

Obtenção de microcristais de CuO a partir da decomposição térmica da antlerita: $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$

Gomes C. H. S¹, Nunes R. S², Luiz J. M^{2*}

¹Faculdade de Engenharia – UNESP – Departamento de Engenharia Mecânica, Guaratinguetá-SP, Brasil

²Faculdade de Engenharia – UNESP – Departamento de Física e Química, Guaratinguetá-SP, Brasil

Received data 01/10/2015; Accepted data 10/11/2015

Available online data 31/12/2015

Abstract

In this work copper hydroxysulfate samples (Antlerite) were obtained by precipitation in homogeneous solution by urea hydrolysis, with different times of reaction, to act as precursors of copper (II) oxide. The compounds were characterized by Spectroscopy in the Infrared (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), simultaneous thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD).

Keywords: Copper Hydroxysulfate, Antlerite, Thermal Analysis

Resumo

Neste trabalho foram obtidas amostras de hidroxissulfatos de cobre (Antlerita) a partir da precipitação em meio homogêneo pela hidrólise da ureia, em vários períodos de tempo de reação, para atuar como precursor do óxido de cobre (II). Os compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho IV (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), termogravimetria/análise térmica diferencial simultâneas (TG/DTA) e difratometria de raio-X pelo método do pó (XRD).

Palavras-chave: Hidroxissulfato de Cobre, Antlerita, Análise Térmica

1. Introdução

Nos últimos anos, o interesse nos compostos microestruturados tem aumentado consideravelmente, uma vez que muitas de suas propriedades podem apresentar uma variedade de aplicações tecnológicas, destacando-se: fotocatalise, sensores para gases [1–3], baterias íon-lítio [4], oxidação catalítica [5], corante para célula solar [6], supercapacitores [7], além de outras. Nesta classe de compostos, destacamos a Tenorita (CuO), um semicondutor do *tipo-p* que apresenta um band gap entre 1,2 e 1,8 eV.

O CuO pode ser obtido por decomposição térmica a partir de vários precursores, entre eles, os hidroxissulfatos de cobre (II). A preparação dos hidroxissulfatos de cobre pode ser feita por precipitação em meio homogêneo, via hidrólise da ureia, na presença de sulfato de cobre, sob aquecimento.

Dependendo das condições reacionais podem ser obtidas diferentes composições para o hidroxissulfato de cobre (II): $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ (brocantita); $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (posnjakita); $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (langita) e $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ (antlerita). A precipitação em meio homogêneo permite controlar a dimensão, uniformidade e geometria das partículas, através do controle das condições reacionais, tais como a velocidade de aquecimento, concentração dos reagentes, pH da solução e tempo de reação [8 – 11].

Desse modo, os hidroxissulfatos de cobre (II) podem ser obtidos nas mais variadas morfologias, tais como: microesferas, microbastões, microfios, microplacas, microfolhas, microfitas e microdiscos [12].

1.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência das condições reacionais no tamanho e geometria das partículas e no comportamento térmico dos hidroxissulfatos de cobre (II) (Antlerita), obtidos em meio homogêneo pela hidrólise da ureia, a serem usados como precursores na obtenção de óxidos de cobre (II).

2. Experimental

Reagentes utilizados: $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck-p.a.); Ureia (H_2NCONH_2 -Sigma-Audrich-p.a.); Cloreto de Cálcio anidro para dessecador (Sigma-Audrich).

Preparação dos compostos: Preparou-se um litro de solução aquosa contendo 19,9744 g (0,08 mol) de $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 30,03 g de ureia (0,50 mol). A solução foi dividida em cinco alíquotas de 200 mL e colocada em frascos de Erlenmeyer de 250 mL. As alíquotas foram aquecidas simultaneamente em banho-maria a 80 °C por diferentes períodos de tempo, como segue: $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 1.3 = 60 minutos, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 2.3 = 90 minutos, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 3.3 = 120 minutos, $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$

* Corresponding author: Tel.: +55 12-3123-2842

E-mail address: jmluiz@feg.unesp.br (José Marques Luiz)

4.3 = 150 minutos e $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 5.3 = 180 minutos. A suspensão foi deixada em repouso por 24 horas e a fase aquosa foi eliminada. O precipitado de cor verde foi lavado várias vezes com água deionizada e colocado em dessecador a vácuo, contendo cloreto de cálcio, até atingir massa constante. Uma porção de cada amostra foi calcinada ao ar por duas horas em forno mufla (EDGCOM 3P da EDG Equipamentos), em duas temperaturas distintas (770 e 950 °C) por 10 minutos.

