

FOTOCATALISADORES À BASE DE Mn_2O_3 DOPADO COM ÍONS Zn : SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE COMPARATIVA DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

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

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

Química, Físico-Química / Química de Interfaces

Palavras-chave: óxido de manganês; fotocatalise heterogênea; efluentes industriais

RESUMO

Neste estudo, foram sintetizados semicondutores nanoestruturados à base de óxido de manganês puro e dopado com diferentes teores molares de íons Zn^{2+} (1,0; 3,0; 5,0 e 10,0%), utilizando um método sol-gel modificado. Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de absorção na região do infravermelho com reflectância total atenuada (FTIR-ATR), espectroscopia de reflectância difusa (ERD), espectroscopia de fotoluminescência (FL) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram utilizados como precursores de íons Mn^{2+} nitrato e acetato de manganês. Os resultados de DRX indicaram que o uso de nitrato resultou na fase cúbica Mn_2O_3 , enquanto os óxidos puro e dopados sintetizados utilizando acetato de manganês apresentaram picos característicos da hausmanita (Mn_3O_4) com estrutura espinélio tetragonal. A formação dessa fase foi confirmada por FTIR-ATR e Raman. Os semicondutores apresentaram diâmetros de cristalito entre 17-28 nm e valores de *bandgap* (E_g) entre 2,12-2,23 eV. As imagens de MEV revelaram uma morfologia predominantemente esférica para os materiais dopados ($\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Zn x\%}$) e semelhante a flores para o Mn_3O_4 não dopado. Dentre os materiais produzidos, o $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Zn 10\%}$ exibiu melhor desempenho adsorativo/fotocatalítico, removendo 65% do corante após 240 minutos de irradiação UV-vis, enquanto os demais removeram entre 41% e 60%, sendo observada uma contribuição mais adsorativa do que fotocatalítica.

INTRODUÇÃO

A crescente industrialização, especialmente no setor têxtil, tem intensificado os problemas ambientais relacionados à contaminação da água por corantes orgânicos sintéticos, os quais apresentam toxicidade, persistência e, muitas vezes, propriedades carcinogênicas e mutagênicas (Khan *et al.*, 2022). Diversas estratégias vêm sendo propostas para a remoção desses contaminantes, com destaque para a

fotocatálise heterogênea, por possibilitar a degradação de compostos orgânicos por meio de espécies reativas geradas a partir da excitação de semicondutores pela incidência de luz ultravioleta e/ou visível. Entretanto, a maioria dos semicondutores utilizados como fotocatalisadores apresentam baixa eficiência sob luz visível, instabilidade após vários ciclos de uso, elevado custo operacional e alta taxa de recombinação de espécies reativas fotogeradas (Hassaan *et al.*, 2022), o que compromete sua eficiência em aplicações de larga escala. Para superar essas limitações, diversas estratégias de modificação dos semicondutores vêm sendo investigadas, destacando-se a dopagem, que consiste na inserção de diferentes espécies químicas na estrutura do material com o objetivo de aprimorar suas propriedades ópticas, estruturais, eletrônicas e fotocatalíticas. Nesse contexto, semicondutores à base de óxidos de metais de transição têm despertado interesse, dentre os quais destaca-se o óxido de manganês devido à sua elevada estabilidade, baixo custo e propriedades redox atrativas (Wang *et al.*, 2021). Assim, este estudo teve como objetivo sintetizar e avaliar as características estruturais, ópticas e morfológicas de semicondutores à base de óxido de manganês puro e dopado com íons Zn^{2+} , bem como, investigar sua eficiência fotocatalítica para degradação do corante modelo Azul de Metileno (AM) por fotocatalise heterogênea.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os semicondutores foram sintetizados por um método sol-gel modificado, a partir da mistura de uma solução aquosa diluída de gelatina (10% m/v) com uma solução saturada contendo os precursores metálicos ($\text{ZnO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) nas proporções adequadas. A mistura foi mantida sob agitação por 2 horas e submetida a aquecimento até a combustão inicial da matéria orgânica, resultando na obtenção do pó precursor, o qual foi calcinado a 500 °C por 4 horas, originando os semicondutores puros e dopados. Os materiais produzidos foram caracterizados por DRX, FTIR-ATR, espectroscopia de espalhamento Raman, ERD, FL e MEV. O ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi também determinado pelo método *drift* adaptado (Prahas *et al.*, 2008). Nos ensaios fotocatalíticos, a otimização da massa de fotocatalisador foi realizada utilizando 100, 150 e 200 mg do semicondutor em 200 mL de solução de AM (4,5 mg/L). As soluções foram mantidas no escuro (sem incidência de luz) sob agitação por 1 hora e posteriormente irradiadas por 2 horas, a uma distância de 17 cm de uma lâmpada de vapor de Hg de 125 W. A otimização do pH foi realizada utilizando a massa previamente otimizada e avaliando meios com pH inicial ajustado em 4,0, 7,0, e 9,0, mantendo as demais condições. Os ensaios fotocatalíticos realizados com todos os semicondutores produzidos foram conduzidos utilizando massa de fotocatalisador e pH otimizados, mantendo a solução inicialmente por 24 horas sob agitação no escuro e posterior irradiação por 4 horas com luz UV-visível. O monitoramento da remoção do corante AM foi realizado por meio da coleta de alíquotas a cada 30 minutos, que foram analisadas por espectrofotometria de absorção molecular na região do UV-visível no comprimento de onda de máxima absorção do corante AM ($\lambda = 665 \text{ nm}$).

