

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO
ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM BISMUTO E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, DE PROPRIEDADES
FÍSICAS E ATIVIDADE FOTOCALÍTICA**

CAMILA STOCKEY ERHARDT

Engenheira Civil

Dissertação para obtenção de título de

Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e
de Materiais – PPGE3M

**SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS DO
ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM BISMUTO E SUA
CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL, DE PROPRIEDADES
FÍSICAS E ATIVIDADE FOTOCALÍTICA**

CAMILA STOCKEY ERHARDT

Engenheira Civil

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre - RS

Fevereiro 2018

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção de título de na área de concentração Ciências e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coorientadora: Profa. Dra. Adriane de Assis Lawisch Rodriguez

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Diosnel Antonio Rodriguez Lopes

Dra. Sabrina Arcaro

Profa. Dra. Tânia Hubert Ribeiro

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, em especial:

Ao professor Carlos Pérez Bergmann por me dar a oportunidade da realização do mestrado e pela orientação valiosa.

A professora Adriane de Assis Lawisch Rodriguez pela co-orientação, dedicação, acompanhamento e amizade durante todo o processo de formação.

Aos professores do LACER, especialmente a professora Tânia e Annelise pelos ensinamentos e auxílio durante a pesquisa.

Aos colegas do LACER e UNISC pelo companheirismo e auxílio durante o trabalho.

Ao meu pai Lucio André Erhardt, minha mãe Renata Teixeira Stockey por acreditarem nos meus objetivos e incentivarem a realização deste mestrado.

A minha querida irmã Vitória pelo companheirismo e confiança.

Ao Pablo pela paciência e carinho e por sempre estar por perto em todos momentos desta jornada.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO GERAL	4
2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS	4
3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA	5
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1 NANOMATERIAIS.....	6
4.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS).....	7
4.2.1 Fotocatálise Heterogênea.....	8
4.2.2 Corantes orgânicos.....	9
4.3 ÓXIDO DE ZINCO.....	11
4.3.1 Defeitos e dopagem do óxido de zinco.....	13
4.3.2 Óxido de zinco dopado com bismuto.....	14
4.3.3 Fotocatálise do óxido de zinco.....	15
4.4 SÍNTESE HIDROTERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS.....	18
5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	21
5.1 MATERIAIS	22
5.2 MÉTODOS	22
5.2.1 Síntese hidrotermal assistida por microondas do BZO	22
5.2.2 Caracterização dos pós obtidos	24
5.2.2.1 Difração de raio- X.....	24
5.2.2.4 Morfologia (MEV).....	24
5.2.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência	25
5.2.2.5 Análise de <i>Band gap</i>	25

5.2.3 ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	26
5.2.3.1 Fabricação dos suportes	29
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
6.1 SÍNTESE.....	31
6.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	33
6.2.1 Tamanho do Cristalito.....	33
6.2.2 Morfologia.....	35
6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS.....	37
6.3.1 Fotoluminescência.....	37
6.3.2 Determinação do <i>band gap</i>	38
6.4 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	39
6.4.1 Avaliação do suporte.....	39
6.4.1 Análise da atividade fotocatalítica com azul de metileno.....	40
6.4.2 Análise da atividade fotocatalítica com Rodamina B	45
6.4.3 Comparação dos corantes com amostras de BZO3.....	49
7 CONCLUSÃO	51
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Número de artigos científicos publicados na base de dados Science Direct por ano dos temas principais da dissertação.	2
Figura 4.1 Esquema de partícula de um semiconductor (Nogueira e Jardim, 1998).....	9
Figura 4.2 Formula estrutural do azul de metileno (Ferreira-Leitão et al., 2007).....	10
Figura 4.3 Fórmula estrutural da Rodamina B (NASCIMENTO, 2015).	11
Figura 4.4 Estruturas do óxido de zinco. Modificado de Morkoç et. al., 2009	12
Figura 4.5 Morfologias do óxido de zinco (MOEZZI et al., 2012).	13
Figura 4.6 Gráfico do <i>band gap</i> pela concentração de dopagem de bismuto (Prakash et al., 2015).	15
Figura 4.7 Processo de fotocatalise do óxido de zinco (ONG et al., 2018).	16
Figura 4.8 Variação da absorbância (A/Ao) da Rodamina B em função do tempo (ALVI et al., 2017).	17
Figura 4.9 Variação da concentração da Rodamina B em função do tempo, utilizando morfologias ZnO diferentes (LU et al., 2011).....	18
Figura 4.10 Aquecimento convencional e por microondas (BHATTACHARYA e BASAK, 2016).	19
Figura 5.1 Fluxograma do método de síntese.	21
Figura 5.2 Deposição do material em lâminas de vidro para ensaio no espectrofotômetro.	26
Figura 5.3 Reator vertical utilizado nos ensaios de fotocatalise.	28
Figura 6.1 Pós obtidos após síntese hidrotermal assistida por microondas com tempo de processo de 5 minutos e sua variação de coloração, a) ZnO, b) BZO1, c) BZO3 e d) BZO6.....	31
Figura 6.2 Difratoograma dos pós obtidos pela síntese hidrotermal assistida por microondas, conforme o tempo do processo no microondas (5, 10 e 20 minutos). ...	32