As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (sistema Perkin-Elmer Spectrum 100 ATR FTIR), microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva (sistema Zeiss, EVO LS15 com sonda de EDS, OXFORD – INCAx - act), difração de raio-x pelo método de pó (sistema BRUKER, D8 Advance) e termogravimetria/análise térmica diferencial simultânea (sistema Seiko SII, módulo TG/DTA 6200 Extar 6000), sob atmosfera dinâmica de ar sintético (100 mL min⁻¹), razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa de amostra da ordem de 10 mg, cadinho de platina e α -alumina como referência para o DTA.

3. Results and Discussion

3.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

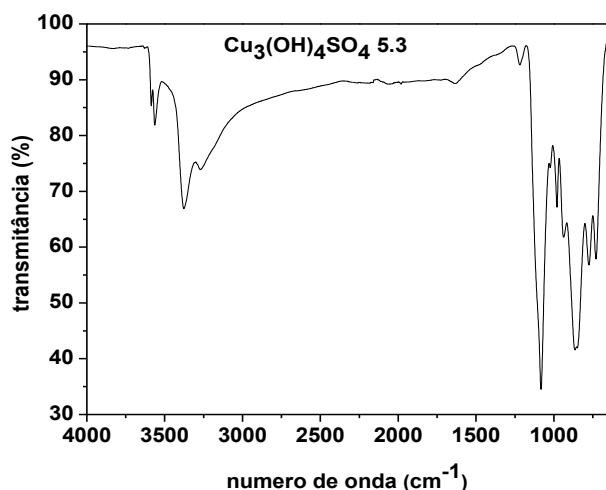


Figura 1: Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho para a amostra $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 5.3.

A Figura 1 apresenta o espectro na região do infravermelho da amostra 5.3 como representativo das demais amostras.

Os principais modos vibracionais são aqueles associados às absorções O-H (3600 - 3200 cm⁻¹), Cu-OH (900 - 750 cm⁻¹) e do íon SO_4^{2-} (990 - 600 cm⁻¹) [13]. A presença do íon sulfato nas amostras foi confirmada por teste qualitativo com solução de íon Ba^{2+} (reação $\Rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{Ba}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaSO}_4(\text{s})$).

Os perfis dos espectros são concordantes com aqueles característicos para o mineral antlerita [$\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$]. Segundo Koga [14] na brocantita são observados três picos de absorção (3587, 3389 e 3271 cm⁻¹) atribuídos ao

estiramento O-H devido a diferentes interações por pontes de hidrogênio.

Na antlerita são observados picos de absorção relativos ao estiramento O-H livre (3573 cm⁻¹) e ligação por ponte de hidrogênio de média intensidade (3485 cm⁻¹).

3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

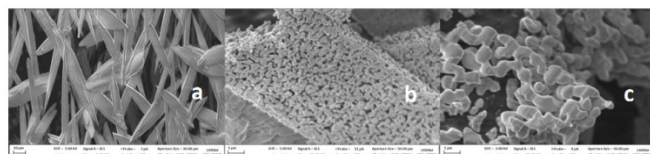


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV: (a) amostras de $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 5.3 com ampliação de 1500X, (b) amostra calcinada a 770 °C (ampliação 20000X), (c) amostra calcinada a 950 °C (ampliação 20000X).

A Figura 2 apresenta imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a amostra 5.3, representativa dos hidroxissulfatos obtidos.

A morfologia das partículas foi identificada como tabular e as mesmas apresentam bom grau de uniformidade quanto à forma e dimensão das partículas (Figura 2a).

Em alguns casos observou-se a incidência de partículas polinucleadas. As partículas de CuO apresentam forma esférica e alto grau de homogeneidade na morfologia e tamanho (Figura 2b). A 950 °C (Figura 2c) observa-se o início do processo de sinterização.

