

Estudo da Variação do Tempo de Síntese e Potencial Fotocatalítico de Nanopartículas de ZnO Obtido pelo Método Hidrotermal-Micro-Ondas

Tania R. Giraldi, Khasmira K. A. T. A. Silva & José S. B. Junior

Nanopartículas de ZnO foram obtidas por síntese via micro-ondas, com tempo de 10 a 30 minutos. As nanopartículas apresentaram fase wurtzita, com resíduos de síntese na superfície. Por resultados de tamanho de cristalito, supõe-se que a nucleação foi completa em 10 minutos de síntese, e o crescimento foi mais acentuado em 30 minutos, tempo este que apresentou menor quantidade de resíduos. Ensaios fotocatalíticos com o corante Rodamina-B indicaram que os melhores resultados foram obtidos com nanopartículas sintetizadas de 10 a 25 minutos. Acredita-se que as espécies adsorvidas na superfície das nanopartículas foi um facilitador na geração de radicais livres.

Palavras-chave: *micro-ondas; ZnO; fotocatalise; nanopartículas.*

ZnO nanoparticles were synthesized by microwave synthesis, with a time of 10 to 30 minutes. The nanoparticles presented a wurtzite phase, with residues of synthesis on the surface. By crystallite size results, it is assumed that the nucleation was complete in 10 minutes of synthesis, and the growth was more accentuated in 30 minutes, time that presented smaller amount of residues. Photocatalytic essays with the dye Rhodamine-B indicate that the best results were obtained with nanoparticles synthesized from 10 to 25 minutes. It is believed that the species adsorbed on the nanoparticle's surface was a facilitator in the generation of free radicals.

Keywords: *microwave; ZnO; photocatalysis; nanoparticles.*

Introdução

O descarte de resíduos industriais em meio aquoso tem causado sérios danos ambientais, uma vez que a maioria das substâncias descartadas são poluentes orgânicos que causam desequilíbrios à todas as formas de vida aquática e doenças aos seres humanos^{1,2}. A oxidação por fotocatalise utilizando óxidos semicondutores tem sido amplamente empregada para degradação dessas substâncias por ser uma técnica simples e rápida quando comparada a outros métodos como degradação microbiana e hidrólise. A fotocatalise consiste em uma técnica que utiliza radiação para ativar processos de oxidação e redução, e podem ser aplicados na degradação de compostos orgânicos tóxicos em meio aquoso.^{3,4}

O óxido de zinco (ZnO) é um é um semicondutor do tipo n e, por apresentar *bandgap* em torno de 3,3eV, apresenta boas propriedades fotocatalíticas, pois favorece as transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução.⁴⁻⁶ Na superfície do ZnO ocorre absorção de fótons com energia igual ou maior que seu *bandgap*, resultando em fotoexcitação de pares elétron-buraco e transporte de cargas, promovendo assim o fenômeno de fotocatalise.⁷ Em alguns trabalhos o ZnO apresentou maior eficiência fotocatalítica superior ao TiO₂ que é um dos mais utilizados.⁶⁻⁸ Área superficial, cristalinidade e presença ou não de defeitos e impurezas nos semicondutores, influenciam a atividade fotocatalítica destes materiais.⁹

A escolha do método de síntese e o precursor utilizado são importantes fatores para definição das propriedades de um material, além de ser determinante para sua produção em larga escala.⁶⁻⁸ A demanda por processos de síntese de menor impacto ao meio ambiente colocaram em evidência o método de síntese hidrotermal assistida por microondas. Este método é considerado promissor por proporcionar altas taxas de reação em menor tempo, em função dos processos cinéticos gerados pela irradiação das microondas¹⁰ e em temperaturas mais baixas que os métodos convencionais que utilizam aquecimento, gerando maior rendimento e economia de recursos. Esse método

também é versátil quando se deseja obter distribuição, tamanho e morfologia de partículas controlados.¹¹ HUANG e colaboradores (2008) sintetizaram filmes de ZnO por microondas e verificaram que as micro-ondas promoveram uma nucleação induzida e conferiram ao ZnO uma morfologia 3D de complexidade única.¹⁰

