

SÍNTESE DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES À BASE DE ZnO DOPADO COM ÍONS Mn^{2+} : CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E FOTOCATALÍTICAS.

Beatriz de Oliveira Ferreira (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Andressa Soares (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Daniela Martins Fernandes de Oliveira. E-mail: dmfoliveira2@uem.br

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

Química, Físico-Química/ Química de Interfaces

Palavras-chave: óxidos dopados; fotocatalise heterogênea; efluentes têxteis.

RESUMO

Com o objetivo de melhorar a eficiência fotocatalítica do ZnO, nanoestruturas dopadas de ZnO-Mn x%, com x = 0; 1,0; 3,0; e 5,0 mol% de íons Mn^{2+} foram sintetizadas por um método sol-gel modificado e caracterizadas 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). Nos DRX dos óxidos foram observados somente picos cristalinos da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, os quais apareceram ligeiramente deslocados nos difratogramas dos óxidos dopados, evidenciando a inserção dos íons dopantes na rede cristalina do ZnO. Além disso, o DRX do óxido de manganês evidenciou a formação da fase Mn_2O_3 . Os materiais produzidos apresentaram diâmetro médio de cristalito entre 28-38 nm e morfologia constituída por aglomerados de partículas predominantemente esféricas. Os óxidos apresentaram absorção óptica típica do ZnO, entre 250-360 nm, e energia de gap (E_g) entre 2,99-3,12 eV. Os espectros de FL indicaram que o ZnO não dopado exibe emissão FL mais intensa que as nanoestruturas dopadas, centrada na região verde, em aproximadamente 510 nm. Dentre os materiais produzidos, ZnO-Mn 1,0 % apresentou a maior eficiência fotocatalítica para a degradação do corante modelo azul de metileno (AM) em meio aquoso, degradando cerca de 92% do corante em pH 7,0 após 240 minutos de irradiação UV-visível.

INTRODUÇÃO

O crescente aumento populacional e o acelerado desenvolvimento industrial são alguns dos principais fatores que têm agravado os problemas relacionados à poluição ambiental, promovendo mudanças significativas na qualidade do solo, ar e água (Silva; Barros, 2023). A indústria têxtil é uma das principais poluidoras de

corpos hídricos pelo fato dos efluentes gerados conterem elevada quantidade de corantes sintéticos, os quais são tóxicos para o meio ambiente, interferindo na qualidade da água e causando problemas na fauna e flora local (Silva; Barros, 2023). Essa problemática tem impulsionado o desenvolvimento de novas técnicas, mais eficientes, sustentáveis e economicamente viáveis em relação aos métodos convencionais, para o tratamento de águas residuais a fim de amenizar o impacto ambiental provocado pelo descarte inadequado desses resíduos. A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado (POA) muito eficaz na degradação de corantes devido à sua relativa simplicidade de execução e baixo custo. Esse processo utiliza como fotocatalisadores os materiais semicondutores, como o óxido de zinco (ZnO) por exemplo, que se destaca pela não toxicidade, alta estabilidade fotoquímica e baixo custo de produção (Rout; Haurasia; Jena, 2022). Embora possua uma boa atividade fotocatalítica, o ZnO apresenta um amplo *bandgap* (~3,37 eV) resultando em uma absorção predominante na região ultravioleta. Outras desvantagens do ZnO incluem sua fotocorrosão e alta taxa de recombinação das espécies reativas fotogeradas (elétrons e vacâncias). Uma maneira relativamente simples para melhorar sua eficiência fotocatalítica, envolve a dopagem do ZnO com metais de transição. O processo de dopagem consiste na inserção de pequenas quantidades de outras espécies químicas na estrutura do semicondutor. O uso do Mn^{2+} como dopante para o ZnO tem despertado notória atenção por apresentar baixa toxicidade, baixo *bandgap* (~1,29 eV) e excelente estabilidade química. À vista disso, o presente estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanoestruturas de ZnO puro e dopado com diferentes teores de íons Mn^{2+} , assim como, avaliar sua eficiência fotocatalítica para a degradação do corante modelo azul de metileno (AM).

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a síntese do óxido de manganês puro e das nanoestruturas de ZnO-Mn x%, com x=0; 1,0; 3,0 e 5,0% em mol de Mn^{2+} foi utilizado um método sol-gel modificado, partindo de uma solução aquosa diluída de gelatina e uma solução saturada contendo os precursores dos respectivos metais: $ZnO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ nas proporções adequadas. Os óxidos produzidos foram caracterizados por FTIR, DRX, PAS/UV-Vis, FL e MEV. O ponto de carga zero (pH_{pcz}) também foi determinado para cada amostra pelo método *drift* (Prahas *et al.*, 2008), assim como o efeito da massa de fotocatalisador (100, 150 e 200 mg) e do pH (4,0; 7,0 e 9,0) na eficiência fotocatalítica das nanoestruturas para a degradação do corante AM (4,50 mg/L), sob irradiação UV-visível. Após a otimização da massa e do pH, os ensaios fotocatalíticos foram realizados utilizando 200 mL da solução do corante AM e uma massa otimizada específica de cada fotocatalisador, em pH 7,0. A solução foi mantida no escuro (sem irradiação) durante 1 h e submetida à posterior irradiação durante 240 min a uma distância de 17 cm da lâmpada (vapor de Hg). Alíquotas da solução foram coletadas a cada 30 minutos e analisadas por espectroscopia de absorção na região do UV-visível. O fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho na

