

NANOCOMPÓSITOS SEMICONDUTORES ZnO/TiO₂. TESTES FOTOCATALÍTICOS

Shirley Santana Silva, Fabiano Magalhães e Maria Terezinha C. Sansiviero*

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627, 31270-901 Belo Horizonte - MG, Brasil

Recebido em 8/1/09; aceito em 15/6/09; publicado na web em 25/11/09

ZnO/TiO₂ SEMICONDUCTOR NANOCOMPOSITES. PHOTOCATALYTIC TESTS. Titanium dioxide is an efficient photocatalist, being possible to improve its efficiency with better charge separation which occurs when it is coupled with other semiconductors. Nanometric particles of ZnO were used to impregnate TiO₂ P25 in order to optimize its photocatalytic properties. ZnO/TiO₂ composites were obtained at different proportions and were characterized by X-ray diffraction (XRD), micro-Raman and diffuse reflectance spectroscopies, measurement of surface area (BET) and scanning electron microscopy (SEM). Raman spectroscopy data revealed a change on the TiO₂ surface due the presence of ZnO which was observed by an enlargement of TiO₂ peaks and a change on the relation rate between anatase and rutile phases of the composites. The photodegradation of azo-dye Drimaren red revealed better efficiency for ZnO/TiO₂ 3% nanocomposite and for ZnO pure.

Keywords: semiconductor nanocomposites; photocatalysis, Raman spectroscopy.

INTRODUÇÃO

O dióxido de titânio é um semicondutor ($E_{\text{gap}} = 3,2 \text{ eV}$) que se encontra principalmente na forma de três estruturas cristalinas, anatásio, rutilo e brokita. A forma anatásio é aquela que apresenta maior atividade fotocatalítica,^{1,2} sendo grandemente usado como fotocatalisador devido à sua alta eficiência e baixo custo. Algumas aplicações de grande relevância envolvendo o semicondutor TiO₂ são: fotocatalises assistidas por semicondutor para produzir combustíveis, tais como hidrogênio e, células solares baseadas em nanoestruturas de semicondutor.³ O princípio de funcionamento do TiO₂ como fotocatalisador baseia-se na geração do par elétron-lacuna positiva, através da absorção de energia.⁴ A luz UV é a fonte de energia mais comumente empregada. Sob irradiação, elétrons da banda de valência recebem energia suficiente para transpor a lacuna de energia do TiO₂ e podem, desta forma, serem transferidos para a banda de condução. As lacunas positivas são fortes agentes oxidantes e são responsáveis pela mineralização de vários compostos orgânicos.⁵ Nos últimos 30 anos, vários estudos têm sido realizados para investigar as possíveis aplicações do TiO₂ como fotocatalisador. A maior parte desses estudos está concentrada no tratamento de sistemas aquosos contaminados por poluentes orgânicos considerados potencialmente tóxicos.⁶

Materiais semicondutores nanoparticulados têm algumas propriedades peculiares e a elucidação destas propriedades tem levado à descoberta de diferentes campos da ciência e da tecnologia.⁷ Nanopartículas de ZnO recentemente têm recebido grande atenção devido a uma variedade de aplicações tais como, absorção no UV, desodorização e tratamento antibacteriano.^{8,9} O semicondutor ZnO tem um *bandgap* de 3,37 eV em temperatura ambiente e é um dos mais importantes materiais inorgânicos, com propriedades catalítica,^{10,11} elétrica,^{12,13} optoeletrônica,^{14,15} e fotoquímica,¹⁶ o que tem estimulado cada vez mais a ampla investigação em sua aplicabilidade. O uso do ZnO como material fotocatalisador para a degradação de poluentes ambientais tem sido vantajoso em relação a outros materiais devido à sua natureza não-tóxica, seu baixo custo e alta reatividade,^{17,18} como também ocorre para o dióxido de titânio. O óxido de zinco tem sido sintetizado por vários métodos, tais como sol-gel,^{19,20} de estado sólido,^{21,22} de condensação da fase gasosa²³ e método químico de precipitação em fase líquida.^{24,25}

O estudo do efeito de vários fotocatalisadores na descolorização e degradação do azo corante Reactive Yellow (RY14) em solução aquosa revelou a seguinte ordem de reatividade: ZnO > TiO₂-P25 > TiO₂ (anatase).²⁶ Uma estratégia que vem sendo utilizada para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico devido a melhor separação de cargas é a obtenção de nanocompósitos do tipo metal/TiO₂ e semicondutor/TiO₂.³ Um filme compósito nano-ZnO/TiO₂ para ser aplicado como fotocatalisador foi fabricado pelos métodos de vaporização a vácuo e sol-gel. O nanofilme ZnO/TiO₂ melhorou a eficiência de separação de carga e estendeu o intervalo do espectro, o qual mostrou uma alta eficiência no processo fotocatalítico, melhor que os filmes de nano-TiO₂ puro e nano-ZnO puro.²⁷

