

SEMICONDUCTORES À BASE DE ZnO DUPLAMENTE DOPADO COM ÍONS Ca E Mg: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E PERFORMANCE FOTOCATALÍTICA

Andressa Soares (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Daniela Martins Fernandes de Oliveira
E-mail: ra112290@uem.br

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

Química, Físico-Química /Química de Interfaces

Palavras-chave: óxidos co-dopados; nanomateriais; fotocatalise heterogênea.

RESUMO

Objetivando moldar a eficiência fotocatalítica do ZnO, nanoestruturas co-dopadas de ZnO-CaMg x%, com x = 0; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,0% em mol total de íons Ca²⁺ e Mg²⁺, foram sintetizadas por um método sol-gel modificado. Estes nanomateriais foram caracterizados por FTIR, DRX, espectroscopia de absorção fotoacústica na região do UV-visível (PAS/UV-vis), espectroscopia de fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nos difratogramas de raios-X das amostras produzidas foram detectados somente picos característicos da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, indicando ausência de fases secundárias. Estes picos apareceram ligeiramente deslocados nos DRX dos óxidos co-dopados, indicando possíveis distorções estruturais causadas pela inserção dos íons dopantes na rede cristalina do ZnO. A co-dopagem do ZnO foi evidenciada também por meio de ligeiras mudanças nas bandas de absorção dos modos vibracionais da ligação metal-oxigênio, observadas na região entre 400-500 cm⁻¹. Além disso, as amostras exibiram absorção fotoacústica entre 250-360 nm, fotoluminescência na região de 410-790 nm, diâmetro médio de cristalito entre 22-26 nm e energia de gap entre 2,94-3,00 eV. As micrografias obtidas por MEV revelaram que todas as amostras são constituídas por agregados irregulares de partículas predominantemente esféricas. A amostra ZnO-CaMg 5% foi a que apresentou maior eficiência fotocatalítica para a degradação do corante modelo azul de metileno (AM) em meio aquoso, degradando cerca de 98% do corante em pH 7,0, após 240 minutos de irradiação UV-visível.

INTRODUÇÃO

Em decorrência do crescente desenvolvimento socioeconômico e aumento populacional, a água vem se tornando um recurso cada vez mais escasso, devido principalmente à contaminação de fontes hídricas pelo descarte inadequado de efluentes. Os corantes sintéticos são um dos principais contaminantes presentes em efluentes industriais têxteis^{1,2} e seu acúmulo em corpos hídricos gera uma exposição a seres humanos e a outros seres vivos, através da ingestão oral ou contato com a