Figura 6.3 Difratoograma do óxido de zinco e suas dopagens.....	33
Figura 6.4 Tamanho do cristalito de ZnO sintetizado em função da concentração de bismuto.....	34
Figura 6.5 Gráfico do tamanho de cristalito pelo tempo de síntese.....	35
Figura 6.6 Micrografia de MEV dos pós obtidos pela síntese hidrotermal assistida por microondas. Aproximação 1000X (a, c, e, f); Aproximação 10000X (b, d, f, h).	36
Figura 6.7 Espectros do óxido de zinco e suas dopagens com bismuto.	37
Figura 6.8 Gráfico da intensidade de PL pelo comprimento de onda.....	38
Figura 6.9 Valores do <i>band gap</i> calculado em função da concentração do dopante bismuto no ZnO.....	39
Figura 6.10 Variação da concentração de AM pelo tempo, com utilização de óxido de zinco.	42
Figura 6.11 Variação da concentração de corante AM pelo tempo (com UV).....	43
Figura 6.12 Variação da concentração de corante AM pelo tempo (sem UV).....	43
Figura 6.13 - Gráfico da degradação final de AM com radiação e sem radiação UV.	44
Figura 6.14 - Gráfico da degradação final no tempo de 1 hora com a utilização de radiação UV e sem a radiação.	46
Figura 6.15 - Variação da concentração de corante RhB pelo tempo com radiação UV.	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Métodos de síntese e suas morfologias e tamanhos de partículas (ONG <i>et al.</i> , 2018).....	20
Tabela 5.1 - Materiais utilizados e suas características.....	22
Tabela 5.2 - Amostras realizadas e suas variações.....	23
Tabela 5.3 - Tabela com configurações dos ensaios realizados.....	29
Tabela 6.1 - Tamanho dos cristalitos em função do tempo de síntese.....	33
Tabela 6.2 - Concentração do contaminante pelo tempo, com luz UV.....	39
Tabela 6.3 - Concentração do contaminante AM pelo tempo, sem luz UV.....	39
Tabela 6.4 - Constante cinética (k) dos ensaios realizados com azul de metileno.....	43
Tabela 6.5 - Concentração de contaminante RhB pelo tempo de reação.....	44
Tabela 6.6 - Constante cinética (k) dos ensaios realizados com Rodamina B.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS

a	Parâmetro de rede
AM	Azul de metileno
b	parâmetro de rede
Bc	Banda de condução
Bi	Bismuto
Bv	banda de valência
BZO	Óxido de zinco dopado com bismuto
c	Parâmetro de rede
DRX	Difração de raio x
Ec	energia da banda de condução
Eg	energia da banda proibida
Ev	energia da banda de valência
eV	Elétron Volt
(hkl)	Índices de Miller
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Min	Minutos
Nm	Nanômetros
pH	Potencial Hidrogeniônico
PL	Fotoluminescência
POA	Processos oxidativos avançados
RhB	Rodamina B
UV	Ultravioleta
ZnO	Óxido de zinco
Λ	Comprimento de onda
μm	Micrometro

