

# CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADO SINTETIZADO POR COMBUSTÃO EM SOLUÇÃO

Waleska Campos Guaglianoni <sup>1</sup>

Ana Paula Garcia <sup>1</sup>

Tania Maria Basegio <sup>1</sup>

Carlos Pérez Bergmann <sup>1</sup>

## Resumo

Óxido de zinco (ZnO) nanoestruturado foi obtido por síntese de combustão em solução (SCS) utilizando nitrato de zinco e ácido cítrico. Morfologia, perda de massa, transformação de fases e tamanho de cristalito foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD), e difração de raios-X (DRX). A atividade fotocatalítica foi avaliada através da degradação de uma solução de alaranjado de metila. Investigou-se a influência de diferentes razões molares combustível/oxidante na microestrutura e na atividade fotocatalítica do ZnO. Os resultados indicaram maior cristalinidade e desempenho fotocatalítico para os produtos obtidos com deficiência em combustível na reação.

**Palavras-chave:** Óxido de zinco; Nanoestruturado; Síntese de combustão em solução; Atividade fotocatalítica.

## MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZINC OXIDE NANOSTRUCTURED SYNTHESIZED BY COMBUSTION IN SOLUTION

## Abstract

Nanostructured zinc oxide (ZnO) was obtained by combustion synthesis in solution using zinc nitrate and citric acid. Morphology, weight loss, phase transformation and crystallite size were characterized scanning electron microscopy (SEM), thermal gravimetric (TGA) and thermal differential (DTA) analysis, and X-ray diffraction (XRD). The photocatalytic activity was evaluated by the degradation of a solution of methyl orange. We investigated the influence of different fuel/oxidant molar ratios in the microstructure and in the photocatalytic activity of ZnO. The results showed a higher crystallinity and photocatalytic performance for the products obtained with disabilities fuel in the reaction.

**Keywords:** Zinc oxide; Nanostructured; Combustion synthesis in solution; Photocatalytic activity.

## I INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor não estequiométrico do tipo n, devido à presença de defeitos nativos que podem ser gerados pela formação de vacâncias de oxigênios [1]. Possui alta energia de ligação (60 meV), *bandgap* de aproximadamente 3.37 eV, elevada atividade óptica e luminescente [2]. As propriedades químicas e microestruturais do ZnO dependem diretamente do método e dos parâmetros de obtenção. Dentre as rotas processuais empregadas, a síntese por combustão em solução (SCS) destaca-se por ser uma técnica simples, econômica e rápida; que produz pós finos, homogêneos e geralmente cristalinos [3].

O ZnO tem atraído inúmeras pesquisas devido as suas propriedades únicas e aplicações versáteis em dispositivos piezoelétricos, células solares, sensores químicos, sistemas bactericidas e processos fotocatalíticos. Um grande desenvolvimento no emprego do óxido de zinco ocorreu durante a segunda metade do século XIX, quando foi utilizado em borrachas para reduzir o tempo do processo de vulcanização [4]. Nos anos finais da década de 70, as pesquisas sobre o ZnO atingiram seu pico [5]. Atualmente, sistemas envolvendo óxido de zinco continuam recebendo atenção e muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas graças às suas propriedades multifuncionais e bastante atrativas,

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: waleskaguaglianoni@yahoo.com.br

tais como seu comportamento fotocatalítico em diversas reações químicas importantes [6].

A fotocatalise é um processo oxidativo avançado utilizado em muitos tratamentos de água e efluentes industriais. Nesse processo, o óxido metálico semiconductor absorve energia radiante (visível ou ultravioleta) e forma um par elétron/lacuna ( $e^-$ ,  $h^+$ ) nas bandas de condução e valência [7-10]. A combinação das moléculas de água com as lacunas pode gerar radicais hidroxila altamente reativos que irão agir na superfície do contaminante e promover a degradação.

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência de diferentes razões molares combustível/oxidante na microestrutura e na atividade fotocatalítica do ZnO nanoestruturado obtido por SCS.

## 2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntese de ZnO por Combustão em Solução

As soluções precursoras foram preparadas utilizando como oxidante nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e como combustível ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ). Os reagentes químicos foram fornecidos pela Vetec Química Ltda.