degradação do corante foi submetido a três ciclos fotocatalíticos sucessivos, a fim de avaliar seu potencial de reciclabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de FTIR dos materiais exibiram bandas na região de 400-500 cm^{-1} características da vibração da ligação Zn-O. Essas bandas aparecem mais alargadas, entre 500-600 cm^{-1} , nos espectros dos óxidos dopados e do óxido de manganês devido a vibrações da ligação Mn-O. Nos difratogramas de raios-X de todos os materiais foram identificados picos cristalinos característicos da estrutura wurtzita do ZnO, não sendo detectados picos de impurezas e de fases secundárias nos óxidos dopados, evidenciando a incorporação dos íons Mn^{2+} na rede cristalina do ZnO. Os materiais apresentaram diâmetro médio de cristalito entre 28-38 nm, que ligeiramente aumentou com a dopagem. Todos os óxidos exibiram absorção óptica intensa entre 250-360 nm característica de transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução no ZnO. A energia de gap (E_g) dos semicondutores variou entre 2,99-3,12 eV, sendo o menor valor estimado para o ZnO-Mn 3,0 %. Todas os óxidos apresentaram emissão na região do visível, entre aproximadamente 425-750 nm, sendo a emissão do ZnO não dopado mais intensa e alargada que a dos demais. Os óxidos dopados exibiram uma diminuição considerável na intensidade de emissão, além de um deslocamento para maiores comprimentos de onda (*red-shift*), indicando que a dopagem alterou a estrutura eletrônica do ZnO e introduziu defeitos em seu *bandgap*. As imagens de MEV revelaram que os materiais são constituídos de aglomerados irregulares de partículas predominantemente esféricas. Foi possível notar uma morfologia mais particulada para o ZnO puro e para os óxidos dopados, enquanto o óxido de manganês exibiu morfologia mais compacta. O pH_{pcz} para o ZnO foi de 7,53, e para os óxidos dopados ZnO-Mn 1,0%, 3,0% e 5,0%, os valores obtidos foram 7,48; 7,53 e 7,44, respectivamente. O Mn_2O_3 foi o que mais diferiu dos demais, exibindo pH_{pcz} de 6,67. Como pode ser observado nas **Figuras 1 (a)-(b)**, o ZnO-Mn 1,0% exibiu a melhor eficiência fotocatalítica, degradando 92% do corante após 240 min de irradiação UV-visível, enquanto Mn_2O_3 , ZnO, ZnO-Mn 3,0% e 5,0% degradaram 34%, 78%, 89% e 91% do corante, respectivamente. A fim de avaliar sua reciclabilidade, o ZnO-Mn 1,0% foi submetido a três ciclos fotocatalíticos sucessivos para a degradação do AM, resultando em 92%, 78% e 86% de degradação do corante após cada ciclo. A diminuição da eficiência no segundo ciclo em relação ao terceiro pode ser justificada pela presença de impurezas na superfície do fotocatalisador em decorrência de uma limpeza incorreta do material, a qual foi corrigida no terceiro ciclo.

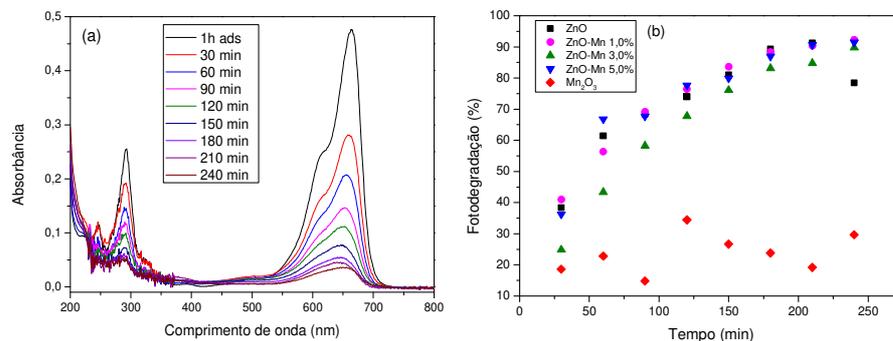


Figura 1- (a) Espectros de absorção na região do UV-Vis para soluções do corante AM após diferentes tempos de irradiação utilizando ZnO-Mn 1,0% como fotocatalisador. (b) Eficiência fotocatalítica das amostras ZnO-Mn x% e Mn₂O₃ na degradação do corante AM.

CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar semicondutores nanoestruturados de ZnO dopado com diferentes teores de íons Mn²⁺. A dopagem promoveu mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do ZnO, melhorando sua eficiência fotocatalítica. Além disso, a amostra ZnO-Mn 1,0% demonstrou ser a mais eficiente na degradação do corante AM. Além disso, o estudo do potencial de reciclabilidade deste fotocatalisador indicou que é possível recuperá-lo e reutilizá-lo sem perdas expressivas em sua eficiência fotocatalítica por até três ciclos consecutivos.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

PRAHAS, D.; *et al.* Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32, 2008.

ROUT, D. R.; CHAURASIA, S.; JENA, H. M. Enhanced photocatalytic degradation of malachite green using manganese oxide doped graphene oxide/zinc oxide (GO-ZnO/Mn₂O₃) ternary composite under sunlight irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 318, p. 115449, 2022.

SILVA, M.C.T.S.; BARROS, J. C. A. Avaliação dos impactos ambientais no tratamento de efluentes têxteis que utilizam processos oxidativos avançados (POA): Revisão da literatura sob a ótica da análise de ciclo de vida. **Revista Semiárido De Visu**, v. 11, n. 2, 2023.