

Síntese e caracterização de óxido de zinco dopado com ferro(III) em meio de ágar-ágar para aplicação em fotocatalise heterogênea.

Thiago Orcelli (PG)*, Vanildo Souza Leão Neto (IC), Keiko Takashima (PQ).

Departamento de Química - CCE - Universidade Estadual de Londrina – Londrina/PR - *orcelli@yahoo.com.br.

Palavras Chave: fotocatalise, síntese, caracterização, óxido de zinco, óxido misto, ágar-ágar, azocorante.

Introdução

Os processos de oxidação avançados têm sido utilizados nas últimas décadas como alternativas para descontaminação de ar, água e solo. Destes, a fotocatalise heterogênea tem sido amplamente investigada através do uso de semicondutores do tipo-n como TiO_2 , ZnO , etc. Diversas rotas tem sido desenvolvidas para sintetizar semicondutores puros e/ou mistos para aumentar a eficiência do processo de degradação. Dentro deste contexto, pesquisas têm sido desenvolvidas para produção de óxidos mistos constituídos por semicondutores do tipo n e p.¹ A síntese, a caracterização e a fotocatalise do diazocorante direct red 23 (DR23) por ZnO puro e dopado com óxido de ferro, semiconductor do tipo-p, em meio de ágar-ágar² é relatado neste trabalho.

Resultados e Discussão

Adicionou-se 10,0 g de ágar-ágar (San Marú) em 150 mL de água ultra pura. Esta mistura foi agitada para homogeneização a 60°C por 30 min. Em outro béquer 22,5 g de nitrato de zinco (Synth) em 50 mL de água foram agitadas por 30 min a temperatura ambiente. A 80°C, sob agitação, estas soluções foram misturadas até formação de gel de cor marrom. Em seguida, este material foi calcinado a 600 e 800°C por 8 h. Procedimento similar foi repetido na síntese do óxido misto respectivamente com 1, 3 e 5% de ferro(III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Synth). 150 mL de diazocorante DR23 ($7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) foram adsorvidos no escuro nos óxidos preparados por 60 min a 30°C em reator de vidro borosilicato. A seguir, a suspensão foi irradiada (lâmpada de Hg sem bulbo, $2320 \mu \text{ W cm}^{-2}$) por 4 h a 30°C. Os espectros UV-Vis das alíquotas removidas em função do tempo foram registrados (Ocean Optics USB4000) para calcular a constante de velocidade de descoloração, k_{obs} , de DR23.

A partir dos difratogramas de raios-X, o óxido misto calcinado a 800 °C é mais cristalino, pois apresentou os picos correspondentes ao FeO em $2\theta = 29,96; 35,32$ e $42,81^\circ$, enquanto a 600°C, houve alargamento dos picos de ZnO e formação da zinicita.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, MEV (Figura 1) mostraram que houve formação de nanopartículas de ZnO a 800°C, mas a k_{obs} de DR23 mediada por óxido misto contendo 5%

de Fe foi de $2,74 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Por outro lado, os óxidos calcinados a 600°C resultaram em k_{obs} (Tabela 1) maiores que o ZnO sintetizado ($4,71 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) e o comercial (Nuclear, $3,72 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Este resultado indica que a heterojunção n e p deva ocorrer nesta temperatura, diminuindo assim, a recombinação do par elétron-buraco. O aumento da temperatura pode ter resultado na segregação de fases, transformando este material mais cristalino.

As k_{obs} obtidas para DR23 mostraram que tanto o ZnO puro quanto os óxidos mistos sintetizados, descoloriram com maior eficiência o azocorante em comparação ao ZnO comercial. Neste estudo a descoloração mostrou dependência da quantidade de ferro.

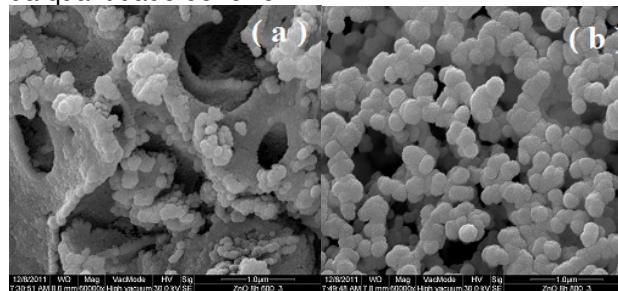


Figura 1. MEV (60000x) de ZnO puro: (a) 600°C; (b) 800°C.

Tabela 1. k_{obs} , de DR23 ($7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) irradiada a 30°C na presença dos óxidos sintetizados a 600 °C ($0,3 \text{ g L}^{-1}$).

Fotocatalisador		$k_{\text{obs}}/10^{-3} \text{ min}^{-1}$	r
% Zn	% Fe		
100	0	4,71	0,966
99	1	5,07	0,973
97	3	5,76	0,996
95	5	6,22	0,986

Conclusões

De acordo com estes resultados, a eficiência fotocatalítica está relacionada à inserção de ferro na estrutura de ZnO na presença de ágar-ágar.

Agradecimentos

CAPES/DS, Pró-PPG/UUEL.

¹ Kang, H. S.; Ahn, B. D.; Kim J. H.; Kim, G. H.; Lim, S. H.; Chang, H. W. e Lee, S. Y. App. Phys. Letters. 2006, 88, 202-108.

² Zak, A.K.; Majid, W.H.; Darroudi, M. e Yousefi, R.. Mat. Letters. 2011, 65, 70-73.