

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA



TESE DE DOUTORADO

---

**Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO  
com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da  
atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas**

---

MARLY MONTERO MUÑOZ

Brasília - D.F.

Março de 2018

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

TESE DE DOUTORADO

---

**Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO  
com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da  
atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas**

---

*Autor:*

MARLY MONTERO MUÑOZ

*Orientador:*

Dr. JOSÉ A. H. COAQUIRA

*Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da  
Universidade de Brasília - UnB como requisito parcial à obtenção do grau de  
Doutora em Física*

Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM  
Instituto de Física

Brasília - D.F.

Março de 2018

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

MM778e Montero Muñoz, Marly  
Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas / Marly Montero Muñoz; orientador José A. H. Coaquira. -- Brasília, 2018.  
174 p.

Tese (Doutorado - Doutorado em Física) -- Universidade de Brasília, 2018.

1. ZnO. 2. Microestruturas. 3. Mecanismos de Formação. 4. Defeitos estruturais. 5. Fotodegradação. I. Coaquira, José A. H., orient. II. Título.

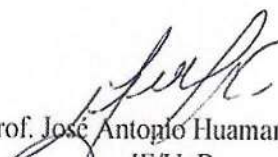
**“ESTUDO DOS MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE  
ESTRUTURAS DE ZnO COM DIFERENTE  
MORFOLOGIA E A SUA INFLUÊNCIA NA  
EFICIÊNCIA DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA  
SOBRE MOLÉCULAS ORGÂNICAS.”**

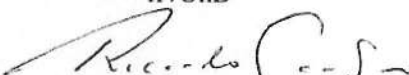
**Por**

**Marly Montero Muñoz.**

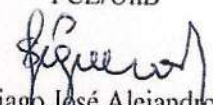
Tese submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Física.

Aprovada por:

  
Prof. José Antonio Huamani Coaquira  
IF/UnB

  
Prof. Ricardo Gargano  
IF/UnB

  
Prof. Marcelo Henrique Sousa  
FCE/UnB

  
Prof. Santiago José Alejandro Figueroa  
CNPEM

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física

*Para meu filho Martin e meus sobrinhos Gabriela - Juan Manuel.*

## *Agradecimentos*

Ao Martin, meu filho amado, quem cheia de felicidade minha vida, sem você nenhuma conquista valeria a pena.

Aos meus pais por todo desvelo e dedicação. Ao meu pai Jorge Montero por todo apoio e incentivo. À minha mãe Emérita Muñoz por todo carinho, amor, compreensão e generosidade. A meus irmãos, Diego, Olga Lucia, Javier, Hilda e Maritza, e a minha sobrinha Gabriela, pela inestimável e sincera amizade e sua colaboração em todas as etapas de minha vida. Especialmente a minha irmã Olga Lucia, quem é para mim um modelo de vivacidade, entusiasmo e paixão e por acreditar em mim, porque dignamente me apresentaram a importância da família e ao caminho da honestidade e persistência.

Ao Jesús Ernesto, meu marido. Obrigada pela sua força, por sua dedicação, pela ajuda, por toda a sua capacidade de compreensão, por sua confiança em mim, enfim, pela sua presença em minha vida.

Agradeço especialmente a minha professora Martha Elena Yanza, exemplo de seriedade e rigor com a sua minuciosidade analítica, que sempre foi tão atenciosa e prestativa, mostrando sua enorme generosidade e disposição em me acolher em sua casa e auxiliar em toda a minha formação.

Ao meu orientador Prof. Dr. José A. H. Coaquira, por aceitar me orientar nas condições em que aceitou. Pela disponibilidade e por estar sempre disposto a me ajudar, pelas discussões e orientação deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Jorge Enrique Rodriguez pelas valiosas observações relativas ao seu desenvolvimento.

Aos professores Dr. Santiago José Alejandro Figueroa, Dr. Ricardo Gargano, Dr. Marcelo Enrique Souza e Dr. Junio Marcio Rosa Cruz que gentilmente participaram da banca de defesa, agradeço as contribuições, sugestões e críticas.

Aos meus amigos: Lizbet Leon, Marco Rodriguez, Paola Cajas, William Molano e Fermin Herrera pela amizade, pela força e apoio durante os estudos. Obrigado amigos!

## *Resumo*

**Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas**

por MARLY MONTERO MUÑOZ

A contaminação dos sistemas aquosos por moléculas orgânicas é uma ameaça ambiental grave e muito séria porque envolve toxicidade, tanto para animais como para seres humanos. Para resolver esse problema, muitas vezes tem se utilizado processos químicos e físicos que não destroem os poluentes. Isto tem levado à procura por outras soluções, focando o interesse nas Tecnologias Avançadas de Oxidação (TAOs), especificamente na fotocatalise heterogênea que faz uso de semicondutores, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ .

O estudo apresentado nesta tese diz respeito à preparação e caracterização de estruturas de  $\text{ZnO}$  sintetizadas pelo método de precipitação controlada e usando diferentes solventes de síntese e de lavagem que resultaram em morfologias tipo agulha, barra, porca, donuts e esponja. A caracterização vibracional feita através de espectroscopia Infravermelha (FTIR) mostrou a evolução dos principais grupos funcionais associados ao processo de síntese de  $\text{ZnO}$  utilizando acetato de zinco como precursor. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram picos característicos de  $\text{ZnO}$  relacionados com a estrutura hexagonal tipo Wurtzita confirmando a boa qualidade cristalina obtida em todas as amostras, em concordância com os resultados determinados por difração de raios X (DRX). Baseados nos resultados obtidos por essas técnicas se propõe um mecanismo de formação de cada uma das morfologias, tendo em conta a teoria de crescimento e nucleação.

As propriedades óticas foram estudadas por espectroscopia de fotoluminescência (PL) e UV-Vis. Um pico luminescente bastante intenso atribuído ao éxciton livre foi identificado somente na morfologia tipo agulha. Picos associados a éxcitons ligados foram encontrados em todas as amostras com diferente morfologia. Em todas as morfologias, com exceção à do tipo esponja, foram identificados picos luminescentes atribuídos a defeitos estruturais em variada proporção.

A atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas com diferente morfologia foi testada avaliando a degradação fotocatalítica de uma solução aquosa de azul de metileno sob irradiação de luz UV. Determinou-se que o ZnO com morfologia tipo agulha apresenta o melhor desempenho fotocatalítico seguido das morfologias tipo barra, porca, donuts e esponja, respectivamente. Uma descrição detalhada da relação entre os tipos de morfologia de ZnO e a eficiência na atividade fotocatalítica e o papel dos defeitos estruturais na melhora da atividade também é discutida nesta tese.



# *Abstract*

## **Estudo dos mecanismos de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia e a sua influência na eficiência da atividade fotocatalítica sobre moléculas orgânicas**

por MARLY MONTERO MUÑOZ

The contamination of aqueous systems using organic molecules is a serious environmental threat because it involves toxicity to both animals and humans. Chemical and physical processes that do not destroy pollutants have often been used to solve this problem. This led to look for other solutions, focusing on the interest in Advanced Oxidation Technologies (TAOs), specifically the heterogeneous photocatalysis that makes use of semiconductors, such as ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>.

The study presented in this thesis concerns the preparation and characterization of ZnO structures synthesized by the controlled precipitation method and using different synthesis and washing solvents that resulted in needle-, rod-, nut-like, donut- and sponge-like morphologies. The vibrational characterization carried out using FTIR spectroscopy showed the evolution of the main functional groups associated with the ZnO synthesis process using zinc acetate as a precursor. The results obtained by Raman spectroscopy showed characteristic ZnO peaks assigned to the hexagonal Wurtzite-type structure confirming the good crystalline quality obtained in all samples in agreement with the results determined from X-ray diffraction measurements (DRX). Based on the results obtained by the different techniques, a mechanism of formation is proposed for each one of the morphologies, taking into account the growth and nucleation theory.

The optical properties were studied by photoluminescence (PL) and UV-Vis spectroscopy. A very intense luminescent peak attributed to free exciton was identified only in needle-like morphology. Peaks associated with bound exciton were found in all samples with different morphology. In all morphologies, with the exception of the sponge-like, luminescent peaks attributed to structural defects in varied proportions were identified.

The photocatalytic activity of the synthesized samples with different morphology was tested by evaluating the photocatalytic degradation of an aqueous solution of methylene blue under irradiation with UV light. It was determined that the ZnO with needle-like morphology shows the best photocatalytic performance followed by rod-, nut-, donut- and sponge-like morphologies, respectively. A detailed description of the relationship between the types of ZnO morphology and the efficiency in the photocatalytic activity and the role of structural defects for the improvement of the activity is also discussed in this thesis.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>ii</b>
<b>Resumo</b>	<b>iii</b>
<b>Abstract</b>	<b>v</b>
<b>Sumário</b>	<b>vii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução Geral</b>	<b>1</b>
1.1 Introdução e Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivos de pesquisa . . . . .	8
Referências . . . . .	9
<b>2 Marco teórico</b>	<b>12</b>
2.1 Fotocatálise Heterogênea . . . . .	12
2.1.1 Mecanismo de fotocatalise em semicondutores . . . . .	14
2.1.2 Interface Semicondutor - Solução . . . . .	17
2.1.3 Influência dos parâmetros físicos que regem a cinética . . . . .	19
2.2 Precipitação de sólidos a partir de soluções: conceitos básicos . . . . .	23
2.2.1 Nucleação e crescimento de cristais . . . . .	23
2.2.2 Teoria De Crescimento Cristalino . . . . .	24
2.2.3 Precipitação de sólidos a partir de soluções: método de precipitação controlada . . . . .	29
2.3 Óxido de Zinco (ZnO) . . . . .	32
2.3.1 Estrutura cristalina e propriedades físico-químicas do ZnO . . . . .	32

2.3.2	Aplicações do Óxido de Zinco . . . . .	34
2.4	Defeitos comumente formados em estruturas de ZnO . . . . .	34
2.4.1	Vacâncias de oxigênio VO . . . . .	36
2.4.2	Vacâncias de Zinco VZn . . . . .	37
2.4.3	Zinco intersticial Zni e Oxigênio intersticial Oi . . . . .	38
	Referências . . . . .	40
<b>3</b>	<b>Procedimentos e técnicas experimentais</b>	<b>48</b>
3.1	Sínteses das microestruturas de ZnO . . . . .	48
3.1.1	Materiais . . . . .	48
3.1.2	Procedimento experimental para a síntese de microestruturas de ZnO . . . . .	49
3.2	Caracterização estrutural, vibracional, morfológica e ótica das estruturas de ZnO . . . . .	51
3.2.1	Titulação potenciométrica . . . . .	51
3.2.2	Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	52
3.2.3	Espectroscopia Raman . . . . .	52
3.2.4	Difração de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld . . . . .	53
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	54
3.2.6	Espectroscopia no ultravioleta visível (UV) . . . . .	54
3.2.7	Cálculo da Área BET . . . . .	54
3.2.8	Fotoluminescência PL . . . . .	55
3.3	Estudo da capacidade fotodegradante dos pós-cerâmicos sintetizados . . . . .	57
3.3.1	O sistema fotocatalítico . . . . .	57
3.3.2	Desenvolvimento experimental . . . . .	58
	Referências . . . . .	60
<b>4</b>	<b>Mecanismos propostos sobre a formação de diferentes morfologias de ZnO</b>	<b>61</b>
4.1	Síntese de microestruturas de ZnO com morfologia tipo Agulha . . . . .	64
4.1.1	Efeito da lavagem . . . . .	67
4.1.2	Efeito do tratamento térmico. . . . .	67
4.2	Síntese de microestruturas de ZnO com morfologia tipo Barra . . . . .	70
4.2.1	Efeito da temperatura de síntese (70°C). . . . .	70
4.3	Síntese de microestruturas de ZnO com morfologia tipo Porca . . . . .	72
4.3.1	Efeito do pH na síntese: pH 7.7 . . . . .	72
4.4	Síntese de ZnO com morfologia tipo biscoito (Donuts) . . . . .	76
4.4.1	Efeito da síntese e lavagem com etanol . . . . .	76
4.5	Síntese de ZnO com formato tipo esponja . . . . .	77
4.5.1	Amostra sintetizada com etileno glicol acidificada com ácido nítrico . . . . .	77
4.6	Identificação de grupos funcionais nas diferentes morfologias de ZnO . . . . .	79
4.6.1	Espectroscopia Infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	79
4.7	Evidências de crescimento preferencial nas diferentes morfologias . . . . .	91
4.7.1	Difração de raios X . . . . .	91

---

4.8	<b>Esquema geral proposto para a formação de estruturas de ZnO através do método de precipitação controlada.</b>	96
	Referências	100
<b>5</b>	<b>Estudo das propriedades ópticas e vibracionais das estruturas de ZnO</b>	<b>105</b>
5.1	Caracterização fotoluminescente das estruturas de ZnO com diferente morfologia	106
5.1.1	PL da amostra de ZnO com morfologia tipo agulha	106
5.1.2	PL da amostra de ZnO com morfologia tipo barra	109
5.1.3	PL da amostra de ZnO com morfologia tipo Porca	111
5.1.4	PL da amostra de ZnO com morfologia tipo Donuts	112
5.1.5	PL da amostra de ZnO com morfologia tipo Esponja	114
5.2	Caracterização vibracional por espectroscopia Raman	115
5.2.1	Modos vibracionais da estrutura Wurtzita	116
5.2.2	Resultados das medidas de espectroscopia Raman	116
5.3	Caracterização óptica por espectroscopia no ultravioleta - visível	118
	Referências	122
<b>6</b>	<b>Estudo da atividade e eficiência fotocatalítica do ZnO com diferente desenho morfológico</b>	<b>126</b>
6.1	Parâmetros controlados no processo de fotodegradação.	127
6.1.1	Curvas de calibração da concentração de azul de metileno (MB)	127
6.1.2	Testes de fotólise e termólise do azul de metileno (MB)	128
6.2	Resultados da atividade fotocatalítica das estruturas de ZnO sobre a molécula de azul de metileno	130
6.2.1	Atividade fotocatalítica	130
6.3	Desempenho fotocatalítico das estruturas do ZnO	133
6.3.1	Estudo cinético	134
6.4	Fatores que influenciam o desempenho fotocatalítico das estruturas de ZnO	135
6.4.1	Efeito da contaminação do ZnO com carbono	135
6.4.2	Influência da área superficial na atividade fotocatalítica	136
6.4.3	Efeitos dos hábitos de crescimento do cristal no desempenho fotocatalítico	138
6.4.4	Estudo da estabilidade do fotocatalisador	139
6.4.5	Influência dos defeitos superficiais na atividade fotocatalítica do ZnO	140
	Referências	149
<b>7</b>	<b>Conclusões e Trabalhos futuros</b>	<b>153</b>
<b>A</b>	<b>Curvas de titulação potenciométrica</b>	<b>156</b>
<b>B</b>	<b>Espectro IV de acetato de zinco <math>Zn(CH_3COO)_2</math></b>	<b>157</b>

# Lista de Figuras

2.1	Mecanismo de Langmuir Hinshelwood - duas moléculas A e B, adsorvem-se na superfície, se difundem e interagem entre si até formar um produto que depois é dessorvido da superfície; Mecanismo Eley - Rideal - uma molécula A adsorve-se na superfície e outra molécula B interage com essa primeira molécula adsorvida $A_{ads}$ até que um produto seja formado e dessorvido da superfície [2.7]. . . . .	13
2.2	Etapas de oxidação no processo de fotocatalise heterogênea. [2.7]. . . . .	14
2.3	Esquema do mecanismo de fotocatalise. . . . .	15
2.4	Esquema representando as diferentes zonas na interface semiconductor - solução. . . . .	18
2.5	Representação esquemática do diagrama de energias da interface semiconductor - solução (a) antes e (b) após equilíbrio termodinâmico para semicondutores tipo n. $E_{CB}$ , $E_{VB}$ e $E_g$ representam a banda de condução, a banda de valência e o gap de energia do semiconductor, respectivamente. $E_f$ e $E_{fredox}$ , energia de Fermi e energia redox, respectivamente. . . . .	19
2.6	Dependência da velocidade de reação com a intensidade de iluminação (I). . . . .	22
2.7	Esquema representando a teoria da nucleação clássica. Barreira de nucleação. Os núcleos devem atingir um tamanho crítico antes de se tornarem termodinamicamente estáveis. $\Delta G$ é mudança da energia livre superficial, $\Delta G_V$ mudança da energia livre volumétrica, $\Delta G_S$ mudança da energia livre superficial [2.35] . . . . .	28
2.8	Esquema mostrando a camada adsorvida de soluto na superfície de um cristal em crescimento [2.41]. . . . .	29
2.9	Esquema mostrando o habito de crescimento cristalino para o sistema hexagonal. . . . .	30
2.10	(a) Esquema mostrando a estrutura hexagonal do ZnO. Estrutura tipo Wurtzita, (b) hábito de crescimento cristalino do ZnO [2.62]. . . . .	33
2.11	Representação esquemática das aplicações de ZnO em diversas áreas [2.69]. . . . .	35
2.12	Níveis de defeitos formados dentro da banda gap no ZnO. . . . .	36
2.13	Relaxações atômicas locais em torno da vacância de oxigênio nos estados de carga (a) neutro, b) $VO^+$ e c) $VO^{2+}$ . [2.70] . . . . .	37

2.14	Geometria local da vacância de zinco no estado carga de $2^-$ ( $VZn^{2-}$ ). [2.70] . . . . .	38
2.15	Geometria atômica local do (a) zinco intersticial no estado de carga $2^+$ ( $Zni^{2+}$ ) no sitio octaédrico estável, (b) oxigênio intersticial no estado de carga $2^-$ ( $Oi^{2-}$ ) no sitio octaédrico estável [2.70] [2.71] [2.72]. . . . .	39
3.1	Esquema das etapas do método de precipitação controlada [3.1]. . . . .	50
3.2	Representação esquemática da síntese das estruturas de ZnO. . . . .	51
3.3	Esquema do reator fotoquímico montado no laboratório e utilizado no estudo de fotodegradação. . . . .	57
3.4	Fotografias do desenvolvimento experimental utilizado no processo de fotodegradação do azul de metileno pelo ZnO sintetizado neste trabalho. (a) Azul de metileno em pó, (b) solução aquosa de azul de metileno a uma concentração de 3 ppm, (c) e (d) Estado inicial e final respectivamente da solução de metileno no processo de fotodegradação pelo ZnO sintetizado. . . . .	59
4.1	Esquema ilustrando as características cristalinas da célula unitária do ZnO . . . . .	62
4.2	Principais espécies de zinco que podem existir em uma solução para diferentes valores de pH [4.10], (b) Curva de titulação potenciométrica característica do método de precipitação controlada. Correspondente a dissoluções aquosas de acetato de zinco a uma concentração 0.3M. . . . .	64
4.3	Ilustração do mecanismo inicial de formação de microestruturas de ZnO proposto. . . . .	66
4.4	Imagens MEV com diferentes ampliações de amostras sintetizadas e lavadas com água durante duas vezes mostrando a formação de plaquetas. . . . .	66
4.5	Imagens MEV de amostras sintetizadas e lavadas quatro vezes com água, (a) e (b) bipiramides de $Zn(OH)_2$ , (c) formação de microfiores pela dissolução de $Zn(OH)_2$ e (d) representação esquemática de uma flor especificando a direção do crescimento das agulhas. . . . .	68
4.6	Imagens MEV de amostras sintetizadas e lavadas quatro vezes com água, secadas a $100^\circ C$ e posterior tratamento térmico a $300^\circ C$ durante duas horas mostrando diferentes aumentos. (a) $1 \mu m$ - 8.500x, (b) $1 \mu m$ - 1500x e (c) 100 nm - 33000x e (d) plaquetas nanometricas conformando a microagulha de ZnO. . . . .	69
4.7	Imagens MEV de nanobarras de ZnO obtidas a uma temperatura de síntese de $70^\circ C$ , lavadas 4 vezes com água, secas a $100^\circ C$ e posterior tratamento térmico a $300^\circ C$ . (a) $10 \mu m$ - 5000x, (b) $1 \mu m$ - 12000x e (c) e (d) 100 nm - 33000x. . . . .	71
4.8	Mecanismo de crescimento proposto por Kumar et al. [4.6] para as nanobarras de ZnO. . . . .	71
4.9	Mecanismo de agregação de núcleos de ZnO. Um íon hidroxilo e um íon acetato absorvidos na superfície do ZnO. . . . .	72

4.10	Imagens MEV de micro-porcas de ZnO obtidas com água e lavadas com etanol por quatro vezes, secas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C. (a) 5 $\mu$ m - 12000x, (b) 1 $\mu$ m - 40000x, (c) 1 $\mu$ m - 60000x e (d) 500 nm - 100000x . . . . .	74
4.11	Imagem MEV de uma única micro - porca de ZnO ilustrando as prováveis direções de crescimento. . . . .	75
4.12	Imagens MEV de nanodonuts de ZnO sintetizadas e lavadas com etanol por quatro vezes, secadas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C. (a) 5 $\mu$ m - 8500x, (b) 1 $\mu$ m - 12000x, (c) e (d) 100 nm - 30000x. . . . .	76
4.13	Imagens MEV e MET de ZnO com morfologia tipo esponja obtidas com solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico lavadas com água por quatro vezes, secadas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C. (a) 5 $\mu$ m 4000x, (b) 100 nm - 35000x, (c) 200 nm (d) 5nm. . . . .	78
4.14	Espectros FTIR de amostras de ZnO com morfologia tipo agulha correspondente ao precipitado obtidas das suspensões: (a) sem lavagem, (b) quarta lavagem e secado a 100°C e (c) quarta lavagem, secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C durante duas horas. . . . .	80
4.15	Moléculas de água absorvidas fisicamente e quimicamente na superfície do ZnO. . . . .	81
4.16	Deconvolução da Zona entre 3000 e 4000 $\text{cm}^{-1}$ do espectro IV de sólidos de ZnO após do tratamento térmico. . . . .	82
4.17	Espectros FTIR de amostras de ZnO com morfologia tipo barra correspondente ao precipitado obtidas das suspensões: (a) sem lavado, (b) quarto lavado e secado a 100°C e (c) quarto lavado, secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C durante duas horas. . . . .	83
4.18	Espectros FTIR das amostras de ZnO com morfologia tipo porca correspondente ao precipitado obtido (a) sem lavagem, (b) após a quarta lavagem e secado a 100°C e (c) quarta lavagem, secado 100°C e tratamento térmico a 300°C durante duas horas. . . . .	84
4.19	Espectros FTIR de amostras de ZnO com morfologia tipo donuts correspondente ao precipitado obtidas das suspensões: (a) sem lavagem, (b) quarta lavagem e secado a 100°C e (c) quarta lavagem, secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C durante duas horas. . . . .	85
4.20	Espectros FTIR das amostras de ZnO com <b>morfologia tipo esponja</b> correspondente ao precipitado obtido (a) sem lavagem, (b) após a quarta lavagem e secado a 100°C e (c) quarta lavagem, secado 100°C e tratamento térmico a 300°C durante duas horas. . . . .	87
4.21	Espectros FTIR das amostras lavadas quatro vezes, secas a 100°C e tratadas termicamente a 300 °C durante duas horas, correspondentes a os diferentes tipos de morfologias sintetizados. a) Intervalo de frequências entre 4000 - 2800 $\text{cm}^{-1}$ , b) intervalo de frequências entre 1800 e 1000 $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	88
4.22	Deconvolução dos espectros FTIR na região entre 400 e 650 $\text{cm}^{-1}$ das amostras de ZnO com diferente morfologia. . . . .	89
4.23	Bandas das vibrações FTIR da ligação Zn-O e a sua relação com as diferentes morfologias. . . . .	90



4.24	Difratogramas de raios X das amostras de ZnO com diferentes morfologias. As amostras foram obtidas após a quarta lavagem e posteriormente secas a 100°C. a) Difratograma completo mostrando todos os picos de difração e b) Três principais picos de difração do ZnO com estrutura hexagonal compacta tipo wurtzita. . . . .	93
4.25	Difratogramas de raios X de amostras de ZnO com morfologia tipo agulha em diferentes etapas da síntese. (a) quarta lavagem com água e secado a 100°C, b) quarta lavagem com água, secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C . . . . .	94
4.26	Refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X de amostras de ZnO com diferentes morfologias lavadas por quatro vezes, secas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C. . . . .	95
4.27	Esquema geral proposto do mecanismo de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia. . . . .	99
5.1	Emissões de PL em baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO com morfologia tipo agulha. O espectro (pontos escuros) foi modelado ajustando oito gaussianas (curvas coloridas). . . . .	107
5.2	(a) Emissões de PL a baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO sintetizado com morfologia tipo barra. (b) Possível mecanismo de formação de vacâncias de Zinco em barras de ZnO. Passivação por grupos OH. . .	110
5.3	Emissões de PL a baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO sintetizado com morfologia tipo porca. . . . .	111
5.4	Emissões de PL a baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO sintetizado com morfologia tipo "Donuts". . . . .	113
5.5	Emissões de PL a baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO sintetizado com morfologia tipo esponja. . . . .	114
5.6	Esquema de níveis de energia de nanopartículas de ZnO atribuídas a partir de transições PL. As potenciais transições entre os vários níveis são codificadas por cores e discutidas no texto; as principais referências pegadas como base desta figura são mostradas ao longo do texto. . . .	115
5.7	Ilustração esquemática dos deslocamentos iônicos de modos ópticos fônicos em ZnO. As setas maiores representam o deslocamento dominante. A <sub>1</sub> , E <sub>1</sub> , B <sub>1</sub> (high) e E <sub>2</sub> (high) são modos relacionados com os deslocamentos do oxigênio, B <sub>1</sub> (low) e E <sub>2</sub> (high) são modos relacionados com os deslocamentos de zinco. A <sub>2</sub> e E <sub>1</sub> são modos polares, B <sub>1</sub> e E <sub>2</sub> são não-polares [5.3]. . . . .	116
5.8	Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente de amostras de ZnO com diferentes morfologias. (a) Agulha, (b) barra, (c) porca, (d) "donuts", (e) esponja . . . . .	117
5.9	Espectros no ultravioleta - visível em função da absorbância de amostras de ZnO como diferentes morfologias. . . . .	119
5.10	Plot de Tauc usado para determinar o gap de energia das amostras de ZnO com diferente morfologia. . . . .	120
6.1	Estrutura química da molécula de azul de metileno [6.4]. . . . .	127

6.2	(a) Espectros de absorção de soluções aquosas do azul de metileno em diferentes concentrações mostrando um ombro em 610 nm correspondente ao dímero e o pico principal a 664 nm que corresponde ao monômero (b) Gráfico da curva de calibração da concentração de azul de metileno com respeito a seu máximo de absorbância . . . . .	129
6.3	Espectros de absorção UV vis do azul de metileno correspondentes aos testes de (a) fotodecomposição e (b) decomposição térmica. . . . .	129
6.4	Espectros de absorção do azul de metileno mostrando a atividade fotocatalítica do ZnO com diferente morfologia. (a) agulha, (b) barra, (c) porca, (d) donuts, (e) esponja e (f) ZnO comercial (marca Across Organics)	131
6.5	Fotografias da solução de azul de metileno nas etapas: (a) antes da irradiação e (b) após o processo de fotodegradação ( $t \leq 60$ min). . . . .	132
6.6	Dependência da área espectral do (a) monômero e do (b) dímero do azul de metileno nos espectros de UV-vis em função do tempo de irradiação no processo de fotodegradação realizada pelo ZnO com diferentes morfologias.	132
6.7	(a) Variação da absorbância na posição do máximo da degradação de MB na presença de irradiação UV obtida com ZnO com diferentes morfologias. (b) $\ln(C/C_0)$ como função do tempo de irradiação. . . . .	134
6.8	Fotografias do (a) pó de ZnO com morfologia tipo esponja, (b) solução de azul de metileno contendo o pó de ZnO tipo esponja e (c) solução de azul de metileno contendo o pó de ZnO com morfologia tipo agulha, para efeitos de comparação. . . . .	136
6.9	Isotermas típicas de adsorção-dessorção de $N_2$ pelas estruturas de ZnO com diferente morfologia. . . . .	137
6.10	Espectros de absorção do azul de metileno mostrando a atividade fotocatalítica do ZnO com morfologia tipo agulha no seu (a) uso inicial, (b) recuperado, (c) Cinética da degradação de MB na presença de irradiação UV pelo ZnO uso inicial e recuperado, (d) $\ln(C/C_0)$ como função do tempo de irradiação. . . . .	140
6.11	Esquema do mecanismo tradicional ou convencional de fotodegradação de poluentes orgânicos com ZnO. . . . .	141
6.12	Representação esquemática da adsorção de grupos OH sobre a superfície das agulhas de ZnO. . . . .	143
6.13	Esquema do mecanismo fotocatalítico realizado pelas vacâncias de oxigênio em ZnO. . . . .	144
6.14	Esquema do mecanismo fotocatalítico efetivado pelo oxigênio intersticial do ZnO. . . . .	146
6.15	Esquema do mecanismo de fotodegradação realizada pelos diferentes defeitos identificados nas amostras de ZnO. . . . .	148
A.1	Curvas de titulação potenciométrica correspondentes a dissoluções de acetato de zinco em diferentes solventes: (a) etanol e (b) etileno glicol acidificado com ácido nítrico. . . . .	156

# Lista de Tabelas

2.1	Propriedades físico - químicas do semicondutor ZnO à temperatura ambiente [2.68] . . . . .	34
3.1	Lista de reagentes utilizados na síntese de estruturas de ZnO com diferente morfologia. . . . .	49
3.2	Parâmetros usados na síntese das diferentes microestruturas de ZnO pelo método de precipitação controlada. . . . .	50
4.1	Sumario dos pH finais das microestruturas sintetizadas com diferentes solventes. . . . .	64
4.2	Lista de modos vibracionais FTIR determinados nas amostras de ZnO sintetizado pelo método de precipitação controlada com diferentes morfologias baseados em referências experimentais. . . . .	91
4.3	Lista dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento de Rietveld das nanopartículas de ZnO. . . . .	96
5.1	Resumo das propriedades vibracionais, estruturais e óticas das microestruturas de ZnO sintetizadas com diferente morfologia. . . . .	121
6.1	Desempenho fotocatalítico das microestruturas de ZnO . . . . .	133
6.2	Desempenho fotocatalítico das microestruturas de ZnO . . . . .	135
6.3	Lista das áreas BET e tamanho dos poros determinados para as diferentes morfologias. . . . .	138

# Capítulo 1

## Introdução Geral

### 1.1 Introdução e Motivação

O grande aumento da poluição ambiental devido ao crescimento industrial e populacional, a queima de combustíveis fósseis, o uso de pesticidas e inseticidas no setor agrícola, os vazamentos de produtos químicos e os gases tóxicos é uma ameaça alarmante para os ecossistemas presentes na biosfera [1.1].

Uma vasta variedade de poluentes orgânicos de diversas fontes são introduzidos em sistemas hidrográficos, tais como os efluentes industriais, resíduos agrícolas e vazamentos químicos. Sua toxicidade, estabilidade a decomposição natural e persistência no meio ambiente tem sido a causa de grande preocupação para a sociedade e as autoridades encarregadas da regulamentação ambiental no mundo todo [1.3], [1.4]. Na prática, a aplicação dos métodos de tratamento deve ter em consideração fundamentalmente a natureza e as propriedades físico-químicas das águas ou efluentes tratados [1.5], [1.6].

A maioria dos contaminantes químicos presentes em águas subterrâneas e superficiais está relacionada às fontes industriais e agrícolas. Da extensa variedade deles pode destacar-se: os agrotóxicos, os compostos orgânicos voláteis e os metais. Como consequência, a água poluída pode resultar em vários riscos para a saúde. O uso da água faz parte da grande maioria das atividades humanas e, por isso, ela é essencial para a manutenção da vida no planeta [1.2]. A detecção precoce e o monitoramento desses produtos químicos tóxicos e perigosos são, portanto, necessários para fins da segurança ambiental [1.7].

A utilização de agrotóxicos é a segunda maior causa de contaminação dos rios no Brasil, perdendo apenas para o esgoto doméstico, segundo dados do Instituto Brasileiro de

Geografia e Estatística (IBGE) [1.8]. Considerando que a agricultura é o setor que mais consome água doce no Brasil, cerca de 70 % , segundo o Fundo das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO), pode-se dizer que além de sérios problemas para a saúde, os agrotóxicos também se transformaram em um grave problema ambiental no país [1.8].

Nas últimas décadas, métodos convencionais de tratamento biológico e físico (adsorção, ultrafiltração, coagulação, etc.) foram às principais técnicas para remover poluentes da água e da atmosfera. Entre os muitos processos propostos e/ou que estão se desenvolvendo para a degradação de contaminantes orgânicos, os que têm destaque por sua eficiência são: adsorção com carbono ativado ou outros adsorventes, tratamentos químicos convencionais (oxidação térmica, cloração, ozonização, permanganato de potássio, etc.) entre outros. Uma técnica que tem recebido muita atenção é a biodegradação. No entanto, muitos produtos químicos orgânicos, especialmente os que são tóxicos ou refratários, não são modificáveis à degradação microbiana e este processo resulta inadequado para alcançar o grau de pureza requerido para o uso ulterior do efluente tratado. Observou-se frequentemente que os poluentes não susceptíveis a tratamentos biológicos também podem ser caracterizados por alta estabilidade química e / ou por forte dificuldade de ser completamente mineralizada. Nestes casos, é necessário adotar sistemas reativos muito mais efetivos que os adotados nos processos de purificação convencionais [1.9]

Uma série de novos métodos para a purificação da água e de águas residuais, chamados de processos oxidativos avançados (POAs) ou tecnologias avançadas de oxidação (TAOs) tem captado cada vez mais a atenção e relevância [1.10]. Eles baseiam-se principalmente em processos fisicoquímicos capazes de produzir mudanças profundas na estrutura química dos contaminantes, gerando espécies oxidativas de curta duração (radicais hidroxila  $\text{OH}^\bullet$  ou superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , frequentemente) gerados por fotólise, incluída a luz solar; embora se afirme que existem outras espécies envolvidas, a espécie ativa responsável pela destruição de contaminantes na maioria dos casos parece ser o radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) que é instável e bastante reativo. Devido à instabilidade do radical  $\text{OH}^\bullet$ , este deve ser gerado continuamente "in situ" através de reações químicas ou fotoquímicas. O radical hidroxila ( $\text{OH}^\bullet$ ) é um poderoso oxidante químico não seletivo, que atua muito rapidamente com a maioria dos compostos orgânicos [1.11]. Uma vez gerados, os radicais hidroxila atacam agressivamente praticamente todos os compostos orgânicos. Dependendo da natureza das espécies orgânicas, são possíveis dois tipos de ataque inicial: o radical hidroxila pode abstrair um átomo de hidrogênio para formar água, como com alcanos ou álcoois, ou pode-se acrescentar ao contaminante, como no

caso de olefinas ou compostos aromáticos.

Qual é a explicação da eficiência dessas técnicas? Os processos envolvidos têm uma maior viabilidade termodinâmica e uma taxa de oxidação aumentada grandemente pela participação de radicais, principalmente o radical hidroxila,  $\text{OH}^\bullet$ . Esta espécie possui propriedades adequadas para atacar virtualmente todos os compostos orgânicos e reage  $10^6$ - $10^{12}$  vezes mais rápido que os oxidantes alternativos, como  $\text{O}^3$  [1.12].

As principais vantagens destes métodos são as altas taxas de oxidação de poluentes, flexibilidade quanto às variações de qualidade da água, e pequenas dimensões do equipamento, como por exemplo, os fotoreatores com luz ultravioleta [1.13]. As principais vantagens das tecnologias avançadas de oxidação são:

- Não só muda o composto contaminante (como ocorre com o tratamento com carbono ativado), mas o transforma quimicamente.
- Geralmente se consegue a degradação completa (destruição) do contaminante, são caracterizados por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em espécies inócuas como dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. Em contraste às tecnologias convencionais, que não usam espécies muito fortemente oxidantes, não alcançam a oxidar completamente a matéria orgânica.
- São muito úteis para contaminantes refratários ou recalcitrantes que resistem a outros métodos de tratamento, principalmente o biológico.
- São ideais para diminuir a concentração de compostos formados por pré-tratamentos alternativos, como a desinfecção.
- Geralmente, melhoram as propriedades organolépticas da água tratada.
- Em muitos casos, consomem muito menos energia que outros métodos (por exemplo, a incineração).
- Elimina efeitos de desinfetantes sobre a saúde e oxidantes residuais como o cloro.

Dentro das TAOs a técnica que tem suscitado mais interesse é a fotocatalise heterogênea ou fotodegradação [1.14]. A fotocatalise heterogênea tem sido considerado um método promissor para fornecer soluções para muitos dos desafios energéticos e ambientais enfrentados pelo mundo moderno, pois fornece um modo mais simples de usar a luz para induzir transformações químicas [1.14]. A fotocatalise é uma tecnologia promissora no campo da tecnologia verde.

A definição de fotocatalise da IUPAC é "Uma reação catalítica envolvendo absorção de luz por um substrato". A fotocatalise heterogênea é um processo baseado na absorção direta ou indireta de energia radiante (visível ou UV) por um sólido (o fotocatalisador heterogêneo, que normalmente é um semicondutor de gap largo). Sob uma irradiação UV próxima, um material semicondutor adequado pode ser excitado por fótons possuindo energias de magnitude suficiente para produzir elétrons na banda de condução ( $e^-$ ) e buracos na banda de valência ( $h^+$ ) [1.15]. Esses portadores de carga são capazes de induzir reações de redução ou oxidação, respectivamente. Na superfície da partícula semicondutora, estes podem reagir com espécies absorvidas [1.16]. Na região interfacial entre o sólido excitado e a solução têm lugar as reações de destruição e remoção dos contaminantes, sem que o catalisador sofra mudanças químicas. Os buracos ( $h^+$ ) possuem um potencial de oxidação extremamente positivo e devem assim poder oxidar quase todos os produtos químicos. A excitação do semicondutor pode se dar de duas formas [1.17]:

- Por excitação direta do semicondutor: neste caso o semicondutor absorve os fótons usados no processo.
- Por excitação inicial de moléculas adsorvidas na superfície do catalisador as moléculas absorvidas são capazes de injetar cargas (elétrons) no semicondutor.

Existem diversos materiais com propriedades adequadas para atuar como catalisadores e realizar as reações fotosensibilizadas como, por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. [1.18]. Sem dúvida, um dos campos de conhecimento mais importantes hoje em dia é o da fotocatalise (Degradação fotocatalítica por nanopartículas semicondutoras), como tecnologia potencial eficaz para favorecer a decomposição e/o mineralização de compostos orgânicos (agrotóxicos) presentes na água ou no ar, em compostos amigáveis com o meio ambiente. As vantagens do processo de fotocatalise em relação a outros métodos convencionais podem ser resumidas da seguinte forma: (i) os processos podem ser realizados sob condições ambientais (temperatura e pressão); (ii) o processo usa oxigênio atmosférico como oxidante e não requer algum outro oxidante químico caro; (iii) o oxidante é forte e menos seletivo, o que leva à mineralização completa de quase todos os poluentes orgânicos nas águas residuais; (iv) este processo é conhecido como tecnologia verde porque produtos de degradação (dióxido de carbono, água e ácidos minerais) apresentam toxicidade moderada; (v) nenhum resíduo do material original permanece e, portanto, nenhum lodo que requer a eliminação nos aterros sanitários é produzida nesse

processo; (vi), além disso, este processo pode ser realizado em concentrações extremamente baixas porque os poluentes são fortemente adsorvidos na superfície do catalisador, permitindo a condição de uma parte por bilhão; (vii) os fotocatalisadores são baratos, não perigosos, estáveis em muitos dos casos, biologicamente e quimicamente inertes, insolúveis na maioria das condições e reutilizáveis [1.19], [1.20].

Em resumo, todos esses benefícios e vantagens, a fotocatalise heterogênea fornece uma alternativa barata e eficaz para a produção de água limpa e remediação ambiental.

Podem-se considerar inicialmente três cenários de trabalho que favorecem o desenvolvimento da fotocatalise:

1. Sintetizar materiais que apresentam o fenômeno de fotodegradação. Por exemplo, sintetizar materiais que permitam a modificação do semicondutor: para estender sua resposta a radiações de maior comprimento de onda ou para incrementar a eficiência na separação elétron - buraco e minimizar seu tempo de recombinação. Além do uso de um sistema de semicondutores acoplados.
2. Aperfeiçoar o processo de fotodegradação utilizando, por exemplo, sensibilizadores, e ampliar o conhecimento sobre este fenômeno (cinética de reação, natureza dos produtos intermediários de reação, degradação de herbicidas e fungicidas.).
3. Desenhar e aperfeiçoar os fotoreatores utilizados no processo.

Na atualidade, o semicondutor mais utilizado em processos de fotodegradação é o óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) devido ao fato de seu uso ter apresentado bons resultados. No entanto, ele apresenta o problema da "separação de carga", isto é, o par elétron-buraco recombina-se rapidamente reduzindo a eficiência do processo [1.21]. Em comparação com o  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{ZnO}$  é mais fácil de ser formado numa variedade de nanoestruturas, que podem proporcionar maior área superficial para absorção e, assim, aumentar a eficiência da fotocatalise. Também, o "gap" de energia de  $\text{TiO}_2$  de 3.02 eV, está na região de UV (300 nm) o que só permite a absorção do 5% de energia do espectro solar, o que limitou muito suas aplicações práticas dificultado seu uso a nível industrial [1.22]. Considerando estas dificuldades, tem-se proposto o estudo de outros semicondutores que podem apresentar o efeito fotodegradante. Estudos anteriores provaram que o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) sob irradiação UV pode degradar a maior parte dos poluentes orgânicos persistentes, tais como: detergentes, corantes, pesticidas e compostos orgânicos voláteis. Além disso, ele apresenta melhor desempenho na degradação das moléculas orgânicas em ambos os meios: ácidos e básicos [1.23], baixo custo, gap largo (3.37 eV) e natureza não tóxica.



Devido ao fato de que as reações fotocatalíticas ocorrem na interface entre a superfície do catalisador e os poluentes orgânicos, é altamente viável que a atividade fotocatalítica de ZnO dependa fortemente da direção de crescimento dos planos do cristal de suas características morfológicas [1.25]. É por isso que a morfologia, os defeitos da rede cristalina e a área superficial desempenham um papel importante na atividade fotocatalítica de óxidos semicondutores. Em geral, as características nanoestruturais e morfológicas de ZnO irão afetar significativamente as suas propriedades fotocatalíticas.

É bem conhecido que as propriedades dos nanomateriais dependem do seu tamanho, morfologia, e dimensionalidade. Partículas de poucos nanômetros de tamanho apresentam propriedades físicas e químicas diferentes quando comparadas a materiais "bulk" [1.24]

Com a diminuição do tamanho das nanopartículas de ZnO é possível obter uma maior área superficial. Quando o tamanho de uma partícula é da ordem dos nanômetros as propriedades mudam. A mudança mais óbvia é que a quantidade de átomos da superfície aumenta drasticamente em comparação com o número de átomos da região do caroço, o que significa que as propriedades globais da partícula serão mais e mais parecidas com as propriedades da superfície. Embora várias técnicas tenham sido desenvolvidas para obter pós-cerâmicos com uma forma e tamanho específicos, as pesquisas que levaram à sua formulação foram concentradas principalmente na descrição da preparação, sem que os mecanismos de formação que levem em consideração o processo de nucleação e do crescimento sejam abordados.

Vários esforços tem sido feitos para melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO através do controle: do tamanho, da concentração de defeitos, e da área superficial [1.26]. Recentemente, foi reportada a relação entre as superfícies expostas dos cristais de ZnO e sua eficiência fotocatalítica [1.22]. Demonstrou-se que uma maior proporção de superfícies polares expostas conduz a uma maior atividade fotocatalítica. Os autores concluíram que os íons  $\text{OH}^-$  preferem ser adsorvidos na superfície (0001)-Zn devido a sua carga positiva que pode reagir com os buracos ( $h^+$ ) para gerar espécies reativas, radicais  $\text{OH}^\bullet$ , aumentando, conseqüentemente, a atividade fotocatalítica. A quantidade de  $e^- / h^+$  na superfície do fotocatalisador é um fator chave na determinação da velocidade da reação fotocatalítica. Todas estas vantagens conferem ao óxido de zinco como o candidato mais idôneo para a fotodegradação de águas poluídas.

A técnica PL tem sido útil no campo da fotocatalise em relação aos semicondutores para a compreensão dos processos superficiais [1.27]. Devido à sua alta sensibilidade e caráter não destrutivo, a técnica de fotoluminescência (PL) tem sido amplamente utilizada para investigar a estrutura e as propriedades dos sítios ativos na superfície de

óxidos metálicos e zeólitas. A espectroscopia PL é uma ferramenta muito eficaz para obter informação da estrutura eletrônica, as propriedades ópticas e fotoquímicas dos materiais semicondutores. Através desta técnica, informações das vacâncias e defeitos superficiais relacionados com o oxigênio, assim como quantificar a eficiência no armadilhamento, migração e transferência de carga podem ser obtidas [1.28], [1.29]. Portanto, é de grande importância para o estudo dos mecanismos envolvidos na fotocatalise.

Neste trabalho se propõe sintetizar e caracterizar nanoestruturas de ZnO com diferentes morfologias visando aplicações em fotodegradação da molécula padrão de azul de metileno. As nanoestruturas foram sintetizadas usando o método de precipitação controlada, utilizando como precursor o acetato de zinco em diferentes solventes. A sua atividade e eficiência fotocatalítica sobre moléculas de azul de metileno foi avaliada.

Este trabalho está distribuído da seguinte forma. No Capítulo 1 apresenta-se uma breve introdução sobre a importância da água e fotocatalise e prepara o cenário para o trabalho, colocando os objetivos deste trabalho claramente. O capítulo 2 fornece os antecedentes gerais e mostra uma revisão detalhada da literatura relacionada aos tópicos deste trabalho. O Capítulo 3 diz respeito aos materiais, métodos e procedimentos experimentais que foram utilizados neste estudo. Foi realizado um estudo sistemático sobre o efeito de parâmetros de reação, solventes de síntese, solvente de lavagem, tempo de envelhecimento e temperatura de síntese sobre o crescimento de partículas de ZnO, um mecanismo de formação das diferentes morfologias foi proposto, este estudo é abordado no capítulo 4. Ao controlar os parâmetros do processo, foram sintetizadas várias morfologias desejadas, tais como partículas de agulhas, barras, porcas, "donuts" e esponjas. Neste capítulo, se estabeleceu uma melhor visão sobre o possível mecanismo de crescimento dessas morfologias.

No capítulo 5, são apresentados os resultados experimentais de espectroscopia PL e uma discussão das possíveis origens das emissões observadas para as diferentes morfologias. As relações inerentes entre a intensidade PL e a atividade fotocatalítica são reveladas com base à identificação das emissões PL, demonstrando que os espectros PL podem proporcionar informações importantes relacionadas com os defeitos superficiais e vacâncias de oxigênio, sobre separação de portadores de carga fotoinduzida e processos de recombinação nas microestruturas. Além disso, as aplicações dos espectros de PL na fotocatalise são discutidas em detalhes. Assim, o espectro PL pode fornecer uma base sólida que ajude a projetar e sintetizar novos fotocatalisadores semicondutores com alta atividade. Além disso, a atividade fotocatalítica das partículas de ZnO foi avaliada iluminando a solução de partículas de ZnO e azul de metileno com radiação ultravioleta (UV). A eficiência das partículas de ZnO com diferentes morfologias na degradação do

azul de metileno é discutida no capítulo 6.

## 1.2 Objetivos de pesquisa

O objetivo da presente pesquisa é sintetizar e caracterizar nanoestruturas de ZnO e investigar o mecanismo de degradação e sua atividade fotocatalítica relacionada com as suas propriedades morfológicas, óticas e estruturais.

Os objetivos específicos deste estudo são:

- ✱ Sintetizar nanoestruturas de ZnO pelo método de precipitação controlada considerando como variáveis, o tipo de solvente de síntese, solvente de lavagem, concentração molar da solução inicial, valores de pH e temperatura de tratamento térmico com a finalidade de obter nanoestruturas ZnO com diferentes morfologias.
- ✱ Caracterizar as propriedades vibracionais, estruturais e morfológicas de nanopartículas de ZnO utilizando difração de raios X (DRX) para determinar sua fase cristalina, espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia Raman para conhecer os grupos funcionais presentes nas amostras, microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEB) para determinar o tamanho e morfologia da partícula.
- ✱ Determinar a superfície específica (área BET), volume e distribuição do tamanho de poros das amostras sintetizadas.
- ✱ Determinar as propriedades óticas do ZnO utilizando espectroscopia UV-vis e fotoluminescência para determinar o gap de energia do ZnO e as possíveis fontes de emissão relacionadas com os defeitos cristalinos.
- ✱ Testar a atividade fotodegradante das nanoestruturas de ZnO sintetizadas sobre concentrações determinadas de moléculas padrão de azul de metileno utilizando um foto - reator montado para irradiar com luz ultravioleta.
- ✱ Analisar a evolução da reação fotodegradante dos pós-cerâmicos sintetizados sobre soluções das moléculas padrão de azul de metileno, mediante espectroscopia UV visível para determinar a mudança de concentração das mesmas num período de tempo.

# Referências Bibliográficas

- [1.1] J. E. Cairns, *Biological monitoring in water pollution*. Elsevier, 2017.
- [1.2] J. S. Herman, “The intersection of groundwater contamination and human health: Summary of an interdisciplinary conference,” in *Karst Groundwater Contamination and Public Health*, pp. 341–347, Springer, 2018.
- [1.3] S. Guner, “United nations world water assessment programme,” 2011.
- [1.4] C. W. Mandate, “Corporate water disclosure guidelines: Toward a common approach to reporting water issues,” *United Nations Global Compact*, 2014.
- [1.5] J. Kochany and J. R. Bolton, “Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an epr spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide,” *Environmental science & technology*, vol. 26, no. 2, pp. 262–265, 1992.
- [1.6] M. M. Haque, D. Bahnemann, and M. Muneer, “Photocatalytic degradation of organic pollutants: mechanisms and kinetics,” in *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention-Environmental and Analytical Update*, InTech, 2012.
- [1.7] E. A. Laws, *Aquatic pollution: an introductory text*. John Wiley & Sons, 2017.
- [1.8] M. A. F. Gomes and R. R. M. Barizon, “Panorama da contaminação ambiental por agrotóxicos e nitrato de origem agrícola no brasil: cenário 1992/2011.,” *Embrapa Meio Ambiente-Documentos (INFOTECA-E)*, 2014.

- [1.9] N. P. Cheremisinoff, *Handbook of water and wastewater treatment technologies*. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [1.10] M. A. Quiroz, E. R. Bandala, and C. A. Martínez-Huitle, “Advanced oxidation processes (aops) for removal of pesticides from aqueous media,” in *Pesticides-Formulations, effects, fate*, InTech, 2011.
- [1.11] R. Munter, “Advanced oxidation processes—current status and prospects,” *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem*, vol. 50, no. 2, pp. 59–80, 2001.
- [1.12] J.-M. Lü, P. H. Lin, Q. Yao, and C. Chen, “Chemical and molecular mechanisms of antioxidants: experimental approaches and model systems,” *Journal of cellular and molecular medicine*, vol. 14, no. 4, pp. 840–860, 2010.
- [1.13] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes,” *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, cap. vol. 1, 2001.
- [1.14] S. A. Bilmes, R. J. Candal, A. Arancibia, B. Loeb, and J. Rodríguez, “Fotocatálisis asistida por potencial,” 2001.
- [1.15] M. I. Litter, “Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 23, no. 2-3, pp. 89–114, 1999.
- [1.16] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of pr. rl burwell jr.(1912–2003), former head of ipatieff laboratories, northwestern university, evanston (ill).,” *Topics in Catalysis*, vol. 34, no. 1-4, pp. 49–65, 2005.
- [1.17] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catalysis today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [1.18] J. B. Gálvez, S. M. Rodríguez, C. A. E. Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover, and T. Leal, “Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte,” *CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, 2001.
- [1.19] R. Ameta and S. C. Ameta, *Photocatalysis: Principles and Applications*. CRC Press, 2016.

- [1.20] M. T. Uddin, *Metal oxide heterostructures for efficient photocatalysts*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2013.
- [1.21] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, “A review of zno nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 536–551, 2018.
- [1.22] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, and R. Liu, “Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of zno nanorods,” *Scientific reports*, vol. 4, p. 4596, 2014.
- [1.23] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, and J. M. Coronado, “Development of alternative photocatalysts to tio 2: challenges and opportunities,” *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 12, pp. 1231–1257, 2009.
- [1.24] L. Xu, Y.-L. Hu, C. Pelligra, C.-H. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, and S. L. Suib, “Zno with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 13, pp. 2875–2885, 2009.
- [1.25] E. S. Jang, J.-H. Won, S.-J. Hwang, and J.-H. Choy, “Fine tuning of the face orientation of zno crystals to optimize their photocatalytic activity,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 24, pp. 3309–3312, 2006.
- [1.26] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, and S. C. Tsang, “Shape and size effects of zno nanocrystals on photocatalytic activity,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 35, pp. 12540–12541, 2009.
- [1.27] B. I. Kharisov, O. V. Kharissova, and U. Ortiz-Mendez, *CRC concise encyclopedia of nanotechnology*. CRC Press, 2016.
- [1.28] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Native point defects in zno,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, p. 165202, 2007.
- [1.29] A. Djurišić, Y. Leung, K. Tam, Y. Hsu, L. Ding, W. Ge, Y. Zhong, K. Wong, W. Chan, H. Tam, *et al.*, “Defect emissions in zno nanostructures,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 9, p. 095702, 2007.

## Capítulo 2

# Marco teórico

Resolver os problemas de água de hoje e do futuro exige novas abordagens inovadoras que incorporem novas tecnologias emergentes. A fotocatalise heterogênea é um método alternativo e muito promissor para eliminar os poluentes orgânicos da água, devido ao fato que durante o processo se produzem convencionalmente espécies com alto poder oxidativo ( $\text{OH}^\bullet$  e  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) ao fazer incidir a radiação sobre o catalisador, de natureza semicondutora, que está em contato direto com a solução (interface semicondutor - solução) e conseqüentemente com os poluentes [2.1]. É por isso que nos últimos anos, os semicondutores que apresentam o fenômeno de fotocatalise têm se tornado muito atrativos por sua grande potencialidade para contribuir na remedição e solução destes problemas ambientais [2.2].

### 2.1 Fotocatálise Heterogênea

Os semicondutores constituem uma ampla classe de materiais cuja condutividade elétrica aumenta com a temperatura e é significativamente menor que a dos metais; as propriedades gerais desses materiais e suas numerosas aplicações são descritas em vários livros didáticos [2.3] [2.4]. Neste capítulo, trataremos apenas dos aspectos relevantes para fotocatalise, como a geração de pares de elétrons-buracos pela absorção de fótons e a distribuição de estados eletrônicos na superfície.

Para que a reação de fotocatalise heterogênea ocorra são necessárias três coisas: um fóton com a frequência adequada, a presença de uma superfície catalítica (usualmente de um material semicondutor) e de um agente fortemente oxidante (em muitos casos oxigênio). Embora os fótons absorvidos não sejam considerados espécies reativas no

processo, eles devem estar presentes junto às espécies reativas para que ocorra a fotoreação [2.5]. A força motriz do processo de transferência eletrônica na interface é a diferença de energia entre os níveis dos semicondutores e o potencial redox das espécies adsorvidas.

