



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL



ESCOLA DE ENGENHARIA

ENGENHARIA DE MATERIAIS

---

## ENG 02298 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**Síntese de óxido de zinco nanoestruturado e sua caracterização microestrutural e de propriedades fotocatalíticas aplicadas à degradação de corantes.**

Luana Silveira de Oliveira

172353

Orientador: Carlos Pérez Bergmann

Coorientador: Felipe Antonio Lucca Sánchez

Novembro de 2014.

## Agradecimentos

Este trabalho é parte da conclusão de um ciclo da minha vida que não seria alcançado sem a colaboração de tantas pessoas que fizeram parte dessa trajetória.

Primeiramente agradeço a minha mãe por tudo que representa em minha vida, por ter-me ensinado a ter a fé que tantas vezes é o que me faz continuar e por ter me mostrado que o conhecimento é uma chave poderosa que nos abre muitos caminhos e meu pai por nunca impedir-me de seguir meus sonhos.

Agradeço minha irmã e minha vó, que acompanharam de perto todos esses anos de estudo e dividiram comigo vários momentos alegres e tristes.

Ao Prof<sup>o</sup> Bergmann, que oportunizou o meu desenvolvimento durante a realização deste trabalho e que sempre foi um exemplo.

Ao Sánchez, por toda a ajuda e generosidade oferecida neste trabalho e por todas as coisas boas que não teriam acontecido na minha vida, se não fosse o convite dele no final de 2010 para trabalhar no Lacer.

Aos amigos que estiveram comigo ao longo da graduação, em especial neste semestre: Antonio, Lauren, Analice, Fernanda Azevedo, Ramaugusto, Rafaela, Henrique Bortollotti, Paula, Luiz Acauan, Ana Paula e Lazzaron.

Aos amigos que não só estiveram comigo neste semestre, mas que estiveram nesse desafio de concluir o trabalho de conclusão de curso e a graduação: Arianne, Bruna Berti, Guilherme Adams, Juliana Breda e Tiago Abreu.

A todos os demais que torcem pelo meu sucesso.

## Resumo

O óxido de zinco é um material da classe dos semicondutores com diversos empregos desde atividade bactericida em pomadas até componentes de células fotovoltaicas em decorrência de suas propriedades. Nesse trabalho o interesse investigar suas propriedades fotocatalíticas para degradação de corantes orgânicos. Escolheu-se a evaporação térmica como rota de obtenção do óxido de zinco e utilizaram-se de três sínteses distintas, nas quais houve a variação da injeção dos gases oxidante e inerte na produção de nanoestruturas de óxido de zinco.

Os óxidos de zinco sintetizados, juntamente com um pó de ZnO nanoestruturado comercial foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X, microscopias eletrônicas de varredura e transmissão, análise de área superficial específica, espectroscopia de absorção, reflectância UV-Vis e emissão de fotoluminescência. Após as caracterizações os óxidos foram avaliados quanto seu desempenho degradação de três corantes: Azul de Metileno, Alaranjado de metila e Rodamina B.

Através das caracterizações verificamos a existência de propriedades diferentes entre os óxidos sendo decorrente das variações propostas nos parâmetros de síntese. No entanto, mesmo apresentando diferenças nos resultados das caracterizações, todos os óxidos tiveram desempenho muito semelhante na degradação dos corantes. Todos os óxidos, inclusive o produto comercial, foram eficientes na degradação dos corantes independente da estrutura química do corante. Esse resultado torna interessante novos estudos para viabilizar a aplicação em efluentes que contenham corantes orgânicos.

Palavras-chaves: semicondutor, fotocatalise, corante, nanoestrutura, evaporação térmica.

## Índice

Resumo .....	3
Lista de Figuras.....	5
1. Introdução.....	7
2. Objetivos .....	9
2.2. Objetivos Específicos .....	9
3. Revisão Bibliográfica.....	10
3.1. Processos Oxidativos Avançados .....	10
3.2. Fotocatálise Heterogênea .....	12
3.3. Óxido de Zinco .....	13
3.4. Corantes .....	16
4. Materiais e Métodos .....	19
4.1. Síntese do Óxido de Zinco.....	19
4.2. Determinação das Fases .....	20
4.3. Determinação de Tamanho de Cristalito .....	20
4.4. Determinação de Área Superficial Específica .....	21
4.5. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
4.6. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmitância (MET).....	21
4.7. Absorbância e Reflectância Difusa .....	22
4.8. Fotoluminescência .....	24
4.9. Fotocatálise.....	24
5. Resultados e Discussão .....	27
6. Conclusões.....	45
7. Trabalhos futuros.....	46
8. Bibliografia .....	47

## Lista de Figuras

Figura 1. Histórico das publicações nos últimos 10 anos de pesquisas sobre fotocatalise e as pesquisas especificamente sobre fotocatalise empregando óxido de zinco. ....	8
Figura 2. Ilustração dos processos envolvidos na fotocatalise(Ramírez,2008). ....	13
Figura 3. Representação da célula unitária hexagonal wurtzita do ZnO (adapt. de Klingshirn, 2007). ....	14
Figura 4. Coletânea de imagens obtidas por MEV de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo processo de evaporação térmica (Wang, 2004a). ....	15
Figura 5. Estrutura química do Alaranjado de metila ....	17
Figura 6: Estrutura química do Azul de Metileno ....	17
Figura 7. Efluente de uma indústria têxtil da região.....	18
Figura 8. Espectro de Absorbância com ilustração de como foram determinados os valores de $BG_{onset}$ (Sánchez,2013b).....	23
Figura 9. Espectro de Absorbância com ilustração de como foram determinados os valores de $BG_{optico}$ (Sánchez, 2013b). ....	24
Figura 10. Difractogramas de raios-X das amostras de ZnO sintetizadas e a produto comercial. ....	28
Figura 11. Imagens obtidas por MEV. Amostras A, B, C em ampliações de 10.000 vezes e D em ampliação de 15.000 vezes. ....	29
Figura 12. Imagens obtidas por MEV em aplicações maiores. ....	30
Figura 13. Imagens obtidas por MET. A) ZnO sintetizado com mesma vazão de gases e B) ZnO comercial.....	31
Figura 14. Espectro de absorbância das amostras A, B, C e D de ZnO. ....	33
Figura 15. Espectro de reflectância difusa das amostras A, B, C e D de ZnO. ....	33
Figura 16. Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas.....	34
Figura 17. Varredura de 300 à 700 nm para a solução de 20 ppm de Azul de Metileno. ....	36
Figura 18. Varredura de 300 à 700 nm para a solução de 20 ppm de Alaranjado de metila.....	37
Figura 19. Varredura de 300 à 700 nm para a solução de 20 ppm de Rodamina B.....	37
Figura 20. Fotodegradação do Rodamina B sem a presença de catalisador.....	40
Figura 21. Avaliação da interferência da injeção de oxigênio no sistema Rodamina B e amostra B. ....	41
Figura 22. Adsorção do corante Azul de Metileno nos diferentes óxidos de zinco, amostras A, B, C e D. ....	42
Figura 23. Degradação do Alaranjado de Metila na presença de ZnO A, B, C e D.....	42
Figura 24. Degradação do Azul de Metileno na presença de ZnO A, B, C e D. ....	43
Figura 25. Degradação da Rodamina B na presença de ZnO A, B, C e D. ....	44

## Lista de Tabelas

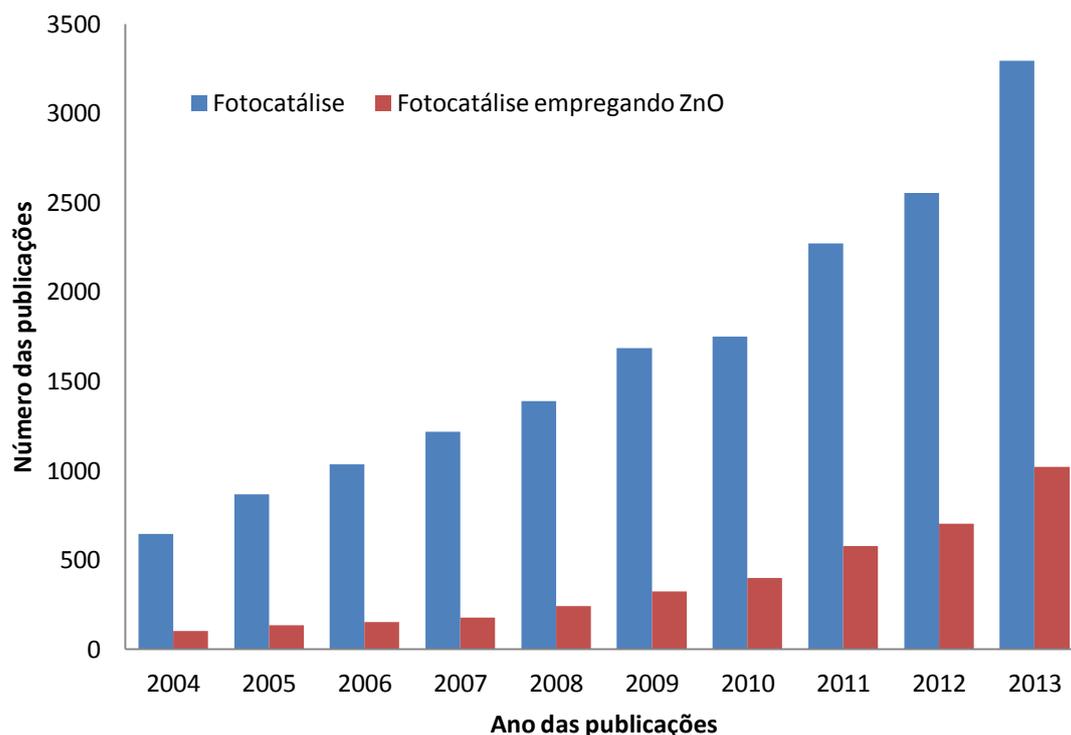
Tabela 1. Principais processos oxidativos avançados .....	11
Tabela 2. Potencial de redox de vários agentes oxidantes (Moraes, 2010).....	11
Tabela 3. Vazão de gases inerte e oxidante em cada síntese.....	20
Tabela 4. Principais informações sobre os corantes empregados no estudo. ....	26
Tabela 5. Dados obtidos pelas caracterizações microestruturais e ópticas dos ZnO. ....	32

## 1. Introdução

Os cerâmicos, de modo geral, são materiais conhecidos há muito tempo e com o óxido de zinco (ZnO) não é diferente, há indicativos do uso do óxido de zinco para tratamento de ferimentos em tempos remotos. No entanto, o avanço do conhecimento e tecnologias trouxeram novas aplicações ao óxido de zinco e principalmente pelo crescimento de aplicações ligadas a nanotecnologia, assim como, no desenvolvimento de métodos para obter o ZnO em escala nanométrica. O óxido de zinco possui aplicações muito bem consolidadas como aditivo de tintas, produtos poliméricos e também atuando como ativador da reticulação de elastômeros.

Contudo, novos campos de aplicação surgem para o óxido de zinco como a aplicação em componentes de microeletrônica, como exemplo, varistores, diodos emissores de luz (LED), transistores, componente de células solares, superfícies auto-limpantes, aplicações bactericidas e cremes bloqueadores solares. Sobre todos esses aspectos surge o interesse de difundir a aplicação do ZnO nos processos oxidativos avançados (POA) em substituição ao dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) de maior custo. Os POA têm por objetivo de transformar compostos orgânicos que poluem as águas e o ar, em compostos menos perigosos para saúde humana.

Entre os processos oxidativos avançados o ZnO pode atuar no processo denominado fotocatalise, no qual a luz UV que é incidida sobre o material faz com que ocorra a geração dos oxidantes que degradam os compostos orgânicos. O interesse na técnica de fotocatalise e, em especial, com a aplicação de ZnO pode ser evidenciado pelo aumento contínuo de estudos nessa área, demonstrado no Figura 1 que apresenta o número de publicações sobre o tema durante os últimos 10 anos.