Vários estudos ainda vêm sendo feitos usando TiO₂ como fotocatalisador para degradação de azo corantes têxteis nos quais é verificado o efeito de parâmetros operacionais.²⁸⁻³⁰

Nosso grupo sintetizou, caracterizou e investigou as propriedades eletrônicas e fotocatalíticas de nanocompósitos semicondutores do tipo CdS/TiO₂.³¹ O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese de nanocompósitos do tipo ZnO/TiO₂, com diferentes proporções de ZnO, para aplicação em fotocatalise. Os nanocompósitos semicondutores, ZnO/TiO₂, foram obtidos impregnando-se TiO₂ P25 da Degussa, que é muito aplicado em fotocatalise tendo uma área superficial de 45,00 m² g⁻¹ e sendo constituído aproximadamente por 80% da forma anatásio e 20% de rutilo, com acetato de zinco di-hidratado (usado como precursor para ZnO) e fazendo-se a decomposição térmica do acetato de zinco. Seu desempenho foi comparado com TiO₂ puro (P25 da Degussa) e com óxido de zinco obtido pela pirólise do acetato de zinco nas mesmas condições usadas para obtenção dos compósitos. A ordem de reatividade obtida foi o nanocompósito ZnO/TiO₂ 3% = ZnO puro > TiO₂-P25. O material fotocatalisador foi também caracterizado em termos de sua estrutura por difração de Raios-X (DRX) e por espectroscopia Raman.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do ZnO e dos compósitos ZnO/TiO₂

O dióxido de titânio P25 foi gentilmente cedido pela Degussa. O acetato de zinco di-hidratado PA foi obtido da Synth. A preparação das nanopartículas de óxido de zinco foi feita a partir da pirólise do precur-

*e-mail: mtcaruso@ufmg.br

sor molecular, acetato de zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em um forno tubular sob taxa de aquecimento $10^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de ar até atingir a temperatura de 300°C e mantido nesta temperatura durante 1 h. Os nanocompósitos ZnO/TiO_2 foram preparados através da impregnação de acetato de zinco na superfície do TiO_2 . As massas do precursor e dióxido de titânio foram dissolvidas em pequena quantidade de metanol nas proporções molares precursor/ TiO_2 (1, 3, 5, 7, 10 e 20)% e mantidos sob agitação constante por 30 min e, em seguida, o solvente foi evaporado. Após a impregnação, os compósitos precursor/ TiO_2 foram termicamente tratados nas mesmas condições descritas acima para o acetato de zinco di-hidratado.

Instrumentação

As curvas TG foram obtidas utilizando o aparelho Shimadzu TGA – 50H, em fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ entre 25 e 750°C aproximadamente. Os produtos das decomposições foram caracterizados por DRX utilizando o difratômetro Rigaku Geigeflex com radiação $\text{K}\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$). Os experimentos de espalhamento Raman foram efetuados num espectrômetro micro-Raman Renishaw Ínvia com a linha de laser de excitação de $514,5\text{ nm}$ e $1,34\text{ mW}$ de potência na amostra. Todas as medidas foram efetuadas na geometria *backscattering*, usando-se uma lente de objetiva de microscópio de $50\times$ com valor de abertura numérica de 0,75, com resolução espacial de $1\text{ }\mu\text{m}$ (característica da técnica micro-Raman). Os espectros de absorção no UV-visível das soluções dos corantes foram registrados num espectrômetro da marca HP modelo Analyser 800 M. Os espectros eletrônicos dos catalisadores sólidos foram obtidos por medidas de espectroscopia de reflectância difusa num espectrômetro UV-visível da marca Shimadzu modelo UV-2401PC/2501PC com acessório para reflectância difusa. Os valores de área superficial (BET) foram obtidos em um equipamento Quantachrome Autosorb 1. As medidas foram realizadas utilizando-se nitrogênio gasoso com 41 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (ca. de 300 mg) foram desgasificadas a temperatura de 150°C durante 20 h antes da análise. As micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas num microscópio Jeol – JKA-8900RL. As amostras em pó foram depositadas sobre uma fita condutora e recobertas com uma camada de ouro.

