

## Influência da temperatura na síntese dos nanocristais CoO-ZnO: caracterização e fotocatalise heterogênea.

Adriana Campano Lucilha (PG),<sup>1</sup> Luiz Fernando Lepre (IC),<sup>1</sup> Marcelo Rodrigues da Silva (PG),<sup>2</sup> Eryza G. de Castro (PQ),<sup>3</sup> Keiko Takashima (PQ).<sup>1\*</sup> [keiko@uel.br](mailto:keiko@uel.br)

<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.

Palavras Chave: CoO-ZnO, TG/DTA, MEV, DRX, fotocatalise heterogênea.

### Introdução

Recentemente, a mistura de nanopartículas de ZnO e óxidos do tipo-*p*, estão sendo desenvolvidas devido à habilidade fotocatalítica desta em degradar vários poluentes. O aumento da atividade fotocatalítica ocorre devido à produção de mais lacunas ( $h^+$ ) no sistema, consideradas como as principais responsáveis pela formação do radical hidroxila ( $^{\bullet}OH$ ), que degrada os poluentes adsorvidos na superfície do fotocatalisador.<sup>1</sup> A temperatura de calcinação durante a síntese destes materiais pode influenciar diretamente no tamanho das nano-partículas e consequentemente na eficiência fotocatalítica. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanocristais de CoO-ZnO obtidos em diferentes temperaturas e aplicar na fotocatalise do diazocorante direct red 23 (DR23).

### Resultados e Discussão

Soluções de igual volume de ácido oxálico ( $H_2C_2O_4$ ) 0,60 mol  $L^{-1}$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0,40 mol  $L^{-1}$  e  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  0,40 mol  $L^{-1}$  em água deionizada, foram levadas isoladamente até ebulição. Nesta temperatura as soluções de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foram imediatamente adicionadas em  $H_2C_2O_4$  e interrompido o aquecimento. A mistura resultante foi mantida, sob agitação, até atingir a temperatura ambiente. Os precipitados formados foram filtrados, lavados por diversas vezes com água destilada, secados ao ar por uma noite e a 100°C por 3 h. Cerca de 2,0 g do composto foi introduzido na mufla, aquecido na faixa de 5 a 10°C por min até alcançar a temperatura de calcinação desejada (400°C, 600°C e 1000°C) por 12h.

Através da análise por difração de raios-X verificou-se que a amostra sintetizada é mistura de dois oxalatos ( $CoC_2O_4 - ZnC_2O_4$ ). Na calcinação deste material em 400 e 600 °C, observou-se as fases ZnO e  $Zn_{0,99}Co_{2,01}O_4$ . Em 1000°C formou-se a mistura das fases ZnO e CoO.

A curva TG/DTA do oxalato misto de zinco e cobalto em atmosfera de ar mostrou que sua decomposição térmica ocorreu através de três etapas. A perda inicial, 18,8%, a 174,9°C é um processo endotérmico de desidratação de 3,7 mol de água. A segunda perda, 37,9 %, em 364,7°C está relacionada à decomposição exotérmica em ZnO e

$Co_3O_4$ . A terceira perda de 1,6% em 904,8°C corresponde à formação de ZnO e CoO.

A partir da Tabela 1 observou-se que a descoloração de DR23 foi mais rápida na presença do óxido obtido a 400°C. Isto é justificado pelas energias de *band-gap* de  $Co_3O_4$  1,4-1,8 eV, CoO 2,4 eV e ZnO 3,37 eV. A área superficial e o volume dos poros dos fotocatalisadores sintetizados, Tabela 1, diminuem com o aumento da temperatura de calcinação, diminuindo, portanto, a capacidade fotocatalítica de descoloração de DR23.

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

Fotocatalisador	Área superficial / $m^2 g^{-1}$	Volume do poro / $10^{-2} cm^3 g^{-1}$	$k_{obs} / 10^{-3} min^{-1}$
ZnO comercial	6,440	0,840	9,70
CoO-ZnO 400°C	42,772	11,580	15,98
CoO-ZnO 600°C	8,197	1,006	0,43
CoO-ZnO 1000°C	2,984	0,181	0,47

Através das imagens obtidas por MEV, verificou-se que as nanopartículas sintetizadas de ZnO e CoO são maiores que as de ZnO comercial e que, este tamanho aumenta com a elevação da temperatura de calcinação.

### Conclusões

Os resultados TG/DTA e DRX indicaram a formação da mistura de óxidos em 400, 600 e 1000°C. A elevação da temperatura de calcinação provocou a separação entre as fases de Zn e Co, assim como a diminuição da capacidade fotocatalítica desses materiais na descoloração do diazocorante, devido ao aumento no tamanho das nanopartículas e por consequência, na redução da área superficial e volume dos poros. Destes, o material calcinado a 400°C apresentou o maior valor de  $k_{obs}$ .

### Agradecimentos

PROPPG/Uel, CAPES, CNPq, Fundação Araucária.

<sup>1</sup> Yao, Ke Xin e Zeng, Hua Chun. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 1373.