**Figura 1. Histórico das publicações nos últimos 10 anos de pesquisas sobre fotocatalise e as pesquisas especificamente sobre fotocatalise empregando óxido de zinco.**

Dentre os diversos métodos existentes para obter ZnO com estruturas nanométricas, a evaporação térmica se apresenta como uma rota interessante dada a sua praticidade de aplicação em larga escala afim de obter ZnO para fins comerciais. Conhecer o desempenho do óxido de zinco produzido para fins de degradação de compostos orgânicos em especial os corantes que estão presentes em diversos efluentes provenientes do tingimento de tecidos, gemas, celulose, couro entre outros, é relevante tendo em vista a demanda existente de tratamento desse tipo de efluente.

## **2. Objetivos**

Este trabalho tem por objetivo avaliar o desempenho de quatro óxidos de zinco no processo de fotocatalise.

### **2.2. Objetivos Específicos**

Sintetizar óxido de zinco por evaporação térmica em três atmosferas distintas;

Caracterizar os óxidos de zinco obtidos e comparar com o material comercial nanométrico;

Avaliar o desempenho desses óxidos na degradação de corantes orgânicos através do processo de fotocatalise.

### **3. Revisão Bibliográfica**

#### **3.1. Processos Oxidativos Avançados**

Os processos oxidativos avançados (POA) são empregados na degradação de compostos orgânicos para a busca de resultados melhores que os obtidos em processos tradicionais na degradação de compostos refratários, ou seja, aqueles nos quais os processos tradicionais não são capazes de eliminar. Para conhecimento, os processos tradicionais de degradação podem ser divididos em dois grupos, transferência de fase (coagulação, floculação, filtração) e processos oxidativos convencionais (incineração e tratamento biológico) (Teixeira e Jardim, 2004).

Dentre as alternativas mais pesquisadas na despoluição por métodos mais eficientes e sustentáveis os POA têm recebido uma atenção especial pela possibilidade de serem empregados no tratamento de água e ar poluídos, através da degradação das moléculas contaminantes em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos mais facilmente absorvíveis pelo ambiente gerando menor impacto ambiental (Moraes, 2010; Teixeira e Jardim, 2004; Costa, 2009).

Os POA, em linhas gerais, apresentam como estratégia a formação de compostos altamente oxidantes que por este motivo tem capacidade de quebrar moléculas orgânicas com mais facilidade que nos processos convencionais de oxidação. Os POA podem ser divididos em dois grandes grupos, os sistemas homogêneos e heterogêneos. Os sistemas típicos nas duas classes de sistemas possíveis dos POA estão apresentados na Tabela 1 (Huang, Dong e Tang, 1993). Embora a Tabela apresente o  $\text{TiO}_2$  como catalisador de sistemas heterogêneos é possível aplicar outros materiais semicondutores como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CdS, GaP, ZnS e ZnO (Hamza, 2013).

Tabela 1. Principais processos oxidativos avançados

Sistemas homogêneos		Sistemas heterogêneos	
Com irradiação	Sem irradiação	Com irradiação	Sem irradiação
O <sub>3</sub> /UV	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub> */O <sub>2</sub> /UV	elétron/fenton
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	O <sub>3</sub> /OH-	TiO <sub>2</sub> */H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	
Feixe de elétrons	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe+(fenton)		
US			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /US			
UV/US			

Um dos compostos gerados nos POA são os radicais hidroxilas que têm alta reatividade, caráter não seletivo e promovem a degradação de compostos orgânicos (Gomes, 2013).

A alta eficiência dos radicais hidroxilas nos POA pode ser justificada por seu alto potencial de redução observado na Tabela 2, no qual estão os principais oxidantes empregados no tratamento químico oxidativo de águas. Assim percebemos que o potencial de redução dos radicais hidroxila é inferior apenas ao flúor (Gomes, 2013).

Tabela 2. Potencial de redox de vários agentes oxidantes (Moraes, 2010).

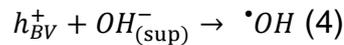
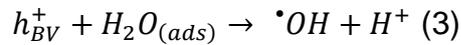
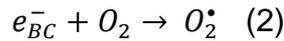
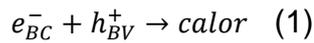
Espécie	Potencial Redox(V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

### 3.2. Fotocatálise Heterogênea

Entre os POA um dos métodos largamente estudado é a fotocatálise heterogênea, as primeiras atividades reportadas empregando essa rota são dos pesquisadores Fujishima e Honda em 1972 que relatam a degradação fotocatalítica empregando eletrodos de  $\text{TiO}_2$ . (Costa, 2009; Moraes, 2010). Na Tabela 2, são apresentados como principais sistemas heterogêneos os sistemas contendo  $\text{TiO}_2$ , mas sistemas contendo outros semicondutores também tem sido estudados. Atualmente, o  $\text{TiO}_2$  tem grande repercussão em decorrência de ser o primeiro sistema reportado na literatura e gerar bons resultados, mas outros semicondutores tem apresentado resultados muito satisfatórios, em alguns casos superiores aos reportados para o  $\text{TiO}_2$ , como o óxido de zinco (Hariharan, 2006; Zuo *et al*, 2014; Lan, *et al*, 2014;).

A fotocatálise heterogênea compreende em um sistema em que agentes de reatividade oxidativa são formados na presença de um catalisador em uma fase distinta do meio que contém o composto orgânico que será degradado, habitualmente esse catalisador é um semicondutor (SC), por exemplo,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ . A irradiação de luz ultravioleta no sistema que fornece a energia necessária ao SC para desencadear as reações oxidativas dos poluentes orgânicos.

Os mecanismos de fotocatálise se estabelecem porque os SC possuem uma banda de condução (BC) e uma banda de valência (BV), o espaço entre estas duas bandas corresponde ao band gap do material e significa a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução (Moraes, 2010). A energia fornecida pela luz UV é capaz de deslocar esse elétron da BV para a BC, deixando uma lacuna na BV, esse par lacuna/elétron ( $h_{BV}^+ + e_{BC}^-$ ) é conhecido como éxciton (Sánchez 2013b, Lima, 2009). Depois de formado o par lacuna/elétron essa dupla pode sofrer recombinação gerando calor (Equação 1) ou pode deslocar-se para a superfície do SC e participar de uma reação de redução com o oxigênio formando o radical  $\text{O}^{2-}$  (Equação 2) e a lacuna pode participar de uma reação de oxidação com as espécies como o  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida (Equação 3) e  $\text{OH}^-$  da superfície do SC (Equação 4) (Moraes, 2010).



A presença de oxigênio é bem importante para essa reação inicial de redução que consome o elétron ( $e_{BC}^-$ ) e evita a recombinação do par lacuna/elétron. Esta redução que acaba permitindo a formação das etapas subsequentes que formam hidroxilas que são fundamentais para as reações de quebra de compostos orgânicos (Moraes, 2010).

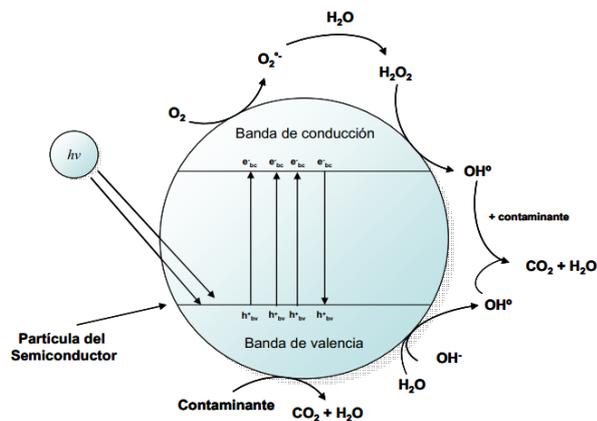


Figura 2. Ilustração dos processos envolvidos na fotocatalise (Ramírez, 2008).

Essa capacidade fotocatalítica tem alguns empregos comerciais disponíveis. Há um cimento fotocatalítico (*TX Active*) que tem por objetivo degradar poluentes orgânicos e inorgânicos do ar, produzido por uma empresa italiana (Italcement) e membranas fotocatalíticas que segundo o fabricante têm as funções de degradar compostos poluentes e serem auto-limpantes.

### 3.3. Óxido de Zinco

Este material é encontrado na natureza como o mineral Zincita, mas para fins comerciais é obtido sinteticamente através de algumas rotas distintas. Apresenta diversas aplicações que são conhecidas e fazem muitos

anos, sendo muito empregado em pomadas bastante tradicionais no mercado. Os avanços nas pesquisas com materiais nanométricos têm aberto novas possibilidades de aplicação para este material ou mesmo aumento da eficiência desses materiais em aplicações tradicionais. Este óxido metálico tem com a fórmula química ZnO e possui características de material semi-condutor e apresentasse como um pó branco insolúvel em água e em alcoóis, mas solúvel em soluções ácidas, por exemplo, ácido clorídrico(Sánchez, 2014b).

A wurtzita é uma estrutura cristalina hexagonal nas quais o ZnO pode se apresentar e tem como parâmetros de rede  $a=0,3296\text{nm}$  e  $c=0,5209\text{nm}$  e se compõem como arranjo de planos alternados de arranjo tetraédrico formados pelos compostos coordenados  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{O}^{-2}$  ao longo do eixo  $c$ . Na Figura 3 podemos observar que o íons de Zinco fica posicionado no centro de um tetraedro distorcido coordenado com quatro oxigênio que justificam suas propriedades piezelétricas e piroeletricidade(Gao e Wang, 2005).

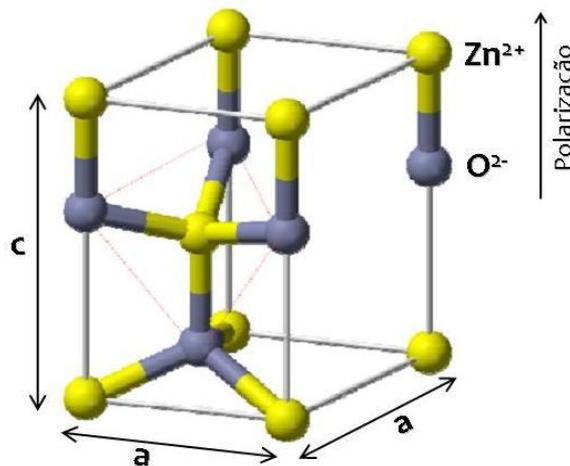
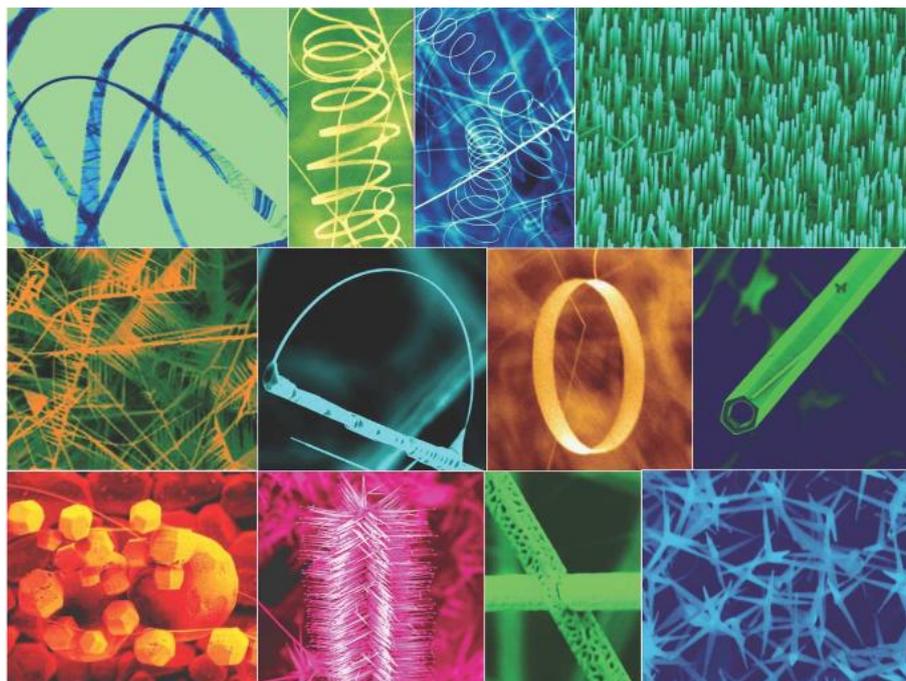


Figura 3. Representação da célula unitária hexagonal wurtzita do ZnO (adapt. de Klingshirn, 2007).