As razões combustível/oxidante foram definidas de acordo com modelamento termodinâmico baseado na química dos propelentes e explosivos [11], e foram calculadas em relação à equação estequiométrica. A Tabela I apresenta a quantidade de combustível utilizado nas reações estudadas e sua respectiva razão molar combustível/oxidante.

O nitrato de zinco foi dissolvido em aproximadamente 10 mL de água deionizada. A solução foi aquecida a 60°C sob agitação constante. O ácido cítrico foi adicionado após 10 minutos. Para garantir a homogeneização da solução, manteve-se a agitação por mais 10 minutos. Elevou-se a temperatura de operação da chapa elétrica para 500°C. Devido à emissão de gases o procedimento foi executado em uma capela.

### 2.2 Caracterização dos Pós Obtidos

Os pós obtidos foram caracterizados através das seguintes técnicas: difração de Raios-X (DRX), análise termogravimétrica e termodiferencial (ATG e ATD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

**Tabela I.** Quantidade de combustível utilizada nas reações e respectiva razão molar combustível/oxidante

Amostra	Quantidade combustível (%)	Razão molar combustível/oxidante
C1	- 50	0.14
C2	- 25	0.21
C3	Estequiométrica	0.28
C4	+ 25	0.35
C5	+ 50	0.42

As fases cristalográficas e os tamanhos de cristalitos foram determinados utilizando o difratômetro de raios-X PHILIPS (modelo X'Pert MPD), equipado com um monocromador de grafite, radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406$ ) e ânodo fixo operado a 40 kV e 40 mA. O tamanho de cristalito foi calculado com o software WinFitt. Este software realiza um ajuste nos picos experimentais utilizando funções assimétricas Pearson VII, corrige o alargamento instrumental e decompõe os picos em duas componentes: Gaussiana e Lorentziana. A contribuição Gaussiana caracteriza o efeito no tamanho dos cristalitos e a contribuição Lorentziana caracteriza o efeito da deformação na largura dos picos de difração. Assim, o tamanho dos cristalitos pode ser calculado determinando as funções Pearson VII específicas para cada máximo de difração [12].

As análises termogravimétrica (ATG) e termodiferencial (ATD) foram realizadas com um analisador térmico HARROP (modelo STA 736) a uma taxa de aquecimento de 20°C/min e uma vazão de 40 L/min de oxigênio. Alumina foi utilizada como material de referência.

Para analisar a morfologia dos produtos da reação, um microscópio eletrônico de varredura JEOL-JSM 6060 foi usado. As amostras foram revestidas com ouro (*sputtering*) para assegurar uma boa condutividade elétrica do material e proporcionar melhores imagens da superfície dos pós.

### 2.3 Tratamento Térmico

Após a caracterização, os produtos das reações de SCS foram tratados termicamente para eliminar material orgânico, resíduo da síntese de combustão. O procedimento consistiu no aquecimento dos pós sintetizados em forno elétrico tipo mufla (marca SANCHIS) na temperatura de 600°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e uma hora de patamar.

### 2.4 Atividade Fotocatalítica

O equipamento empregado na fotocatalise foi um aparelho de irradiação de luz UV-A, composto por 12 lâmpadas UV-A (Xelux F8T5/BLB - black light) de 8W, dois meio-cilindros com superfície interna refletora, uma placa de agitação, um sistema de alimentação de ar comprimido e um banho termostático. O reator de vidro pyrex tem um orifício vedado por um septo de silicone para retirada das amostras, uma camisa externa para circulação de água e uma tampa com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar ar comprimido [13]. O corante alaranjado de metila, fornecido pela Sigma-Aldrich, foi escolhido como composto modelo para o ensaio. Adicionou-se 50 mg de ZnO nanoestruturado em 125 mL de uma solução 20 ppm do corante. A mistura foi homogeneizada com auxílio de ultrassom, em câmara escura, por 15 minutos para melhor dispersão do material e adsorção inicial do corante sobre a superfície do catalisador. O conteúdo foi então transferido para o reator de pyrex e o desaparecimento da cor foi

