



## Síntese e caracterização de filmes nanoestruturados de ZnO para aplicação em fotocatalise

Samuel P. Cotinho<sup>1\*</sup>, Olandir V. Correa<sup>1</sup>, Marina F. Pillis<sup>1</sup>

*1 - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN  
Av. Prof. Lineu Prestes 2242 – Butantã, São Paulo – SP, 005508-000  
samuel.cotinho@usp.br\**

### RESUMO

Os recursos naturais de águas têm sido contaminados por efluentes provenientes tanto do setor industrial quanto do setor doméstico. E ainda, grande parcela da água tratada é consumida em processos químicos em vários setores industriais, dentre estes os têxteis, de papel e de couro. Aproximadamente 70% dos corantes utilizados em larga escala nos vários processos correspondem a azo-corantes, sendo os principais o alaranjado de metila e o amaranço. Uma alternativa para a remoção de poluentes orgânicos se dá pela degradação fotocatalítica que tem se mostrado um método verde eficiente para eliminação de corantes orgânicos em águas residuais. Este trabalho de pesquisa objetivou a síntese e a caracterização de filmes nanoestruturados de óxido de zinco para obtenção de um fotocatalisador ativado por luz ultravioleta, capaz de degradar compostos orgânicos. Os filmes foram obtidos pelo método sol-gel. A solução obtida foi depositada por spray a frio em substratos de vidro borossilicato. As amostras foram tratadas termicamente em diferentes tempo e temperatura. A eficiência dos filmes foi determinada pela degradação do corante alaranjado de metila sob luz ultravioleta. As variáveis estudadas neste trabalho são tempo e temperatura de tratamento.

**Palavras-chave:** *ZnO, Filmes nanoestruturados, Fotocatálise, Sol-Gel.*

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, muitos países em desenvolvimento têm enfrentado sérios problemas para prover água de boa qualidade para suas populações. Os recursos naturais de água têm sido contaminados por efluentes provenientes tanto da área industrial quanto doméstica<sup>1</sup>. Ademais, uma grande quantidade de água tratada é consumida em processos químicos nas indústrias de setores diversos como têxteis, de couro e de papel. Os azo-corantes respondem por cerca de 70% dos corantes utilizados em larga escala em vários processos, sendo os principais alaranjado de metila e amaranço<sup>2</sup>. São compostos recalcitrantes e de difícil degradação, muitas vezes tóxicos e cancerígenos. A liberação desses poluentes no meio ambiente pode levar a consequências sérias na saúde de pessoas, animais e plantas<sup>3</sup>.

Uma alternativa para a eliminação de corantes em águas residuais e que vem se mostrando um método eficiente é a degradação fotocatalítica dos poluentes orgânicos<sup>4,5</sup>. A decomposição de componentes orgânicos ocorre pela aplicação dos Processos Oxidativos Avançados (POAs), que são processos físico-químicos que se baseiam na geração de radicais livres como  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2\cdot$ ,  $\text{ClO}_2$  e  $\text{O}_3$ <sup>6</sup>. Estes radicais possuem alto poder oxidante, e promovem a mineralização dos compostos orgânicos para formas não tóxicas como o  $\text{CO}_2$  e

H<sub>2</sub>O pela excitação de um semicondutor por uma radiação. Este método apresenta como vantagem a não geração de novos rejeitos <sup>4,5</sup>.

Semicondutores como TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub> e ZnO têm sido estudados como fotocatalisadores em POAs para descontaminação ambiental. Algumas características do ZnO o tornam atrativo na área de fotocatalise como estabilidade física e química, alta capacidade oxidativa, energia de band gap na região do UV ou do visível do espectro eletromagnético da luz, baixo custo e baixa toxicidade <sup>7</sup>.

A fotocatalise ocorre pela interação eletrostática entre o semicondutor que demonstra caráter catiônico e o corante que apresenta caráter aniônico durante o processo, sendo este o mecanismo primário das reações fotocatalíticas <sup>3</sup>. Com aumento da temperatura de fotocatalise ocorre melhoria na eficiência do fotocatalisador devido a aceleração na geração de radicais livres promovendo reações entre os radicais e o poluente <sup>8</sup>.

A morfologia do fotocatalisador exerce influencia na eficiência fotocatalítica, a depender da morfologia que se obtém o ZnO sua eficiência fotocatalítica é melhorada <sup>9</sup>.

Este trabalho de pesquisa objetivou a síntese e a caracterização de filmes nanoestruturados de óxido de zinco para obtenção de um fotocatalisador ativado por luz ultravioleta capaz de degradar compostos orgânicos.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foram sintetizados filmes nanoestruturados de ZnO depositados por pulverização do sol-gel sobre substratos de vidro borossilicato com dimensões de 25 mm x 75 mm x 1 mm. A seguir estão descritas as etapas de síntese dos filmes.