pele, que a médio e longo prazo pode causar graves problemas de saúde, como: reações alérgicas, vômito, diarreia e câncer². Este grave problema global tem impulsionado a comunidade científica a desenvolver novas técnicas de tratamento de águas residuais que sejam mais eficientes e viáveis economicamente para a degradação de poluentes emergentes, como é o caso dos corantes sintéticos. Dentre as principais técnicas testadas para a descontaminação de águas residuais contendo corantes e outros contaminantes recalcitrantes, a fotocatalise heterogênea é uma das mais interessantes pelo fato de apresentar uma maior eficiência, um custo relativamente baixo, simplicidade de execução e por possibilitar a mineralização completa destes poluentes. Entretanto, alguns fatores afetam a eficiência da técnica, e um deles é a atividade fotocatalítica do semiconductor usado como fotocatalisador. Dentre inúmeros semicondutores nanoestruturados que têm sido utilizados em fotocatalise heterogênea, o óxido de zinco (ZnO) se destaca devido à sua baixa toxicidade, elevada estabilidade química e fotoquímica, e baixo custo de produção. Apesar das inúmeras vantagens, o ZnO possui um amplo *bandgap* relatado ao redor de 3,37 eV, sendo necessário o uso de radiação ultravioleta para sua excitação. Além disso, o ZnO apresenta uma elevada taxa de recombinação dos pares foto-gerados (elétron-vacância), o que diminui sua eficiência fotocatalítica. O processo de dopagem, que consiste na inserção de pequenas quantidades de espécies químicas na estrutura de uma matriz hospedeira, é uma forma simples de moldar as propriedades eletrônicas e ópticas do ZnO, e de melhorar sua eficiência fotocatalítica. Estudos recentes têm reportado que a inserção de dois íons dopantes simultaneamente ao ZnO, ou seja, a co-dopagem, tem sido ainda mais eficiente se comparada à simples dopagem para diminuir seu *bandgap* e melhorar sua atividade fotocatalítica sob luz visível. Diante do exposto, visando moldar as características estruturais e eletrônicas do ZnO a fim de potencializar sua ação fotocatalítica na degradação de corantes sintéticos, o presente estudo teve como principal objetivo sintetizar e caracterizar semicondutores nanoestruturados de ZnO puro e co-dopado com diferentes teores de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , os quais foram testados como fotocatalisadores para a degradação do corante modelo azul de metileno (AM).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese das nanoestruturas de ZnO-CaMg x%, sendo x= 0; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,0% em mol de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , foi utilizado um método sol-gel modificado, utilizando gelatina, água ultrapura, e sais metálicos adquiridos da Synth: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Os óxidos obtidos foram caracterizados por FTIR, DRX, espectroscopia de absorção fotoacústica na região do UV-visível (PAS/UV-vis), espectroscopia de fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi determinado o ponto de carga zero (pH_{pzc}) de cada amostra pelo método *drift*, bem como avaliado o efeito da massa (100, 150, e 200 mg) e do pH (4,0; 7,0 e 9,0) na eficiência fotocatalítica das nanopartículas para a degradação do corante azul de metileno ($4,5 \text{ mg L}^{-1}$), sob irradiação UV-visível. Após a otimização dos parâmetros (massa de fotocatalisador e pH), os ensaios fotocatalíticos foram

realizados utilizando 200 mL da solução do corante AM (Synth) e 200 mg de cada óxido, em pH 7,0. A solução foi mantida sob agitação por 1 hora no escuro, e posteriormente, submetida à irradiação por 4 horas a uma distância de 24 cm da lâmpada de mercúrio, sendo coletadas alíquotas a cada 30 minutos e armazenadas no escuro para posterior quantificação do corante residual por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, no comprimento de onda de máxima absorção do AM ($\lambda_{\text{máx}} = 665 \text{ nm}$). Foi avaliada também a reciclabilidade do fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho por 5 ciclos fotocatalíticos sucessivos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos espectros de FTIR dos materiais sintetizados são observadas bandas de absorção na região de $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$, características de vibrações da ligação Metal-O. Os difratogramas de raios-X das amostras exibem picos característicos da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, os quais aparecem ligeiramente deslocados nos difratogramas dos óxidos co-dopados, evidenciando possíveis distorções estruturais causadas pela incorporação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} à rede cristalina do ZnO. Não foram detectadas fases secundárias nas amostras, que exibiram diâmetro médio de cristalito entre 22-26 nm. Todos os óxidos apresentam absorção óptica intensa entre 250-360 nm, que pode ser atribuída a transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução do ZnO. As amostras co-dopadas apresentam algumas bandas pouco intensas na região do visível, que não são observadas para o ZnO não dopado, indicando que a incorporação dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} promoveu mudanças nas propriedades ópticas deste semicondutor. A energia de gap (E_g) dos semicondutores variou entre 2,94 eV e 3,00 eV, sendo o menor valor exibido pela amostra ZnO-CaMg 3%. Todas os óxidos exibiram emissão de fotoluminescência na região entre 410-790 nm, sendo observado um ligeiro *blue-shift* para as amostras com maiores teores de dopantes (5,0 e 7,0%), sugerindo que os íons dopantes estão ocupando vacâncias na estrutura eletrônica do ZnO, o que pode resultar em uma menor taxa de recombinação dos pares fotogerados. As imagens de MEV revelaram que os materiais sintetizados são constituídos por aglomerados irregulares de partículas predominantemente esféricas, possuindo uma porosidade interpartícula típica de nanoestruturas. Os valores de pH_{pcz} determinados para as amostras ZnO-CaMg 0; 1,0; 3,0; 5,0 e 7,0% foram 7,29, 7,54, 7,80, e 8,43, respectivamente. Como pode ser observado nas **Figuras 1 (a) (b)**, os semicondutores co-dopados com maiores teores de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} (ZnO-CaMg 5,0% e 7,0%) exibiram maior eficiência fotocatalítica para a degradação do AM, degradando 77% e 74% do corante, enquanto o ZnO puro e as amostras ZnO-CaMg 1,0 e 3,0% degradaram 67%, 52% e 65%, respectivamente. A maior eficiência fotocatalítica observada para as amostras ZnO-CaMg 5,0 e 7,0% pode ser justificada pelas ligeiras mudanças observadas em suas propriedades (diminuição na E_g e *blue-shift*). Visando aumentar a percentagem de fotodegradação do AM, os ensaios fotocatalíticos foram repetidos para o ZnO puro e o ZnO-CaMg 5,0% a uma menor distância (17 cm) entre a lâmpada e a solução do corante. Nesta condição, ZnO puro e ZnO-CaMg 5,0% degradaram 65% e 98% do corante, respectivamente. Os