Testes fotocatalíticos

As degradações foram efetuadas utilizando-se o corante têxtil reativo vermelho de Drimaren (color index 18286). 100 mL de uma solução aquosa de vermelho de Drimaren (50 mg L^{-1}) foram expostas à radiação UV na presença de 30 mg de TiO_2 (para o TiO_2 puro, ZnO puro ou os compósitos ZnO/TiO_2). O reator fotocatalítico tem uma área superficial de ca. 155 cm^2 , iluminado por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (potência 15 W , $\lambda = 254\text{ nm}$), mantida a uma distância de 10 cm da solução. O valor de irradiância da luz foi de 161 W cm^{-2} . A solução do corante com o fotocatalisador foi deixada sob agitação constante de 3 rpm por 1 h na ausência de luz, para que houvesse equilíbrio da adsorção. A partir desse momento, o sistema foi inserido no fotoreator sob radiação UV artificial e agitação de 3 rpm . As alíquotas foram sendo retiradas de 30 em 30 min. A degradação do corante foi monitorada pela banda de absorção do corante em 541 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Visível Analyser 800 M.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Análise termogravimétrica e difração de Raios-X (DRX)

A análise termogravimétrica foi efetuada em atmosfera de ar sintético para investigar a decomposição térmica do precursor $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A análise da curva TG/DTG (Figura 1) mostra

que o precursor apresenta perda de massa em duas etapas. Verifica-se que entre 38 e 122°C o precursor perde 16% de sua massa e entre 122 – 297°C perde 58% de sua massa. A primeira perda de massa corresponde à perda das duas moléculas de água de hidratação do acetato de zinco. A segunda perda correspondente à parte orgânica. O resíduo da TG foi analisado por DRX, tendo sido identificado como ZnO hexagonal (ficha 36-1451 PCPDFWIN).

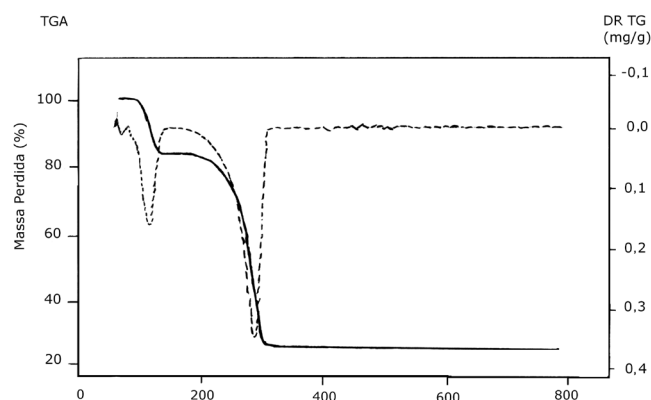


Figura 1. Curva TG/DTG em atmosfera de ar, para o acetato de zinco di-hidratado

Decomposições térmicas similares, isto é no mesmo intervalo de temperatura, foram observadas para os compósitos precursor/ TiO_2 com perda de massa proporcional relativa à do precursor puro. Estes resultados indicaram que nenhum efeito significativo é produzido pela presença do TiO_2 na decomposição térmica do $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Baseado nestes resultados foi escolhida a temperatura de 300°C para efetuar as decomposições térmicas dos compósitos precursor/ TiO_2 e preparo dos fotocatalisadores.

Dados de DRX (Figura 2) revelaram no compósito a presença de ZnO com geometria hexagonal com picos de difração intensos em 2θ : $31,8$; $34,4$ e $36,2$ (ficha 36-1451 PCPDFWIN), correspondendo aos planos [100], [002] e [101], respectivamente. O TiO_2 está presente principalmente na forma anatásio (2θ : $25,2^\circ$; $37,8^\circ$; $48,2^\circ$; $53,8^\circ$ e $55,0^\circ$) (ficha 21-1272 PCPDFWIN) e corresponde aos planos (101), (004), (200), (105), e (211) da fase anatásio respectivamente, e observa-se ainda o pico de difração do rutilo em $2\theta = 27,4^\circ$ que corresponde ao plano (110) (ficha 21-1276 PDF). O cálculo do tamanho médio do cristalito para o ZnO foi feito usando a Equação de Debye-Scherrer: $g = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta$, onde g é o tamanho médio da partícula, λ é o comprimento de onda da radiação da linha $\text{K}\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5418\text{ \AA}$), β é largura do pico mais intenso à meia altura e θ é o ângulo de difração. Para isso, foi utilizado o pico mais intenso do ZnO ($36,2^\circ$), dando um valor de $24,0\text{ nm}$. Para o TiO_2 P25 o valor obtido foi de $20,0\text{ nm}$ utilizando-se o pico mais intenso do anatásio em $2\theta = 25,2^\circ$, e para os compósitos ZnO/TiO_2 (1, 3, 5, 7, 10 e 20%) obtiveram-se os valores de $19,0$; $18,1$; $17,9$; $20,7$; $20,1$ e $19,4\text{ nm}$, respectivamente.