### Preparação do Sol-Gel

O sol-gel foi sintetizado a uma proporção de 1:1 Molar de acetato de zinco e monoetanolamina (MEA) adicionados a 15 ml de álcool etílico, sendo o acetato a fonte fornecedora de zinco e o MEA o estabilizante delongando a gelificação da solução. O acetato é inicialmente adicionado ao álcool e então adicionado o MEA. A solução é mantida em agitação constante e aquecida a 70° C durante 60 minutos.

### Preparação dos Filmes

Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro borossilicato previamente limpos em solução aquosa de ácido sulfúrico 5% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). O sol-gel foi aplicado utilizando-se um aerógrafo com a passagem de argônio. Após a repetição deste procedimento por 5 vezes a amostra era submetida à temperatura de 120 °C durante 20 minutos para secagem. O procedimento foi repetido por 3 vezes. A seguir, as amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 350 °C, 400 °C e 450 °C.

### Caracterização dos Filmes:

- Difração de raios X

As fases cristalinas presentes nos filmes foram determinadas pela análise de difração de raios X. Foi utilizado equipamento *Rigaku Multiflex* sendo Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$ ) como fonte de radiação na configuração  $\theta$ - $2\theta$  e intervalo de 10° a 80° com passo de 0,05°. A identificação das fases se deu com auxílio do banco de dados JCPDS 36-1451.

- Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)

A observação dos filmes nanoestruturados se deu pela técnica MEV-FEG a fim de se observar a morfologia dos mesmos.

- Ensaios Fotocatalíticos

A atividade fotocatalítica dos filmes de ZnO foi avaliada pela análise de degradação do corante alaranjado de metila em solução aquosa ( $\text{pH} = 7$ ) sob radiação UVA durante 300 minutos. Os valores de concentração de poluente modelo foram definidos a partir de trabalhos anteriores feitos pelo grupo de pesquisa<sup>10</sup>. Os testes foram realizados em reator fotocatalítico desenvolvido anteriormente pelo grupo, representado esquematicamente na figura 1.

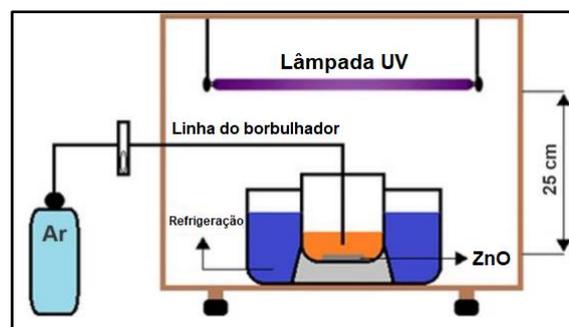


Figura 1: Representação esquemática do reator fotocatalítico. (Fonte: Adaptado da referência 10)

Durante os ensaios a temperatura foi controlada na faixa de 20 °C a 25 °C por meio de um banho ultratermostático, e com borbulhamento de ar sintético. O sistema foi mantido por 60 minutos no escuro a fim de atingir o equilíbrio de absorção/dessorção do catalisador no meio. A análise da concentração de corante foi realizada utilizando-se um espectrofotômetro UV-Visível, em que a cada 30 minutos de ensaio uma alíquota de 3,5 ml é retirada do meio poluente para análise. Após a medição a alíquota é devolvida ao meio para que não haja interferência com relação ao volume de poluente durante o ensaio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Determinação da Temperatura de Tratamento Térmico

O parâmetro de maior influência na síntese dos filmes é temperatura, que promove a saída dos voláteis provenientes do sol-gel na composição do filme nanoestruturado. Deste modo, de acordo com a curva termogravimétrica do sol-gel, as temperaturas mais adequadas ao tratamento térmico ocorrem a partir de 250 °C.

Após testes iniciais foi observado que os filmes tratados a 350 °C e 400 °C não apresentaram atividade fotocatalítica. Entretanto, o filme tratado a 450 °C apresentou eficiência fotocatalítica acima de 40%. Como mostra a figura 2, que contém o gráfico de  $C/C_0$  do corante em função do tempo de exposição em luz UVA dos filmes tratados a 450 °C em diferentes tempos de tratamento sendo estes de 30, 45 e 60 minutos. Em que  $C_0$  é a concentração do corante no momento em que se inicia a irradiação de luz UV e  $C$  a concentração no momento de cada aferição de concentração.