Observando a Figura 3 percebemos que ao longo do eixo  $c$  ocorre uma polarização e os íons estão dispostos na estrutura de forma que geram superfícies positivamente carregadas Zn e negativamente carregadas O gerando uma divergência na energia de superfície nas diferentes direções cristalográficas. Essas características aliadas a direções cristalográficas de crescimento mais rápido permitem que sejam obtidas estruturas com ao menos uma dimensão em escala nanométrica dos mais diversos formatos como apresentado na Figura 4(Wang, 2004b).



**Figura 4. Coletânea de imagens obtidas por MEV de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo processo de evaporação térmica (Wang, 2004a).**

Diversos métodos para obtenção de estruturas nanométricas de ZnO nas quais podemos citar CVD (Kin *et al*, 2005), plasma (Sakural, *et al.*,2000) métodos de eletrodeposição, deposição física de vapores (PVD) e química de via úmida tem sido conduzidas com resultados positivos. Apesar dos resultados positivos na obtenção de nanoestruturas os métodos anteriormente citados são bastante complexos para aplicações em larga escala, observando essas questões as rotas de obtenção que apresentam potencial de aplicação unindo a capacidade de obter estruturas na escala nanométrica e a simplicidade é evaporação térmica. A técnica possui diversas variações, mas consiste em linhas gerais, na evaporação do material pela elevação da temperatura do meio e a fase vapor é condensada em determinadas condições de temperatura, pressão, atmosfera e substrato de acordo com o objetivo do produto final (Sánchez, 2013a).

Alguns óxidos de zinco comerciais são obtidos por esta técnica na configuração denominada processo Francês, no qual lingotes de zinco metálico são fundidos e os vapores de zinco formados são oxidados, formando-se o óxido de zinco. O tamanho das partículas é altamente dependente do fluxo de ar na fase de oxidação e também da geometria do reator. A superfície

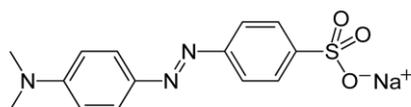
específica do óxido de zinco obtido normalmente não excede os 12 m<sup>2</sup>/g. Este processo apresenta como grande vantagem, a possibilidade de um controle mais restrito da pureza e das demais características do óxido de zinco produzido quando comparado, por exemplo, ao processo Americano, que também visa obtenção do ZnO em larga escala e parte do sulfeto de zinco, de acordo com (Caetano, 2010- 2012).

### **3.4. Corantes**

Os corantes são empregados desde tempos remotos para conferir cor em diversos materiais e ao longo de nossa história foi uma forma de demonstrar poder aquisitivo quando os processos para obtenção dos corantes e o tingimento de tecidos tinham alto custo. Segundo Moraes (2009), os corantes são compostos orgânicos complexos insaturados que contêm um ou mais grupamentos responsáveis pela cor, denominados cromóforos, que são sistemas de elétrons deslocalizados com duplas ligações conjugadas. Hoje dispomos de uma vasta quantidade de corantes que são empregados nos segmentos têxteis, coureiro, gemas, celulose entre outras aplicações.

Os corantes podem ser classificados de diversas formas, sendo as principais em relação a estrutura química, seus métodos de aplicação e interação com o material a ser tingido. Uma classificação para os corantes é quanto caráter iônico ou catiônico. Corantes dos grupos azo têm esse nome em referência ao grupo cromóforo presente em suas moléculas. (Hunger ET AL , 2010)

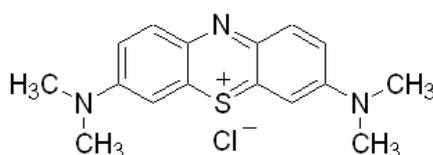
A classe dos corantes azo é a de maior representatividade nos corantes, pois representam mais de 50% de todos os corantes comerciais. Nesta classe se encontra o Alaranjado de metila que possui um grupo azo (-N=N-) conforme se pode observar na Figura 5. As estruturas podem conter mais de um grupo azo sendo classificadas pelo número de grupos presentes (diazó, triazo e etc), sendo o monoazo o principal. (Hunger, *et al* , 2010)



**Figura 5. Estrutura química do Alaranjado de metila**

A Rodamina B pertence ao grupo das xantanas (Rauf e Ashraf, 2009) e pertence aos corantes chamados fluoronas cuja fórmula molecular é  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ . A Rodamina B fluoresce e pode ser facilmente medida com baixo custo através de um fluorímetro (Costa, 2009). A Rodamina é muito utilizada na manufatura de cartuchos para impressoras a jato de tinta (Almeida, 2011).

O Azul de Metileno é um composto aromático heterocíclico, solúvel em água e álcool, pertence à classe das fenotiazinas, no estado sólido possui coloração verde escura (Costa, 2009). Pertence à classe dos corantes básicos ou catiônicos, sendo estes solúveis em água, produzindo cátions coloridos em solução devido à presença do grupamento amino ( $NH_2$ ) (Guarantini e Zanoni, 2000; Madeira, 2011). O Azul de Metileno foi descoberto por Heinrich Caro em 1876, tendo aplicação como corante citológico e como indicador de oxido-redução. Atualmente possui aplicações como corante na indústria têxtil, em materiais como poliésteres e poliamidas (Costa, 2009).



**Figura 6: Estrutura química do Azul de Metileno**

Os corantes são facilmente detectáveis visualmente como esperado em sua aplicação e por consequência, os efluentes gerados nos processos de tingimento de diversos materiais apresentam coloração mesmo em concentrações extremamente pequenas como 1 ppm (Guarantini e Zanoni, 2000). A parte positiva desta característica é que águas contaminadas com

corantes são facilmente percebidas, como podemos observar na Figura 7 que mostra o resíduo líquido de uma indústria têxtil da região. A grande desvantagem é que esta cor gera impactos no ecossistema impedindo a penetração da luminosidade solar nos rios e demais locais nos quais esses efluentes possam ser despejados, prejudicando o ecossistema local.



**Figura 7. Efluente de uma indústria têxtil da região.**

A indústria utiliza volumes consideráveis de água, em específico a indústria têxtil, e gera um alto impacto nos seus recursos hídricos. Em diversos casos o tratamento biológico não consegue eliminar totalmente a coloração (Costa, 2009). A solução ideal são métodos nos quais esse composto que causa a cor seja retirado permitindo a recirculação da água no processo produtivo e não gere subprodutos ou que estes subprodutos tenham baixo custo para destinação final.

## **4. Materiais e Métodos**

Neste trabalho foram utilizados 4 óxidos de zinco diferentes para realizar caracterização morfológica, microestrutural, das propriedades óticas e da atividade fotocatalítica, sendo 3 amostras (A,B e C) sintetizadas no laboratório com diferentes parâmetros e a quarta amostra (D) foi um pó de ZnO nanométrico (<100nm) comercial da Sigma Aldrich utilizado para comparação.

### **4.1. Síntese do Óxido de Zinco**

Os óxidos de zinco utilizados neste trabalho foram sintetizados através do método de evaporação térmica que basicamente consiste em evaporar zinco metálico em uma atmosfera favorável à sua oxidação para formação de ZnO. Existem diversos arranjos de sistemas para produzir ZnO por evaporação térmica. Neste trabalho adotamos a configuração desenvolvida por Sánchez, 2013b que é realizada em um forno tubular com controle de temperatura e do fluxo de gases injetados. O grande objetivo deste processo é promover um controle da evaporação de zinco metálico e posteriormente e/ou concomitantemente, controlar o processo de oxidação do mesmo. Nesse processo são utilizados argônio (pureza - 99,99%) como gás de arraste ou inerte e ar atmosférico comprimido como gás oxidante. A variação no fluxo de gases permite controlar a morfologia e propriedades fotofísicas dos pós obtidos (Sanchez, 2013b). O meio reacional é baseado em um tubo de quartzo que permite a configuração dos gases inerte e oxidante em contrafluxo permitindo sua variação para promover oxidação de zinco de maneira controlada.

Utilizando este processo foram realizadas três sínteses de ZnO com diferentes fluxos de gás inerte e gás oxidante (Tabela 3) a fim de comprovar a correlação propriedades – processamento inerentes a este processo e posteriormente avaliar o desempenho fotocatalítico deste pós na degradação de corantes orgânicos. Em todas as sínteses foram utilizados 10g de zinco metálico granulado (pureza 99,99%) da Vetec Química e a temperatura do

meio reacional se manteve constante em 950 °C. A primeira síntese de ZnO foi produzido em uma atmosfera de baixo fluxo de gás oxidante em relação ao gás inerte, a segunda as proporções foram as mesmas para ambos os gases e a terceira apresentou a condição inversa a primeira, desta vez com excesso de gás inerte. A Tabela 3 apresenta as condições de fluxo propostas e a nomenclatura adotada para cada uma das amostras sintetizadas.

**Tabela 3. Vazão de gases inerte e oxidante em cada síntese.**

Síntese	Gás oxidante (LPM)	Gás de arraste (LPM)
A	10	2,5
B	2,5	10
C	10	10

#### **4.2. Determinação das Fases**

A técnica de difração de raios-X foi empregada para averiguar as fases cristalinas presentes nas amostras de ZnO. O equipamento utilizado para obter esses resultados foi um difratômetro de raios-X da marca Philips, modelo X'PERT, operando a 40kV e 40 mA, com radiação da linha K $\alpha$  do cobre (CuK $\alpha$  –  $\lambda$  =1.5418Å) numa faixa 2 $\theta$  de 25° ate 75° empregando um passo de 0.05°/segundo.

#### **4.3. Determinação de Tamanho de Cristalito**

Os valores de tamanho de cristalito foram obtidos para a família de planos na qual há crescimento preferencial do cristal de ZnO para formação das estruturas acicular que são preferencialmente obtidas pela rota empregada neste trabalho. O pico escolhido para a análise foi o representante da família de picos (002) que está posicionado no ângulo 2 $\theta$  no ângulo 34,70 aproximadamente. A mensuração do tamanho de pico foi feita através da fórmula de Scherrer apresentada na equação 5 e o software utilizado para tratar

os dados e obter as informações foi o Winfit 1.2 empregando o método *single line*.

$$D_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 5}$$

$D_c$  = tamanho de cristalito;

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios X;

$\beta$  = largura do pico de difração de maior intensidade a meia altura;

$\theta$  = ângulo correspondente ao pico de maior intensidade na família de planos de interesse.

#### **4.4. Determinação de Área Superficial Específica**

Os pós de ZnO tiveram sua área superficial avaliada pela técnica desenvolvida por Brauner, Emmet e Teller que consiste em avaliar a adsorção de gás nitrogênio avaliando o volume do gás adsorvido em relação a pressão relativa ( $P/P_0$ ) que nos resulta em uma área superficial ( $m^2$ ) e este valor obtido e dividido pela massa total do pó gerando um valor de  $m^2/g$ . As amostras foram submetidas a um período de 3 horas a  $300^\circ C$  para garantir a eliminação de água das amostras.

#### **4.5. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

O formato das estruturas obtidas foi averiguado através de análise em um microscópio JEOL modelo JSM 6060 operando a 20kV. As amostras dos ZnO foram dispersas sobre uma fita de carbono que estava aderida sobre o porta-amostra, após as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro através da técnica de deposição de vapores para melhorar a condução de elétrons e desta forma propiciando melhor detalhamento das imagens.

#### **4.6. Análise por Microscopia Eletrônica de Transmitância (MET)**

Foram obtidas algumas imagens de algumas imagens por MET da estrutura de ZnO. As amostras foram dispersas em isopropanol com auxílio de

um ultra-som (Cole-Parmer CP-750) durante 10 minutos para desaglomerar as partículas. Uma gota da solução foi depositada sobre uma tela de cobre com filme de carbono da marca Electron Microscopy Sciences que são usadas para amostras particuladas em MET. Foi utilizado o microscópio localizado no CME da marca JEOL modelo JEM 1220 ExII operando a 80 kV, para visualizar com melhor detalhamento as características morfológicas de alguns dos pós obtidos.