Espectroscopia micro-Raman e reflectância difusa

Existem três fases estruturais para o dióxido de titânio. Anatásio é tetragonal ($I4_1=amd$) com quatro fórmulas por célula unitária e seis modos Raman ativos ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$). Rutilo (tetragonal, $P4_2=mmn$) tem duas fórmulas por célula e quatro modos Raman ativos ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$). Brokita é ortorrômbico ($Pcab$) com oito unidades de fórmula por célula unitária, e apresenta 36 modos Raman ativos ($9A_{1g} + 9B_{1g} + 9B_{2g} + 9B_{3g}$).³²

O espectro Raman excitado na linha do laser $514,5\text{ nm}$ ($2,41\text{ eV}$) do TiO_2 P25 puro e dos compósitos ZnO/TiO_2 preparados em diferentes proporções são mostrados na Figura 3. O espectro do TiO_2 na região de

200-800 cm⁻¹ é dominado pelas bandas em 396, 514 e 638 cm⁻¹, características da fase anatásio. A banda em 638 cm⁻¹ é atribuída ao modo E_g e a banda em 396 cm⁻¹ ao modo B_{1g}. Uma banda fraca em 448 cm⁻¹ é atribuída ao modo E_g rutilo presente em menor quantidade no TiO₂ P25.

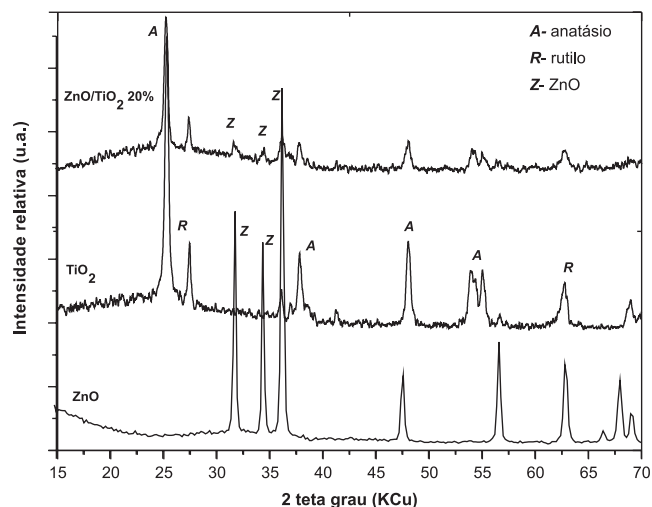


Figura 2. Difratomogramas de Raios-X do TiO₂ P25, do ZnO e do compósito ZnO/TiO₂ 20% obtidos a partir da pirólise do precursor molecular à 300 °C por 1 h

Dados de espectroscopia Raman revelaram alterações na superfície do TiO₂ causadas pela presença do ZnO que foram observadas pelo alargamento dos picos do TiO₂, que é um comportamento esperado devido ao aumento da desordem no TiO₂. Outro importante aspecto que indica modificações na superfície do TiO₂ é que quando a percentagem de ZnO no compósito diminui a relação entre as fases rutilo e anatásio muda. Este fato foi observado pela variação da relação das intensidades relativas entre a banda do rutilo em 448 cm⁻¹ e a banda do anatásio em 395 cm⁻¹, obtido pela área integrada ($A_{448 \text{ cm}^{-1}}/A_{395 \text{ cm}^{-1}}$). Para o TiO₂ a relação $A_{448 \text{ cm}^{-1}}/A_{395 \text{ cm}^{-1}}$ obtida foi de 0,535 e, para os compósitos ZnO/TiO₂ 1, 10 e 20% esta relação passa a ser de 0,206; 0,245 e 0,488, respectivamente, indicando uma estabilização maior da fase anatásio nos compósitos 1 e 10% na superfície. Deve-se ressaltar aqui que a temperatura em que os compósitos foram preparados foi de 300 °C, bem abaixo da temperatura de 600 °C onde se observa o começo da transformação da fase anatásio em rutilo; sendo assim, esta alteração é atribuída à presença de ZnO na superfície. Zhang e colaboradores³³ estudaram em detalhes a questão do equilíbrio das fases rutilo e anatásio quando o TiO₂ anatásio é aquecido acima de 600 °C, e investigaram a transformação da fase anatásio na superfície e no *bulk* usando as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman no UV, tendo concluído que as transformações de fase começam a ocorrer na interface entre as partículas de anatásio. No trabalho de Zhang e colaboradores eles também investigaram que em amostras La₂O₃/TiO₂, com o La₂O₃ altamente disperso na superfície, houve uma estabilização da fase anatásio. Convém ressaltarmos aqui que no nosso trabalho o ZnO deve estar muito disperso na superfície do TiO₂, pois não se observam as bandas do ZnO no espectro Raman.