monitorado através de medidas espectrofotométricas no comprimento de onda de 450 nm. Para a realização das medidas, as amostras foram coletadas em intervalos de 15 minutos.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1a mostra os difratogramas dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução. Para todas amostras observam-se os picos característicos do óxido de zinco. Todas amostras mostraram suficiente grau de cristalinidade. Entretanto, os pós obtidos com deficiência de combustível (amostras C1 e C2) apresentaram picos de difração de raios-X mais intensos, sugerindo que as amostras são mais cristalinas. Isso está de acordo com os valores de tamanho de cristalito calculados (Figura 1b). Observa-se na Figura 1b que as amostras C1 e C2 possuem os maiores tamanhos de cristalito. Os valores calculados diferem dos resultados encontrados na literatura [14-16]. Segundo Toniolo [14], ocorre crescimento dos cristais em função do aumento da razão combustível/oxidante. Os autores acreditam que o maior tamanho de cristalito das amostras

deficientes em combustível pode ser causado pela menor quantidade de gás formada durante a reação de combustão. Como as partículas tendem a aglomerar quando a quantidade de gás é reduzida, o tamanho de cristalito aumenta. Todas as amostras estudadas são nanocristalinas, com tamanho de cristalito entre 9.2 e 41.6 nm. O valor do tamanho de cristalito obtido pela reação estequiométrica (amostra C3) é menor do que obtido por Deorsola e Vallauri [6].

As Figuras 2a e 2b apresentam as curvas de ATG e ATD dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação. A perda de massa em função da temperatura (Figura 2a) variou significativamente para as formulações estequiométrica (C3) e com excesso de combustível (C4 e C5), cerca de 11%, 25% e 29%, respectivamente. Para as amostras deficientes em combustível (C1 e C2) verificou-se perda de massa menor do que 3%. Observa-se na Figura 2a, que a diminuição de massa das amostras ocorre na faixa de temperatura de 50 a 570°C, possivelmente associada à queima de material orgânico do resíduo de combustão. O platô formado a partir da temperatura de 600°C indica a formação de ZnO nanocristalino como produto da decomposição, confirmado pela análise de DRX. Na curva de ATD (Figura 2b) um pico

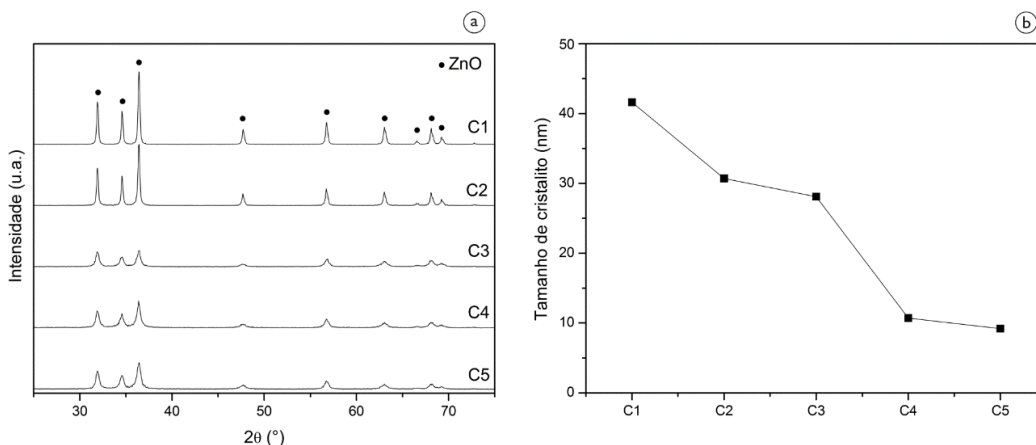


Figura 1. (a) Difratogramas de raios-X e (b) tamanho de cristalito dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução.