As propriedades fotocatalíticas de um semicondutor dependem: (i) da posição dos níveis energéticos; (ii) a mobilidade e o tempo de vida média dos elétrons e buracos fotogerados, (iii) o coeficiente de absorção de luz, e (iv) a natureza da interface. A fotoatividade depende do método de preparação do catalisador, onde as propriedades físico-químicas do semicondutor são alteradas. Uma suspensão de pó semicondutor é uma mistura de muitas fotocélulas pequenas [2.6].

A adsorção de moléculas pelo semicondutor em solução aquosa pode ser descrito por dois mecanismos (Figura 2.1): (i) o mecanismo Langmuir - Hinshelwood e (ii) o mecanismo Eley - Rideal [2.7], [2.8]. O mecanismo de Langmuir - Hinshelwood é usado

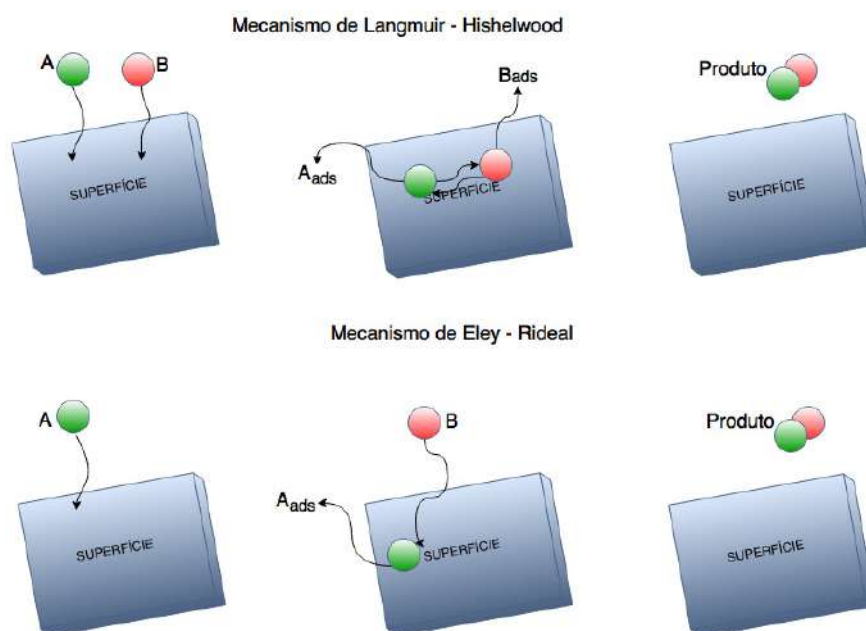


FIGURA 2.1: Mecanismo de Langmuir Hinshelwood - duas moléculas A e B, adsorvem-se na superfície, se difundem e interagem entre si até formar um produto que depois é desorvido da superfície; Mecanismo Eley - Rideal - uma molécula A adsorve-se na superfície e outra molécula B interage com essa primeira molécula adsorvida  $A_{ads}$  até que um produto seja formado e desorvido da superfície [2.7].

para explicar a interação de portadores de carga superficial e éxcitons com moléculas adsorvidas que podem promover processos químicos na superfície, enquanto que o mecanismo de Eley - Rideal é usado para explicar a interação de moléculas com centros ativos que podem iniciar processos químicos superficiais [2.9].



### 2.1.1 Mecanismo de fotocatalise em semicondutores

Em um processo fotocatalítico ideal, os poluentes orgânicos são mineralizados em dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e ácidos minerais na presença do fotocatalisador ( $\text{ZnO}$ ) e espécies oxidantes reativas, como oxigênio ou ar [2.10]. De acordo com Herrmann et al. [2.11], [2.12], na fotocatalise heterogênea, o processo geral pode ser decomposto em cinco etapas independentes, como mostrado na Figura 2.2:

1. Os poluentes orgânicos se difundem da fase líquida para a superfície do  $\text{ZnO}$ .
2. Absorção dos poluentes orgânicos na superfície do  $\text{ZnO}$ .
3. Reações de oxidação e redução na fase absorvida.
4. Dessorção dos produtos.
5. Remoção dos produtos da região da interface.

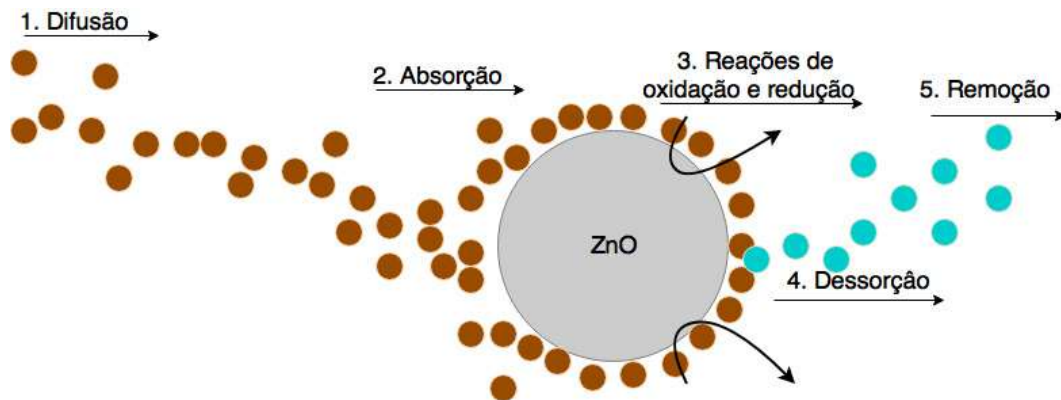


FIGURA 2.2: Etapas de oxidação no processo de fotocatalise heterogênea. [2.7].

A etapa 3 contém todos os processos fotoelétricos e pode ser decomposto da seguinte maneira:

Etapa 3: Reação na fase absorvida.

3.1. Absorção dos fótons pelo sólido e não pelos reagentes. Não há fotoquímica na fase absorvida.

3.2. Criação de pares elétron-buraco que se dissociam em foto-elétrons e foto-buracos (vacâncias de elétrons na banda de valência).

3.3. Reações de transferência de elétrons, como a ionossorção (caso de  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ), neutralização de carga, formação de radicais, reações de superfície.

A reação de fotocatalise inicia-se quando um fóton, com uma energia ( $h\nu$ ) igual ou maior ao "gap" de energia do semiconductor ( $E_g$ ), alcança a superfície do material, elétrons ( $e^-$ ) da banda de valência (VB) são promovidos para a banda de condução vazia (CB), ocasionando a excitação de um elétron ( $e^-$ ) para a banda de condução e deixando um buraco  $h^+$  na banda de valência, onde estava inicialmente o elétron no semiconductor [2.13], [2.14]. A Figura 2.3 ilustra a reação redox que ocorre durante a fotocatalise. Este processo fotoinduzido produz o par elétron - buraco ( $e^- / h^+$ ) como mostrado em (Eq. (2.1)). Os pares elétron-buraco podem migrar para a superfície de ZnO e participar de reações de redox como mostrado nas Eqs. (2.2) a (2.4). Os  $h^+$  reagem com íons de água e hidróxido para produzir radicais hidroxila, enquanto que os  $e^-$  reagem com o oxigênio e produzem ânions radicais superóxido e, em seguida, peróxido de hidrogênio (Eq. (2.5)). O peróxido de hidrogênio reagirá com os radicais superóxido para formar radicais hidroxila ou radicais hidroperoxil ( $\text{HOO}\cdot$ ) quando reage com íons de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) em água (Eqs. (2.7) - (2.9)). Em seguida, ambos

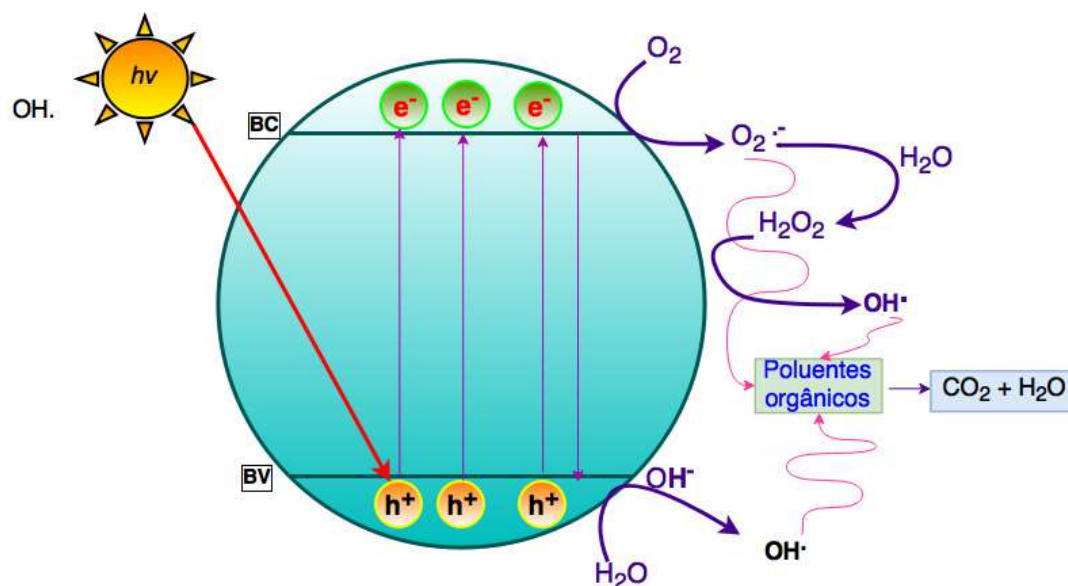
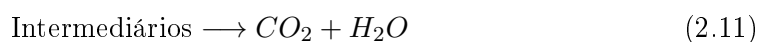
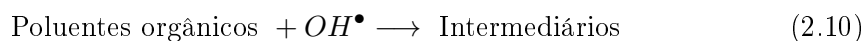
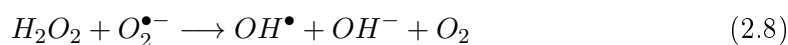
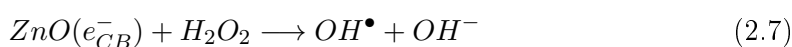
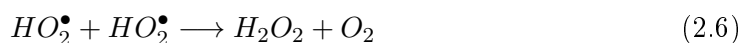
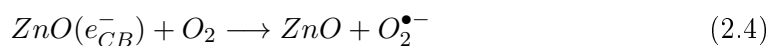
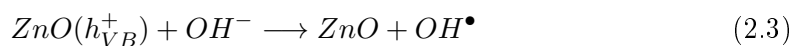
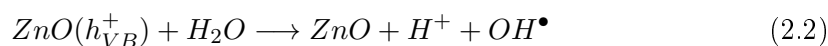
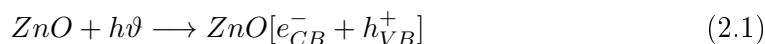


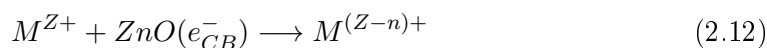
FIGURA 2.3: Esquema do mecanismo de fotocatalise.

os radicais hidroxila resultantes,  $\text{OH}^\cdot$  e  $\text{HOO}^\cdot$ , que são poderosos agentes oxidantes, podem atacar os poluentes adsorvidos na superfície do ZnO para produzir rapidamente compostos intermediários. Os compostos intermediários serão eventualmente convertidos em "compostos verdes" como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e ácidos minerais como mostrado em (Eq. (2.11)). Assim, o mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos na presença de

radiação ultravioleta via reação redox pode ser resumido da seguinte forma [2.10], [2.15]:



A fotocatalise, portanto, compartilha com as outras TAOs a característica de envolvimento de radicais hidroxila no mecanismo de reação. Normalmente, em aplicações ambientais, os processos fotocatalíticos são realizados em ambientes aeróbicos, pelo que o oxigênio absorvido é o principal aceitador de elétrons, como mostrado na Eq. (2.4). Se as águas contêm íons de metais nobres ou pesados, os elétrons da banda de condução podem reduzi-los para um menor estado de oxidação e até mesmo precipitá-los como metais no semicondutor [2.16].



Infelizmente o processo de recombinação elétron -buraco, que exige a "estabilidade do sistema", pode ser considerado como um dos fatores que mais limitam a eficiência do processo fotocatalítico. Portanto, todos os esforços para prevenir ou "retardar" a recombinação elétron-buraco são de grande importância para melhorar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea.

Como possível explicação para as reações de fotocatalise, os pesquisadores têm levantado duas hipóteses: 1) uma oxidação indireta via radicais hidroxila ligados à superfície [2.14] [2.16] [2.17] e 2) uma oxidação direta via o buraco na banda de valência (etapa

3). Embora as duas possibilidades sejam comumente usadas, uma grande quantidade de argumentação suporta a primeira proposta [2.18] [2.19]. Um dos aspectos mais importantes é a seleção do material semicondutor a utilizar como fotocatalisador ambiental, destacando-se entre eles o  $\text{TiO}_2$  e o  $\text{ZnO}$  que podem ser considerados, a partir de vários pontos de vista, como fotocatalisadores "ideais", por exemplo, eles são relativamente baratos e podem proporcionar buracos foto-gerados que apresentam alto poder oxidante devido a seu gap de energia largo. Comparado ao  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{ZnO}$  é mais fácil de formar numa variedade de nanoestruturas adequadas para proporcionar uma maior área superficial para absorção e, assim, aumentar a eficiência da fotocatalise [2.20] [2.21]. O uso de nanoestruturas de  $\text{ZnO}$  suportadas em substratos pode aumentar a reutilização dos catalisadores. Problemas como a contaminação secundária e a reciclagem de materiais catalíticos relacionados a nano - pós como catalisador podem ser significativamente reduzidos [2.22].

### 2.1.2 Interface Semicondutor - Solução

O contato entre um semicondutor e uma solução induz um rearranjo de cargas até o sistema ser eletricamente equilibrado. Um gradiente de potencial é assim gerado tanto no lado da solução como no lado sólido. O modelo aceito para representar a interface semicondutor/solução é o modelo de três camadas esquematizado na Figura 2.4. Uma camada chamada de Helmholtz é formada na interface semicondutor/liquido, seja por adsorção de íons ou moléculas, por dipolos orientados ou pela formação de ligações superficiais entre o sólido e as espécies em solução. As cargas opostas no semicondutor (elétrons, buracos, doadores ionizados ou estados aceptores) não estão localizadas apenas no plano da interface, mas são distribuídas ao longo de uma distância finita para dentro da interface. Estes diferentes comportamentos são devidos às concentrações muito baixas de portadores em semicondutores ( $10^{15}$  -  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ). No semicondutor, a carga é distribuída na chamada camada de carga espacial [2.23]. A interface pode ser dividida em 3 zonas: a região de carga espacial no semicondutor, a região de Helmholtz entre o sólido e o plano externo de Helmholtz (OHP, a mínima distância de aproximação de íons adsorvidos à superfície) e a região de Gouy Chapman na solução. A região da carga espacial se estende dentro do semicondutor e sua extensão dependerá tanto do valor da dupla redox (*combinação de duas meias reações de oxidação e redução para dar uma oxi-redução também conhecida como dupla redox*) em solução quanto do grau

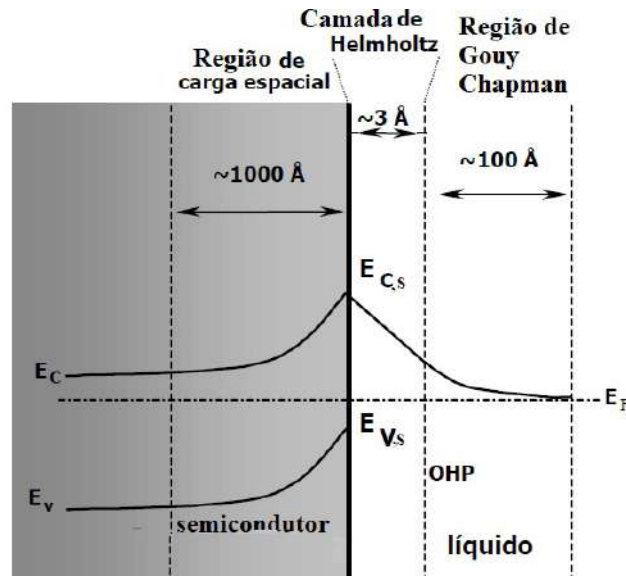


FIGURA 2.4: Esquema representando as diferentes zonas na interface semicondutor - solução.

de dopado e outros parâmetros do material. A região de Helmholtz depende principalmente da composição da solução, enquanto a extensão da região de Gouy-Chapman (ou camada difusa) depende da concentração da solução [2.24] [2.25].

### Modificações no sólido na Interface semicondutor - solução

Quando um semicondutor é colocado em contacto com uma solução contendo uma dupla redox, existe um potencial eletroquímico disparado em toda a interface. No caso de um semicondutor tipo n imerso em uma solução que contenha espécies oxidantes fortes (ou seja, de energia redox ( $E_{F_{redox}}$ ) menor que a energia de Fermi ( $E_F$ ) no semicondutor), os elétrons irão fluir do semicondutor para a solução até o equilíbrio ser estabelecido ( $E_F = E_{F_{redox}}$ ).

Em solução, existem fenómenos adicionais de separação de cargas que, de algum jeito, fixam o potencial na superfície do sólido. Se a transferência de carga para a solução produz um deficit de elétrons na proximidade da superfície, o nível de Fermi do sólido cai para coincidir com o da solução.

Em contraste, o nível de Fermi da solução permanece praticamente constante, porque a densidade de estados ocupados é suficientemente grande (neste sentido, o comportamento da interface semicondutor - solução é análogo ao da junção semicondutor-metal). O potencial na superfície do sólido permanece constante ("fixado à superfície"), uma

vez que depende apenas da composição da solução. Consequentemente, ao reduzir o nível de Fermi do sólido, a transferência de elétrons para longe do semiconductor provoca a flexão das bandas de valência e condução na região da superfície do semiconductor. A flexão ou curvatura é para cima no caso de transferência dos portadores majoritários (neste caso, elétrons) para a solução, gerando uma região de depleção. No caso oposto, quando a transferência de carga promove uma acumulação de portadores majoritários, uma região de acumulação é formada. A Figura 2.5 mostra esquematicamente a flexão de bandas por depleção para um semiconductor tipo n [2.26]. A região de depleção é conhecida como camada de carga espacial (SCL).

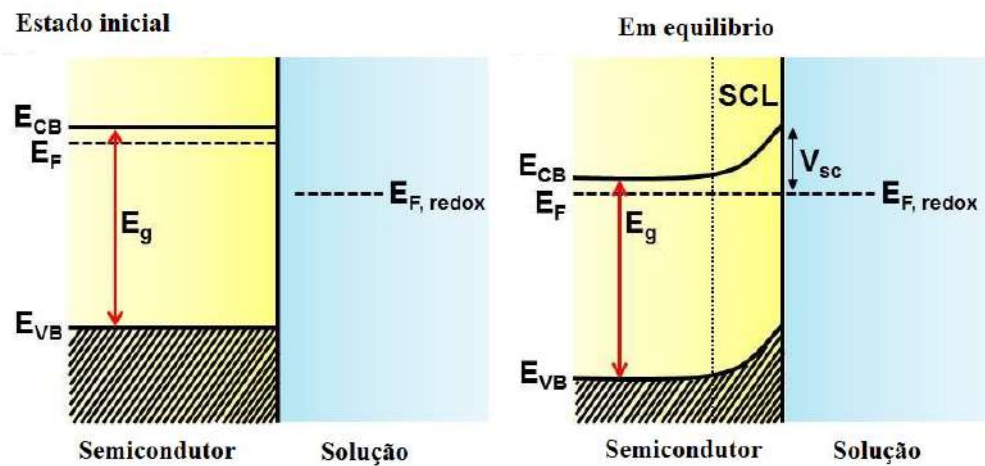


FIGURA 2.5: Representação esquemática do diagrama de energias da interface semiconductor - solução (a) antes e (b) após equilíbrio termodinâmico para semicondutores tipo n.  $E_{CB}$ ,  $E_{VB}$  e  $E_g$  representam a banda de condução, a banda de valência e o gap de energia do semiconductor, respectivamente.  $E_f$  e  $E_{f_{redox}}$ , energia de Fermi e energia redox, respetivamente.

### 2.1.3 Influência dos parâmetros físicos que regem a cinética

Um grande número de parâmetros influencia qualitativa e quantitativamente as reações de oxidação e redução no processo fotocatalítico e, como consequência, são decisivos na eficiência do processo. As mais importantes são [2.2] [2.27]:

- a. **O pH** Normalmente, o processo de fotocatalise é mais eficiente em meio ácido ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ). O pH afeta as propriedades superficiais do catalisador e a forma química do composto a degradar, e isso se manifesta em alterações na taxa de degradação e na tendência a flocular o catalisador [2.28]. *Floculação é o processo onde*

*coloides saem de suspensão na forma de agregados, formando partículas maiores, ditos "flocos" ou "flóculos".* O pH é muito importante para alcançar resultados reproduzíveis e otimizados.

- b. Características do catalisador.** Em geral, características vantajosas para um fotocatalisador é uma área superficial elevada, uma distribuição uniforme de tamanho de partícula, uma forma esférica das partículas e ausência de porosidade interna. Normalmente são utilizados pós cujas partículas possuem tamanhos nanométricos. A área superficial e o tamanho dos poros são fatores importantes que determinam o número e disponibilidade de locais de absorção para absorventes. Normalmente, existe uma relação inversa entre a área superficial e o tamanho dos poros; em outras palavras, quanto menor o tamanho de poro de um determinado volume de absorvente, maior a área superficial disponível para o processo de absorção.
- c. Concentração do catalisador.** Verificou-se que as taxas iniciais de reação são diretamente proporcionais à concentração do catalisador no sistema, em fotoreatores estáticos ou dinâmicos [2.12]. No entanto, acima de um certo valor da concentração do catalisador, a taxa de reação diminui e se torna independente da concentração. Isto depende das características do catalisador, da intensidade da luz e da geometria e das condições de trabalho do foto-reator. Reações de oxidação e redução na fase absorvida.
- 4. Natureza e concentração do poluente.** Uma das equações mais simples e mais utilizadas para descrever a cinética do processo fotocatalítico é a de Langmuir - Hinshenlwood (LH) [2.11] [2.29]:

$$r = (dC/dt)_{inicial} = -k_r KC / (1 + KC) \quad (2.13)$$

onde  $\mathbf{r}$  representa a taxa de reação que muda com o tempo.  $\mathbf{k}$  é a constante da taxa de reação;  $\mathbf{K}$  é a constante de absorção no equilíbrio e  $\mathbf{C}$  é a concentração de corante que depende do tempo. O termo  $\mathbf{r}$  na Eq. (2.13) pode ser representado em termos de taxa de reação inicial,  $r_0$ , em função da concentração inicial de corante,  $C_0$  ou em termos da concentração de corante em equilíbrio na solução após a conclusão de experimentos no escuro ( $C_e$ ). A taxa inicial de reação em função de  $C_0$  e  $C_e$  é dada pelas Eqs. (2.14) e (2.15), respetivamente:

$$r_0 = k_r KC_0 / (1 + KC_0) \quad (2.14)$$

$$r_0 = k_r K C_e / (1 + K C_e) \quad (2.15)$$

Neste caso, os parâmetros  $k_r$  e  $K$  são funções de  $C_0$  ou  $C_e$  e podem ser obtidos através da linearização da Eq. 2.14 da seguinte forma:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{(1 + K C_0)} \quad (2.16)$$

Para soluções diluídas ( $C < 10^{-3} M$ ),  $K C \ll 1$  e a reação é da primeira ordem aparente, enquanto que para as concentrações  $> 5 \cdot 10^{-3} M$ , ( $K C \gg 1$ ), a taxa de reação é máxima.

No caso da Eq. (2.13), as constantes  $k_r$  e  $K$  podem ser calculadas a partir da expressão integrada correspondente. Esta equação pode ser integrada entre os limites:  $C = C_0$  em  $t = 0$  e  $C = C$  em  $t = t$ . A expressão integrada é dada por:

$$\ln(C_0/C) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (2.17)$$

Se o termo  $K C \ll 1$ , então, a Eq. (2.17) é reduzida para:

$$r = k_r K C \quad (2.18)$$

Fazendo a integração da Eq. (2.18) em relação aos limites:  $C = C_0$  em  $t = 0$  e  $C = C$  em  $t = t$ , a expressão de LH se reduz a uma cinética de primeira ordem e é dada por:

$$- \ln(C/C_0) = k_1 t \text{ onde } k_1 = k_r K \quad (2.19)$$

- e. Temperatura.* Os sistemas fotocatalíticos são operados a temperatura ambiente e normalmente não requerem aquecimento. O resfriamento é necessário quando são usadas lâmpadas de alta potência. As velocidades de reação não mudam significativamente com a variação temperatura do sistema, ainda em ensaios realizados com radiação solar, a temperatura de funcionamento adequada geralmente está entre 15°C e 80°C.
- f. Intensidade da radiação.* A Figura 2.6 mostra esquematicamente a influência da intensidade da radiação ( $I$ ) sobre a velocidade de reação. A mudança de uma ordem parcial de  $I_1$  para  $I_{0.5}$  significa que a recombinação de  $e_{bc}^-$  e  $h_{bv}^+$  começa a limitar o aproveitamento dos pares disponíveis, e a mudança para a ordem zero ( $I_0$ ) indica que o substrato não pode gerar mais pares, mesmo quando se aumenta a intensidade da radiação.



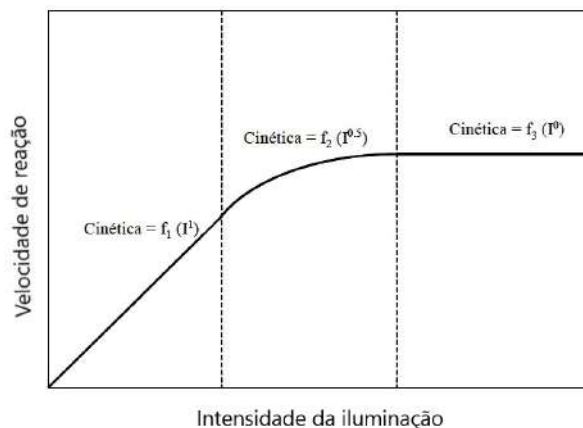


FIGURA 2.6: Dependência da velocidade de reação com a intensidade de iluminação (I).

- g.* **Desempenho fotocatalítico.** A eficiência fotocatalítica das amostras preparadas é calculada pela intensidade do pico de absorção do azul de metileno em relação à sua concentração inicial. A eficiência de remoção de azul de metileno é calculada por esta equação [2.30] [2.31]:

$$n\% = \left(1 - \frac{A_t}{A_0}\right) * 100\% \quad (2.20)$$

onde  $A_0$  é a absorvância inicial do azul de metileno no equilíbrio de absorção, enquanto  $A_t$  é a absorvância após de um tempo de iluminação. A absorvância de azul de metileno tem um pico máximo de absorção a 655 nm de comprimento de onda medida usando um espectrofotômetro UV-vis

- h* **Espécies reativas de oxigênio (ROS).** A fotoexcitação de um semicondutor pode ser separada em quatro tipos simplificados de excitações eletrônicas induzidas por absorção de luz. Em uma rede de cristal perfeita, a absorção pode produzir apenas fotoexcitações intrínsecas com (i) a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução formando pares livres de elétron e buraco e (ii) a formação de éxcitons livres (a combinação de um elétron e um buraco positivo que é livre para se mover através de um cristal semicondutor). Em uma rede imperfeita, a presença de defeitos provoca a absorção extrínseca da luz, em particular (iii) absorção de fótons devido à geração de defeitos excitados eletronicamente e éxcitons ligados e / ou auto-armadilhados e (iv) absorção de fótons devido à ionização das transições de defeitos entre estados eletrônicos localizados e deslocalizados (elétrons em uma molécula que não estão associados a um único

átomo ou a uma ligação covalente) [2.6].

Compreender o mecanismo da atividade fotocatalítica é essencial para aperfeiçoar o desempenho do ZnO na fotocatalise e nas aplicações relacionadas. Está bem estabelecido que as espécies reativas de oxigênio (ROS) e os portadores de carga foto-gerados são agentes intermediários essenciais que levam ao melhoramento do desempenho fotocatalítico dos semicondutores.

As espécies reativas de oxigênio (ROS) são moléculas quimicamente reativas que contêm oxigênio. ROS, incluindo radicais hidroxilo ( $\text{OH}^\bullet$ ), superóxido  $\text{O}_2^{\bullet-}$ , moléculas como peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), oxigênio molecular singlete ( $\Delta_g$ ), e estados eletronicamente excitados de oxigênio molecular ( $\Sigma_g$ ), são altamente reativos, alguns devido à presença de elétrons desemparelhados na camada de valência [2.32].

## 2.2 Precipitação de sólidos a partir de soluções: conceitos básicos

### 2.2.1 Nucleação e crescimento de cristais

A nucleação de cristal é um fenômeno de importância fundamental para a vida, ciências básicas e aplicadas e é referido como o processo inicial para a formação de uma nova fase sólida cristalina a partir de uma fase mãe supersaturada.

Praticamente, todos os processos de cristalização industrial envolvem a nucleação. A nucleação é o passo de cristalização que determina o tamanho, a distribuição do tamanho e a boa qualidade dos cristais. Às vezes, é crucial promover a nucleação, por exemplo, na cristalização das proteínas, o que é de interesse para o programa do genoma humano. Em outros casos, é desejável inibir a nucleação, por exemplo, na indústria farmacêutica, onde a inibição de estruturas ou polimorfismos de cristal não desejados é necessária para controlar a estabilidade, taxa de dissolução, bioeficácia e biodisponibilidade de um fármaco. Portanto, precisamos desenvolver a compreensão, prever, controlar efetivamente e aperfeiçoar a nucleação de cristal [2.33] [2.34].

Tornou-se uma prática comum de controlar a nucleação, introduzindo substâncias estruturalmente relacionadas ou os aditivos "feitos sob medida". Isso requer um conhecimento adequado dos mecanismos de ação no nível molecular, bem como a compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido dos núcleos de cristal. Tal entendimento ainda não está muito bem estabelecido.

### 2.2.2 Teoria De Crescimento Cristalino

A cristalização é uma operação de transferência de matéria em que a formação de um sólido (cristal ou precipitado) é produzida a partir de uma fase homogênea (solução supersaturada ou fundida). Os cristais que se formam possuem uma estrutura interna altamente regular. Uma vez que a formação de tal estrutura altamente ordenada proíbe que moléculas estranhas sejam incorporadas na rede, obtém-se um produto sólido de alta pureza. Em muitos casos, são necessários cristais de alta qualidade sem defeitos e, portanto, o controle dos processos de cristalização é crítico. No entanto, a compreensão atual da cristalização ainda está longe de ser completa, embora a cristalização como processo fundamental na química e na física tem se estudado intensamente durante mais de um século. O principal desafio reside no fato de que os átomos dos sistemas cristalinos são muito pequenos e se movimentam demasiado rápido para a observação direta, de modo que os processos dinâmicos de cristalização não são acessíveis às técnicas tradicionais de visualização. Como enfoques alternativos, se desenvolveram simulações por computador e modelos experimentais coloidais.

Os estudos sobre qualquer sistema de cristalização devem começar com o conhecimento sobre a termodinâmica da solução e, assim, descrever os estados de equilíbrio (saturação) e em que condições um estado estável, metaestável ou instável (lábil) pode estar presente. Todos os processos de cristalização visam criar uma solução supersaturada. A cristalização é um processo cinético, e a taxa em que ocorre depende da força motriz. A supersaturação é a força motora pela qual forma-se novos cristais e/ou crescem cristais presentes. Somente quando a concentração de soluto no solvente excede a sua solubilidade, a cristalização pode ocorrer. Portanto, o estado de supersaturação é um pré-requisito para todos os processos de cristalização e, de fato, é a força motora.

Em geral, a força motora termodinâmica para a cristalização é a minimização da energia livre. Em outras palavras, a cristalização ocorre porque o potencial químico do soluto na solução supersaturada  $\mu_s$  é maior do que o potencial químico  $\mu_{equi}$  no estado de equilíbrio de um sólido puro (cristal). A força motora termodinâmica para cristalização é definida como a diferença entre o potencial químico do soluto na solução supersaturada e o potencial químico no estado de equilíbrio de um sólido puro ou uma solução saturada [2.35]. Pode ser expresso em termos de atividades ou concentrações como:

$$\frac{\Delta\mu}{kT} = \frac{(\mu_s - \mu_{equi})}{kT} \approx \ln\left(\frac{a_s}{a_{equi}}\right) \approx \ln\left(\frac{x_s}{x_{equi}}\right) = \ln S \quad (2.21)$$

onde  $a_s$  e  $x_s$  são a atividade e a fração molar, respetivamente, dos solutos na atual solução supersaturada,  $a_{equi}$  e  $x_{equi}$  são a atividade e a fração molar, respetivamente, da solução numa solução que está em equilíbrio termodinâmico com a fase sólida cristalina a uma temperatura absoluta  $T$ .  $k$  é a constante de Boltzmann e  $S$  a relação de supersaturação. A razão de atividade e a relação de fração molar ou concentração na Eq.2.21 são válidas para moléculas que não se dissociam na solução, isto é, para cristais não iónicos ou cristais moleculares.

Um dos métodos usados para gerar super-saturação é por resfriamento de uma solução abaixo da temperatura de saturação. Uma vez que a super-saturação é criada, as flutuações da concentração local causam o aparecimento de micro regiões ou cluster de moléculas de soluto. Espera-se que estes clusters se formem com mais ou menos a mesma estrutura que a fase sólida. No entanto, seu tamanho ainda é pequeno demais para ser considerado como uma fase separada.

No caso de  $\Delta\mu > 0$ , o sistema é dito ser supersaturado e o crescimento de nucleação e cristais são termodinamicamente esperados. Inversamente, quando  $\Delta\mu < 0$ , o sistema está sub-saturado e os cristais se dissolverão. Para  $\Delta\mu = 0$ , a fase ambiente está em equilíbrio com a fase cristalina. Como regra geral, a Eq. 2.21 pode ser aplicada também à cristalização em sistemas coloidais.

Dois processos cinéticos que dependem fortemente da supersaturação são distinguidos na cristalização da solução: a formação de núcleos de uma nova fase sólida microcristalina, isto é, a nucleação, seguido pelo seu crescimento para formar nacrocristais.

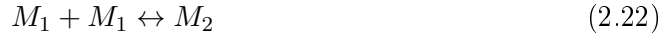
### *a. Teoria clássica de Nucleação.*

A nucleação é o primeiro estágio de cristalização. Por nucleação, os embriões iniciais de cristais são formados a partir de uma fase mãe supersaturada. Se as fases de cristal podem ocorrer ou não e a qualidade dos cristais finais, em grande medida, são determinadas por processos de nucleação. Portanto, o controle dos processos de nucleação é crítico para aplicações que requerem cristais de alta qualidade. Para realizar um controle preciso sobre os processos de nucleação, é necessária uma boa compreensão da nucleação.

A formação de novos cristais através da nucleação pode ocorrer por mecanismos primários ou secundários. A nucleação primária é o mecanismo de nucleação que ocorre na ausência de cristais de soluto suspenso e superfícies cristalinas, enquanto a nucleação secundária é o processo de nucleação que requer a presença e participação ativa de material cristalino em contato com a solução supersaturada. Em níveis elevados de

supersaturação, a formação de núcleos primários ocorre espontaneamente em locais aleatórios na solução (nucleação primária homogênea) ou em posições preferenciais atuando como centros de cristalização (nucleação primária heterogênea). A nucleação primária homogênea idealizada, que assume uma formação progressiva de cristalitos com uma taxa de nucleação estacionária  $\mathbf{J}$ , raramente pode ser alcançada na prática. No entanto, devido à alta taxa de nucleação que ocorre em condições de super - saturação extremamente alta, a nucleação homogênea pode ser quase não afetada pela presença de números substanciais de núcleos heterogêneos, cuja contribuição para a taxa de nucleação é comparativamente muito pequena [2.36]

A teoria clássica da nucleação homogênea decorre da abordagem termodinâmica de Gibbs (1948). O processo molecular de nucleação homogênea é considerado como a produção de partículas nanoscópicas (embriões, clusters e núcleos) a partir da combinação de moléculas de soluto por meio de um mecanismo de adição (colisão) que forma dímeros, trímeros, tetrâmeros e assim por diante, representados como [2.37]



...



Este mecanismo de adição é reversível, isto é, os embriões e os grupos formados são instáveis e podem se dissolver, mesmo quando é aplicada uma força motriz termodinâmica positiva, Eq. (2.21). Somente as partículas que atingem o tamanho crítico do núcleo, que resultam da superação da barreira de ativação da nucleação, podem ser consideradas como termodinamicamente estáveis e continuam a crescer espontaneamente para dimensões macroscópicas.

Em um líquido supersaturado, a unidade de crescimento na fase líquida metaestável tem um potencial químico maior do que um cristal em "bulk". Ao transferir uma unidade de crescimento da fase líquida metaestável para a fase de cristais em "bulk", a energia livre do sistema é reduzida por  $\Delta\mu$ , como indicada na Eq.(2.21).

No entanto, na superfície do cristal é uma questão diferente. Em comparação com as unidades em "bulk", as unidades de crescimento na superfície estão fracamente ligadas aos seus vizinhos. A diferença de energia livre entre uma unidade em "bulk" e uma unidade de crescimento na superfície dá origem à energia livre superficial ou tensão superficial. Devido à tensão superficial, a formação de uma superfície contribui com uma adição positiva à energia livre total. A mudança de energia livre  $\Delta G$ , associada à formação de um núcleo cristalino é a soma da diminuição da energia livre em "bulk" e do aumento da energia livre superficial:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \phi_n \quad (2.28)$$

Onde  $\mathbf{n}$  é o tamanho do núcleo (número de unidades de crescimento no núcleo) e  $\phi_n$  é a energia superficial total do núcleo de tamanho  $\mathbf{n}$ . Para núcleos esféricos com raio  $R$ ,  $n = 4\pi R^3 \rho_c/3$  e  $\phi_n = 4\pi R^2 \gamma$  podendo expressar a Equação 2.28 como:

$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3} R^3 \rho_c \Delta\mu + 4\pi R^2 \gamma \quad (2.29)$$

Onde  $\rho_c$  é a densidade do número de partículas dos núcleos e  $\gamma$  a densidade de área da energia livre superficial. Da equação 2.29, é claro que a nucleação é um processo controlado pela competição entre a diminuição da energia livre das unidades de crescimento em "bulk" e o aumento na crescente energia livre superficial. Como consequência da competição,  $\Delta G$  experimenta um  $\Delta G^{critico}$  máximo em  $R = R_c$  (Fig. 2.7) [2.38]. Para  $\Delta G^{critico}$

$$\Delta G^{critico} = \frac{16\pi\gamma^3}{3((\rho_c \Delta \mu)^2)^{2/3}}; R_c = \frac{2\gamma}{\rho_c \Delta \mu} \quad (2.30)$$

$\Delta G^{critico}$  e  $R_c$  são a chamada barreira de nucleação e o raio crítico do núcleo, respectivamente. O processo de nucleação está ilustrado na Fig. 2.7 A barreira de nucleação deve ser superada para formar uma fase cristalina estável. Em outras palavras, os núcleos de cristal têm que atingir o tamanho crítico  $R_c$  antes de se tornarem termodinamicamente estáveis. Para núcleos sub-críticos, a energia livre superficial positiva é dominante porque a maioria das unidades de crescimento reside na superfície. Portanto, os núcleos sub-críticos devem ser criados pela flutuação [2.39]

Encontrou-se que a taxa de nucleação depende fortemente da supersaturação. Isto significa que numa solução altamente supersaturada, a nucleação ocorre mais rapidamente do que o crescimento das partículas. O resultado é uma suspensão de partículas extremamente pequenas, ou pior ainda, um coloide. Numa solução menos supersaturada, a nucleação pode ocorrer de tal forma que os núcleos são capazes de crescer formando

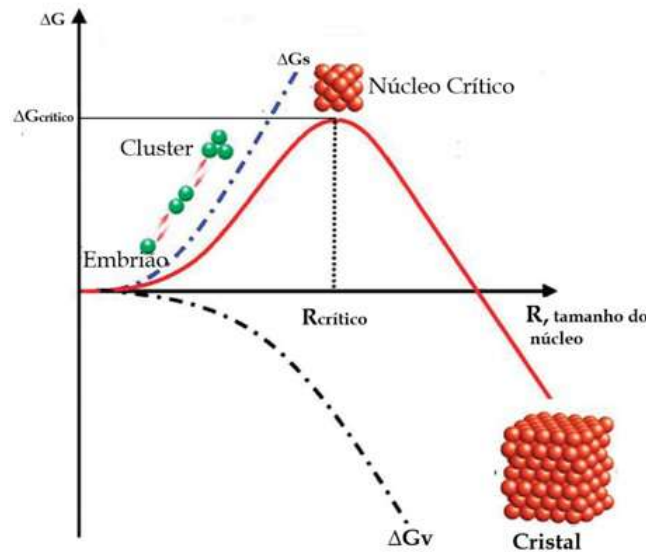


FIGURA 2.7: Esquema representando a teoria da nucleação clássica. Barreira de nucleação. Os núcleos devem atingir um tamanho crítico antes de se tornarem termodinamicamente estáveis.  $\Delta G$  é mudança da energia livre superficial,  $\Delta G_v$  mudança da energia livre volumétrica,  $\Delta G_s$  mudança da energia livre superficial [2.35]

partículas maiores. Para reduzir a supersaturação e, portanto, promover o crescimento das partículas, três métodos podem ser utilizados [2.40]

1. Elevar a temperatura para incrementar  $S$  e simultaneamente diminuir a supersaturação relativa.
2. Adicionar com lentidão o precipitante, empregando agitação vigorosa a fim de evitar condições locais de alta supersaturação de modo que o reagente de precipitação se misture completamente com a solução.
3. Analisar um grande volume de solução, de tal maneira que as concentrações do precursor e precipitante sejam baixas.

*b. Crescimento cristalino.*

Após a nucleação, os cristais continuam crescendo em solução. O crescimento do cristal é realizado em duas etapas sucessivas: o transporte difussional de moléculas de soluto (unidades de crescimento) a partir da solução supersaturada em "bulk" para a superfície

do cristal e a integração superficial de unidades de crescimento voltadas para incorporação na rede cristalina em locais apropriados. Ambos os passos, a difusão e a integração, podem ocorrer na chamada camada de adsorção [2.41], como mostrado na Figura 2.8.

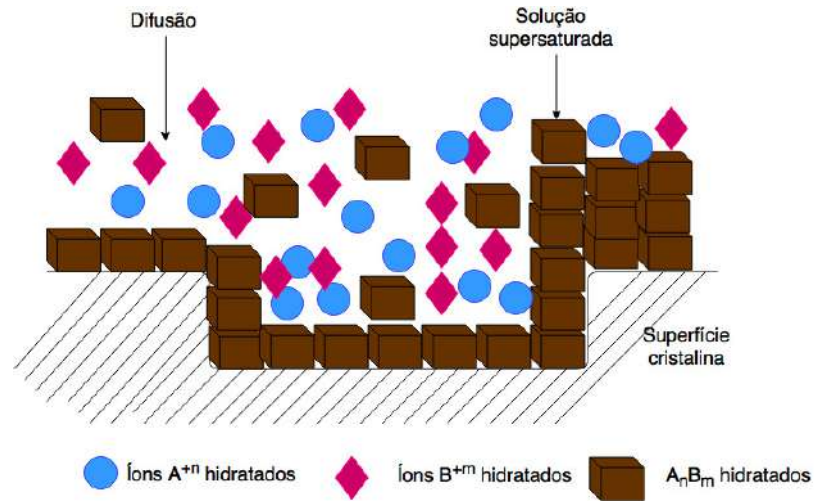


FIGURA 2.8: Esquema mostrando a camada adsorvida de soluto na superfície de um cristal em crescimento [2.41].

### c. *Hábito cristalino.*

Cada substância possui uma forma cristalina única correspondente a um dos sete sistemas cristalográficos. O aspecto único de um composto é que os ângulos entre faces adjacentes são constantes. Os ângulos não mudam (são característicos de cada substância), o que pode mudar é o tamanho das faces. Com ângulos e faces constantes de diferentes tamanhos, a forma de um cristal pode variar muito: HÁBITOS DIFERENTES. A modificação do hábito depende de inúmeros fatores ligados às condições sobre as quais ocorre o crescimento do cristal: supersaturação, resfriamento abrupto, agitação, presença de impurezas, tipo de solvente, etc. A figura 2.9 mostra três modificações do hábito de crescimento de um cristal pertencente ao sistema hexagonal.

## 2.2.3 Precipitação de sólidos a partir de soluções: método de precipitação controlada

A precipitação de sólidos a partir de soluções é um método químico de síntese, em fase líquida, onde as características dos pós cerâmicos obtidos estão controladas pelos processos de nucleação, crescimento e envelhecimento e lavagem das partículas em solução,



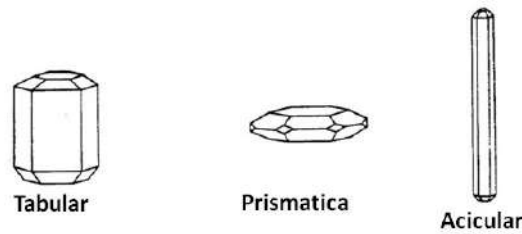


FIGURA 2.9: Esquema mostrando o habito de crescimento cristalino para o sistema hexagonal.

e onde a supersaturação química é o parâmetro mais importante que conduz a formação do precipitado. As condições favoráveis para que se forme o precipitado se pode obter adicionando um agente precipitante ou um solvente, removendo o solvente ou a partir de uma solução homogênea que contenha ureia ou acetamida [2.42] [2.43].

A precipitação não se pode considerar como um termo diferente, ao mais geral, que é o de "cristalização": obtenção de grandes cristais. É por isso que o mais adequado é pensar na precipitação como uma "cristalização rápida" devida à alta supersaturação em que isso ocorre.

Dita consideração traz consigo algumas consequências dando origem a algumas características da precipitação:

1. Os compostos com baixa solubilidade favorecem a supersaturação e pelo tanto a precipitação
2. Considerar a alta supersaturação à que ocorre a nucleação da fase sólida como uma condição necessária para favorecer uma alta nucleação primária, e ser determinante para a precipitação
3. . A grande quantidade de cristais que se produz durante a precipitação, situação que limita o tamanho médio de crescimento dos cristais.
4. Se o tamanho das partículas é o suficientemente pequeno, se pode favorecer uma série de processos secundários tais como o denominado "Ostwald - ripening" (*O processo de Ostwald ripening consiste em um fenômeno em que partículas pequenas em suspensão tendem a se redissolver e depositar sua massa em partículas maiores, minimizando a área interfacial para que se atinja um sistema de maior estabilidade termodinâmica*), envelhecimento, aglomeração e floculação, que conduz a mudanças significativas na distribuição de tamanho das partículas precipitadas [2.44] [2.45].

5. A supersaturação necessária de modo que a precipitação possa ocorrer, pode ser resultado de uma série de reações químicas que ocorrem no interior do sistema.
6. A precipitação de um produto se realiza a uma temperatura constante e não requer, necessariamente de um resfriamento para obter as condições de supersaturação.

Em resumo, listando os passos que levariam à formação de um sólido dentro de uma solução, este processo será constituído principalmente de quatro etapas cinéticas:

1. Formação do complexo de carga zero  $[M(OH)_z(OH_2)N-z]0$ . Este complexo é o produto das reações de hidrólise que devem ocorrer na solução e o qual deve condensar para que se forme a fase sólida na solução. A hidroxilação do cátion pode ocorrer rapidamente, a traves do desenvolvimento de reações ácido - base, mas a rapidez de formação do complexo de carga zero na solução dependerá de como se induza a reação que propicia sua formação a partir dos complexos catiónicos que existem inicialmente no sistema, pela adição de uma base, aquecimento da solução, ou pela decomposição térmica da ureia ou acetamida.
2. Conformação de núcleos da fase sólida. Garantida a presença do complexo de carga zero, através de reações de condensação, deveriam formar "espécies polinucleares" que levariam, inicialmente, à formação de embriões da fase sólida, os quais, ao alcançar o tamanho crítico, dariam origem aos núcleos.
3. Crescimento dos núcleos. Isso ocorre pela adição do material através dos complexos de carga zero, unidades de crescimento, que se incorporariam aos núcleos a traves da superfície.
4. Envelhecimento das partículas em suspensão. Nesta etapa são possíveis modificações nas características das partículas primarias após de seu crescimento. Através do processo "ostwald ripening" é possível um incremento no tamanho médio das partículas. A este incremento também contribui o processo de aglomeração. O envelhecimento também pode propiciar mudanças na morfologia e na estrutura cristalina das partículas.

Na verdade, o envelhecimento das partículas no "líquido mãe" é uma etapa muito importante já que durante seu desenvolvimento se pode alterar, e pelo tanto definir, as características das partículas.

## 2.3 Óxido de Zinco (ZnO)

O Óxido de Zinco (ZnO), sobre o qual se centra esta pesquisa, tem adquirido na comunidade científica, a categoria de material do futuro [2.46], embora tenha sido amplamente estudado desde 1935. O renovado interesse por este óxido se origina devido aos grandes desenvolvimentos alcançados pelas técnicas de síntese que permitem a fabricação de nanocristais de alta qualidade. Neste sentido, podem obter-se nanoestruturas múltiplas na forma de nanopartículas, nanofios [2.47], nanofibras [2.48], o que permite desenhar dispositivos com características eletrônicas e optoeletrônicas para aplicações potenciais em nanolasers UV [2.49], diodos emissores de luz [2.50], células solares [2.51], dispositivos piezoelétricos [2.52], onde filmes finos de ZnO têm sido utilizados recentemente para a fabricação de dispositivos de onda acústica de superfície (SAW) [2.53], nanogeradores [2.54], sensores de gás [2.55], fotodetectores [2.56] [2.57]. No entanto, a sua potencial aplicação em fotocatalise heterogênea merece destaque, já que o óxido de zinco é um semicondutor que tem um gap de energia largo (3.2 eV a temperatura ambiente e 3.4 eV a baixas temperatura) e uma baixa taxa de recombinação elétron-buraco, o que torna as reações na solução mais eficientes para degradação e remoção de poluentes ambientais, tais como corantes, pesticidas, detergentes e compostos orgânicos voláteis, sob a ação de irradiação com luz UV [2.1] [2.58]- [2.59]- [2.60].

### 2.3.1 Estrutura cristalina e propriedades físico-químicas do ZnO

Em condições ambientais de pressão e temperatura, o ZnO cristaliza numa estrutura tipo Wurtzita, hexagonal (ver Fig. 2.10), com parâmetros de rede  $a = 3.25 \text{ \AA}$  e  $c = 5.12 \text{ \AA}$ , grupo espacial P63mc e com um valor de densidade de massa de  $5.60 \text{ g/cm}^3$ . O  $\text{Zn}^{2+}$  está rodeado por 4 íons de oxigênio formando um tetraedro, de tal forma que os elétrons do zinco estão hibridizados com os elétrons tipo p do oxigênio. No modelo de empacotamento compacto, os oxigênios formariam as camadas cp "close-pocket" que se empilha para formar a camada hcp, e os cátions de zinco se localizam nos sítios tetraédricos  $T^+$ . Esta coordenação tetraédrica dá origem a uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal, polaridade que é responsável por um grande número das propriedades que o ZnO apresenta, permitindo justificar, por exemplo, sua piezoelectricidade e a sua polarização espontânea [2.61].

Esta condição faz que as faces da célula unitária da Wurtzita podam-se diferenciar em faces polares (0001) e (000 $\bar{1}$ ) e não polares, (11 $\bar{2}$ 0) e (101 $\bar{1}$ 0). Assim, as faces polares possuem muitas propriedades químicas e físicas especiais e são muito estáveis. As faces não polares são menos estáveis e apresentam um maior nível de rugosidade superficial

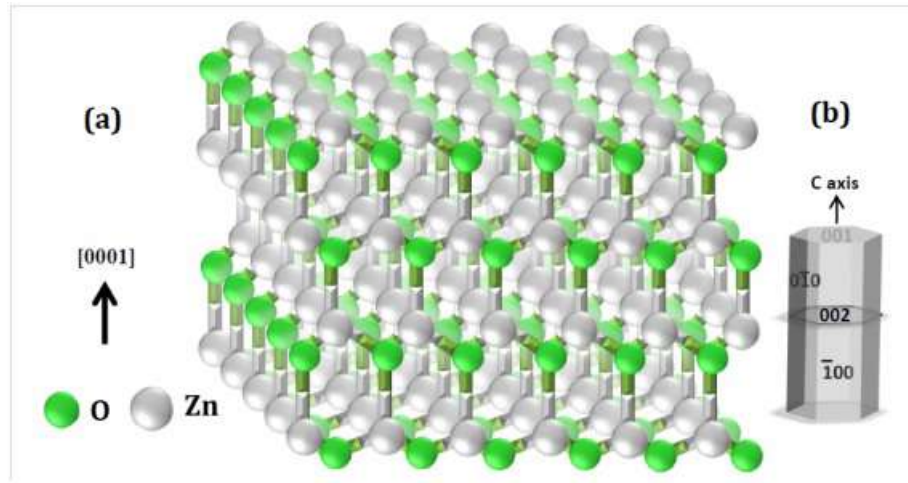


FIGURA 2.10: (a) Esquema mostrando a estrutura hexagonal do ZnO. Estrutura tipo Wurtzita, (b) hábito de crescimento cristalino do ZnO [2.62].

em comparação com as faces polares [2.63]. Além da estrutura Wurtzita, o ZnO pode cristalizar numa estrutura esfalerita (blenda de zinco cúbica), ou um tipo de sal de rocha. A primeira é estabilizada quando o ZnO é crescido sobre estruturas cúbicas e a segunda é a fase metaestável do óxido em altas pressões (10 GPa) [2.64]. O ZnO é um semicondutor de gap direto com um valor do gap de 3.77 eV, determinado teoricamente. Experimentalmente, o valor que se obtém é de 3.4 eV [2.65]. O ZnO apresenta propriedades elétricas que não são fáceis de quantificar devido à grande variação na qualidade das amostras disponíveis para realizar as medidas elétricas. A concentração de portadores varia de acordo com a qualidade dos filmes crescidos, no entanto, usualmente, apresenta um valor de  $1 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . O maior valor reportado quando o ZnO é do tipo n, é de  $1 \cdot 10^{20}$  elétrons/ $\text{cm}^3$  e quando é do tipo p, de  $\sim 1 \cdot 10^{19}$  buracos / $\text{cm}^3$ . No caso das propriedades mecânicas, o ZnO é um material relativamente macio, com uma dureza de 5 GPa, com uma profundidade de penetração plástica de 300 nm ao longo do eixo c, e de 2 GPa, com uma profundidade de penetração de 50 nm ao longo do eixo a. Os coeficientes de expansão térmica deste material à temperatura ambiente são de  $\alpha_a = 4.31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  e  $\alpha_c = 2.49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . O ZnO como todos os semicondutores tem uma grande quantidade de defeitos cristalinos, o que afeta sua condutividade elétrica [2.66] [2.67]. Na Tabela 1.1 listam-se algumas outras propriedades importantes do ZnO.

TABELA 2.1: Propriedades físico - químicas do semicondutor ZnO à temperatura ambiente [2.68] .

Propriedades físico - químicas	Unidades
Estrutura cristalina	Wurtzita
Parâmetros de rede (nm)	a = 0.325 c = 0.5206
Massa molar	81.4084
Densidade	5.606 g/cm <sup>3</sup>
Solubilidade em água	0.0004% (17.8 °C)
Energia do Gap (eV)	3.4(Γ)
$m_e^*$	0.28
$m_h^*$	0.59
$\epsilon_0$	6.5
$\eta_r$	2.2
$\mu_e(cm^2)/Vs$	220

### 2.3.2 Aplicações do Óxido de Zinco

Como resultado de muitos estudos tem levado a incorporar este composto na indústria convencional e por tanto em nossa vida cotidiana. Devido às suas diversas propriedades, tanto químicas como físicas, o óxido de zinco é amplamente utilizado em muitas áreas. Ele desempenha um papel importante em uma ampla gama de aplicações, desde pneus até cerâmicas, desde produtos farmacêuticos até agricultura, e de tintas a produtos químicos. A Fig. 2.11 mostra um resumo das diferentes aplicações do óxido de zinco.

