica Gonçalves Oliveira (PG/UEM), Daniela Martins Fernandes de Oliveira (Orientador), e-mail: miguel.t.nicoletti@gmail.com

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

### **Ciências Exatas e da Terra, Química**

**Palavras-chave:** Óxido de zinco, semicondutores, fotocatálise

### **Resumo:**

No presente trabalho foram sintetizados semicondutores nanoestruturados de óxido de zinco puro e duplamente dopado com íons cálcio e magnésio, (ZnO-CaMg x%, com  $x = 0; 0,3; 0,5$  e  $1,0\%$  em mol total de íons dopantes). Estes materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de absorção fotoacústica na região do UV-visível (PAS/UV-vis), espectroscopia de fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os espectros de FTIR apresentaram bandas na região de  $400-550\text{ cm}^{-1}$  características da ligação metal-oxigênio. Os picos de DRX evidenciaram que os óxidos apresentam estrutura hexagonal wurtzita característica do ZnO. As amostras apresentaram ampla absorção fotoacústica na região do UV-vis com máxima absorção entre 250-360 nm, e uma intensa emissão de FL na região do visível, entre 410-750 nm, típicas do ZnO. Nos óxidos dopados observou-se um ligeiro blue-shift. O ZnO não dopado apresentou energia de gap ( $E_g$ ) de 3,11 eV, enquanto os óxidos contendo diferentes teores de íons Ca e Mg exibiram valores de  $E_g$  variando entre 3,08 e 3,11 eV. As micrografias obtidas por MEV revelaram diferentes morfologias para as amostras. ZnO-CaMg 0% e 1,0% apresentaram uma morfologia mais compacta e aglomerados irregulares de partículas, enquanto ZnO-CaMg 0,3% e 0,5% são constituídos de partículas esféricas. Dentre os óxidos dopados, as nanopartículas de ZnO-CaMg 1% foram as que exibiram maior eficiência fotocatalítica, degradando cerca de 95% do corante AM em pH 7,0 após 240 minutos de irradiação UV-vis, enquanto o ZnO não dopado degradou 99% do corante.

### **Introdução**

O avanço da ciência e tecnologia tem se tornado cada vez maior, entretanto novos problemas são gerados com estas melhorias, como por exemplo, o aumento da poluição ambiental. Inúmeras metas foram elaboradas para manter o desenvolvimento sustentável do planeta, dentre elas, a Agenda de 2030, criada

pelas Organização das Nações Unidas (ONU), que tem o propósito de diminuir os poluentes em diversos setores industriais, com destaque para o objetivo de desenvolvimento sustentável 6 (ODS 6), o qual é focado em garantir acesso universal e gestão sustentável de água e saneamento para todos (HERRERA-LEÓN, 2022). Um dos principais problemas ambientais que vem causando preocupação em todo o mundo é a contaminação de água por corantes. Dentre inúmeros corantes utilizados pela indústria, o Azul de Metileno (AM) é um corante orgânico catiônico que ao entrar em contato com a água se torna mais estável quimicamente, dificultando sua degradação devido à sua estrutura química complexa. Neste cenário, inúmeros materiais e pesquisas vêm sendo desenvolvidos, principalmente na área de nanotecnologia, visando a remediação de efluentes contaminados por corantes orgânicos, merecendo destaque os estudos que se destinam à produção de nanomateriais semicondutores para aplicação em fotocatalise heterogênea, que é um processo oxidativo avançado promissor para o tratamento de recursos hídricos, uma vez que possibilita a degradação completa de poluentes orgânicos e inorgânicos presentes em águas residuais, em condições ambiente, sob a presença de luz ultravioleta-visível (CABALLERO, 2022). Dentre inúmeros semicondutores nanoestruturados com elevada eficiência fotocatalítica, pode-se destacar o óxido de zinco (ZnO), que é um semicondutor extrínseco do “tipo n”, com estrutura hexagonal do tipo wurtzita e energia de gap relatada ao redor de 3,37 eV a temperatura ambiente (MIKA, 2019). O ZnO apresenta excelentes propriedades fotocatalíticas e uma estrutura cristalina que permite a moldagem de tais propriedades por meio da incorporação de dopantes. Diante desta perspectiva, o presente estudo buscou sintetizar nanopartículas de ZnO puro (não dopado) e duplamente dopado com diferentes teores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , visando investigar suas diferentes características estruturais, morfológicas e ópticas, bem como, avaliar seu potencial fotocatalítico para a degradação do corante modelo Azul de Metileno (AM), visando seu uso no tratamento de efluentes industriais.

