

APLICAÇÃO DE FIBRAS DE ÓXIDO DE ZINCO NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ALARANJADO DE METILA

D. Gerchman; A.K. Alves; F.A.Berutti; C.P. Bergmann
Av. Osvaldo aranha, 99 sala 705C - Porto Alegre-RS Brazil 90035-190
gerchmans@gmail.com
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Departamento de Materiais

RESUMO

Neste trabalho, nanoestruturas de óxido de zinco foram obtidas através da síntese por electrospinning utilizando nitrato de zinco e polivinilbutiral como precursores. Após a síntese das fibras, o material obtido foi tratado termicamente em diferentes temperaturas para avaliação do efeito da microestrutura sobre a atividade fotocatalítica. O material obtido após o tratamento térmico foram caracterizadas quanto à morfologia, fases presentes, cristalinidade e atividade fotocatalítica. Acompanhou-se a degradação do corante alaranjado de metila em presença de óxido de zinco sob iluminação UV. Observou-se que a cristalinidade da zincita é fator fundamental para a atividade fotocatalítica deste material.

Palavras-chave: electrospinning, fibras, óxido de zinco, fotocatalise.

INTRODUÇÃO

Desde os anos 60 a síntese de óxido de zinco (ZnO) tem sido um campo de intensa atividade, devido às aplicações em transdutores, sensores e como catalisador das várias matérias-primas constituintes de pneus e artefatos, como borrachas (natural e sintética), assegurando a durabilidade destes materiais. Também é uma matéria-prima muito valorizada em várias aplicações, como suplemento alimentar para ração animal e em fertilizantes, segmentos nos quais sua demanda é crescente. O ZnO É utilizado na área farmacêutica em cremes para secagem de feridas e como componente ativo em bloqueadores solares ¹.

Contudo, nas últimas décadas, especialmente com o crescimento da nanociência e da nanotecnologia, a síntese de nanoestruturas de ZnO tem recebido atenção especial. Com a redução de tamanho das partículas até a

escala nanométrica (abaixo de 100 nm), novas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas surgem. Este efeito é amplamente creditado ao aumento da área superficial das partículas e ao confinamento quântico^{2, 3}.

A falta de simetria na estrutura da célula unitária, a wurzita, resulta em uma interessante característica piezelétrica e piroelétrica e o conseqüente uso do ZnO em diversos dispositivos mecânicos e sensores piezelétricos^{4 e 5}. A combinação destas características com a energia de ligação *exitônica* de 60 meV, energia de banda proibida (*band gap*) de 3,37 eV, além do pico de emissão verde (ao redor de 550 nm), fazem este material extremamente interessante para aplicações em optoeletrônica como células solares⁶, sensores de gás⁷, óxidos condutores transparentes (TCO)⁸, espelhos refletor de calor⁹ entre outras aplicações. O ZnO também apresenta excelente desempenho na absorção de raios UV e na transparência a luz visível podendo ser um revolucionário nanoaditivo em sistemas poliméricos na forma de revestimentos protetores, tintas assim como bloqueadores solares^{10, 11 e 12}. Ainda, as nanopartículas de ZnO apresentam uma forte atividade antibacteriana sobre um amplo espectro de bactérias^{13, 14}. O mecanismo bactericida do ZnO ainda está sendo investigado, contudo sugere-se que a geração fotocatalítica de peróxido de hidrogênio seja um dos mecanismos primordiais¹⁵.

Neste contexto se insere a proposta deste trabalho, a síntese de fibras nanoestruturadas de óxido de zinco, através da técnica conhecida por *electrospinning* e, sua aplicação como fotocatalisadores.

MATERIAIS E MÉTODOS

Uma solução precursora foi feita utilizando 2,5g de nitrato de zinco (Aldrich) e 1 mL álcool etílico anidro. Esta solução foi misturada 12 mL de uma solução alcoólica de polivinilbutiral (PVB, 30T, Clariant) - 15% PVB em álcool isopropílico.