## 2.4 Defeitos comumente formados em estruturas de ZnO

Nesta pesquisa, se considera todos os possíveis defeitos pontuais nativos em nanoestruturas de ZnO (ver Figura 2.12): vacâncias (átomos ausentes em posições regulares de rede) de oxigênio (VO) e zinco (VZn), sítios intersticiais (átomos que ocupam interstícios na rede) de oxigênio intersticial (Oi) e zinco intersticial (Zni) e anti-sítios (um átomo de Zn que ocupa um local de rede de O ou vice-versa) de oxigênio (OZn) e zinco (ZnO).

A maioria de trabalhos envolvendo cálculos concorda que as vacâncias de oxigênio e as vacâncias de zinco são os defeitos com energia de formação menor, seguido do Zn intersticial e do anti-sítio ZnO. Os oxigênios intersticiais e os anti-sítios OZn apresentam maior energia de formação. Os defeitos que são favorecidos em condições de excesso de

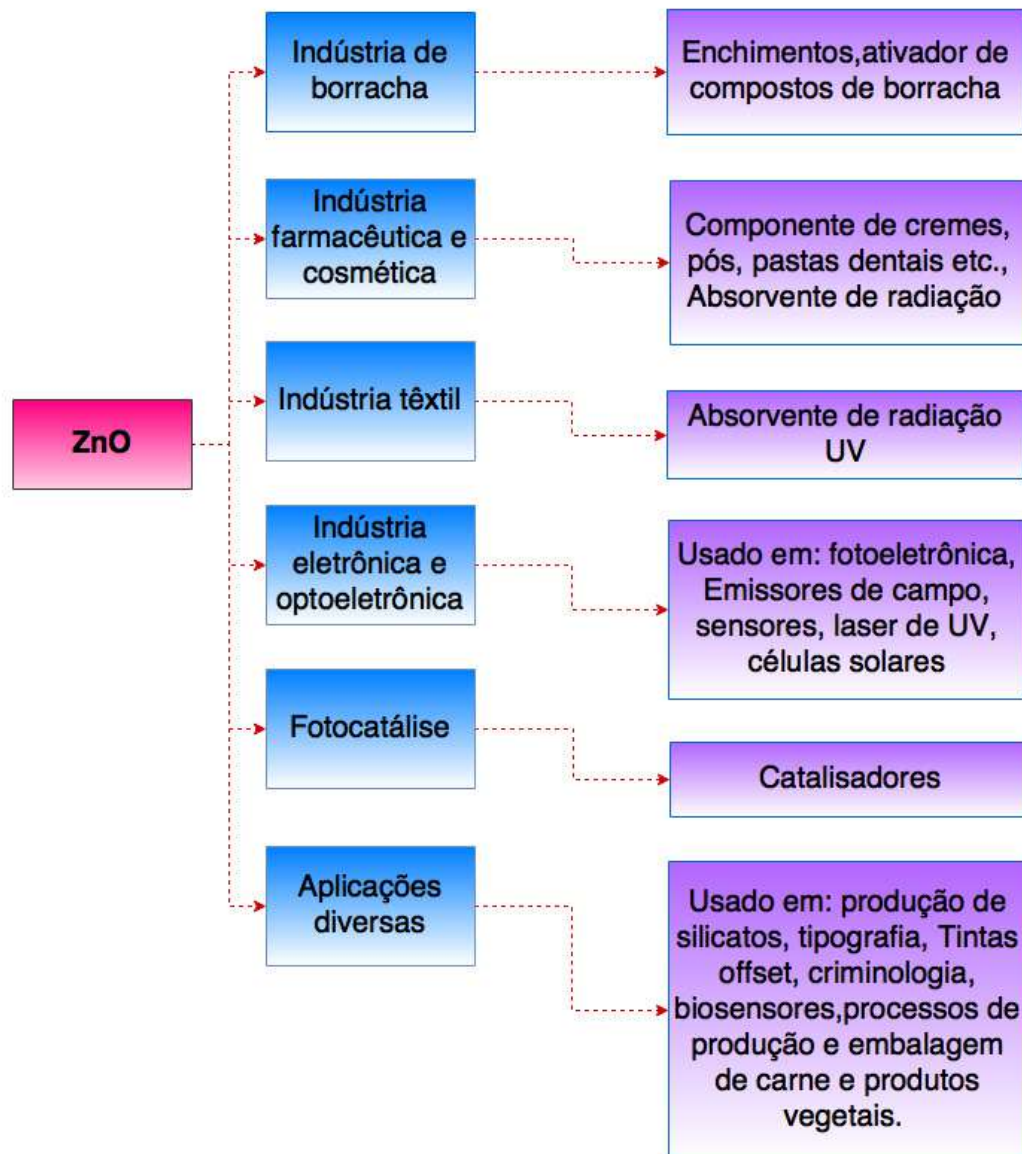


FIGURA 2.11: Representação esquemática das aplicações de ZnO em diversas áreas [2.69].

Zn (VO,  $Zn_i$  e  $Zn_O$ ) atuam como doadores, enquanto que os defeitos favorecidos em condições de excesso de oxigênio O ( $V_{Zn}$ ,  $O_i$  e  $O_{Zn}$ ) atuam como aceitadores.

### 2.4.1 Vacâncias de oxigênio VO

A remoção de um átomo de oxigênio da rede quebra quatro ligações. Estas ligações quebradas que circundam os átomos de Zn combinam-se para formar um *estado  $a_1$*  totalmente simétrico na banda proibida (gap de energia) e três estados quase degenerados localizados acima do mínimo da banda de condução (MBC). No estado de carga neutra da vacância de oxigênio, o *estado  $a_1$*  está ocupado com dois elétrons. Os outros três estados acima do MBC ficam sempre vazios e não precisam ser considerados. Uma vez que o *estado  $a_1$*  fica ocupado com dois elétrons, a energia de formação da vacância de oxigênio aumenta no estado de carga neutra com relação aos estados de carga positiva (ver Figura 2.13) [2.70].

Para o estado de carga neutra, os quatro vizinhos mais próximos de Zn são deslocados

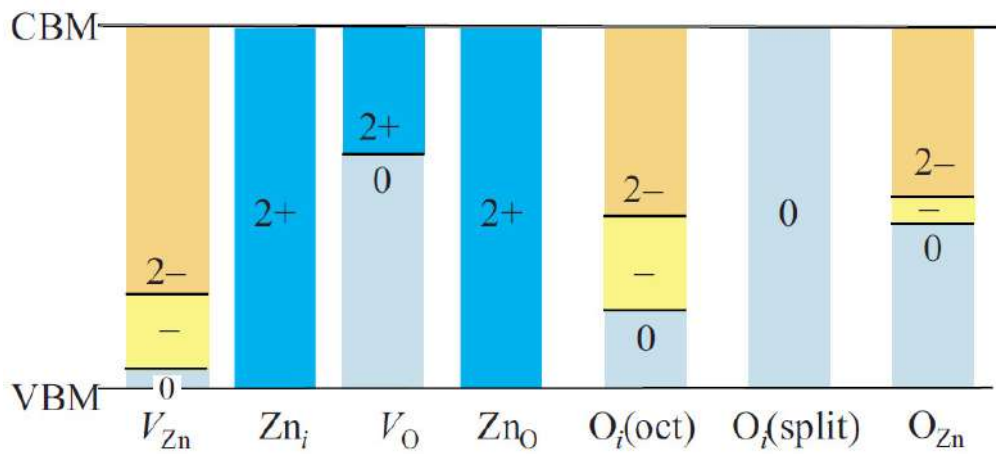


FIGURA 2.12: Níveis de defeitos formados dentro da banda gap no ZnO.

para dentro encurtando em  $\sim 12\%$  o comprimento da ligação Zn - O com relação ao sistema em equilíbrio; entanto que para os estados de carga  $1+$  e  $2+$ , os deslocamentos são externos de  $\sim 2\%$  e  $\sim 23\%$ , respectivamente, como mostrado na Figura 2.13.

No estado de carga neutra, o *estado  $a_1$*  é ocupado por dois elétrons, e sua energia é reduzida à medida que os quatro átomos de zinco Zn se aproximam. Nesse caso, o ganho em energia excede o custo para esticar as ligações Zn - O em torno da vacância e o *estado  $a_1$*  resultante fica perto do topo da banda de valência. Na configuração  $VO^+$ , o *estado  $a_1$*  é ocupado por um elétron, e o ganho eletrônico de energia é muito pequeno para superar a energia de deformação; os quatro átomos de Zn são deslocados

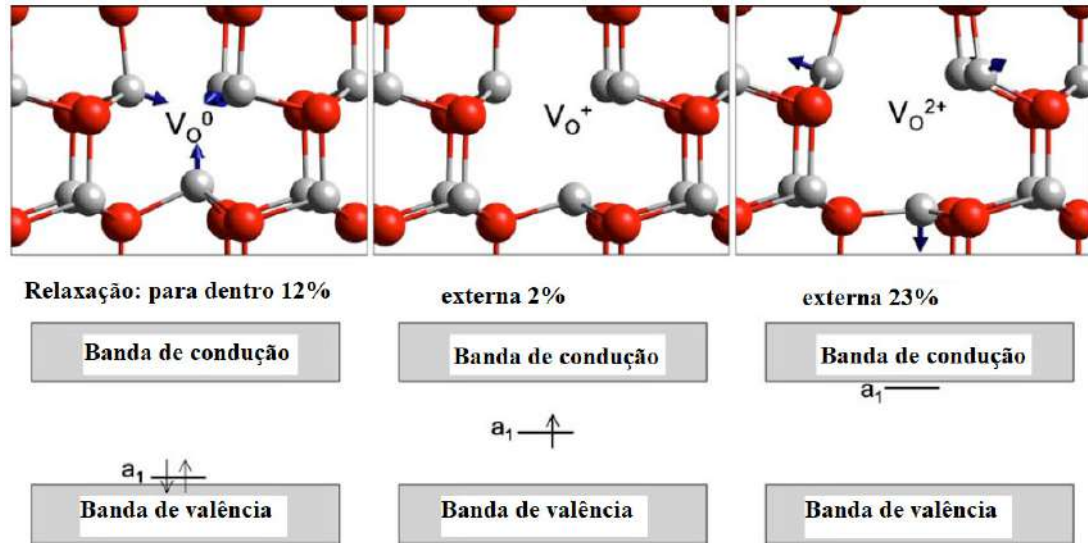


FIGURA 2.13: Relaxações atômicas locais em torno da vacância de oxigênio nos estados de carga (a) neutro, b)  $VO^+$  e c)  $VO^{2+}$ . [2.70]

ligeiramente para fora, movendo o *estado*  $a_1$  perto do meio do gap de energia. Na configuração  $VO^{2+}$ , o *estado*  $a_1$  está vazio e os quatro átomos de Zn relaxam fortemente para fora, fortalecendo as ligações Zn - O vizinhas e o *estado*  $a_1$  vazio se desloca para perto da banda de condução. Essas relaxações reduzem significativamente as energias de formação de  $VO^{2+}$  e  $VO^0$  em relação ao  $VO^+$ .

### 2.4.2 Vacâncias de Zinco $VZn$

As vacâncias de zinco em ZnO introduzem estados parcialmente ocupados no gap de energia. Esses estados surgem da quebra das ligações dos quatro vizinhos mais próximos de oxigênio e energeticamente se localizam perto do máximo da banda de valência (MBV). Eles são parcialmente preenchidos e podem aceitar elétrons adicionais, fazendo com que o  $VZn$  atue como um aceitador (fonte de buracos).

Os átomos de oxigênio em torno da vacância de zinco apresentam relaxação externa de cerca de 10% em relação ao comprimento da ligação Zn - O sem defeito (em equilíbrio), como mostrado na figura 2.14. Características similares de relaxação são observadas para as três possíveis configurações de carga,  $VZn^0$ ,  $VZn^-$  e  $VZn^{2-}$ .

No caso de ZnO, para uma vacância de zinco no estado de carga 1-, espera-se que o buraco seja localizado em um dos quatro átomos de oxigênio vizinhos mais próximos.



O átomo de oxigênio com o buraco relaxa em direção à vacância, reduzindo a energia do sistema e deslocando o defeito para uma posição no meio do gap de energia.

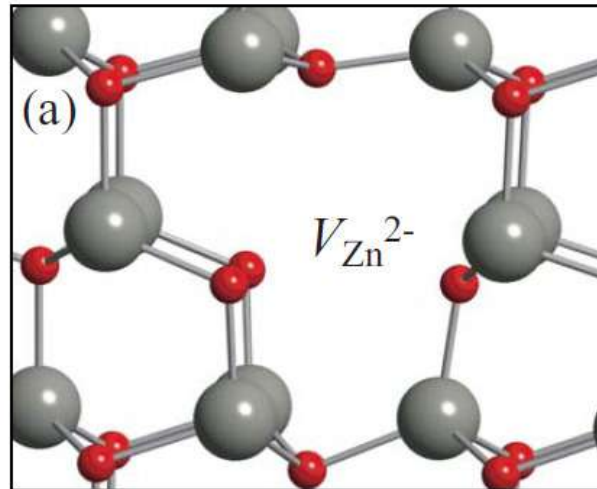


FIGURA 2.14: Geometria local da vacância de zinco no estado carga de  $2^-$  ( $V_{Zn}^{2-}$ ). [2.70]

### 2.4.3 Zinco intersticial $Zni$ e Oxigênio intersticial $Oi$

Existem dois tipos distintos de sítios intersticiais na estrutura Wurtzita do ZnO: os sítios tetraédricos (tet) e os sítios octaédricos (oct). O sítio tetraédrico em ZnO possui um zinco e um oxigênio como átomos vizinhos mais próximos, a uma distância de  $\sim 0.833 d_0$ , onde  $d_0$  é o comprimento da ligação Zn-O ao longo do eixo  $c$ . O sítio octaédrico está no canal intersticial ao longo do eixo  $c$ . É equidistante de três átomos de zinco e três de oxigênio em  $1,07d_0$ . Segundo as distâncias descritas, pode esperar-se que o zinco intersticial ( $Zni$ ) prefira o local octaédrico onde as restrições geométricas são menos severas. Acredita-se que o sítio octaédrico é o estável para  $Zni$  (veja Fig. 2.15(a)). O zinco intersticial apresenta um *estado  $a_1$*  com dois elétrons acima do MBC. Estes dois elétrons podem ser transferidos para os estados da banda de condução; de fato, o zinco intersticial ocorre exclusivamente no estado de carga  $2+$ , com os níveis de  $2+ / + e + / 0$  acima do mínimo da banda de condução. O zinco intersticial sempre doará elétrons para a banda de condução, agindo como um doador raso (shallow donor). O excesso de átomos de oxigênio na rede ZnO pode ser acomodado na forma de oxigênios intersticiais. Oxigênios intersticiais podem existir como interstícios eletricamente ativos ocupando o sítio octaédrico  $Oi$  (oct), como mostrado na Fig. 2.15(b). Oxigênios intersticiais em

sítios octaédricos introduzem estados na parte baixa do gap de energia que podem aceitar dois elétrons. Outros defeitos intrínsecos em ZnO (antisítios de zinco e oxigênio,

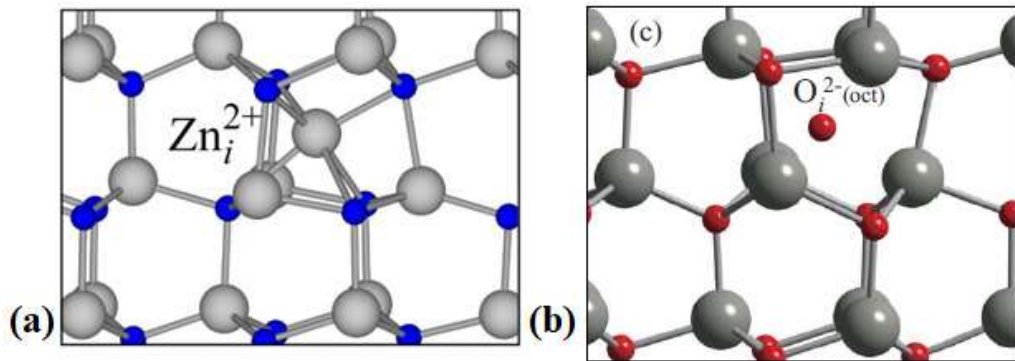


FIGURA 2.15: Geometria atômica local do (a) zinco intersticial no estado de carga  $2+$  ( $Zn_i^{2+}$ ) no sítio octaédrico estável, (b) oxigênio intersticial no estado de carga  $2-$  ( $O_i^{2-}$ ) no sítio octaédrico estável [2.70] [2.71] [2.72].

especialmente), tem alta energia de formação e pelo tanto, não são esperados para jogar um papel importante em ZnO em condições de equilíbrio [2.70] [2.71] [2.72].

## Referências Bibliográficas

- [2.1] Y. Nosaka and A. Y. Nosaka, “Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis,” *Chemical reviews*, vol. 117, no. 17, pp. 11302–11336, 2017.
- [2.2] H. I. De Lasa, B. Serrano, and M. Salaices, *Photocatalytic reaction engineering*. Springer, 2005.
- [2.3] Z. C. Feng, *Handbook of zinc oxide and related materials: volume two, devices and nano-engineering*, vol. 2. CRC press, 2012.
- [2.4] M. M. Khan, S. F. Adil, and A. Al-Mayouf, “Metal oxides as photocatalysts,” 2015.
- [2.5] M. Pasquali, F. Santarelli, J. F. Porter, and P.-L. Yue, “Radiative transfer in photocatalytic systems,” *AIChE Journal*, vol. 42, no. 2, pp. 532–537, 1996.
- [2.6] A. Hu, A. Apblett, *et al.*, *Nanotechnology for water treatment and purification*. Springer, 2014.
- [2.7] W. M. Irvine, “Eley–rideal mechanism,” *Encyclopedia of Astrobiology*, pp. 485–485, 2011.
- [2.8] E. Williams, G. Jones Jr, L. Fang, R. Zare, B. Garrison, and D. Brenner, “Ion pickup of large, surface-adsorbed molecules: a demonstration of the eley-rideal mechanism,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 114, no. 9, pp. 3207–3210, 1992.

- [2.9] C. M. Marin, L. Li, A. Bhalkikar, J. E. Doyle, X. C. Zeng, and C. L. Cheung, “Kinetic and mechanistic investigations of the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide over ceria nanorod catalysts,” *Journal of Catalysis*, vol. 340, pp. 295–301, 2016.
- [2.10] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review,” *Water research*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [2.11] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of pr. rl burwell jr.(1912–2003), former head of ipatieff laboratories, northwestern university, evanston (ill).,” *Topics in Catalysis*, vol. 34, no. 1-4, pp. 49–65, 2005.
- [2.12] J.-M. Herrmann, “Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants,” *Catalysis today*, vol. 53, no. 1, pp. 115–129, 1999.
- [2.13] J. W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, and D. G. Wingett, “Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications,” *Expert opinion on drug delivery*, vol. 7, no. 9, pp. 1063–1077, 2010.
- [2.14] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental applications of semiconductor photocatalysis,” *Chemical reviews*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [2.15] C. B. Ong, L. Y. Ng, and A. W. Mohammad, “A review of zno nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81, pp. 536–551, 2018.
- [2.16] X. Domènech, W. F. Jardim, and M. I. Litter, “Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes,” *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogênea*, cap, vol. 1, 2001.
- [2.17] C. S. Turchi and D. F. Ollis, “Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack,” *Journal of catalysis*, vol. 122, no. 1, pp. 178–192, 1990.

- [2.18] R. Terzian, N. Serpone, C. Minero, and E. Pelizzetti, "Photocatalyzed mineralization of cresols in aqueous media with irradiated titania," *Journal of Catalysis*, vol. 128, no. 2, pp. 352–365, 1991.
- [2.19] C. Hariharan, "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by zno nanoparticles: Revisited," *Applied Catalysis A: General*, vol. 304, pp. 55–61, 2006.
- [2.20] G. Li, T. Hu, G. Pan, T. Yan, X. Gao, and H. Zhu, "Morphology- function relationship of zno: polar planes, oxygen vacancies, and activity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 31, pp. 11859–11864, 2008.
- [2.21] H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, H. Li, and Y. Lu, "Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 27, pp. 8406–8407, 2007.
- [2.22] R. Chen, *Synthesis Of Zinc Oxide Nanostructures By Wet Oxidation Process*. PhD thesis, ResearchSpace@ Auckland, 2011.
- [2.23] M. Batzill, "Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 9, pp. 3275–3286, 2011.
- [2.24] R. Candal, S. A. Bilmes, and M. A. Blesa, "Semiconductores con actividad fotocatalítica," *Red CYTED VIII-G*, 2001.
- [2.25] Y. Tachibana, L. Vayssieres, and J. R. Durrant, "Artificial photosynthesis for solar water-splitting," *Nature Photonics*, vol. 6, no. 8, p. 511, 2012.
- [2.26] H. L. Tan, R. Amal, and Y. H. Ng, "Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible light-driven bivo 4: a review," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 32, pp. 16498–16521, 2017.
- [2.27] J. B. Gálvez, S. M. Rodríguez, C. A. E. Gasca, E. R. Bandala, S. Gelover, and T. Leal, "Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte," *CYTED. Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*, 2001.

- [2.28] I. Kazeminezhad and A. Sadollahkhani, "Influence of ph on the photocatalytic activity of zno nanoparticles," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 5, pp. 4206–4215, 2016.
- [2.29] K. V. Kumar, K. Porkodi, and F. Rocha, "Langmuir–hinshelwood kinetics—a theoretical study," *Catalysis Communications*, vol. 9, no. 1, pp. 82–84, 2008.
- [2.30] Q. Wei, S. Wang, W. Li, X. Yuan, and Y. Bai, "Hydrophobic zno-tio2 nanocomposite with photocatalytic promoting self-cleaning surface," *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, 2015.
- [2.31] C. Song, X. Li, L. Wang, and W. Shi, "Fabrication, characterization and response surface method (rsm) optimization for tetracycline photodegradation by bi 3.84 w 0.16 o 6.24-graphene oxide (bwo-go)," *Scientific reports*, vol. 6, p. 37466, 2016.
- [2.32] K. Pierzchala, "Oxidative stress on human cells in the presence of nano-sized titanium dioxide," 2010.
- [2.33] K. Biyikli, *Nucleation and Growth of Crystals of Pharmaceuticals on Functionalized Surfaces*. PhD thesis, Worcester Polytechnic Institute, 2006.
- [2.34] M. R. Abu Bakar, Z. K. Nagy, A. N. Saleemi, and C. D. Rielly, "The impact of direct nucleation control on crystal size distribution in pharmaceutical crystallization processes," *Crystal Growth and Design*, vol. 9, no. 3, pp. 1378–1384, 2009.
- [2.35] T. H. Zhang and X. Y. Liu, "Experimental modelling of single-particle dynamic processes in crystallization by controlled colloidal assembly," *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 7, pp. 2324–2347, 2014.
- [2.36] J. M. Garcia-Ruiz, "Nucleation of protein crystals," *Journal of Structural Biology*, vol. 142, no. 1, pp. 22–31, 2003.
- [2.37] O. Pino-García and Å. C. Rasmuson, "Influence of additives on nucleation of vanillin: experiments and introductory molecular simulations," *Crystal growth & design*, vol. 4, no. 5, pp. 1025–1037, 2004.
- [2.38] W. F. Smith, M. Cruells Cadevall, *et al.*, *Ciencia e ingeniería de materiales*. 2004.

- [2.39] D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, and H. Cölfen, “Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation,” *Chemical Society Reviews*, vol. 43, no. 7, pp. 2348–2371, 2014.
- [2.40] M. Montero Muñoz, “Síntese e caracterização das propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de zno,” 2013.
- [2.41] M. Singh and V. Tiwari, “Uncovering the mode of action of solvent and additive controlled crystallization of urea crystal: A molecular-scale study,” *Crystal Growth & Design*, vol. 15, no. 7, pp. 3220–3234, 2015.
- [2.42] J. Fisher, J. Hollomon, and J. Leschen, “Precipitation from solid solution,” *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 44, no. 6, pp. 1324–1327, 1952.
- [2.43] I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov, “The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions,” *Journal of physics and chemistry of solids*, vol. 19, no. 1-2, pp. 35–50, 1961.
- [2.44] P. Taylor, “Ostwald ripening in emulsions,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 75, no. 2, pp. 107–163, 1998.
- [2.45] T. Tadros, P. Izquierdo, J. Esquena, and C. Solans, “Formation and stability of nano-emulsions,” *Advances in colloid and interface science*, vol. 108, pp. 303–318, 2004.
- [2.46] C. Maragliano, S. Lilliu, M. Dahlem, M. Chiesa, T. Souier, and M. Stefanich, “Quantifying charge carrier concentration in zno thin films by scanning kelvin probe microscopy,” *Scientific reports*, vol. 4, p. 4203, 2014.
- [2.47] Y. Zhang, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, and D. Y. Goswami, “Synthesis, characterization, and applications of zno nanowires,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, p. 20, 2012.
- [2.48] A. Di Mauro, M. Zimbone, M. E. Fragalà, and G. Impellizzeri, “Synthesis of zno nanofibers by the electrospinning process,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 42, pp. 98–101, 2016.
- [2.49] Y.-H. Chou, B.-T. Chou, C.-K. Chiang, Y.-Y. Lai, C.-T. Yang, H. Li, T.-R. Lin, C.-C. Lin, H.-C. Kuo, S.-C. Wang, *et al.*, “Ultrastrong mode confinement in zno surface plasmon nanolasers,” *ACS nano*, vol. 9, no. 4, pp. 3978–3983, 2015.

- [2.50] C.-H. Chen, S.-J. Chang, S.-P. Chang, M.-J. Li, I.-C. Chen, T.-J. Hsueh, A.-D. Hsu, and C.-L. Hsu, "Fabrication of a white-light-emitting diode by doping gallium into zno nanowire on a p-gan substrate," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 29, pp. 12422–12426, 2010.
- [2.51] D.-Y. Son, J.-H. Im, H.-S. Kim, and N.-G. Park, "11 efficient perovskite solar cell based on zno nanorods: an effective charge collection system," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 30, pp. 16567–16573, 2014.
- [2.52] M. Laurenti, A. Verna, and A. Chiolerio, "Evidence of negative capacitance in piezoelectric zno thin films sputtered on interdigital electrodes," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 7, no. 44, pp. 24470–24479, 2015.
- [2.53] X. Du, Y. Q. Fu, S. Tan, J. Luo, A. Flewitt, W. Milne, D.-S. Lee, N.-M. Park, J. Park, Y. Choi, *et al.*, "Zno film thickness effect on surface acoustic wave modes and acoustic streaming," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 9, p. 094105, 2008.
- [2.54] Y. H. Ko, G. Nagaraju, S. H. Lee, and J. S. Yu, "Pdms-based triboelectric and transparent nanogenerators with zno nanorod arrays," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 6, no. 9, pp. 6631–6637, 2014.
- [2.55] S. Tian, F. Yang, D. Zeng, and C. Xie, "Solution-processed gas sensors based on zno nanorods array with an exposed (0001) facet for enhanced gas-sensing properties," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 19, pp. 10586–10591, 2012.
- [2.56] R. Khokhra, B. Bharti, H.-N. Lee, and R. Kumar, "Visible and uv photo-detection in zno nanostructured thin films via simple tuning of solution method," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 15032, 2017.
- [2.57] Z. Q. Bai and Z. W. Liu, "A broadband photodetector based on rhodamine b-sensitized zno nanowires film," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 11384, 2017.
- [2.58] A. Di Mauro, M. Cantarella, G. Nicotra, G. Pellegrino, A. Gulino, M. V. Brundo, V. Privitera, and G. Impellizzeri, "Novel synthesis of zno/pmma nanocomposites for photocatalytic applications," *Scientific reports*, vol. 7, p. 40895, 2017.



- [2.59] X. Zhang, J. Qin, Y. Xue, P. Yu, B. Zhang, L. Wang, and R. Liu, “Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of zno nanorods,” *Scientific reports*, vol. 4, p. 4596, 2014.
- [2.60] R. Ameta and S. C. Ameta, *Photocatalysis: Principles and Applications*. CRC Press, 2016.
- [2.61] M. Hadis and Ö. Ümit, “Zinc oxide: Fundamentals, materials and device technology,” 2009.
- [2.62] A. Dakhlaoui, M. Jendoubi, L. S. Smiri, A. Kanaev, and N. Jouini, “Synthesis, characterization and optical properties of zno nanoparticles with controlled size and morphology,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 311, no. 16, pp. 3989–3996, 2009.
- [2.63] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, and A. Umar, “Zinc oxide nanostructures for no 2 gas–sensor applications: A review,” *Nano-Micro Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 97–120, 2015.
- [2.64] Z. R. Tian, J. A. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, M. J. Mcdermott, M. A. Rodriguez, H. Konishi, and H. Xu, “Complex and oriented zno nanostructures,” *Nature materials*, vol. 2, no. 12, p. 821, 2003.
- [2.65] A. Calzolari, A. Ruini, and A. Catellani, “Anchor group versus conjugation: toward the gap-state engineering of functionalized zno (1010) surface for optoelectronic applications,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 15, pp. 5893–5899, 2011.
- [2.66] H. Xiang, J. Yang, J. Hou, and Q. Zhu, “Electronic, mechanical, and piezoelectric properties of zno nanowires,” *arXiv preprint cond-mat/0511473*, 2005.
- [2.67] S. Zhang, C. Xie, G. Zhang, Q. Zhu, and S. Zhang, “Synchronously deriving electron concentration and mobility by temperature-and oxygen-dependent conductivity of porous zno nanocrystalline film,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 1, pp. 695–702, 2014.
- [2.68] M. Grundmann, “The physics of semiconductors: an introduction including devices and nanophysics. eds,” 2006.

- 
- [2.69] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc oxide—from synthesis to application: a review,” *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [2.70] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Native point defects in zno,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, p. 165202, 2007.
- [2.71] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Oxygen vacancies in zno,” *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 12, p. 122102, 2005.
- [2.72] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports on progress in physics*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.

## Capítulo 3

# Procedimentos e técnicas experimentais

Neste capítulo descrevem-se brevemente o processo de síntese pelo método de precipitação amplamente usado para a obtenção de pós nanoestruturados e as técnicas usadas para a caracterização das amostras sintetizadas, além do procedimento seguido para determinar a atividade fotocatalítica das estruturas de ZnO com diferente morfologia.

### 3.1 Sínteses das microestruturas de ZnO

#### 3.1.1 Materiais

Na seguinte lista se indica a referência dos diferentes reagentes que foram utilizados para a obtenção das microestruturas ZnO pelo método de precipitação controlada. Todos os reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich e utilizados sem tratamento adicional. A água destilada (18,2 M $\Omega$ .cm) foi obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Billerica, MA, EUA) e utilizada como solvente em algumas reações da síntese de ZnO. Tabela 3.1. Lista de reagentes utilizados na síntese de estruturas de ZnO com diferente morfologia.

TABELA 3.1: Lista de reagentes utilizados na síntese de estruturas de ZnO com diferente morfologia.

Item	Reagentes	Código Sigma Aldrich
1	Acetato de zinco ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) 99.99 %	383317
2	Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) $\geq 90.0$ %	695041
3	Hidróxido de amônio $\text{NH}_4\text{OH}$ (28-30) %	221228
4	Água destilada	—
5	Etileno glicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) 99.80 %	324558
6	Etanol absoluto ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) 99.50 %	459844

### 3.1.2 Procedimento experimental para a síntese de microestruturas de ZnO

#### Método de precipitação controlada

O método de precipitação controlada é um método amplamente utilizado na obtenção de óxido de zinco, uma vez que permite obter um produto de alta qualidade cristalina e garante reprodutibilidade nos resultados. O método envolve a condensação rápida e espontânea de uma solução de sal de zinco usando um agente precipitante, para limitar o crescimento de partículas com dimensões especificadas, seguido da precipitação de um precursor de ZnO presente na solução. Na fase seguinte, este precursor sofre tratamento térmico, seguido de lavagem e filtragem para remover impurezas. O processo de precipitação é controlado por parâmetros como pH, temperatura de reação e tempo de precipitação, concentração dos reagentes e taxa de adição do agente precipitante, velocidade de agitação [3.1].

#### Metodologia

Neste método, inicialmente dissolveu-se acetato de zinco,  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , a uma concentração 0.3 molar para as amostras sintetizadas com solvente água e 0.15 molar para as amostras sintetizadas com os solventes etanol e etileno glicol acidificado com ácido nítrico, para formar uma solução homogênea totalmente transparente. Então, prosseguiu-se para a adição controlada de um agente de precipitação, hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), a uma velocidade de adição de 0.5 ml/min. mantendo o sistema em agitação contínua a 1200 rpm. Durante a adição do agente precipitante, registraram-se as mudanças de pH, temperatura, coloração e diferentes modificações que o sistema apresentou e que foram necessárias para a obtenção das diferentes microestruturas. Um

esquema do método de precipitação controlada apresenta-se na Figura 3.1 [3.2]. Os

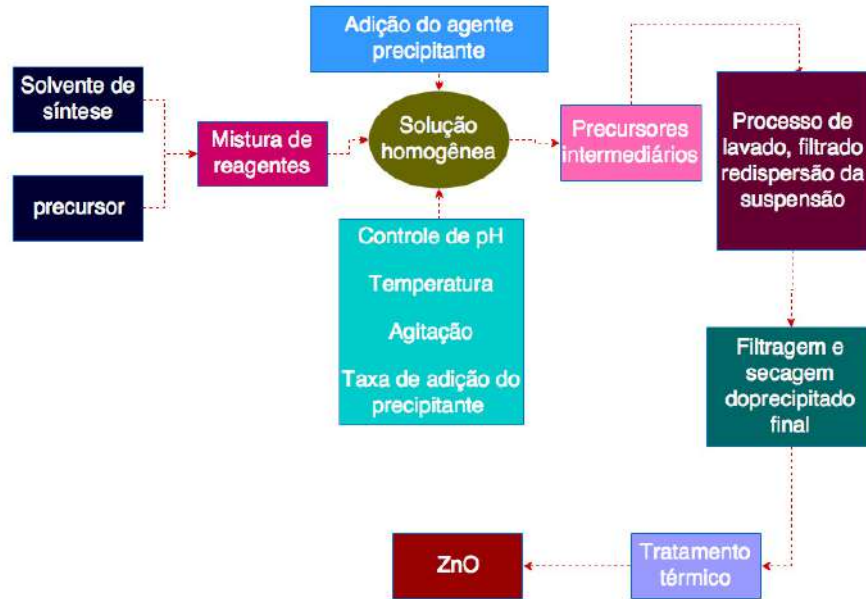


FIGURA 3.1: Esquema das etapas do método de precipitação controlada [3.1].

valores de pH foram previamente obtidos pelas curvas de titulação (valoração) potenciométrica, e são apresentados na tabela 3.2. As curvas de titulação de uma solução representam a variação do pH da solução em função do volume adicionado do reagente utilizado como valorador. A partir da curva de valoração potenciométrica de uma solução se pode determinar os pontos de equivalência ou estequiométricos do sistema. Estes pontos representam o momento no qual a quantidade de ácido, ou base, adicionada corresponde a uma quantidade estequiométrica da base, ou ácido, que existe na solução.

TABELA 3.2: Parâmetros usados na síntese das diferentes microestruturas de ZnO pelo método de precipitação controlada.

Solvente de síntese	Solvente de lavado	pH	Temperatura de síntese	Morfologia obtida
Água	Água	8.8	Ambiente	Agulhas
Água	Água	8.8	70 °C	Barras
Água	Etanol	7.7	Ambiente	Porcas
Etanol	Etanol	8.0	100 °C	Biscoitos "donuts"
Etileno glicol acidificado com ácido nítrico	Etanol	9.0	Ambiente	Espanja

Após ministrar o hidróxido de amônio, obteve-se o precipitado, o qual foi submetido a um processo de envelhecimento durante oito dias. Depois disso, o precipitado foi submetido a um processo de lavagem, filtragem e dispersão quatro vezes consecutivas com o

objetivo de controlar as características das partículas coloidais presentes na suspensão. Sabe-se que através desse processo procede-se a uma lenta e controlada liberação dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  e favorece-se a transformação de fase dos compostos intermediários ou a recristalização com formação de novas fases. O processo de lavagem foi executado usando um solvente específico para determinar o efeito sobre as características morfológicas do produto final [3.3]. O precipitado obtido no final do procedimento foi submetido a um processo de secagem a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  e posterior a tratamento térmico a  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por duas horas com o objetivo de garantir a fase desejada, embora a fase desejada já tenha começado a ser obtida na etapa do processo de secagem.

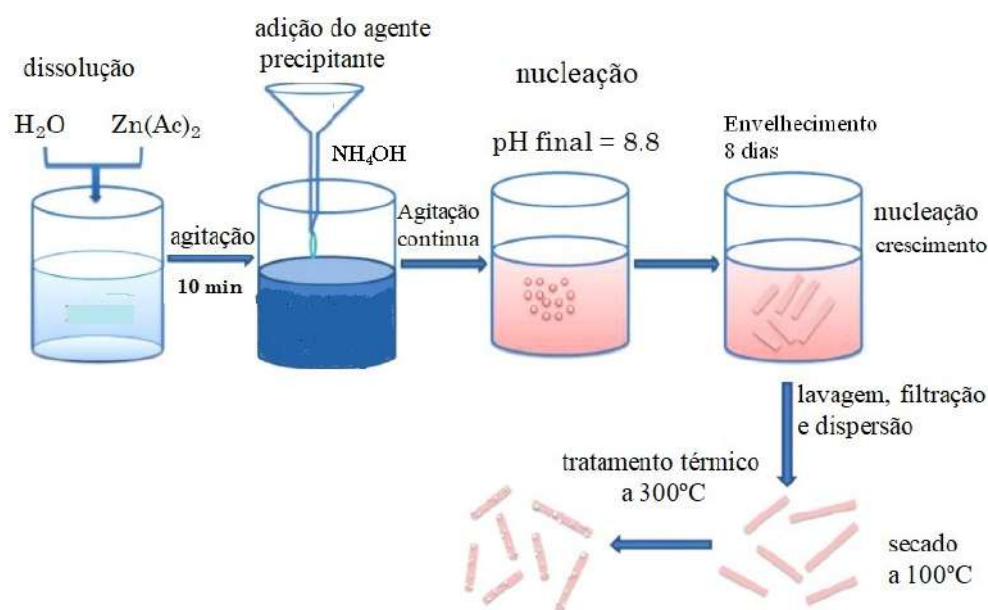


FIGURA 3.2: Representação esquemática da síntese das estruturas de ZnO.

## 3.2 Caracterização estrutural, vibracional, morfológica e ótica das estruturas de ZnO

As técnicas usadas para caracterizar as diferentes propriedades das estruturas de ZnO foram:

### 3.2.1 Titulação potenciométrica

A técnica de titulação potenciométrica permitiu obter informação sobre a polimerização e microprecipitação de cátions hidrolisáveis.

Para determinar as mudanças de pH do sistema  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  - solvente -  $\text{NH}_4\text{OH}$  se obteve-se as curvas de valoração potenciométrica. Estas curvas permitiram conhecer o comportamento do sistema durante a adição do agente precipitante, além de informações sobre as reações químicas que ocorreram no sistema. Elas serviram como meio de controle para garantir que os resultados sejam reproduzíveis. As possíveis reações químicas que ocorreram em cada uma das etapas que se definem com base na curva, considerando os pontos de equivalência e variação da inclinação da mesma, serão estudadas no capítulo 4, considerando a concentração molar e natureza do precursor e os solventes.

As titulações potenciométricas das diferentes dissoluções aquosas de acetato de zinco nos diferentes solventes de síntese (água, etanol ou etileno glicol) foram feitas no Laboratório de Síntese de Materiais do Instituto de Física da Universidade de Brasília, usando uma bureta digital TITRETTE BRAND de 50 ml de capacidade com uma taxa de adição de hidróxido de amônio de 0.5 ml / min.

### 3.2.2 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica analítica instrumental permitiu determinar a presença dos principais grupos funcionais das diferentes nanoestruturas de ZnO. Para esta análise, o sólido de interesse foi homogeneizado com brometo de potássio (Sigma Aldrich FT-IR grade  $\geq 99\%$ ), em um almofariz de ágata. A mistura foi pressurizada por um troquel de aço inoxidável 318 para formar uma pastilha translúcida. As medidas de FTIR foram feitas no Laboratório de catalise no Departamento de química da Universidad Del Cauca na Colômbia, utilizando um Espectrômetro marca Thermo Scientific<sup>TM</sup> Nicolet<sup>TM</sup> iS<sup>TM</sup> 10.

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

Com a espectroscopia Raman, se analisou as propriedades químicas e estruturais das nanoestruturas, através dos seus modos vibracionais. Os espectros Raman foram obtidos das amostras em pó secas a  $100^\circ\text{C}$  e tratadas termicamente a  $300^\circ\text{C}$  depositadas sobre um vidro e expostas ao raio laser. As medidas foram feitas no Laboratório de Espectroscopia Raman do Instituto de Física da Universidade de Brasília, que conta com um espectrômetro triplo Jobin - Yvon modelo T6400 com grades de 1800 linhas/mm e com uma CCD de 2048X512 pixels que é resfriada com nitrogênio líquido, tendo como fonte de excitação um laser de argônio e podem se usar a linhas 488 e 514 nm.

### 3.2.4 Difração de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld

Os difratogramas obtidos permitiram identificar quantitativamente as fases cristalinas presentes e também estimar os tamanhos médios dos cristalitos utilizando-se a equação de Scherrer.

Este estudo das amostras de ZnO sintetizadas foi realizado utilizando a Difração de Raios X (DRX) com fonte de luz sincrotron no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS). As medidas de DRX foram realizadas fixando a amostra em pó em capilares de vidro de borosilicato - com diâmetros externos de 0,7 mm - usando uma camada fina de vaselina comercial. A amostra foi centrifugada durante a coleta de dados para minimizar os efeitos preferenciais de orientação e amostragem (para mais informações, veja a referência [3.4]). Os padrões DRX foram obtidos à temperatura ambiente, em modo de transmissão usando os sistemas MYTHEN 24 K (Dectris <sup>®</sup>) e coletados na faixa de 10 a 140 °, com um tamanho de passo fixado em 0.004°. Vinte e cinco varreduras de 60 s foram tomadas para maximizar a razão sinal - ruído. Os pós padrão NIST SRM640d padrão Si e NIST SRM660b LaB6 foram utilizados para determinar o comprimento de onda dos raios-X com uma boa precisão e os parâmetros instrumentais, respectivamente. O comprimento de onda médio calculado foi de 1,0328 (1)Å. A forma do pico do perfil foi descrita usando uma função pseudo - Voigt de Thompson - Cox - Hastings (TCH): convolução de uma gaussiana ( $H_G$ ) e uma Lorentziana ( $H_H$ ) [3.5], com um termo adicional para permitir efeitos de alargamento do tamanho de partícula anisotrópico. O FWHM (H) foi facilmente obtido usando a aproximação numérica fornecida pela relação TCH (Eq. 3.1) e a expressão integral ( $\beta$ ) da função Voigt é então calculada usando a expressão (3.3) da aproximação pseudo -Voigt, através do cálculo prévio de H e  $\eta$  usando as expressões (3.1) e (3.2).

$$H^5 = H_G^5 + 2.69269^4 H_G H_L + 2.42843 H_G^3 H_L^2 + 4.47163 H_G^2 H_L^3 + 0.07842 H_G H_L^4 + H_L^5 \quad (3.1)$$

$$\eta = 1.36603 \frac{H_L}{H} - 0.47719 \left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0.11116 \left(\frac{H_L}{H}\right)^3 \quad (3.2)$$

$$\beta = \frac{\pi H/2}{\eta + (1 - \eta)\sqrt{\pi \ln 2}} \quad (3.3)$$

O refinamento de Rietveld foi realizado usando o programa GSAS [3.6]. O tamanho médio do cristalito foi estimado usando a relação do Scherrer, aplicado a todos os picos refinados:

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.4)$$



onde  $D_p$  é o tamanho médio do cristalito em nm,  $k$  é a constante de Scherrer (tipicamente  $\sim 1$ ),  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura integral do pico e  $\theta$  é o ângulo de difração e,  $\beta(2\theta)$  é a largura a meia altura do pico de difração.

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para determinar o tamanho e morfologia das estruturas de ZnO foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (SEM), modelo JSM 7001 - F da JEOL, do Laboratório de Microscopia Eletrônica, do Instituto de Ciências Biológicas da UnB. As medidas foram feitas a cada um dos sólidos como obtidos em cada uma das etapas da síntese.

### 3.2.6 Espectroscopia no ultravioleta visível (UV)

As propriedades óticas das nanoestruturas de ZnO foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Raman do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Estas medidas foram determinadas usando um espectrofotômetro comercial (Shimadzu, UV-vis NIR) com esfera integradora, na faixa de 200 e 900 nm com as amostras solidas colocadas dentro de uma cubeta de quartzo de 1cm de diâmetro.

### 3.2.7 Cálculo da Área BET

Para determinar a superfície específica (área BET), volume e distribuição do tamanho de poros de um material sólido se usa a técnica de absorção, baseada nos fenômenos de absorção de gases e líquidos na interface entre o sólido objeto de estudo ou adsorvente e o fluido que se absorve. Utilizou-se um porosímetro por absorção de  $N_2$  (ASAP 2420) da Micromeritics

Para a preparação da amostra faz-se o aquecimento da amostra a uma taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ; inicia-se a evacuação (vácuo restrito) a uma taxa de  $10\text{ mm Hg s}^{-1}$  até  $1\text{ mm Hg}$ ; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até  $10\text{ }\mu\text{mHg}$ , ficando nestas condições por 30 min; inicia-se um aquecimento na taxa de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 500 min.

Para o análise de dessorção inicia-se a evacuação da amostra (vácuo restrito) a uma taxa de  $5\text{ mm Hg s}^{-1}$  até  $5\text{ mm Hg}$ ; muda-se para vácuo não restrito na mesma taxa até  $10\text{ }\mu\text{mHg}$ , ficando nestas condições por 6 min. Aplica-se então uma programação para 58 pontos de  $P/P_0$  - razão entre pressão aplicada ( $P$ ) e pressão de vapor de saturação

do gás adsorvido ( $P_0$ ), neste caso o  $N_2$  - sendo 35 pontos na adsorção e 23 pontos na dessorção.

As medidas de área BET das principais amostras foram realizadas no Laboratório Nanomatériaux et interfaces do departamento de Química da Université de Liège na Bélgica.

### 3.2.8 Fotoluminescência PL

Para determinar o gap de energia assim como a sua dependência na morfologia e a presença de defeitos estruturais e sua origem, precisamos de uma técnica que nos proporcione essas informações. A fotoluminescência usando fonte de excitação na região de UV é adequada para materiais de gap largo como é o caso de ZnO.

Medidas de fotoluminescência foram realizadas usando as facilidades experimentais do Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras, no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos em colaboração com o grupo do Dr. Marcio Daldin Teodoro e o Dr. Gilmar Márquez.

O sistema de fotoluminescência é composto pela excitação de dois lasers: um de Argônio, fabricado pela empresa Coherent (modelo Enterprise II), com emissão de várias linhas (foi utilizada a linha 355 nm) e outro de Hélio - Cádmio, fabricado pela empresa Kimmon - Koha, com linhas de emissão em 325 e 442 nm. Ambos os lasers são acoplados em fibras óticas multi - modo com 105 nm de diâmetro do núcleo e abertura numérica de 0.22 (Thorlabs M111L02), através de acopladores opto-mecânicos de alta precisão. Estas fibras foram do tipo solarization resistant, foram escolhidas por serem capazes de guiar luz na região do ultravioleta sem degradação das mesmas e emissão de fluorescência pelos materiais que as compõem. Foram, ainda, customizadas com conectores do tipo FC/APC para eliminar efeitos de retro - reflexão do feixe dentro do próprio laser. Para estas medidas, foi construído um porta - amostra especial com pequenos orifícios de 1 mm de diâmetro e profundidade, onde as amostras em pó foram colocadas e levemente prensadas para se obter uma boa adesão mecânica e conseqüente troca de calor. O porta amostra foi então colocado dentro de um criostato de circuito fechado de hélio que permite a variar a temperatura de 10 a 300 K usando um controlador comercial (Lakeshore 335).

Uma ótica especialmente desenhada para estes tipos de medidas foi elaborada para operar com o uso de fibras óticas. O laser guiado pela fibra é colimado por uma lente de quartzo com distância focal de 50 mm e diâmetro de 25.4 mm, e focado na amostra por outra lente de mesmo diâmetro e foco de 100 mm, ambas posicionadas em um ângulo

de 45 graus em relação à amostra. Tomando a razão dos focos das lentes (magnificação), e multiplicando este valor pelo diâmetro do núcleo da fibra (altura da imagem), têm-se um spot de laser focado na amostra de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Após a primeira lente, foi adicionado filtros de linha que permite somente a passagem da luz laser no comprimento de onda utilizado, e que elimina qualquer possível luz oriunda da fibra através de fluorescência ou espalhamento Raman. A ótica de coleção da luminescência é posicionada na frente da janela do criostato e alinhada no topo de microdeslocadores x-y-z para um alinhamento preciso, em que uma lente de 25.4 mm de diâmetro e foco de 50 mm colima a luz emitida pela amostra, que por sua vez é focalizada em uma segunda fibra ótica (idêntica à de excitação) por uma segunda lente com 25.4 mm de foco, demagnificando a imagem produzida pela amostra para o mesmo valor do núcleo da fibra, garantindo assim, que todo o cone de luz seja projetado dentro desta fibra. Entre as lentes, um filtro do tipo passa banda (Semrock LP03-325RE - 25) foi posicionado para absorver o laser espalhado e permitir somente a passagem da luminescência.

A luminescência, por sua vez, foi guiada pela fibra até a entrada de um sistema de detecção (fabricado pela empresa Andor), composto por um espectrômetro de 75 cm, uma grade de difração com 150 linhas/mm (blaze em 500 nm) e detetado por um detetor CCD (charged coupled device) de Silício. Na entrada do espectrômetro, duas outras lentes de quartzo foram posicionadas, sendo uma em frente à fibra com foco de 25.4 mm para colimação da luz e uma segunda com foco de 50 mm para focalização no espectrômetro. Tomando - se a razão entre os focos e o diâmetro da fibra, obtém - se que o feixe de luz incide sobre a fenda do espectrômetro de 200  $\mu\text{m}$ . Esse valor foi escolhido para abertura da fenda. Os valores dos parâmetros das lentes quando conjugadas também são compatíveis com a abertura numérica do espectrômetro, para que assim, o sensor CCD seja iluminado completamente pela luz emitida pela amostra.

Finalmente, um software em Labview foi elaborado para a integração entre os equipamentos e realização das medidas. De maneira simples, escolhe - se todos os parâmetros necessários, e as medidas são realizadas entre o intervalo de temperatura previamente selecionado (10 a 300 K neste caso), com o passo escolhido e tempo de estabilização entre uma medida e outra. Desta forma, uma variação de temperatura completa para cada amostra foi feita com um tempo médio de duas horas e meia.

### 3.3 Estudo da capacidade fotodegradante dos pós-cerâmicos sintetizados

#### 3.3.1 O sistema fotocatalítico

##### O reator fotocatalítico

As reações fotocatalíticas foram estudadas em um reator fotoquímico construído no laboratório e mostrado na Figura 3.3, equipado com quatro lâmpadas ultravioleta comerciais localizadas dentro da caixa na posição vertical, que emite radiação UV-A na faixa de 350-400 nm com pico de 365nm e 4W de potência. Esta unidade foi conectada à corrente contínua de 110 V e 60 Hz gerada por um estabilizador de tensão. A temperatura normal de operação foi de aproximadamente de 38°C, sem ventilador. Também

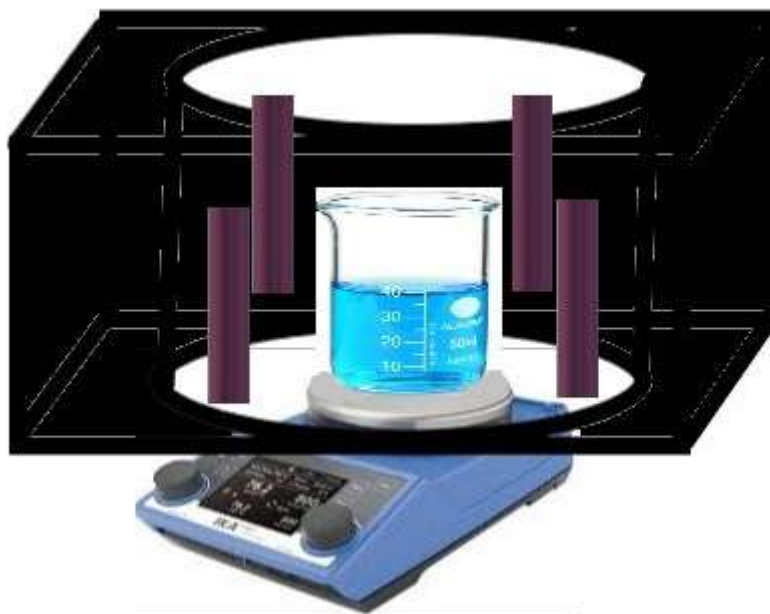


FIGURA 3.3: Esquema do reator fotoquímico montado no laboratório e utilizado no estudo de fotodegradação.

possui um agitador magnético (Ika HS10) com velocidade de agitação da solução de 700 rpm. A solução foi despejada num Becker de quartzo de 99.998% de 300 ml de capacidade. Ar foi bombeado na solução utilizando uma bomba de ar modelo S - 510 - series, comumente utilizada em aquários, com uma pressão de 0.01Mpa e saída de ar de 4L/min.

### 3.3.2 Desenvolvimento experimental

Para determinar a capacidade fotodegradante das nanoestruturas de ZnO, se utilizou como molécula orgânica a degradar o azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3Cl$  S), em pó (ver Figura 3.4(a)).

Este composto foi dissolvido em água destilada para obter uma concentração de 3ppm (Figura 3.4(b)). 200 mL desta solução foi vertida no vaso de quartzo de 300 mL de capacidade (Figura 3.4(c)) e procedeu - se a adicionar o ZnO a uma concentração de 0.5 mg/mL. Esta mistura foi agitada continuamente durante 10 min e depois foi submetida a ultrassom por mais 10 min. Após desses procedimentos, a solução foi colocada no foto - reator, as lâmpadas UV foram ligadas e foi dado início ao processo de fotodegradação. Durante o processo de fotodegradação, o sistema foi mantido em contínua agitação a 700 rpm e bombeando ar com o uso da bomba. Foram removidas porções de 2 mL em intervalos regulares de tempo e o óxido de zinco sólido foi separado por decantação e vertido novamente no vaso.

As alíquotas removidas foram analisadas utilizando a espectroscopia ultravioleta no visível (UV/VIS) até que a banda do azul de metileno com pico máximo em  $\sim 665$  nm no fosse mais observada e a solução ficasse transparente a simples vista (Figura 3.4d). O processo de fotodegradação foi feito até um tempo de 60 min, dependendo do tipo de nanoestrutura de ZnO.