3.3. Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

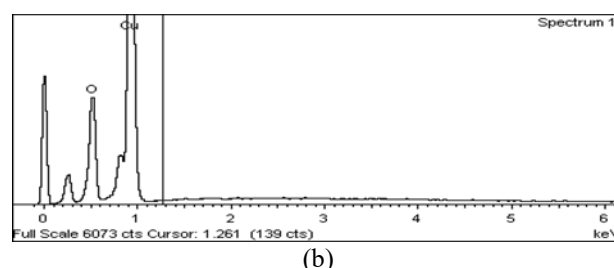
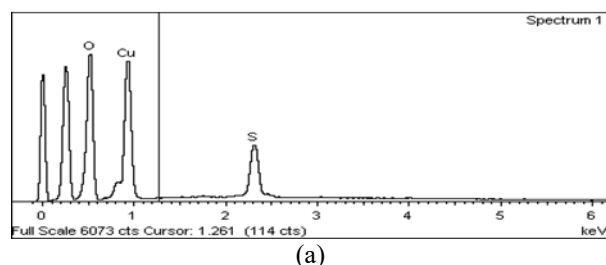


Figura 3: Análise Elementar (EDS) da amostra $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 5.3: (a) calcinada a 770 °C; (b) calcinada a 950 °C.

A Figura 3 apresenta os espectros EDS da amostra 5.3 após calcinação a 770 °C e 950 °C.

Nota-se que em 770 °C o processo de decomposição térmica ainda não está finalizado, sendo constatada a presença de enxofre na composição da amostra.

Já em 950 °C o elemento enxofre não é mais observado, sugerindo a formação do óxido de cobre (II). Essas observações estão concordantes com os resultados de difração de raios X na Figura 4e.

3.4. Difração de raios X (DRX)

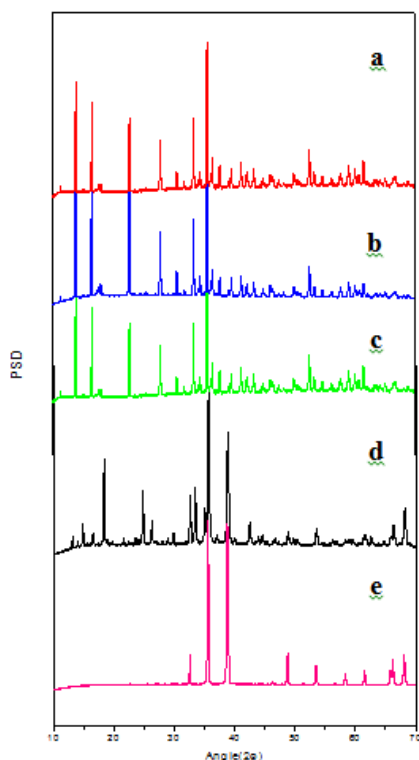


Figura 4: Difratoogramas de raios X: a) $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 3.3; b) $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 4.3; c) $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 5.3; d) $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 5.3 calcinada a 770 °C; e) $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 5.3 calcinada a 950 °C (óxido).

A Figura 4 mostra difratogramas de raios X das amostras 3.3, 4.3 e 5.3 representativas do hidroxissulfato de cobre e da amostra $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ 5.3 calcinada a 770 e 950 °C.

As principais raias de difração apresentadas nas amostras são concordantes com aquelas observadas no mineral antlerita.

Nota-se ainda que os difratogramas dos hidroxissulfatos apresentados são similares (Figs. 4 a-c), com pequenas variações na intensidade dos sinais.

Na amostra calcinada a 770 °C (Fig. 4 d) observam-se raias de difração tanto do óxido de cobre, como da antlerita e do sulfato de cobre, sugerindo uma mistura dessas fases, onde a decomposição térmica até a formação do óxido não está completa.

O difratograma de raios X da amostra calcinada ao ar em 950 °C (Figura 4e) mostra claramente que todos os picos observados são consistentes com aqueles do CuO (JCPDS data 48-1548).