ORTEGA e colaboradores (2021) exploraram o potencial multifuncional de ZnO nanoestruturado obtido pelo método hidrotermal assistido por microondas, usando uma rota simples com tetrabutilamônio como reagente precursor. Neste trabalho, foram obtidas nanopartículas com estrutura cristalina hexagonal e morfologia na forma de bastões. As nanoestruturas apresentaram atividade fotocatalítica superior em relação à amostra comercial, promovendo a degradação da 50% do corante Rodamia 6-G em 17 minutos, enquanto a amostra comercial promoveu esta porcentagem de degradação em 43 minutos. Os nanobastões também foram utilizados para aplicação em sensor de CO, e apresentaram tempo de resposta de 10s na detecção de 20 ppm de CO.¹² CORTAZA e colaboradores (2021) avaliaram a dependência do pH na morfologia de nanopartículas de ZnO obtidas pelo método químico assistido por microondas. Os autores evidenciaram que nanoestruturas sintetizadas em pH elevado apresentaram elevada área superficial e atividade fotocatalítica para degradação do azul de metileno e Rodamina B superior a amostras sintetizadas em pH ácido. Estes resultados demonstram que a atividade fotocatalítica de ZnO nanoestruturado depende não somente do tamanho de partículas e da área superficial específica, mas também da concentração de sítios catalíticos em sua superfície¹³. DAS e colaboradores (2021) sintetizaram nanoflores de ZnO pelo método hidrotermal-microondas. Diferentes morfologias (ouriço, calêndula e rosas) foram obtidas por controle da direção de crescimento durante o processo de síntese. O desempenho fotocatalítico das nanoflores com formato de ouriço foi superior às demais estruturas. Isto porque esta estrutura apresentou parâmetros físico-químicos diferenciados em relação às demais estruturas estudadas, como área superficial específica, diminuição

da recombinação eletrônica de portadores de carga e crescimento uniforme. Os resultados da fotocatalise comprovaram que a estrutura das nanoflores de ZnO influenciam na atividade fotocatalitica deste material.¹⁴

No presente estudo, nanopartículas de ZnO foram sintetizadas pelo método hidrotermal-microondas. O efeito do tempo de síntese foi avaliado nas características de superfície e atividade fotocatalítica das nanopartículas obtidas.

Metodologia

Os reagentes utilizados para a síntese do óxido de zinco foram o etileno glicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Synth), acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Synth) e água deionizada. A reação foi realizada em equipamento microondas com sistema digestor (MARS 6™, CEM). Os reagentes foram adicionados em recipientes de Teflon®, que foram posicionados em um rotor. Os tempos de síntese foram: 10, 15, 20, 25 e 30 minutos. De acordo com os tempos de síntese, as amostras foram denominadas ZnO-10, ZnO-15, ZnO-20, ZnO-25 e ZnO-30, respectivamente. A potência e taxa de aquecimento foram fixadas em 600 Watts e 180°C.

Para a verificação da cristalinidade e das fases existentes nas nanopartículas de ZnO, foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX), na qual efetuou-se uma varredura θ - 2θ , com intervalo 2θ de 05 a 85°. O equipamento utilizado foi o difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000, de 30kV e 30mA, contendo monocromador de grafite. A Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi utilizada para detectar resíduos de síntese adsorvidos na superfície das nanopartículas. Esta análise foi realizada em equipamento Cary 630 FT-IR Spectrometer (Agilent), no modo reflectância total atenuada (ATR) com medições de 4000 a 650 cm^{-1} , e resolução de 4 cm^{-1} . Análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para quantificar a porcentagem de perda de massa nas amostras obtidas, oriundas de resíduos de síntese. Esta análise foi realizada utilizando-se aproximadamente 10 mg de amostra em pó em um cadinho de alumina. As análises foram realizadas em equipamento TGA Q500 (TA

Instruments). Variou-se a temperatura de 23 a 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de ar sintético a 60 mL/min e fluxo de nitrogênio para purga da balança a 40 mL/min.