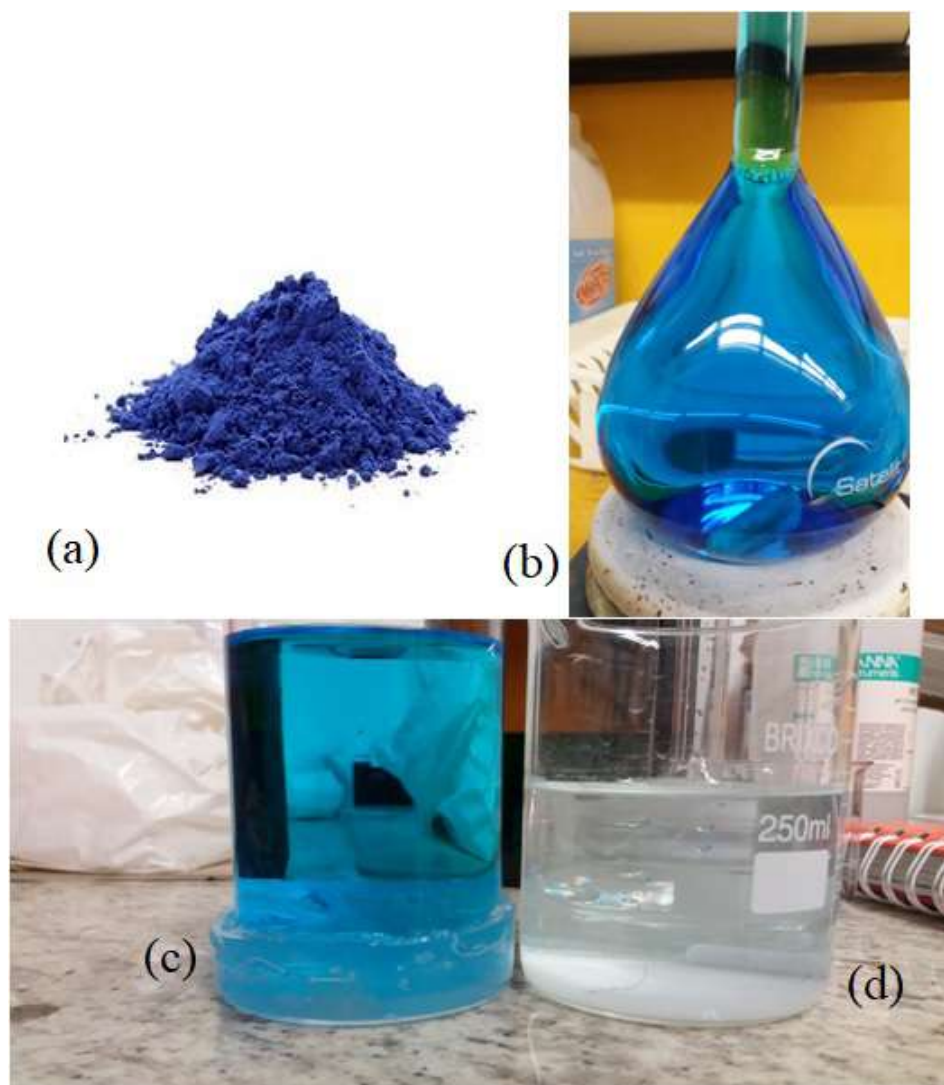


FIGURA 3.4: Fotografias do desenvolvimento experimental utilizado no processo de fotodegradação do azul de metileno pelo ZnO sintetizado neste trabalho. (a) Azul de metileno em pó, (b) solução aquosa de azul de metileno a uma concentração de 3 ppm, (c) e (d) Estado inicial e final respectivamente da solução de metileno no processo de fotodegradação pelo ZnO sintetizado.

# Referências

- [3.1] J. Rodriguez-Paez, A. Caballero, M. Ocana, C. Moure, P. Duran, and J. Fernandez, “Synthesis of nanoparticle zno powders by controlled precipitation,” *Ceram. Trans*, vol. 83, pp. 19–26, 1997.
- [3.2] A. Kołodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, “Zinc oxide—from synthesis to application: a review,” *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2833–2881, 2014.
- [3.3] J. Rodriguez-Paez, A. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Duran, and J. Fernandez, “Controlled precipitation methods: formation mechanism of zno nanoparticles,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 7, pp. 925–930, 2001.
- [3.4] A. Carvalho, D. Araújo, H. Canova, C. Rodella, D. Barrett, S. Cuffini, R. Costa, and R. Nunes, “X-ray powder diffraction at the xrd1 beamline at lnls,” *Journal of synchrotron radiation*, vol. 23, no. 6, pp. 1501–1506, 2016.
- [3.5] P. Thompson, D. Cox, and J. Hastings, “Rietveld refinement of debye–scherrer synchrotron x-ray data from al<sub>2</sub>o<sub>3</sub>,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 20, no. 2, pp. 79–83, 1987.
- [3.6] B. H. Toby and R. B. Von Dreele, “Gsas-ii: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 46, no. 2, pp. 544–549, 2013.

## Capítulo 4

# Mecanismos propostos sobre a formação de diferentes morfologias de ZnO

Um aspecto importante a ser considerado durante a formação de cristais de ZnO em solução aquosa ou em etanol é a interação molecular dissolvente - soluto e seu grande efeito sobre o hábito de crescimento das unidades de crescimento dos cristais e, portanto, sobre a morfologia do mesmo.

A estrutura cristalina do ZnO pode ser descrita como um empacotamento hexagonal fechado de átomos de oxigênio e zinco [4.1]. A absorção preferencial das moléculas solventes em certas faces do cristal gera camadas de solvatação (*A solvatação é um mecanismo de dissolução em que íons negativos e positivos ficam recobertos por moléculas de solvente*) que devem ser removidas para depositar a próxima camada de soluto sobre elas. Esse processo causa um atraso no crescimento dessas faces em relação aos demais, induzindo uma mudança no hábito das unidades de crescimento do cristal. Supondo que os solventes polares, por exemplo, a água interage preferencialmente com as faces de natureza polar do cristal e os solventes não polares com as faces não - polares, o efeito do solvente sobre os cristais que apresentam faces com diferenças marcantes de polaridade pode ser muito importante [4.2].

Para o caso de ZnO, a água e o etanol atuam de forma diferente. A água tem uma constante dielétrica relativa de 78,5 a 25°C e sua molécula um momento dipolar de 1.85D (onde D é a unidade de Debye e igual a 3.336) enquanto a constante dielétrica relativa do etanol é de 24 a 25°C e sua molécula com momento dipolar de 1.7 D [4.3].



Existem três superfícies naturais de ZnO (veja a Figura 4.1): o plano (0001) conhecido como o plano polar Zn (Zn - polar) onde os íons de Zn estão posicionados mais acima do que os íons de O; o plano (000 $\bar{1}$ ) conhecido como polar O (O - polar) onde os íons de O estão posicionados mais embaixo do que os íons de Zn; e o plano não polar (10 $\bar{1}$ 0) onde ambos os íons, Zn e O estão no mesmo plano [4.4] [4.5].

Na superfície polar Zn, os íons de zinco são coordenadamente insaturados e há um dipolo voltado para o exterior da estrutura. Na superfície polar O, os íons insaturados são os íons de oxigênio e o dipolo neste caso é orientado para o interior da estrutura [4.6] [4.7]. O etanol (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) sofre absorção molecular e subsequente dissociação, causando

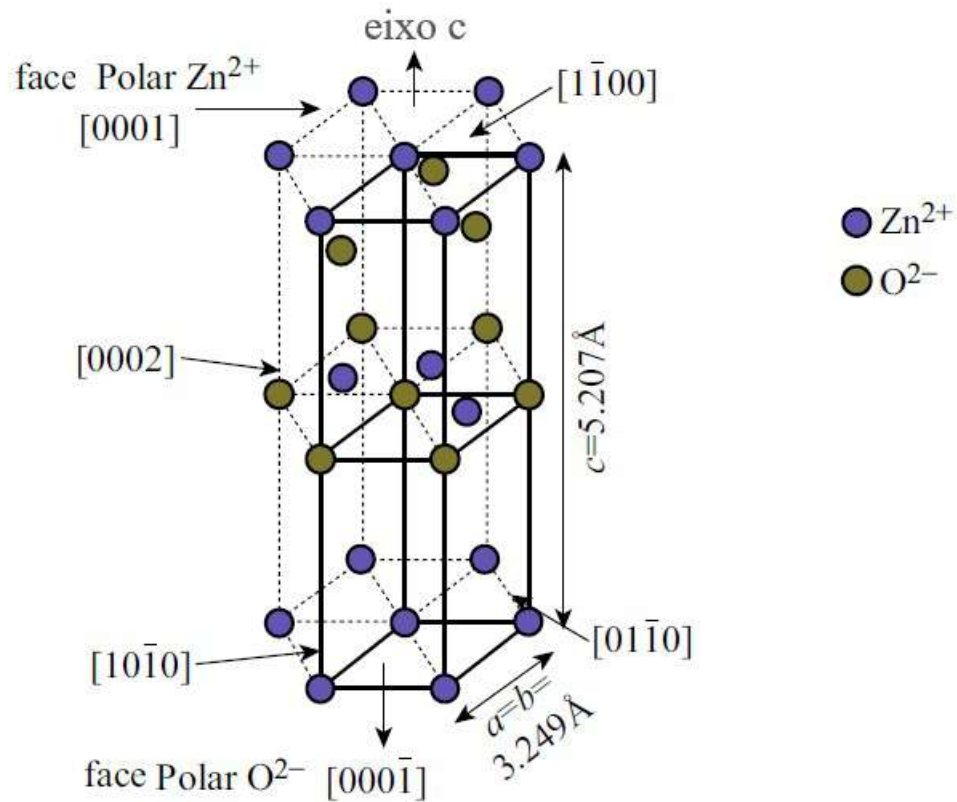


FIGURA 4.1: Esquema ilustrando as características cristalinas da célula unitária do ZnO.

maior revestimento das faces polares Zn do que nas outras faces [4.8]. Neste caso, é favorecido o crescimento das faces polares O e não polares, de modo que o cristal pode ter uma forma prismática ou de plaquetas. No caso da água, ela deve ser absorvida de forma associativa, exigindo um par de Zn - O para formar as ligações de superfície ≡ Zn - OH e ≡ O - H características do processo. As únicas faces que podem fornecer o par

necessário são as prismáticas não polares [4.7] [4.9]. A dessorção de água do lado polar - Zn requer uma temperatura mais alta do que as outras faces. Portanto, o crescimento das faces O - polares é mais rápido devido à formação de camadas. O crescimento ao longo do eixo C será mais rápido favorecendo a formação de partículas prismáticas em forma de agulha. Com base no que foi anunciado, o mecanismo de formação das estruturas de ZnO pode ser descrito a partir do processo de precipitação controlada. Neste capítulo, se mostra a evolução dos precursores intermédios do óxido de zinco durante os processos de envelhecimento, lavagem, filtração e redispersão das diferentes soluções e tratamento térmico dos sólidos obtidos, utilizando diferentes técnicas de caracterização.

## Obtenção de estruturas de ZnO pelo método de precipitação controlada

Considerando a natureza do processo de síntese, bem como o tipo de solvente, propõe-se um mecanismo que explica a formação das partículas com diferente morfologia, levando em consideração a teoria de crescimento cristalino e a hidrólise do íon de zinco mostrado na figura 4.2(a). Este diagrama indica as principais espécies de zinco que podem existir em uma solução dentro de uma ampla gama de valores de pH [4.10].

Na Figura 4.2(b), mostra-se a curva de titulação potenciométrica correspondente a uma solução aquosa de 0.3 M de acetato de zinco. A variação da inclinação da curva de titulação com o volume adicionado de hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) também foi representada, curva que indica a existência de um ponto de equivalência a pH 7.5 ( $V_{\text{NH}_4\text{OH}} = 16.03$  ml). *O ponto de equivalência da reação é atingido quando o número de moles de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenientes do ácido iguala o número de moles de íons  $\text{OH}^-$  provenientes da base.*

No início, esta curva mostra uma variação lenta de pH até um pH  $\sim 6.9$ , indicando um alto consumo de íons  $\text{OH}^-$ , fornecido pelo  $\text{NH}_4\text{OH}$  adicionado, e utilizado na formação de complexos e neutralização dos ácidos. Para quantidades de  $\text{NH}_4\text{OH}$  superior a 12.94 ml, observa-se um aumento considerável no valor do pH, indicando uma diminuição da concentração de prótons ( $\text{H}^+$ ) no sistema.

Na região final, a curva de saturação apresenta uma ligeira variação no valor do pH com o fornecimento da base fraca a partir de um pH de  $\sim 9.1$ . A concentração de  $\text{OH}^-$  no sistema é praticamente constante naquela parte do processo, principalmente porque o  $\text{NH}_4\text{OH}$  é de baixa ionização. Um estudo detalhado das curvas de titulação potenciométrica em diferentes solventes foi feito em trabalhos prévios e seus resultados

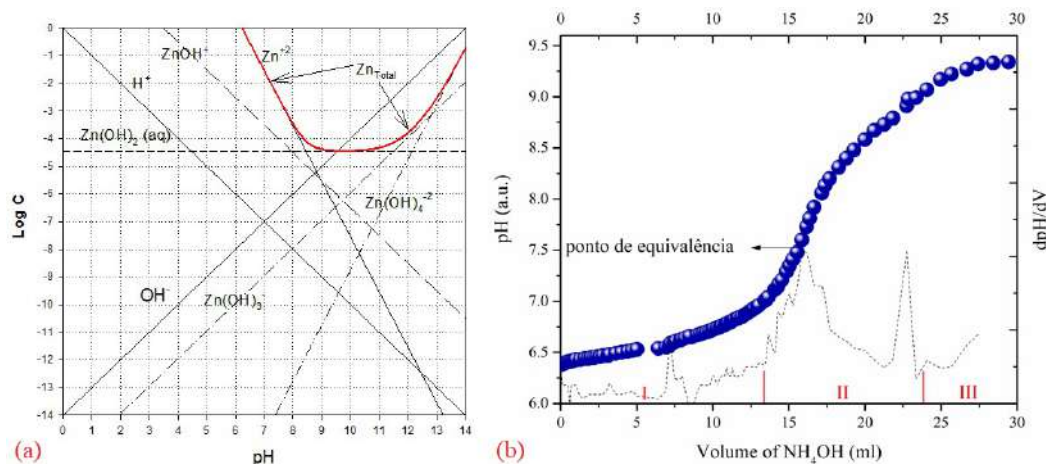


FIGURA 4.2: Principais espécies de zinco que podem existir em uma solução para diferentes valores de pH [4.10], (b) Curva de titulação potenciométrica característica do método de precipitação controlada. Correspondente a dissoluções aquosas de acetato de zinco a uma concentração 0.3M.

foram aqui usados [4.11].

Um resumo das condições de síntese de cada uma das morfologias obtidas é apresentado na tabela 4.1 e suas respectivas curvas de titulação potenciométrica são apresentadas no apêndice 1.

TABELA 4.1: Sumario dos pH finais das microestruturas sintetizadas com diferentes solventes.

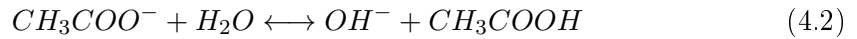
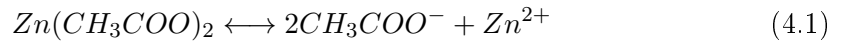
Solvente de síntese	Solvente de lavado	pH	Temperatura de síntese	Morfologia obtida
Água	Água	8.8	Ambiente	Agulhas
Água	Água	8.8	70 °C	Barras
Água	Etanol	7.7	Ambiente	Porcas
Etanol	Etanol	8.0	100 °C	Biscoitos "donuts"
Etileno glicol acidificado com ácido nítrico	Etanol	9.0	Ambiente	Espanja

### 4.1 Síntese de microestruturas de ZnO com morfologia tipo Agulha

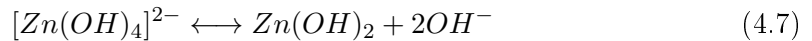
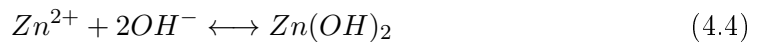
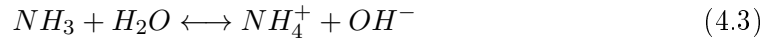
Microestruturas de ZnO com morfologia tipo agulha foram sintetizadas utilizando acetato de zinco dissolvido em água a uma concentração 0.3 M, o pH ao final da síntese

foi de 8.8, o precipitado obtido foi lavado quatro vezes com água, depois o sólido foi submetido a um processo de secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C por duas horas. O mecanismo de formação das **agulhas** foi acompanhado via imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A química da reação durante o crescimento na solução tem sido amplamente explicada [4.12] [4.13]. Quando o acetato de zinco di-hidratado,  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  foi dissolvido em água, dissociou-se em um íon de  $Zn^{2+}$  e dois íons de acetato,  $CH_3COO^-$ , como mostrado na equação 4.1. Em seguida, os íons  $CH_3COO^-$  foram hidrolisados e liberaram os íons  $OH^-$ , como mostrado na equação 4.2.



O íon de  $Zn^{2+}$  deve hidrolisar-se produzindo espécies cuja natureza depende do pH da suspensão, gerando espécies hidroxilas de Zn, principalmente  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , ou complexos químicos de zinco. Quando se aumenta o pH adicionando amônia, o  $NH_4OH$  foi dissolvido na água e hidrolisado para íon de amônio,  $NH_4^+$  e o íon hidróxido,  $OH^-$ , dando origem a um aumento da concentração de  $OH^-$  na solução. As seguintes reações químicas regem o processo de crescimento:



Um esquema do mecanismo do processo a partir dos reagentes é proposto e mostrado na Figura 4.3.

Após a conclusão do processo de adição de amônia, o precipitado formado é envelhecido durante oito dias para garantir a estabilidade química da solução e ajudar na formação das microestruturas, antes de ser submetido ao processo de redispersão e lavado (ataque químico). Durante o processo de envelhecimento e redispersão do sedimento em água, ocorrem diferentes reações químicas e mudanças estruturais. As "plaquetas" que contêm os cristais de  $Zn(OH)_2$  são formadas, estas são empilhadas de

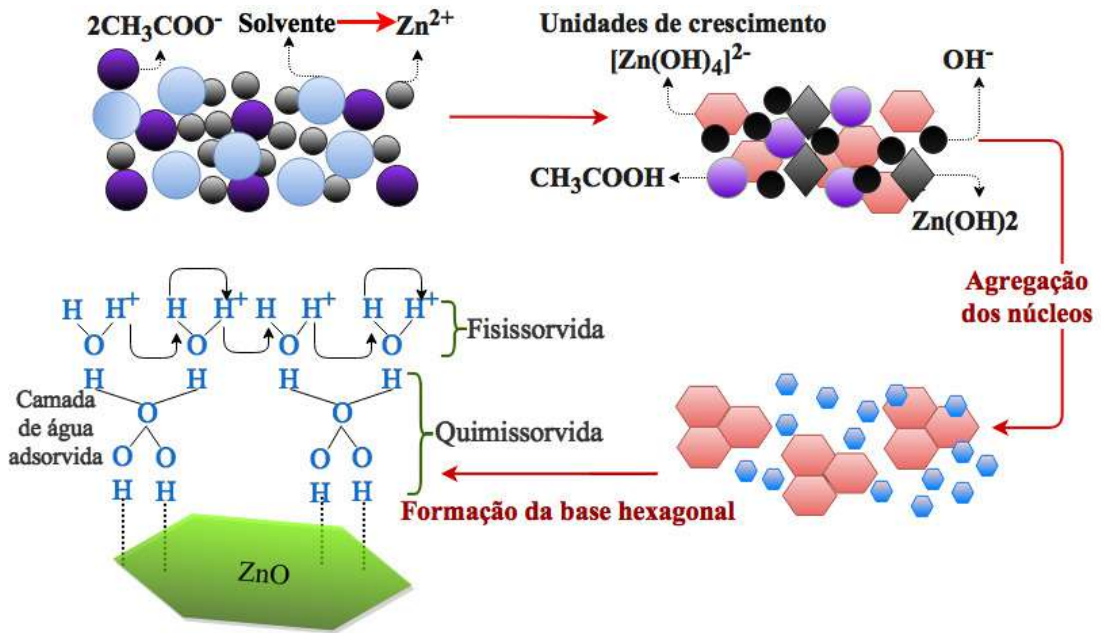


FIGURA 4.3: Ilustração do mecanismo inicial de formação de microestruturas de ZnO proposto.

forma especial como mostrado nas seguintes imagens MEV (Figura 4.4) das amostras lavadas duas vezes com água. Nestas imagens, se observam aglomerados amorfos muito grandes com tamanhos maiores a  $10 \mu m$ , conformados por partículas primarias tipo folha ou plaqueta, com bordas e tamanhos irregulares de aproximadamente 200 nm de diâmetro.

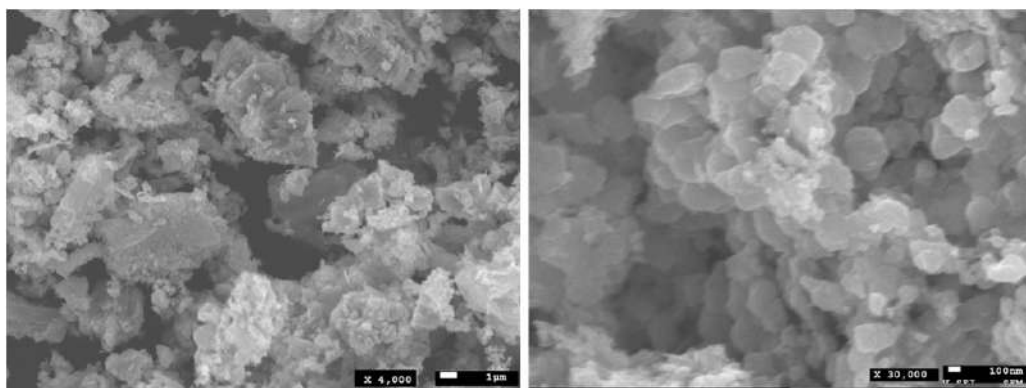


FIGURA 4.4: Imagens MEV com diferentes ampliações de amostras sintetizadas e lavadas com água durante duas vezes mostrando a formação de plaquetas.

### 4.1.1 Efeito da lavagem

De acordo com a estrutura interna e o hábito de crescimento do cristal de ZnO, o ZnO tem o comportamento do crescimento preferido ao longo do eixo *c*. Essas unidades de crescimento,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , combinam-se entre si e se decompõem em núcleos de ZnO simultaneamente. Uma vez que as espécies de zinco aniônico,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , existem predominantemente em condições básicas ( $\text{pH} \sim 8,8$ ), o crescimento numa direção pode ser iniciado com absorção preferencial do precursor aniônico na face carregada positivamente, face (0001). De acordo com Dietrich e Johnston [4.14], este sistema possui características adequadas necessárias para a formação de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , cuja morfologia representativa é ortorrômbica bipiramidal como mostrado na Fig. 4.5(a). Este tipo de morfologia só foi observado após a quarta lavagem com água, as bipirâmides formadas são de aproximadamente  $20 \mu\text{m}$  de tamanho com lados de  $10 \mu\text{m}$  conformados por partículas primárias com morfologia tipo agulha.

Em alguns casos, dependendo do valor do pH, o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  dissolve-se e forma íons de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  na solução. Portanto, a concentração de íons  $\text{OH}^-$  excede o valor crítico na solução e microestruturas com formato de flores são formadas, como mostrado na Fig. 4.5(c). Assim, os íons  $\text{OH}^-$  desempenham um papel crucial na formação de estruturas tipo flores [4.15] [4.16] [4.17] [4.18]. As estruturas semelhantes às flores são do ponto de vista morfológico, intimamente relacionadas às nanoagulhas, porque consistem em várias hastes que estão conectadas em um ponto central.

### 4.1.2 Efeito do tratamento térmico.

Também é sabido que diferentes faces do cristal ZnO podem apresentar taxas de crescimento desproporcionais. A face (0001) do ZnO cresce muito mais rápido em comparação com outras faces [4.7] [4.12]. Portanto, após a nucleação, o ZnO cresce ao longo da direção [0001] mais rápida do que outras direções, resultando na morfologia tipo nanoagulha ou nanobarra dependendo das condições de síntese.

Ao submeter-se o precipitado a um processo de secagem a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , pode-se observar que a fase cristalina de hidróxido de zinco se transforma completamente para formar a fase cristalina de óxido de zinco e a morfologia também muda. Segundo Dietrich e Johnston [4.14], a fase hidróxido de zinco é estável até uma temperatura de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na Figura 4.6 pode observar-se as imagens MEV deste processo, nela são observadas partículas secundárias com morfologia tipo agulha com tamanhos de aproximadamente  $10 \mu\text{m}$  de comprimento com seção transversal hexagonal, conformadas pelo empilhamento

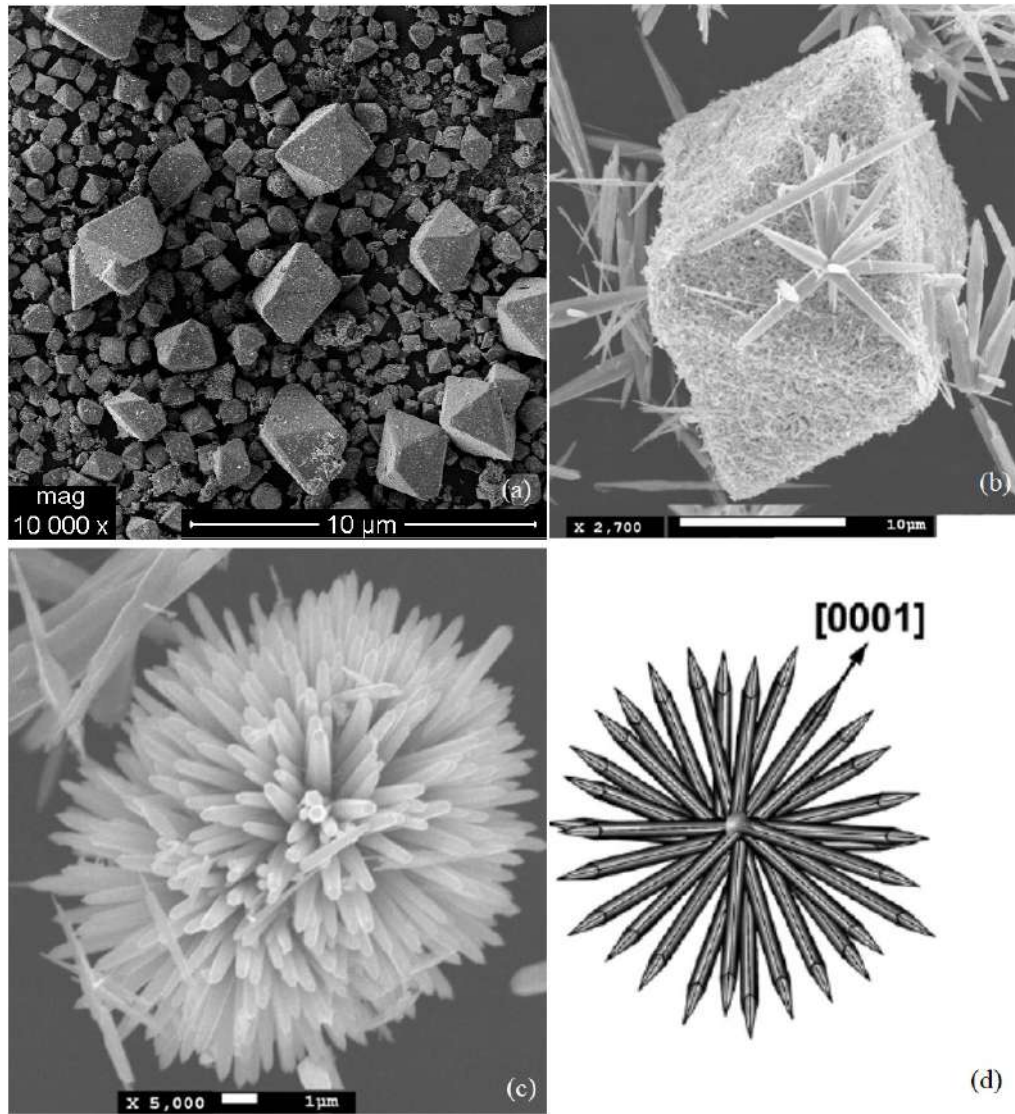


FIGURA 4.5: Imagens MEV de amostras sintetizadas e lavadas quatro vezes com água, (a) e (b) bipirâmides de  $Zn(OH)_2$ , (c) formação de microfiores pela dissolução de  $Zn(OH)_2$  e (d) representação esquemática de uma flor especificando a direção do crescimento das agulhas.

de plaquetas ou escamas de tamanho nanométrico,  $\sim 5$  nm, que corresponde à partícula primária. Estas nanopartículas podem ser observadas na superfície das agulhas na imagem MEV, Fig. 4.6(d).

Finalmente, o sólido obtido após a série de lavagens e secagem é submetido a tratamento térmico a  $300^{\circ}\text{C}$  durante duas horas. O  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  se transforma em  $\text{ZnO}$  por meio da reação de desidratação (Eq. 4.5).

Vale a pena ressaltar que no sólido obtido após a secagem a  $100^{\circ}\text{C}$  já existe a presença de óxido de zinco nanocristalino e que o posterior tratamento térmico é realizado para eliminar as impurezas que podem ser absorvidas na superfície das estruturas. No entanto, se determinou que este tratamento térmico não muda a morfologia das microagulhas.

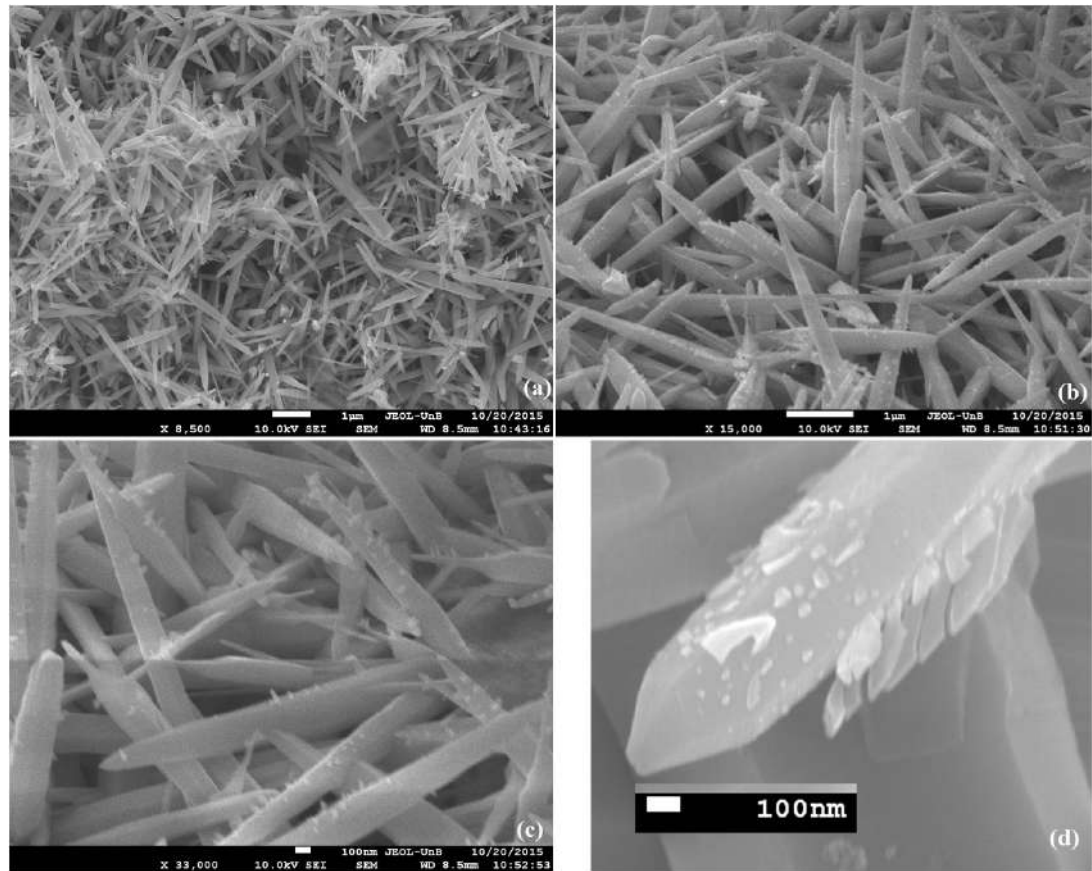


FIGURA 4.6: Imagens MEV de amostras sintetizadas e lavadas quatro vezes com água, secadas a  $100^{\circ}\text{C}$  e posterior tratamento térmico a  $300^{\circ}\text{C}$  durante duas horas mostrando diferentes aumentos. (a)  $1\ \mu\text{m}$  - 8.500x, (b)  $1\ \mu\text{m}$  - 1500x e (c)  $100\ \text{nm}$  - 33000x e (d) plaquetas nanometricas conformando a microagulha de  $\text{ZnO}$ .



## 4.2 Síntese de microestruturas de ZnO com morfologia tipo Barra

### 4.2.1 Efeito da temperatura de síntese (70°C).

Para sintetizar ZnO com morfologia tipo micro - barra, se utilizou os mesmos solventes usados para a síntese da morfologia tipo agulha, mudando somente a condição de temperatura, para esta morfologia a síntese foi feita a 70°C.

Geralmente, acredita-se que a formação de cristais de ZnO em solução pode ser dividida em duas etapas: nucleação e crescimento do cristal; um aumento na temperatura de reação para 70°C resulta em um aumento da taxa da reação; portanto, os grãos de ZnO crescem rapidamente, o que leva à formação de nanobarras com orientações aleatórias. Também, a taxa de dissolução de íons metálicos complexados nesta temperatura libera mais íons metálicos para uma rápida nucleação e posterior crescimento. Este aumento na temperatura conduz a uma velocidade de reação mais rápida, onde a conversão de íons  $Zn^{2+}$  em  $Zn(OH)_2$  ocorre mais rapidamente devido a que os íons  $OH^-$  são agitados termicamente, não deixando íons livres disponíveis para agregar-se e aumentar o tamanho de partícula.

Na etapa de nucleação, com o fluxo de íons  $OH^-$ , grandes quantidades de núcleos foram geradas como resultado da supersaturação e nucleação homogênea na solução, conseguindo formar uma estrutura hexagonal. Os núcleos recém formados se agregam para minimizar a energia de superfície. Em seguida, a estrutura hexagonal cresce ao longo da direção (0001) devido à alta concentração de íons  $OH^-$ . Após os íons  $O^{2-}$  e  $Zn^{2+}$  se empilharem alternadamente ao longo do eixo c, resulta o crescimento de nanobarras de ZnO, como também foi descrito por Shi et al. [4.19].

Pode-se observar nas imagens MEV mostradas na Figura 4.7 correspondente ao sólido obtido após a lavagem e tratamento térmico a 300°C que as barras são de 3  $\mu m$  de comprimento com diâmetros com seção transversal hexagonal na faixa de 100 a 200 nm, o que leva à forma tipo lápis na extremidade do eixo c, causada pelas diferentes taxas de crescimento das faces cristalinas na extremidade da nanobarra (ver Figura 4.8). Isso significa que a produção de ZnO a 70°C, onde a taxa de crescimento domina a taxa de nucleação, acontece a tendência a formar ZnO com estrutura tipo nanobarra. Partículas com morfologia tipo barra do ZnO sintetizado foram obtidas após da quarta lavagem e secado a 100°C, o tratamento térmico como em todos os casos só foi feito para eliminar impurezas absorvidas na superfície das partículas, sem que mudanças na morfologia das partículas foram evidenciadas.

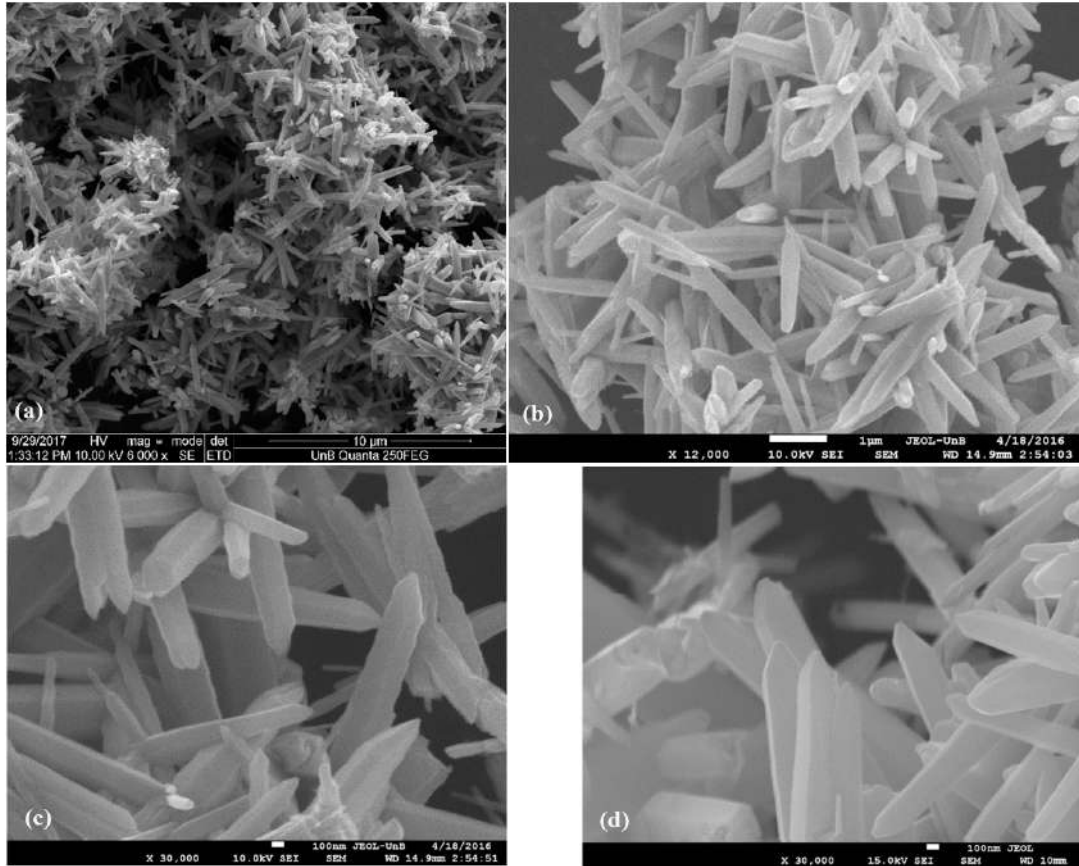


FIGURA 4.7: Imagens MEV de nanobarras de ZnO obtidas a uma temperatura de síntese de 70°C, lavadas 4 vezes com água, secas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C. (a) 10  $\mu\text{m}$  - 5000x, (b) 1  $\mu\text{m}$  - 12000x e (c) e (d) 100 nm - 33000x.

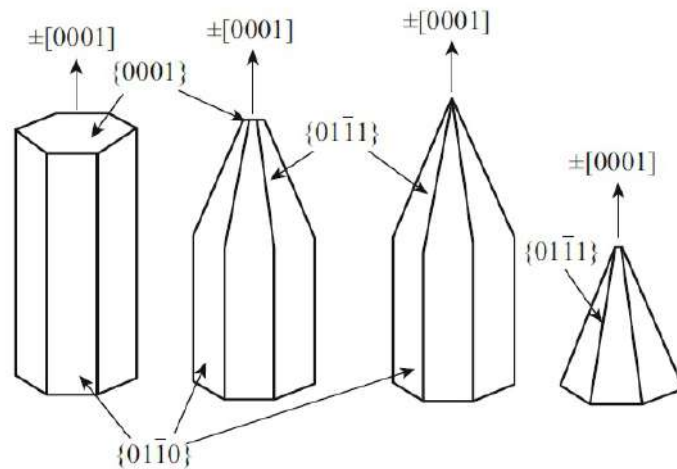


FIGURA 4.8: Mecanismo de crescimento proposto por Kumar et al. [4.6] para as nanobarras de ZnO.

### 4.3 Síntese de microestruturas de ZnO com morfologia tipo Porca

#### 4.3.1 Efeito do pH na síntese: pH 7.7

Nanopartículas de ZnO com morfologia tipo porcas foram sintetizadas com água a um pH final de 7.7. O precipitado resultante foi lavado quatro vezes com etanol, submetido a um processo de secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C, durante duas horas.

A química de reação da síntese das micro - porcas são descritas pelas equações 4.1 até 4.7. As unidades de crescimento do ZnO continuam sendo as associadas ao hidróxido de zinco aniônico,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$ , que se recombina rapidamente para formar núcleos de ZnO, devido a que o pH de síntese é quase igual ao ponto de equivalência (pH-7.5), onde os íons provenientes da solução aquosa de acetato de zinco e do agente precipitante,  $NH_4OH$  são encontrados na mesma proporção.

A taxa de crescimento dos núcleos de ZnO ao longo da direção [0001] diminui devido à existência de íons acetato. Após a formação de núcleos de ZnO, Equação 4.7, os íons  $OH^-$  e  $CH_3COO^-$  permanecem absorvidos na superfície dos núcleos ZnO como mostrado no esquema da Fig.4.9. Os íons  $CH_3COO^-$  absorvidos nos núcleos de ZnO ajudam não só na ligação de hidrogênio, mas também na estabilização dessa ligação. Como os íons de acetato são preferencialmente adsorvidos na superfície positiva de  $Zn^{2+}$  (0001), eles impedem o contacto entre os núcleos e a superfície de cristal (0001) [4.20]. No entanto, após a conclusão da adição de amônia, o precipitado formado é

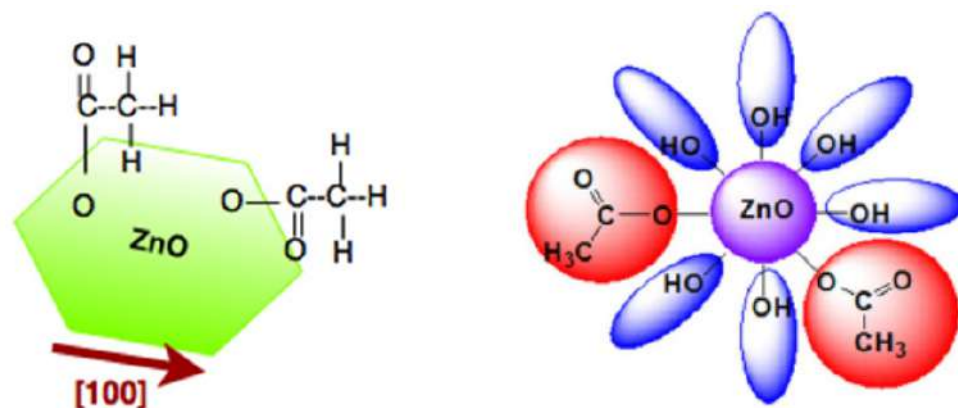
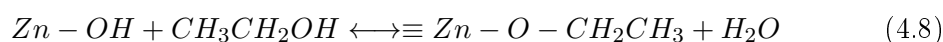
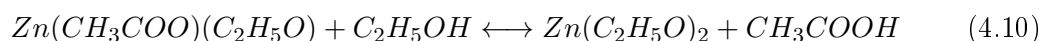
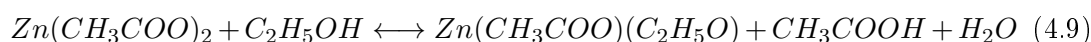


FIGURA 4.9: Mecanismo de agregação de núcleos de ZnO. Um íon hidroxila e um íon acetato absorvidos na superfície do ZnO.

envelhecido (durante oito dias), antes de ser submetido a um processo de redispersão e lavagem (ataque químico) com etanol. Durante e após o processo de envelhecimento e redispersão do sedimento em etanol (processo de lavado), os ligantes presentes no solvente tendem a ser absorvidos diretamente sobre os íons de zinco da superfície e/ou interagem com íons acetato na amostra e formam complexos de superfície do tipo etóxido se as interações superficiais envolvem hidroxilos ou alcóxidos de zinco, se os íons acetato estiverem envolvidos na troca do ligante [4.21]. Para a primeira sugestão se propõe um processo de troca de ligantes do seguinte tipo:



Com relação a outro tipo de absorção, se propõe um processo de intercâmbio de ligandos, no qual participa o  $CH_3COO^-$  e não o  $OH^-$ . A reação que pode ocorrer a medida que se avança com o processo de lavagem e a seguinte:



formando um dialcóxido de zinco.

Esta proposta é consistente com o efeito de desidratação, eliminação da água, que exerce o etanol durante o processo de lavagem. O etanol eliminaria seletivamente os grupos hidroxilo e a água, de outro jeito o etanol poderia ser absorvido sobre a superfície dos núcleos gerando uma capa difusa do líquido que controla a difusão dos íons de zinco até a superfície do óxido, e portanto o crescimento das partículas.

Existe uma rede forte de ligação de hidrogênio entre os núcleos de ZnO adjacentes no caso de meio aquoso devido à polaridade de água que é extremamente alta. No entanto, em meio etílico ( $C_2H_5OH$ ), tal ligação de hidrogênio é relativamente fraca devido à interferência de grupos etilos volumosos e de menor polaridade do etanol. Portanto, o meio aquoso é mais favorável para a agregação de nanocristais para a formação de partículas com morfologia tipo nanoagulha do que o meio alcoólico.

Nestas condições, os cristais de ZnO crescem principalmente ao longo das seis direções de simetria (crescimento equatorial preferencial), de modo que nanopartículas de ZnO com morfologia tipo porca podem ser obtidas. Os íons acetato, neste caso, atuam de forma análoga ao íon citrato, mostrados em diferentes pesquisas, embora o citrato seja um ligante muito mais forte em comparação com o acetato. Na ausência de citrato, se encontrou que o íon acetato ( $CH_3COO^-$ ) modifica significativamente a morfologia do

ZnO como descrito por Wang et al. [4.22]. Experimentalmente, na síntese das micro-porcas foi observada a formação de um gel, ele é formado quando o etanol é adicionado no processo de lavagem. O gel formado atua como uma armadilha da água, condição necessária para a formação do prisma hexagonal de ZnO. A presença do íon acetato também foi crítico na formação das nanoestruturas. A presença da água e o etanol também foram necessários para obter o gel, caso contrário, sem núcleos de hidróxido de zinco que depois foram redispersados em etanol não se consegue formar o gel. Por fim,

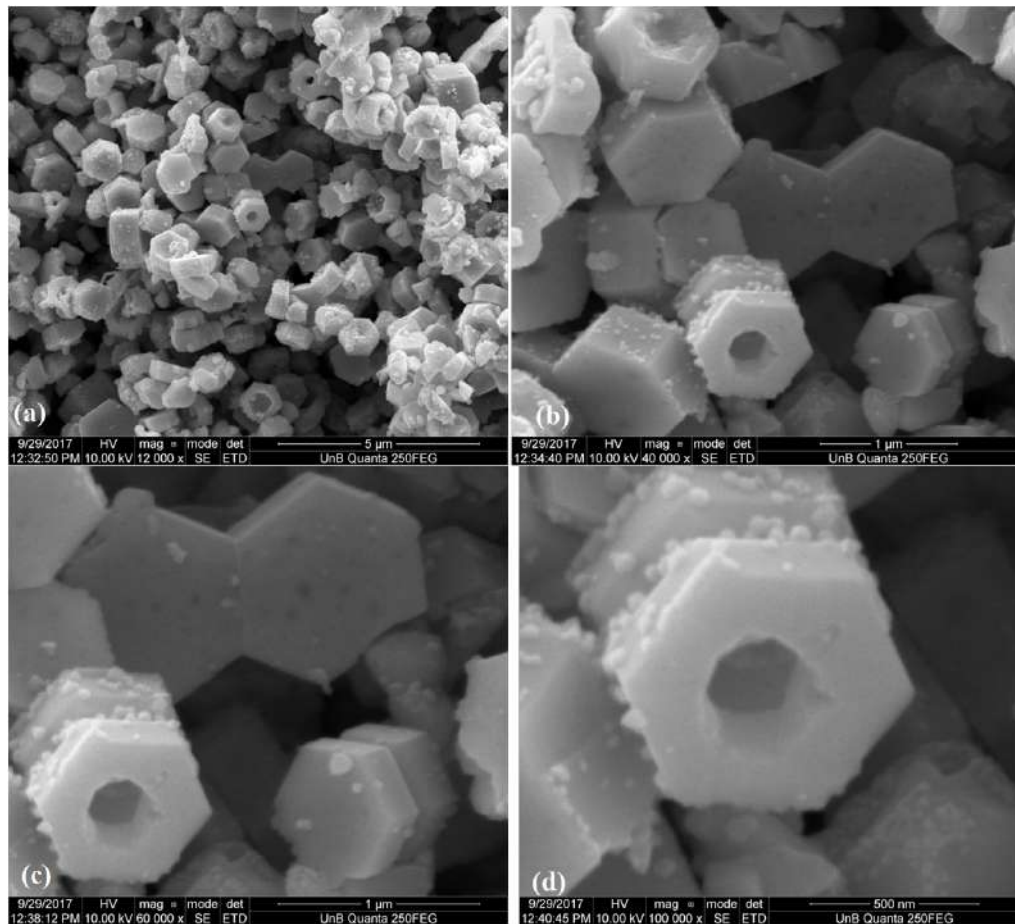


FIGURA 4.10: Imagens MEV de micro-porcas de ZnO obtidas com água e lavadas com etanol por quatro vezes, secas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C. (a) 5 μ m - 12000x, (b) 1 μ m - 40000x , (c) 1μm - 60000x e (d) 500 nm - 100000x .

o gel obtido após a quarta lavagem com etanol é secado a uma temperatura de 100°C por seis horas e submetido posteriormente a um tratamento térmico a 300°C, durante duas horas. Cabe ressaltar que a morfologia tipo porca foi obtida após a quarta lavagem com etanol e secado a 100°C. O tratamento térmico, como nos casos anteriores, foi feito para eliminar impurezas, no entanto a morfologia das partículas não se vê afetada pelo

tratamento térmico. Na figura 4.10 se observa as nanopartículas de ZnO com morfologia tipo porca correspondentes as amostras sintetizadas com água, lavadas com etanol por quatro vezes, secas a 100°C e tratadas termicamente a 300°C. Nas imagens MEV das Figuras 4.10(a) e 4.10(b) são observadas partículas de ZnO com morfologia tipo porca com seção transversal hexagonal com bordas claramente definidas. O tamanho médio das micro - porcas é de 1µm e estão compostas por partículas primárias com morfologia tipo escama ou plaqueta de ~50 nm, que se aglomeram no plano para conformar as micro - porcas.

A partir destes resultados, pode concluir-se que a concentração dos precursores intermediários gerados da dissolução aquosa do acetato de zinco e o hidróxido de amônio a pH 7.7, perto do ponto de equivalência do sistema, controlam o crescimento radial ao longo de faces não-polares [011̄0], [01̄10], [11̄00], [1̄100], [10̄10], [10̄1̄0], como ilustrado na Figura 4.11. No entanto, a temperatura tem forte influência no crescimento ao longo das faces polares ativas [0001], [000̄1] da estrutura cristalina hexagonal tipo Wurtzita do ZnO. Macroscopicamente, as nanoporcassas de ZnO obtidas da solução água-etanol (síntese/lavagem) indicam que a taxa de crescimento ao longo da direção [0001] é consideravelmente menor em comparação à direção [010̄1]

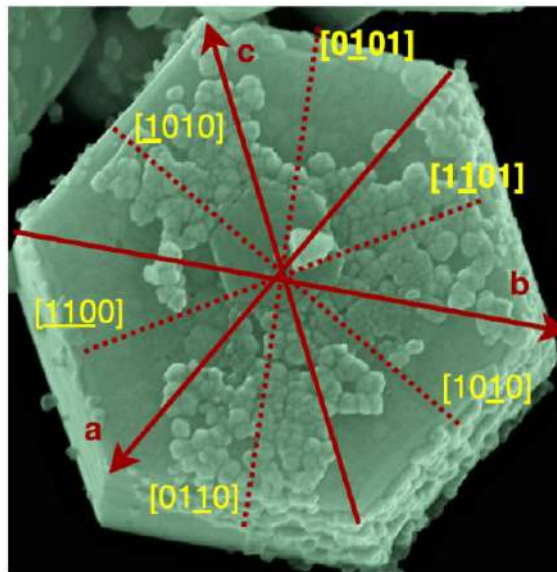


FIGURA 4.11: Imagem MEV de uma única micro - porca de ZnO ilustrando as prováveis direções de crescimento.

## 4.4 Síntese de ZnO com morfologia tipo biscoito (Donuts)

### 4.4.1 Efeito da síntese e lavagem com etanol

Na Figura 4.12 são apresentadas as imagens MEV das amostras com morfologia tipo biscoitos (donuts) sintetizadas e lavadas com etanol, secas a 100°C e tratadas termicamente a 300°C durante duas horas. São observadas estruturas com morfologia tipo nanodonuts de  $\sim 1\mu\text{m}$  de diâmetro e espessura de  $\sim 100\text{nm}$ . Ditas partículas estão conformadas por pequenas partículas primárias de  $\sim 10\text{nm}$  de diâmetro, com formato esferoidal. Como as amostras foram sintetizadas a 100°C e tendo em consideração que o ponto de ebulição do etanol é de 78.4°C é razoável que a evidente porosidade das estruturas seja causada pela rápida evaporação do solvente durante a síntese. As rea-

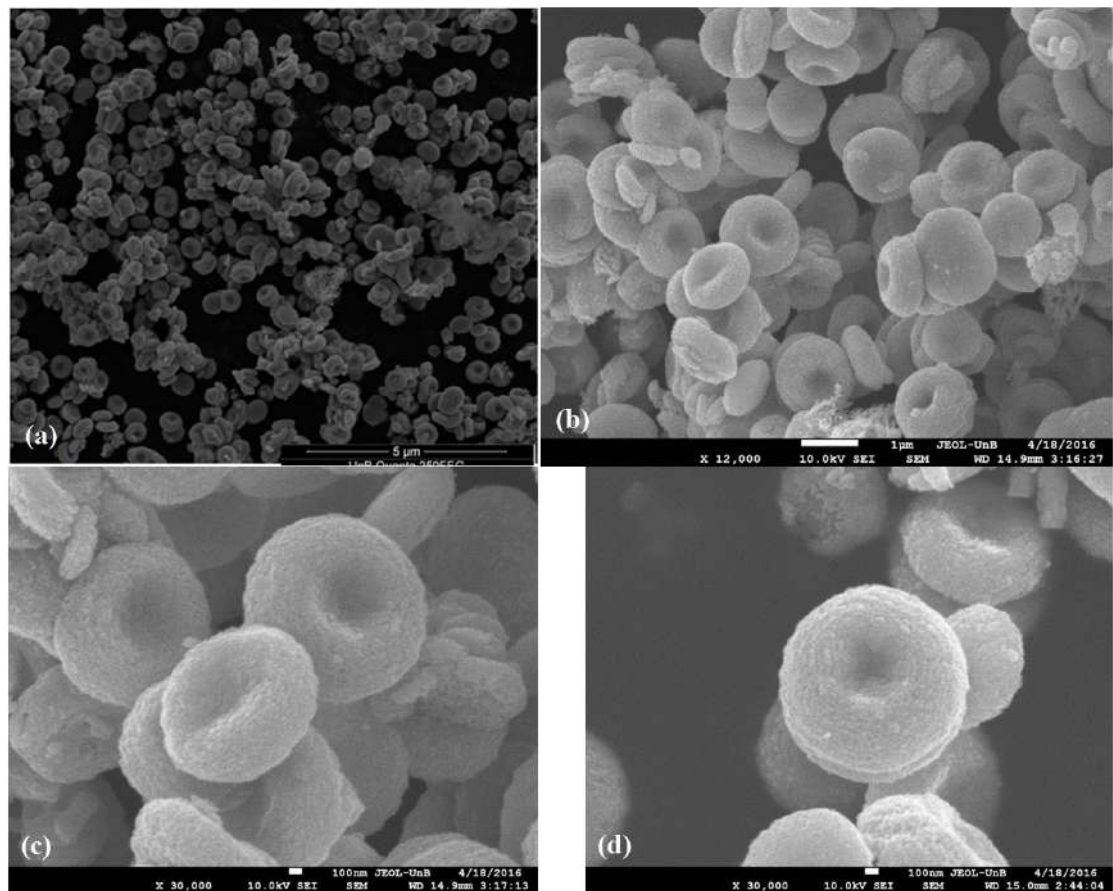
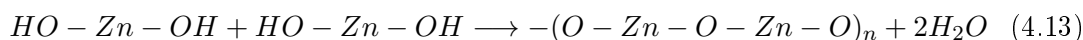
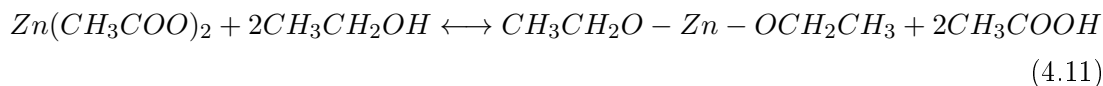


FIGURA 4.12: Imagens MEV de nanodonuts de ZnO sintetizadas e lavadas com etanol por quatro vezes, secadas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C. (a) 5  $\mu\text{m}$  - 8500x, (b) 1  $\mu\text{m}$  - 12000x, (c) e (d) 100 nm - 30000x.