RESULTADO E DISCUSSÃO

A síntese e caracterização dos óxidos semicondutores permitiu verificar a influência do precursor metálico nas fases cristalinas formadas. O difratograma de raios-X do óxido de manganês sintetizado utilizando nitrato de manganês apresentou picos característicos da fase cúbica do Mn_2O_3 , enquanto o material produzido utilizando acetato de manganês levou à formação da fase hausmanita (Mn_3O_4). Os óxidos dopados que foram sintetizados utilizando acetato de manganês também apresentaram a fase cristalina Mn_3O_4 , com ligeiros deslocamento dos picos de difração em decorrência da dopagem, ou seja, da incorporação de íons Zn^{2+} na rede cristalina do Mn_3O_4 . Diante disso, os resultados posteriores foram apresentados e discutidos considerando a fase hausmanita (Mn_3O_4) presente no óxido de manganês puro e nos óxidos dopados ($\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Zn } x\%$). O diâmetro médio de cristalito foi estimado em 17 nm para o Mn_3O_4 enquanto os materiais dopados apresentaram diâmetros entre 26-28 nm, indicando que a dopagem ocasionou um aumento nas dimensões de cristalito. Os espectros de FTIR e Raman indicaram bandas típicas da hausmanita, sendo notado ligeiro deslocamento destas bandas nos espectros dos materiais dopados, atribuído à modificação da rede cristalina pela inserção de Zn^{2+} . Além disso, todos os semicondutores exibiram intensa emissão de FL em 422 nm, mas somente os materiais dopados apresentaram uma banda adicional em ~479 nm, o que indica o surgimento de novos níveis de energia. As imagens de MEV revelaram morfologia semelhante a flores para o Mn_3O_4 puro, e aglomerado de partículas predominantemente esféricas para os materiais dopados, além do surgimento de hastes no material com maior teor de dopante. O valor de *bandgap* para o Mn_3O_4 foi de 2,12 eV, enquanto para os materiais dopados variou entre 2,19 e 2,23 eV. O pH_{pcz} para o $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Zn}$ contendo 0%, 1,0%, 3,0%, 5,0% e 10,0% de Zn^{2+} foi de 8,27, 8,25, 8,78, 8,85 e 8,65, respectivamente. A otimização da massa de fotocatalisador e do pH nos ensaios fotocatalíticos para a degradação do corante AM mostrou que a maior eficiência ocorreu em pH 4,0 utilizando 100 mg de semicondutor. Pelo fato dos materiais exibirem um forte caráter adsorptivo, no estudo da cinética de fotodegradação do corante AM sob condições otimizadas foi necessário um período de 24 horas no escuro para alcançar o equilíbrio de adsorção-dessorção entre corante e fotocatalisador. Observou-se que após esse período a concentração do corante na solução variou pouco sob irradiação, indicando uma baixa fotodegradação, como pode ser observado nas **Figuras 1(a) e (b)**. O semicondutor $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Zn } 10,0\%$ apresentou a maior eficiência adsorptiva/fotocatalítica, removendo cerca de 65% do corante AM após 240 minutos de irradiação. O Mn_3O_4 puro, $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Zn } 1,0\%$, $3,0\%$, e $5,0\%$ removeram 60%, 46%, 62% e 41%, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram que a dopagem do Mn_3O_4 com íons Zn^{2+} , nos teores 1,0%, 3,0%, 5,0% e 10,0% não foi capaz de produzir uma melhora considerável nas propriedades fotocatalíticas deste semicondutor, revelando que o processo de remoção do corante foi dominado primordialmente por mecanismos adsorptivos e não fotocatalíticos. Dentre os materiais produzidos, o $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-Zn } 10,0\%$ foi o que demonstrou um comportamento