#### 4.7. Absorbância e Reflectância Difusa

Esta caracterização consistiu em analisar amostras de aproximadamente 100 mg de cada pó ZnO em um porta-amostra específico para particulados sólidos. O equipamento utilizado para esta análise foi um espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo UV2450PC que dispunha de uma esfera integradora acoplada cujo modelo é ISR-2200. As medidas foram feitas em um intervalo de comprimento de onda de 250 nm até 750 nm em temperatura ambiente e como linha de base no estado sólido foi empregado BaSO<sub>4</sub> (Wako Pure Chemical Industries, Ltda).

A partir da curva obtida nesta análise foi determinado o *band gap onset* (BG<sub>onset</sub>), que consiste na mínima energia necessária para que ocorra uma transição entre as bandas de condução e valência. O procedimento para determinar o valor do BG<sub>onset</sub> consiste em determinar o comprimento de onda (λ) no ponto de intersecção de duas retas sendo uma reta traçada tangenciando à base espectro e outra tangenciando à inclinação do espectro, como podemos verificar na Figura 8. O valor de λ encontrado é então aplicado a equação 6:

$$BG = \frac{c \cdot h}{\lambda} \quad (\text{Equação 6})$$

Na qual:

$c$  = velocidade da luz em m/s ( $\sim 3 \times 10^8$  m/s)

$h$  = constante de Plank ( $6,63 \times 10^{-34}$  J.s)

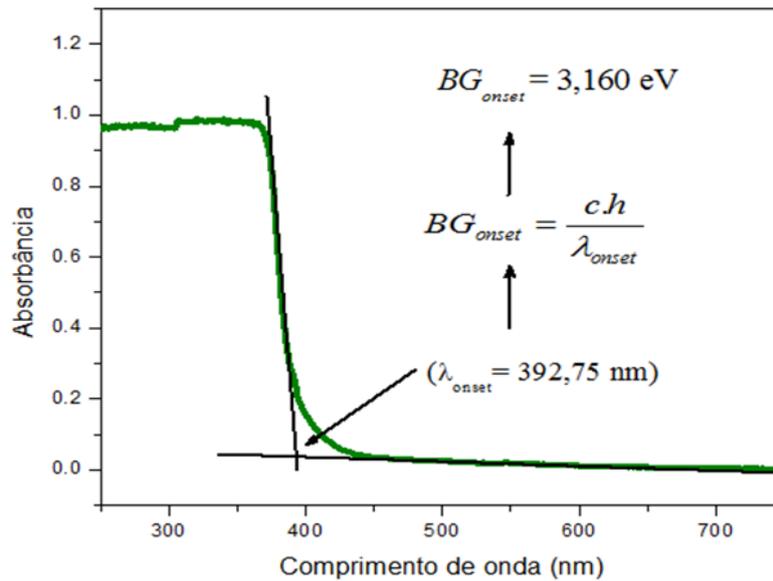
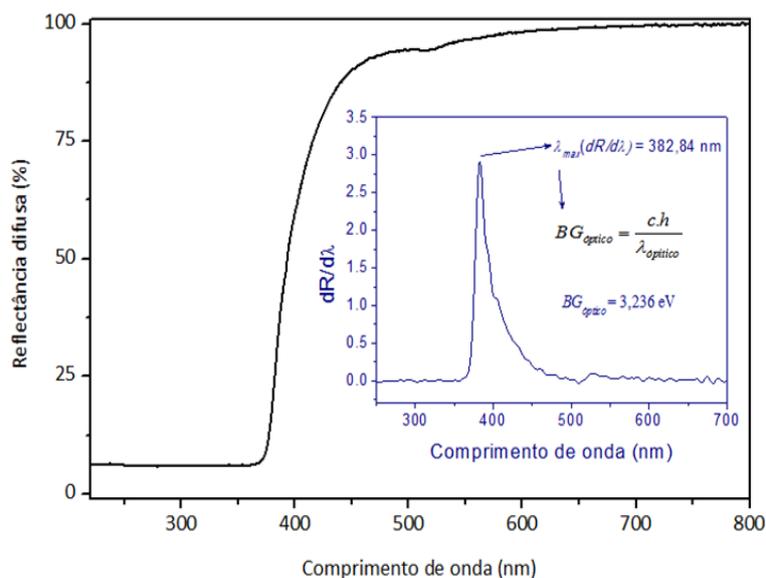


Figura 8. Espectro de Absorvância com ilustração de como foram determinados os valores de  $BG_{onset}$  (Sánchez,2013b).

A análise de reflectância difusa permite também determinar o *band gap* óptico ( $BG_{\text{óptico}}$ ) que matematicamente significa o ponto de máxima transição eletrônica entre as bandas BV e BC. Através da derivada primeira da curva do espectro de reflectância difusa obtemos o ponto de máximo e o  $\lambda$  associado que é aplicado à equação 6 para converter o  $\lambda$  em valores de energia. A Figura 9 exemplifica como foram obtidos esses valores de  $BG_{\text{óptico}}$ .



**Figura 9. Espectro de Absorbância com ilustração de como foram determinados os valores de  $BG_{\text{optico}}$  (Sánchez, 2013b).**

#### 4.8. Fotoluminescência

A análise de fotoluminescência utilizou cerca de 100 mg de cada pó alocados no porta-amostras apropriado para materiais particulados no estado sólido e com configuração projetada para limitar a reflexão do feixe de excitação sobre o monocromador de emissão. O equipamento utilizado na análise foi um espectrofluorofotômetro da marca Shimadzu, modelo RF 5301PC. O equipamento dispõe de uma lâmpada de Xenônio com monocromadores que permitem trabalhar de uma faixa de comprimento de onda de 220 a 750 nm e as fendas de emissão e excitação de 5 nm, para esta análise o comprimento de onda de excitação utilizado foi de 345 nm. Esta análise gera espectros de emissão luminosa do material em resposta a uma excitação em um determinado comprimento de onda.

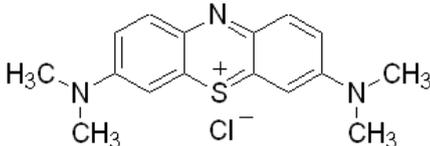
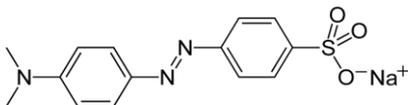
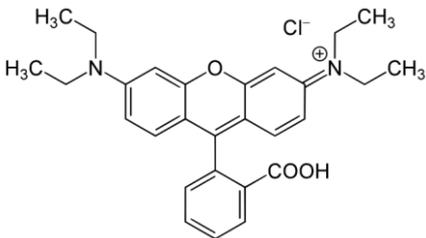
#### 4.9. Fotocatálise

O processo de fotocatálise foi realizado utilizando um sistema que consiste em um reator de vidro *pyrex* com parede dupla para circulação de água, o reator possui uma entrada para o borbulhador que promove a injeção de ar e um orifício vedado por um septo de silicone para extração da alíquotas

de solução. Além do reator, compõem o sistema uma chapa de agitação magnética e um dispositivo para irradiação UV, no qual apresenta uma estrutura com 12 lâmpadas UV-A de 8 W da marca Xelux F8T5/BLB – *black light* que envolvem o reator.

As soluções empregadas nos testes continham 50 mg do óxido em 125 mL de solução com uma concentração de corante de 20ppm. Os corantes empregados foram Azul de Metileno (Sigma Aldrich), Rodamina B (Sigma Aldrich) e Alaranjado de metila (Fluka) que estão apresentados na Tabela 4. As soluções foram levadas para agitação em ultrassom no escuro por 15 minutos para promover a dispersão das partículas e estabilizar a adsorção do corante no óxido de zinco e na seqüência foram levadas para o reator. Uma amostra inicial foi retirada antes da exposição da solução na luz UV e após foram coletadas amostras a cada 5 minutos, o volume das alíquotas foram de 3 mL e todas foram filtradas com um filtro de seringa de 0,22 µm com membrana polietersulfônica (PES) para remover o semiconductor e colocadas em cubetas de acrílico (Sima Aldrich Brand UV cuvettes 230 ate 900 nm) para análise em um espectrofotômetro Cary 7000. O método empregado vou estudado em detalhes por Alves(2008).

Tabela 4. Principais informações sobre os corantes empregados no estudo.

Características	Estrutura química	Tipo
<p>Azul de Metileno</p> <p>Fórmula molecular: <math>C_{16}H_{18}N_3SCl</math></p> <p>Peso molecular: 319.85 g/mol</p> <p>Número CAS: 61-73-4</p>		Catiônico
<p>Alaranjado de Metila</p> <p>Fórmula molecular: <math>C_{14}H_{14}N_3NaO_3S</math></p> <p>Peso molecular: 327.33 g/mol</p> <p>Número CAS: 547-58-0</p>		Aniônico
<p>Rodamina B</p> <p>Fórmula molecular: <math>C_{28}H_{31}N_2O_3Cl</math></p> <p>Peso molecular: 479.02 g/mol</p> <p>Número CAS: 81-88-9</p>		Catiônico

A degradação dos corantes foi avaliada percentualmente através da equação 7 e a partir dessas informações foi possível quantificar a degradação de corante ao longo do tempo (Sánchez 2013a):

$$D = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (\text{Equação 7})$$

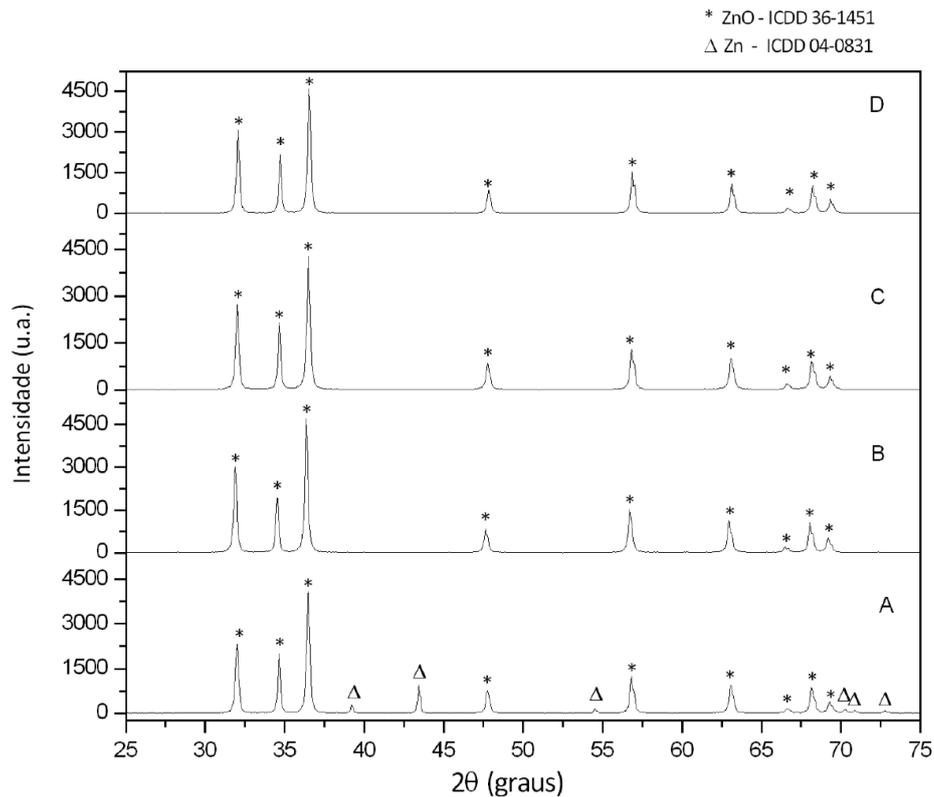
D= Degradação (%);

Ao= Absorbância inicial;

A= Absorção no instante de tempo.

