

## SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO TESTES DE NANOMATERIAIS A BASE DE ZnS COMO FOTOCATALISADOR

André Guilherme Castellões Mesquita Gonçalves (IC), Guilherme Oliveira Siqueira (PQ)  
*Universidade Federal de Itajubá*

**Palavras-chave: Comportamento.Eficiência.Rendimento.**

### Introdução

A fotocatalise é um processo que tem atraído grande interesse devido à sua aplicação potencial em diversas áreas, como a degradação de poluentes, a produção de hidrogênio e a purificação de água. Neste contexto, os semicondutores nanoparticulados surgem como uma alternativa promissora para melhorar a eficiência dos processos fotocatalíticos. No entanto, a obtenção desses semicondutores com características adequadas para fotocatalise é um desafio. O objetivo deste trabalho é otimizar os processos de síntese para a obtenção de semicondutores nanoparticulados a base de zinco com boa performance para fotocatalise. Pretendemos investigar diferentes parâmetros de síntese e avaliar o impacto desses parâmetros na eficiência fotocatalítica dos semicondutores produzidos. A otimização dos processos de síntese é crucial para maximizar a eficiência fotocatalítica dos semicondutores nanoparticulados. Além disso, a compreensão dos mecanismos que governam a formação dessas nanopartículas pode abrir caminho para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades melhoradas. Portanto, este trabalho tem o potencial de contribuir significativamente para o campo da fotocatalise. Para alcançar os objetivos, utilizaremos o método de síntese hidrotermal. Este método envolve a reação de precursores em uma solução aquosa sob condições de alta temperatura e pressão. Através da variação das condições de reação, como temperatura, tempo e concentração dos precursores, pretendemos obter semicondutores nanoparticulados com características otimizadas para fotocatalise.

### Metodologia

A metodologia empregada para a síntese do semicondutor ZnS nanoparticulado foi baseada em (SIQUEIRA; MATENCIO; PORTO, 2013)<sup>1</sup>. Inicialmente, o Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> foi reagido com Dietilcarbamato de zinco para obter o precursor Zn(EDT)<sub>2</sub>. Este precursor foi então utilizado como fonte de zinco para a síntese do semicondutor. A síntese do ZnS

foi realizada em uma autoclave. Dentro desta autoclave, um vaso reacional feito de teflon foi preenchido com uma mistura de Zn(EDT)<sub>2</sub> e água. A reação foi então conduzida sob condições controladas de temperatura e pressão. Após a reação, o produto foi resfriado e coletado. O semicondutor ZnS nanoparticulado obtido foi então caracterizado e testado para avaliar sua performance em aplicações fotocatalíticas. Devido a um incidente durante a síntese do ZnS, onde o ácido sulfúrico liberado afetou a válvula de proteção do autoclave, optou-se por sintetizar um novo material, o ZnO, que também apresenta caráter fotocatalítico. A síntese do ZnO foi realizada de acordo com o artigo "Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles" (BITENC; MARINŠEK; OREL, 2008), com modificações nas concentrações utilizadas de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e uréia para obter o novo material. O produto resultante foi então caracterizado e testado para avaliar sua performance em aplicações fotocatalíticas. Os materiais sintetizados foram caracterizados utilizando várias técnicas. A análise termogravimétrica permitiu determinar as mudanças de massa em função da temperatura. A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para estudar as transições térmicas dos materiais. A técnica BET (Brunauer-Emmett-Teller) permitiu determinar a área superficial específica dos materiais. Por fim, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para observar a morfologia e a estrutura dos materiais em escala nanométrica. Os testes fotocatalíticos foram realizados em uma caixa fechada com uma luz ultravioleta instalada e uma chapa magnética. Dentro desta caixa, um vaso reacional foi preenchido com índigo carmin com uma concentração de 100ppm e 80ml. Em seguida, o pó do material sintetizado foi adicionado à solução com uma massa aproximada de 0,16g. Um agitador magnético ("peixinho") foi usado para garantir que a solução fosse agitada continuamente. Durante um período de 120 minutos de adsorção, alíquotas de 1ml foram analisadas a cada 30 minutos usando um espectrofotômetro para medir sua absorvância. Após este período, a luz ultravioleta foi ligada por 120 minutos. Durante este

