

Alteração do comportamento cinético durante a fotocatalise de tetra azocorante na superfície de óxido zinco: uma visão teórica

Natalia Mariana Monezi (IC),¹ Rômulo Augusto Ando (PQ),² Wagner José Barreto (PQ),¹ Keiko Takashima (PQ).^{1*} keiko@uel.br

¹ Departamento de Química – Centro de Ciências Exatas - Universidade Estadual de Londrina, ² IQ - USP

Palavras Chave: Fotocatálise heterogênea, adsorção, ZnO, espalhamento Raman, cálculo semi-empírico.

Tabela 1. Atribuição³ de frequências de vibração em DR80 puro e DR80 $8,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adsorvido sobre 3,0, 5,0, 7,0 e 9,0 g L⁻¹ de ZnO.

grupo	v/cm ⁻¹				
	DR80	[ZnO]/ g L ⁻¹			
		3,0	5,0	7,0	9,0
Zn-O	-	437	437	437	437
SO ₃ ⁻	1081	1075	1075	1075	1075
S=O _{sim}	1155	1153	1153	1152	1152
S=O _{sim}	1175	1174	1174	1174	1174
C-N	1308	1306	1306	1306	1306
C-N _{arom}	1396	1395	1396	1396	1396
SO ₃ ⁻	1450	1452	1452	1452	1451
SO ₃ ⁻	1485	1480	1480	1480	1480
C=C _{benz}	1566	1565	1565	1565	1566
C=C _{naft}	1596	1593	1593	1593	1594

Introdução

A mudança brusca na ordem de reação do óxido de zinco na descoloração fotocatalítica do tetra azocorante direct red 80 – DR80 foi atribuída à alteração no mecanismo de adsorção do azocorante na superfície desse semiconductor.¹

Como a eficiência do processo fotocatalítico depende da adsorção do substrato nessa superfície, é relevante a compreensão e conhecimento de como o corante interage com o semiconductor.

Com este objetivo, cálculos semi-empíricos² foram realizados para determinar as densidades de carga de DR80 (Figura 1) e momento dipolar e as diferenças de frequências entre o DR80 adsorvido e puro obtidas por espalhamento Raman.

Resultados e Discussão

O momento de dipolo de DR80 de 7,84 D está centrado na ligação C=O. Os cálculos mostraram que as densidades de carga mais negativas se situam nos oxigênios dos seis grupos sulfonatos (O3 a O17 e O19 a O21), nos OH ligados aos anéis naftalênicos (O1 e O2) e no grupo carbonila (O18). Como o conjunto formado por oxigênios dos dois SO₃⁻ (15,16,17 e 19,20,21), da carbonila (O18) e dos dois OH (1,2) forma a maior densidade de carga negativa com relação aos outros, é o primeiro a ser adsorvido na superfície do catalisador positivamente carregado (ZnOH₂⁺). Na sequência, os oxigênios dos SO₃⁻ laterais (9,10,11 e 12,13,14) e por último, os dos SO₃⁻ (3,4,5 e 6,7,8) opostos a carbonila e OH. Esta sequência de adsorção é atribuída ao fato de o pH da suspensão ter-se mantido constante (7,4) e inferior ao ponto isoelétrico (11,11).

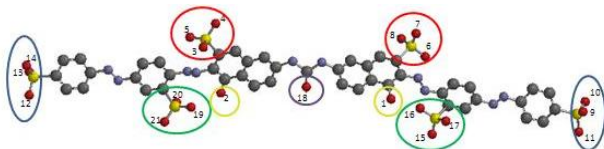


Figura 1. Estrutura tridimensional de DR80 que mostra as posições dos átomos de oxigênio dos grupos sulfonatos, das hidroxilas e da carbonila.

Os espectros de espalhamento Raman das amostras de DR80 e ZnO puros e do corante adsorvido após irradiação sobre 3,0; 5,0; 7,0 e 9,0 g L⁻¹ de ZnO apresentaram deslocamentos das frequências que variaram de -6 a +2 cm⁻¹ para os diversos grupos conforme mostrado na Tabela 1.

Os grupos SO₃⁻ (15,16,17 e 19,20,21) ligados mais fortemente ao ZnO resultaram em deslocamentos maiores, os SO₃⁻ laterais (9,10,11 e 12,13,14) deslocamentos intermediários e os SO₃⁻ (3,4,5 e 6,7,8) os menores deslocamentos. Atribuímos essas variações às diferentes formas de adsorção do corante sobre o ZnO. Em concentrações menores de ZnO o corante é adsorvido na superfície pelos grupos SO₃⁻, CO e OH do azocorante. A partir do ponto de inflexão, a adsorção ocorre por meio dos SO₃⁻ localizados no lado oposto da molécula. Assim, a descoloração do azocorante é mais rápida a partir de 7,0 g L⁻¹, devido à diminuição no n^o de moléculas de DR80 e aumento no n^o de sítios ativos de ZnO.

Conclusões

Em concentrações mais baixas de ZnO a adsorção de DR80 ocorreu entre oxigênios da região com maior densidade de carga negativa e em maiores, por apenas dois SO₃⁻ que aumentaram a constante de velocidade devido à diminuição do n^o de moléculas de DR80 e aumento do n^o de sítios ativos de ZnO.

Agradecimentos

Fundação Araucária, Bolsa de Inclusão Social-FA

¹ 33ª R.A. SBQ, FIS041.

² Programa de Modelagem Molecular Spartan v.6, 2006.

³ Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*. 3rd Ed. Bellingham – WA: Thomson Learning, 2001.