## 5. Resultados e Discussão

Os difratogramas da Figura 10 apresentam as características cristalinas dos diferentes pós de ZnO obtidos por evaporação térmica. É possível perceber nesta análise que todas as amostras exibem os picos de óxido de zinco com características mineralógicas da zincita segundo a ficha cristalográfica (ICDD número 36-1451) correspondente à estrutura cristalina hexagonal chamada wurtzita para ZnO. Adicionalmente amostra A tem a presença dos picos característicos da fase mineralógica elementar do zinco (ICDD número 04-0831) que possui estrutura hexagonal. Os picos representativos do zinco metálico mostram que a quantidade de oxigênio foi insuficiente para converter todo o zinco em óxido de zinco e consolida a análise visual do óxido A que apresenta coloração cinzenta típica da presença de zinco metálico remanescente da síntese.



**Figura 10. Difractogramas de raios-X das amostras de ZnO sintetizadas e a produto comercial.**

Análise da microestrutura por MEV mostram a presença de estruturas predominantemente aciculares nos óxidos sintetizados por evaporação térmica em relação ao material comercial e observa-se uma tamanho menor nas estruturas obtidas com mesmo fluxo de gás oxidante e inerte, além de algumas estruturas esféricas na amostra A que sugerem ser o zinco metálico evidenciado nas difratometrias das Figuras 11 e 12.

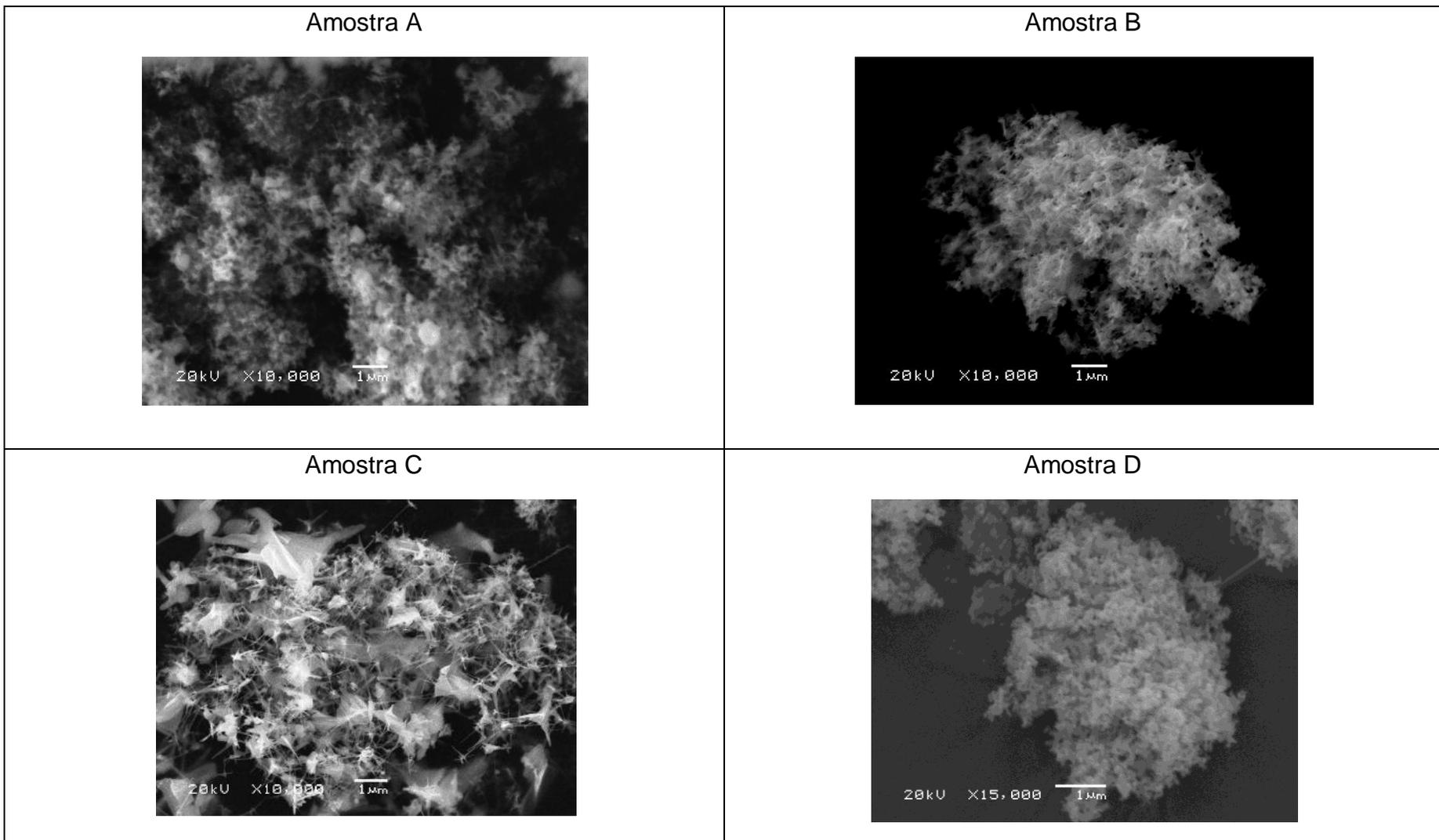
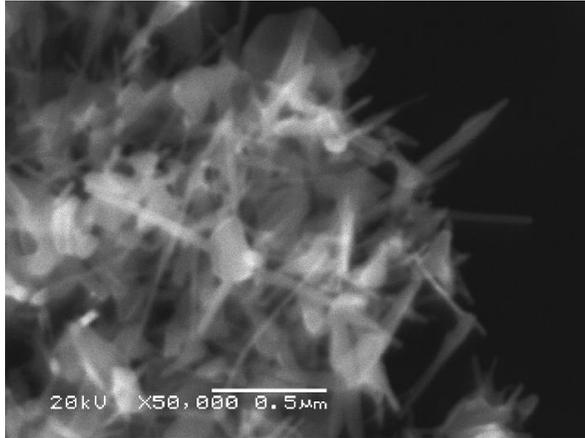
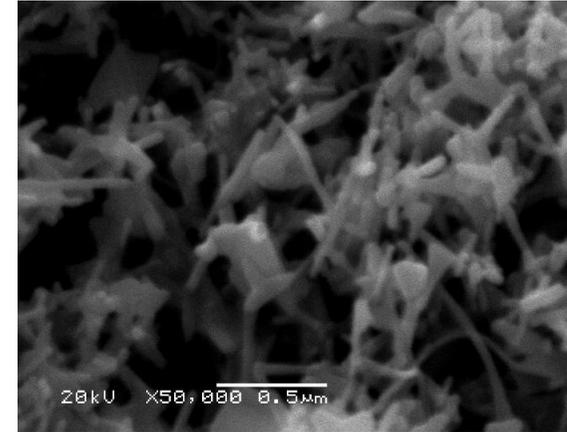


Figura 11. Imagens obtidas por MEV. Amostras A, B, C em ampliações de 10.000 vezes e D em ampliação de 15.000 vezes.

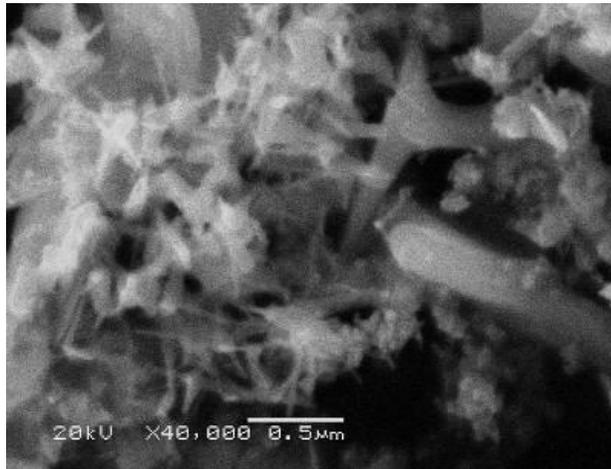
Amostra A



Amostra B



Amostra C



Amostra D

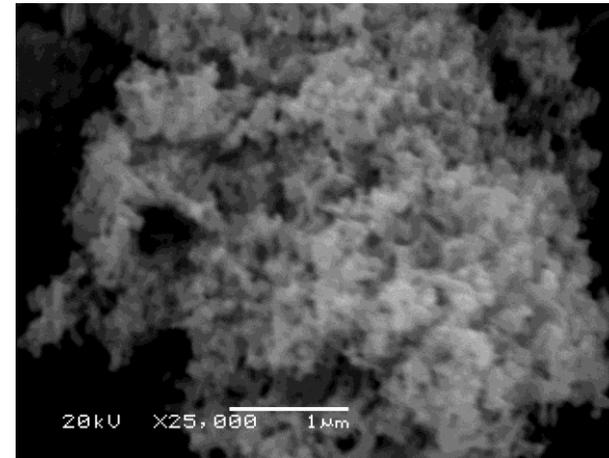
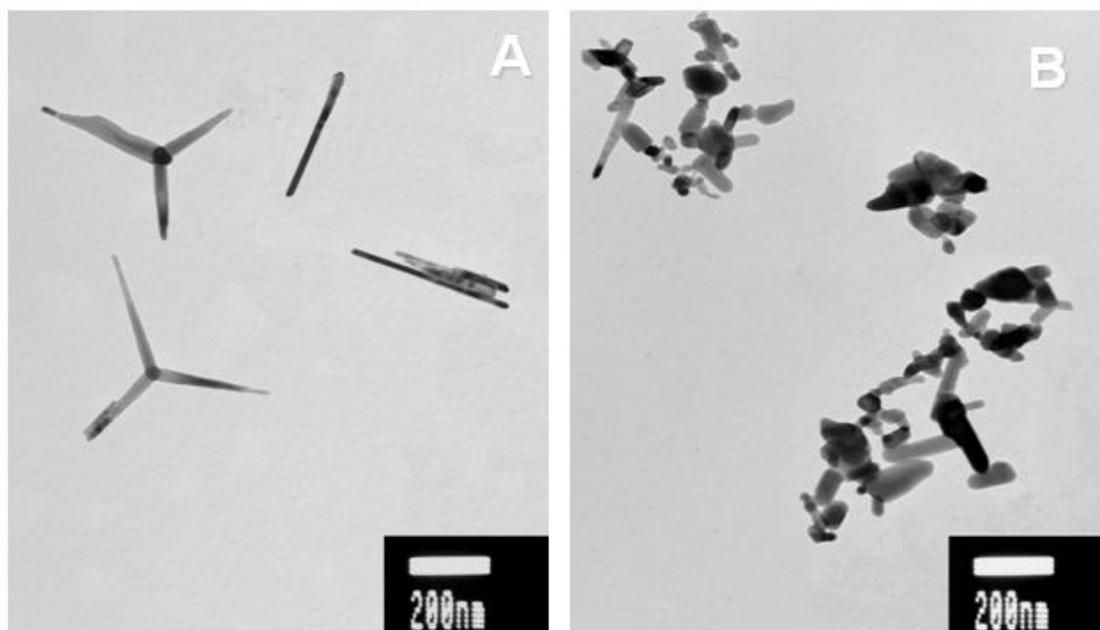


Figura 12. Imagens obtidas por MEV em aplicações maiores.

As micrografias obtidas por MET da Figura 13 evidenciam as diferenças morfológicas de uma amostra de ZnO obtida por evaporação térmica (amostra A) em relação a uma amostra de ZnO comercial. É possível constatar que amostra A apresenta uma morfologia predominantemente acicular na forma de tetrapodes enquanto que a amostra comercial revela partículas com características predominantemente equiaxiais.