tempo, o processo de análise das alíquotas de 1ml foi repetido, mas desta vez a cada 10 minutos. Isso permitiu observar a diminuição da concentração do corante ao longo do tempo. Esses testes permitiram avaliar a eficácia dos materiais sintetizados na fotocatalise e otimizar suas propriedades para maximizar sua eficiência.

## Resultados e discussão

A caracterização dos materiais sintetizados foi realizada utilizando várias técnicas. A análise termogravimétrica permitiu determinar as mudanças de massa em função da temperatura, Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi utilizada para estudar as transições térmicas dos materiais. A técnica BET (Brunauer-Emmett-Teller) foi implementada para determinar a área superficial específica dos materiais. Esta análise é crucial para entender a morfologia e a estrutura dos materiais em escala nanométrica, que são fatores-chave para a eficiência fotocatalítica. Por fim, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também foi utilizada para observar a morfologia e a estrutura dos materiais.

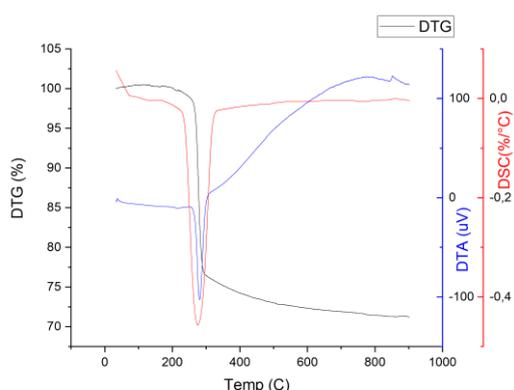


Figura 1 – Análise Termogravimétrica, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória de varredura do ZnO

A decomposição térmica do hidróxido de zinco carbonato preparado ( $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ ) foi examinada por testes de TG não isotérmicos em um fluxo constante de ar como gás transportador. De acordo com os resultados, os hidroxicarbonatos de zinco preparados se decompõem em apenas uma etapa relativamente nítida, com uma taxa máxima de decomposição a 250 °C. Acima desta temperatura, a taxa de decomposição se tornou rápida.

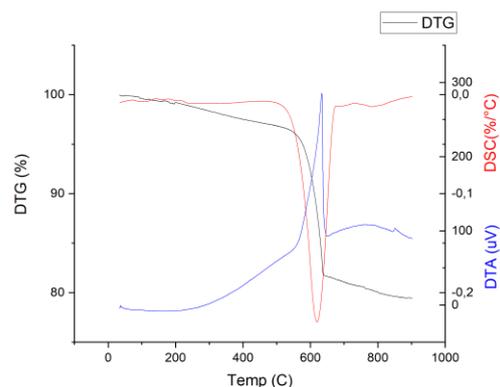


Figura 2 – Análise Termogravimétrica, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória de varredura do ZnS

A análise termogravimétrica do ZnS revelou que a decomposição do material ocorreu em torno de 617 a 620°C. A partir do gráfico, pode-se inferir que o ZnS se decompõe em apenas uma única etapa, atingindo uma taxa máxima de decomposição após 620°C. É importante destacar que este teste foi realizado na presença de ar sintético. Esses resultados fornecem *insights* valiosos sobre a estabilidade térmica do ZnS e podem informar estratégias para otimizar ainda mais o processo de síntese.