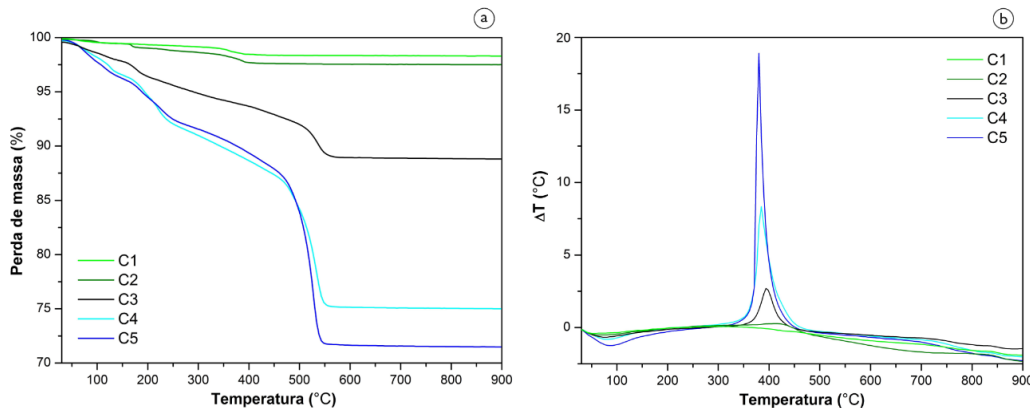


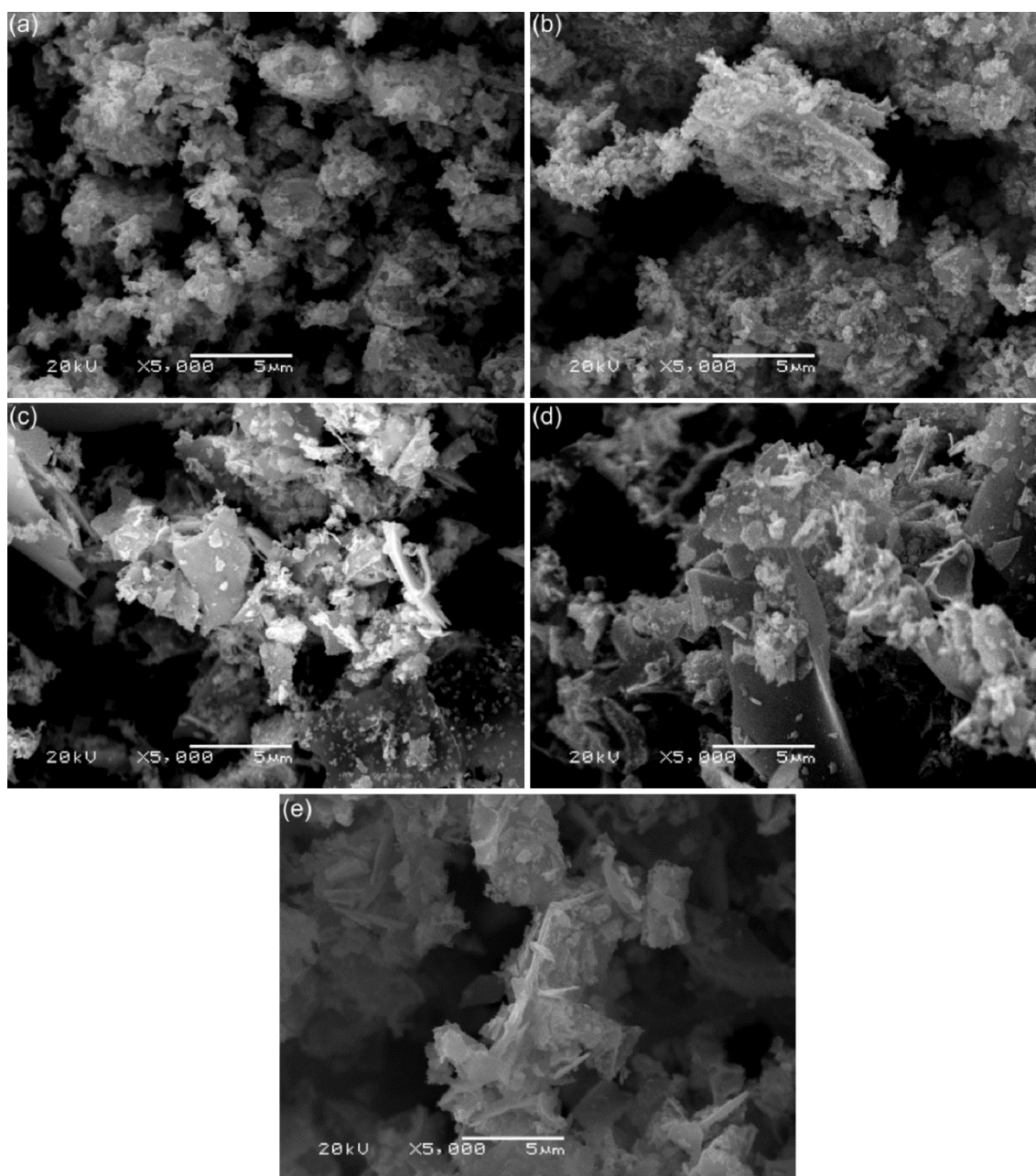
Figura 2. Curvas de ATG (a) e ATD (b) dos produtos da síntese de ZnO por combustão em solução em função da estequiometria dos reagentes na reação.

exotérmico é observado entre 300 e 550°C, com máximo em torno de 390°C. Perdas de massa e efeitos térmicos não são observados em temperaturas a cima de 600°C, indicando que não ocorre decomposição a cima desta temperatura.