RESUMO

A presença de defeitos intrínsecos na estrutura do óxido de zinco possibilita a sua dopagem com outros materiais, como o bismuto. O óxido de zinco dopado com bismuto (BZO) preparado via síntese hidrotermal assistida por microondas (MAHS) foi estudado em relação à sua concentração de dopante e caracterização morfológica. Para a síntese do BZO foi realizada pela reação de uma solução de nitrato de zinco (precursor) e nitrato de bismuto, usando com hidróxido de amônio para ajuste do pH. Para realizar a reação, a solução de nitrato de zinco foi aquecida em um microondas por intervalos de 5, 10 e 20 minutos a 200°C. A dopagem foi realizada com 3 diferentes teores em massa nitrato de bismuto (1, 3 e 6%). Os produtos obtidos foram caracterizados por DRX, MEV e PL, assim como pelo cálculos de *band gap* por espectroscopia de transmissão. A atividade fotocatalítica foi analisada por ensaios de fotocátalise utilizando corantes orgânicos, azul de metileno (AM) e Rodamina B (RhB). Os resultados indicam que as nanoestruturas de BZO obtidas apresentam tamanhos de cristalitos variando de 5,82 a 8,37 nm. A estrutura morfológica, tipo flor, foi formada com diferentes concentrações de dopantes. Os resultados do PL demonstram que os defeitos aumentam com a dopagem do bismuto. O intervalo de *band gap* encontrado foi de 2,79 a 3,3 eV e tem potencial de uso em aplicações de fotodegradação. Neste sentido a dopagem de bismuto modificou positivamente o óxido de zinco, já que nos ensaios de fotocátalise, o BZO degradou ambos os corantes, sendo a amostra com 3% de dopagem de bismuto a que obteve os melhores resultados, chegando a degradar 68% do corante de Rodamina B em 1 hora.

Palavras-chave: Óxido de zinco. Dopagem. Bismuto. Microondas. Fotocatálise.

ABSTRACT

Zinc oxide, due to the presence of intrinsic defects, allows doping with other materials, such as bismuth. BZO (zinc oxide doped bismuth), prepared by microwave assisted hydrothermal synthesis (MAHS), was studied dopant concentration and morphological characterization. For the synthesis, zinc nitrate was used as a precursor; for pH control, ammonium hydroxide was used. After the solution was heated in a microwave for 5, 10 and 20 minutes at 200 ° C. Doping was performed with 3 different mass contents of bismuth nitrate (1, 3 and 6%). The products were characterized by DRX, MEV and PL; Band gap calculations by transmission spectroscopy. The photocatalytic activity was analyzed by photocatalysis using organic dyes, methylene blue (AM) and Rhodamine B (RhB). The results indicate that BZO nanostructures were obtained with crystallite sizes ranging from 5.82 to 8.37 nm. The same morphological structure, flower type, was formed with different dopants concentrations. PL demonstrates that defects increase with doping of bismuth. The band gap found was from 2.79 to 3.3 eV and has potential use in photodegradation applications. In this sense, the bismuth doping positively modified the zinc oxide, in the photocatalysis tests BZO degraded both dyes, being the sample with 3% doping of bismuth that obtained the best results, reaching to degrade 68% of the Rhodamine B dye in 1 hour.

Key words: Zinc oxide. Doping. Bismuth. Microwave. Photocatalysis.

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais surgem novos e melhores processos de tratamento de efluentes que asseguram uma elevada eficiência de degradação dos contaminantes, com um menor impacto ambiental, baixo custo e mais rapidez. Isto é possível pelo avanço nas pesquisas sobre fotocatalisadores.

O óxido de zinco (ZnO), reconhecido como um material fotocatalítico que possui uma grande fotosensibilidade (ZHU e HANG, 2013; CAO *et al.*, 2017), possui baixo custo, viabilidade e disponibilidade para produção, sendo considerado um semicondutor do grupo II-IV (BARRETO *et al.*, 2015), com um amplo *band gap* (3,37 eV) e grande energia de ligação ($E_g = 60\text{meV}$) (ZHONG *et al.*, 2012; HASANPOOR *et al.*, 2015; SAMADI *et al.*, 2016).

A síntese e dopagem do óxido de zinco pode ser realizada por diversos métodos não somente o método hidrotermal assistido por microondas (BARRETO *et al.*, 2015; HASANPOOR *et al.*, 2015; PRAKASH *et al.*, 2015; ONG *et al.*, 2018), mas também por síntese eletroquímica (DAS e SRIVASTAVA, 2017), solvotermal (CALVET *et al.*, 2015), sonoquímica (RAYATHULHAN *et al.*, 2017), deposição de vapor (YE *et al.*, 2017), co-precipitação (JIA *et al.*, 2018), *wet chemical* (ZGURA *et al.*, 2018), microemulsão (WANG *et al.*, 2014) e sol-gel (MUKHAMEDSHINA *et al.*, 2017).

A síntese hidrotermal é considerada um dos métodos de síntese mais convenientes e práticos, pois não necessita de instrumentos e processos complicados de preparação. Além disso traz a vantagem de um bom controle de homogeneidade, tamanho de partícula, composição química e fases morfológicas (MIRZAEI e NERI, 2016).

