

Síntese e caracterização dos nanocristais Ag-Ag₂O-ZnO com aplicação em fotocatalise heterogênea.

Adriana Campano Lucilha¹ (PG)*, Marcelo Rodrigues da Silva² (PG), Eryza G. de Castro³ (PQ), Keiko Takashima¹ (PQ). dricampano@hotmail.com

¹Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, caixa postal 6001, 86051-990, Londrina, PR.

²Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, CTI, Caixa Postal 473, Cep 17033-260, Bauru, SP.

³Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

Palavras Chave: ZnO, Ag₂O, TG/DTA, DRX, fotocatalise.

Introdução

Recentemente, a mistura de nanopartículas de ZnO e óxidos do tipo-*p*, estão sendo desenvolvidas devido à habilidade fotocatalítica desta em degradar vários poluentes.¹ O aumento da atividade fotocatalítica ocorre devido à produção de mais lacunas (h⁺) no sistema, as quais são as principais responsáveis pela formação do radical hidroxila ([•]OH), que degrada os poluentes adsorvidos na superfície do fotocatalisador. A temperatura de calcinação durante a síntese destes materiais pode influenciar diretamente o tamanho das nanopartículas e conseqüentemente a eficiência fotocatalítica. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar os nanocristais Ag-Ag₂O-ZnO obtido em diferentes temperaturas e aplicar na fotocatalise do diazocorante direct red 23.

Resultados e Discussão

Soluções de igual volume de ácido oxálico (H₂C₂O₄) 0,60 mol L⁻¹, Zn(NO₃)₂.6H₂O 0,40 mol L⁻¹ e AgNO₃ 0,40 mol L⁻¹ em água deionizada, foram levadas isoladamente até ebulição. Imediatamente, nesta temperatura, Zn(NO₃)₂.6H₂O e AgNO₃ foram adicionados ao H₂C₂O₄ e interrompido o aquecimento. A mistura resultante foi mantida, sob agitação, até atingir a temperatura ambiente. Os precipitados formados foram filtrados, lavados por diversas vezes com água destilada, secados ao ar por uma noite e a 100 °C por 3 h. Cerca de 2,0 g do composto foi introduzido na mufla, aquecido na faixa de 5 a 10°C por min até alcançar a temperatura de calcinação desejada (400°C, 600°C e 1000°C) por 12h.

Através da análise por difração de raios-X verificou-se que a amostra sintetizada é mistura de dois oxalatos (Ag₂C₂O₄ - ZnC₂O₄). Na calcinação deste material em 400°C, observou-se a conversão total nas fases ZnO, Ag₂O e Ag.

A curva TG/DTA do oxalato misto de zinco e prata em atmosfera de ar mostrou que sua decomposição térmica ocorreu através de quatro etapas. A perda inicial, 9,1 %, a 134 °C é um processo endotérmico de desidratação de 5/2 mol de água. A segunda perda, 16,0 %, em 212°C e 226°C, está relacionada à decomposição exotérmica do Ag₂C₂O₄ em Ag₂O e Ag. A terceira perda, de 18,6 %, a 387°C, corresponde à total decomposição

exotérmica de ZnC₂O₄ e parcial de Ag₂O. A última perda (3,1%) indicada pelo DTA a 957 °C corresponde à fusão da prata metálica. O processo é endotérmico e está relacionado à perda de 0,3 mol de Ag. De 957°C a 1200°C, a diminuição gradativa da massa da amostra foi atribuída à decomposição total da prata metálica e de Ag₂O.

Através das imagens obtidas por MEV, verificou-se que as nanopartículas sintetizadas são maiores que as de ZnO comercial e que, este tamanho aumenta com a elevação da temperatura de calcinação. Os valores da área superficial e volume dos poros dos fotocatalisadores sintetizados, Tabela 1, diminuem com o aumento da temperatura de calcinação, diminuindo, conseqüentemente, a capacidade fotocatalítica de descoloração de direct red 23.

Tabela 1. Análise textural de ZnO comercial e amostras sintetizadas em diferentes temperaturas, e constante de velocidade de descoloração, *k*_{obs}, de DR23 (7,5x10⁻⁴ mol L⁻¹) na presença dos fotocatalisadores (2,0 g L⁻¹).

Fotocatalisador	Área superficial / m ² g ⁻¹	Volume do poro / 10 ⁻² cm ³ g ⁻¹	<i>k</i> _{obs} / 10 ⁻³ min ⁻¹
ZnO comercial	6,440	0,84	9,70
Ag-Ag ₂ O-ZnO 400°C	10,403	1,95	6,87
Ag-Ag ₂ O-ZnO 600°C	2,601	0,098	1,93
Ag-Ag ₂ O-ZnO 1000°C	2,772	0,032	1,09

Conclusões

Este estudo mostrou que Ag₂C₂O₄ - ZnC₂O₄ calcinado a 400°C produz Ag, Ag₂O e ZnO. A capacidade fotocatalítica desses materiais, para descoloração de DR23, foi prejudicada com a elevação da temperatura de calcinação, devido ao aumento das nanopartículas e conseqüentemente à redução da área superficial e volume dos poros.

Agradecimentos

PROPPG/Uel, CAPES, CNPq, Fundação Araucária.

¹ R. G. M. K. Seery, S. C. Pillai. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 13563.