ções químicas simplificadas para a formação de nanodonuts de ZnO são apresentadas a

seguir:



Primeiramente, um precursor metal-orgânico é preparado pela reação de um sal com um solvente orgânico, acetato de zinco com o etanol (equação 4.11); e então a hidrólise do precursor metal-orgânico é promovida usando hidróxido de amônio como catalisador. A presença de um meio etanólico é essencial para promover a desidratação do hidróxido de zinco formado quando os íons  $\text{Zn}^{2+}$  são precipitados por íons  $\text{OH}^-$  e, assim, levam à produção de ZnO durante a lavagem com etanol e subsequente secado e tratamento térmico. A rápida evaporação do solvente permite a condensação do vapor de água do ambiente para formar gotículas na superfície das unidades de crescimento na etapa de síntese. Logo após, durante o processo de sinterização, a rápida decomposição do etanol gera uma pressão em diferentes áreas da microestrutura. A pressão na parte interna é maior que a de fora, o que impulsiona o movimento da parede interna para formar os nanodonuts ocos e porosos. Se comprovou que o tratamento térmico feito a  $300^\circ\text{C}$  não muda a morfologia tipo donuts das partículas obtidas após a quarta lavagem e secagem a  $100^\circ\text{C}$ .

## 4.5 Síntese de ZnO com formato tipo esponja

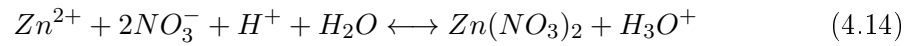
### 4.5.1 Amostra sintetizada com etileno glicol acidificada com ácido nítrico

No caso da síntese da amostra com etileno glicol acidificada com ácido nítrico foi necessário fazer modificações ao método de precipitação controlada, devido a que na síntese com este solvente não se observou a formação de nenhum precipitado, mantendo-se em suspensão coloidal. Então, submeteu-se a amostra a uma secagem num forno à temperatura de  $100^\circ\text{C}$ , por 6 horas, até finalizar com a combustão do sólido para obter a amostra em pó. O pó obtido após este processo foi submetido a lavagens de até quatro vezes com água, após da lavagem, um processo de secado foi feito a  $100^\circ\text{C}$  e posterior tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$  durante duas horas.

No processo de síntese, para aumentar a concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  na solução de partida,



adicionou-se ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) diluído para controlar e abaixar o pH inicial da solução de 6.2 para 4.0. Isso deveria favorecer a dissociação do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Com a adição de  $\text{HNO}_3$  espera-se que outras espécies químicas apareçam incluindo um íon ácido de acordo com a seguinte reação:



Nitrato de zinco que também pode ser formado através de uma reação de troca de ligante, com a liberação de grupos  $\text{CH}_3\text{COO}$ , favorecendo a existência desta espécie no meio. Na dissolução do acetato de zinco com o ácido nítrico ao adicionar amônia, é formada principalmente uma matriz orgânica constituída por grupos carboxílicos e amônia. Esta matriz orgânica pode atuar como substrato para a formação de núcleos

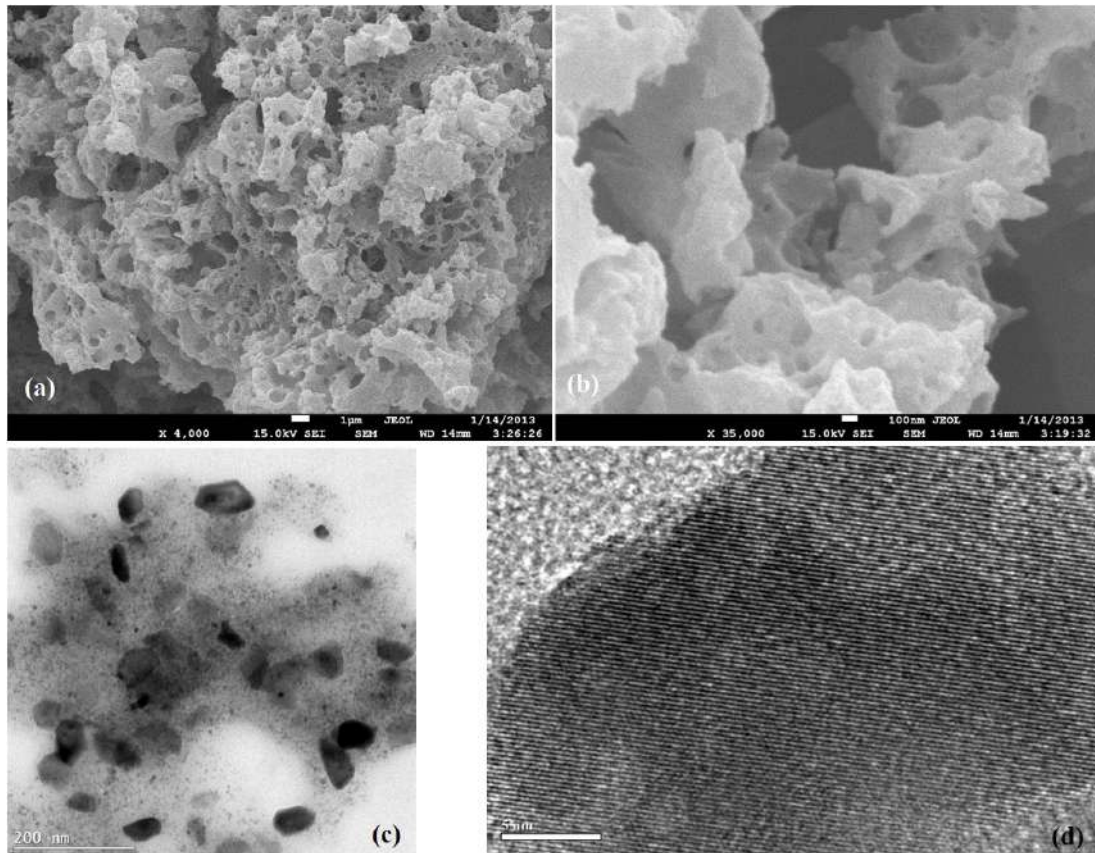


FIGURA 4.13: Imagens MEV e MET de ZnO com morfologia tipo esponja obtidas com solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico lavadas com água por quatro vezes, secadas a  $100^\circ\text{C}$  e posterior tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$ . (a)  $5\ \mu\text{m}$  4000x, (b)  $100\ \text{nm}$  - 35000x, (c)  $200\ \text{nm}$  (d)  $5\ \text{nm}$ .

de íons do tipo  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^+ - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3$ . A presença da matriz orgânica favorece

a diminuição da energia da interface e, portanto, a energia de ativação para a nucleação. O etileno glicol presente na solução pode atuar como um surfactante, evitando a aglomeração das nanopartículas ou como um complexo de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  presentes no sistema. Pode-se inferir que os cristalitos "plaquetas", grupo de cristalitos ou alcóxido de zinco nanométrico formam complexos de zinco-acetato / nitrato - etileno glicol que são suportados pela matriz orgânica, inibindo o crescimento de cristais, o que favoreceria o tamanho final da partícula ( $\sim 10\text{nm}$ ). O processo de secagem ao qual a amostra é submetida age como uma espécie de matriz orgânica que cobre os cristais e evita sua dissolução. A combustão e o tratamento térmico final eliminaria a matriz orgânica e libera nanopartículas de óxido de zinco. As imagens MEV e MET da Figura 4.13 mostram uma morfologia semelhante a uma esponja para esta amostra sintetizada com etileno glicol acidificado com ácido nítrico. O sistema é composto de partículas de tamanho nanométrico como partículas primárias Fig. 4.13(c), que compõem partículas semelhantes a esponjas como partículas secundárias.

## 4.6 Identificação de grupos funcionais nas diferentes morfologias de ZnO

### 4.6.1 Espectroscopia Infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica permitiu conhecer as mudanças químicas que experimentaram as amostras durante suas diferentes etapas da síntese. Os dados experimentais contêm informação sobre os grupos funcionais superficiais, as ligações estabelecidas entre a molécula absorvida e um íon superficial e as moléculas entre si.

A Figura 4.14 ilustra os espectros FTIR do ZnO com morfologia tipo agulha das amostras sólidas obtidas das suspensões do precipitado sem lavagem, Fig. 4.14(a), após a quarta lavagem com água e secado a  $100^\circ\text{C}$  Fig. 4.14(b), assim como do pó obtido após o tratamento térmico a  $300^\circ\text{C}$  da amostra lavada quatro vezes com água e secado  $100^\circ\text{C}$ , Fig. 4.14(c).

Nos espectros destacam-se três regiões que contêm bandas de absorção muito bem definidas: região 1, entre  $3000$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$ ; região 2, entre  $1000$  e  $2000\text{ cm}^{-1}$  e região 3 entre  $400$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ . As mudanças em intensidade e localização que sofrem as bandas na região 3 são pequenas e só perceptíveis após tratamento térmico, enquanto as mudanças mais importantes são observadas nas regiões 1 e 2. Na região 1, em todos os espectros se pode observar a banda localizada a  $3436\text{ cm}^{-1}$ , que indica a existência de

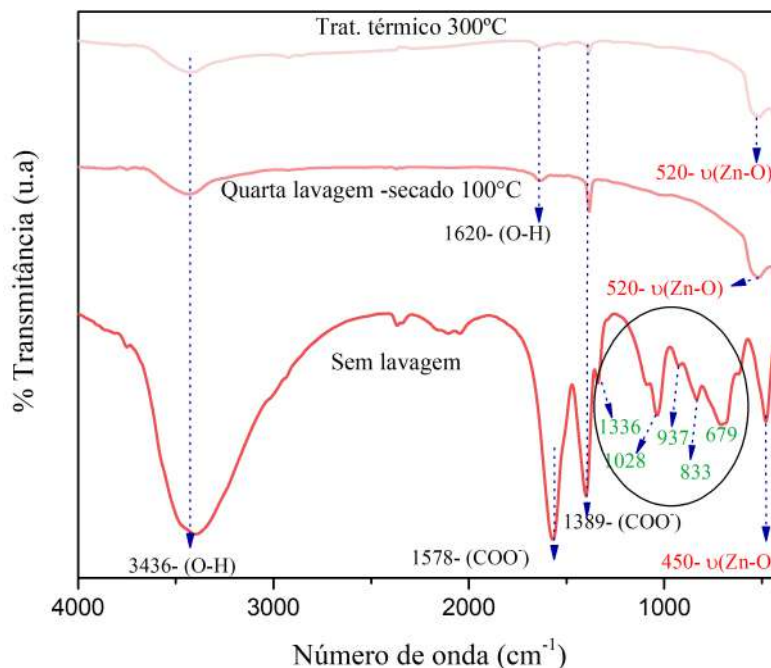


FIGURA 4.14: Espectros FTIR de amostras de ZnO com morfologia tipo agulha correspondente ao precipitado obtidas das suspensões: (a) sem lavagem, (b) quarta lavagem e secado a 100°C e (c) quarta lavagem, secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C durante duas horas.

ligações intermoleculares entre os  $\text{OH}^-$  que podem gerar dímeros no sistema [4.23]. Devido à umidade atmosférica, a maioria dos materiais sólidos são, pelo menos em parte, cobertos por grupos hidroxílicos superficiais ou moléculas de água absorvidas. A razão da presença de grupos hidroxilos superficiais é geralmente uma deficiência de carga que precisa ser compensada de algum modo. A estequiometria de carga pode ser restabelecida se o plano com terminal catiônico for recoberto por grupos OH e as espécies de óxidos no plano com terminal aniônico (oxigênio) são substituídas por hidroxilos.

É conveniente dividir os hidroxilos superficiais em dois grupos principais: grupos OH estequiométricos que são representados na fórmula química de uma substância e grupos de OH não estequiométricos que existem como resultado de defeitos na estrutura em "bulk" que uma superfície apresenta. As moléculas de água fisissorvidas e quimissorvidas como se mostra na Figura 4.15 formam íons  $\text{OH}^-$  que podem permanecer ligados à superfície do ZnO até 400 °C. Note-se que os hidroxilos de ambos os grupos podem coexistir em uma amostra particular [4.6]. Na figura 4.16 mostram-se as sub-bandas dos espectros determinados na região 1, na faixa entre 3000 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A banda localizada 3554  $\text{cm}^{-1}$  é associada a grupos OH localizados em defeitos da estrutura

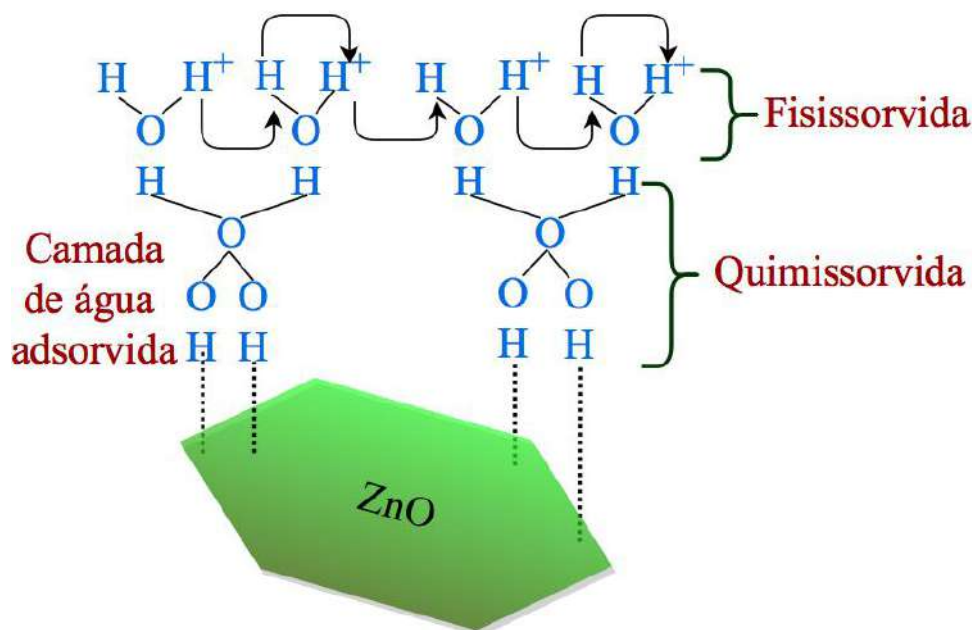


FIGURA 4.15: Moléculas de água absorvidas fisicamente e quimicamente na superfície do ZnO.

cristalina. Curiosamente, o modo  $\nu(\text{OH})$  do radical hidroxilo  $\text{OH}^\bullet$  isolado está localizado num número de onda (frequência) que é muito semelhante ao ânion hidroxilo; especificamente, o radical absorve a  $3548 \text{ cm}^{-1}$ .

A proximidade entre as frequências foi associada como a evidência de que o elétron que reduz o radical  $\text{OH}^\bullet$  a um ânion ocupa um orbital não-ligado. A pequena banda a  $3655 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a grupos OH no plano  $(10\bar{1}0)$  do ZnO e a banda a  $3682 \text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a grupos OH no plano  $(10\bar{1}0)$  interagindo com água co-absorvida [4.24]. Isso confirma que os planos cristalinos em que terminam as partículas de ZnO são normalmente estabilizados por grupos OH. [4.6]. Na região 2, a banda a  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (ver Figura 4.14) é atribuída à vibração de flexão da água absorvida, especificamente representaria a vibração do grupo hidroxilo O-H de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  quimissorvidas e/ou fisissorvidas na superfície da partícula. Espécies formadas por quimissorção dissociativa do íon di-hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) em pares de íons  $\text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$  adjacentes, que atuam como um par ácido-base de Lewis como reportado na literatura [4.25]. As bandas a  $1578 \text{ cm}^{-1}$  e  $1389 \text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas aos modos de estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{COO}^-$  proveniente do  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  [4.26], e provavelmente indica a presença de uma pequena quantidade de resíduos orgânicos remanescentes na superfície das nanopartículas, que se modifica após da lavagem com água e podem desaparecer com o tratamento

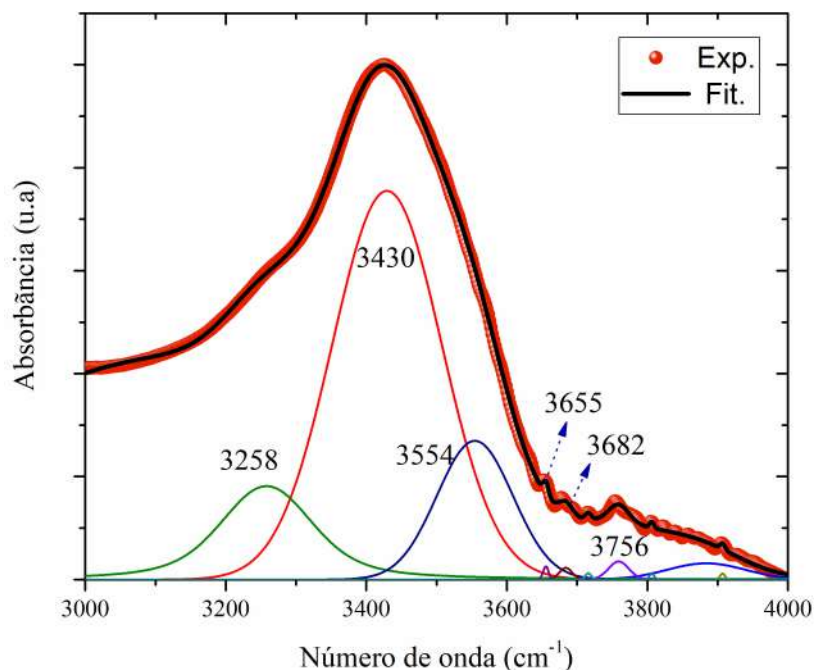


FIGURA 4.16: Deconvolução da Zona entre 3000 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  do espectro IV de sólidos de ZnO após do tratamento térmico.

térmico como se observa na Fig. 4.14(c). Algumas bandas de absorção, ver círculo na figura 4.14(a), desses espectros coincidem em localização com as bandas características do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (Figura anexo II), estas são: 1050  $\text{cm}^{-1}$ , 1028  $\text{cm}^{-1}$ , 937  $\text{cm}^{-1}$ , 833  $\text{cm}^{-1}$ , 679  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas a 1413  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{COO}^-)$ ) e 1336  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{CH}_3)$ ) indicam a presença de íons acetato livres e ionizados [4.27] [4.28]. Estas bandas aparecem em todos os espectros das amostras sem lavagem, resultado típico do método de precipitação controlada.

Finalmente, na região 3, as bandas associadas às ligações Zn-O são observadas predominantemente em todos os espectros. No entanto, estas bandas sofrem um deslocamento de 450  $\text{cm}^{-1}$  para 520  $\text{cm}^{-1}$  ao aumentar o número de lavagens e permanecem constantes com o tratamento térmico. Este deslocamento poderia ser atribuído a mudanças na morfologia das nanopartículas. A posição da banda em 520  $\text{cm}^{-1}$  corrobora a formação de nanoagulhas de ZnO em concordância com os reportados na literatura [4.29].

A Figura 4.17 ilustra os espectros FTIR do ZnO com morfologia tipo barra das amostras sólidas obtidas das suspensões do precipitado sem lavagem, Fig.4.17(a), após da quarta lavagem com água e secado a 100°C Fig.4.17(b), assim como do pó obtido após do tratamento térmico a 300°C da amostra lavada quatro vezes com água e secado 100°C, Fig.4.17(c). As bandas localizadas em 3436, 1620 e 1578, 1383  $\text{cm}^{-1}$  correspondem às

vibrações do grupo hidroxilo (OH) e carboxilo ( $\text{COO}^-$ ); respectivamente, e são as mesmas bandas observadas na amostra com formato tipo agulha (Figura 4.14). No entanto,

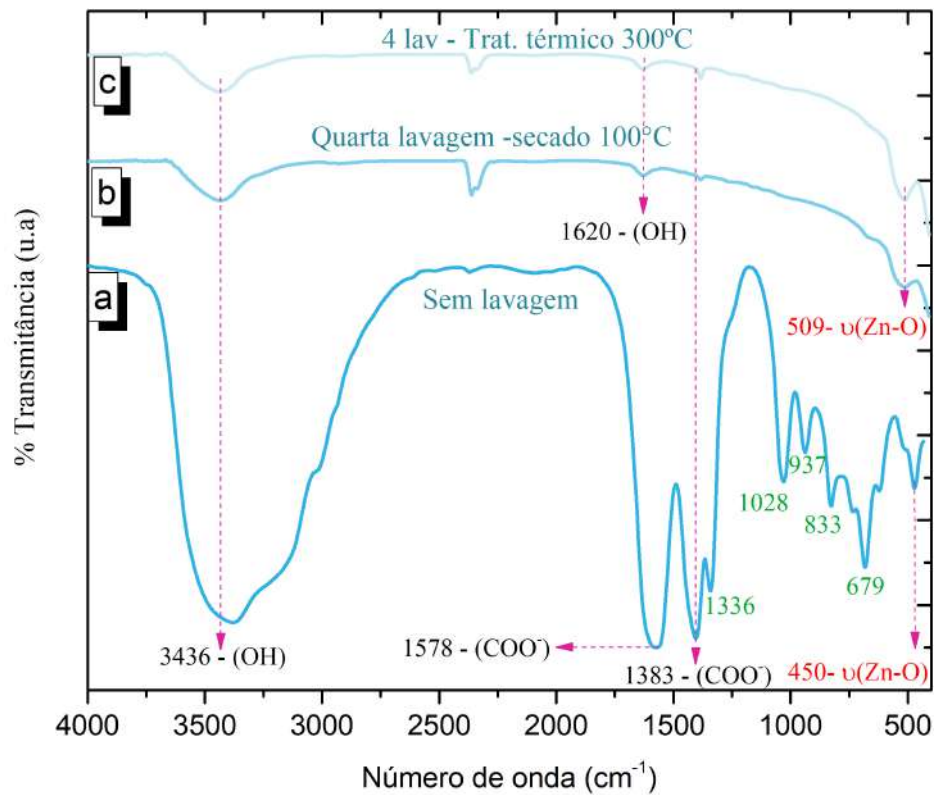


FIGURA 4.17: Espectros FTIR de amostras de ZnO com morfologia tipo barra correspondente ao precipitado obtidas das suspensões: (a) sem lavado, (b) quarto lavado e secado a 100°C e (c) quarto lavado, secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C durante duas horas.

na amostra com morfologia tipo barra pode observar-se uma mudança importante na banda associada à ligação Zn-O, especificamente ao corrimto da banda de 450  $\text{cm}^{-1}$  para 509  $\text{cm}^{-1}$ , após a quarta lavagem. A diferencia no corrimto das bandas é de  $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que para a morfologia tipo agulha foi de 70  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 4.18 ilustra os espectros FTIR do ZnO com morfologia tipo porca das amostras sólidas obtidas das suspensões do precipitado sem lavagem, Fig.4.18(a), após a quarta lavagem com água e secado a 100°C Fig.4.18(b), assim como do pó obtido após o tratamento térmico a 300°C da amostra lavada quatro vezes com água e secado 100°C, Fig.4.18(c). Nestes espectros são evidentes as bandas correspondentes a água fisissorvida ou quimissorvida na superfície das nanopartículas, bandas em torno de 3434  $\text{cm}^{-1}$  e 1630  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas correspondentes as vibrações assimétricas e simétricas de tensão do

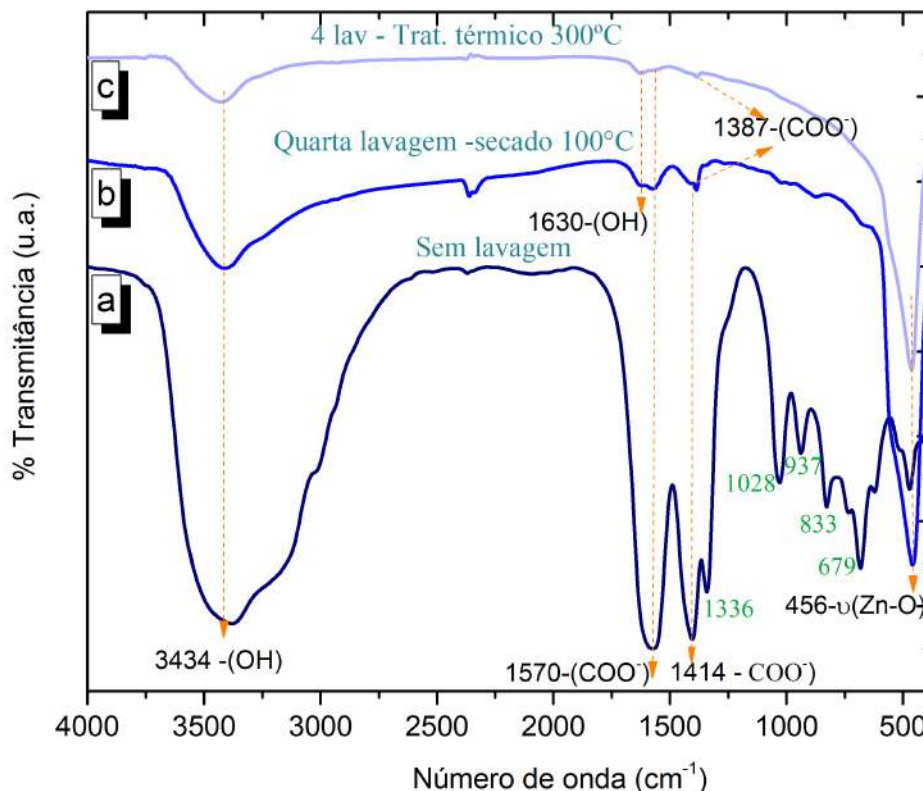


FIGURA 4.18: Espectros FTIR das amostras de ZnO com morfologia tipo porca correspondente ao precipitado obtido (a) sem lavagem, (b) após a quarta lavagem e secado a 100°C e (c) quarta lavagem, secado 100°C e tratamento térmico a 300°C durante duas horas.

grupo carboxilo, localizadas em  $1570\text{ cm}^{-1}$ ,  $1414\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, em concordância com a literatura [4.30], e desaparecem com o tratamento térmico. Estas bandas têm uma separação de frequência de  $\Delta_{\theta} = 156\text{ cm}^{-1}$ , o que permite prever a existência de um ligante de acetato monodentado tipo I, o que confirmaria a presença de íons acetato na formação das microporcas de ZnO como reportado na literatura [4.28], [4.31]. O incremento na intensidade da banda localizada a  $1387\text{ cm}^{-1}$  é a evidência de que o etanol é absorvido pela fase sólida do sistema durante o processo de lavagem em concordância com a referência [4.32]. Finalmente, foi observada uma banda predominante no espectro FTIR correspondente à vibração da ligação Zn-O localizada em  $456\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 4.19 ilustra os espectros FTIR do ZnO com morfologia tipo donuts das amostras sólidas obtidas das suspensões do precipitado sem lavagem, Fig.4.19(a), após a quarta lavagem com água e secado a 100°C Fig.4.19(b), assim como do pó obtido após o tratamento térmico a 300°C da amostra lavada quatro vezes com água e secado 100°C, Fig.4.19(c). No espectro correspondente às amostras obtidas sem lavagem

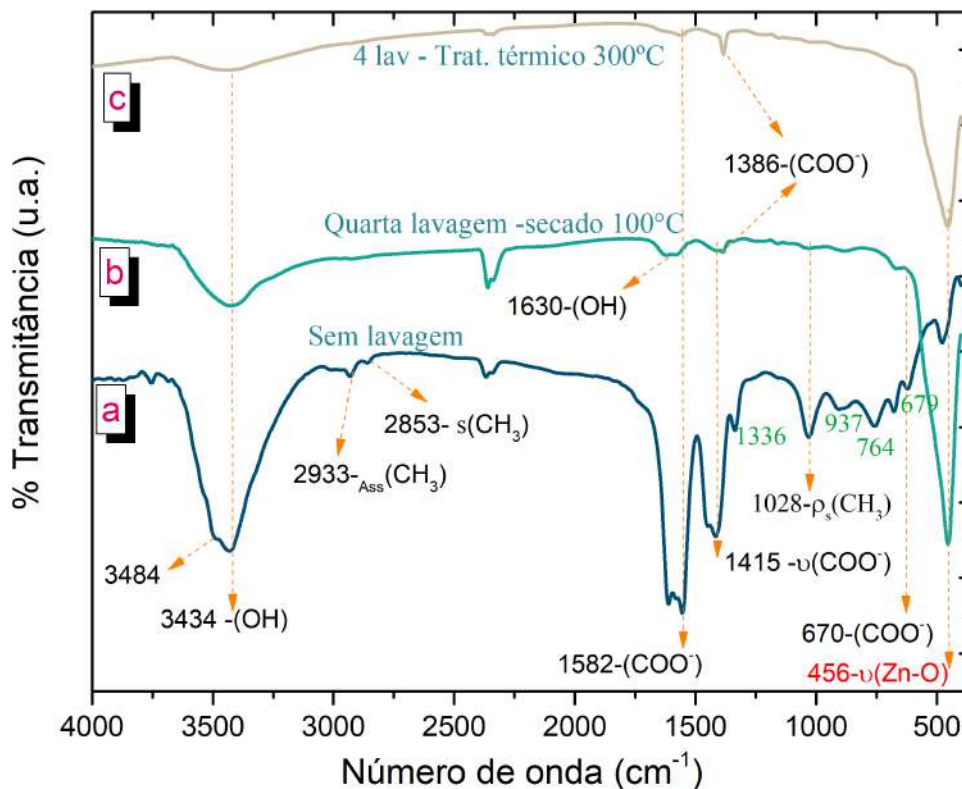


FIGURA 4.19: Espectros FTIR de amostras de ZnO com morfologia tipo donuts correspondente ao precipitado obtidas das suspensões: (a) sem lavagem, (b) quarta lavagem e secado a 100°C e (c) quarta lavagem, secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C durante duas horas.

e após a quarta lavagem e secado a 100 °C pode observa-se bandas associadas a íons do precursor acetato de zinco e ao etanol utilizado como solvente de síntese e de lavagem. As bandas a 3484 e 3434 cm<sup>-1</sup> é um indicio de que existem grupos OH<sup>-</sup> ligados de maneira intermolecular e/ou OH<sup>-</sup> livres provenientes do etanol, os diferentes valores de frequências se apresenta devido ao distinto número de oxigênios que rodeiam a cada um dos hidroxilos superficiais. As bandas a 2933 e 2853 cm<sup>-1</sup> contem informação sobre o grupo vibracional assimétrico e simétrico de tensão do grupo funcional CH<sub>3</sub> adsorvido. A banda localizada em 1582 e 1415 cm<sup>-1</sup> são associadas ao modo vibracional assimétrico e simétrico do grupo carboxilo (COO<sup>-</sup>); no entanto, a banda localizada a 1386 cm<sup>-1</sup> e a evidência de que o etanol é absorvido pela fase sólida do sistema durante o processo de lavagem [4.21]. A banda localizada a 670 cm<sup>-1</sup> correspondente à vibração do grupo carboxilo proveniente da contribuição dos íons acetato livres e ionizados. As outras bandas localizadas em 1336 cm<sup>-1</sup> e 1028 cm<sup>-1</sup> correspondem aos modos vibracionais do grupo CH<sub>3</sub> podem estar associados ao etanol absorvido na superfície das



nanopartículas, especificamente aos grupos etóxidos superficiais, como foi descrito na seção 4.4. Como pode evidenciar-se no espectro correspondente à amostra lavada por quatro vezes, secada a 100°C e tratada termicamente a 300°C, as bandas correspondentes aos grupos mencionados anteriormente diminuem em intensidade ou desaparecem completamente à medida que se avança no processo da lavagem e posterior tratamento térmico, o que permite concluir que os grupos de íons de acetato e/ou etanol absorvidos na superfície das nanoestruturas são eliminados completamente com o tratamento térmico. Deve-se ressaltar que a presença das bandas associadas ao grupo OH fisissorvido ou quimissorvido do meio ambiente só é evidente até a quarta lavagem, o que indica que o etanol elimina seletivamente estes grupos. Finalmente, a banda predominante nos dois espectros é a que corresponde ao modo de vibração Zn-O, localizada em  $\sim 456 \text{ cm}^{-1}$ .

Na Figura 4.20 se ilustra os espectros FTIR das amostras de ZnO com morfologia tipo esponja sintetizadas com etileno glicol acidificado com ácido nítrico. Amostras sólidas obtidas das suspensões do precipitado sem lavagem, Fig.4.20(a), após a quarta lavagem com água e secado a 100°C Fig.4.20(b), assim como do pó obtido após o tratamento térmico a 300°C da amostra lavada quatro vezes com água e seca a 100°C, Fig.4.20(c). As bandas localizadas em 3434, 1586 e 1385  $\text{cm}^{-1}$  foram associadas com água fisissorvida e modos vibracionais assimétricos e simétricos do grupo carboxilo ( $\text{COO}^-$ ), respectivamente. A banda localizada em 2960  $\text{cm}^{-1}$  somente foi observada na amostra sem lavagem e foi assinado ao modo vibracional de tensão da ligação  $\text{NH}\dots\text{O}$  da estrutura  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  [4.5], [4.33]. Além disso, observou-se a presença do modo vibracional simétrico de tenção do grupo funcional  $\text{CH}_3$  absorvido localizado em 2853  $\text{cm}^{-1}$  em concordância com a referencia [4.34]. A banda em 1612  $\text{cm}^{-1}$  foi associada ao modo vibracional de deformação do  $\text{NH}_3$  fisissorvido, mas a banda em 1592  $\text{cm}^{-1}$  da espécie quimissorvida não foi observa provavelmente devido à sobreposição das bandas [4.35]. A banda localizada em 1050  $\text{cm}^{-1}$  foi associada ao  $\rho_r$  ( $\text{CH}_3$ ) do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  [4.31].

Na Figura 4.21 se mostra como as bandas dos espectros correspondentes as amostras lavadas 4 vezes, secas a 100 °C e tratadas termicamente a 300 °C durante duas horas; no intervalo de frequências entre 2800 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  e no intervalo de frequências entre 1000 e 1800  $\text{cm}^{-1}$  se modificam, dependendo do tipo de morfologia que apresentam as diferentes amostras.

A banda localizada 3436  $\text{cm}^{-1}$  associada ao grupo OH no espectro correspondente à amostra com morfologia tipo esponja tem maior intensidade em comparação com as outras morfologias Fig. 4.21(a), devido à grande quantidade de impurezas de carbono

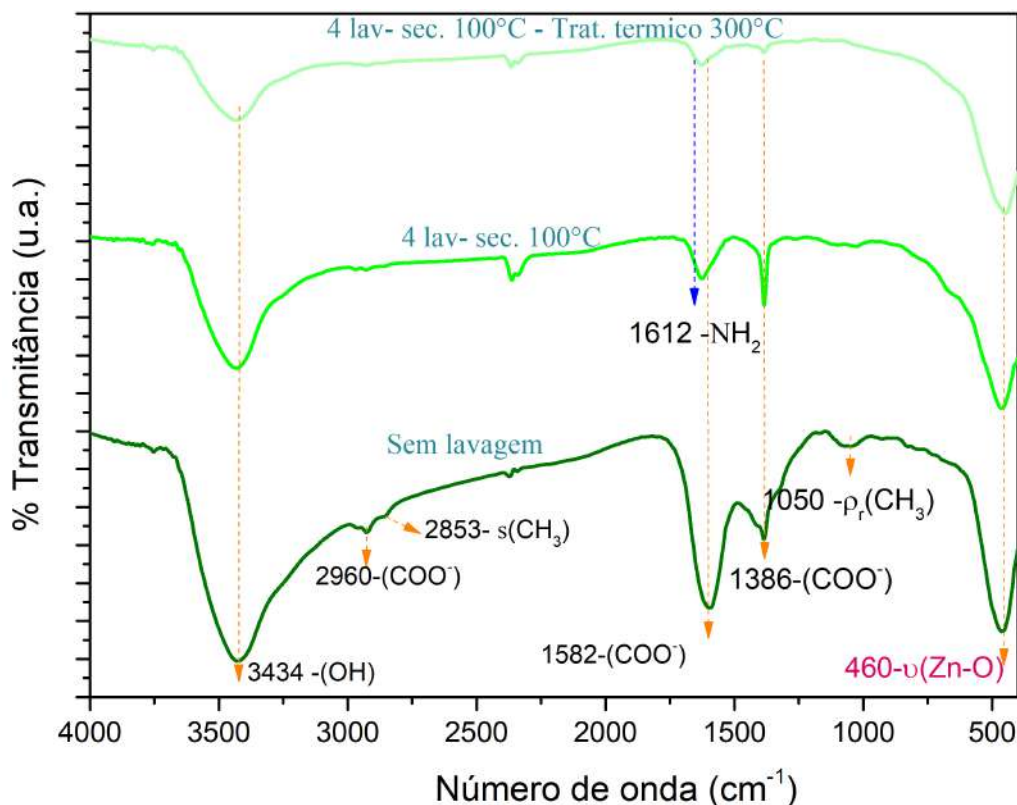


FIGURA 4.20: Espectros FTIR das amostras de ZnO com **morfologia tipo esponja** correspondente ao precipitado obtido (a) sem lavagem, (b) após a quarta lavagem e secado a 100°C e (c) quarta lavagem, secado 100°C e tratamento térmico a 300°C durante duas horas.

apresentada por esta amostra, é provável que os hidroxilos estejam adsorvidos sobre a matriz orgânica que recobrem as nanopartículas de ZnO e não sobre a superfície do óxido. A amostra com menor concentração de grupos OH é a amostra com morfologia tipo donuts, corroborando a eliminação seletiva dos grupos OH por parte dos grupos etóxidos na superfície das nanopartículas. Essa mesma tendência é observada para a banda localizada em 1620  $\text{cm}^{-1}$  associada também aos grupos OH, Fig. 4.21(b).

Com relação às bandas associadas aos grupos carboxilo ( $\text{COO}^-$ ) localizadas em 1389  $\text{cm}^{-1}$ , estas são predominantes nos espectros das amostras lavadas ou sintetizadas com água (morfologia tipo agulha, barra e esponja). Essa vibração é devida a ânions de acetato residual ligados quimicamente na superfície de ZnO durante o processo de síntese, difíceis de serem completamente removidos após a lavagem das amostras. No entanto, esta banda, quando se tem como ator principal o etanol (ou seja, as morfologias tipo porca e donuts) está associada a grupos etóxidos. O etanol que é adsorvido pelo ZnO

em formação durante a síntese e/ou lavagem experimental uma quimissorção dissociativa, gerando grupos etóxidos superficiais através da reação descrita na Eq. 4.8. Em conclusão, a fraca intensidade destas bandas nos espectros das amostras sintetizadas e/ou lavadas com etanol se deve à dessorção do etanol durante a secagem e tratamento térmico.

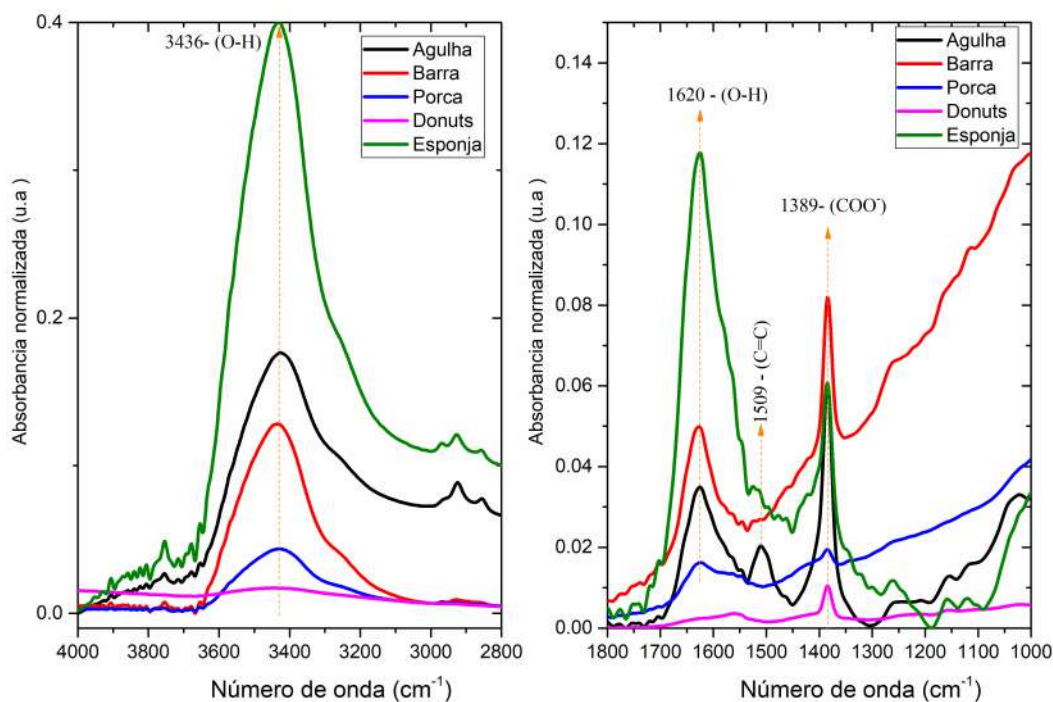


FIGURA 4.21: Espectros FTIR das amostras lavadas quatro vezes, secas a  $100^{\circ}\text{C}$  e tratadas termicamente a  $300^{\circ}\text{C}$  durante duas horas, correspondentes a os diferentes tipos de morfologias sintetizados. a) Intervalo de frequências entre  $4000 - 2800\text{ cm}^{-1}$ , b) intervalo de frequências entre  $1800$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Como se indica na literatura [4.26] [4.36] [4.37] [4.38], o espectro vibracional de uma amostra em pó contém informação sobre o tamanho, forma e estado de agregação das partículas que a conformam. Na Figura 4.22 se observam as bandas dos espectros no intervalo de frequências entre  $400$  e  $650\text{ cm}^{-1}$ , conhecida também como "finger print", das amostras com diferente morfologia. Evidencia-se claramente que as bandas dos espectros correspondentes as amostras com morfologia tipo agulha e barra, tem bandas predominantes localizadas acima de  $500\text{ cm}^{-1}$ , devido a que o óxido de zinco obtido no final do processo de síntese contém a contribuição das principais espécies hidróxido ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ).

Lembrando que estas morfologias têm um crescimento maior ao longo do eixo  $c$ , o que se reflete na intensidade desta vibração; como foi observado nos espectros FTIR nas

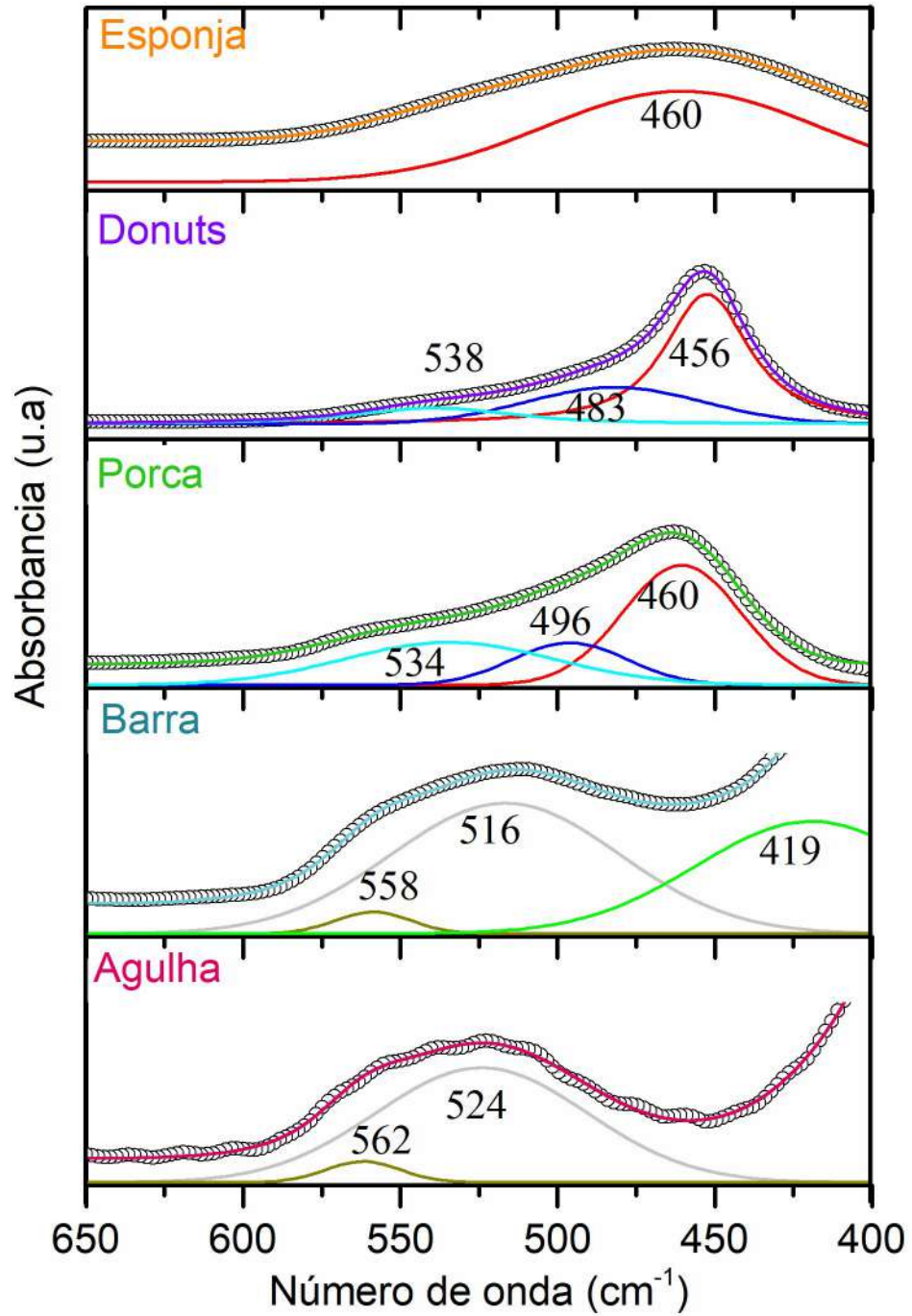


FIGURA 4.22: Deconvolução dos espectros FTIR na região entre 400 e 650  $\text{cm}^{-1}$  das amostras de ZnO com diferente morfologia.

Figuras 4.14 e 4.17. Esta banda mostra um deslocamento progressivo com o processo de lavado desde  $450\text{ m}^{-1}$  até  $516$  e  $524\text{ m}^{-1}$  para os sólidos com morfologia tipo barra e agulha, respectivamente. Isto indica que as "plaquetas" de espécies tipo hidróxido, que apresentam vibração em  $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ , vão se empilhando até formar as respectivas agulhas ou barras [4.29]. Consequentemente, as ligeiras diferenças morfológicas entre partículas tipo barra e agulha, se devem à mudança na temperatura de síntese, facilmente explicadas considerando as diferenças cinéticas no crescimento de cristais.

Na Figura 4.23 se mostra um esquema da relação das bandas características atribuídas a determinada morfologia.

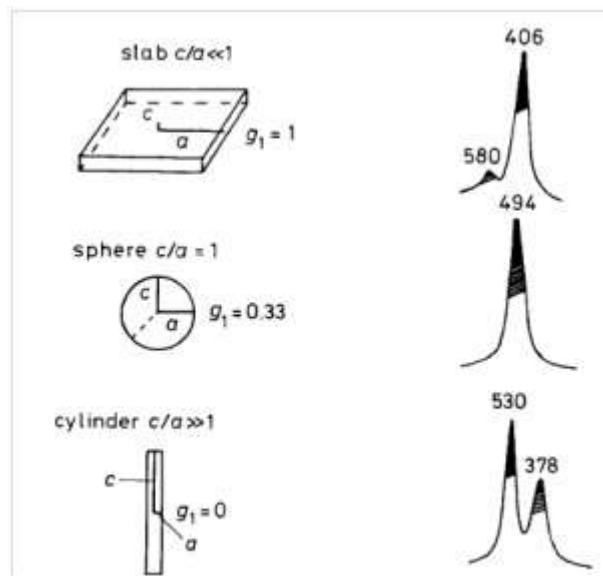


FIGURA 4.23: Bandas das vibrações FTIR da ligação Zn-O e a sua relação com as diferentes morfologias.

No caso das amostras com morfologia tipo porca e donuts apresentam duas bandas semelhantes em  $460, 496\text{ cm}^{-1}$  e  $456, 483\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Estas morfologias poderiam ser o resultado da combinação de dois tipos de morfologias iniciais, tipo plaqueta e esferoidal (ver Figura 4.23). Segundo Verges et al. [4.29] [4.37], os sólidos de ZnO com morfologia esferoidal tem uma banda de vibração predominante localizada em  $494\text{ cm}^{-1}$ , o que permitiria justificar a presença das bandas a  $496$  e  $483\text{ cm}^{-1}$  nas respectivas morfologias. As bandas a  $562, 558, 534, 538\text{ cm}^{-1}$  mostradas nas morfologias agulha, barra, porca e donuts, respectivamente podem ser associadas a vacâncias de oxigênio, como será corroborado pelas espectroscopias Raman e de fotoluminescência,

e sugerido por Zheng et.al [4.39].

Na tabela 4.2 realizou-se um resumo da designação da origem das bandas. A identificação desta origem é importante para formação do óxido de zinco.

TABELA 4.2: Lista de modos vibracionais FTIR determinados nas amostras de ZnO sintetizado pelo método de precipitação controlada com diferentes morfologias baseados em referências experimentais.

Agulha	Barra.	Porca.	Donuts.	Esponja	Modos de vibração - Ref.
3436	3436	3436	3436	3436	$OH^-$ [4.6] [4.23]
				2960	$NH_3.H_2O$ [4.5] [4.33]
					$CH_3$ [4.34]
1620	1620			—	$H_2O$ [4.25]
		1630	1630	—	$H_2O$ [4.25]
—	—	—	—	1612	$NH_3$ [4.35]
	—		1582	1582	$\vartheta_{simetrico}(COO^-)$ [4.26] [4.28]
1578	—	1570			$\vartheta_{simetrico}(COO^-)$
—	—	1414	1415	—	$\rho_s(CH_3)$ [4.32]
1389	1383				$\vartheta_{assimetrico}(COO^-)$ [4.26] [4.28]
—	—	1386	1386	1386	$\vartheta_{assimetrico}(COO^-)$ [4.30]
—	—	—	—	1050	$\rho_r(CH_3)$ [4.31]
—	—	—	1026	—	Etóxido [4.21]
520					$\vartheta(Zn - O)$ [4.28] [4.37] [4.29]
	509				$\vartheta(Zn - O)$
		460		460	$\vartheta(Zn - O)$
			456		$\vartheta(Zn - O)$

## 4.7 Evidências de crescimento preferencial nas diferentes morfologias

### 4.7.1 Difração de raios X

A forma de um cristal é determinada pelas taxas relativas de deposição de partículas em suas várias faces. A regra geral é que as faces que crescem mais lentamente aparecem como grandes faces desenvolvidas. As taxas de crescimento são determinadas principalmente pela força de ligação das partículas que atingem as várias superfícies do cristal, e isso depende da arquitetura interna do cristal. No entanto, qualquer fator que possa causar uma alteração na taxa de deposição em qualquer superfície influenciará o

hábito de crescimento do cristal. Os fatores externos que podem fazer isso são temperatura, supersaturação, tipo de solvente e concentração de impurezas. A relação entre a morfologia de um cristal e sua estrutura interna e simetria, no nível molecular, atraiu a atenção dos cientistas antes da estrutura interna ser determinada a partir de dados de difração. No entanto, devido à sua complexidade, a derivação da morfologia cristalina continua a ser um problema básico na teoria do crescimento de cristais [4.40].

Isso indica que a existência do solvente desempenha um papel importante no crescimento dos cristais, quando outros fatores de cristalização são determinados. Se as interações de adsorção entre a face de cristal e o solvente são fortes, as moléculas de solvente adsorvidas podem formar a camada superficial de solvente na interface cristal-líquido, inibindo assim o crescimento da face de cristal correspondente. Se uma superfície do cristal pode crescer, requer a remoção de moléculas de solvente adsorvidas na superfície. O referido processo de dessolvatação pode custar energia e resultar na diminuição da energia de ligação em relação ao vácuo, devido às interações de adsorção de moléculas do solvente com a superfície específica [4.41].

Para descrever a estrutura cristalina, difratogramas de raios X (DRX) de amostras de ZnO com diferente morfologia correspondentes a quarta lavagem e secas a 100°C são mostradas na Figura 4.24. Todos os picos de difração puderam ser indexados e correspondem à estrutura hexagonal compacta tipo Wurtzita, e a posição destes picos é consistente com os valores informados no (ICDD 36-1451).

Nas morfologias tipo agulha e barras, as moléculas de espécies hidróxido afetam fortemente o hábito de crescimento usual das micro-estruturas de ZnO, isto é, ao longo do eixo  $c$ , que é uma direção bem conhecida que tem a maior velocidade de crescimento em comparação com as outras direções de crescimento, como foi mencionada na seção 4.1 e 4.2 de mecanismo de crescimento das estruturas. Os difratogramas de raios - X para estas morfologias mostram um pico bem definido e mais intenso em  $2\theta = 22.876^\circ$  que corresponde ao plano (002), o que indica que a orientação de crescimento é ao longo do eixo  $c$  [4.42] [4.43].

No entanto a atração eletrostática do  $Zn(OH)_2$  com íons hidroxilo ou espécies tipo etóxido proporciona uma capacidade tipo surfactante para atuar como um portador iônico, resultando em uma inibição cinética do crescimento ao longo da direção [0001] como se pode evidenciar nos DRX correspondentes a amostras com morfologias tipo porca, donuts e esponja, Fig. 4.24(b).