Existe uma diferença de comportamento dos vários tipos de estrutura do óxido de zinco, devido ao tamanho e aos limites de grão. Grãos muito pequenos e suficientes limites de grão são eficientes para o surgimento e aprimoramento de algumas propriedades, como a fotocatalítica (CAO *et al.*, 2017). Esta presença de defeitos torna possível a dopagem do óxido de zinco com outros materiais, o que permite o controle de sua morfologia e conseqüentemente, de suas propriedades.

O bismuto tem potencial dopante para várias aplicações devido a conversão entre os estados de valência ou a existência de muitos estados de valência em diferentes hospedeiros (PATHAK *et al.*, 2018). O bismuto tem a habilidade reduzir o *band gap* nos semicondutores, deslocando a banda de adsorção do semiconductor puro e modificando assim a taxa de separação de portadores de carga induzidos por fotoinduzidos (MOSTONI *et al.*, 2017).

Os temas principais da dissertação foram pesquisados na base de dados do Science Direct, onde foram levantados os números de publicações por ano. Com base na Figura 1.1 nota-se que o número de publicações sobre óxido de zinco é grande, devido a sua grande área de aplicação. Da mesma forma que o número de publicações com este tema tem crescido todos os anos, os demais temas também são pesquisados. Outro fato que pode ser visto é o pequeno número de publicações do óxido de zinco dopado bismuto, mesmo com o passar dos anos as publicações tiveram um crescimento pequeno.

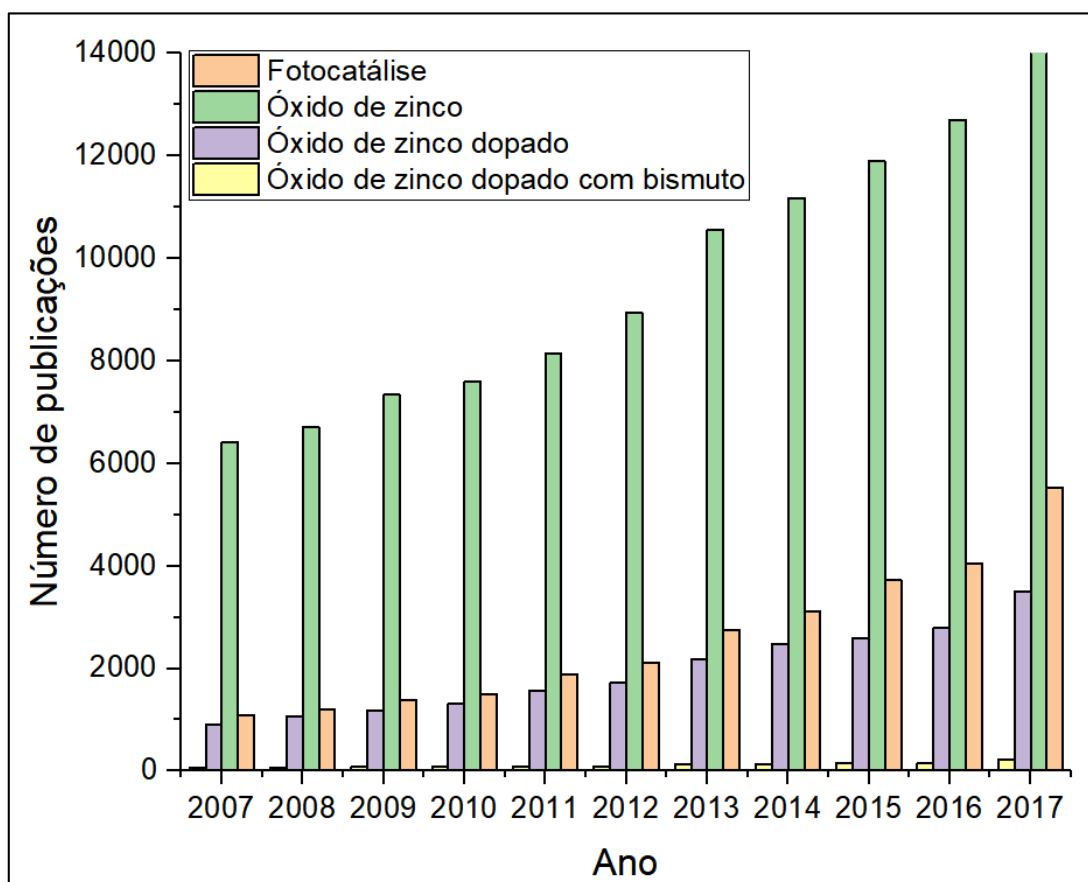


Figura 1.1 Número de artigos científicos publicados na base de dados Science Direct por ano dos temas principais da dissertação.