Para a realização dos ensaios fotocatalíticos, foram separados 5 béqueres de 50 mL e em cada um foi colocado 25mL do corante Rodamina-B, na concentração de 5mg/L, e 5mg do catalisador ZnO sintetizado, sendo em cada béquer, uma amostra com tempo de preparo diferente, totalizando 5 amostras, denominadas ZnO-10, ZnO-15, ZnO-20, ZnO-25 e ZnO-30. Em outro béquer foi adicionado somente a solução aquosa de Rodamina-B para efeitos de comparação da atividade fotocatalítica. As misturas foram então submetidas aos testes que ocorreram no interior de um reator de bancada, composto por uma caixa com lâmpadas UVC acopladas à tampa, além de um sistema de resfriamento constituído por serpentinas de cobre na qual água de resfriamento foi circulada com auxílio de um banho termostatizado. O sistema foi mantido à temperatura ambiente, sob constante agitação durante 1 hora para avaliar efeitos de adsorção e posteriormente iluminado por quatro lâmpadas UVC (Philips TUV, 15W, emissão máxima de 254 nm). A degradação do corante foi monitorada por medidas de absorbância, realizadas em um espectrômetro UV-vis (Shimadzu UV-1601PC), em diferentes tempos de exposição à luz, sendo eles 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, respectivamente.

Resultados

CARACTERIZAÇÕES

Os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas são apresentados na Figura 1. Os difratogramas apresentaram-se similares, sendo possível a identificação da fase wurtzita hexagonal para todas as amostras, pois suas difrações estão de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451. Não foi observada a presença de fases cristalinas secundárias. Nota-se também que com o aumento do tempo de síntese, ocorreu um estreitamento dos picos. Indicando aumento da cristalinidade.

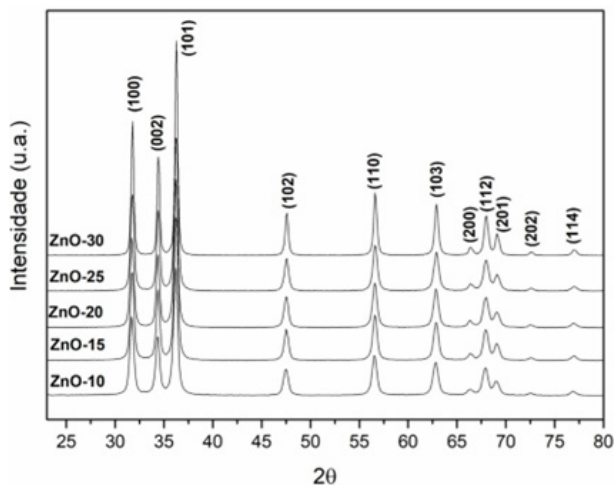


Figura 1. Difratograma de raios X das nanopartículas de ZnO.

A partir dos difratogramas obtidos, calculou-se o tamanho de cristalito de acordo com a equação desenvolvida por Scherrer.¹⁵ Os valores calculados estão apresentados na Tabela 1:

Tabela 1. Tamanho de Cristalito calculados das nanopartículas de ZnO

AMOSTRA	TAMANHO DE CRISTALITO (nm)
ZNO-10	18
ZNO-15	19
ZNO-20	20
ZNO-25	20
ZNO-30	29

Observa-se que com o aumento do tempo de irradiação em até 20 minutos, ocorreu aumento discreto do tamanho de cristalito. No entanto, a partir de 25 até 30 minutos, o aumento dos cristalitos foi mais significativo.