Não se observaram fortes mudanças nos DRX quando as amostras lavadas por quatro vezes e secas a 100°C foram tratadas termicamente a 300°C, durante duas horas, como

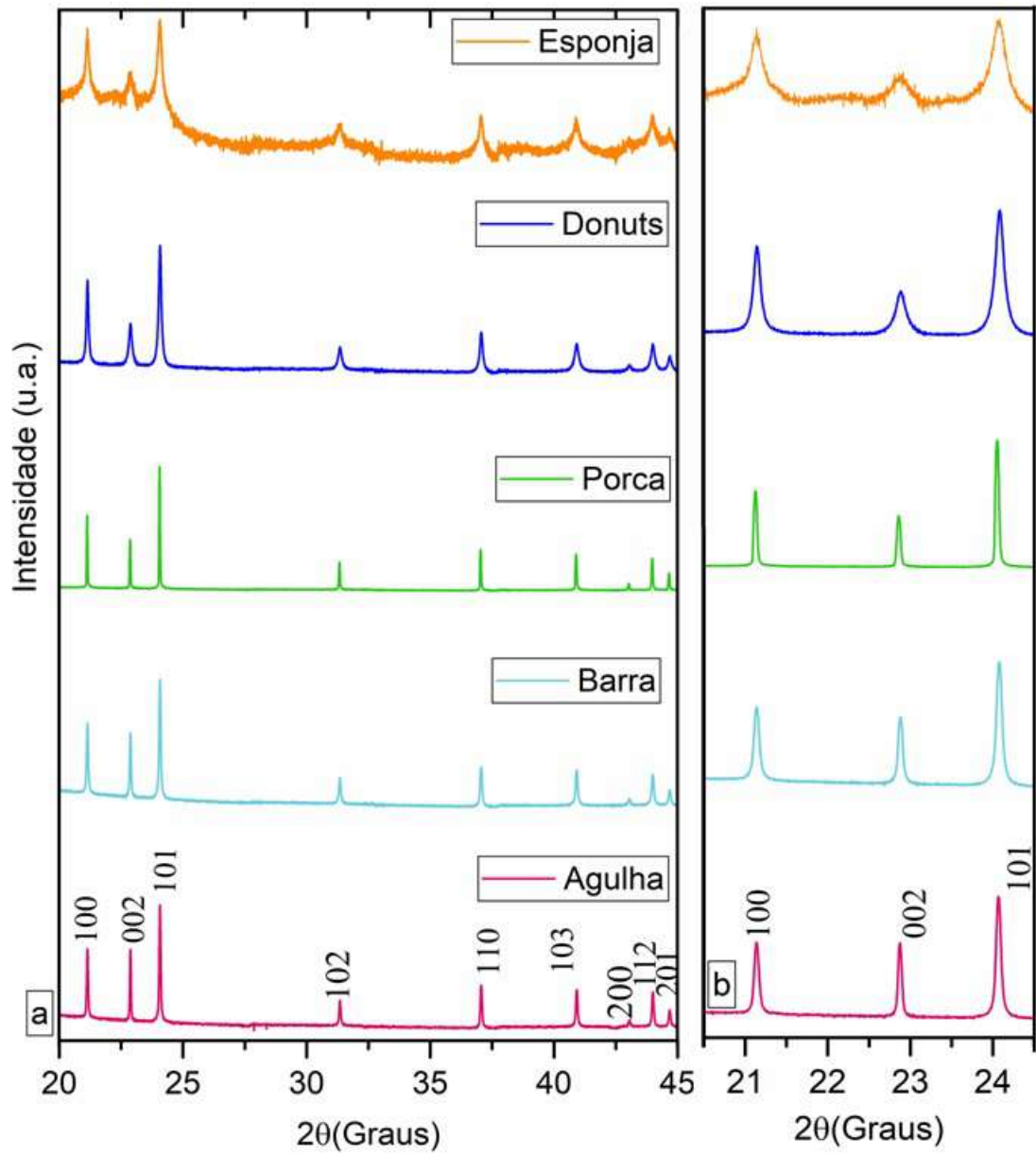


FIGURA 4.24: Difractogramas de raios X das amostras de ZnO com diferentes morfologias. As amostras foram obtidas após a quarta lavagem e posteriormente secas a 100°C. a) Difractograma completo mostrando todos os picos de difração e b) Três principais picos de difração do ZnO com estrutura hexagonal compacta tipo wurtzita.



se pode observar nos difratogramas da amostra de ZnO com morfologia tipo agulha, figura 4.25. Isto proporcionou a informação de que não é necessário tratar termicamente a amostra a altas temperaturas; ou seja, 100°C é suficiente para obter nanopartículas de ZnO de estrutura cristalina tipo Wurtzita. Lembre-se que o tratamento térmico a 300°C foi feito para eliminar impurezas do tipo carbóxilo na superfície das partículas. A presença destas impurezas é evidente através de espectroscopia FTIR; no entanto, não é possível evidenciar estas impurezas por DRX, já que são compostos que carecem de estrutura cristalina.

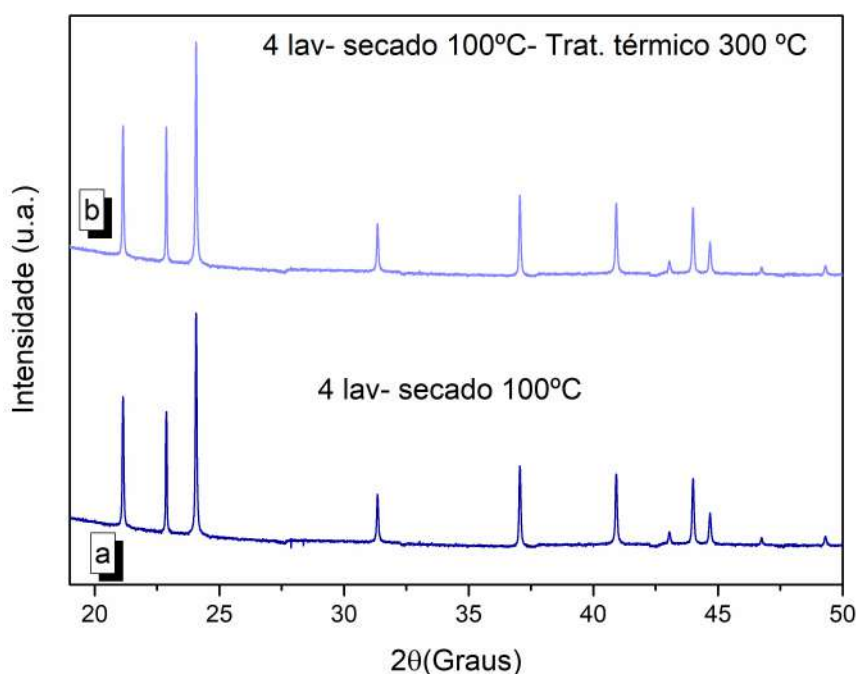


FIGURA 4.25: Difratogramas de raios X de amostras de ZnO com morfologia tipo agulha em diferentes etapas da síntese. (a) quarta lavagem com água e secado a 100°C, (b) quarta lavagem com água, secado a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C

Na Figura 4.26 mostra-se o refinamento Rietveld dos difratogramas correspondentes às amostras de ZnO com diferentes morfologias após a quarta lavagem, secas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C. Como pode observar-se, foram identificadas todas as reflexões de Bragg da estrutura hexagonal compacta tipo Wurtzita do ZnO. Os parâmetros estruturais mais importantes de cada uma das morfologias de ZnO sintetizadas, obtidos do refinamento Rietveld são resumidos na tabela 4.3. Estimativas do tamanho do cristalito a partir do alargamento de linha proporcionam valores de 100, 110, 121, 50, e 10 nm para as amostras lavadas quatro vezes, secas a 100°C e tratadas

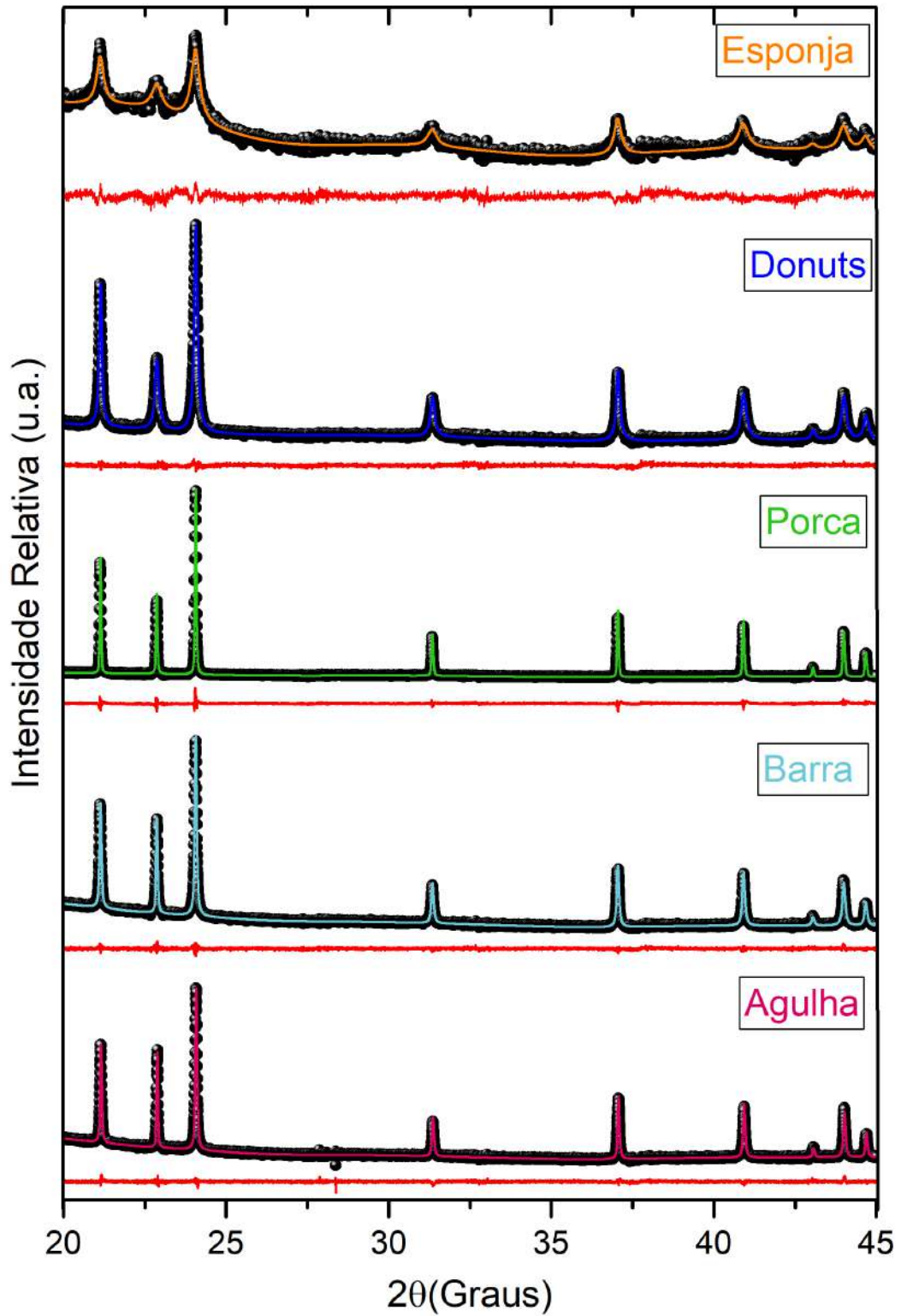


FIGURA 4.26: Refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X de amostras de ZnO com diferentes morfologias lavadas por quatro vezes, secas a 100°C e posterior tratamento térmico a 300°C.

termicamente a 300°C, correspondentes à morfologia tipo agulha, barra, porca, donuts e esponja, respectivamente.

TABELA 4.3: Lista dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento de Rietveld das nanopartículas de ZnO.

Morfologia	a (Å)	c (Å)	D <sub>p</sub> (nm)
Agulha	3.25061 (2)	5.20811 (4)	108(3)
Barra	3.25072(3)	5.20773(2)	125(2)
Porca	3.25072 (2)	5.20843 (3)	119(2)
Donuts	3.25044(2)	5.20790 (2)	59(2)
Esponja	3.2515 (3)	5.2094 (6)	10 (2)
ZnO Standard	3.249865 (5)	5.20674 (3)	—

A comparação dos picos das amostras obtidas ao final da etapa da lavagem e secado a 100°C e das amostras lavadas, secas e submetidas a tratamento térmico a 300°C durante duas horas, não mostra diferenças consideráveis, com exceção do pico (1 0 1) na amostra com morfologia tipo porca onde foi observado um aumento na intensidade relativa do pico localizado a 2θ = 24.08 de 32968.34 a 58015.10. O aumento da cristalinidade das nanopartículas pode ser devido à ordenação de longo alcance das células unitárias com a temperatura do tratamento térmico.

#### 4.8 Esquema geral proposto para a formação de estruturas de ZnO através do método de precipitação controlada.

A partir dos resultados obtidos e discussão levantada, um esquema que permite descrever o mecanismo de formação de micro - estruturas de ZnO através do método de precipitação controlada é proposto mostrado na Figura 4.27.

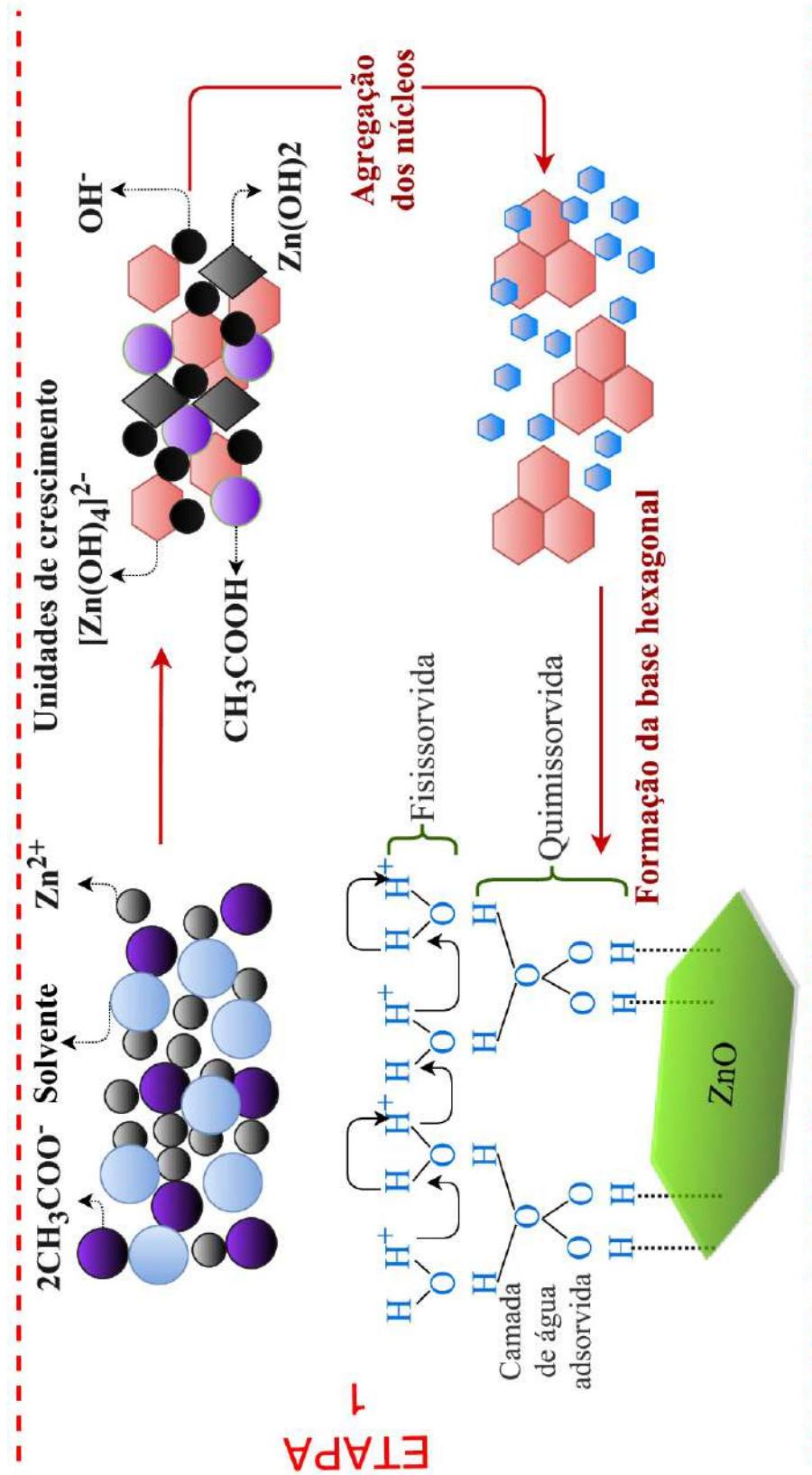
A síntese de diferentes morfologias utilizando o método de precipitação controlada tem três etapas bem definidas:

**Etapa 1 - conformação de unidades químicas de zinco produzidas por diferentes solventes de síntese** - forma-se as espécies que constituem os monômeros ou unidades químicas de crescimento do sistema produzidos pela dissociação do acetato de zinco no solvente de síntese e precipitados pelo agente precipitante (NH<sub>4</sub>OH).

***Etapa 2 - transformação de estas unidades químicas a compostos intermediários produzidos pelo solvente da lavagem*** - os núcleos (agregação das unidades químicas) crescem e os nanocristais (partículas primárias) obtidos são cobertos por um "envoltório" de natureza orgânica que os protege contra a dissolução. O solvente de lavagem continua agregando estes nanocristais formados por compostos intermediários na forma de "plaquetas" que podem ser empilhadas para reduzir a interface líquido-sólido formando agregados esferoidais ou bi piramidais, dependendo do solvente de síntese. A homogeneização do sistema é provocada pelo efeito da agitação mecânica (alto cisalhamento).

Os compostos intermediários que se formam no sistema, ou que são desprendidos das plaquetas pela ação do efeito de cisalhamento, juntam-se para formar cristais com morfologia definida (agulha, barra, porca, etc.). A presença dos íons ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ ), que depende do solvente de lavagem, que interagem com os compostos intermediários, nas interfaces, contribui para a sua cimentação e a subsequente inibição do crescimento em certas direções quando o processo de nucleação é encerrado. Nessas regiões, podem ocorrer fenômenos de precipitação local em fase sólida porque a solubilidade é menor em comparação com as regiões próximas da superfície da partícula, o que levaria a estruturas maiores do que outras.

***Etapa 3) decomposição térmica dos compostos intermediários para completar a transformação a ZnO*** - Quando o solvente evapora durante a secagem do sedimento, a fase sólida é submetida a forças causadas pelo fenômeno capilar na interface líquido-gás-sólido. Essas forças de capilaridade aproximam os nanocristais (partículas primárias) que conformam um cristal (partícula secundária) de determinada morfologia gerando poros na estrutura.



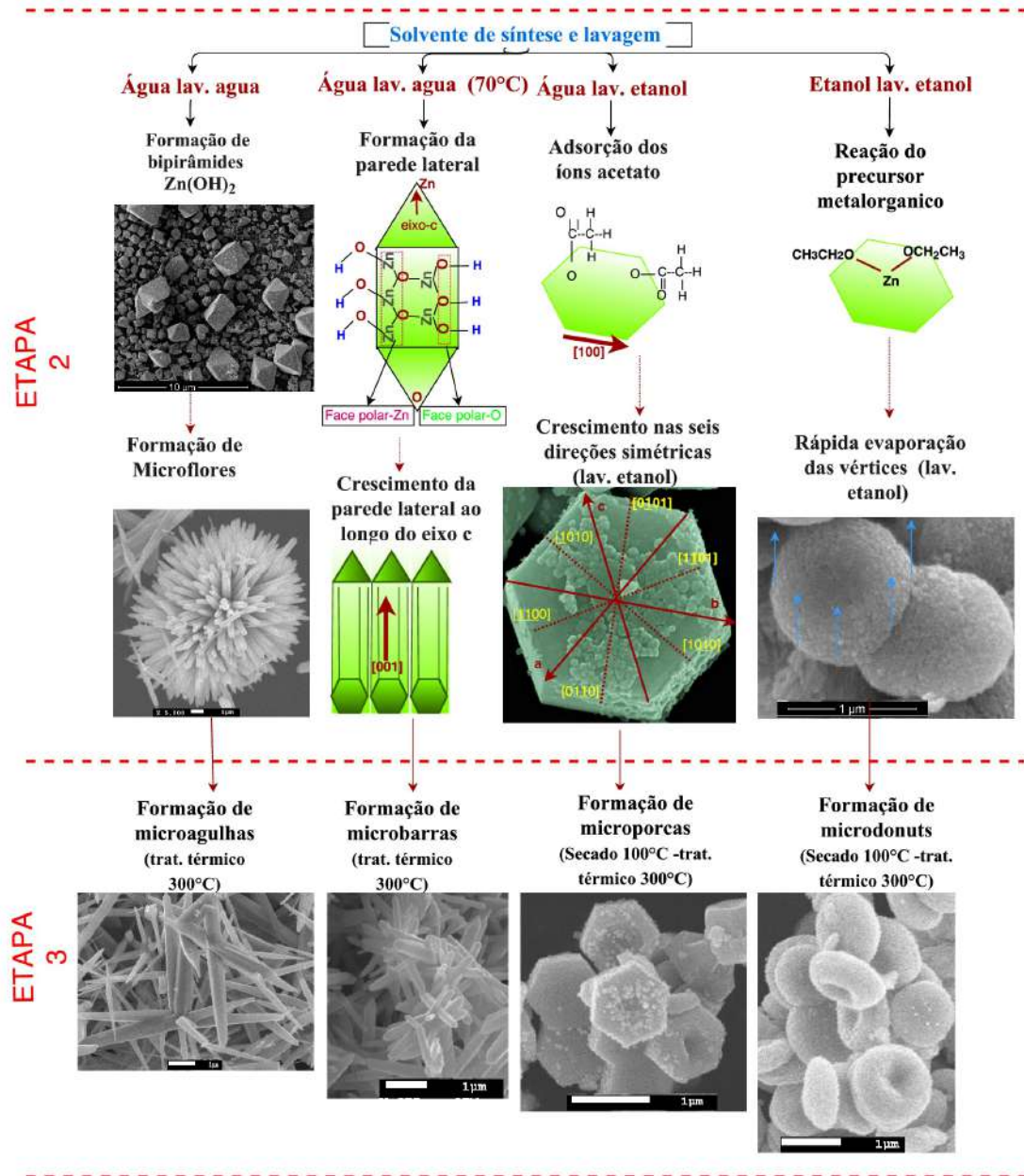


FIGURA 4.27: Esquema geral proposto do mecanismo de formação de estruturas de ZnO com diferente morfologia.

# Referências

- [4.1] C. Klingshirn, B. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, J. Geurts, and J. Geurts, “From fundamental properties towards novel applications. vol. 120 springer series in materials science,” 2010.
- [4.2] S. Al-Hilli and M. Willander, “The ph response and sensing mechanism of n-type zno/electrolyte interfaces,” *Sensors*, vol. 9, no. 9, pp. 7445–7480, 2009.
- [4.3] B. Guillot, “A molecular dynamics study of the far infrared spectrum of liquid water,” *The Journal of chemical physics*, vol. 95, no. 3, pp. 1543–1551, 1991.
- [4.4] A. Wander, F. Schedin, P. Steadman, A. Norris, R. McGrath, T. Turner, G. Thornton, and N. Harrison, “Stability of polar oxide surfaces,” *Physical review letters*, vol. 86, no. 17, p. 3811, 2001.
- [4.5] C. Jagadish and S. J. Pearton, *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011.
- [4.6] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, and A. Umar, “Zinc oxide nanostructures for no 2 gas–sensor applications: A review,” *Nano-Micro Letters*, vol. 7, no. 2, pp. 97–120, 2015.
- [4.7] S. Akhter, K. Lui, and H. H. Kung, “Comparison of the chemical properties of the zinc-polar, the oxygen-polar, and the nonpolar surfaces of zinc oxide,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 89, no. 10, pp. 1958–1964, 1985.
- [4.8] J. Muir, Y. Choi, and H. Idriss, “Computational study of ethanol adsorption and reaction over rutile tio 2 (110) surfaces,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14, no. 34, pp. 11910–11919, 2012.

- [4.9] F. Fabbri, M. Villani, A. Catellani, A. Calzolari, G. Cicero, D. Calestani, G. Calestani, A. Zappettini, B. Dierre, T. Sekiguchi, *et al.*, “Zn vacancy induced green luminescence on non-polar surfaces in zno nanostructures,” *Scientific reports*, vol. 4, p. 5158, 2014.
- [4.10] C. F. Baes, R. E. Mesmer, *et al.*, *Hydrolysis of cations*. Wiley, 1976.
- [4.11] M. Montero Muñoz, “Síntese e caracterização das propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de zno,” 2013.
- [4.12] G. Amin, M. Asif, A. Zainelabdin, S. Zaman, O. Nur, and M. Willander, “Influence of ph, precursor concentration, growth time, and temperature on the morphology of zno nanostructures grown by the hydrothermal method,” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2011, p. 5, 2011.
- [4.13] J. Gupta, P. Bhargava, and D. Bahadur, “Morphology dependent photocatalytic and magnetic properties of zno nanostructures,” *Physica B: Condensed Matter*, vol. 448, pp. 16–19, 2014.
- [4.14] H. G. Dietrich and J. Johnston, “Equilibrium between crystalline zinc hydroxide and aqueous solutions of ammonium hydroxide and of sodium hydroxide,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 49, no. 6, pp. 1419–1431, 1927.
- [4.15] T. Kawano and H. Imai, “A simple preparation technique for shape-controlled zinc oxide nanoparticles: Formation of narrow size-distributed nanorods using seeds in aqueous solutions,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 319, no. 1-3, pp. 130–135, 2008.
- [4.16] R. Pawar, J. Shaikh, A. Babar, P. Dhere, and P. Patil, “Aqueous chemical growth of zno disks, rods, spindles and flowers: ph dependency and photoelectrochemical properties,” *Solar Energy*, vol. 85, no. 5, pp. 1119–1127, 2011.
- [4.17] B. Shouli, C. Liangyuan, L. Dianqing, Y. Wensheng, Y. Pengcheng, L. Zhiyong, C. Aifan, and C. C. Liu, “Different morphologies of zno nanorods and their sensing property,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 146, no. 1, pp. 129–137, 2010.
- [4.18] B. Ludi and M. Niederberger, “Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization,” *Dalton Transactions*, vol. 42, no. 35, pp. 12554–12568, 2013.
- [4.19] L. Shi, A. J. Naik, J. B. Goodall, C. Tighe, R. Gruar, R. Binions, I. Parkin, and J. Darr, “Highly sensitive zno nanorod-and nanoprism-based no2 gas sensors: size



- and shape control using a continuous hydrothermal pilot plant,” *Langmuir*, vol. 29, no. 33, pp. 10603–10609, 2013.
- [4.20] R. Khokhra, R. K. Singh, and R. Kumar, “Effect of synthesis medium on aggregation tendencies of zno nanosheets and their superior photocatalytic performance,” *Journal of materials science*, vol. 50, no. 2, pp. 819–832, 2015.
- [4.21] R. G. Greenler, “Infrared study of the adsorption of methanol and ethanol on aluminum oxide,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 37, no. 9, pp. 2094–2100, 1962.
- [4.22] M. Wang, S. H. Hahn, J. S. Kim, J. S. Chung, E. J. Kim, and K.-K. Koo, “Solvent-controlled crystallization of zinc oxide nano (micro) disks,” *Journal of Crystal Growth*, vol. 310, no. 6, pp. 1213–1219, 2008.
- [4.23] N. Shanmugam, K. Dhanaraj, G. Viruthagiri, K. Balamurugan, and K. Deivam, “Synthesis and characterization of surfactant assisted mn<sup>2+</sup> doped zno nanocrystals,” *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. S758–S764, 2016.
- [4.24] T. Tsakalakos, I. A. Ovid’ko, and A. K. Vasudevan, *Nanostructures: synthesis, functional properties and application*, vol. 128. Springer Science & Business Media, 2012.
- [4.25] D. Scarano, S. Bertarione, G. Spoto, A. Zecchina, and C. O. Arean, “Ftir spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide,” *Thin Solid Films*, vol. 400, no. 1-2, pp. 50–55, 2001.
- [4.26] J. Zhang, P. Zhu, J. Li, J. Chen, Z. Wu, and Z. Zhang, “Fabrication of octahedral-shaped polyol-based zinc alkoxide particles and their conversion to octahedral polycrystalline zno or single-crystal zno nanoparticles,” *Crystal Growth and Design*, vol. 9, no. 5, pp. 2329–2334, 2009.
- [4.27] J. Rodriguez-Paez, A. Caballero, M. Ocana, C. Moure, P. Duran, and J. Fernandez, “Synthesis of nanoparticle zno powders by controlled precipitation,” *Ceram. Trans*, vol. 83, pp. 19–26, 1997.
- [4.28] J. Rodriguez-Paez, A. Caballero, M. Villegas, C. Moure, P. Duran, and J. Fernandez, “Controlled precipitation methods: formation mechanism of zno nanoparticles,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 7, pp. 925–930, 2001.

- [4.29] M. A. Vergés, A. Mifsud, and C. Serna, "Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 86, no. 6, pp. 959–963, 1990.
- [4.30] V. Muşat, A. Tăbăcaru, B. Ş. Vasile, and V.-A. Surdu, "Size-dependent photoluminescence of zinc oxide quantum dots through organosilane functionalization," *RSC Advances*, vol. 4, no. 108, pp. 63128–63136, 2014.
- [4.31] K. Nakamoto, K. Nakamoto, *et al.*, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley, 1977.
- [4.32] D. Djouadi, M. Meddouri, A. Chelouche, L. Hammiche, and A. Aksas, "Structural and morphological characterizations of zno nanopowder synthesized by hydrothermal route using inorganic reactants," *Journal of Semiconductors*, vol. 35, no. 12, p. 123001, 2014.
- [4.33] R. Waldron and D. Hornig, "Infrared spectra and structure of crystalline ammonia hydrates," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 75, no. 23, pp. 6079–6080, 1953.
- [4.34] A. Djelloul, M. Aida, and J. Bougdira, "Photoluminescence, ftir and x-ray diffraction studies on undoped and al-doped zno thin films grown on polycrystalline  $\alpha$ -alumina substrates by ultrasonic spray pyrolysis," *Journal of Luminescence*, vol. 130, no. 11, pp. 2113–2117, 2010.
- [4.35] A. Tench and D. Giles, "Infra-red study of the adsorption of ammonia on mgo. part 1. the dehydrated surface," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 68, pp. 193–196, 1972.
- [4.36] S. Hayashi, N. Nakamori, and H. Kanamori, "Generalized theory of average dielectric constant and its application to infrared absorption by zno small particles," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 46, no. 1, pp. 176–183, 1979.
- [4.37] M. Andres-Verges and M. Martinez-Gallego, "Spherical and rod-like zinc oxide microcrystals: morphological characterization and microstructural evolution with temperature," *Journal of materials science*, vol. 27, no. 14, pp. 3756–3762, 1992.
- [4.38] M. Ocana, V. Fornes, J. G. Ramos, and C. Serna, "Factors affecting the infrared and raman spectra of rutile powders," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 75, no. 2, pp. 364–372, 1988.

- [4.39] Y. Zheng, C. Chen, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng, K. Wei, J. Zhu, and Y. Zhu, “Luminescence and photocatalytic activity of zno nanocrystals: correlation between structure and property,” *Inorganic chemistry*, vol. 46, no. 16, pp. 6675–6682, 2007.
- [4.40] Z. Berkovitch-Yellin, “Toward an ab initio derivation of crystal morphology,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, no. 26, pp. 8239–8253, 1985.
- [4.41] G. Chen, C. Chen, M. Xia, W. Lei, F. Wang, and X. Gong, “A study of the solvent effect on the crystal morphology of hexogen by means of molecular dynamics simulations,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 32, pp. 25581–25589, 2015.
- [4.42] S. Yamabi and H. Imai, “Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions,” *Journal of materials chemistry*, vol. 12, no. 12, pp. 3773–3778, 2002.
- [4.43] S.-Y. Pung, K.-L. Choy, X. Hou, and C. Shan, “Preferential growth of zno thin films by the atomic layer deposition technique,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 43, p. 435609, 2008.

## Capítulo 5

# Estudo das propriedades ópticas e vibracionais das estruturas de ZnO

A espectroscopia de fotoluminescência (PL), é uma poderosa técnica de pesquisa não destrutiva e é a ferramenta de análise que é utilizada ao longo deste capítulo. PL pode ser usado para sondar diretamente níveis eletrônicos formados dentro do gap de energia de um semicondutor, uma vez que a emissão observada é o resultado direto dessa estrutura. PL nos termos mais básicos é a técnica experimental onde os fótons iluminam um material e a emissão de luz resultante é examinada.

No capítulo 4 foram sintetizadas estruturas de ZnO com diferentes morfologias e foram discutidas as suas propriedades vibracionais, estruturais e o mecanismo de crescimento e formação. Estas estruturas de óxido de zinco são de particular interesse devido ao seu potencial para uma variedade de aplicações, por exemplo, em optoeletrônica, detecção como sensores de gás e especialmente em fotocatalise. Em muitas dessas aplicações, as propriedades ópticas dos materiais são de grande interesse. Além disso, a caracterização óptica é útil para obter mais informações sobre o material, como tipos e concentrações de diferentes defeitos intrínsecos (nativos).

Os defeitos intrínsecos em óxidos semicondutores nanoestruturados são muito comuns, e durante várias décadas têm havido debates sobre a origem das bandas de emissão dos defeitos, como por exemplo, a banda de emissão verde do ZnO.

Os defeitos nativos ou intrínsecos são imperfeições na rede cristalina que envolve apenas os elementos constituintes [5.1]. Os defeitos intrínsecos podem influenciar fortemente as propriedades elétricas e ópticas de um semicondutor, afetando (positiva ou negativamente) a dopagem, a vida útil do portador minoritário e a eficiência luminescente, e

estão diretamente envolvidos nos mecanismos de difusão relacionados ao crescimento, processamento e degradação do dispositivo [5.2]. Compreender a incorporação e o papel dos defeitos pontuais em ZnO é, portanto, essencial para uma aplicação bem sucedida do semicondutor.

O ZnO apresenta uma grande variedade de linhas luminescentes que varrem quase toda a faixa do espectro visível e UV próximo (2.0 eV a 3.45 eV). A banda luminescente mais intensa é comumente encontrada perto do valor do gap de energia, com linhas de emissão melhor observadas em baixas temperaturas que se originam na recombinação de éxcitons livres e ligados [5.3].

## 5.1 Caracterização fotoluminescente das estruturas de ZnO com diferente morfologia

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho são apresentados nas figuras a seguir. Mostram-se Espectros PL a 10K do ZnO sintetizado com diferente morfologia das amostras lavadas quatro vezes, secas a 100°C e tratadas termicamente a 300°C durante duas horas. A curva preta é o resultado da medição; a curva colorida é o resultado do ajuste e as curvas pontilhadas mostram picos Lorentzianos ou Gaussianos individuais como resultado do ajuste.

### 5.1.1 PL da amostra de ZnO com morfologia tipo agulha

Na figura 5.1 mostra-se o espectro de fotoluminescência a baixas temperaturas (10K) da amostra sintetizada e lavada quatro vezes com água, seca a 100°C e tratamento térmico a 300°C com morfologia tipo agulha. A análise de dados após o ajuste na região de altas energias revelou a presença de pelo menos cinco emissões para esta amostra. Um pico forte e estreito (FWHM = 10.93 meV) centrado em 3.391 eV foi atribuído à emissão da borda próxima (NBE) do ZnO originada da recombinação direta do éxciton livre FX [5.3] [5.4] [5.5] [5.6]. Deve-se mencionar que, o pico a 3.391 eV não foi encontrado ou reportado na literatura e somente foi observado para o ZnO com morfologia tipo agulha.

O pico centrado em 3.348 eV foi atribuído ao éxciton ligado ao doador I<sub>11</sub> (Donor Bound Exciton DBE), em concordância com as emissões citadas por Meyer et al. [5.7] [5.8]. Tais picos claramente definidos também são as impressões digitais da alta qualidade cristalina da amostra, como também demonstrado pelos estudos estruturais.

O pico fraco centrado em 3.271 eV, foi assinado a uma réplica de fônon LO do pico

de éxciton ligado ( 77 meV abaixo do pico do éxciton). O espaçamento de 77 meV é consistente com o encontrado na literatura [5.9]. O pico largo em 3.171 eV (emissão violeta) é atribuído às transições dos estados de zinco intersticial (Zni) para a banda de valência. Lembrando que o zinco intersticial (Zni) só pode existir no estado de carga 2+ (ver figura 5.2), e se comporta como doador raso com um nível de energia localizado entre 300 e 220 meV abaixo do mínimo da banda de condução (MBC) [5.10] [5.11]. Muitas discussões de dados experimentais na literatura [5.12], baseiam-se em cálculos dos níveis de energia de Zni localizado a 220 meV abaixo da banda de condução e de VZn como nível acceptor 300 meV acima do máximo banda de valência (MBV) [5.13] [5.14]. Portanto, o pico em 3.06 eV (emissão azul) pode estar relacionado à transição dos elétrons da banda de condução ao nível de vacância de Zn (VZn).

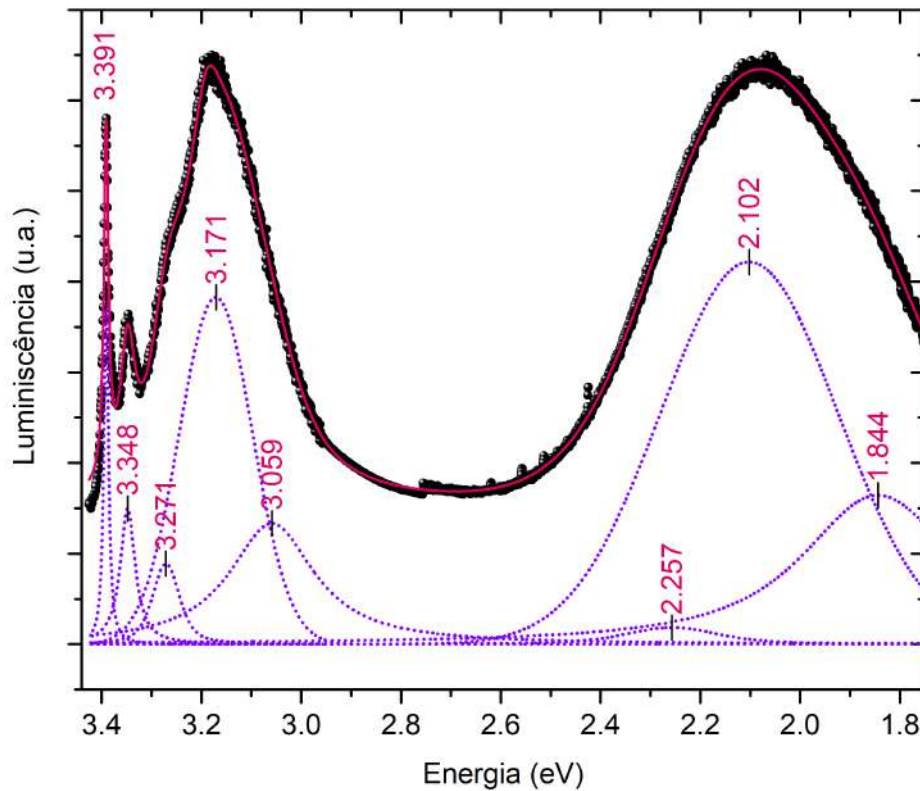


FIGURA 5.1: Emissões de PL em baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO com morfologia tipo agulha. O espectro (pontos escuros) foi modelado ajustando oito gaussianas (curvas coloridas).

Na região de energia intermediária o espectro PL mostra uma banda de emissão larga que pode ser decomposta em três emissões para a amostra com morfologia tipo agulha. Segundo Wu et al. [5.15] que estudaram a estequiometria e as deficiências de oxigênio de ZnO e descobriram que a intensidade da emissão verde apresenta uma boa correlação

com a deficiência de oxigênio no ZnO. Li et al. [5.16] sugeriu que a intensidade da emissão verde atribuída à vacâncias de oxigênio varia com diferentes morfologias do ZnO. Isso demonstra que existem várias quantidades de vacâncias de oxigênio nas amostras de ZnO com diferentes morfologias, e as vacâncias de oxigênio diminuem na seguinte ordem: morfologia tipo tampa > discos > anéis > barras e agulhas. A dependência da emissão verde sobre a morfologia de ZnO também foi observada por Andelman et al. [5.17], e descobriu que a maior intensidade da fotoluminescência no verde corresponde à forma com a maior relação superfície/volume, que envolveu a maior quantidade de vacâncias de oxigênio superficiais.

Segundo Janotti et al. [5.18] a emissão no verde centrada em 2.257 eV está relacionada às vacâncias de Zn, que atuam como aceptoras. Observamos que a passivação da luminescência verde por hidrogênio é muito plausível se a luminescência verde for causada por vacâncias de zinco; átomos de hidrogênio passivam vacâncias de zinco formando fortes ligações químicas O–H [5.18]. Nós assumimos que a formação de ligações O-H seja o processo energeticamente favorável para a estabilização da superfície superior e inferior das agulhas de ZnO.

O intervalo de energia entre o mínimo da banda de condução e o nível Oi ( 2.28 eV) também está em conformidade com a emissão verde, mas a probabilidade de formar Oi é pouca devido ao diâmetro maior do átomo de oxigênio [5.12]. De acordo com o mencionado no capítulo 4 (ver seção 4.1), a amostra com morfologia tipo agulha apresenta uma deficiência de cargas na sua formação, que daria lugar a vacâncias para sua estabilização e crescimento ao longo do eixo c as que seriam passivadas por hidrogênios para compensar essa deficiência em conformidade com o reportado por Janotti et al.

O pico largo centrado em 2.102 eV correspondente a emissão no amarelo está relacionado a um nível profundo ou um estado de armadilhamento atribuído à vacância de oxigênio com um elétron (oxigênio singleto). Esta emissão amarela também pode ser atribuída à presença de Zn(OH)<sub>2</sub> que está ligado à superfície dos aglomerados com forma tipo agulha provavelmente devido a diferentes propriedades de adsorção de água do composto ZnO.

No processo de crescimento de partículas, sabe-se que existem várias espécies de OH perto das nanopartículas de ZnO [5.19]:

1. A dissociação da água em locais de vacância de oxigênio leva à adsorção do grupo OH na superfície polar O-ZnO (000 $\bar{1}$ )
2. Dissociação parcial da água na superfície ZnO ( $\bar{1}0\bar{1}0$ ) produzindo água coexistindo com espécies OH.

3. Espécies OH isoladas formadas em superfície ZnO ( $\bar{1}0\bar{1}0$ ),
4. Interação de moléculas de água com defeitos formando espécies de hidroxilas (ou O-HO).

Portanto, a emissão amarela parece estar mais relacionada à presença de grupos hidroxilo  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , ao invés de estar relacionada a oxigênio intersticial ou vacâncias de oxigênio ionizado individualmente, de acordo com os resultados de espectroscopia infravermelha e o modelo de formação proposto no capítulo 4 e em conformidade com a literatura [5.8], [5.20] [5.21]. A emissão vermelha centrada em 1.844 eV foi atribuída à transição das vacâncias de oxigênio (Vo) para a banda de valência e / ou uma transição relacionada ao oxigênio intersticial (Oi) e Vo, cuja emissão de energia varia de 1.65 a 1.99 eV [5.22].

### 5.1.2 PL da amostra de ZnO com morfologia tipo barra

A região de alta energia (ultravioleta) na amostra de ZnO com morfologia tipo barra, Fig. 5.2(a) pode ser deconvoluída em três gaussianas. O pico centrado em  $\sim 3.366$  eV foi atribuído ao éxciton ligado ao doador neutro  $I_3$  ( $D_0X$ ), segundo Meyer et al. [5.7]. O pico em torno de 3.279 eV foi atribuído a uma réplica do fônon LO do pico de exciton ligado ao doador neutro ( 87 meV abaixo do pico do éxciton ligado) [5.23]. O pico localizado em 3.179 eV (emissão violeta) é atribuído às transições dos estados de zinco intersticial (Zni) para a banda de valência, similar ao observado na amostra com morfologia tipo agulha.

A região de energia intermediária (visível) foi deconvoluída também em três gaussianas, o pico centrado em 2.613 eV (472 nm) corresponde à emissão no azul. As emissões azuis a 472 e 482 nm são emissões características de alguns óxidos como ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  e são causadas por defeitos de oxigênio [5.24] [5.25].

A emissão em verde centrada em 2.301 eV foi atribuída a vacâncias de zinco passivadas por hidrogênio para formar ligações O-H, conforme o discutido para a amostra com morfologia tipo agulha. O possível mecanismo de formação da vacância que dá lugar à microestrutura tipo barra é mostrado na Fig. 5.2(b). A luminescência em laranja/vermelho centrada em 2.033 eV foi atribuída à transição do elétron da banda de condução para oxigênios intersticiais situados a 1.95eV abaixo da banda de condução. Embora vários defeitos sejam responsáveis pela luminescência na faixa de 1.80-1.95 eV,



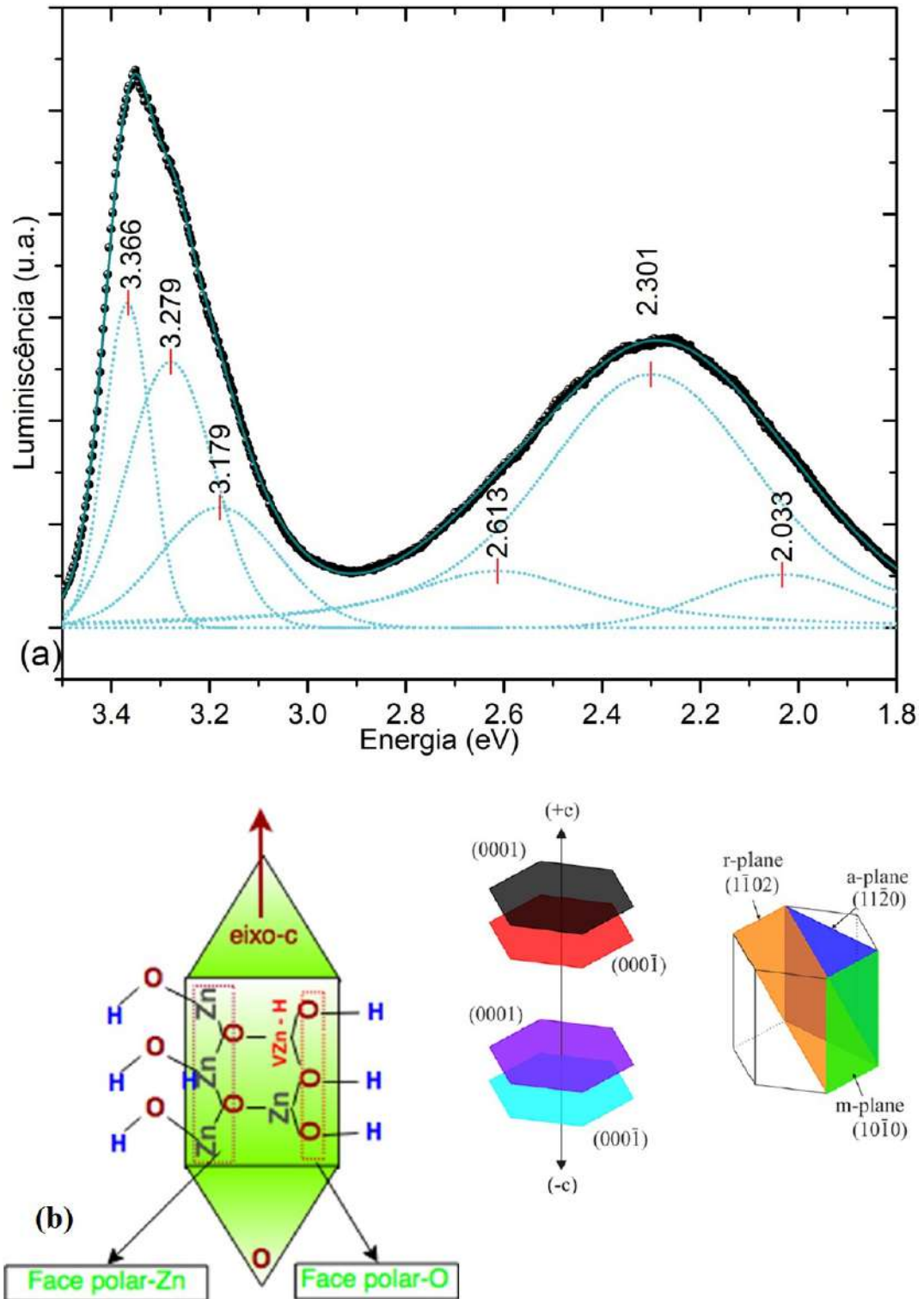


FIGURA 5.2: (a) Emissões de PL a baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO sintetizado com morfologia tipo barra. (b) Possível mecanismo de formação de vacâncias de Zinco em barras de ZnO. Passivação por grupos OH.

a natureza dos defeitos deve ser diferente em amostras preparadas com diferentes solventes.

### 5.1.3 PL da amostra de ZnO com morfologia tipo Porca

O espectro de fotoluminescência a baixas temperaturas (10 K) da amostra de ZnO como morfologia tipo porca é mostrada na Figura 5.3. Foram identificados vários componentes. Na região UV, o pico centrado a 3.300 eV pode ser atribuído a éxcitons ligados a defeitos estruturais, no entanto sua natureza não é clara, nem reportada na literatura.

Pares doador-aceptor (DAP) são encontrados em ZnO não dopado com emissão cen-

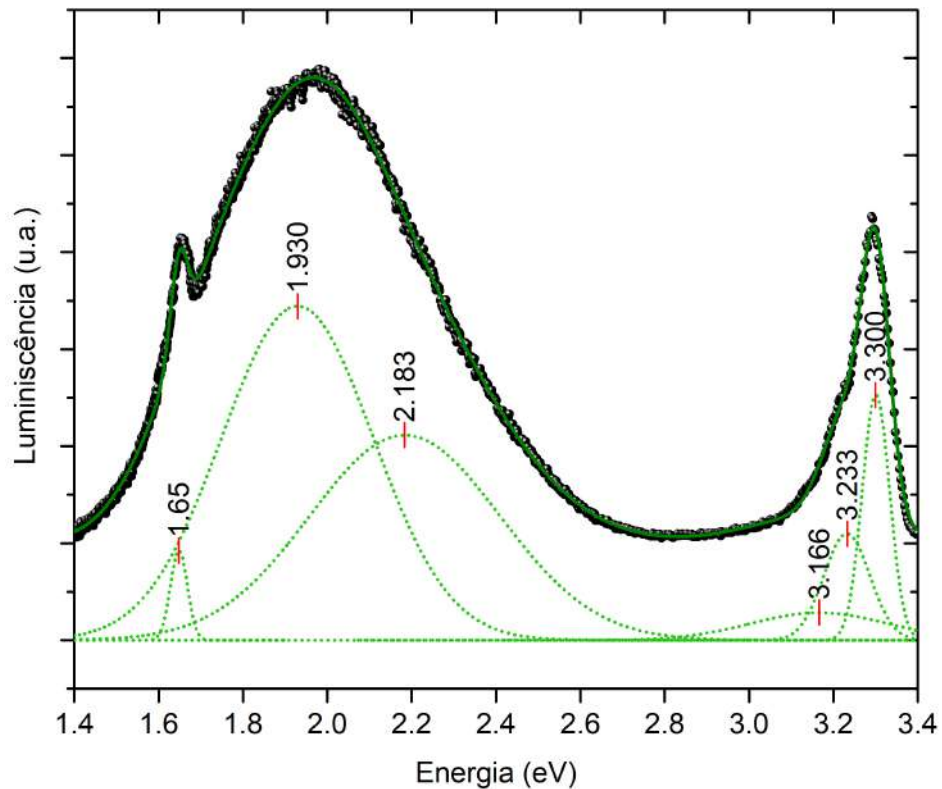


FIGURA 5.3: Emissões de PL a baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO sintetizado com morfologia tipo porca.

trada em 3.23 eV (a 4K). À medida que a temperatura aumenta as emissões em 3.220 eV e a emissão do acceptor livre (AF) em 3.236 eV emergem devido à ionização térmica dos doadores superficiais. Wang et al. [5.26], concluíram que a emissão DAP / AF em 3.23 eV está associada à transição da banda de condução para o nível aceitador  $\epsilon(0/-)$  de VZn. Segundo isto, o pico em 3.233 eV mostrado na Figura 5.3 pode ser atribuído à

transição do par doador-aceptor (DAP)/AF e o pico centrado em 3.166 eV poderia ser atribuído a sua réplica 1LO (DAP)/AF.

Na região intermediária (na região visível), o pico centrado em 2.183 eV do espectro pode ser atribuída à emissão no verde/amarelo (por localizar se no final da região da luminescência no verde e no começo da luminescência no amarelo do espectro visível). Tendo em conta o mecanismo de formação desta morfologia, é mais plausível que ela possa ser atribuída à luminescência no amarelo, cuja fonte pode ser atribuída ao  $\text{Zn(OH)}_2$  na superfície das partículas, lembrando que morfologia tipo porca estão compostas por unidades de crescimento do tipo hidroxilo que são passivados pelos íons acetato para inibir o crescimento no eixo c, como proposto na seção 4.3 do capítulo 4.

A emissão vermelha em 1.93 eV pode estar relacionada ao aumento do número de sítios intersticiais de oxigênio  $\text{O}_i$  [5.27] e a emissão em 1.65 eV pode ser atribuída a vacâncias de oxigênio  $\text{V}_o$  [5.22].

#### 5.1.4 PL da amostra de ZnO com morfologia tipo Donuts

O espectro de fotoluminescência a baixas temperaturas (10 K) da amostra de ZnO como morfologia tipo "donuts" é mostrada na Figura 5.4.

O espectro de emissão PL na região UV mostra um pico de baixa intensidade em 3.335 eV. Segundo Teke et al [5.4]. O espectro de emissão PL entre 3.30 eV e 3.34 eV é dominado por duas características. Em todas as amostras em "bulk" de alta qualidade, pode – se observar transições de dois elétrons satélite (TES) do éxciton ligado ao doador neutro. Essas transições envolvem a recombinação radiativa de um éxciton ligado a um doador neutro, deixando o doador no primeiro estado excitado (2s, 2p). A outra característica é conhecida como ressonância Fano, no entanto o pico é muito fraco em intensidade para ser considerado como tal e, portanto, pode ser atribuído à transição dos elétrons satélites do éxciton ligado ao doador neutro [5.4] [5.28].

O pico a 3.055 eV pode estar relacionado à transição dos elétrons da banda de condução ao nível de vacância de Zn ( $\text{VZn}$ ) como foi descrito para o mesmo pico nos espectros PL do ZnO como morfologia tipo agulha (Figura 5.1).