Para medida da atividade fotocatalítica foi utilizada como modelo de poluente uma solução de 20 ppm de alaranjado de metila (Aldrich) em água deionizada.

Electrospinning

A partir da mistura contendo o sal de zinco e o PVB foram obtidas fibras utilizando-se a técnica de *electrospinning*.

Em um processo de *electrospinning* típico, a solução do precursor é carregada em uma seringa de 5mL conectada a uma agulha hipodérmica 12 Gauge. A agulha é conectada a uma fonte de alta tensão. A tensão utilizada é de 13 kV, aplicada a uma distância de 12cm de um contra-eletrodo cilíndrico, recoberto com papel alumínio. A vazão do fluido que sai da seringa é controlada por uma bomba de infusão, mantida constante e igual a 1,4 mL/h.

Caracterização

As fases cristalinas presentes foram identificadas através da análise por difração de raios X, utilizando um equipamento Philips (modelo X'Pert MPD) e operando a 40 kV e 40 mA, com radiação $\text{CuK}\alpha$. A análise foi realizada a uma taxa de 0,05°/min, com um passo de 1 seg em uma faixa de 5 a 75°.

Fotocatálise

A atividade fotocatalítica do material tratado termicamente foi determinada através do acompanhamento da degradação de uma solução 20ppm do corante alaranjado de metila.

O sistema de fotocátálise consiste em dois meios cilindros contendo, cada um, seis lâmpadas UVA (radiação máxima 355–360 nm) de 8 W. O frasco reator consiste de um cilindro de vidro encamisado por onde circula água a 30°C (externamente). Os detalhes da montagem do equipamento e do reator pode ser encontrado nos trabalhos de A. Mills^{16, 17}.

Em um ensaio típico, 50 mg de catalisador são dispersos com auxílio de ultrassom, em câmara escura, em 125 mL de solução 20 ppm de alaranjado de metila. Após completa homogeneização, esta dispersão é colocada no frasco reator e ar comprimido é continuamente borbulhado em seu interior e, as luzes UVA são acionadas.

Uma amostra de 4 mL é retirada logo após a dispersão e outras a cada 5 minutos de irradiação UV. As amostras são filtradas com um filtro de seringa de 0,2 μm e colocadas em cubetas de acrílico para espectrofotometria no UV-Vis (utilizando comprimento de onda de 465 nm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 1 a e b apresentam a microestrutura das fibras como sintetizadas e após tratadas termicamente a 600°C, respectivamente. O diâmetro médio das fibras obtidas através da técnica de *electrospinning* é de aproximadamente 1,0 μm antes do tratamento térmico (Figura 1a). Após o tratamento térmico, devido à decomposição dos nitratos e da perda de compostos orgânicos o material sintetizado perdeu sua morfologia fibrosa e apresentou uma microestrutura bastante porosa (Figura 1b).