3.5. Análise térmica: (TG e DTA)

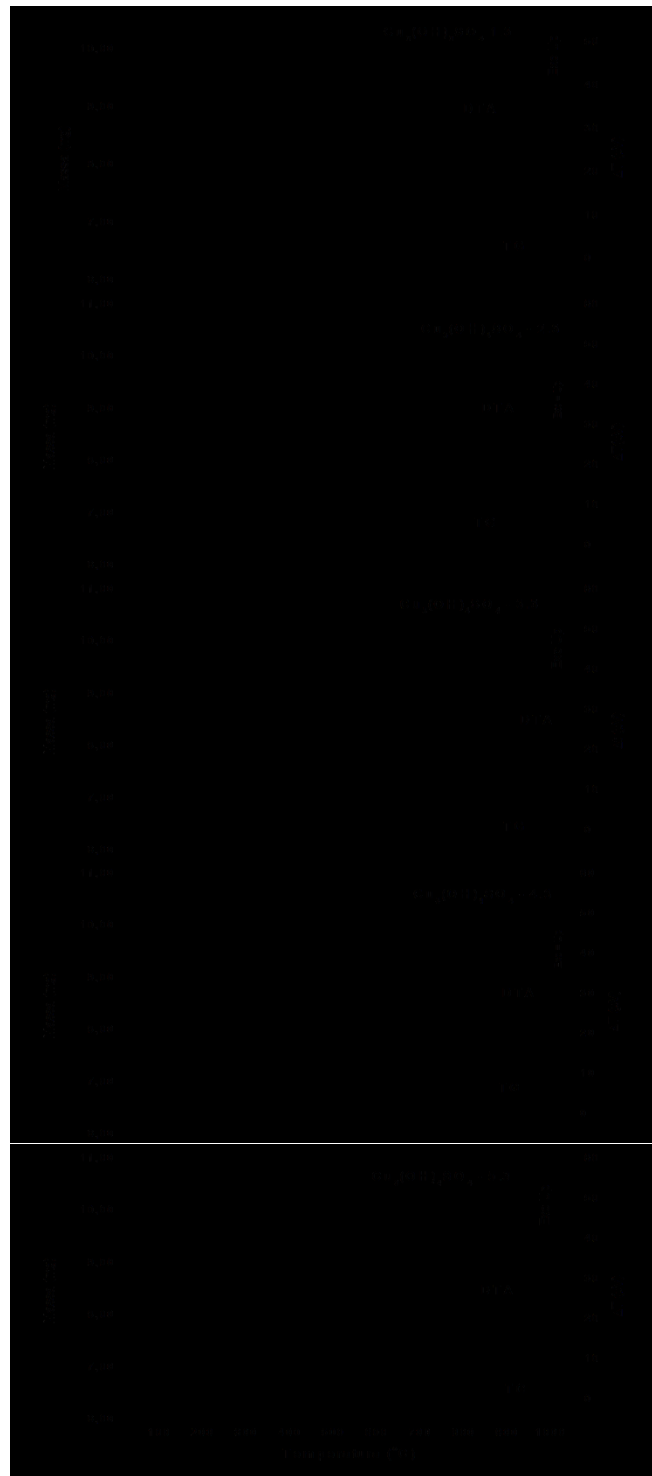


Figura 5: Curvas TG e DTA dos hidroxissulfatos obtidos. Atmosfera dinâmica de ar sintético (100 ml min^{-1}), razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} , massa de amostra da ordem de 10 mg, cadinho de platina e α -alumina como referência para o DTA.

A figura 5 apresenta as curvas TG/DTA obtidas. As Tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, os resultados extraídos das curvas TG e os eventos térmicos observados por DTA.

O perfil de todas as curvas TG/DTA é similar entre si. A decomposição ocorre em duas etapas distintas até a formação do respectivo resíduo (CuO).

Os resultados sugerem que a primeira perda de massa envolve a saída de duas moléculas de água e meia molécula de oxigênio, levando a formação de um intermediário que permanece estável entre 450 °C e 650 °C ($\text{Cu}_3\text{O}_2\text{SO}_4$).

Na segunda etapa os resultados são compatíveis com a saída de moléculas de SO_2 e $\frac{1}{2}\text{O}_2$ ou SO_3 , todos caracterizados por picos endotérmicos. Segundo Koga [14] os picos exotérmicos observados entre 450 e 650 °C podem estar relacionados a processo de cristalização e formação do intermediário estável.

4. Conclusão

Os espectros IV mostram os principais modos vibracionais associados às absorções O-H ($3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$), Cu-OH ($900 - 750 \text{ cm}^{-1}$) e do íon SO_4^{2-} ($990 - 600 \text{ cm}^{-1}$) que estão compatíveis com os modos vibracionais na antlerita.

Por microscopia eletrônica de varredura, a morfologia das partículas foi identificada como tabular, apresentando bom grau de uniformidade quanto à forma e dimensão das partículas. Em alguns casos observou-se a incidência de partículas polinucleadas, principalmente naquelas onde o tempo reacional é maior, no entanto a dimensão média das partículas não foi afetada pelo tempo reacional. As partículas de CuO, resultantes da decomposição térmica, apresentam forma esférica e alto grau de homogeneidade na morfologia e tamanho.