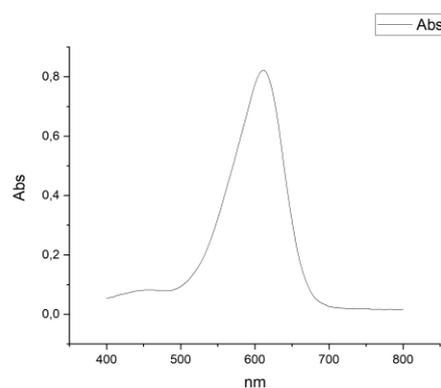


Figura 3 – Espectroscopia do ZnS tempo final de adsorção

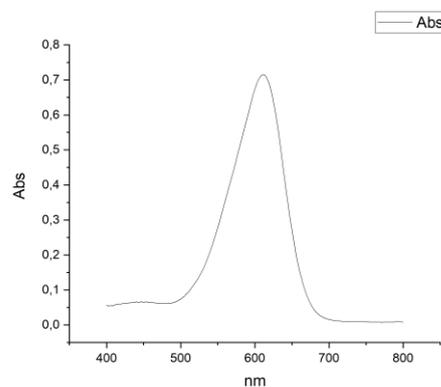


Figura 4 – Espectroscopia do ZnS tempo final da fotocatalise

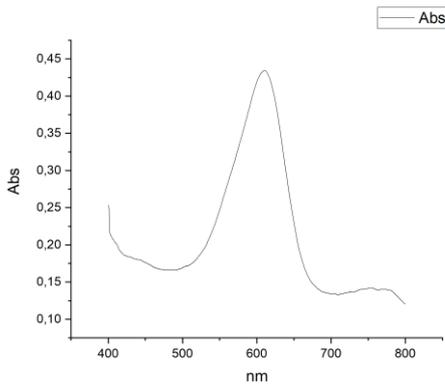


Figura 5 – Espectroscopia do ZnO tempo final da adsorção

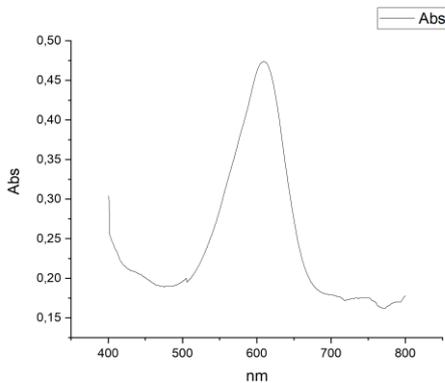


Figura 6 – Espectroscopia do ZnO tempo final da fotocatalise

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro, onde foram utilizadas duas cubetas de quartzo de 5cm, uma cubeta com água destilada e outra cubeta com o material sintetizado e o corante(índigo carmin). Ambos os materiais apresentaram resultados esperados quanto a diminuição da concentração de corante durante o teste, mas dentre as análises pode-se observar a presença do pó na solução, na qual interferiu em algumas de suas análises.

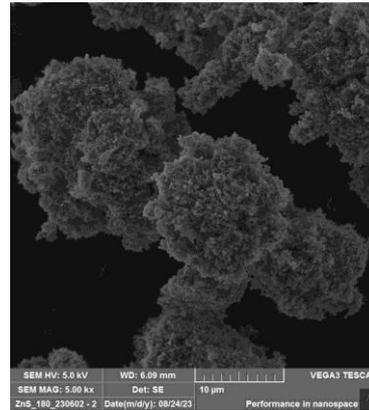


Figura 7 – MEV do ZnS sintetizado a 180°C

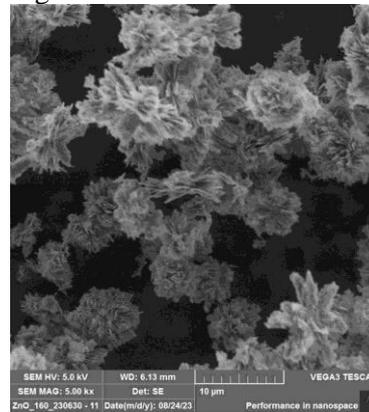


Figura 8 – MEV do ZnO sintetizado à 160°C

A análise dos materiais sintetizados revelou a formação de nanopartículas em ambos os casos. A presença dessas nanopartículas é de particular interesse para esta pesquisa, pois elas podem desempenhar um papel crucial na melhoria da eficiência fotocatalítica dos materiais. A capacidade de sintetizar com sucesso essas nanopartículas abre novas possibilidades para a otimização e o ajuste das propriedades dos materiais para aplicações específicas.