Em adição aos fônons fundamentais, um fraco sobretom (B_{1g}) em 801 cm⁻¹ foi observado no espectro Raman, o qual é usualmente observado em materiais nanométricos,³⁴ evidência da formação de nanocompósitos.

A Figura 4 mostra o espectro de absorção para o ZnO, TiO₂ e para os compósitos ZnO/TiO₂ 1 e 3%, obtidos por reflectância difusa. O TiO₂ *bulk* tem uma banda de absorção larga no intervalo de 200 a 385 nm, que tem origem na transição de transferência de carga que ocorre do orbital 2p do átomo de oxigênio para o 3d

do Ti.³⁵ A E_{gap} para o TiO₂, obtida através da 1ª derivada no ponto de inflexão da curva, encontra-se em *ca* 327 nm e está deslocada para energias maiores (*blue shift*) em relação ao valor esperado para TiO₂ *bulk* (387 nm), indicando a presença de nanopartículas. Para o ZnO puro a transição de E_{gap} foi obtida em *ca* 377 nm (valor teórico para ZnO *bulk* está entre 388-376 nm). Os valores de E_{gap} obtidos para os compósitos 1 e 3% foram de 327 nm, idênticos ao do TiO₂ puro.

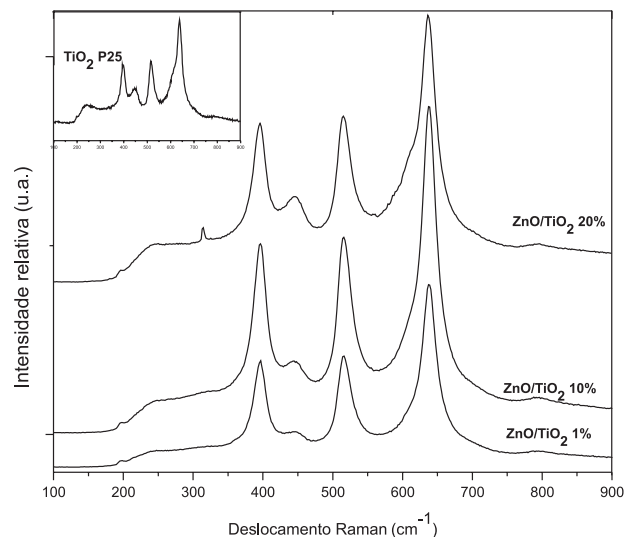


Figura 3. Espectros Raman do TiO₂ e dos compósitos ZnO/TiO₂

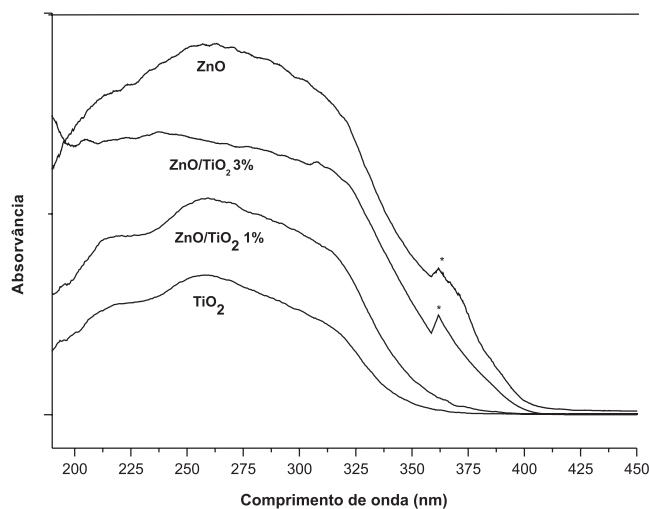


Figura 4. Espectro de refletância difusa do TiO₂, ZnO e dos compósitos ZnO/TiO₂ 1 e 3%. (* troca de filtro do equipamento)

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia do óxido de zinco obtido pela decomposição térmica do acetato de zinco di-hidratado, a 300 °C (Figura 5a), mostrou partículas esféricas bem formadas com tamanho médio de partículas de *ca* 177 nm. O compósito ZnO/TiO₂ 10% (Figura 5b) apresentou tamanho médio de partículas com *ca* de 60 nm. As micrografias dos compósitos 3 e 20% foram semelhantes à do compósito 10% com tamanho médio de partículas de *ca* 60 nm. Os resultados observados estão de acordo com os dados de DRX, onde os cálculos do tamanho do cristalito mostram que houve uma diminuição no tamanho das partículas quando ZnO é disperso na superfície do TiO₂.