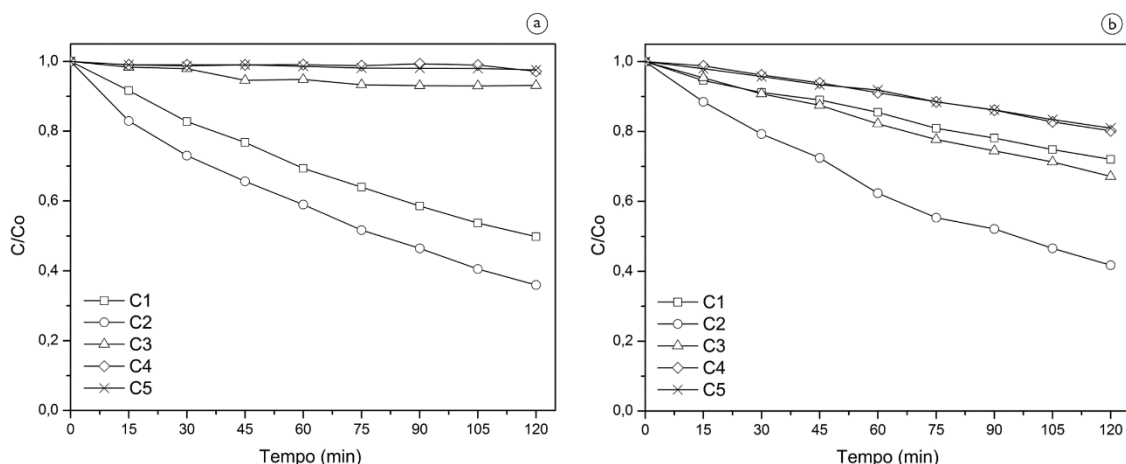
A morfologia dos produtos de síntese foi investigada através de MEV (Figura 3). Observou-se para todas as amostras a presença de agregados. A formação dos agregados ocorre por que partículas finas, particularmente as nanoestruturadas, por apresentarem grandes áreas superficiais, frequentemente aglomeram formando partículas secundárias. Essa nova conformação é requerida para minimizar a energia superficial total ou interfacial do sistema, conferindo-lhe maior estabilidade [17]. Para as amostras C1 (Figura 3a) e C2

(Figura 3b), observou-se que os aglomerados das partículas apresentam formatos mais homogêneos, larga distribuição de partículas e vazios em sua estrutura quando comparados com as demais amostras. Verificou-se que os agregados presentes nas amostras C3 (Figura 3c) e C4 (Figura 3d) possuem partículas no formato de plaquetas irregulares e aglomerados entre si com uma larga distribuição de tamanho de partículas. A Figura 3e apresenta a morfologia da amostra C5. Observa-se uma superfície com formatos irregulares, onde os agregados são encontrados em associação com partículas na forma de filetes.

As Figuras 4a e 4b mostram a variação da concentração relativa ( $C/Co$ ) do corante alaranjado de metila em função do



**Figura 3.** Imagens de MEV das amostras de ZnO: (a) C1, (b) C2, (c) C3, (d) C4 e (e) C5.



**Figura 4.** Variação da concentração relativa ( $C/C_0$ ) de corante em função do tempo de fotocatalise para o ZnO (a) antes e (b) após tratamento térmico.

tempo de fotocatalise, utilizando os pós de ZnO obtidos por SCS antes e após tratamento térmico a 600°C. Nota-se na Figura 4a que as amostras C1 e C2, com maior cristalinidade, apresentaram melhor desempenho fotocatalítico. As formulações C3, C4 e C5 não tiveram degradação significativa do corante. Para essas amostras, sugere-se que a presença de material orgânico em excesso interferiu na degradação do alaranjado de metila. Observa-se na Figura 4b, que a formulação C2 manteve o melhor desempenho fotocatalítico. A eficiência na degradação aumentou com o tratamento térmico para as amostras C3, C4 e C5. Este acréscimo na atividade fotocatalítica pode ser explicado pela eliminação de material orgânica e provável aumento na cristalinidade do ZnO com o tratamento térmico.