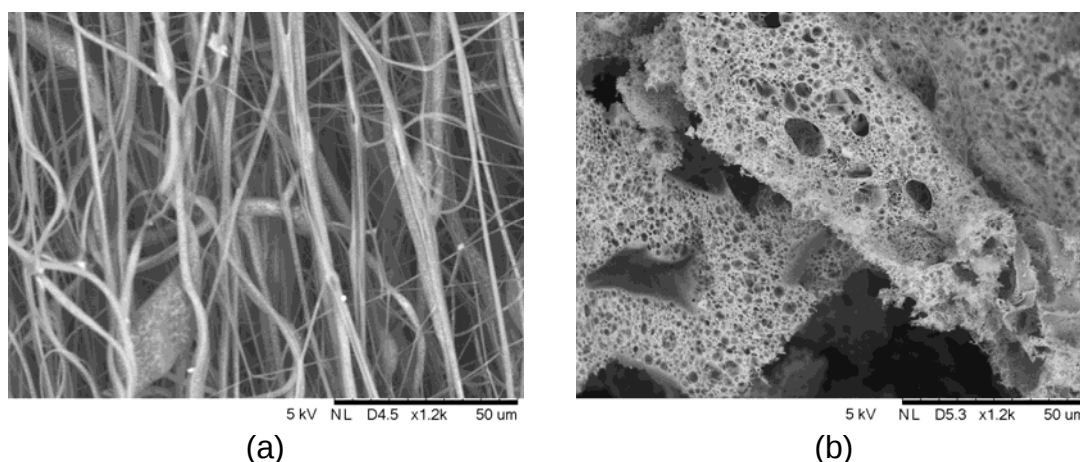


Figura 1 – Imagens de microscopia eletrônica das fibras de zincita: a) antes e b) após o tratamento térmico a 800°C.

A Figura 2 apresenta as difrações de raios X do material após tratamento térmico a 600, 700, 800 e 900 °C. Estas fibras tratadas termicamente apresentam picos de difração característicos apenas da fase óxido de zinco (zincita).

A atividade fotocatalítica do ZnO nanoestruturado sintetizado foi medida através do acompanhamento da fotodegradação de solução de alaranjado de

metila, através de espectrofotometria UV-Vis. Foi medida a concentração do corante das amostras após a irradiação com luz UVA, no comprimento de onda de 465 nm, correspondente à máxima absorção do composto corante.

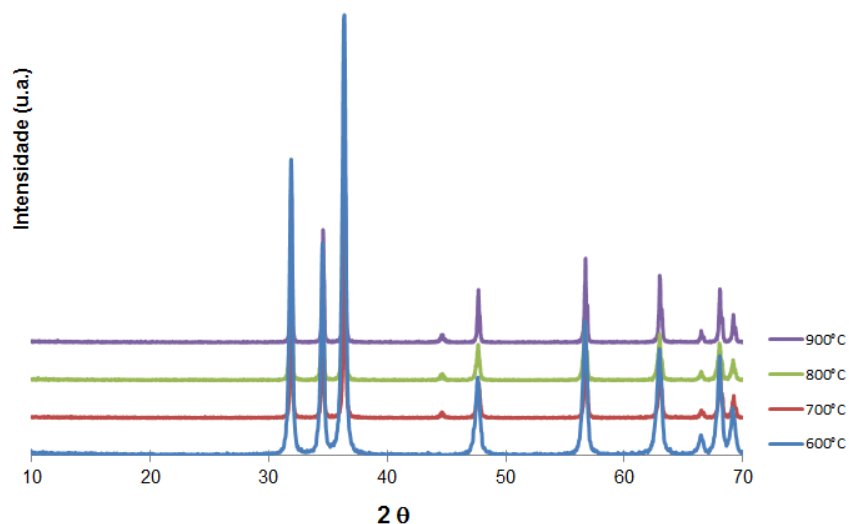


Figura 2 – Difração de raios X das fibras após tratamento térmico.

A Figura 3 apresenta a diminuição da concentração do corante causada pela ação da radiação UVA em presença de óxido de zinco sintetizado. Observa-se que as nanoestruturas de óxido de zinco, tratadas termicamente a 600°C, após 60 minutos de irradiação UVA degradaram 70% da concentração inicial do corante.