**Figura 13. Imagens obtidas por MET. A) ZnO sintetizado com mesma vazão de gases e B) ZnO comercial.**

Os resultados obtidos a partir das caracterizações microestruturais e fotofísicas das amostras são apresentados na Tabela 5. Nos resultados podemos observar que a amostra B apresentou uma área superficial específica maior que os demais pós sintetizados e que o do material D, que é o produto comercial empregado para comparação. Embora as amostras B e D possuam área superficial específica superior são materiais com morfologias bem distintas como observado nas imagens de MET. Os demais óxidos revelaram uma área superficial específica expressivamente menor, fato que pode ser relacionado ao menor fluxo de gases no reator propiciando um tempo de residência maior do material em temperatura elevada permitindo uma maior agregação de partículas e conseqüentemente o crescimento da estrutura. Na amostra C, que foi sintetizada com a menor quantidade de injeção de gás

inerte fica evidente a correlação entre o tempo do ZnO no reator e o crescimento da partícula, assim como na síntese A que teve baixa vazão de oxidante.

Na Tabela 5 são apresentados os dados de área superficial, tamanho de cristalito e as informações referentes às caracterizações fotofísicas dos óxidos de zinco.

**Tabela 5. Dados obtidos pelas caracterizações microestruturais e ópticas dos ZnO.**

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Gap <sub>onset</sub> (eV)	Gap <sub>óptico</sub> (eV)	$A \frac{PL_{UV}}{PL_{VIS}}$
A	53,5	14,1	3,21	3,25	0,17
B	64,8	24,2	3,16	3,24	0,07
C	81,4	8,2	3,18	3,22	0,16
D	44,0	20,8	3,17	3,25	2,33

As análises ópticas referentes às análises de absorvância e reflectância no intervalo de comprimento de onda 220 até 800 nm verificamos um comportamento bem distinto dos demais na amostra A e algumas alterações nos gráficos de absorvância e reflectância, mas em todas as amostras ocorreu absorvância em todo o espectro do UV. Os valores negativos para absorvância e reflectância difusa acima de 100% na amostra A podem estar atrelados à presença do zinco metálico, que alteram as resposta ópticas do material. Contudo não causou alterações significativas nos valores de *band gap*. A terceira coluna da Tabela 5 é explicada em detalhes na apresentação dos resultados de fotoluminescência.

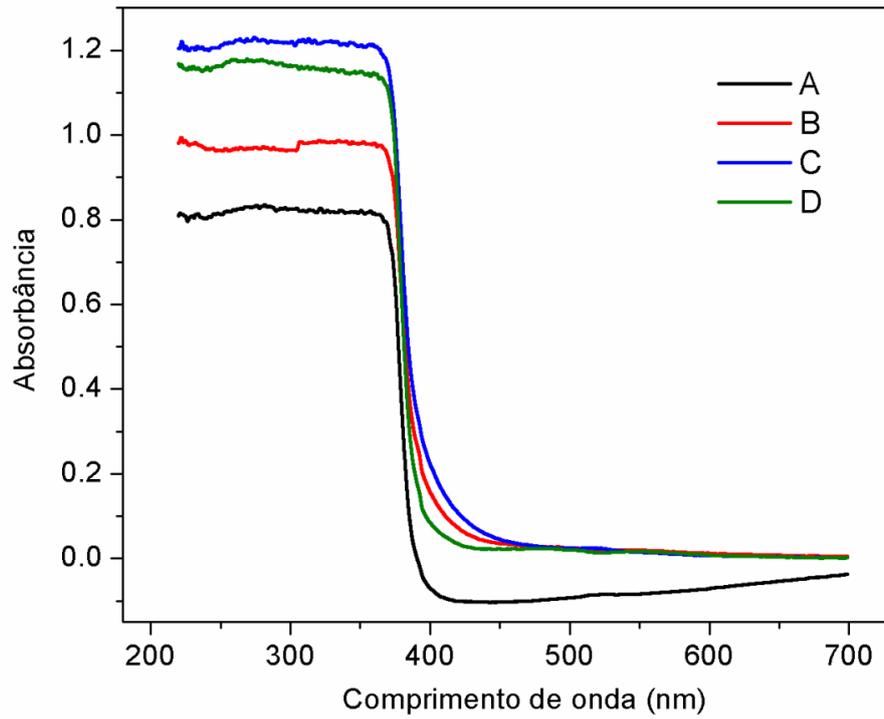


Figura 14. Espectro de absorvância das amostras A, B, C e D de ZnO.

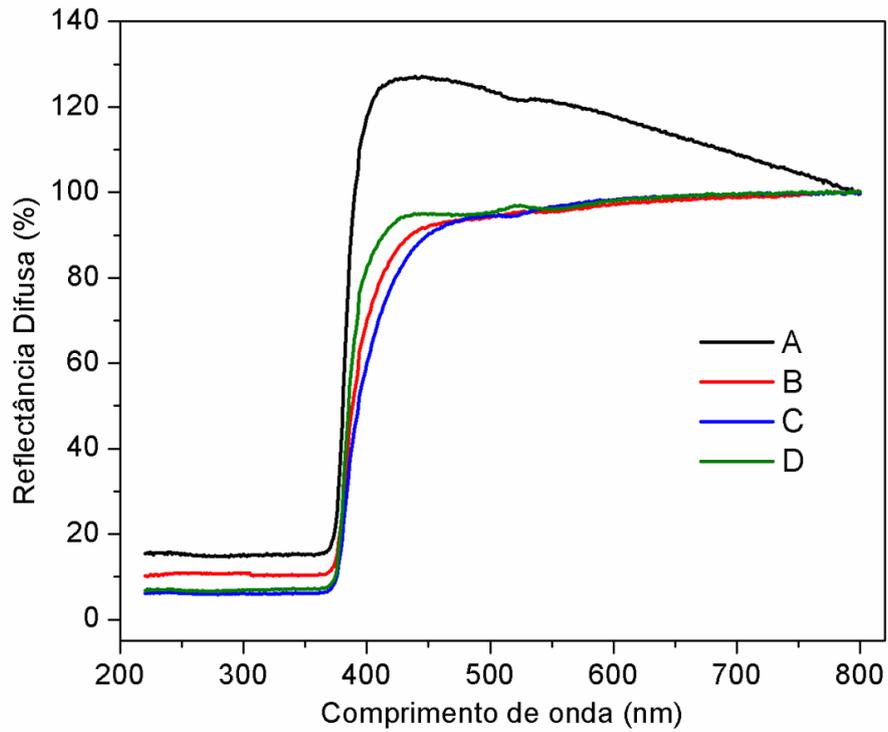


Figura 15. Espectro de reflectância difusa das amostras A, B, C e D de ZnO.

O espectro de fotoluminescência obtido para todas as amostras apresentaram dois picos bem característicos, sendo um localizado na região do UV e outro na região do visível. A emissão na região do UV conhecida como luminescência na região próxima a banda que é o resultado da recombinação dos éxcitons (Fang,2004; Sánchez, 2013b).

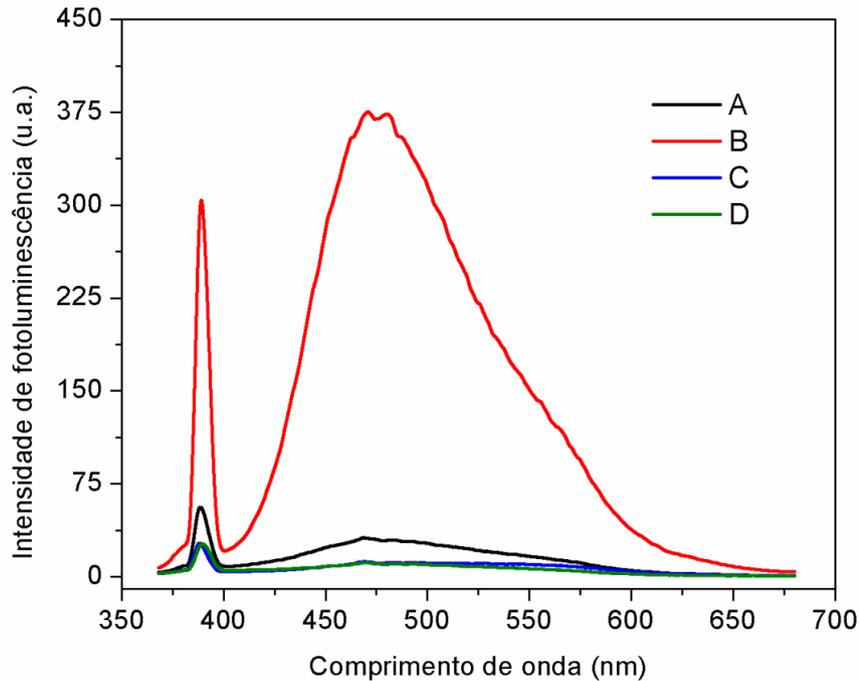


Figura 16. Espectro de fotoluminescência das amostras obtidas.

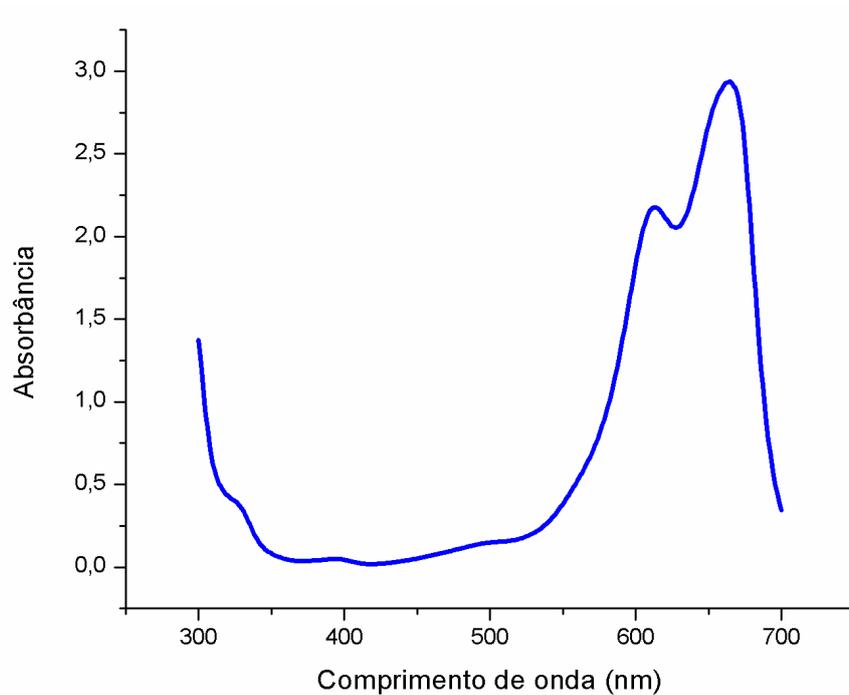
Os defeitos intrínsecos presentes no material são responsáveis pela emissão na região do visível conforme reportado na literatura (Cauduro, 2012; Sánchez, 2013b). Esses defeitos podem ser do tipo vacâncias ou interstícios preenchidos por zinco ou oxigênio ou mesmo impurezas presentes no material (Willander ET AL. 2010). Uma forma para correlacionar o comportamento do ZnO na região do UV e do visível é analisar a razão entre área sob a curva do espectro de fotoluminescência da região do UV com a da região do visível pela equação 8.

$$A \frac{PL_{UV}}{PL_{VIS}} \quad \text{Equação 8}$$

Quanto menor a razão encontrada maior será a quantidade de defeitos intrínsecos no material (Sánchez, 2014b), uma vez que o pico de emissão UV é

uma característica da estrutura cristalina wurtzita do ZnO e a banda de emissão na região do visível é gerada pelos defeitos presentes no material. A razão obtida para as amostras é apresentada na Tabela 5, e revela que a amostra A é o material que apresenta maiores quantidades de defeitos intrínsecos e em oposição a amostra D que apresenta a menor quantidade de defeitos. As diferenças nestes valores podem estar atribuídas as condições de processamento distintas que ambos os pós sofreram. O processo de evaporação térmica pode gerar uma rápida oxidação e resfriamento dos pós obtidos fazendo com que retenham imperfeições oriundas do seu processo de oxidação.

Na avaliação da atividade fotocatalítica a primeira etapa consistiu em realizar uma varredura no espectrofotômetro de 300 até 700 nm para todos os corantes que seriam utilizados com objetivo de conhecer os comprimentos de onda de maior absorção de cada corante e determinar qual o comprimento de onda seria utilizado para avaliar o desempenho do óxido em degradar o corante. Os espectros obtidos nessas varreduras iniciais são apresentados a seguir, na qual podemos verificar que para o Azul de Metileno há uma alta absorção na região entre 600 e 680 nm, neste caso o valor escolhido foi de 660.