ensaios de reciclabilidade foram realizados para o ZnO-CaMg 5,0% para 5 ciclos sucessivos, sendo degradado a cada ciclo cerca de 98%, 96%, 90%, 71% e 64% de AM, respectivamente. A diminuição observada na % de degradação do corante a partir do 3º ciclo está relacionada a perdas de massa ocorridas durante o processo de recuperação e limpeza do fotocatalisador, não sendo detectados efeitos de fotocorrosão.

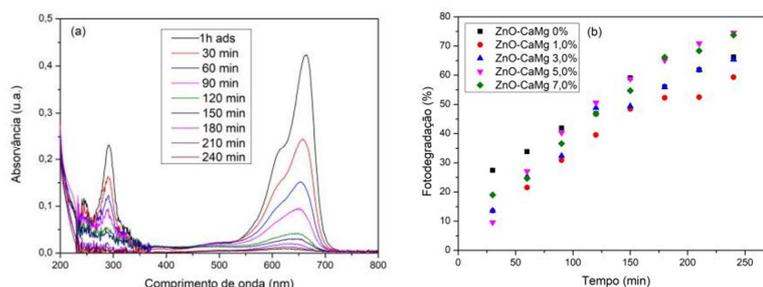


Figura 1 - (a) Espectros de absorção na região do UV-vis para a solução do AM em diferentes tempos de irradiação utilizando ZnO-CaMg 5% como fotocatalisador. **(b)** Eficiência fotocatalítica das amostras ZnO-CaMg x% na degradação do corante AM.

CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar semicondutores nanoestruturados de ZnO co-dopado com diferentes teores de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} . Os resultados indicaram que a co-dopagem promoveu ligeiras mudanças nas propriedades estruturais e ópticas do ZnO e uma melhora em suas propriedades fotocatalíticas. Os fotocatalisadores mais eficientes foram os óxidos co-dopados com maiores teores de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} (ZnO-CaMg 5,0% e 7,0 %). Os ensaios de reciclabilidade da amostra ZnO-CaMg 5% evidenciaram que o material mantém sua eficiência fotocatalítica por até 3 ciclos consecutivos, apresentando uma queda na eficiência fotocatalítica devido a perdas de massa ocorridas no processo de limpeza e recuperação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq, Fundação Araucária, UEM e ao grupo de pesquisa GPBN.

REFERÊNCIAS

- ¹ ABEDPOUR, H.; *et al.* Separation of toxic contaminants from water by silica aerogel-based adsorbents: A comprehensive review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 53, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714423001952>. Acesso em: 17 ago. 2023
- ² KHAN, I.; *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 242, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4441/14/2/242>. Acesso em: 17 ago. 2023.