Devido ao potencial dopante Bi e dos defeitos encontrados no ZnO, foi realizada a síntese hidrotermal assistida por microondas. Com objetivo de avaliar as concentrações de bismuto no óxido de zinco, o tempo de processo no microondas e a morfologia estrutural que este método de síntese produz. Também foram realizadas análises de espectroscopia de fotoluminescência para detectar os efeitos da dopagem e a análise de *band gap*. Para observar o potencial de degradação que o BZO possui foi realizada a análise de fotocatalise com azul de metileno e Rodamina B.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo geral a síntese hidrotermal assistida por microondas do óxido de zinco e sua dopagem com bismuto, caracterizar e aplicar como fotocatalisador em processo de degradação de poluentes orgânicos.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Realizar síntese hidrotermal assistida por microondas do óxido de zinco dopado com bismuto;
- Caracterizar os pós obtidos pela síntese por meio de difração de raio x, microscopia de eletrônica de varredura, espectroscopia de fotoluminescência e análise de *band gap*;
- Analisar da influência do óxido de zinco dopado com bismuto na atividade fotocatalítica com Rodamina B e azul de metileno.

3 LIMITAÇÕES DA PESQUISA

Na interpretação e avaliação dos resultados obtidos neste trabalho de pesquisa devem ser consideradas as seguintes limitações experimentais:

i) na síntese do óxido de zinco dopado com bismuto, as variações como temperatura ambiente, umidade e pressão atmosférica foram desconsideradas;

ii) a utilização da técnica para a determinação do tamanho do cristalito por meio do alargamento dos picos de difração de raio x corresponde a um método simplificado e indireto. Os valores obtidos devem ser considerados de forma comparativa, e não em termos de absolutos ou de referência;

iii) As temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos foram registradas por controladores do próprio equipamento do forno elétrico. A utilização de outro equipamento para o tratamento térmico ou variações dos gradientes térmicos pode levar a resultados diferentes.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 NANOMATERIAIS

Nanomateriais são materiais que possuem escala nanométrica de 1 a 100 nanômetros (DE SOUSA FILHO e SERRA, 2015). Segundo Zarbin (2007) nanomateriais são definidos como sendo materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades

Os nanomateriais apresentam maior potencial e versatilidade de aplicações quando comparados aos materiais convencionais com dimensões na ordem de micrômetros ou maiores (TRIVINHO-STRIXINO *et al.*, 2015). Entretanto para um dispositivo ser considerado “nanotecnológico” não basta ter dimensões nanométricas, ele deve apresentar propriedades diferenciadas associadas à nanoescala (SIMÕES e TAKEDA, 2015).

Todas as classes de materiais (metais, semicondutores, cerâmicas, polímeros, compósitos) podem ter suas propriedades modificadas sem alteração de sua composição química e/ou estrutura tridimensional, mas somente pelo controle do tamanho e formato de suas partículas (ZARBIN, 2007).

Os nanomateriais podem ser desenvolvidos de duas maneiras, *top-down* e *bottom-up*. *Top-down* fabrica materiais em escala nano partindo de materiais de maior tamanho, por processos físicos. Já no *bottom-up* o material é sintetizado, átomo por átomo ou molécula por molécula, por um processo químico (SIMÕES e TAKEDA, 2015).

Os materiais nanoestruturados, apresentam estruturas menores do que 100 nanômetros em qualquer uma de suas dimensões, que incluem o diâmetro da partícula, tamanho de grão, comprimento e espessura da camada do filme (TRIVINHO-STRIXINO *et al.*, 2015).

Os nanomateriais podem ser classificados quanto as suas dimensões: dimensionalidade zero, unidimensional (uma dimensão em escala nanométrica),

bidimensional (duas dimensões em escala nanométrica) e tridimensional (três dimensões em escala nanométrica). Materiais nanoestruturados podem ser nomeados a partir de suas formas e dimensões individuais. Podem ser simplesmente em partículas, tubos, fios, filmes, flocos, desde que tenham ao menos uma dimensão em escala nanométrica.

Os materiais ainda podem ser classificados em três categorias (MACIEL *et al.*, 2003):

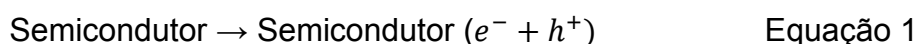
a) materiais com dimensões reduzidas e/ ou dimensionalmente na forma de nanopartículas, fios, fitas ou filmes finos.

b) materiais em que a estrutura é limitada por uma região superficial fina (nanométrica) do volume do material, por exemplo, “nanoclusters”.

c) sólidos volumétricos com estrutura na escala de nanômetros, como algumas ligas metálicas como exemplos deste tipo de material.

