

## Influência da temperatura de calcinação na síntese de ZnO e sua aplicação na fotocatalise heterogênea.

Adriana Campano Lucilha<sup>1</sup> (PG)\*, Marcelo Rodrigues da Silva<sup>2</sup> (PG), Eryza G. de Castro<sup>3</sup> (PQ), Rômulo Augusto Ando<sup>4</sup>, (PQ) Keiko Takashima<sup>1</sup> (PQ). [dricampano@hotmail.com](mailto:dricampano@hotmail.com)

<sup>1</sup>Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina, caixa postal 6001, 86051-990, Londrina, PR.

<sup>2</sup>Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, CTI, Caixa Postal 473, Cep 17033-260, Bauru, SP.

<sup>3</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, PR.

<sup>4</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP.

Palavras Chave: ZnO, TG/DTA, DRX, fotocatalise.

### Introdução

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo wurtzita, bastante promissor por apresentar *band gap* amplo (3,37 eV) e energia de ligação elevada dos excitons (60 meV).<sup>1</sup> A síntese e utilização de estruturas de óxido de zinco tem gerado novas fronteiras ao desenvolvimento da nanotecnologia.

A caracterização de diferentes estruturas de ZnO sintetizados tem sido pesquisada e relatada em diversos trabalhos, pois o conhecimento da camada superficial viabiliza a compreensão do mecanismo de interação com o substrato e conseqüentemente a sua capacidade de adsorção e de fotocatalise. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar o ZnO obtido em diferentes temperaturas e aplicar na fotocatalise do diazocorante direct red 23.

### Resultados e Discussão

Soluções de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0,40 mol L<sup>-1</sup> e ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) 0,60 mol L<sup>-1</sup> em água deionizada de igual volume foram levadas isoladamente até ebulição. Nesta temperatura a solução de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foi imediatamente adicionada ao  $H_2C_2O_4$  e o aquecimento interrompido.<sup>2</sup> A mistura resultante foi mantida, sob agitação, até temperatura ambiente. O precipitado formado foi filtrado e lavado por diversas vezes com água destilada, secado ao ar por uma noite e a 100°C por 3 h. Cerca de 2,0 g do composto formado foi introduzido na mufla, aquecido na faixa de 5 a 10 °C por min até atingir a temperatura de calcinação desejada. A calcinação foi realizada em diferentes temperaturas (200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C) por 12h.

Análises por TG/DTA em atmosfera de ar foram realizadas para determinar a perda de massa do  $ZnC_2O_4$  formado, com elevação da temperatura. A perda inicial de 16,4% é um processo endotérmico e corresponde a dois tipos de água. A primeira é relativa à umidade do material a 122°C, enquanto a segunda à água de hidratação a 146°C. A segunda perda de massa em 39,5% está relacionada à decomposição do oxalato de zinco em processo exotérmico a 398°C. A partir desta temperatura não houve perda significativa de massa, o que indica a formação de óxido de zinco.

Através da análise por difração de raios-X verificou-se que as amostras de ZnO sintetizadas em diferentes temperaturas pertencem ao sistema

hexagonal (P6<sub>3</sub>mc(186)) e a partir de 400°C ocorre a transformação total de fase (oxalato de zinco → ZnO). O espalhamento Raman das amostras calcinadas mostrou que em 400°C o espectro registrado de ZnO mostrou fluorescência em função das impurezas da combustão incompleta do  $ZnC_2O_4$ . A partir de 600°C as amostras não apresentaram fluorescência.

Através da MEV, verificou-se que as nanopartículas sintetizadas são maiores que as de ZnO comercial e que este tamanho aumenta com a elevação da temperatura de calcinação. Os valores da área superficial e volume dos poros dos fotocatalisadores sintetizados, Tabela 1, diminuem com o aumento da temperatura de calcinação, diminuindo, conseqüentemente, a capacidade fotocatalítica de descoloração de DR23.

**Tabela 1.** Análise textural de ZnO comercial e sintetizado em diferentes temperaturas, e constante de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , de DR23 ( $7,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) na presença de ZnO (2,0 g L<sup>-1</sup>).

| ZnO       | Área superficial / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | Volume do poro / 10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | $k_{obs}$ / 10 <sup>-3</sup> min <sup>-1</sup> |
|-----------|---|---|--|
| Comercial | 6,440   | 0,840   | 9,70   |
| 600°C     | 5,491   | 0,518   | 3,07   |
| 800°C     | 1,573   | 0,102   | 0,96   |
| 1000°C    | 2,201   | 0,098   | 0,55   |
| 1200°C    | 1,884   | 0,055   | 0,25   |

### Conclusões

Os resultados TG/DTA, DRX e Raman indicaram a formação completa de ZnO em temperaturas superiores a 400°C. A análise textural e as imagens obtidas por MEV mostraram que o aumento da temperatura de calcinação inibe a eficiência fotocatalítica. O material calcinado a 600°C apresentou o maior valor de  $k_{obs}$ .

### Agradecimentos

PROPPG/UEL, CAPES, CNPq, Fundação Araucária.

<sup>1</sup> Bhargava, R. et al. *Materials Chemistry and Physics*. **2010**, 120, 393.

<sup>2</sup> Muruganandham, M.; Chen, I.S e Wu, J.J. *J. Haz. Mater.* **2009**, 172, 700.