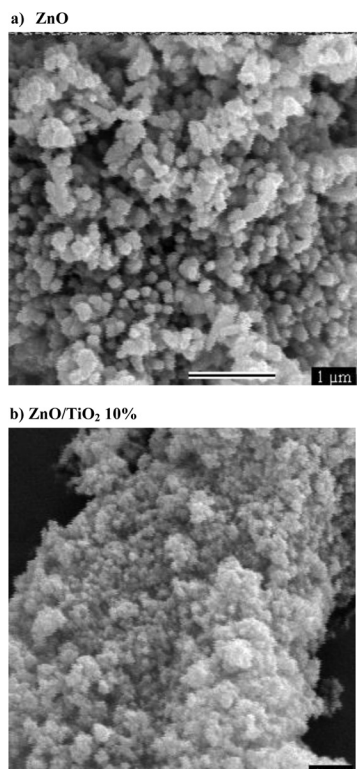


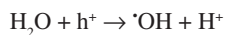
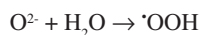
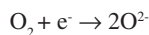
Figura 5. Micrografia eletrônica de varredura (MEV) para: a) ZnO ; b) compósito ZnO/TiO₂ 10%

Medidas de área superficial BET

As isotermas de adsorção obtidas para os óxidos puros e para os compósitos 3 e 10%, são características de materiais meso e macroporosos. As medidas de área superficial BET obtidas para o ZnO, TiO₂ P25 e para os compósitos 3 e 10% são iguais a 13, 45, 41 e 40 m² g⁻¹, respectivamente. Estes resultados mostram que a presença de até 10% de ZnO na superfície do TiO₂ causa uma pequena redução de área superficial, devido ao recobrimento da superfície do TiO₂ com o ZnO. O menor valor de área superficial obtido para o ZnO pode estar relacionado com a formação de um material mais cristalino e com maior tamanho de cristallitos, conforme foi observado nos resultados de DRX e nas imagens de MEV.

Testes fotocatalíticos

Os testes fotocatalíticos foram realizados a fim de determinar qual compósito sintetizado apresenta melhor atividade fotocatalítica em relação ao TiO₂ P25. Para isto, foi utilizado como material orgânico o corante têxtil vermelho Drimaren (VD) 50 mg L⁻¹. A descoloração da solução de corante pela radiação UV como função do tempo foi monitorada pelo valor de absorção do corante (541 nm, $\epsilon = 1.4 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹). Embora o processo de foto-oxidação das moléculas de corantes têxteis seja complexo, sabe-se que uma reação fotocatalítica ocorre gerando radicais livres:³⁰⁻³⁶



Esses radicais livres presentes no meio são os responsáveis pela degradação do corante que é evidenciada através da descoloração, acar-

retando em sua completa desmineralização no final da reação. Assim sendo, a taxa de descoloração do corante pode ser usada para se obter informações sobre a cinética da reação no processo fotocatalítico. A Figura 6 mostra um gráfico do $\ln A_t / \ln A_0$ (onde A é a absorvância a 541 nm) versus tempo de reação. A análise das curvas permite constatar que os compósitos obtidos, bem como o ZnO, apresentam um comportamento fotocatalítico mais complexo que o TiO₂, originando duas constantes de velocidade k_1 e k_2 . Inicialmente a reação passa por um período de latência caracterizado pela constante de velocidade k_1 . Em seguida, ocorre um aumento da velocidade da reação de degradação do corante, caracterizado pela constante de velocidade k_2 .

Esse período de latência observado nos primeiros momentos do curso da reação (Figura 6), não ocorre quando utiliza-se como catalisador o TiO₂ P25. A presença do semiconductor ZnO é responsável por este diferencial. Podem-se levantar duas possíveis hipóteses explicativas para o fenômeno: a primeira seria uma degradação preferencial pelo corante adsorvido na superfície do compósito, ao invés do corante livre na solução. Uma segunda possibilidade seria o desenvolvimento de uma transferência de cargas (e^-/h^+) entre os semicondutores ZnO e TiO₂, que afetaria a geração de radicais livres $\cdot\text{OH}/\cdot\text{OOH}$ diminuindo, portanto, a velocidade de degradação do corante presente na solução.