4.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAS)

Um POA é um processo de geração de oxidantes químicos de alto potencial com assistência de ozônio, peróxido de hidrogênio, reagente Fenton, luz UV ou catálise. Há a geração de radicais hidroxila, que são fortes oxidantes e são capazes de oxidar compostos orgânicos recalcitrantes (ONG *et al.*, 2018). As Equações 1 e 2 mostram como ocorre a geração dos radicais hidroxila (OH^\cdot), pela combinação das moléculas de água do meio reacional e as lacunas (h^+) presentes na banda de valência. A formação de um par elétron/lacuna pode promover a oxidação e/ou redução de compostos orgânicos (GARCIA, 2011).



Também podem destruir orgânicos como ácidos carboxílicos, derivados fenólicos ou aromáticos clorados e transformá-los em compostos inofensivos tais como CO₂, sais minerais e água (AHMAD *et al.*, 2016).

Algumas vantagens dos processos oxidativos avançados são: taxa de degradação rápida, mineralização de compostos orgânicos para produtos sustentáveis, capacidade de operar abaixo da temperatura e pressão ambiente e redução da toxicidade dos compostos orgânicos (ONG *et al.*, 2018).

Os POAs podem ser classificados pelos mecanismos de fotocatalise empregados em homogêneas e heterogêneas. A fotocatalise homogênea utiliza o reagente Fenton, e produz o radical hidroxila sob irradiação de UV com comprimentos de onda acima de 300 nm. Já a fotocatalise heterogênea utiliza um óxido semiconductor para a produção do radical hidroxila (ONG *et al.*, 2018).

4.2.1 Fotocatálise Heterogênea

Fotocatálise é a aceleração de uma fotorreação pela ação de um catalisador, no qual o catalisador interage com um substrato em estado fundamental ou excitado e/ou com um fotoproduto primário (UDOM *et al.*, 2013).

A reação de fotocatalise é muito eficiente em eliminar micróbios sem gerar nenhum subproduto de desinfecção perigoso (AHMAD *et al.*, 2016). Na fotocatalise heterogênea materiais de grande importância são os semicondutores, pois neste processo eles agem como fotocatalisadores (NASCIMENTO, 2015).

A fotocatalise envolve uma reação fotoquímica da superfície de um óxido metálico semiconductor, no qual deve haver duas reações ocorrendo simultaneamente, oxidação e redução (LEE *et al.*, 2016). O pH tem grande influência na atividade fotocatalítica afetando a geração de radicais hidroxila (AHMAD *et al.*, 2016).

Conforme mostra a Figura 4.1, o semiconductor possui um *band gap* que separa o topo da banda de valência (BV) que está cheia de elétrons, da banda de condução (BC) que está vazia. Quando a energia do fóton é maior que a energia de *band gap*, ele excita um elétron da banda de valência para a banda de condução, produzindo um elétron (na banda de condução) e uma lacuna positiva na banda de valência. O elétron

e a lacuna migram para a superfície do catalizador para recombinar ou facilitar a reação de redução (UDOM et al., 2013).

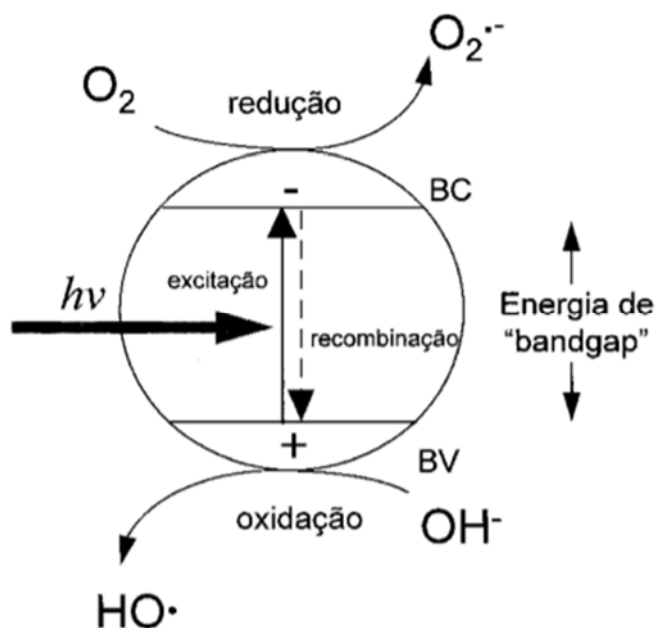


Figura 4.1 Esquema de partícula de um semicondutor (Nogueira e Jardim, 1998).