O pico resolvido em 2.171 eV observado para esta morfologia, pode ser atribuído a transições de elétrons desde a banda de condução a vacâncias de oxigênio e não a  $\text{Zn(OH)}_2$  adsorvido na superfície das partículas. O motivo pelo qual se acredita que sejam as vacâncias de oxigênio as responsáveis por esta emissão (no amarelo) [5.5], nesta morfologia, está fundamentado na origem do mecanismo de formação, lembrando que a morfologia tipo "donuts" é o resultado da reação de um precursor intermediário

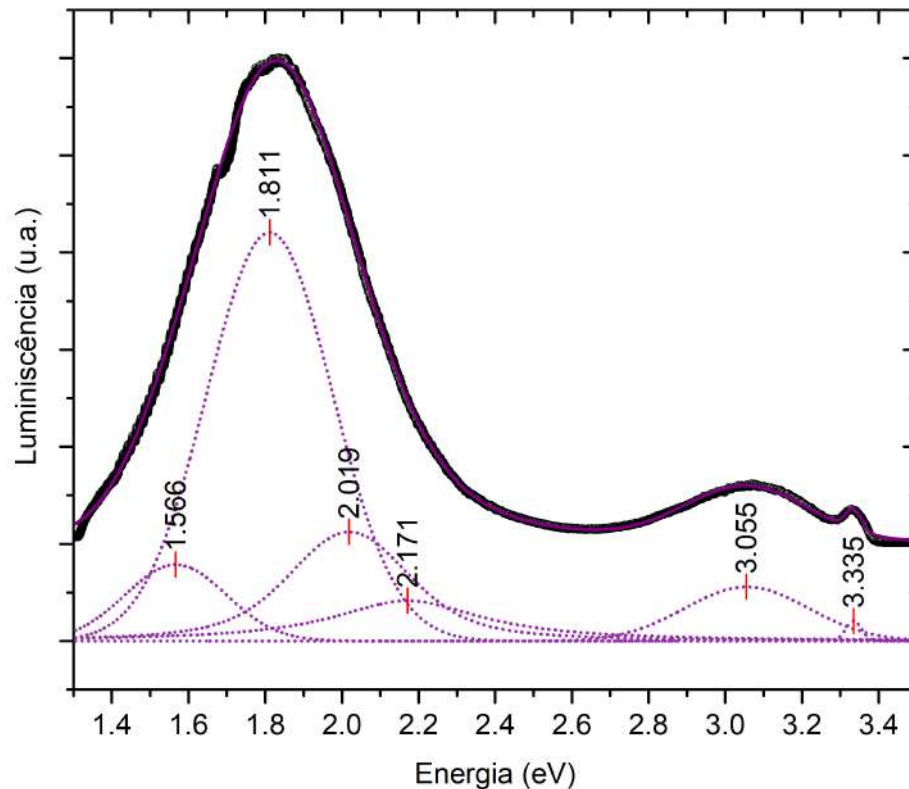


FIGURA 5.4: Emissões de PL a baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO sintetizado com morfologia tipo "Donuts".

organometálico e um meio etanólico, pelo qual se presume nula existência de hidróxido de zinco, descartando como fonte desta luminescência.

O pico a 2.019 eV pode ser atribuído à transição do elétron da banda de condução para o nível do oxigênio intersticiais em 1.95eV abaixo da banda de condução. Este pico teria a mesma origem do pico observado em 2.033 eV no espectro PL do ZnO com morfologia tipo barra. A emissão vermelha em 1.81 eV pode estar relacionada ao aumento do número de sítios intersticiais de oxigênio  $O_i +$  [5.27].

Já o pico de luminescência em 1.566 eV pode ser atribuído ao complexo de defeitos proposto por Chen et al. [5.29]. Esses autores propuseram que o centro luminescente no vermelho seja um complexo de defeitos que consiste de um defeito nativo e um doador superficial associado. O complexo de defeitos VO –  $Zn_i$  e as vacâncias de  $V_{Zn}$  -VO são os defeitos nativos mais provavelmente envolvidos no processo de luminescência nesta região.

### 5.1.5 PL da amostra de ZnO com morfologia tipo Esponja

Nesta amostra se observaram menos picos luminescentes. O espectro de fotoluminescência a baixas temperaturas (10 K) da amostra de ZnO como morfologia tipo esponja é mostrada na Figura 5.5. O pico promitente a 3.357 eV pode ser atribuído à recombinação do éxciton ligado ao doador neutro ( $D_0X$ ), que também é chamada linha  $I_9$  [5.7], e o pico a 3.280 eV pode ser atribuída a sua replica LO.

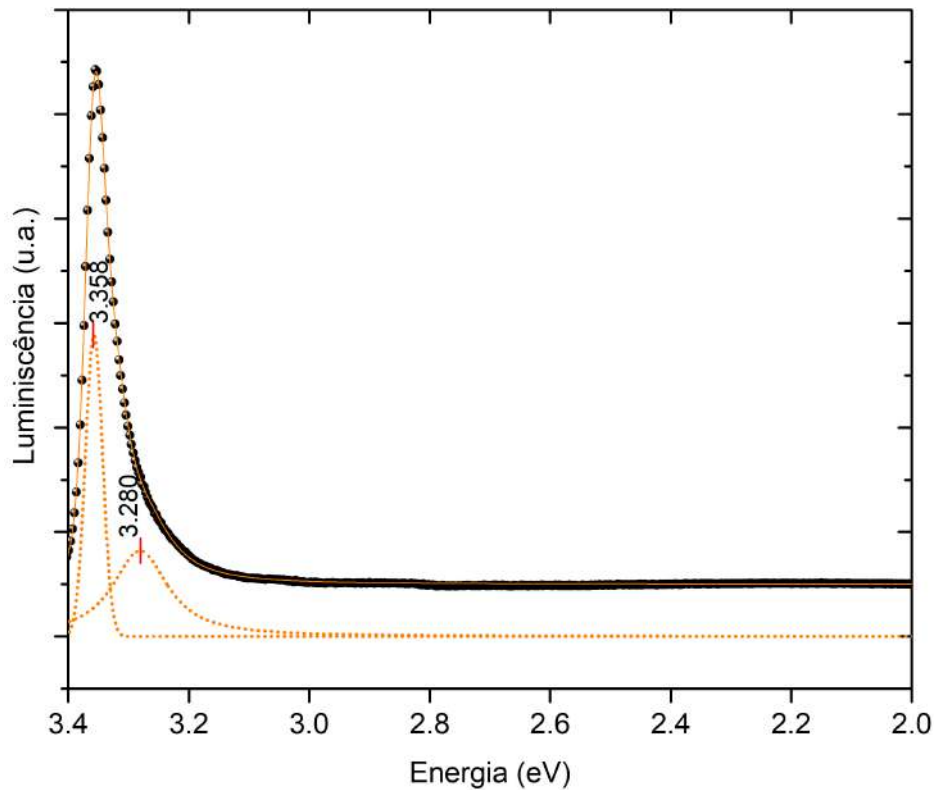


FIGURA 5.5: Emissões de PL a baixa temperatura (10 K) da amostra de ZnO sintetizado com morfologia tipo esponja.

Em resumo, as emissões observadas nos espectros de PL revelam terem uma forte dependência com o método de crescimento e a qualidade estrutural dos cristais. Sabe-se que os tipos de defeito e suas concentrações, bem como a morfologia da estrutura são determinados pelas condições de síntese. Os espectros de fotoluminescência também indicam que a resposta luminescente das amostras é afetada pelas condições de síntese (natureza do solvente). Como foi dito no capítulo 4, na amostra com morfologia tipo esponja, o processo de nucleação e crescimento foi interrompido; ou seja, não foram concluídas todas as etapas do processo de crescimento cristalino das nanopartículas. Dita

variação no processo de precipitação controlada estaria inibindo a formação de defeitos na rede cristalina como observado na Figura 5.5.

Finalmente, baseado nas discussões, se propõe o seguinte diagrama de níveis de energia, onde são mostrados os principais níveis de defeitos no ZnO sintetizado com diferente morfologia e identificados pelas espectroscopias FTIR, Raman e PL. Assumindo a energia do gap do ZnO como 3.4 eV a 10 K.

Finalmente, baseado nas discussões, se propõe o seguinte diagrama de níveis de energia, onde são mostrados os principais níveis de defeitos no ZnO sintetizado com diferente morfologia e identificados pelas espectroscopias FTIR, Raman e PL. Assumindo a energia do gap do ZnO como 3.4 eV a 10 K.

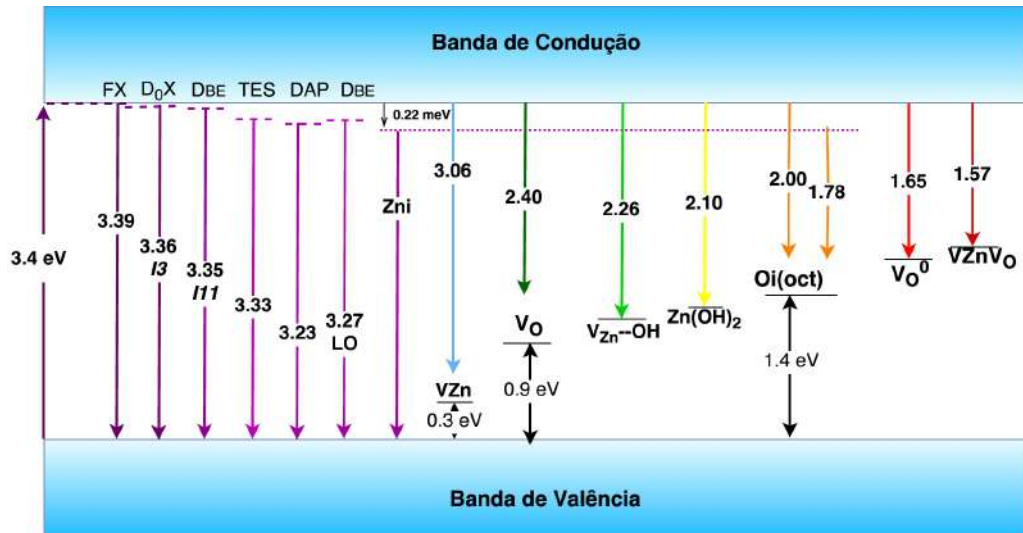


FIGURA 5.6: Esquema de níveis de energia de nanopartículas de ZnO atribuídas a partir de transições PL. As potenciais transições entre os vários níveis são codificadas por cores e discutidas no texto; as principais referências pegadas como base desta figura são mostradas ao longo do texto.

## 5.2 Caracterização vibracional por espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman (RS) detecta informações de vibrações moleculares que são usadas para identificar as ligações moleculares em uma amostra, bem como para fornecer

detalhes específicos sobre seu ambiente (estruturais, orientação e informação química) com alto grau de especificidade.

### 5.2.1 Modos vibracionais da estrutura Wurtzita

A estrutura tipo Wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial  $C_{4v}$  com duas unidades fórmula por célula primitiva. Portanto, a teoria de grupos prediz que os fônons ópticos são descritos por  $\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$ . Os modos  $A_1$  e  $E_1$  representam fônons ativos em Raman e infravermelho, mostrando frequências para os modos transversal - óptico (TO) e longitudinal - óptico (LO). O modo  $E_2$  é não polar e Raman ativo em duas frequências: o  $E_2$  (high) associado aos ânions de oxigênio e o  $E_2$ (low) associado aos cátions Zn na rede, enquanto o modo  $B_1$  é Raman inativo [5.30].

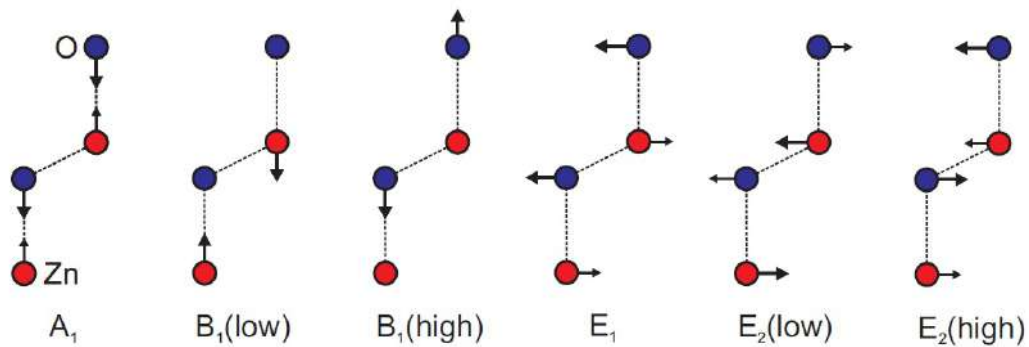


FIGURA 5.7: Ilustração esquemática dos deslocamentos iônicos de modos ópticos fônicos em ZnO. As setas maiores representam o deslocamento dominante.  $A_1$ ,  $E_1$ ,  $B_1$ (high) e  $E_2$ (high) são modos relacionados com os deslocamentos do oxigênio,  $B_1$ (low) e  $E_2$ (low) são modos relacionados com os deslocamentos de zinco.  $A_2$  e  $E_1$  são modos polares,  $B_1$  e  $E_2$  são não - polares [5.3].

### 5.2.2 Resultados das medidas de espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras de ZnO com diferentes morfologias são apresentados na Figura 5.8. Todos os picos observados são atribuídos aos modos ativos Raman do ZnO com estrutura cristalina tipo wurtzita. O modo  $E_2$ (high) localizado em  $436 \text{ cm}^{-1}$  se considera como o modo característico do ZnO e associado aos ânions de oxigênio, assim como o modo  $E_2$ (low) e associado aos cátions na rede. A forte intensidade do modo  $E_2$ (high) sugere que as nanopartículas apresentam uma boa qualidade cristalina. Esse pico é observado em todas as amostras a  $438 \text{ cm}^{-1}$  para as amostras com morfologia

tipo agulha, barra e porca e em  $436$  e  $440\text{ cm}^{-1}$  para as amostras com morfologia tipo donuts e esponja, respectivamente. A menor intensidade é apresentada pela amostra como morfologia tipo esponja. Este efeito poderia ser causado pela presença maioritária de compostos de carbono nessa amostra. O modo  $E_1(\text{LO})$  localizado em  $577\text{ cm}^{-1}$  é característico e muito sensível aos estados dos defeitos presentes no cristal. Este pico pode ser atribuído a modos vibracionais locais devido aos defeitos intrínsecos da rede, geralmente em forma de vacâncias de oxigênio [5.31] [5.32] [5.33]. Os defeitos da rede induzem desordem estrutural que quebra a simetria translacional da rede cristalina, resultando em uma variação nas vibrações Raman. Este pico só foi observado nas amostras de ZnO com morfologia tipo agulha, barra e "donuts", em concordância com os resultados de PL. O pico a  $380\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído ao modo óptico transversal  $A_1(\text{TO})$ .

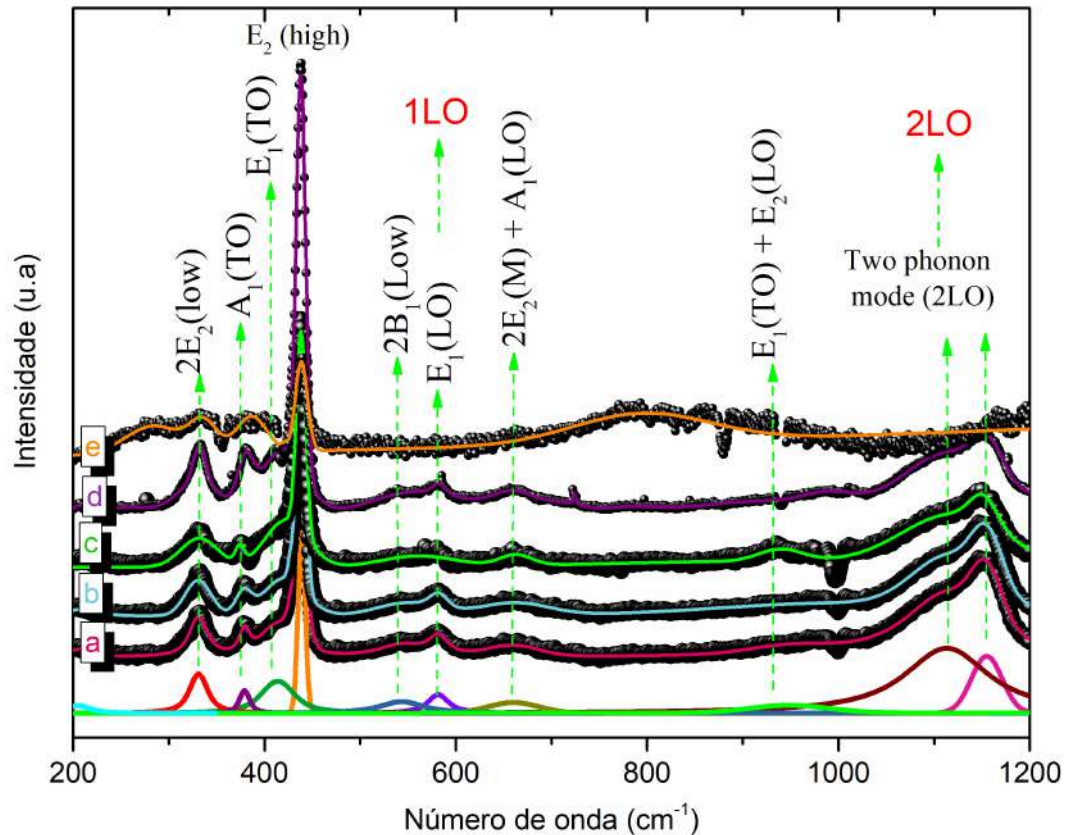


FIGURA 5.8: Espectros Raman obtidos à temperatura ambiente de amostras de ZnO com diferentes morfologias. (a) Agulha, (b) barra, (c) porca, (d) "donuts", (e) esponja

O pico Raman centrado em  $331\text{ cm}^{-1}$  foi associado à interação de três modos diferentes: o modo dominante  $A_1$  mais uma componente fraca do modo  $E_2$  e uma componente



ainda mais fraca do modo  $E_1$ . Diferentes autores descrevem a frequência deste modo como a diferença entre os modos  $E_2(\text{high})$  e  $E_2(\text{low})$  [5.34]. Esses modos foram observados em todas as amostras de ZnO com diferente morfologia. O modo em  $412\text{ cm}^{-1}$  foi atribuído a modo  $E_1(\text{TO})$  e o modo em  $540\text{ cm}^{-1}$  ao modo  $2B_1(\text{low})$ . O pico em  $937\text{ cm}^{-1}$  é conhecido por corresponder ao modo vibracional que é causado pela combinação de dois fônons  $E_1(\text{TO}) + E_2(\text{LO})$ . A forte dispersão de múltiplos fônons pode indicar os efeitos de confinamento quântico em amostras devido a pequenas pontas na microestrutura [5.35]. Esse pico só foi observado nas amostras de ZnO com morfologia tipo agulha e porca.

Os picos entre  $1100$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos de fônons de segunda ordem ( $2\text{LO}$ ) característicos de semicondutores do tipo II-IV [5.34].

### 5.3 Caracterização óptica por espectroscopia no ultravioleta - visível

As caracterizações ópticas das amostras foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de absorção UV - Vis. Na Figura 5.9 mostram-se os espectros de absorção UV-Vis das amostras de ZnO em função do comprimento de onda.

Como se observa nestes espectros, é evidente que as condições de síntese afetam fortemente o comportamento dos compostos ZnO contra a incidência da radiação. Observa-se claramente que a absorbância diminui com o aumento do comprimento de onda. A diminuição acentuada da absorbância perto da borda da banda ( $390\text{ nm}$ ) indica a melhor cristalinidade das amostras de ZnO com morfologia tipo agulha, barra, porca e donuts; que apresentam curvas de inclinação única e, portanto, sugerindo a formação de amostras com uma transição direta de banda - banda. A amostra de ZnO com morfologia tipo esponja apresenta uma absorbância gradual, com uma forte absorção na região do visível, diferente das outras amostras. Como se mencionou na seção anterior, isto pode estar relacionado com a quantidade significativa de impurezas tipo carbono, em concordância com o observado por espectroscopia infravermelha, no capítulo 4.

Para estimar a energia do gap se usou o método de Tauc [5.36]. Na Figura 5.10 são mostradas as curvas para as diferentes amostras. Segundo este método, a energia do gap intrínseca para semicondutores com gap direto é obtida a partir do ajuste linear da curva  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$ , usando o intervalo de energia acima do gap. Uma ilustração desse procedimento é mostrada no gráfico inserido da Figura 5.10. Os valores de gap de energia obtidos mediante este procedimento são:  $3.186$ ,  $3.195$ ,  $3.215$ ,  $3.223$ ,  $2.780\text{ eV}$

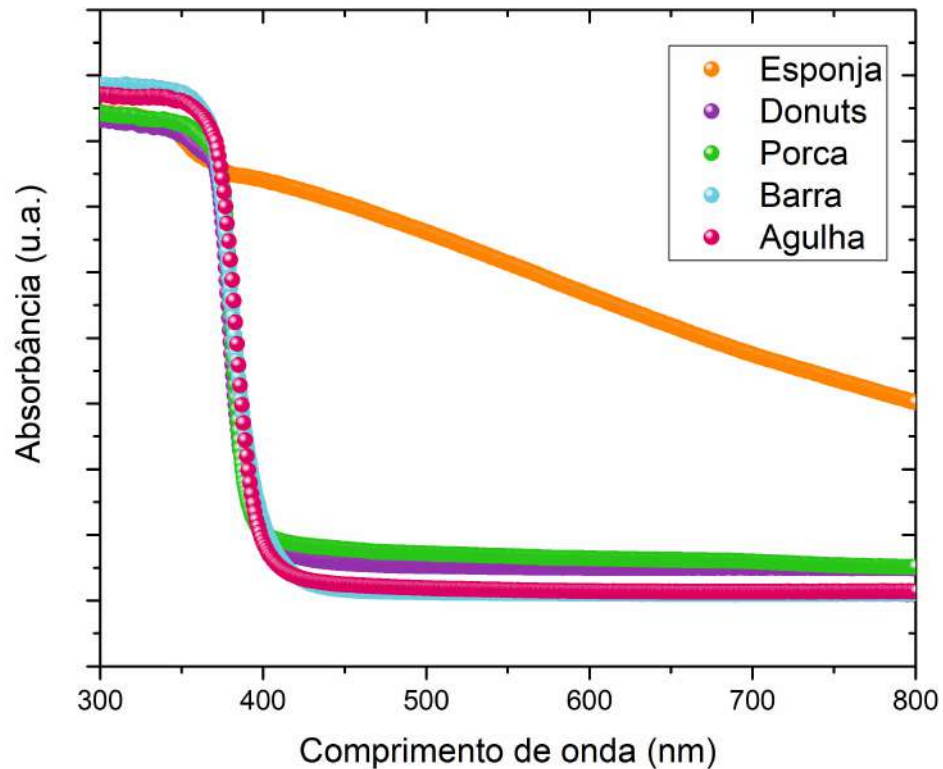


FIGURA 5.9: Espectros no ultravioleta - visível em função da absorbância de amostras de ZnO como diferentes morfologias.

para amostras com morfologia tipo agulha, barra, porca, "donuts" e esponja, respectivamente. A presença de fases orgânicas ou a difusão de átomos de carbono na matriz de ZnO, conforme determinado a partir das medidas de IR (ver Fig. 4.20) na amostra como morfologia tipo esponja sintetizada com etileno glicol acidificado com ácido nítrico pode justificar parcialmente a diferença considerável no valor do gap de energia em relação às outras quatro amostras. Vale a pena mencionar que, de acordo com os resultados, a incorporação de carbono, por exemplo, de forma controlada, leva à possibilidade de diminuir o gap de energia do material.

Um resumo dos valores mais representativos obtidos das diferentes técnicas de caracterização e feito na tabela 5.1, ali se pode observar e comparar os diferentes resultados de todas as morfologias.

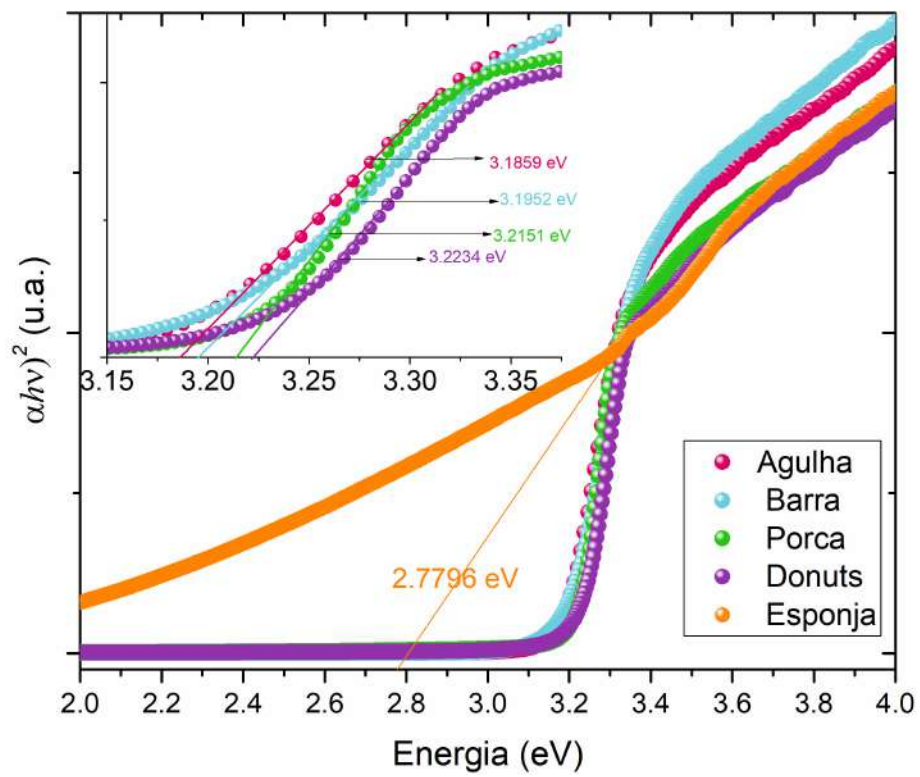


FIGURA 5.10: Plot de Tauc usado para determinar o gap de energia das amostras de ZnO com diferente morfologia.

TABELA 5.1: Resumo das propriedades vibracionais, estruturais e óticas das microestruturas de ZnO sintetizadas com diferente morfologia.

Técnica	Tipo	Morfologia				
		Agulha	Barra	Porca	Donuts	Esponja
FTIR	$\vartheta$ (Zn-O)	520	509	460	456	460
	$\vartheta$ (Zn-O)					
	$\vartheta$ (Zn-O)					
DRX	a(Å)	3.25061 (2)	3.25072(3)	3.25072 (2)	3.25044(2)	3.2515 (3)
	c(Å)	5.20811 (4)	5.20773(2)	5.20843 (3)	5.20790 (2)	5.2094 (6)
	$D_p$ (nm)	108(3)	124.5(2)	119(2)	59(2)	10.3 (2)
Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )	$E_2$ (low)	332.96	332.96	330	331.48	332.49
	$A_1$ (TO)	378.5	378.5	375.58	378.5	374.84
	$E_1$ (TO)	413.58	413.58	412.11	408.47	–
	$E_2$ (High)	438.3	438.3	438.3	436.13	440.15
	$2B_1$ (low)	540.68	540.68	–	530.53	–
	$E_1$ (LO)	582.07	582.07	–	579.22	–
	$2E_2$ (M)+ $A_1$ (LO)	664.48	664.48	659.88	659.88	–
	$E_1$ (TO)+ $E_2$ (LO)	950.72	–	952.1	–	–
	2LO	1151.6	1151.6	1150.25	1149.59	–
PL (eV)	DX	3.39	–	–	–	–
	DBE	3.35 $I_{11}$ 3.27 LO	3.366 $I_3$ - $D_0X$ 3.279 LO - $D_0X$	3.30 3.23DAF/ $VZn$ 3.16 LO- DAP	3.33 TES –	3.358 $D_0X$ 3.280- LO
	Zni	3.17	3.17	–	–	–
	$VZn$	3.06	2.30	–	3.05	–
	$Zn(OH)_2$	2.10	–	–	–	–
	VO	1.84	2.61	2.18 1.65	2.18	–
	Oi	–	2.03	1.93	2.02	–
	Complexo	–	–	–	1.57 $VZnVo$	–
	Gap (eV)		3.186	3.195	3.215	3.223

# Referências

- [5.1] M. Lannoo, *Point defects in semiconductors I: theoretical aspects*, vol. 22. Springer Science & Business Media, 2012.
- [5.2] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,” *Reports on progress in physics*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009.
- [5.3] M. R. Wagner, *Fundamental properties of excitons and phonons in ZnO: A spectroscopic study of the dynamics, polarity, and effects of external fields*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2010.
- [5.4] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H. Everitt, “Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline zno,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 19, p. 195207, 2004.
- [5.5] R. Raji and K. Gopchandran, “Zno nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol. 2, no. 1, pp. 51–58, 2017.
- [5.6] W. Park, Y. Jun, S. Jung, and G.-C. Yi, “Excitonic emissions observed in zno single crystal nanorods,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 6, pp. 964–966, 2003.
- [5.7] B. Meyer, H. Alves, 1, D. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, *et al.*, “Bound exciton and donor–acceptor pair recombinations in zno,” *physica status solidi (b)*, vol. 241, no. 2, pp. 231–260, 2004.
- [5.8] A. Djurišić, Y. Leung, K. Tam, Y. Hsu, L. Ding, W. Ge, Y. Zhong, K. Wong, W. Chan, H. Tam, *et al.*, “Defect emissions in zno nanostructures,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 9, p. 095702, 2007.

- [5.9] M. T. Htay, M. Itoh, Y. Hashimoto, and K. Ito, "Photoluminescence properties and morphologies of submicron-sized zno crystals prepared by ultrasonic spray pyrolysis," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 47, no. 1S, p. 541, 2008.
- [5.10] S. Prucnal, J. Wu, Y. Berencén, M. Liedke, A. Wagner, F. Liu, M. Wang, L. Rebohle, S. Zhou, H. Cai, *et al.*, "Engineering of optical and electrical properties of zno by non-equilibrium thermal processing: The role of zinc interstitials and zinc vacancies," *Journal of Applied Physics*, vol. 122, no. 3, p. 035303, 2017.
- [5.11] Z. Huang, C. Chai, and B. Cao, "Temperature-dependent emission shifts of peanutlike zno microrods synthesized by a hydrothermal method," *Crystal Growth & Design*, vol. 7, no. 9, pp. 1686–1689, 2007.
- [5.12] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 7, pp. 943–945, 2001.
- [5.13] P. Xu, Y. Sun, C. Shi, F. Xu, and H. Pan, "The electronic structure and spectral properties of zno and its defects," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 199, pp. 286–290, 2003.
- [5.14] A. Travlos, N. Boukos, C. Chandrinou, H.-S. Kwack, and L. S. Dang, "Zinc and oxygen vacancies in zno nanorods," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 10, p. 104307, 2009.
- [5.15] X. Wu, G. Siu, C. Fu, and H. Ong, "Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient zno films," *Applied Physics Letters*, vol. 78, no. 16, pp. 2285–2287, 2001.
- [5.16] G. Li, T. Hu, G. Pan, T. Yan, X. Gao, and H. Zhu, "Morphology- function relationship of zno: polar planes, oxygen vacancies, and activity," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 31, pp. 11859–11864, 2008.
- [5.17] T. Andelman, Y. Gong, M. Polking, M. Yin, I. Kuskovsky, G. Neumark, and S. O'Brien, "Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 30, pp. 14314–14318, 2005.
- [5.18] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Native point defects in zno," *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, p. 165202, 2007.

- [5.19] M. Ramani, S. Ponnusamy, and C. Muthamizhchelvan, "Zinc oxide nanoparticles: A study of defect level blue–green emission," *Optical Materials*, vol. 34, no. 5, pp. 817–820, 2012.
- [5.20] A. Djurišić, Y. Leung, K. Tam, L. Ding, W. Ge, H. Chen, and S. Gwo, "Green, yellow, and orange defect emission from zno nanostructures: Influence of excitation wavelength," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 10, p. 103107, 2006.
- [5.21] K. Tam, C. Cheung, Y. Leung, A. Djurišić, C. Ling, C. Beling, S. Fung, W. Kwok, W. Chan, D. Phillips, *et al.*, "Defects in zno nanorods prepared by a hydrothermal method," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 42, pp. 20865–20871, 2006.
- [5.22] N. Alvi, K. Ul Hasan, O. Nur, and M. Willander, "The origin of the red emission in n-zno nanotubes/p-gan white light emitting diodes," *Nanoscale research letters*, vol. 6, no. 1, p. 130, 2011.
- [5.23] C. F. Klingshirn, *Semiconductor optics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [5.24] N. Tiwari, S. Kumar, A. Ghosh, S. Chatterjee, S. Jha, and D. Bhattacharyya, "Structural investigations of (mn, dy) co-doped zno nanocrystals using x-ray absorption studies," *RSC Advances*, vol. 7, no. 89, pp. 56662–56675, 2017.
- [5.25] M. Gondal, Q. Drmosh, and T. Saleh, "Preparation and characterization of sno2 nanoparticles using high power pulsed laser," *Applied Surface Science*, vol. 256, no. 23, pp. 7067–7070, 2010.
- [5.26] Z. Wang, S. Su, M. Younas, F. Ling, W. Anwand, and A. Wagner, "The zn-vacancy related green luminescence and donor–acceptor pair emission in zno grown by pulsed laser deposition," *RSC Advances*, vol. 5, no. 17, pp. 12530–12535, 2015.
- [5.27] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, "A comparative analysis of deep level emission in zno layers deposited by various methods," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 1, p. 013502, 2009.
- [5.28] P. Miller, "Zinc oxide: A spectroscopic investigation of bulk crystals and thin films," 2008.
- [5.29] Y. Chen, S. Xu, C. Zheng, J. Ning, F. Ling, W. Anwand, G. Brauer, and W. Skorupa, "Nature of red luminescence band in research-grade zno single crystals- a self-activated configurational transition," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 4, p. 041912, 2014.

- [5.30] N. Dantas, L. Damigo, F. Qu, J. Cunha, R. Silva, K. Miranda, E. Vilela, P. Sartoratto, and P. Morais, "Raman investigation of zno and zn1-xmnx0 nanocrystals synthesized by precipitation method," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 42-44, pp. 4827–4829, 2008.
- [5.31] S. Kumar and P. Sahare, "Effects of annealing on the surface defects of zinc oxide nanoparticles," *Nano*, vol. 7, no. 03, p. 1250022, 2012.
- [5.32] F. Ahmed, N. Arshi, M. Anwar, R. Danish, and B. H. Koo, "Morphological evolution of zno nanostructures and their aspect ratio-induced enhancement in photocatalytic properties," *RSC Advances*, vol. 4, no. 55, pp. 29249–29263, 2014.
- [5.33] J. Das, D. Mishra, V. Srinivasu, D. Sahu, and B. Roul, "Photoluminescence and raman studies for the confirmation of oxygen vacancies to induce ferromagnetism in fe doped mn: Zno compound," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 382, pp. 111–116, 2015.
- [5.34] R. Zhang, P.-G. Yin, N. Wang, and L. Guo, "Photoluminescence and raman scattering of zno nanorods," *Solid State Sciences*, vol. 11, no. 4, pp. 865–869, 2009.
- [5.35] C. Li, Y. Lv, L. Guo, H. Xu, X. Ai, and J. Zhang, "Raman and excitonic photoluminescence characterizations of zno star-shaped nanocrystals," *Journal of Luminescence*, vol. 122, pp. 415–417, 2007.
- [5.36] B. D. Vriezicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie, "Evaluation of the tauc method for optical absorption edge determination: Zno thin films as a model system," *physica status solidi (b)*, vol. 252, no. 8, pp. 1700–1710, 2015.



## Capítulo 6

# Estudo da atividade e eficiência fotocatalítica do ZnO com diferente desenho morfológico

No campo da fotocatalise, o ZnO emergiu como candidato eficiente e promissor no sistema de gestão verde da poluição ambiental, devido às suas características únicas, como um gap de energia largo, forte capacidade de oxidação, boas propriedades fotocatalíticas e uma alta energia de ligação do éxciton. Este sistema fotocatalítico atraiu um grande interesse da comunidade científica como a forma mais promissora de resolver os problemas ambientais, especialmente eliminando os poluentes de águas residuais.

A fotocatalise está baseada num processo químico na superfície do semicondutor ZnO assistida por luz UV. Este processo pode ser dividido em pelo menos duas reações químicas simultaneamente. A primeira reação envolve a oxidação, a partir de buracos fotoinduzidos e a segunda reação envolvendo a redução de elétrons fotogerados [6.1] [6.2] [6.3]. No entanto, o papel que os defeitos estruturais desenvolvem e a morfologia sobre as propriedades fotocatalíticas do ZnO ainda não tem sido estudada e entendida completamente. Portanto, neste trabalho abordamos as seguintes questões:

1. As estruturas sintetizadas que possuem um alto conteúdo de defeitos têm maior eficiência fotocatalítica sobre aquelas estruturas que não apresentam morfologia definida?
1. Qual é o papel dos defeitos nas propriedades fotocatalíticas do ZnO?

Para compreender a relação entre a morfologia, os defeitos cristalinos da rede e o desempenho fotocatalítico do ZnO, estudaram-se as atividades fotocatalíticas do ZnO sintetizado com diferentes morfologias na degradação de soluções de azul de metileno (MB).

O azul de metileno foi escolhido neste estudo devido à sua conhecida forte adsorção em sólidos. O azul de metileno é um composto aromático heterocíclico, sólido verde escuro, solúvel em água, produzindo solução azul, inodoro, com fórmula molecular:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  e massa molar 319.85 g/mol, o que corresponde a cloridrato de azul de metileno com três grupos de água. A estrutura deste corante é mostrada na figura 6.1

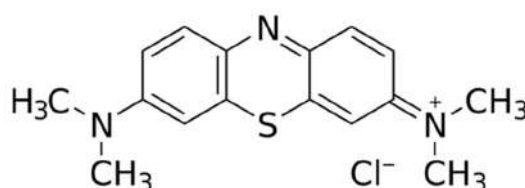


FIGURA 6.1: Estrutura química da molécula de azul de metileno [6.4].

## 6.1 Parâmetros controlados no processo de fotodegradação.

### 6.1.1 Curvas de calibração da concentração de azul de metileno (MB)

A absorvância de uma solução é diretamente proporcional à concentração do composto na solução, conforme descrito na Lei de Beer – Lambert [6.5]:

$$A = \epsilon bC \quad (6.1)$$

onde  $A$  é a absorvância (sem unidades),  $\epsilon$  é a absorção molar ( $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $b$  é o comprimento do caminho ótico na cubeta onde é depositada a amostra em solução (cm) e  $C$  é a concentração do composto na solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ). Para confirmar que a absorvância da solução de azul de metileno utilizada neste experimento obedece à lei, foram preparadas 12 soluções aquosas de MB com diferentes concentrações (de 0.2 ppm até 6 ppm). As curvas de absorvância em função do comprimento de onda de medidas UV-vis são mostradas na Fig. 6.2 (a). Nestes espectros de absorvância característicos do azul de metileno, podem se ver dois picos protuberantes conhecidos como dímero e

monômero [6.6] [6.7].

O monômero do azul de metileno apresenta uma banda de absorção com o máximo em 664 nm enquanto o dímero mostra absorção máxima em 610 nm. Em solução aquosa existe um equilíbrio entre as duas espécies e foi observado que ocorre aumento de absorção em 610 nm à medida que a concentração do MB aumenta em solução. Segundo a literatura, a banda do monômero é causada por transições de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que são características de monômeros de MB, entanto que a natureza do dímero não é muito clara.

O gráfico do valor da absorbância no máximo localizado em 664 nm de cada curva em função da concentração de MB é mostrado na Figura 6.2(b). A regressão linear no intervalo de 0 a 6 ppm baseada no princípio de mínimos quadrados, mostra uma linha reta passando pela origem, com um valor de  $R^2 = 0.995$ . Essa dependência linear confirma experimentalmente que a absorbância (A) da solução de MB é diretamente proporcional à sua concentração (C). Logo, pode usar-se a seguinte equação para calcular a eficiência da fotodegradação [6.8] [6.9] [6.10]:

$$\%Desempenhofotocatalitico = (C_0 - C)/C_0 * 100 = (A_0 - A)/A_0 * 100 \quad (6.2)$$

onde  $C_0$  e  $C$  são a concentração inicial e pós-irradiação do corante, respectivamente; e  $A_0$  e  $A$  são a absorbância inicial e pós-irradiação da solução de MB a 664 nm medida pelo espectrofotômetro UV-vis, respectivamente.

Os parâmetros obtidos na curva de calibração serviram para encontrar a melhor concentração a ser fotodegradada. Neste caso foi utilizada a concentração de 3ppm a qual indica que a solução não é nem muito saturada e nem muito diluída.

### 6.1.2 Testes de fotólise e termólise do azul de metileno (MB)

A fotólise ou fotodecomposição e à dissociação de moléculas orgânicas complexas por efeito de radiação eletromagnética e a termólise ou decomposição térmica, pode-se definir como a decomposição por aquecimento de uma substância reagente, em pelo menos duas novas substâncias. Com o intuito de determinar decomposição por estes processos, a solução contendo a molécula de azul metileno foi irradiada com luz ultravioleta e aquecida a uma temperatura constante de 45 °C. Os espectros UV-vis são mostrados na Fig. 6.3(a) e Fig. 6.3(b), respectivamente. Os resultados de ambos os testes mostraram que a molécula de azul de metileno não sofre efeito de fotodecomposição e também não

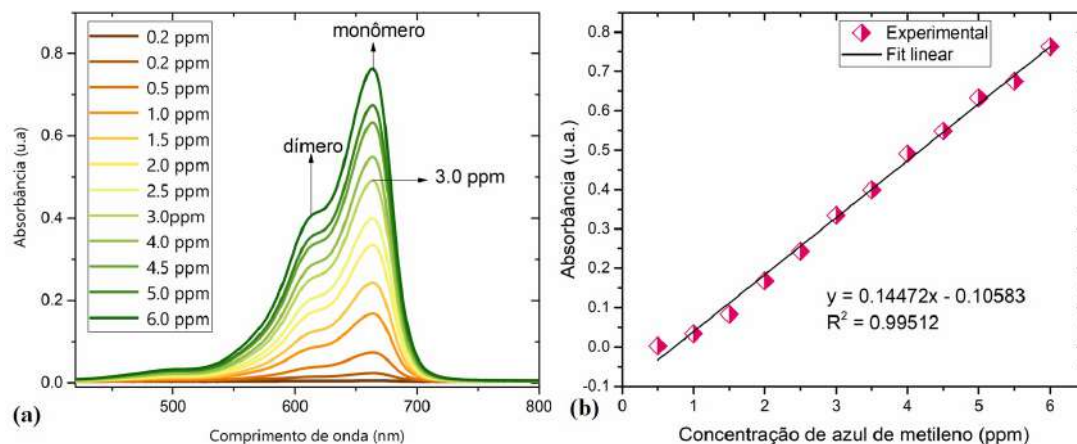


FIGURA 6.2: (a) Espectros de absorção de soluções aquosas do azul de metileno em diferentes concentrações mostrando um ombro em 610 nm correspondente ao dímero e o pico principal a 664 nm que corresponde ao monômero (b) Gráfico da curva de calibração da concentração de azul de metileno com respeito a seu máximo de absorbância

sofre decomposição térmica, uma vez que a intensidade de absorbância no pico principal não muda notoriamente com o tempo de exposição à irradiação ou aquecimento.

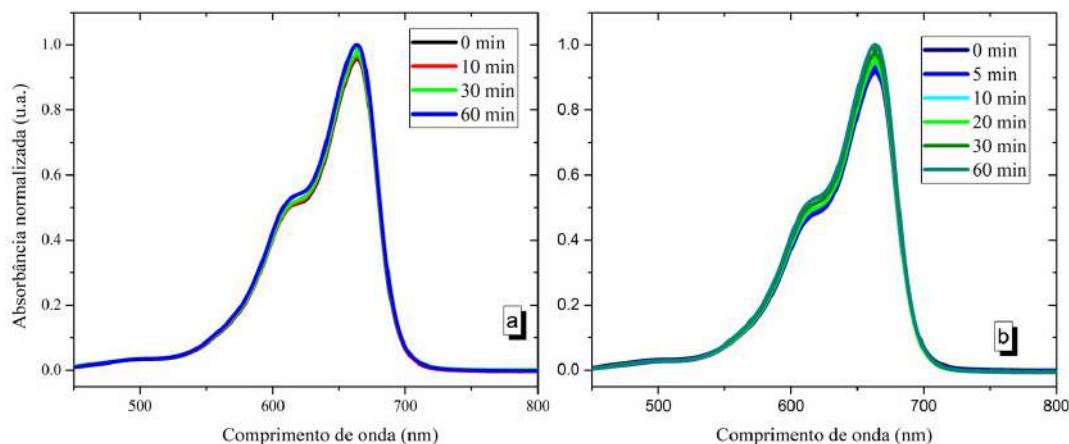


FIGURA 6.3: Espectros de absorção UV vis do azul de metileno correspondentes aos testes de (a) fotodecomposição e (b) decomposição térmica.

## 6.2 Resultados da atividade fotocatalítica das estruturas de ZnO sobre a molécula de azul de metileno

### 6.2.1 Atividade fotocatalítica

Os espectros de absorção da solução de azul de metileno (3ppm), contendo as microestruturas de ZnO com diferente morfologia a uma concentração 0.5mg/l, durante diferentes períodos de tempo de irradiação são ilustrados na Figura 6.4.

As amostras colhidas a cada cinco minutos durante as reações de fotodegradação foram imediatamente analisadas usando o espectrofotômetro UV-Vis para determinar a sua absorbância instantânea (A). Como se observa, o ombro posicionado perto de ~612 nm correspondente ao dímero do azul de metileno  $[(MB)^2]$  e o pico de absorção mais intenso posicionado ao redor 664 nm, corresponde ao monômero de MB. Uma característica importante é que a posição dos picos não sofre deslocamento com o tempo de irradiação. A absorbância no pico em 664 nm mostra uma diminuição com o tempo de irradiação e chega a desaparecer quase completamente após de 30 minutos de irradiação para o ZnO com morfologia tipo agulha (Figura 6.4a). Este efeito acontece após 45 e 60 minutos para o ZnO com morfologias tipo barra, porca e donuts (Fig. 6.4b-d, respectivamente). Esta redução é menos proeminente para o ZnO com morfologia tipo esponja, como pode ser observado na Figura 6.4e. Como resultado, a cor da solução mudou gradualmente de azul até ficar completamente transparente como se observa na Fig. 6.5, sugerindo que a estrutura do grupo cromóforo do MB foi decomposta. Como nenhum novo pico foi observado, nós assumimos que todo o azul de metileno foi decomposto. Em todos os espectros de absorção, pode-se ver uma rápida deformação do pico correspondente ao dímero, enquanto que a deformação do monômero é mais lenta, o que indica que no processo de fotocatalise degradam-se primeiro os compostos ou moléculas que conformam o dímero do azul de metileno (banda a 612 nm). Portanto, uma conclusão importante destes resultados é que a atividade fotocatalítica das estruturas do ZnO mostrou-se fortemente influenciada pela morfologia que cada uma das estruturas apresenta.

Foi realizada uma análise detalhada dos espectros. Cada um dos espectros obtidos das amostras colhidas em diferentes períodos de irradiação para cada morfologia foram deconvoluídos em duas gaussianas que representam o dímero e monômero. A dependência da área espectral de cada pico em função do tempo de irradiação é mostrada na Figura 6.6. Como se observa, a área espectral do dímero e monômero diminuem similarmente nos espectros correspondentes à morfologia tipo donuts e porca. Já, a área espectral do dímero dos espectros correspondentes à morfologia tipo agulha diminui mais rápido do

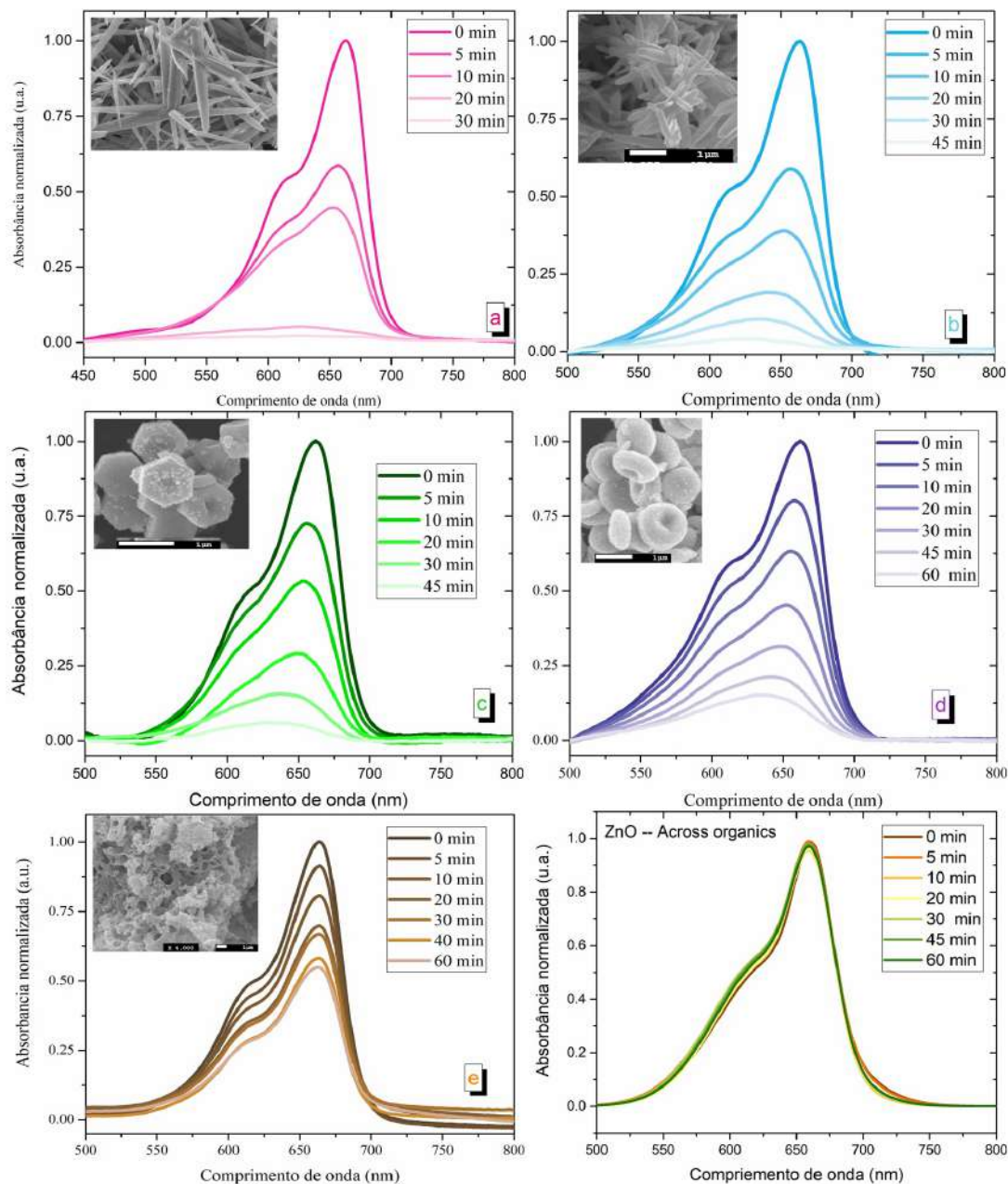


FIGURA 6.4: Espectros de absorção do azul de metileno mostrando a atividade fotocatalítica do ZnO com diferente morfologia. (a) agulha, (b) barra, (c) porca, (d) donuts, (e) esponja e (f) ZnO comercial (marca Across Organics)



FIGURA 6.5: Fotografias da solução de azul de metileno nas etapas: (a) antes da irradiação e (b) após o processo de fotodegradação ( $t \leq 60$  min).

que a área espectral do monômero e se elimina completamente após de 20 minutos de irradiação e somente 10 minutos depois é eliminado o monômero. No geral, a diminuição da área espectral do monômero e do dímero realizada pelo ZnO com estas morfologias apresenta um decaimento exponencial. Um comportamento diferente na fotodegrada-

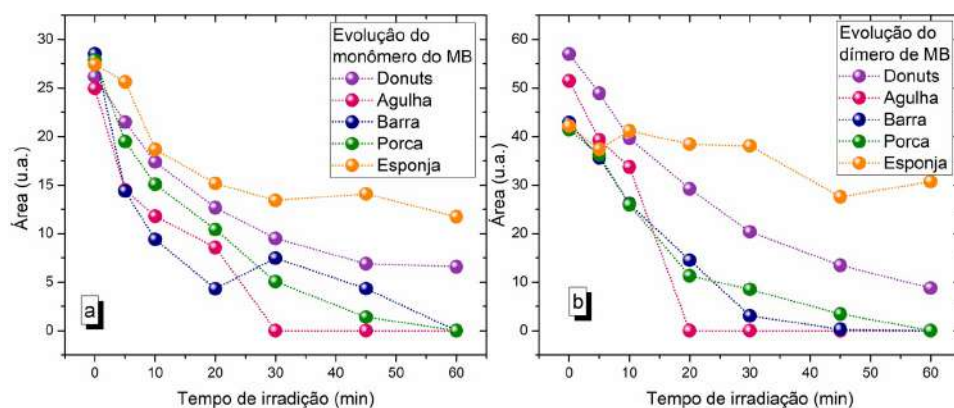


FIGURA 6.6: Dependência da área espectral do (a) monômero e do (b) dímero do azul de metileno nos espectros de UV-vis em função do tempo de irradiação no processo de fotodegradação realizada pelo ZnO com diferentes morfologias.

ção do azul de metileno foi observado no ZnO com morfologia tipo esponja através dos espectros UV-vis. Nesta morfologia a eliminação do monômero se vê influenciada pela permanência quase inalterada do dímero, em contraste com a fotodegradação obtida

com as outras morfologias. Isto implica que se tem uma fotodegradação seletiva do azul de metileno usando a morfologia tipo esponja do ZnO. Cabe mencionar que a fraca fotodegradação do dímero pode ser o resultado da presença de carbono na amostra de ZnO com morfologia tipo esponja.

A separação e identificação de compostos intermediários resultantes da fotodegradação do azul de metileno é uma tarefa difícil e não foi abordada ou resolvida nesta pesquisa, devido à complexidade da cinética de degradação do azul metileno, e poderia ser executada em trabalhos futuros, com técnicas de análise como HPLC.

### 6.3 Desempenho fotocatalítico das estruturas do ZnO

O desempenho fotocatalítico das estruturas de ZnO com diferente morfologia é sumariado na Tabela 6.1. O ZnO com morfologia tipo agulha tem um desempenho fotocatalítico muito superior comparado ao desempenho obtido com as outras morfologias, mostrando o 100% de fotodegradação da molécula de azul de metileno em apenas 30 minutos. Em contraste, o menor desempenho fotocatalítico foi obtido pelo ZnO com morfologia tipo donuts e esponja, que mostraram uma eficiência fotodegradante de 85 e 45 %, respectivamente. A porcentagem de absorbância (concentração) residual nos espectros após 60 minutos de irradiação na presença do ZnO com morfologia tipo donuts e esponja foi de 15% e 55%, respectivamente. O desempenho fotocatalítico das amostras com morfologia tipo barra e porca foi 100% em 45 e 60 minutos, respectivamente.

TABELA 6.1: Desempenho fotocatalítico das microestruturas de ZnO

Morfologia	Agulha	Barra	Porca	Donuts	Esponja
Desempenho fotocatalítico (%)	100	100	100	85	45
Tempo de irradiação (min.)	30	45	60	60	60



### 6.3.1 Estudo cinético

A queda na absorbância (**A**) dos espectros de azul de metileno na posição do máximo em função do tempo de irradiação na presença do ZnO com diferentes morfologias mostra um comportamento exponencial como se mostra na Figura 6.7a. Como se mostrou na seção 6.1.1, a concentração de azul de metileno na solução (**C**) é proporcional à absorbância na posição do máximo mais intenso, logo pode usar-se  $C/C_0$  para substituir  $A/A_0$  e vice-versa. A fotodegradação do azul de metileno catalisado por estruturas de ZnO com diferente morfologia se adéqua à reação de primeira ordem; isto é,  $\ln(A/A_0) = -Kt$  ou  $A = A_0 e^{-Kt}$ , descrita no mecanismo de Langmuir–Hinshelwood no Capítulo 2, onde a constante **K** é a constante de velocidade aparente utilizada como o parâmetro que quantifica a cinética de reação dos diferentes catalisadores, já que permite determinar a atividade fotocatalítica independente do período de adsorção previo no escuro e a concentração do corante restante na solução. Com o intuito de determinar a constante **K**, foi montado o gráfico da variação do  $\ln(C_0/C)$  em função do tempo como se mostra na Fig. 6.7(b). O ajuste linear dos pontos experimentais proporcionaram os valores de **K** para cada uma das morfologias do ZnO e os valores são listados na Tabela 6.2.