**Figura 17. Varredura de 300 à 700 nm para a solução de 20 ppm de Azul de Metileno.**

Usando o mesmo raciocínio foram escolhidos os valores de 460nm, 520 e 555 para Alaranjado de metila e Rodamina B, respectivamente e os Gráficos 18 e 19 apresentam as varreduras dos demais corantes utilizados e a escolha do comprimento de onda..

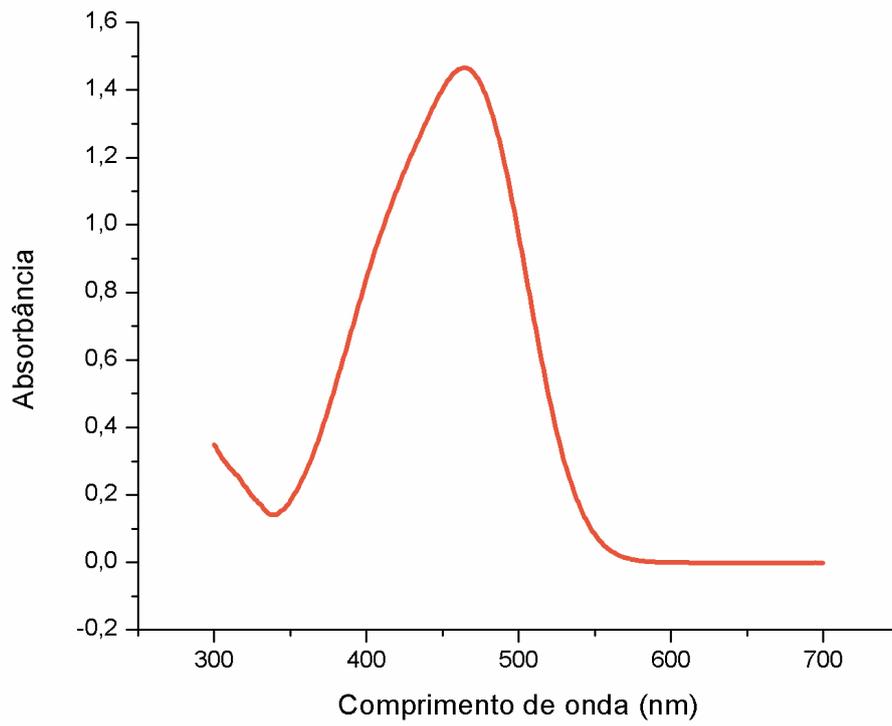


Figura 18. Varredura de 300 à 700 nm para a solução de 20 ppm de Alaranjado de metila

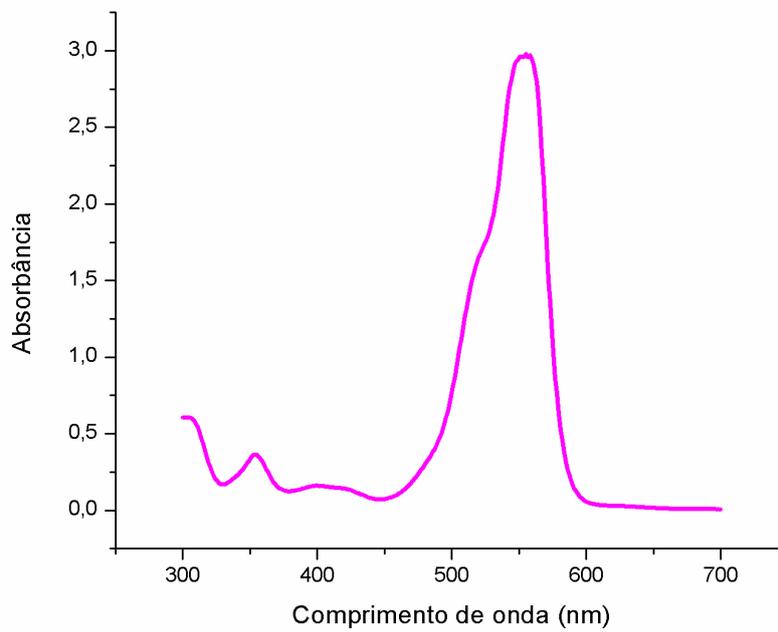
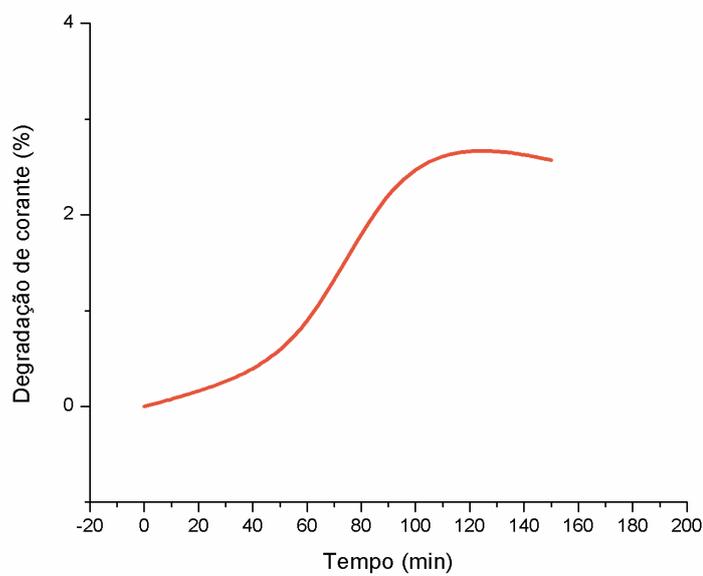


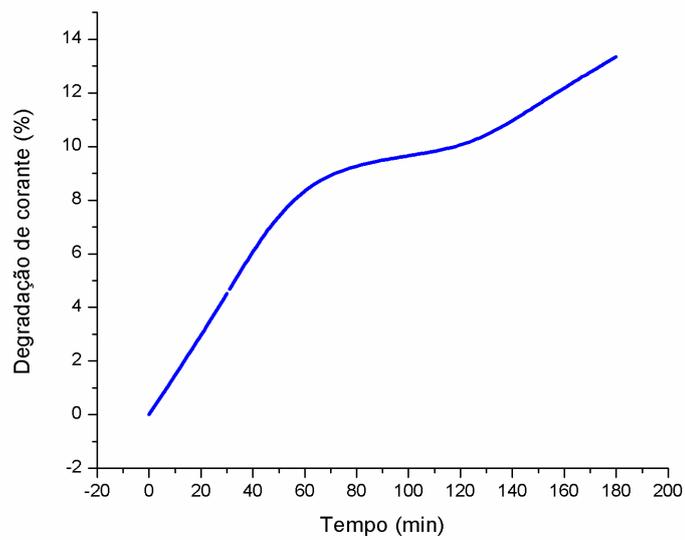
Figura 19. Varredura de 300 à 700 nm para a solução de 20 ppm de Rodamina B.

Outra avaliação realizada a fim de validar os resultados da fotocatalise heterogênea foi verificar a degradação dos corantes por fotólise, ou seja, o mesmo procedimento de fotodegradação sem empregar o catalisador (ZnO) no sistema para avaliar a estabilidade dos corantes. Os gráficos de degradação dos corantes sem a presença do catalisador são apresentados a seguir.



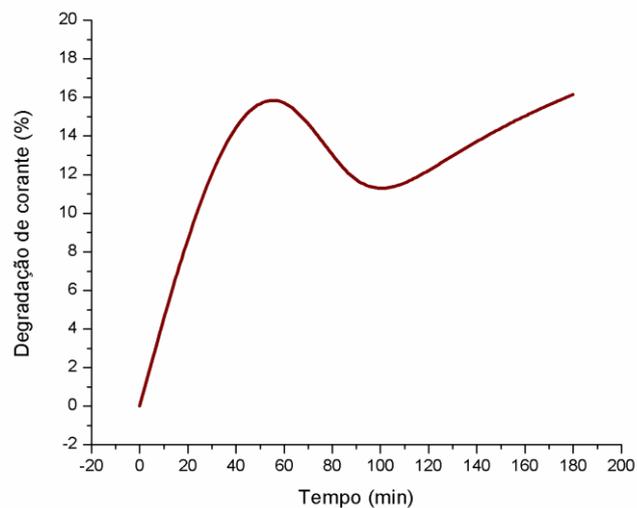
**Figura 15. Fotodegradação do Alaranjado de metila sem a presença de catalisador.**

O Alaranjado de metila apresentou grande estabilidade à degradação por fotólise, apresentando uma degradação inferior a 3% após 150 minutos de exposição ao UV, como observado no gráfico anterior. O Azul de Metileno teve uma degradação próxima a 15% após 180 minutos de exposição ao UV, sendo menos estáveis que em comparação ao Alaranjado de metila.



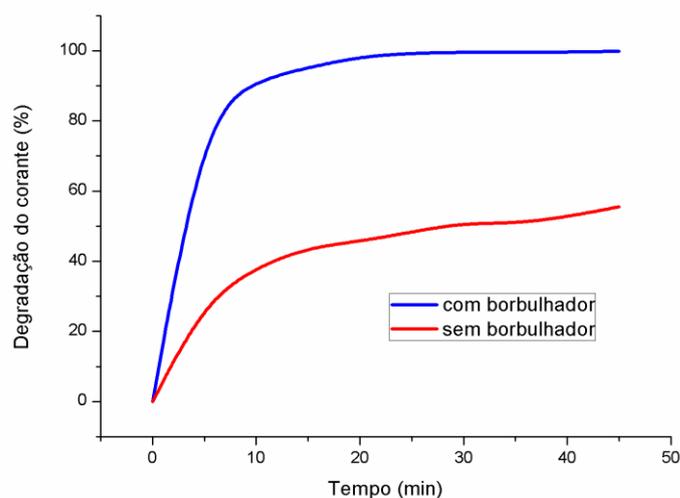
**Figura 16. Fotodegradação do Azul de Metileno sem a presença de catalisador.**

A Rodamina B foi o corante que teve o resultado mais expressivo na fotólise, tendo quase 60% de degradação após 60 minutos de exposição ao UV sem a presença do catalisador. Podendo estar relacionado com alguma causa especial que esteja favorecendo a degradação do corante como más condições de armazenamento.



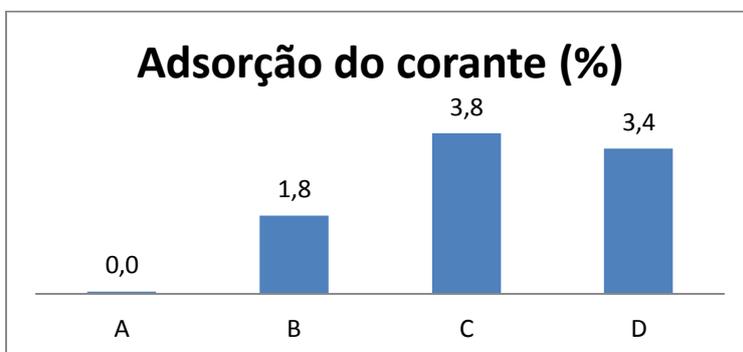
**Figura 20. Fotodegradação do Rodamina B sem a presença de catalisador.**

Outra avaliação feita foi a fotocatalise com a injeção de ar através do borbulhador e sem o uso do borbulhador, pois segundo Moraes(2010) a presença de oxigênio é muito importante para evitar a recombinação do par buraco/elétron que reduz a eficiência do processo. Essa perda de eficiência no processo de fotocatalise é observada na Figura 23 que mostra o desempenho da amostra A em uma solução 20ppm de Rodamina B com e sem o uso de borbulhador no sistema. No entanto, presença do borbulhador promove duas ações no sistema, aumenta a quantidade de oxigênio dentro da solução e favorece a dispersão das partículas no sistema, logo não é possível determinar qual dessas ações teve maior influência no aumento da eficiência, mas é evidente que a presença do borbulhador propicia uma degradação mais rápida.