4.2.2 Corantes orgânicos

Atualmente são fabricados mais de um milhão de toneladas de corantes e pigmentos anualmente a nível mundial (ALVI *et al.*, 2017)

A degradação de corantes orgânicos tem extensiva aplicação ambiental. Especialmente na área de degradação fotocatalítica destes corantes, que tem crescido rapidamente, devido a que 15% da produção total do mundo de corantes ser perdida durante o processo e liberada nos efluentes têxteis, que se infiltram no lençol freático (TANG *et al.*, 2003).

A degradação fotocatalítica é considerada um dos melhores métodos de desintoxicação de corantes e poluentes (ATCHUDAN *et al.*, 2016). Uma grande variedade de classes de compostos orgânicos tóxicos é passível de degradação por fotocatalise heterogênea. Na maior parte, a fotodegradação leva à total mineralização dos poluentes gerando CO_2 , H_2O e íons do heteroátomo presente (Nogueira e Jardim, 1998).

Dentre os corantes orgânicos, o azul de metileno, Figura 4.2, possui várias aplicações na medicina, biologia e química analítica. Devido a solubilidade do azul de metileno em solventes polares como água e etanol (NASCIMENTO, 2015), os efluentes das indústrias que utilizam azul de metileno são tóxicos para organismos aquáticos, bactérias nitrificantes e peixes (Atchudan *et al.*, 2016).

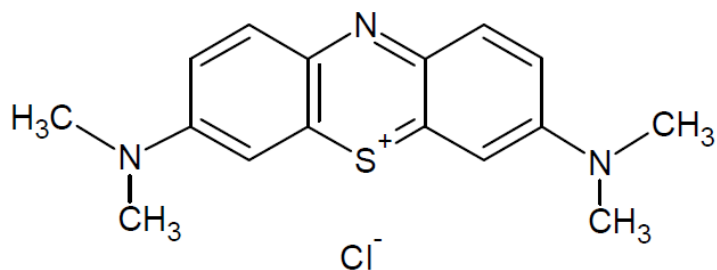


Figura 4.2 Fórmula estrutural do azul de metileno (Ferreira-Leitão *et al.*, 2007).

O azul de metileno é conhecido como o corante mais difícil de degradar sob luz visível e é utilizado como contaminante modelo para avaliar a atividade fotocatalítica (TANG *et al.*, 2003). Muitos métodos são conhecidos para remover azul de metileno: biocatálise, metais suportados em alumina, adsorção em caulinita, carbono ativado, fotocatalise com luz solar, fotocatalise com UV e reação de Fenton (FERREIRA-LEITÃO *et al.*, 2007).

Por outro lado, a Rodamina B, Figura 4.3, é um corante orgânico catiônico, fluorescente, que pertence à família dos xantenos, é solúvel em água e álcoois (Nascimento, 2015). Utilizado atualmente para avaliar a atividade fotocatalítica de novos fotocatalisadores, devido a sua ampla utilização em processos, como o tingimento de papeis, lã, algodão, seda, papéis e pedras preciosas (NUNES, 2011; ALVI *et al.*, 2017). Devido à sua natureza, é considerado nocivo se ingerido por seres humanos ou animais; em contato com a pele, olhos e trato respiratório pode causar irritação. (NASCIMENTO, 2015)

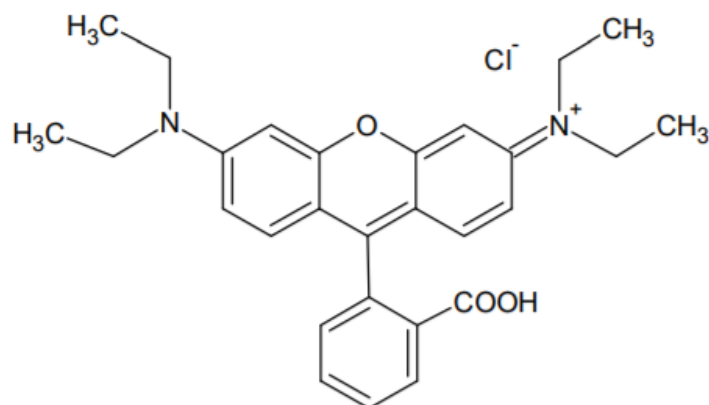


Figura 4.3 Fórmula estrutural da Rodamina B (NASCIMENTO, 2015).