#### 4 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a influência da razão molar combustível/oxidante na microestrutura e na atividade fotocatalítica do ZnO nanoestruturado. De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir o seguinte:

- Os pós de ZnO sintetizados com menores proporções combustível/oxidante apresentaram picos nos padrões de difração de raios-X mais intensos e os maiores

tamanhos de cristalito. O tamanho de cristalito das amostras estudadas variou entre 9.2 e 41.6 nm.

- A análise térmica dos produtos obtidos indicou perda de massa em função da estequiometria dos reagentes na reação, sendo significativamente maior para as reações com excesso de combustível, possivelmente referente à queima de material orgânico remanescente.
- A morfologia dos pós sintetizados é formada por aglomerados de partículas, com extensa distribuição de formatos e tamanhos.
- As formulações com maior cristalinidade apresentaram melhor desempenho fotocatalítico. A matéria orgânica presente nas amostras com maior razão molar combustível/oxidante interferiu na degradação do alaranjado de metila. Após tratamento térmico, essas amostras tiveram sua atividade fotocatalítica melhorada.

#### Agradecimentos

Agradecemos o suporte do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) e da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) na realização deste trabalho.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Silva RF. Filmes de óxido de zinco dopado com alumínio ou európio: preparação e caracterização [tese de doutorado]. Ribeirão Preto: Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto; 2002.
- 2 Campos LC. Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2006.
- 3 Souza VC. Varistores de ZnO obtidos por reação de combustão. São Paulo: Blucher Acadêmico; 2008.
- 4 Nieuwenhuizen PJ. Zinc accelerator complexes: versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization. *Applied Catalysis A*. 2001;207(1-2):55-68. [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00613-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00613-X).

- 5 Klingshirn C. ZnO: From basics towards applications. *Physica Status Solidi (B)*. 2007;244(9):3027-3073. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200743072>.
- 6 Deorsola FA, Vallauri D. Synthesis of ZnO nanoparticles through the impregnated layer combustion synthesis process. *Journal of Materials Science*. 2010;46(3):781-786. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4814-8>.
- 7 Nogueira RFP, Jardim WF. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. *Quimica Nova*. 1998;21(1):69-72. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40421998000100011>.
- 8 Kunz A, Peralta-Zamora P, Moraes SG, Dúran N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quimica Nova*. 2002;25(1):78-82. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000100014>.
- 9 Magalhães F. Síntese e caracterização de óxidos de ferro e compósitos para aplicação no tratamento redox de efluentes aquosos [tese de doutorado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2008.
- 10 Carvalho KTG. Síntese e modificação de óxidos de nióbio para o uso como catalisadores em reações de oxidação: estudos por cálculos teóricos e evidências experimentais [dissertação de mestrado]. Lavras: Universidade Federal de Lavras; 2009.
- 11 Jain SR. Energetics of Propellants, Fuels and Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 1987;12(6):188-195. <http://dx.doi.org/10.1002/prop.19870120603>.
- 12 Onisei S, Badilita V, Stoiciu F, Velea T, Predica V, Lupu C, et al. Mechanochemical Activation of Copper Concentrate and the Effect on Oxidation of Metal Sulphides. *Revista de Chimie*. 2012;63:591-597.
- 13 Alves AK. Obtenção de micro e nanofibras de TiO<sub>2</sub> por electrospinning: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica [Tese de doutorado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2008.
- 14 Toniolo JC. Influência da razão combustível – oxidante nas características de óxidos nanoestruturados sintetizados por combustão em solução [Tese de doutorado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2009.
- 15 Da Dalt S. Síntese por combustão em solução de MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética [Dissertação]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2008.
- 16 Lima ANC. Obtenção e caracterização de espinélio MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocristalino através de síntese por combustão em solução [dissertação de mestrado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2007.
- 17 Edelstein AS, Cammarata RC. *Nanomaterials: synthesis, properties and applications*. Londres: Physics Publishing; 1996.

Recebido em: 20 Jan. 2015

Aceito em: 18 Mar. 2015