A presença de substâncias adsorvidas na superfície das partículas sintetizadas também foi estudada, por *FT-IR*, e o resultado é apresentado na Figura 2. A presença de algumas bandas indica a existência de grupos orgânicos retidos na superfície. Estas bandas tem sua intensidade consideravelmente diminuídas conforme o tempo de síntese é aumentado, o que sugere que quanto maior o tempo de síntese das partículas, menor

a quantidade de resíduos orgânicos na superfície.

As bandas localizadas em 1550 e 1440 cm^{-1} são relativas ao estiramento assimétrico e simétrico do ânion carboxilato, confirmando a presença de grupos acetato, entretanto, como já citado, o aumento no tempo de síntese faz com que essas bandas deixem de ter perfil acentuado, assim como a banda característica do grupo O-H, observada entre 3100 e 3600 cm^{-1} .¹⁶ Além destas já citadas, é possível observar outras bandas entre 800 e 1200 cm^{-1} que são características também de ligações de caráter orgânico.

De acordo com a literatura, este conjunto de bandas caracteriza o composto acetato de zinco. Isto indica que em 10 minutos de reação, parte do reagente precursor permanece sem reagir e, após 30 minutos, sua maioria foi consumido.

A fim de quantificar essa quantidade resíduos de síntese presente nas amostras, foi realizada análise térmica das mesmas, conforme apresentado na Figura 3. Pode-se notar a partir desta análise que ocorre um decaimento acentuado de massa quando se atinge a temperatura de 100°C sugerindo, assim como nos resultados do *FT-IR* que apresentaram bandas características, a presença de água, principalmente nas amostras ZnO-10, ZnO-15 e ZnO-20, que foram obtidas em menor tempo de síntese. Para as mesmas amostras, observa-se outra queda considerável próximo da faixa dos 400°C, em que possivelmente o acetato remanescente foi eliminada por completo.

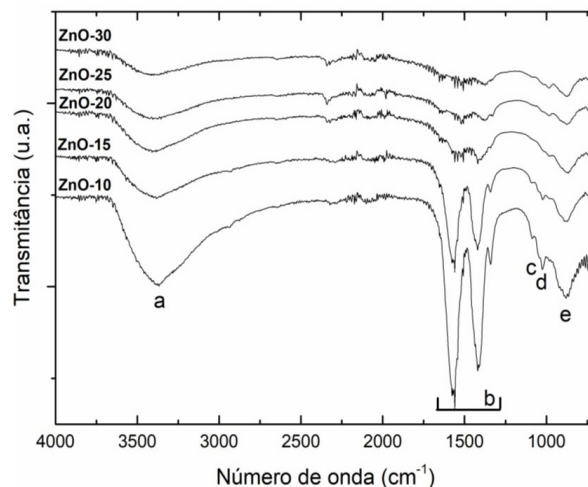


Figura 2. Espectro infravermelho das partículas em diferentes temperaturas de aquecimento: (a) água O-H (b) C-C (c) CH_3 (d) C-O (e) COO^- .

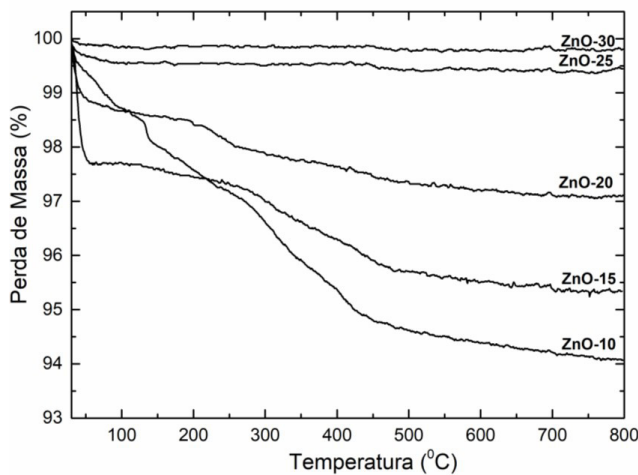


Figura 3. Termograma das amostras preparadas, realizado em ar atmosférico com taxa de aquecimento de 10°C/min

A Tabela 2 apresenta a porcentagem de perda de massa das amostras em estudo.