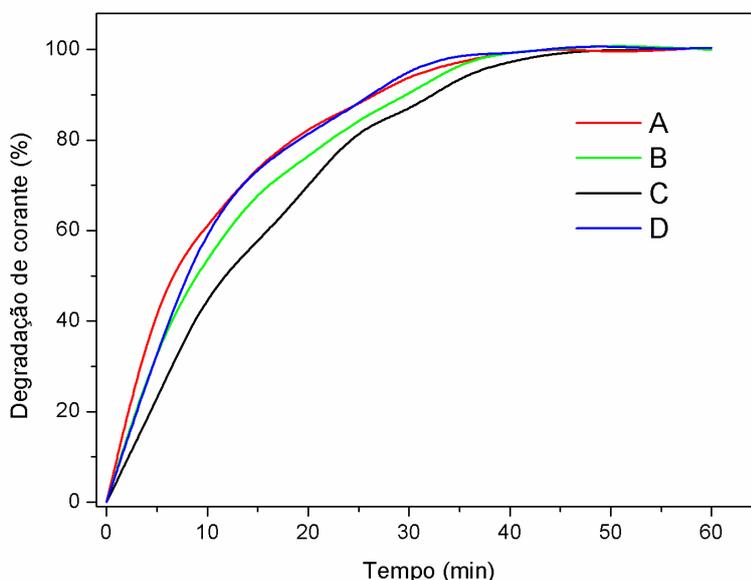
**Figura 21. Avaliação da interferência da injeção de oxigênio no sistema Rodamina B e amostra B.**

Outro fator que influencia nos desempenho do óxido é a adsorção do corante no ZnO, como forma de verificar a influencia deste fator foi preparado soluções de Azul de Metileno com cada um dos óxidos de zinco na mesma proporção empregada nas fotocatalises e foram colocadas em um ambiente com ausência de luz. A absorção das amostras foi comparada com a absorção de amostras sem catalisador e os resultados obtidos são apresentados no gráfico 22. No gráfico verificamos que os óxidos com maiores adsorções apresentaram 3,8 e 3,4%, este valor é baixo quando comparado com o efeito gerado na degradação após 5 minutos de exposição a luz da solução contendo ZnO.



**Figura 22.** Adsorção do corante Azul de Metileno nos diferentes óxidos de zinco, amostras A, B, C e D.

As informações referentes ao desempenho dos óxidos em relação a cada corante em específico são apresentadas nos próximos três gráficos. Todas as demais situações obtiveram um desempenho satisfatório para a degradação dos diversos corantes dentro do período de 1 hora.



**Figura 23.** Degradação do Alaranjado de Metila na presença de ZnO A, B, C e D.

A amostra C apresentou um resultado ligeiramente inferior avaliando todos os gráficos. As demais amostras tiveram resultados melhores em quase todos os corantes com exceção do desempenho de B no corante Rodamina B. Ao correlacionar essas tendências com as informações obtidas o ponto incomum desses resultados seria a área superficial, pois a amostra C possui o menor valor, embora não seja um comportamento claramente evidenciado. Não foi possível verificar relação direta entre a presença de defeitos intrínsecos, como inferido pela análise de fotoluminescência no desempenho fotocatalítico como encontrado por Sánchez 2013.

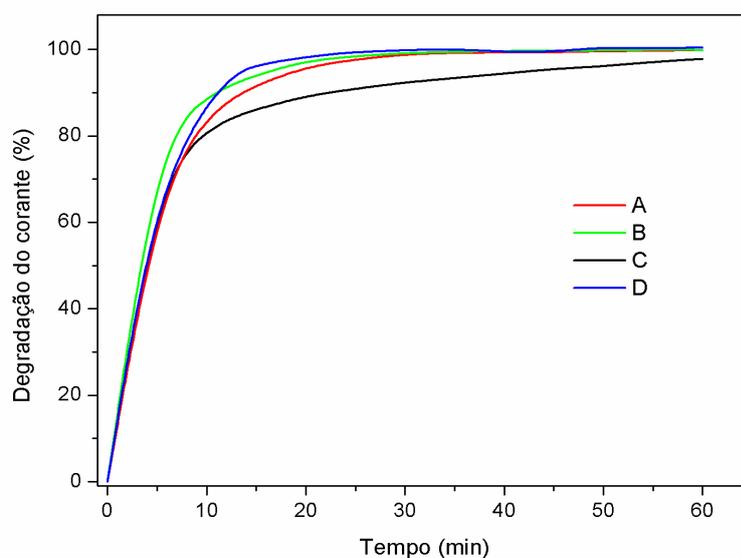


Figura 24. Degradação do Azul de Metileno na presença de ZnO A, B, C e D.

Outro estudo mostra que o método de síntese do material tem uma importância maior que a área superficial em alguns casos, como neste caso os óxidos sintetizados foram obtidos pelo mesmo método com exceção do produto comercial que não há informação sobre o método de síntese, não tivemos grandes fatores contribuindo para mudanças no resultado das sínteses como a presença de resquícios orgânicos de síntese (Wang *et al.*, 2006). Desta maneira o desempenho óxidos de zinco obtidos por evaporação térmica embora tenham resultados distintos nas caracterizações não apresentaram desempenhos tão distintos na atividade fotocatalítica em diversos corantes.

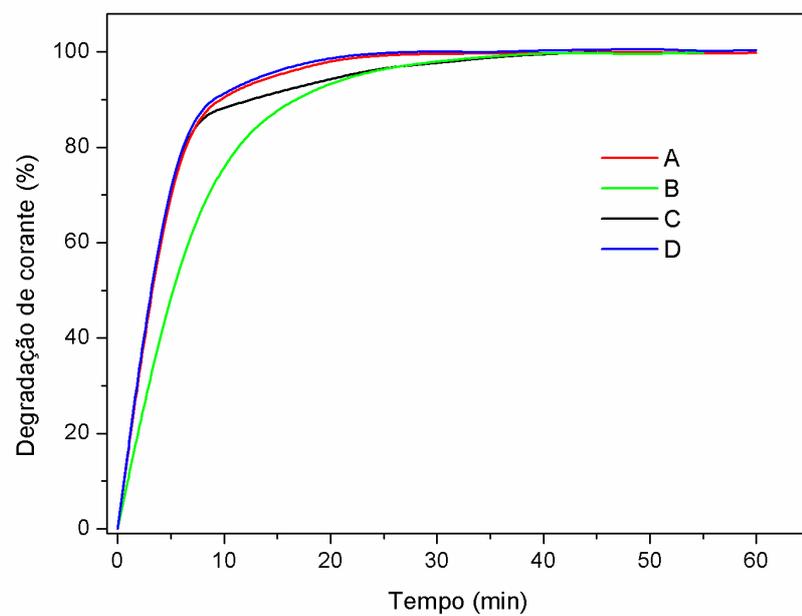


Figura 25. Degradação da Rodamina B na presença de ZnO A, B, C e D.

## 6. Conclusões

Os dados práticos obtidos nesse trabalho permitem chegar as seguintes conclusões:

A variação da injeção de gases durante a síntese de ZnO pelo método adotado produz materiais com características distintas.

A síntese com baixa quantidade de oxidante (amostra B) deixa parte do zinco no estado não oxidado e a síntese com pouca vazão de gás inerte ( amostra A) causa uma redução da área superficial.

A amostra produzida com injeção do mesmo volume de gás oxidante e inerte (amostra C) produz o óxido com os maiores valores de área superficial e menor razão entre área do UV e área do visível o que é indicativo da presença de defeitos intrínsecos no material.

Todos os óxidos estudados no trabalho tiveram êxito em degradar corantes com diferentes estruturas e tipos de interação (catiônico e aniônico), mas se mostram mais eficientes na degradação do Alaranjado de Metila, que é o corante aniônico.

## **7. Trabalhos futuros**

Os resultados e conclusões obtidos neste trabalho permitem sugerir alguns trabalhos futuros:

Investigar a eficiência do ZnO sintetizados com um efluente industriais que contenham corantes orgânicos.

Investigar quais os mecanismos de degradação do corante em relação sua estrutura química.

Investigar o desempenho dos óxidos utilizando luz solar.

## 8. Bibliografia

ALMEIDA, M. K. Fotocatálise heterogênea aplicada na degradação do corante Rodamina-B utilizando nanopartículas de dióxido de titânio. Dissertação de mestrado. Universidade de Santa Cruz do Sul, 2011.

ALVES, A. K. Obtenção de micro e nanofibras de TiO<sub>2</sub> por electrospinning: Caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.

CAETANO, Mário. Processos de Obtenção de Óxidos de Zinco <[http://www.ctb.com.pt/?page\\_id=3813](http://www.ctb.com.pt/?page_id=3813)> Acesso em: 11 dez. 2014

CAUDURO, A. L. F. Síntese, fotoluminescência e caracterização elétrica de nanoestruturas de ZnO. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2012.

COSTA, L. L. Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes. Tese de Doutorado, Universidade de Brasília, 2009.

FANG, Z. *et al*; Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates. *Optical Materials*. V.26 p.239-242, 2004.

HUNGER, K. *et al*; *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-Vch. 2010.

GAO, P. X.; WANG, Z. L.; Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric ZnO. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 4, p. 044304-1 – 044304-7, 2005.

GOMES, M. S. Estudo de catalisadores na decomposição de corantes orgânicos poluentes. Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

GUARANTINI, C. C. I; ZANONI, M. V. B. Corantes Textêis. *Química Nova*, p. 71 -78 v. 23. 2000.

HAMZA, A., *et al.* Solar photocatalytic degradation of phenol using nanosized ZnO and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science*. v.4, p. 87-92. 2013.

HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revised. *Applied Catalysis A* v. 304, p. 55-61, 2006.

HUANG, C. P.; DONG, C.; TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management*, v. 13, p. 361-377, 1993.

KIM, S.W.; FUJITA, S.; FUJITA, S. ZnO nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 15, p. 153119, 2005.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. *Physica Status Solidi (B)*, v. 244, n. 9, p. 3027-3073, 2007.

LAN, S. *et al.*; Hierarchical Hollow Structura ZnO: Synthesis, Characterization, and Highly Efficient Adsorption/Photocatalysis toward Congo Red. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 3131-3139, 2014.

LIMA, A. G. *Éxcitons*. Monografia. UFMG, 2009.

MARTINS, L. M. Estudo da aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes têxteis visando seu reuso. *Dissertação de mestrado*. Universidade Federal do Piauí, 2011.

MORAES, L. A. R. Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para a Degradação de Corantes de uma Indústria de Cosméticos. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, 2010.

RAMÍREZ, M. A. H; Procesos avanzados de oxidación em La degradación de contaminantes em água. *Universidad Autonoma de Nuevo Leon*. Conferência. 2008.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Radiation induced degradation of dyes – An overview. *V. 166*, p. 6-16, 2009.

SAKURAI, K. *et al.* Efects of oxygen plasma condition on MBE growth of

ZnO. v. 209, p. 522-525, 2000.

SÁNCHEZ, F. A. L.; et al; Photocatalytic activity of nanoneedles, nanospheres, and polyhedral shaped ZnO powders in organic dye degradation processes. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 572, p. 68-73, 2013a.

SÁNCHEZ, F. A. L.; Síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica modificada e sua caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013b.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Caderno Temático: Processos Oxidativos Avançados, v. 3 Campinas, 2004.

WANG, Z. L.; “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications”, *Journal of Physics: Condensed Matter* v.16, p. 829–858, 2004a.

WANG, Z. L.; “Nanostructures of zinc oxide”, *Materials Today* n.7, p. 26–33, 2004b.

WANG, H. *et al.* Comparison of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales. *Journal of Hazardous Materials*, v.141, p. 645-652. 2007.

WILLANDER, M.; *et al*; Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices. *Materials*, v. 3, p. 2643-2667, 2010.

ZUO, H.; *et al*; Application of microcrystalline cellulose to fabricate ZnO with enhanced photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 617, p 823-827, 2014.