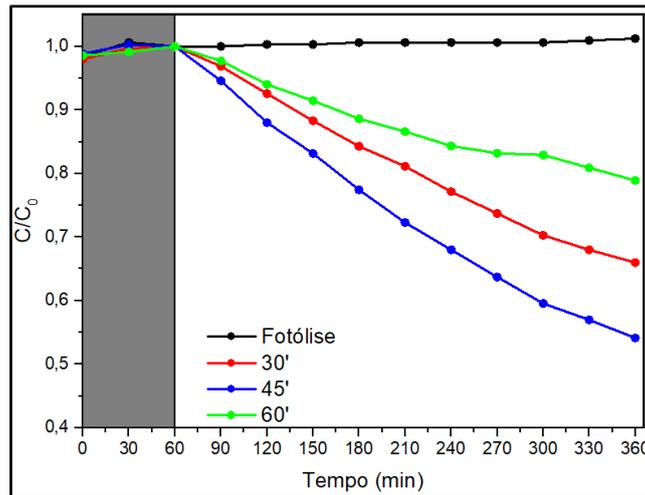


Figura 2: Gráfico  $C/C_0$  do corante alaranjado de metila em função do tempo de exposição em luz UV. (Fonte: do próprio autor)

Observa-se que o filme com tempo de tratamento térmico de 45 minutos apresentou melhor resultado de eficiência fotocatalítica, com 46% de degradação do corante em 300 minutos. Os filmes tratados nos tempos de 30 e 60 minutos apresentaram menor eficiência de degradação, com 34% e 21%, respectivamente.

### Difratometria de Raios X

A figura 3 mostra o difratograma de raios X do filme sintetizado a 450 °C com 45 minutos de tratamento térmico. Observa-se a presença de região amorfa no gráfico, comportamento esperado devido ao substrato de vidro borossilicato.

É possível identificar os picos correspondentes à estrutura cristalina do ZnO, a wurtzita. Os picos correspondem a ângulos  $2\theta$  em torno de 33°, 36°, 38°, 47°, 56°, 66° e 68° que correspondem aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (112).

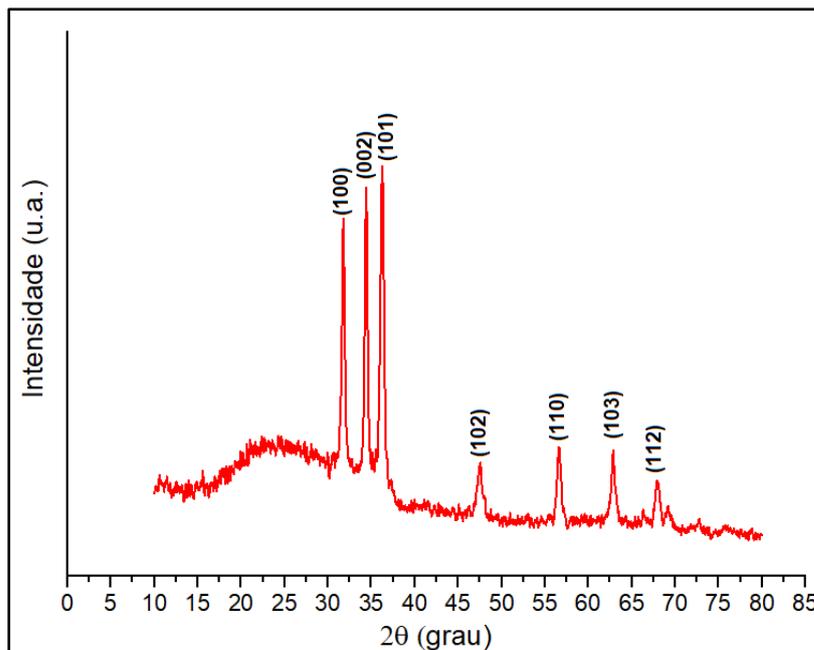


Figura 3: difratograma de raios X do filme tratado termicamente a 450 °C por 45 minutos. (Fonte: Do próprio autor)

De acordo com a ficha JCPDS 36-1451 os picos identificados indicam a presença predominante do óxido de zinco ocorrendo na forma de wurtzita. A wurtzita tem seu crescimento preferencial no plano (002), entretanto notamos no difratograma que a orientação que predomina refere-se ao plano (101).

#### Microscopia Eletrônica de Varredura MEV-FEG

A figura 4 mostra a morfologia do filme sintetizado a 450 °C tratado termicamente durante 45 minutos.