Tabela 2. Perda de massa em função da temperatura para cada amostra

AMOSTRA	PERDA DE MASSA (%)		
	de 30 a 140°C	de 140 a 500°C	Total
ZNO-10	2	3,4	5,4
ZNO-15	2,4	2,9	5,3
ZNO-20	1,4	1,3	2,7
ZNO-25	0,5	0,8	1,3
ZNO-30	0,2	0,1	0,3

Observa-se que as amostras ZnO-10 e ZnO-20 apresentam perda de massa total semelhante. De acordo com os resultados de *FT-IR*, estas amostras são as que apresentam bandas mais significativas de água e de grupos orgânicos na superfície das nanopartículas. As amostras consecutivas apresentam menor perda de massa, sendo que a amostra ZnO-30 apresenta perda de massa de somente 0,3%. Corroborando estes dados com os tamanhos de cristalitos apresentados na Tabela 1, observa-se que a amostra ZnO-30, que apresenta maior tamanho de cristalitos em relação a amostra ZnO-

25. ZnO-30 praticamente não apresenta resíduos de síntese em sua superfície. Isto indica que a ausência destes grupos superficiais permite que as nanopartículas tenham maior contato entre si, promovendo assim seu crescimento. As demais nanopartículas apresentaram crescimento discreto possivelmente pelo impedimento estérico promovido pelos grupamentos orgânicos presentes em sua superfície. A Figura 4 apresenta a tendência discutida.

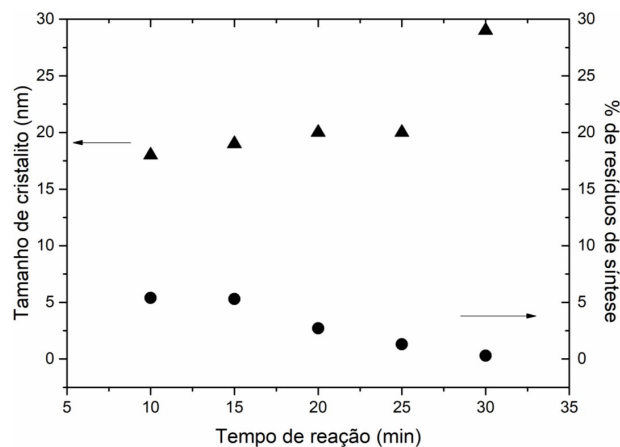


Figura 4. Correlação entre tempo de reação, tamanho de cristalito e quantidade de resíduos de síntese

Uma vez que as nanopartículas apresentaram discreto tamanho de cristalito em até 25 minutos de reação, acredita-se que o processo de nucleação tenha ocorrido totalmente, mesmo em tempo de 10 minutos; e que o crescimento tenha se intensificado após a eliminação da matéria orgânica.

Ensaio Fotocatalítico

A degradação da Rodamina-B nos ensaios fotocatalíticos foi mensurada através de medidas de absorvância em 554nm, as curvas de decaimento da concentração estão representadas na Figura 5.