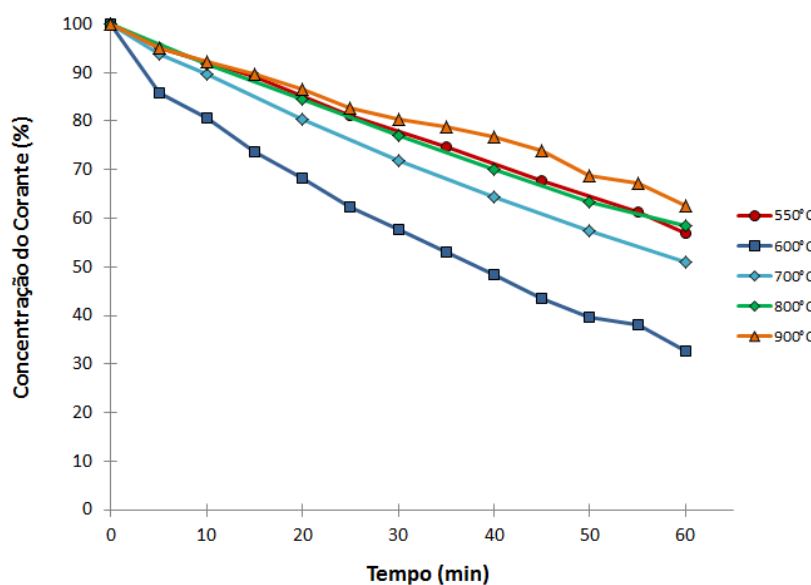


Figura 3. Fotodegradação do composto alaranjado de metila em presença de óxido de zinco.

A baixa cristalinidade do material tratado termicamente a 550°C e a sinterização, e consequente redução da área superficial, do material tratado acima de 700°C são as prováveis responsáveis pela baixa atividade fotocatalítica destes materiais.

CONCLUSÕES

Fibras de óxido de zinco foram obtidas através da técnica de *electrospinning*, utilizando nitrato de zinco como precursor.

Após o tratamento térmico pós nanoestruturados de óxido de zinco foram obtidas. As fibras apresentam-se orientadas aleatoriamente sob o substrato, com diâmetro de 1,0 µm antes do tratamento térmico.

A atividade fotocatalítica das fibras foi significativa para temperatura de tratamento térmico de 600 °C, degradando 70 % do corante em apenas 60 minutos de iluminação UVA.

REFERÊNCIAS

- [1] Revista Plástico Moderno, Ed., 379, de Maio (2006).
- [2] Yi, G.C. Semicond. Sci. Technol., 20, 22 (2005).
- [3] Wang, Z.L. J. Phys.: Condens. Matter, 16, 829 (2004).
- [4] Wang, Z.L. Materials Today, 7, 26 (2004)
- [5] Ip, K., et al. J. of Crystal Growth, 287, 149 (2006).
- [6] Chopra, K.L., et al. Thin Solid Films, 102, 1 (1983).
- [7] Bender, M., et al. Thin Solid Films, 418, 45 (2002)
- [8] Lee, J.H., et al. J. of Crystal Growth, 247, 119 (2003).
- [9] Köstlin, H., Frank, G., Thin Solid Films, 89, 287 (1982).
- [10] Franklin, N.M., et al. Environ. Sci. Technol. 41, 8484 (2007).
- [11] Tsukazaki, A., et al. Nature Mater., 4, 42 (2005).
- [12] Dong, J.W., et al. J. Electron. Mater., 34, 416 (2005).
- [13] Jones, N., et al. FEMS Microbiol. Lett. 279, 71 (2008).

- [14] Adams, L.K., *et al.* Water Res. 40, 3527 (2006).
- [15] Sawai, J. J Microbiol. Methods 54, 177 (2003)
- [16] A. Mills, S. Morris, R. Davies, J. Photoch. Photobl. A: Chem. 70, 183 (1993).
- [17] A. Mills, S. Morris, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 71, 75 (1993).

APPLICATION OF ZINC OXIDE FIBER IN THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF METHYL ORANGE

ABSTRACT

In this work, zinc oxide fibers were obtained by electrospinning using polyvinylbutyral and zinc nitrate as precursors. After the synthesis, the material was heat treated at different temperatures to evaluate the effect of microstructure on its photocatalytic activity. The fibers obtained after heat treatment were characterized for morphology, phases, crystallinity and photocatalytic activity. The photocatalysis reaction was accompanied by the degradation of methyl orange in the presence of zinc oxide under UV illumination. It was observed that the crystallinity of zincite is a fundamental factor for the control of the photocatalytic activity of this material.

Key-words: electrospinning, fibers, zinc oxide, photocatalysis.