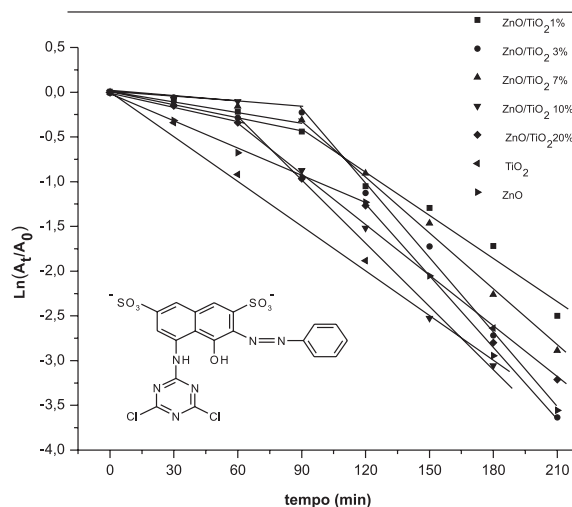


Figura 6. Gráfico do logaritmo das absorvâncias em função do tempo para as diferentes porcentagens dos compósitos, ZnO e TiO₂

Comportamento similar foi também observado no estudo da fotodegradação do corante vermelho de Drimaren pelo compósito semiconductor CdS/TiO₂.³¹ Diante das possíveis explicações para o primeiro momento do curso da reação de degradação do corante tomaram-se, para efeito de comparações, apenas os valores das constantes de velocidades k_2 , apresentados na Tabela 1.

É interessante comparar o valor da constante de velocidade obtida para o composto TiO₂ com os valores de k_2 encontrados para os compósitos. Comparando-se os valores das constantes de velocidade k_2 entre os compósitos, verificou-se que a melhor atividade fotocatalítica foi observada para o compósito ZnO/TiO₂ 3%. O compósito ZnO/TiO₂ 10% também resultou em uma melhoria significativa para a fotocatalise. Notou-se que o compósito ZnO/TiO₂ 1% apresentou uma velocidade de degradação do corante aproximadamente igual à do TiO₂ puro, indicando que a presença do ZnO não interferiu no curso da reação. Para o compósito ZnO/TiO₂ 20% já é possível observar uma ligeira queda na constante de velocidade em relação aos demais compósitos. É ainda importante mencionar que o compósito 3% que apresentou melhor atividade fotocatalítica comparada com o TiO₂ P25 puro foi da mesma ordem de velocidade de degradação obtida para o

ZnO puro, mostrando que o ZnO obtido pela pirólise do acetato de zinco se mostrou um melhor fotocatalisador para o corante VD do que o TiO₂ P25. Este comportamento já foi notado anteriormente em relação ao também azo corante Reactive Yellow (RY14).²⁶

Tabela 1. Comparação das constantes de velocidade (k_2) para reação de fotodegradação do corante vermelho de Drimaren na presença dos diferentes catalisadores

Catalisadores	$k_2 \pm 0,001 (\text{min}^{-1})$
ZnO/TiO ₂ 1%	0,0147
ZnO/TiO ₂ 3%	0,0281
ZnO/TiO ₂ 7%	0,0217
ZnO/TiO ₂ 10%	0,0249
ZnO/TiO ₂ 20%	0,0196
ZnO	0,0286
TiO ₂ P25	0,0152

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por DRX revelaram que o óxido de zinco obtido está na geometria hexagonal. No difratograma dos compósitos ZnO/TiO₂, observam-se reflexões características do ZnO na estrutura hexagonal e TiO₂ principalmente na forma de anatásio. O tamanho do cristalito calculado por dados de DRX foi de *ca* 24,0 nm para o ZnO e de 19,4 nm para o compósito 20%, sendo que todos os compósitos apresentaram um tamanho de cristalito menor que o do ZnO, conforme observado também pelas imagens de MEV.

Dados de espectroscopia Raman revelaram alterações na superfície do TiO₂ causadas pela presença do ZnO, que foram observadas tanto por um alargamento das bandas do anatásio como pela variação nas proporções entre anatásio e rutilo nos compósitos ZnO/TiO₂. Em adição aos modos de fônon fundamentais em 636, 517 e 395 cm⁻¹ do TiO₂ anatásio, um fraco sobretom foi observado em *ca* 800 cm⁻¹ (B_{1g}) que está associado a materiais nanométricos.

As isotermas de adsorção obtidas, tanto para os óxidos puros como para os compósitos 3 e 10%, mostraram que estes materiais são meso e macroporosos, sendo esta uma característica muito importante para um catalisador.

A fotodegradação do corante vermelho de Drimaren revelou melhor eficiência para o nanocompósito ZnO/TiO₂ 3% em comparação com outras proporções de ZnO/TiO₂ e com TiO₂ puro. Por outro lado o ZnO puro, nas condições de preparo aqui utilizadas, mostrou-se um excelente fotocatalisador para este sistema, com eficiência análoga à do compósito ZnO/TiO₂ 3% e melhor que a do TiO₂ P25. Observarmos que o ZnO apesar de ter uma área superficial de 13 m² g⁻¹, ou seja menor que a do TiO₂ (45 m² g⁻¹) e partículas maiores, como visto por DRX e MEV, se mostrou um melhor fotocatalisador para este sistema. No momento estamos testando a reatividade destes fotocatalisadores em relação a outros azo corantes.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Figura 1S – Isotermas de adsorção. Este material está disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas e pelo suporte financeiro. Ao

Prof. Dr. R. M. Lago pelas discussões sobre fotocatalise. Ao Prof. Dr. R. F. Aroca da Universidade de Windsor, Canadá, pela disponibilização do equipamento micro-Raman e pelas discussões frutíferas.