Observa-se que as amostras de ZnO-10 a ZnO-25 apresentaram em torno de 90% de degradação do corante em 120 minutos. Estes valores são superiores a valores encontrados na literatura. GIRALDI e colaboradores (2012) sintetizaram ZnO por dois distintos métodos químicos: método por precipitação e método via citratos. Os autores estudaram o processo fotocatalítico em até

90 minutos de reação, e obtiveram 85% de degradação utilizando nanopartículas obtidas pelo método de precipitação, e um máximo de 67% de degradação utilizando nanopartículas obtidas pelo método dos citratos. Ao analisar os resultados do presente trabalho, observa-se degradação de 90% do corante em um tempo de 90 minutos.¹⁷ Isto é, os resultados do presente trabalho são mais satisfatórios do que os apresentados por GIRALDI e colaboradores (2012). Por outro lado, a literatura reporta que nanopartículas sintetizadas por método químico que apresentam espécies adsorvidas em sua superfície apresentam piora na atividade fotocatalítica do que nanopartículas com a superfície livre de espécies adsorvidas.¹⁸ Isto é explicado devido ao fato de que para sínteses em temperatura de até 200°C os grupos carboxilatos provenientes do próprio método permanecem fixados à superfície das nanopartículas, o que interfere diretamente no crescimento da mesma e conseqüentemente na sua atividade fotocatalítica, que até 300°C ainda é prejudicada por tais grupos, que ainda inibem o crescimento e também reduzem a quantidade de sítios ativos. Já para temperaturas mais altas de síntese esses grupos se desprendem totalmente permitindo que

as partículas cresçam e a partir daí a cristalinidade se torna o fator crítico que explica a atividade fotocatalítica das amostras.¹⁸

No presente estudo, observou-se que as nanopartículas que apresentaram espécies adsorvidas em sua superfície (sintetizadas de 10 a 25 minutos) apresentaram capacidade fotocatalítica semelhante. No entanto, a amostra sintetizada a 30 minutos apresentou piora na atividade fotocatalítica. Ao analisar os resultados de caracterizações, é possível supor que a melhor atividade fotocatalítica das nanopartículas ZnO-10 a ZnO-25, em relação a ZnO-30, seja decorrente da presença de água adsorvida na superfície. De acordo com o *FT-IR* (Figura 2) as bandas características da água são bastante acentuadas nas amostras ZnO-10 e ZnO-15. De fato, os resultados de análise térmica indicam que estas amostras apresentam maior quantidade de água, visto maior perda de massa até 140°C. De acordo com o mecanismo de geração de radicais em um semicondutor¹⁹, uma das moléculas responsáveis pela geração de radicais OH• é a água. Tendo em vista que nas nanopartículas em estudo, a água se apresenta adsorvida na superfície do semicondutor, o processo de geração de radicais OH• é facilitado, o que torna o material com melhor atividade fotocatalítica.

Conclusão

Nanopartículas de ZnO foram obtidas com sucesso pelo método hidrotermal- microondas. As nanopartículas apresentaram estrutura cristalina ZnO – wurtzita, com tamanho de cristalito entre 18 e 29 nm. Os materiais obtidos até 25 minutos apresentaram resíduos de síntese em sua superfície, sendo que estes resíduos foram compostos por água e acetato. Em 30 minutos de síntese, a presença desses resíduos não foi significativa, e a ausência dos mesmos permitiu aumentos dos cristalitos em relação as amostras obtidas em tempos inferiores. Na degradação do corante Rodamina B, foram obtidos os melhores resultados quando utilizadas nanopartículas sintetizadas de 10 a 25 minutos, promovendo até 90% de degradação. Acredita-se assim, que a água adsorvida na superfície das nanopartículas foi um facilitador na geração de radicais livres que são responsáveis pelo mecanismo de degradação.