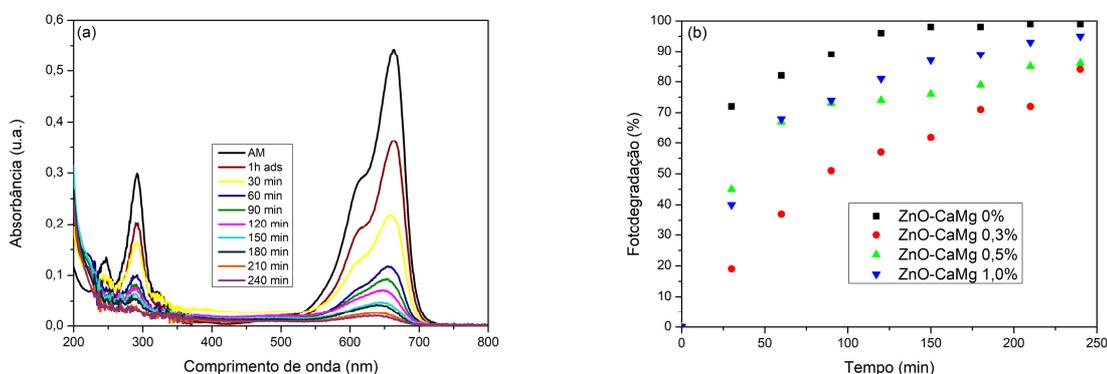
## Materiais e Métodos

Os reagentes utilizados foram, nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , Synth), Nitrato de Cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , Synth), Nitrato de Magnésio ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  Synth), Gelatina, Água destilada, Hidróxido de Sódio (NaOH, Nuclear), Ácido clorídrico (HCl, Nuclear), Azul de Metileno (AM,  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ , Synth). O procedimento experimental se deu iniciou com a síntese dos semicondutores nanoestruturados de ZnO-CaMg x%, (com  $x = 0; 0,3; 0,5$  e  $1,0\%$  em mol total de íons dopantes) por um método sol-gel modificado. Estes materiais foram caracterizados por FTIR, DRX, PAS, FL e MEV. Sua eficiência fotocatalítica foi investigada para a degradação do corante AM em solução aquosa, sob irradiação UV-vis usando uma lâmpada de vapor de Hg. O monitoramento dos efluentes sintéticos contendo AM foi feito por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, no comprimento de onda de máxima absorção do corante ( $\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$ ). Para este estudo foram utilizados 200 mL da solução do corante AM ( $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), e adicionados 200,0 g de cada óxido sintetizado. As misturas foram agitadas por 1 h no escuro para que o equilíbrio de adsorção/dessorção fosse atingido.

Posteriormente, foi retirada uma alíquota de 2,0 mL para leitura inicial. A solução teve seu pH ajustado para 7,0 e então foi levada ao reator de fotodegradação, sendo mantida sob agitação constante e sob irradiação UV-vis por 4 h, sendo coletadas alíquotas e analisadas a cada 30 min.