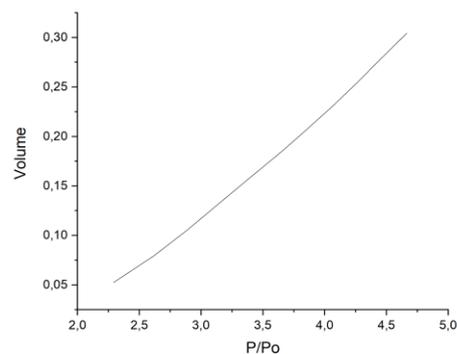


Figura 9 – Análise BET do ZnO sintetizado à 160°C

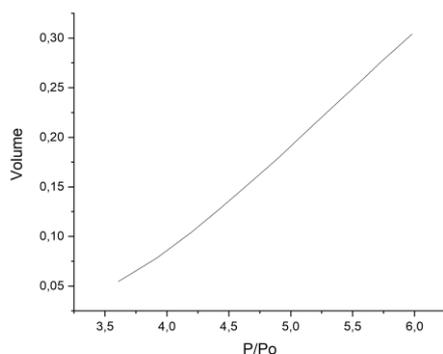


Figura 10 – Análise BET do ZnS sintetizado à 180°C

As análises realizadas nos materiais sintetizados indicaram que a área superficial apresenta um aumento aproximadamente linear em relação ao incremento da pressão relativa. Este resultado sugere uma correlação direta entre essas duas variáveis, destacando a influência da pressão relativa na morfologia dos materiais. A compreensão desta relação é fundamental para otimizar as propriedades dos materiais para aplicações específicas.

### Conclusões

A pesquisa realizada permitiu a otimização dos processos de síntese para a obtenção de semicondutores nanoparticulados com boa performance para fotocatalise. Através da investigação de diferentes parâmetros de síntese, foi possível avaliar o impacto desses parâmetros na eficiência fotocatalítica dos semicondutores produzidos. Durante a síntese do ZnS, observou-se a liberação de ácido sulfúrico, que afetou a válvula de proteção do autoclave. Isso levou à decisão de sintetizar um novo material, o ZnO, que também apresenta caráter fotocatalítico. A síntese do ZnO foi realizada com sucesso e o material obtido mostrou-se promissor em aplicações fotocatalíticas. Os testes realizados com o corante índigo carmim confirmaram a eficácia dos materiais sintetizados na fotocatalise. A diminuição da concentração do corante demonstrou a capacidade dos materiais em promover reações fotocatalíticas. Em conclusão, este trabalho contribuiu para o campo da fotocatalise ao otimizar os processos de síntese e ao desenvolver novos materiais semicondutores com propriedades melhoradas. As descobertas feitas têm o potencial de impactar diversas áreas, desde a degradação de poluentes até a produção de hidrogênio e a purificação

de água.

### Agradecimentos

Gostaria de expressar minha profunda gratidão à Universidade Federal de Itajubá por fornecer o ambiente e os recursos necessários para a realização desta pesquisa. Agradeço também ao CNPq pelo apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

### Referências

SIQUEIRA, G. O.; MATENCIO, T.; PORTO, A. O. Condições de decomposição de precursores de fonte única nas propriedades semicondutores à base de sulfetos de bismuto, zinco ou estanho e óxido de estanho. Repositório Institucional da UFMG, 2013.

BITENC, M.; MARINŠEK, M.; OREL, Z. C. Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles. Journal of European Ceramic Society, v. 28, n. 15, p. 2915-2921, 2008.

JACINTO, M. J.; FERREIRA, L. F.; SILVA, V. C. Magnetic materials for photocatalytic applications—a review. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2020.