Observa-se, também, o início do processo de sinterização, principalmente a 950 °C, temperatura na qual a análise elementar (EDS) indica ausência do enxofre na amostra e a difração de raios X indica a fase CuO.

Pelas técnicas termoanalíticas não se notam diferenças significativas entre os compostos obtidos em diferentes intervalos de tempo de reação, indicando que este parâmetro não exerceu qualquer influência na estequiometria dos compostos.

Em atmosfera de ar sintético, a decomposição ocorre em duas etapas distintas até a formação do respectivo resíduo. Entre 450 e 650 °C é observado a formação de um intermediário estável supostamente o $\text{Cu}_3\text{O}_2\text{SO}_4$. Nessa faixa de temperatura a curva DTA apresenta pico exotérmico provavelmente associado a processo de cristalização do intermediário estável.

Agradecimentos

Carlos E. C. dos Santos e Prof. Dr. Edson Coccieri (TG-DTA). Luiz Rogério O. Rhein (DRX, MEV e EDS) do Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia – Unesp, campus de Guaratinguetá.

References

- [1] Sun S, Zhang X, Zhang J, Wang L, Song X, and Yang Z. Surfactant-free CuO mesocrystals with controllable dimensions: green ordered-aggregation-driven synthesis, formation mechanism and their photochemical performances. *Cryst Eng Comm*, 2013:15:867-877.
- [2] Meshram S P, Adhyapak P V, Mulik U P, and Amalnerkar D P. Facile synthesis of CuO nanomorphs and their morphology dependent sunlight driven photocatalytic properties. *J. Chem. Eng.* 2012:204–206:158-168.
- [3] Xu H, Zhu G, Zheng D, Xi C, Xu X and Shen X. Porous CuO superstructure: Precursor-mediated fabrication, gassing and photocatalytic properties. *J. Colloid. Interface. Sci.* 2012:383:75-81.
- [4] Xu M, Wang F, Ding B, Song X and Fang J. Electrochemical synthesis of leaf-like CuO mesocrystals and their lithium storage properties. *RSC Advances* 2012:2:2240-2243.
- [5] Yao R, Cao C, and Bai J. Self-assembly of magnetite mesocrystal microdisks with hierarchical architectures. *Cryst. Eng. Comm.* 2013:15: 3279-3283.
- [6] Anandan S, Wen X, and Yang S. Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells. *Mater. Chem. Phys.* 2005:93:35-40.
- [7] Dubal D P, Gund G S, Holze R, and Lokhande C D. Mild chemical strategy to grow micro-roses and micro-woolen like arranged CuO nanosheets for high performance supercapacitors. *J. Power Sources* 2013:242:687-698.
- [8] Shaw W H R, Bordeaux J J. The Decomposition of Urea in Aqueous Media *J. Am. Chem. Soc.* 1955:77:4729-4733
- [9] Ribot F, Kratochvil S, Matijevic E. Preparation and properties of uniform mixed colloidal particles: VI, copper(II)-Yttrium(III), and copper(II)-lanthanum(III) compounds. *Journal Materials Reserts*, 1989:4: 1123-1131.
- [10] Porta F, Alessi M, Ciarati P I, Bianchi C L, Sessoli R, and Gatteschi G. Preparation and properties of uniform colloidal particles mixed copper(II)-lanthanide(III) compounds *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 1996:108:305-313.
- [11] Burlakova A G, Volkov L S, and Shikin S. Synthesis of Intermetallic Compounds LaNi_5 and NdNi_5 from Mixed Basic Carbonates of Lanthanum or Neodymium and Nickel. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2003:76:1008-1010.

- [12] Selvamini T, Manjula C A, Anandan S, Asiri A M and Ashokkumar M. Preparation of CuO mesocrystals via antlerite intermediate for photocatalytic applications. *Crystal Reserch Technology*. 2015;2:143-149.
- [13] Secco, E A. Spectroscopic properties of SO_4 (and OH) in different molecular and crystalline environments. I. Infrared spectra of $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$, $\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{OSO}_4$, and $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$. *Canadian Journal Chemistry*. 1988;66:329-336.
- [14] Koga N, Mako A, Kimizu T and Tanaka Y. Thermal decomposition of synthetic antlerita prepared by microwave-assisted hydrothermal method. *Thermochimica Acta*. 2008;467:11-19.