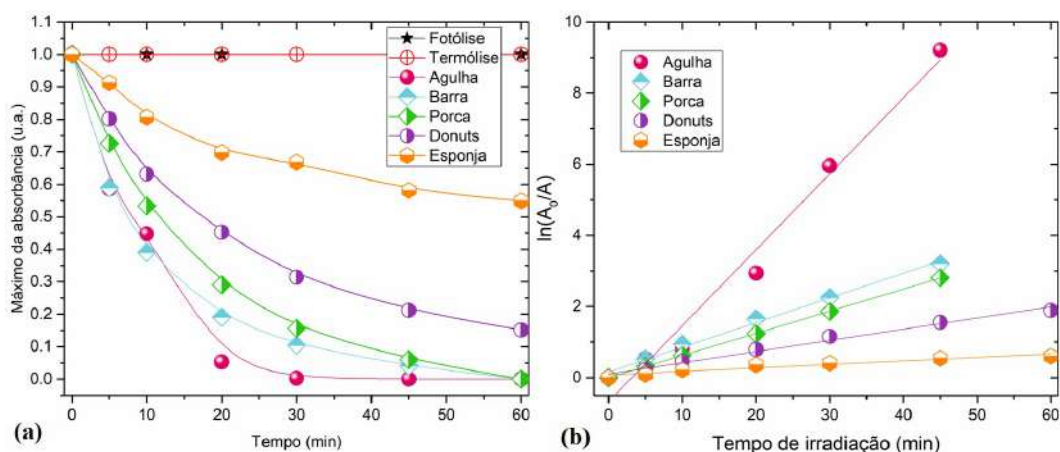


FIGURA 6.7: (a) Variação da absorbância na posição do máximo da degradação de MB na presença de irradiação UV obtida com ZnO com diferentes morfologias. (b)  $\ln(C/C_0)$  como função do tempo de irradiação.

Como resultado determinou-se que o ZnO com morfologia tipo agulha mostra-se um fotocatalisador muito mais eficiente do que as outras morfologias, com constante de velocidade de fotodegradação aparente de  $0.1965 \text{ min}^{-1}$ . Embora ainda não sejam

reportados valores de K para a morfologia tipo agulha, os valores de K para a morfologia tipo barra está em concordância com o valor reportado na literatura [11] e o valor de K para a morfologia tipo porca é muito superior quando comparados com dados experimentais encontrados na literatura [6.11] [6.12] [6.13]. No entanto, o ZnO com morfologia tipo esponja demonstrou ser um fotocatalizador muito fraco com constante de fotodegradação aparente de  $0.00979 \text{ min}^{-1}$ .

TABELA 6.2: Desempenho fotocatalítico das microestruturas de ZnO

Fotocatalizador	K ( $\text{min}^{-1}$ )	Erro standard	R <sup>2</sup>	K- Literatura
Agulha	0.1965	0.002692	0.998	–
Barra	0.06946	0.002648	0.998	0.06329 [6.11]
Porca	0.06219	0.002642	0.999	0.02448 [6.11]
Donuts	0.03149	0.001851	0.999	–
Esponja	0.00979	0.00185	0.999	–

## 6.4 Fatores que influenciam o desempenho fotocatalítico das estruturas de ZnO

As morfologias dos catalisadores de ZnO desempenham um papel importante na atividade fotocatalítica [6.12] [6.14], cuja eficiência está relacionada a diferenças nas áreas superficiais, planos polares de formação ou defeitos superficiais presentes na estrutura, conforme será discutido a seguir.

### 6.4.1 Efeito da contaminação do ZnO com carbono

Como a fotodegradação do azul de metileno na superfície semicondutora depende do processo de transferência de carga na interface semicondutora, a presença de qualquer imperfeição / impureza superficial pode alterar o desempenho fotocatalítico de um fotocatalizador heterogêneo. De fato, a presença de contaminação superficial de natureza orgânica ou inorgânica pode influenciar o desempenho fotocatalítico de um catalisador. A concentração superficial das espécies adsorvidas determinará a eficiência da transferência de carga na interface semicondutora responsável pela atividade catalítica [6.15]. A maioria dos compostos orgânicos em contato com a superfície semicondutora atua como armadilhões de buracos, afetando o processo de recombinação e, portanto, o seu desempenho fotocatalítico.

A presença dos compostos de carbono sobre a superfície do ZnO com morfologia tipo

esponja determinada através de FTIR (Fig. 4.20), e que proporciona a coloração preta a esta amostra, Fig. 6.8(a), pode ser a responsável pela fraca fotodegradação obtida com esta morfologia. Isto pode estar relacionado ao bloqueio dos locais ativos provocada pela presença de espécies de carbono (em especial, grupos carboxilo) provocando um fenómeno de desactivação do semiconductor [6.16]. Este fenómeno só foi observado para o ZnO com morfologia tipo esponja a que foi sintetizado com etileno glicol acidificado com ácido nítrico.

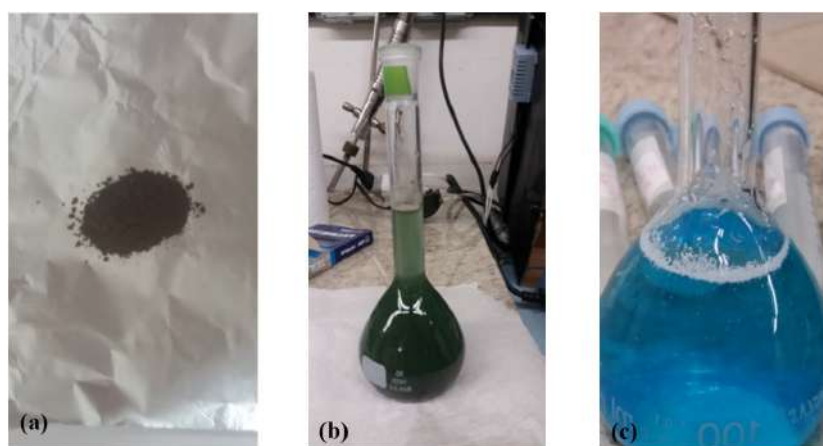


FIGURA 6.8: Fotografias do (a) pó de ZnO com morfologia tipo esponja, (b) solução de azul de metileno contendo o pó de ZnO tipo esponja e (c) solução de azul de metileno contendo o pó de ZnO com morfologia tipo agulha, para efeitos de comparação.

#### 6.4.2 Influência da área superficial na atividade fotocatalítica

A adsorção é um fenómeno superficial; como tal, a extensão da adsorção é proporcional à área superficial específica, isto é, à porção da área superficial total que está disponível para a adsorção. Geralmente, uma área superficial específica elevada tem um efeito benéfico sobre a atividade dos fotocatalisadores. Segundo Zhang et al [6.17], uma área superficial específica maior aumenta a interação do material com a luz, proporcionando mais portadores de carga fotogerados para as reações fotocatalíticas. Deng et al. [6.18] sintetizaram esferas ocas do ZnO com uma area superficial alta e mostraram uma atividade fotocatalítica consideravelmente maior para a degradação de corantes do que o ZnO comercial. No entanto, em outros estudos [6.19], áreas superficiais mais elevadas dos catalisadores não resultaram em maior desempenho catalítico.

Na figura 6.9 mostra-se o curvas de adsorção-dessorção do N<sub>2</sub> para determinar a área

superficial específica de tres amostras representativas do ZnO com morfologias diferentes.

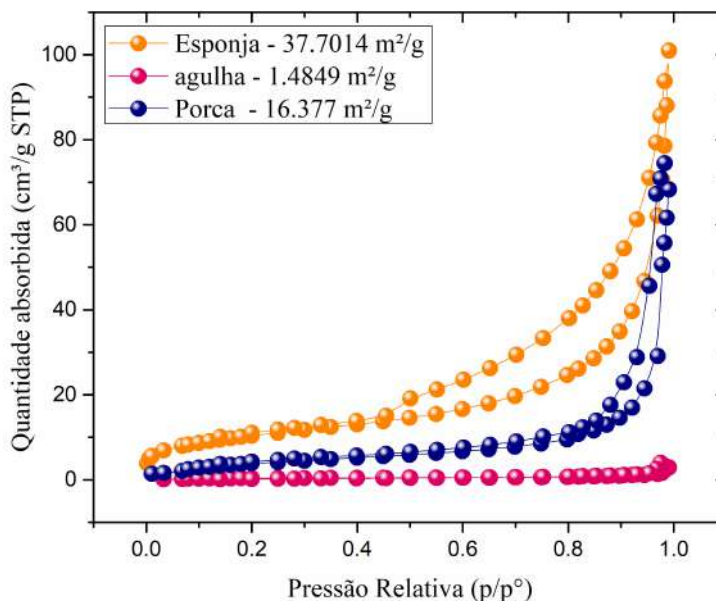


FIGURA 6.9: Isotermas típicas de adsorção-desorção de N<sub>2</sub> pelas estruturas de ZnO com diferente morfologia.

Os dados experimentais mostram que a variação das condições de síntese afeta significativamente a área superficial específica (área BET) e tamanho dos poros, como mostrado na Figura 6.9. De acordo com a classificação IUPAC [6.20], as curvas de histerese observados nas amostras com morfologia tipo esponja (curva laranja) e porca (curva azul) podem ser atribuídos ao material mesoporoso do tipo H<sub>3</sub> e a isoterma da amostra com morfologia tipo agulha (curva rosa) corresponde a um material microporoso sólido.

As áreas superficiais específicas determinadas da análise das curvas foram 37.70, 16.38, 1.48 m<sup>2</sup>/g para o ZnO com morfologia tipo esponja, porca e agulha, respectivamente. Lembrando que o desempenho fotocatalítico do ZnO com morfologia tipo agulha foi de 100% e a amostra com morfologia tipo esponja mostrou somente 45% de desempenho na fotodegradação. A atividade fotocatalítica baixa do ZnO com morfologia tipo esponja indica que a superfícies desse catalisador aparentemente não foi eficientemente utilizada. No entanto, acredita-se que o cálculo da área superficial desta amostra seja afetada pela presença de espécies de carbono nesta morfologia de ZnO. O desempenho fotocatalítico apresentado pela amostra tipo porca foi de 100% em 60 minutos de irradiação, embora sua área superficial seja maior quando comparada com a área superficial da morfologia tipo agulha.

Na Tabela 6.3 pode observar-se que o tamanho do poro em todas as amostras é suficientemente grande como para permitir a difusão interna do azul de metileno que tem um tamanho molecular de 1.5 nm como reportado previamente por Krupa et al [6.21].

TABELA 6.3: Lista das áreas BET e tamanho dos poros determinados para as diferentes morfologias.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho do poro (nm)
Agulha	1.48 ± 0.018	16.5
Porca	16.38 ± 0.10	28.1
Esponja	37.70 ± 0.24	16.6

Nas reacções fotocatalíticas superficiais convencionais, a taxa de reacção é directamente proporcional à área superficial do catalisador, isto é, a quantidade total de locais activos de superfície acessíveis para reagentes.

Baseados nestes resultados, não houve correlação entre as áreas superficiais e os dados da atividade fotocatalítica para as morfologias estudadas, demonstrando que existem outros fatores mais importantes que governa a atividade, como será discutido a seguir. Deve-se restacar que a alta taxa de reacção da amostra com morfologia tipo agulha é notável e sua excelente fotoatividade não foi relatada anteriormente em estudos sobre fotodegradação de azul de metileno.

### 6.4.3 Efeitos dos hábitos de crescimento do cristal no desempenho fotocatalítico

No geral, o desempenho fotocatalítico dos nanocristais pode ser ajustado com precisão, seja pela sua composição, que conforma a estrutura eletrônica, ou pela sua forma, que determina o arranjo e a coordenação atômica da superfície. Os catalisadores com maior energia superficial mostram um melhor desempenho catalítico. O valor das energias superficiais segundo as faces nos cristais de ZnO seguem a seqüência  $E(0001) > E(101\bar{1}) > E(101\bar{0}) > E(101\bar{1}) > E(000\bar{1})$ , que é a mesma ordem das taxas de crescimento do cristal [6.1].

Pode considerar-se que os grupos hidroxilo superficiais desempenham um papel importante na atividade fotocatalítica de degradação do azul de metileno, devido ao seu envolvimento directo na geração do especies reativas oxidantes (ROS), radicais  $\text{OH}^\bullet$  e a quimisorção superficial de azul de metileno.

Devido ao fato de que uma reacção fotocatalítica ocorre na interface entre a superfície do

catalisador e os poluentes orgânicos, é altamente viável que a atividade fotocatalítica de ZnO dependa fortemente da direção de crescimento do cristal, como relatado por Jang et al. [6.22] e McLaren et al. [6.23]. Além disso, eles relataram a relação entre as superfícies expostas dos cristais de ZnO e sua eficiência fotocatalítica e demonstraram que uma maior proporção de superfícies polares expostas leva a uma maior atividade fotocatalítica. Os autores reportaram que os íons  $\text{OH}^-$  preferem adsorver sobre a superfície (0001)-Zn devido à sua carga positiva na superfície, que pode reagir com os buracos para gerar espécies reativas  $\text{OH}^\bullet$ , portanto, aumentando a atividade fotocatalítica.

O ZnO com morfologia tipo agulha mostrou uma melhor atividade do que o ZnO com outros tipos de morfologia, embora algumas outras morfologias mostrassem facetas de cristal semelhantes; por exemplo, a amostra de ZnO com morfologia tipo barra. Existem duas possíveis explicações para esse efeito: primeiro, a morfologia tipo agulha mostra áreas maiores no plano (0001), precisamente pelo crescimento preferencial nesse plano; e segundo, devido à morfologia tubular das agulhas que permite um uso mais eficiente da luz incidente e; portanto, oferece uma melhor atividade catalítica. A estabilidade da morfologia tipo agulha demanda a presença de defeitos superficiais que melhoram ainda mais a atividade fotocatalítica. Pode-se dizer que a área exposta dos planos é superior em aquelas morfologias com crescimento preferencial no eixo c, entanto que aquelas morfologias que crescem em todas as direções apresentam área exposta menor, como é o caso das morfologias tipo porca e donuts e é significativamente menor em aquela que não mostra uma morfologia definida, como no caso da morfologia tipo esponja. Neste caso, considerando o tipo de morfologia, a eficiência fotocatalítica mostra a seguinte ordem: agulha, barra, porca, donuts e esponja em concordância com a área das faces expostas dos planos.

Sábe-se que a adsorção de moléculas orgânicas em ZnO ocorre unicamente nos grupos hidroxilo da superfície. Isto explica a baixa atividade fotocatalítica da morfologia tipo esponja, uma vez que estaria impedindo a produção de espécies oxidantes reativas por este catalisador como se discutiu na seção 6.3.2.

#### 6.4.4 Estudo da estabilidade do fotocatalisador

Uma vez que o catalisador pode ser recuperado por centrifugação, uma solução foi submetida a lavagem com água destilada e posterior secagem e, depois, foi realizado o processo de fotodegradação para avaliar novamente a sua resposta fotodegradante. Os resultados são mostrados na Figura 6.10.

A Figuras 6.10a e 6.10b mostram a atividade fotocatalítica como uma função do tempo

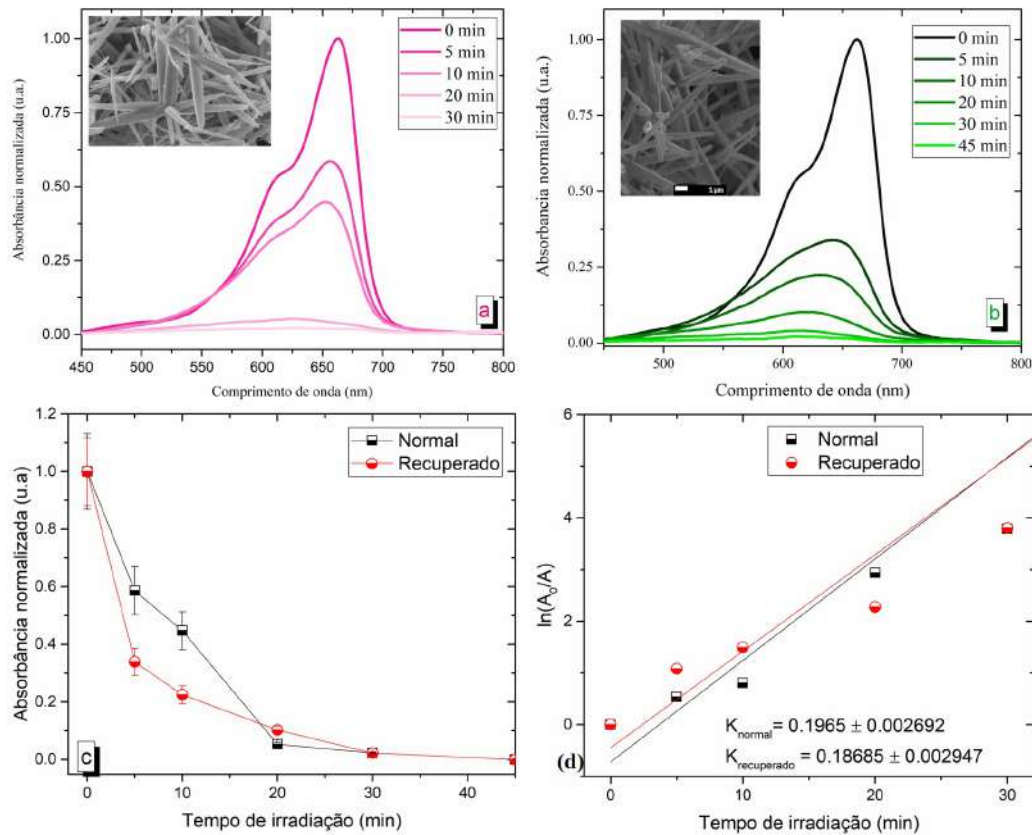


FIGURA 6.10: Espectros de absorção do azul de metileno mostrando a atividade fotocatalítica do ZnO com morfologia tipo agulha no seu (a) uso inicial, (b) recuperado, (c) Cinética da degradação de MB na presença de irradiação UV pelo ZnO uso inicial e recuperado, (d)  $\ln(C/C_0)$  como função do tempo de irradiação.

para amostras de ZnO com morfologia tipo agulha no seu uso inicial e após recuperação. Como pode ver-se, a amostra recuperada depois do primeiro processo de fotodegradação continua com a mesma morfologia e apresenta o mesmo efeito de fotodegradação quando comparada com a amostra submetida ao processo de fotodegradação pela primeira vez. Isto indica que o sistema mostra uma boa estabilidade e baixa toxicidade das partículas de ZnO uma vez que a constante  $K$  permanece quase a mesma após o reuso.

#### 6.4.5 Influência dos defeitos superficiais na atividade fotocatalítica do ZnO

Segundo o reportado na literatura [6.14] [6.24] [6.25], as diferenças na atividade fotocatalítica do ZnO estão relacionadas não somente com a capacidade de adsorção superficial, mas também com o tipo e concentração de defeitos superficiais.

## Mecanismo de fotocatalise convencional

Quando uma nanopartícula de ZnO é irradiada com luz de certo comprimento de onda (isto é, UV), os elétrons ( $e^-$ ) absorvem energia suficiente para serem promovidos para a banda de condução deixando buracos ou estados desocupados ( $h^+$ ) na banda de valência. Os elétrons e os buracos muitas vezes se recombinam rapidamente, mas também podem migrar para a superfície das nanopartículas onde reagem com espécies adsorvidas, permitindo que: i) elétrons reagem com o oxigênio e ii) buracos reagem com íons hidroxílicos ou água para formar radicais superóxido e hidroxilo. Tais foto-oxidações geradas pelo irradiação do ZnO foram tradicionalmente usadas para a oxidação fotocatalítica de poluentes orgânicos e inorgânicos [6.26] [6.27], como discutido no capítulo 2 e mostrado na Figura 6.11. Os processos fotocatalíticos acontecem em ambientes

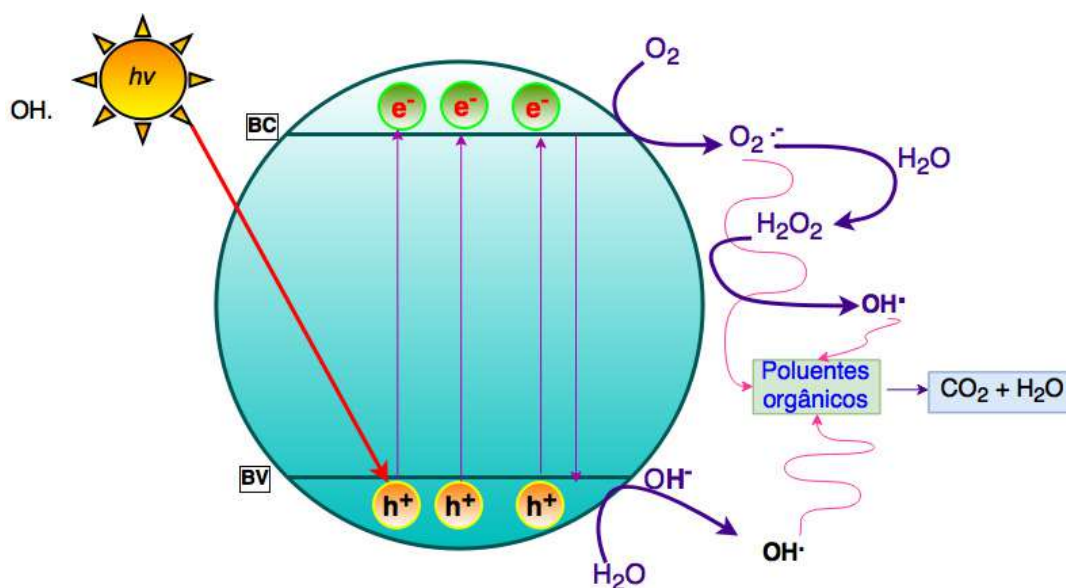


FIGURA 6.11: Esquema do mecanismo tradicional ou convencional de fotodegradação de poluentes orgânicos com ZnO.

aeróbicos, no qual, o oxigênio absorvido é a principal espécie aceitadora de elétrons



Sábe-se que o oxigênio molecular é um eficiente capturador dos elétrons da banda de condução do semiconductor, inibindo assim o indesejado processo de recombinação dos pares elétron - buraco.



Todo isso pode ocorrer nas reações de oxido-redução próprias da fotocatalise convencional. No entanto, tendo em conta a engenharia de defeitos em ZnO surgem outros mecanismos de fotocatalise de poluentes orgânicos.

## Mecanismo de fotocatalise alternativo baseado em defeitos estruturais de ZnO

Como mostrado anteriormente, o maior desempenho fotocatalítico sobre a molécula de azul de metileno foi obtido com o ZnO com morfologia tipo agulha que apresentou uma eficiência de 100% em 30 minutos de irradiação. A alta eficiência fotocatalítica não pode ser atribuída a sua área específica (1.48 m<sup>2</sup>/g), mas pode ser atribuída a sua morfologia e especificamente à área dos planos do cristal expostos. No mecanismo de formação proposto no capítulo 4, se discutiu que para a formação desta morfologia precisa-se de condições energéticas favoráveis que permitam estabilizar e crescer o cristal preferencialmente ao longo do eixo c. Entre as condições favoráveis de estabilização se encontram a adsorção superficial de água ou íons OH<sup>-</sup>, como discutido no capítulo 4 e esquematizado na Figura 6.12.

Está demonstrado que, devido à positividade da superfície (0001), o íon OH é adsorvido preferencialmente sobre essa superfície em contato com vapor de água. Neste contato com vapor de água (ou água), ocorre a hidroxilação da superfície, através da quimissorção dissociativa. A quimissorção dissociativa da água na superfície gera dois tipos de grupos OH: aqueles em que o íon H<sup>+</sup> está ligado ao oxigênio da rede e aqueles em que os OH estão ligados ao zinco da rede [6.28] [6.29]. Os dois grupos de OH podem reagir com os buracos fotogerados ( $h^+$ ) e gerar um radical OH<sup>•</sup> reativo, aumentando assim a atividade fotocatalítica [6.30]. Íons OH também são responsáveis pela emissão de cor amarela do ZnO, discutido no capítulo 5, e atuam como estabilizadores das deficiências de carga da estruturas com crescimento preferencial ao longo do eixo c. As vacâncias de zinco, (bandas localizadas em 3.06 e 2.26 eV, Fig. 5.10) que esta morfologia também apresenta, são passivadas por hidrogênio que, por sua vez, podem formar ligações O-H. Todas estas contribuições de íons OH são termodinamicamente favoráveis para potencializar o desempenho fotocatalítico do ZnO.

A morfologia tipo agulha do ZnO sintetizado, também, apresenta a formação de vacâncias de oxigênio (banda localizada em 1.84 eV). Normalmente, sem irradiação as vacâncias de oxigênio podem existir em tres estados VO<sup>0</sup>, VO<sup>+</sup> e VO<sup>++</sup>, como descrito

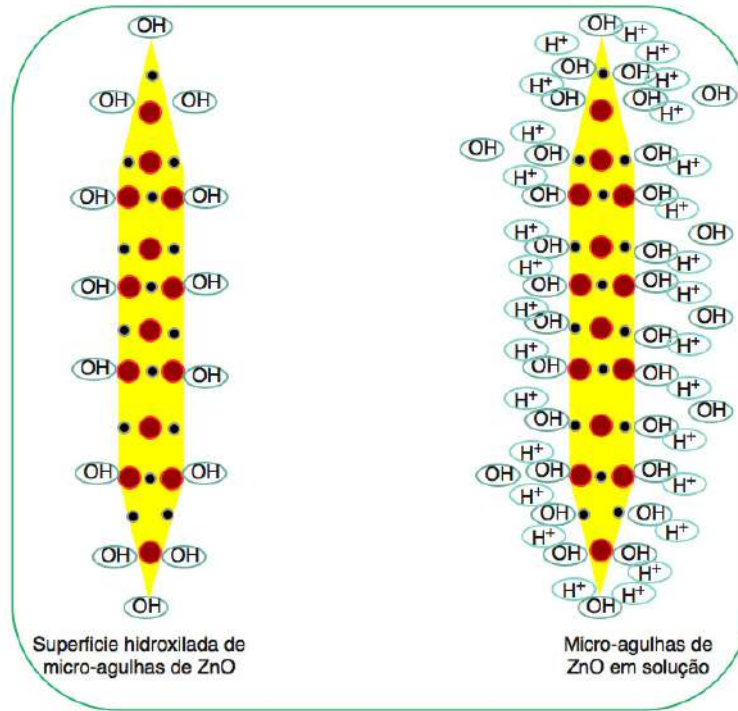


FIGURA 6.12: Representação esquemática da adsorção de grupos OH sobre a superfície das agulhas de ZnO.

no capítulo 5. Quando o ZnO é excitado por fótons cuja energia supera o gap de energia, os pares elétron-buraco são gerados e os elétrons são facilmente armadilhados no estado  $VO^{++}$  das vacâncias de oxigênio, formando um novo estado temporal  $VO^+$ . Este novo estado pode reagir com o oxigênio absorvido para formar radicais superoxigênio ( $O_2^{\bullet-}$ ), altamente oxidantes; o estado  $VO^+$  também pode capturar portadores de carga, retardando assim o processo de recombinação [6.31] [6.32]. Ao mesmo tempo, buracos da superfície da estrutura são liberados e posteriormente armadilhados, possivelmente por vacâncias de oxigênio no estado  $VO^+$  para produzir o estado  $VO^{++}$  e reduzir a recombinação superficial do par electron-buraco, o que melhora a reação de oxidação dos poluentes orgânicos [6.24] [6.25].

O processo de reação fotocatalítica efetivado pelas vacâncias de oxigenio pode ser descrito da seguinte forma:





Para elucidar o papel das vacâncias de oxigênio na fotocatalise, na Figura 6.13 se mostra esquematicamente o mecanismo para a fotodegradação do azul de metileno.

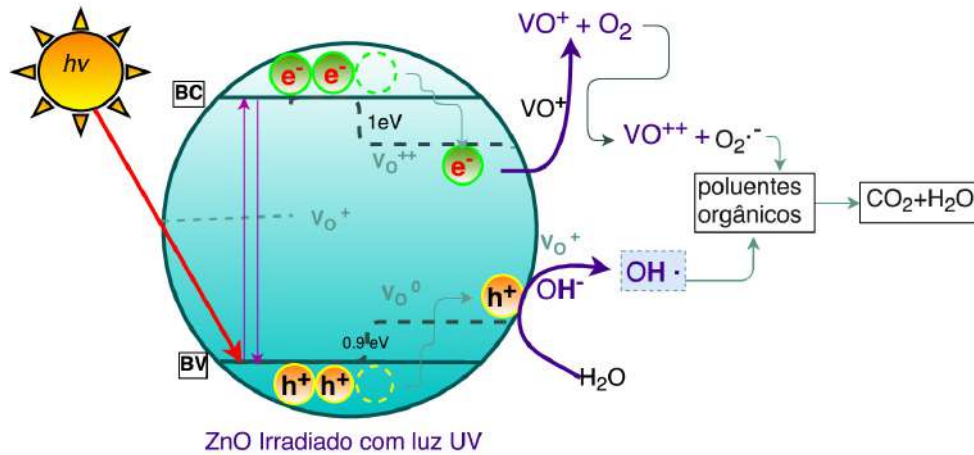
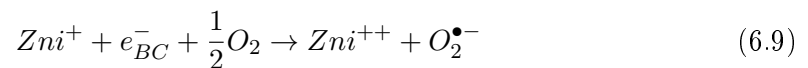


FIGURA 6.13: Esquema do mecanismo fotocatalítico realizado pelas vacâncias de oxigênio em ZnO.

Defeitos superficiais do tipo zinco intersticial também foram identificados através de fotoluminescência no ZnO com morfologia tipo agulha (banda localizada em 3.17 eV). O zinco intersticial é um doador de elétrons para a banda de condução, agindo como um doador raso (shallow donor), como discutido no capítulo 5. No processo de fotocatalise, o zinco intersticial  $Zni^{++}$  captura elétrons da banda de condução para formar estados temporários  $Zni^+$  que podem reagir com oxigênio absorvido para formar radicais superoxigênio, como descrito nas seguintes equações [6.33] [6.34]:



Portanto, a alta eficiência do ZnO com morfologia tipo agulha está relacionada com a formação de defeitos descritos, uma vez que este tipo de morfologia é energeticamente favorável para produzir radicais super - oxigênio ( $O_2^{\bullet-}$ ) e hidróxido  $OH^\bullet$ .

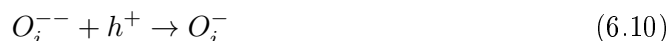
Além da produção convencional dos radicais, esta morfologia tem outras fontes de produção de radicais provocada pela formação em abundância de defeitos que deixam o composto ZnO não estequiométrico, mas termodinamicamente estável. O par elétron

buraco fotogerado (portadores de carga) é armadilhado em estados de energia superficiais e pode sobreviver o tempo suficiente para reagir com a água e outras substâncias perto da superfície do semicondutor, estabelecendo outra condição de equilíbrio análoga à condição de equilíbrio da fotocatalise convencional. Cabe ressaltar que a morfologia está intimamente relacionada com a formação de determinados defeitos na estrutura e, portanto, é o fator determinante para potencializar a produção de espécies reativas oxidantes.

O desempenho fotocatalítico do ZnO com morfologia tipo barra é também alto e chega a 100 % em 45 minutos de irradiação, mostrando uma pequena diferença quando comparado ao desempenho obtido com a morfologia tipo agulha. Nas duas morfologias existem vacâncias de zinco e oxigênio, além do zinco intersticial que potencializam a atividade fotocatalítica observada nas duas amostras. No entanto, como discutido no capítulo 5, ao comparar os espectros de fotoluminescência das duas amostras, a morfologia tipo barra não mostra luminescência no amarelo quando comparada com a forte luminescência em amarelo apresentada pela morfologia tipo agulha. Lembrando que ao hidróxido de zinco superficial foi atribuída dita luminescência.

Segundo o discutido no capítulo 5, o ZnO com morfologia tipo porca apresenta vacâncias de oxigênio e oxigênios intersticiais que provocam a emissões de fotoluminescência no visível (bandas localizadas em 2.18, 1.65 e 1.93 eV, respectivamente). A presença destes defeitos estaria fortemente ligada ao desempenho fotocatalítico desta amostra que atinge 100% em 60 minutos de irradiação.

A contribuição dos oxigênios intersticiais nas reações fotocatalíticas são descritas a seguir e representadas esquematicamente na figura 6.14. Os oxigênios intersticiais ( $O_2^{\bullet-}$ ) reagem com os buracos fotogerados para produzir radicais hidroxilo  $OH^\bullet$ , como descrito nas seguintes equações:



As vacâncias de oxigênio atuam como doadores de elétrons e podem armadilhar temporariamente os elétrons fotogerados para reduzir a recombinação de elétrons e buracos, enquanto os defeitos de  $O_i$  se separam como armadilhas rasas dos buracos fotogerados para restringir a recombinação de elétrons e buracos fotogerados. De acordo com essas equações, os defeitos VO e / ou  $O_i$  beneficiam a separação eficiente de pares elétron-buraco para minimizar a recombinação de elétrons de alta energia.

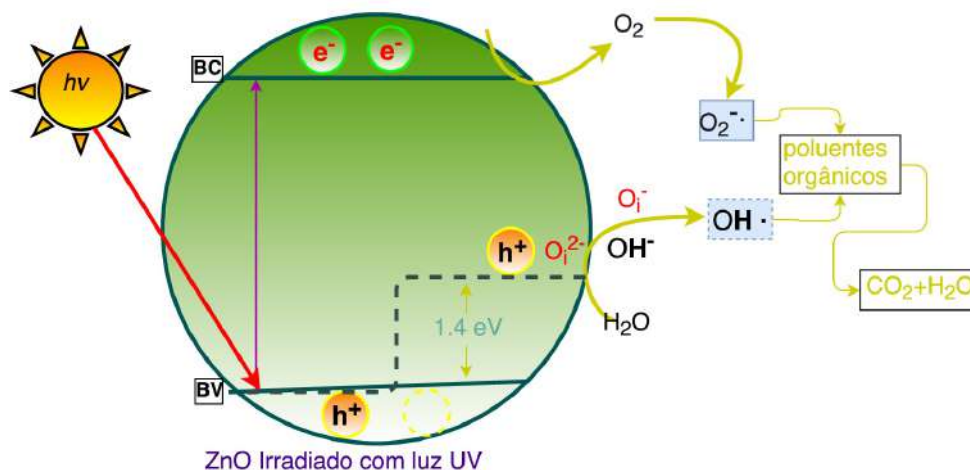


FIGURA 6.14: Esquema do mecanismo fotocatalítico efetivado pelo oxigênio intersticial do ZnO.

Já, o desempenho fotocatalítico do ZnO com morfologia tipo donuts atingiu 85% em 60 minutos de irradiação. Em comparação com outras morfologias definidas, esta eficiência é muito menor; no entanto, segundo os resultados de fotoluminescência, esta amostra também apresenta defeitos superficiais do tipo VZn, VO e Oi localizados em 3.05, 2.17 e 2.02 eV, respectivamente. Isso poderia estar relacionado com pequenas diferenças nos procedimentos experimentais, tais como solvente de síntese e de lavagem utilizado (etanol), resultando em concentrações diferentes de defeitos intrínsecos.

Finalmente, o desempenho fotocatalítico do ZnO com morfologia tipo esponja, foi o menor obtido nesta série de amostras. Segundo os resultados obtidos de fotoluminescência, não foram observadas emissões relacionadas com defeitos estruturais, o que explicaria a baixa eficiência, em comparação com as outras amostras. Neste sentido, o óxido de zinco com morfologia tipo esponja é ativo apenas na região ultravioleta do espectro. O que quer dizer que a atividade fotocatalítica mostrada por esta amostra é devida unicamente à fotocatalise convencional do ZnO.

Em resumo, contrário aos processos fotocatalíticos convencionais para os quais a taxa de reação aparente está diretamente correlacionada com a quantidade de sítios acessíveis, a degradação fotocatalítica efetivada pelos defeitos estruturais apresenta um comportamento complexo que é influenciado por vários fatores.

Devido à presença excessiva de grupos hidroxilo e água na superfície das partículas, a

adsorção de moléculas de azul de metileno tem apenas uma influência secundária no processo de geração de espécies reativas auxiliadas por fótons. A morfologia do catalisador afeta a densidade e profundidade dos defeitos e, portanto, a persistência das espécies capturadas e sua reatividade nos processos de transferência de carga interfacial.

As vacâncias funcionam como sítios ativos e aumentam a adsorção de espécies (por exemplo, oxigênio, água ou moléculas orgânicas), promovem a migração de elétrons e, inclusive, podem participar diretamente em reações fotocatalíticas ou fotoquímicas específicas. Uma das características fundamentais dos óxidos ricos em vacâncias de oxigênio VO é sua capacidade para quimissorber espécies de oxigênio, que também contribuem com a estabilização de vacâncias de oxigênio.

A presença de defeitos como VZn no ZnO são desejados já que provocam: (1) o aumento na condutividade iônica; (2) aumento na mobilidade de elétrons e transferência interfacial de portadores de carga, o que suprime a recombinação e melhora a atividade fotocatalítica; (3) fornecimento de locais ativos superficiais para a adsorção de água e formação de complexos ativos, e a correspondente fotoatividade na descontaminação de águas poluídas.

No esquema mostrado na Figura 6.15, se resume a participação na fotocatalise do MB dos principais defeitos identificados nas amostras de ZnO com diferente morfologia.

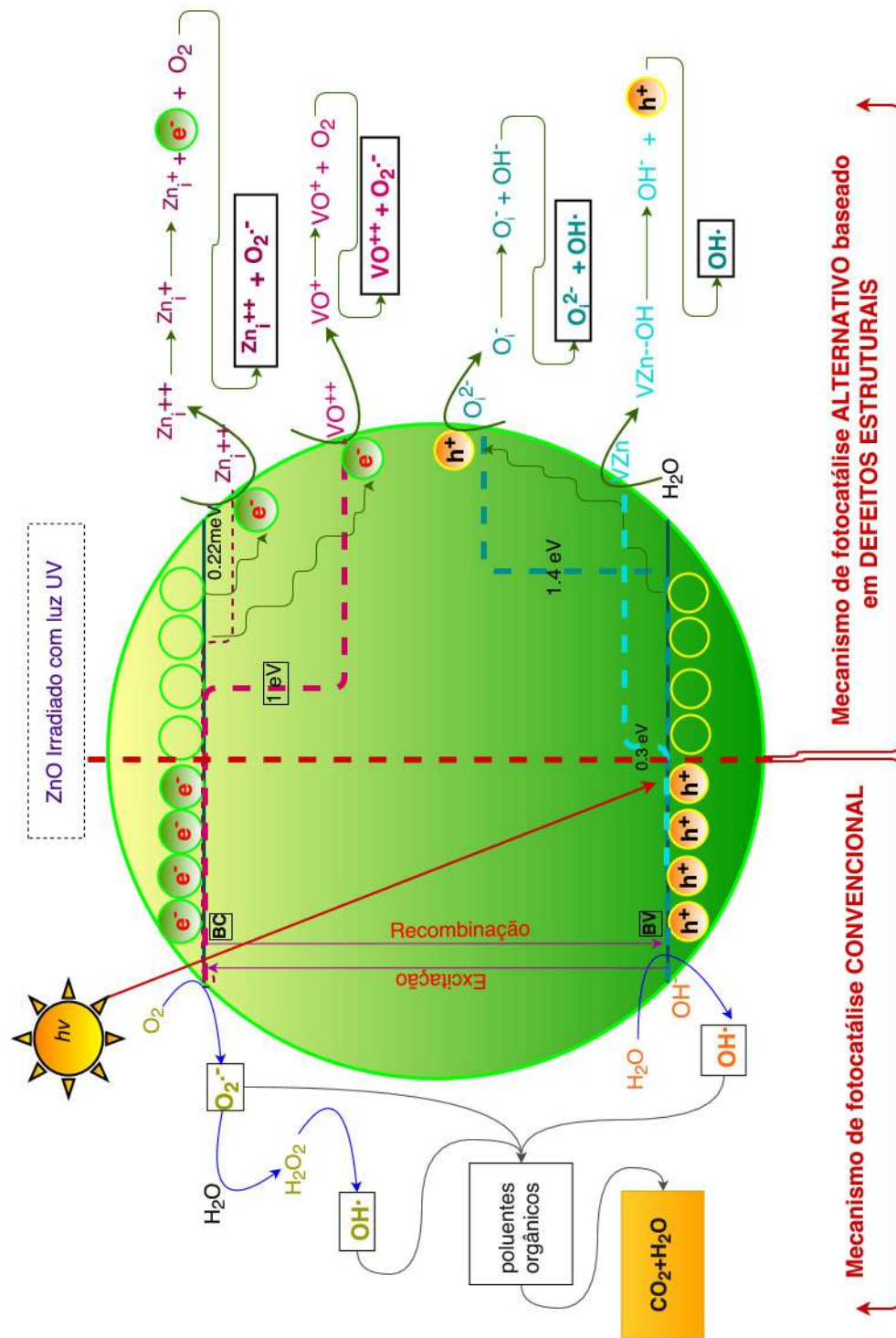


FIGURA 6.15: Esquema do mecanismo de fotodegradação realizada pelos diferentes defeitos identificados nas amostras de ZnO.

# Referências

- [6.1] L. Xu, Y.-L. Hu, C. Pelligra, C.-H. Chen, L. Jin, H. Huang, S. Sithambaram, M. Aindow, R. Joesten, and S. L. Suib, “Zno with different morphologies synthesized by solvothermal methods for enhanced photocatalytic activity,” *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 13, pp. 2875–2885, 2009.
- [6.2] K. M. Lee, C. W. Lai, K. S. Ngai, and J. C. Juan, “Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review,” *Water research*, vol. 88, pp. 428–448, 2016.
- [6.3] V. Ischenko, S. Polarz, D. Grote, V. Stavarache, K. Fink, and M. Driess, “Zinc oxide nanoparticles with defects,” *Advanced functional materials*, vol. 15, no. 12, pp. 1945–1954, 2005.
- [6.4] A. Klos, “Non-invasive methods in the identification of selected writing fluids from late 19th and early 20th century,” in *CeROArt. Conservation, exposition, Restauration d Objets dArt*, no. EGG 4, Association CeROArt asbl, 2014.
- [6.5] F. J. Holler, D. A. Skoog, and S. R. Crouch, *Princípios de análise instrumental*. Bookman, 2009.
- [6.6] O. V. Ovchinnikov, A. V. Evtukhova, T. S. Kondratenko, M. S. Smirnov, V. Y. Khokhlov, and O. V. Erina, “Manifestation of intermolecular interactions in ftir spectra of methylene blue molecules,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 86, pp. 181–189, 2016.
- [6.7] K. Bergmann and C. O’konski, “A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer, and complexes with montmorillonite,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 67, no. 10, pp. 2169–2177, 1963.



- [6.8] Q. Wei, S. Wang, W. Li, X. Yuan, and Y. Bai, “Hydrophobic zno-tio<sub>2</sub> nanocomposite with photocatalytic promoting self-cleaning surface,” *International Journal of Photoenergy*, vol. 2015, 2015.
- [6.9] C. Song, X. Li, L. Wang, and W. Shi, “Fabrication, characterization and response surface method (rsm) optimization for tetracycline photodegradation by bi 3.84 w 0.16 o 6.24-graphene oxide (bwo-go),” *Scientific reports*, vol. 6, p. 37466, 2016.
- [6.10] N. M. Flores, U. Pal, R. Galeazzi, and A. Sandoval, “Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of zno nanostructures,” *RSC Advances*, vol. 4, no. 77, pp. 41099–41110, 2014.
- [6.11] S.-Y. Pung, W.-P. Lee, and A. Aziz, “Kinetic study of organic dye degradation using zno particles with different morphologies as a photocatalyst,” *International Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2012, 2012.
- [6.12] Y. Lai, M. Meng, Y. Yu, X. Wang, and T. Ding, “Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-zno photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 105, no. 3-4, pp. 335–345, 2011.
- [6.13] Y. Fang, Z. Li, S. Xu, D. Han, and D. Lu, “Optical properties and photocatalytic activities of spherical zno and flower-like zno structures synthesized by facile hydrothermal method,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 575, pp. 359–363, 2013.
- [6.14] W. He, H. Zhao, H. Jia, J.-J. Yin, and Z. Zheng, “Determination of reactive oxygen species from zno micro-nano structures with shape-dependent photocatalytic activity,” *Materials Research Bulletin*, vol. 53, pp. 246–250, 2014.
- [6.15] C. Hariharan, “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by zno nanoparticles: Revisited,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 304, pp. 55–61, 2006.
- [6.16] M. Montero-Muñoz, J. Ramos-Ibarra, J. Rodríguez-Páez, A. Ramirez, and J. Huamaní-Coaquira, “Shape-control of zinc oxide nanoparticles: enhancing photocatalytic activity under uv irradiation,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 792, p. 012068, IOP Publishing, 2017.
- [6.17] Q. Zhang, X. Xu, Y. Liu, M. Xu, S. Deng, Y. Chen, H. Yuan, F. Yu, Y. Huang, K. Zhao, *et al.*, “A feasible strategy to balance the crystallinity and specific surface area of metal oxide nanocrystals,” *Scientific Reports*, vol. 7, p. 46424, 2017.

- [6.18] Z. Deng, M. Chen, G. Gu, and L. Wu, "A facile method to fabricate zno hollow spheres and their photocatalytic property," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 1, pp. 16–22, 2008.
- [6.19] H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, H. Li, and Y. Lu, "Mesoporous titania spheres with tunable chamber structure and enhanced photocatalytic activity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 27, pp. 8406–8407, 2007.
- [6.20] Z. A. AlOthman, "A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials," *Materials*, vol. 5, no. 12, pp. 2874–2902, 2012.
- [6.21] N. E. Krupa and F. S. Cannon, "Gac: pore structure versus dye adsorption," *American Water Works Association. Journal*, vol. 88, no. 6, p. 94, 1996.
- [6.22] E. S. Jang, J.-H. Won, S.-J. Hwang, and J.-H. Choy, "Fine tuning of the face orientation of zno crystals to optimize their photocatalytic activity," *Advanced Materials*, vol. 18, no. 24, pp. 3309–3312, 2006.
- [6.23] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, and S. C. Tsang, "Shape and size effects of zno nanocrystals on photocatalytic activity," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 131, no. 35, pp. 12540–12541, 2009.
- [6.24] F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, and T. Uyar, "Role of zinc interstitials and oxygen vacancies of zno in photocatalysis: a bottom-up approach to control defect density," *Nanoscale*, vol. 6, no. 17, pp. 10224–10234, 2014.
- [6.25] Y. Wang, J. Cheng, S. Yu, E. J. Alcocer, M. Shahid, Z. Wang, and W. Pan, "Synergistic effect of n-decorated and mn<sup>2+</sup> doped zno nanofibers with enhanced photocatalytic activity," *Scientific reports*, vol. 6, p. 32711, 2016.
- [6.26] R. Khokhra, B. Bharti, H.-N. Lee, and R. Kumar, "Visible and uv photo-detection in zno nanostructured thin films via simple tuning of solution method," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 15032, 2017.
- [6.27] J. W. Rasmussen, E. Martinez, P. Louka, and D. G. Wingett, "Zinc oxide nanoparticles for selective destruction of tumor cells and potential for drug delivery applications," *Expert opinion on drug delivery*, vol. 7, no. 9, pp. 1063–1077, 2010.
- [6.28] D. Raymand, A. C. van Duin, D. Spångberg, W. A. Goddard III, and K. Hermansson, "Water adsorption on stepped zno surfaces from md simulation," *Surface Science*, vol. 604, no. 9-10, pp. 741–752, 2010.

- [6.29] A. Onsten, D. Stoltz, P. Palmgren, S. Yu, M. Gothelid, and U. O. Karlsson, “Water adsorption on zno (0001): Transition from triangular surface structures to a disordered hydroxyl terminated phase,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 25, pp. 11157–11161, 2010.
- [6.30] S. Fujitsu, K. Koumoto, H. Yanagida, Y. Watanabe, and H. Kawazoe, “Change in the oxidation state of the adsorbed oxygen equilibrated at 25 c on zno surface during room temperature annealing after rapid quenching,” *Japanese journal of applied physics*, vol. 38, no. 3R, p. 1534, 1999.
- [6.31] X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y.-J. Xu, “Defective tio 2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 9, pp. 3601–3614, 2013.
- [6.32] A. Janotti and C. G. Van de Walle, “Native point defects in zno,” *Physical Review B*, vol. 76, no. 16, p. 165202, 2007.
- [6.33] R. Muñoz-Espí, G. Jeschke, I. Lieberwirth, C. M. Gómez, and G. Wegner, “Zno-latex hybrids obtained by polymer-controlled crystallization: A spectroscopic investigation,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 4, pp. 697–707, 2007.
- [6.34] H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu, and W. Cai, “Blue luminescence of zno nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls,” *Advanced Functional Materials*, vol. 20, no. 4, pp. 561–572, 2010.

## Capítulo 7

# Conclusões e Trabalhos futuros

### Conclusões

- Neste trabalho, se realizou uma investigação sistemática exitosa sobre a influência de vários parâmetros no processo de síntese de ZnO pelo método de precipitação controlada que determinaram a formação de estruturas com diferentes morfologias. Verificou-se que a condição mais favorável para o crescimento de ZnO com morfologia tipo agulha foi utilizar água tanto como solvente de síntese à temperatura ambiente e como solvente de lavagem. A morfologia tipo barra com seção transversal hexagonal foi obtida usando água tanto como solvente de síntese a 70°C e como solvente de lavagem. Já, a morfologia tipo porca foi obtida usando água como solvente de síntese a 100°C e etanol como solvente de lavagem. ZnO com morfologia tipo donuts foi obtida utilizando etanol tanto como solvente de síntese a 100°C e como solvente de lavagem. A morfologia tipo esponja foi obtida usando como solvente de síntese etileno glicol acidificado com ácido nítrico e água como solvente de lavagem.
- A análise dos resultados experimentais obtidos por microscopia eletrônica, difração de raios X, FTIR e a teoria de nucleação permitiram definir três etapas na formação das diferentes morfologias: i) conformação de unidades químicas produzidas pelos diferentes solventes de síntese ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , etc.). ii) transformação das unidades químicas a compostos intermediários ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , alcóxido de zinco, etóxido de zinco, etc.) produzidos pelo solvente de lavagem. iii) decomposição térmica dos compostos intermediários para completar a formação de ZnO nas diferentes morfologias.

- As propriedades óticas das diferentes amostras de ZnO mostram diferenças significativas dependendo da sua morfologia. Diferente das outras, na morfologia tipo agulha foram identificados picos em 3.39 eV, que foi atribuído a éxciton livres e em 2.10 eV, atribuído ao  $\text{Zn(OH)}_2$  absorvido. Além disso, picos associados a éxcitons ligados foram identificados em todas as morfologias. Nas morfologias tipo agulha e barra foram identificados picos luminescentes associados a  $\text{VZn}$ ,  $\text{Zni}$  e  $\text{VO}$ . A presença de vacâncias de oxigênio também foi confirmada através de espectroscopia Raman. Por outro lado, nas morfologias tipo porca e donuts, além de identificar-se picos luminescentes associados a  $\text{VZn}$  e  $\text{VO}$ , também se identificou um pico bastante intenso o qual foi associado a oxigênio intersticial. Já, na morfologia tipo esponja, se determinou somente um pico associado aos éxcitons ligados. A ausência de outros picos foi associada à presença de impurezas de carbono nesta amostra que mascaram a luminescência da fase ZnO em baixas energias.
- Por outro lado, a máxima eficiência fotodegradante da molécula orgânica de azul de metileno foi obtida com a amostra de morfologia tipo agulha. Esta alta eficiência foi atribuída à presença de íons  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Zn(OH)}_2$  e  $\text{O}_2$  absorvidos na superfície das partículas para compensar a deficiência de carga associada ao crescimento preferencial ao longo do eixo  $c$ . Esta alta eficiência também é atribuída à contribuição dos diferentes defeitos estruturais identificados que promovem um aumento na população do íon  $\text{OH}^-$  e  $\text{O}_2$  responsáveis pela fotodegradação. Já, a menor eficiência fotodegradante foi encontrada com a morfologia tipo esponja, o qual foi atribuído ao fenômeno de "desativação do semicondutor" provocado pelas impurezas de carbono presentes nesta amostra. Determinou-se, também, que não existe correlação direta entre a área superficial total e o desempenho fotocatalítico apresentado pelo ZnO com diferentes morfologias. Além disso, verificou-se que a reação de cinética de primeira ordem abordada no mecanismo de Langmuir - Hinshelwood se cumpre para todas as morfologias.

## Trabalhos futuros

- Devido ao aspecto da química verde e ao custo relativamente baixo do método de precipitação controlada, se propõe continuar a pesquisa usando a abordagem do mecanismo de formação de estruturas relatada nesta tese para sintetizar outras nanoestruturas de óxidos metálicos misturados como  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2/\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}/\text{ZnO}$ , etc., que também apresentam atividade fotocatalítica com o intuito de melhorar o desempenho fotocatalítico.
- Pesquisar as possíveis aplicações das nanoestruturas de  $\text{ZnO}$  sintetizadas que possuem excelentes propriedades óticas em dispositivos fotoeletrônicos como células solares, LEDs, fotosensores, etc.
- Pesquisar o uso das estruturas de  $\text{ZnO}$  de diferente morfologia na fotodegradação de agrotóxicos de uso comercial.

## Apêndice A

### Curvas de titulação potenciométrica

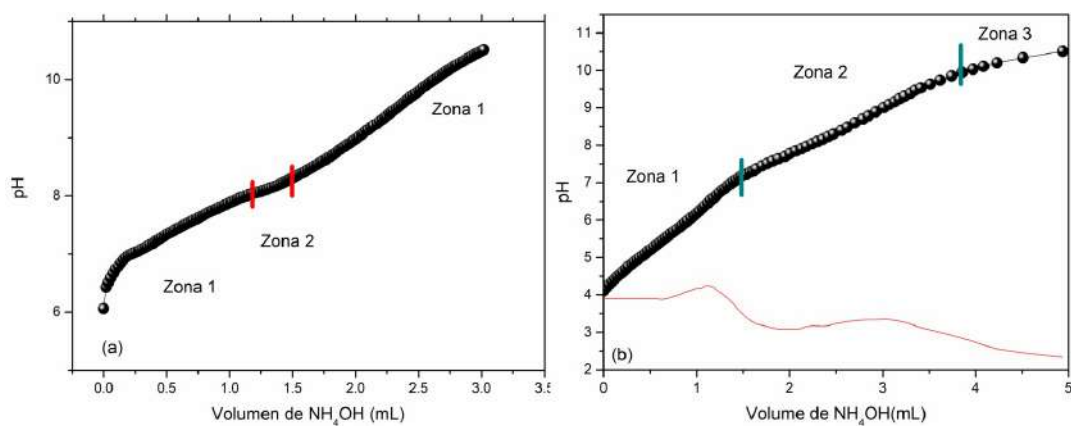


FIGURA A.1: Curvas de titulação potenciométrica correspondentes a dissoluções de acetato de zinco em diferentes solventes: (a) etanol e (b) etileno glicol acidificado com ácido nítrico.

## Apêndice B

### Espectro IV de acetato de zinco $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