de remoção crescente ao longo do tempo de irradiação, o que pode ser indicativo de uma possível contribuição fotocatalítica.

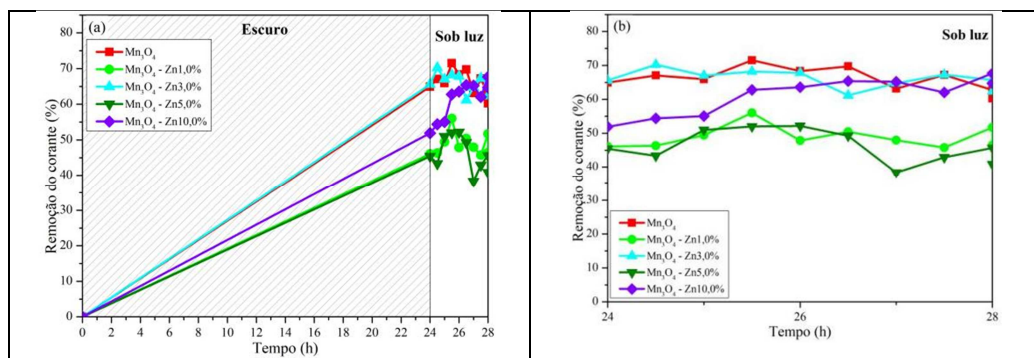


Figura 1 – Eficiência fotocatalítica dos semicondutores Mn_3O_4 e Mn_3O_4 -Zn x% na degradação do corante AM. **(a)** Porcentagem de remoção de AM após 24 horas de agitação no escuro e 4 horas sob irradiação UV-visível **(b)** Porcentagem de remoção do corante AM durante 4 horas de exposição à luz UV-visível.

CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar semicondutores à base de óxido de manganês puro (Mn_3O_4) e dopado com diferentes teores de Zn^{2+} . As caracterizações estruturais, ópticas e morfológicas indicaram a incorporação efetiva dos íons dopantes à rede cristalina do óxido de manganês. Os ensaios fotocatalíticos para a degradação do corante AM demonstraram que os óxidos exibem caráter predominantemente adsorptivo. O Mn_3O_4 -Zn 10,0% apresentou o melhor desempenho, removendo 65% do corante AM após 4 horas de irradiação UV-visível.

AGRADECIMENTOS

Somos gratos ao CNPq, Fundação Araucária, DQI/UEM e ao grupo de pesquisa GPBN.

REFERÊNCIAS

HASSAAN, M. A. *et al.* Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. **Topics in Current Chemistry**, v. 381, n. 6, p. 31, 2023.

KHAN, I. *et al.* Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. **Water**, v. 14, n. 2, 2022.

PRAHAS, D.; *et al.* Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, p. 32, 2008.

WANG, Y. *et al.* Dye degradation studies of hausmannite manganese oxide (Mn_3O_4)

34º Encontro Anual de Iniciação Científica
14º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



12 e 13 de novembro de 2025

nanoparticles synthesized by chemical method. **Applied Physics A**, v. 127, n. 4, p. 277, 2021.