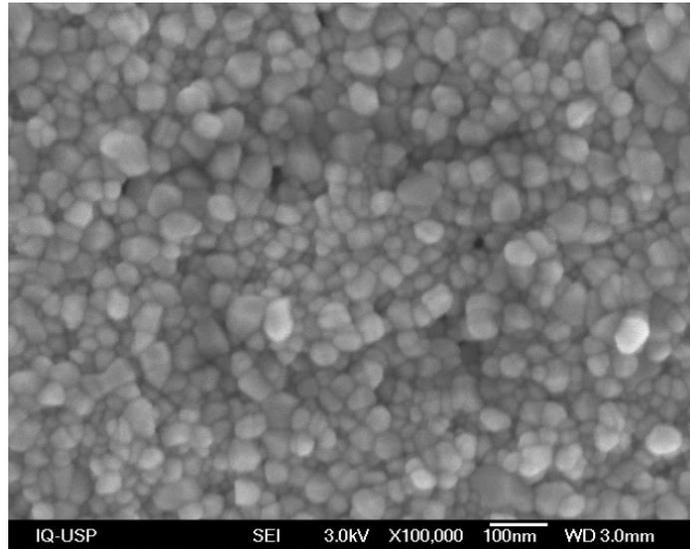


Figura 4: Imagem obtida por MEV-FEG do filme tratado termicamente a 450 °C por 45 minutos. (Fonte: Do próprio autor)

Observam-se partículas facetadas levemente arredondadas, bem como algumas partículas de formato hexagonal.

#### **CONCLUSÕES**

- Filmes de ZnO foram produzidos com sucesso por meio da técnica sol-gel, aplicados por spray a frio, sobre substrato de vidro borossilicato;
- O filme apresentou estrutura condizente com a fase wurtzita do ZnO, formada por partículas facetadas levemente arredondadas, bem como algumas partículas de formato hexagonal;
- O tempo de tratamento térmico influenciou o comportamento fotocatalítico do semicondutor, sendo que o melhor resultado de degradação do corante alaranjado de metila foi para 45 minutos a 450 °C, onde 46% do corante foi degradado após 300 minutos de exposição à luz UVA.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de estudos concedida a um dos autores.

## REFERÊNCIAS

1. Gani, K.M.; Rajpal A, Kazmi A.A. Contamination level of four priority phthalates in North Indian wastewater treatment plants and their fate in sequencing batch reactor systems. *Environm Sci Proc Impacts* 18 (2016) 406-416.
2. Moussavi, G.; Mahmoudi, M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater* 168 (2009) 806-812.
3. Zafar, M.N.; Dai, Q.; Nawaz, F.; Zafar, M.N.; Iqbal, M.; Nazar, M.F. Effective adsorptive removal of azodyes over spherical ZnO particles. *J. Mat. Res. and Technol.* 8:1(2019) 713-725.
4. Li, B.; Liu, T.; Wang, Y.; Wang, Z. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *J colloid interface sci* 377 (2012) 114-121.
5. Fioreze, M.; Santos, E.; Schmachtenberg, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental.* 18(2014) 79-91
6. Hermosilla, D.; Merayo, N.; Gascó, A.; Blanco, Á. The application of advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environm Sci and Pollution Res*, 22: 1 (2015)168-191.
7. Xue, B.; Zou, Y. (2018). High Photocatalytic Activity of ZnO–Graphene Composite. *J Colloid Interface Sci* 529 (2018) 306-313
8. Meng, F.; Liu, Y.; Wang, J.; Tan, X.; Sun, H.; Liu, S.; Wang, S. Temperature dependent photocatalysis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO: Differences in photoactive mechanism. *J Colloid Interface Sci.* 532 (2018) 321-330
9. Di Mauro, V.; Fragalà, M.E.; Privitera, V.; Impellizzeri, G. ZnO for application in photocatalysis: from thin films to nanostructures. *Mat. Sci in Semicond. Proc.* 69(2017) 44-51
10. Bento, R. T. Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO<sub>2</sub> dopados com enxofre. 2018. 113p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP. São Paulo

### **Synthesis and characterization of ZnO nanostructured films for application in photocatalysis**

#### **ABSTRACT**

*Natural water resources have been contaminated by effluents from both the industrial and domestic sectors. Furthermore, a large portion of treated water is consumed in chemical processes in various industrial sectors, including textiles, paper and leather. Approximately 70% of the dyes used on a large scale in the various processes correspond to azo dyes, the main ones being methyl orange and amaranth. An alternative for the removal of organic pollutants is through photocatalytic degradation, which has been shown to be an efficient green method for eliminating organic dyes in wastewater. This research work aimed at the synthesis and characterization of nanostructured films of zinc oxide to obtain a photocatalyst activated by ultraviolet light, capable of degrading organic compounds. The films were obtained by the sol-gel method. The obtained solution was deposited by cold spray on borosilicate glass substrates. The samples were heat treated at different time and temperature. The efficiency of the films was determined by the degradation of the methyl orange dye under ultraviolet light. The variables studied in this work are treatment time and temperature.*

**Keywords:** ZnO, Nanostructured Films, Photocatalysis, Sol-Gel.