## Resultados e Discussão

Os semicondutores nanoestruturados à base de óxido de zinco puro e dopado com diferentes teores de íons cálcio e magnésio, (ZnO-CaMg x%, com x = 0; 0,3; 0,5 e 1,0% em mol total de íons dopantes) quando caracterizados por FTIR apresentaram bandas de absorção em  $400\text{ cm}^{-1}$  e  $550\text{ cm}^{-1}$ , características da vibração da ligação metal-oxigênio. Nos DRX das amostras são observados picos de difração na escala  $2\theta$  em  $31,37^\circ$ ;  $34,0^\circ$ ;  $35,87^\circ$ ;  $47,14^\circ$ ;  $56,20^\circ$ ;  $62,47^\circ$  e  $67,53^\circ$ , que podem ser atribuídos a planos cristalográficos característicos da fase wurtzita do ZnO, os quais aparecem ligeiramente deslocados nos óxidos dopados indicando a inserção dos íons dopantes Ca e Mg na matriz de ZnO. Por meio dos espectros de PAS foi possível observar que as amostras exibem uma ampla absorção óptica entre 250-360 nm, com uma diminuição abrupta perto de 370 nm, característica do ZnO, e decorrente das transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução. Os espectros PAS dos semicondutores dopados não se diferem muito do óxido de zinco não dopado, e isso se confirma nos valores semelhantes de energia de gap ( $E_g$ ). O ZnO puro apresentou  $E_g$  de 3,11 eV, enquanto as demais amostras apresentaram  $E_g$  entre 3,08 e 3,11 eV. A partir dos espectros de FL nota-se que as amostras apresentam ampla emissão na região visível, entre aproximadamente 410 e 750 nm, característica do ZnO. Nos óxidos dopados com 0,5% e 1,0% de íons Ca e Mg esta emissão aparece ligeiramente deslocada para menores comprimentos de onda (*blue-shift*), quando comparada com a emissão do ZnO não dopado, indicando a presença de defeitos estruturais provenientes da dopagem. As imagens de MEV mostraram amostras com morfologias distintas. ZnO-CaMg 0% e 1,0% apresentam morfologia mais compacta, enquanto ZnO-CaMg 0,3% e 0,5% são mais particuladas e constituídas por aglomerados de partículas com morfologia predominantemente esférica. Foram medidos os valores do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) dos óxidos sintetizados os quais indicaram que o ZnO-CaMg 0%, 0,3%, 0,5%, e 1,0% apresentam  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de 6,96, 7,01, 6,86 e 7,30 respectivamente. Os ensaios fotocatalíticos conduzidos em pH 7,0 indicaram que dentre os óxidos dopados, o ZnO-CaMg 1% foi o que apresentou melhor eficiência fotocatalítica, degradando cerca de 95% do corante AM em 240 minutos sob irradiação UV-vis. ZnO-CaMg 0,3% e 0,5% degradaram 84% e 86% do corante AM, respectivamente. na presença de ZnO não dopado, cerca de 99% do corante AM foi degradado. Estes estudos demonstraram que a dopagem simultânea do ZnO com íons Ca e Mg, mesmo em baixos teores, modula as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotocatalíticas deste importante semicondutor.



**Figura 1 – (a)** Espectros de absorção na região do UV-vis obtidos para a solução aquosa do corante AM sob irradiação UV-vis, utilizando ZnO-CaMg 1,0% como fotocatalisador. **(b)** Taxa de degradação do corante AM em função do tempo de irradiação, utilizando como catalisadores as nanopartículas de ZnO-CaMg x%, com pH inicial ajustado em 7,0.

## Conclusões

Foi possível sintetizar nanoestruturas duplamente dopadas à base de ZnO-CaMg x% com diferentes teores de íons Ca e Mg ( $x = 0; 0,3; 0,5$  e  $1,0\%$  em mol total de íons dopantes) a partir de um método sol-gel modificado. Os resultados de FTIR e DRX apresentaram sinais característicos de ZnO, como vibrações da ligação metal-O e picos cristalográficos característicos da estrutura cristalina hexagonal wurtzita, respectivamente. As amostras apresentaram absorção óptica entre 250-360 nm, emissão de FL entre 410-750 nm e  $E_g$  variando entre 3,08 e 3,11 eV. Todos os nanomateriais sintetizados apresentaram boa eficiência fotocatalítica para a degradação do corante AM, sendo o ZnO-CaMg 1% o mais eficiente dentre os óxidos dopados, degradando cerca de 95% do corante AM, em pH 7,0 e sob irradiação UV-vis.

## Agradecimentos

Ao DQI/UEM, DFI/UEM e COMCAP pelos equipamentos, ao CNPq pelo suporte financeiro e ao grupo de pesquisa GPBN.

## Referências

CABALLERO, C. D.; et al. Solid-state photocatalysis for plastics abatement: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 149, p.106890, 2022

HERRERA-LEÓN, S.; et al. Impact of seawater desalination and wastewater treatment on water stress levels and greenhouse gas emissions: The case of Chile. **Science of The Total Environment**, v. 818, p. 151853, 2022

MIKA, K. et al. Electrochemical synthesis and characterization of dark nanoporous zinc oxide films. **Electrochimica Acta**, v. 305, p. 349-359, 2019