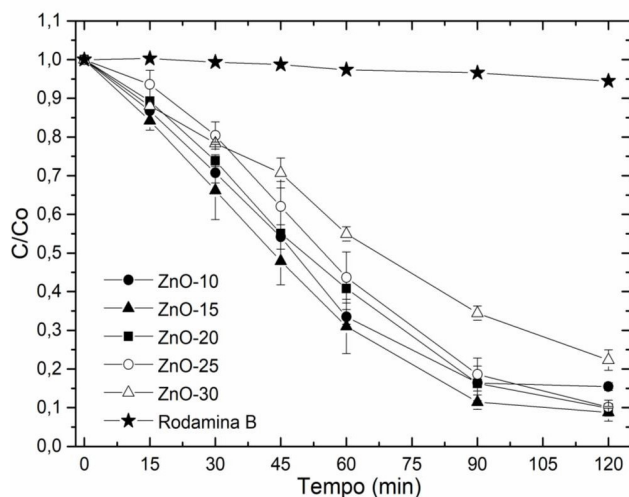


Figura 5. Curvas de C/C_0 versus tempo obtidas no ensaio fotocatalítico

Referências

1. Rahman, Q.I.; Ahmad, M.; Misra, S.K.; Lohani, M. *Mater. Lett.* **2013**, *71*, 170.
2. Byrappa, K.; Subramani, A.K.; Ananda, S.; Lokanatha Rai, K.M.; Dinesh, R.; Yoshimura, M. *Mater. Sci.*, **29**(5), **2006**.
3. Di Mauro, A.; Fragalà, M.E.; Privitera, V.; Impellizzeri, G. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2017**, *69*, 44.
4. Pal, B.; Sharon, M. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *76*, 82.
5. Aal, A.A.; Mahmoud, S.A.; Aboul-Gheit, A.K. *Mater. Sci. Eng. C.* **2009**, *29*(3), 831.
6. Mao, Y.; Li, Y.; Zou, Y.; Shena, X.; Zhua, L.; Liaod, G. *Ceram. International.* **2019**, *45*(2), 1724.
7. Hamid, S.B.A.; Teh, S.J.; Lai, C.W. *Catalysts.* **2017**, *7*(3), 93.
8. Liu, H.L.; Yang, T.C.K. *Process Biochem.* **2003**, *39*(4), 475.
9. Klubnuan, S.; Suwanboon, S.; Amornpitoksuk, P. *Opt. Mater.* **2016**, *53*, 134.
10. Huang, J.; Xia, C.; Cao, L.; Zeng, X. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater Adv Technol.* **2008**, *150*(3), 187.
11. Pan, L.; Liu, X.; Suna, Z.; Sun, C.Q. *J of Mat Chem A.* **2013**, *1*, 8299.
12. Ortega, P.P.; Silva, C.C.; Ramirez, M.A.; Biasotto, G.; Foschini, C.R., Simões, A.Z. *Appl Surf Sci.* **2021**, *542*, 148723.
13. Cortaza, A.M; Morales, E.R.; Pal, U.; Hernandez, G.P.; Blanco, L.R. *Ceramics International.* **2021**, *47*, 27469.
14. Das, A.; Kumar, P.M.; Bhagavathiachari, M.; Nair, R.G. *Materials Science and Engineering B.* **2021**, *269*, 115149
15. Klung, H; Alexander, L. In *X-ray diffraction procedures*. New York: Wiley, **1962**.
16. Silverstein, R. M., Bassler G. C., Morrill, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5 ed. John Wiley & Sons, New York (**1991**).
17. Giraldi, T.R.; Santos, G.V.F.; de Mendonça, V.R.; Ribeiro, C.; Weber, I.T. *Mat Chem and Phys.* **2012**, *136*(2-3), 505.
18. Giraldi, T.R.; Santos, G.V.F.; de Mendonça, V.R.; Ribeiro, C.; Weber, I.T. *J. of Nanoscience and Nanotechnology.* **2011**, *11*, 3635.
19. Mourão, H.A.J.L.; de Mendonça, V.R.; Malagutti, A.R.; Ribeiro, C. *Quim. Nova.* **2009**, *32*, 2181.

Tania R. Giraldi*, Khasmira K. A. T. A. Silva & José S. B. Junior

Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG, Rodovia José Aurélio Vilela, nº 11.999, Poços de Caldas-MG, Brasil. CEP: 37715-400.

*E-mail: tania.giraldi@unifal-mg.edu.br