REFERÊNCIAS

- Linsebigler, A. L.; Lu G.; Yates, J. T. Jr.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
- Sclafani, A.; Mozzanega, M. N.; *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, 59, 181.
- Kamat, P. V.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 2834.
- Chenthamarakshan, C. R.; Ming, Y.; Rajeshwar, K.; *Chem. Mat.* **2000**, 12, 3538.
- Tacconi, N. R.; Boyles, C. A.; Rajeshwar, K.; *Langmuir* **2000**, 16, 5665.
- Hoffmann, M. R.; Martin, S.; Choi, W. Y.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
- Khairutdinov, R. F.; *Russ. Chem. Rev.* **1998**, 67, 109.
- Shihli, T.; Boule, P.; Lemaire, J.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1989**, 50, 103.
- Villaser, J.; Reyes, P.; Pecchi, G.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1998**, 72, 105.
- Music, A.; Batista, J.; Levec, J.; *Appl. Catal. A* **1997**, 165, 115.
- French, S. A.; Sokol, A. A.; Bromley, S. T.; Catlow, C. R. A.; Sherwood, P.; *Top. Catal.* **2003**, 24, 161.
- Zhang, D. H.; Yang, T. L.; Wang, Q. P.; Zhang, D. J.; *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 68, 233.
- Look, D. C.; Coskun, C.; Clafin, B.; Farlow, G. C.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, 340, 32.
- Purica, M.; Budianu, E.; Rusu, E.; *Microelectron. Eng.* **2000**, 51, 425.
- Lin, C. C.; Chen, H. P.; Chen S. Y.; *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 404, 30.
- Schubnell, M.; Kamber, I.; Beaud, P.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **1997**, 6, 109.
- Akyol, A.; Yatmaz, H. C.; Bayramoglu, M.; *Appl. Catal. B: Lasers Opt.* **2004**, 54, 19.
- Chakrabarti, S.; Dutta, B. K.; *J. Hazard. Mater.* **2004**, 112, 269.
- Kovtyukhova, N. I.; Buzaneva, E. V.; Waraksa, C. C.; Mallouk, T. E.; *Mater. Sci. Eng. B* **2000**, 411, 69.
- Bhattacharjee, B.; Ganguli, D.; Chaudhuri, S.; Pal, A. K.; *Thin Solid Films* **2002**, 98, 422.
- Chen, W.; Sammynaiken, R.; Huang, Y.; *J. Appl. Phys.* **2001**, 89, 1120.
- Lin, C. H.; Bi-Shiou, C.; Chang, C. H.; Lin, J. D.; *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 77, 647.
- Sanchez-Lopez, J. C.; Fernandez, A.; *Thin Solid Films* **1998**, 317, 497.
- Suyver, J. F.; Wuister, S. F.; Kelly, J. J.; Meijerink, A.; *Nano Lett.* **2001**, 1, 429.
- Yang, P.; Lu, M.; Xu, D.; Yuan, D.; Zhou, G.; *J. Lumin.* **2001**, 93, 101.
- Muruganandham, M.; Shobana, N.; Swaminathan, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 246, 154.
- Zhang, Z.; Yuan, Y.; Fang, Y.; Liang, L.; Ding, H.; Jin, L.; *Talanta* **2007**, 73, 523.
- Clausen, D. N.; Takashima, K.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 1896.
- De Santana, H.; Bonacêa, C. E.; Takashima, K.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 807.
- Castanho, M.; Malpass, G. R. P.; Motheo, A. de J.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 983.
- Tristão, J.; Magalhães, F.; Corio, P.; Sansiviero, M. T. C.; *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2006**, 181, 152.
- Bersani, D.; Antonioli, G.; Lottici, P. P.; Lopez, T.; *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, 232, 175.
- Zhang, J.; Li, M.; Feng, Z.; Chen, J.; Li, C.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 927.
- Miao, L.; Tanemura, S.; Toh, S.; *J. Cryst. Growth* **2004**, 264, 246.
- Xiaodan, Y.; Qingyin, W.; Shicheng, J.; Yihang, G.; *Mater. Charact.* **2006**, 57, 333.
- Bonacêa, C. E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.