4.3 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco é um óxido metálico de cor branca, reconhecido como um material fotocatalítico que possui uma grande fotosensitividade (CAO *et al.*, 2017) e possui propriedades funcionais como não-toxicidade. É utilizado em sensores de gás, dispositivos ópticos de agentes fotocatalíticos e outros (HASANPOOR *et al.*, 2015).

Outro fator positivo deste óxido é seu baixo custo, e sua viabilidade e disponibilidade para produção. O zinco é o quarto metal mais utilizado no mundo depois do ferro, alumínio e cobre (COLORADO e COLORADO, 2017).

Considerado um semicondutor do grupo II-IV (BARRETO *et al.*, 2015), com um amplo *band gap* (3,37 eV) e grande energia de ligação ($E_g = 60\text{meV}$). O óxido de zinco vem sendo utilizado em muitos materiais e produtos como: tintas, plásticos, cerâmicas e adesivos. Os semicondutores apresentam condutividade elétrica intermediária entre os metais e os isolantes, e mecanismo de condução diferenciado dos metais (ZARBIN, 2007).

A Figura 4.4, mostra a estrutura cristalina do óxido de zinco, que pode ser na forma hexagonal como wurtzita (c), e cúbica como a blenda de zinco (b) e cloreto de sódio (a), porém somente a wurtzita é uma fase termodinamicamente estável (MORKOÇ *et al.*, 2009).

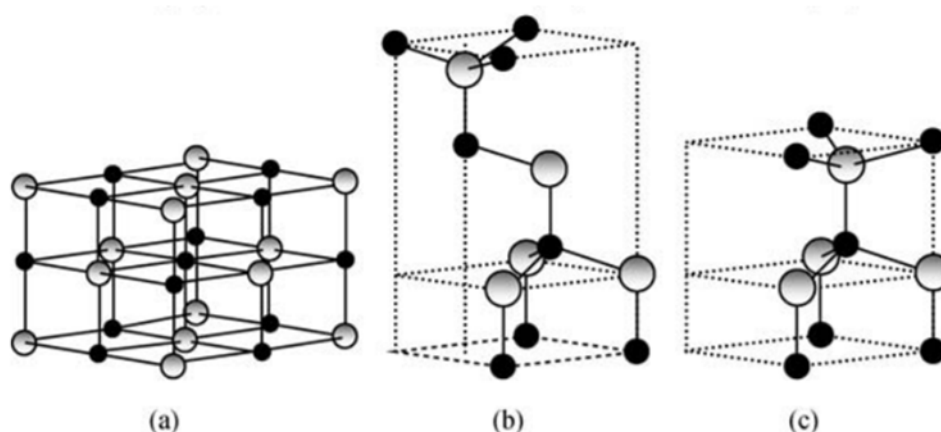


Figura 4.4 Estruturas do óxido de zinco a) cloreto de sódio; b) estrutura cúbica; c) wurtzita. Modificado de Morkoç *et al.*, 2009

A estrutura wurtzita hexagonal é formada a temperatura e pressão ambiente, com dois parâmetros de rede, a e c , com valores de 0,3296nm e 0,52065nm (LEE *et al.*, 2016). Conforme Barreto *et al.* (2015), fortes picos de difração aparecendo em $2\theta = 31.8^\circ$, 34.3° e 36.5° , correspondendo aos planos (100), (002) e (101).

A célula unitária primitiva do óxido de zinco possui duas unidades de fórmula, no qual cada íon de zinco tem quatro íons de oxigênio em uma coordenada tetraédrica. A sua não simetria de centro resulta em propriedades piezelétricas, polaridade cristalográfica e é um fator importante no crescimento de cristais e na geração de defeitos (SAMADI *et al.*, 2016).

O óxido de zinco possui superfícies polares muito estáveis, que são utilizadas para formar novas nanoestruturas, com diferentes morfologias. Esta modificação de morfologia acontece por meio do controle e mudança de parâmetros de síntese, tais como: pressão, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, fluxo de gás de arraste, adição de dopantes e a natureza dos materiais de partida (MAYRINCK *et al.*, 2014).

O óxido de zinco pode ser obtido em diversas morfologias, como mostra a Figura 4.5, tais como: nano 'varas', nano 'folhas', partículas de forma irregular (ISPs), primas hexagonais, nano fios, nano 'cintos', nano 'molas', nano espirais, nano hélices, nano espículas, nanotubos e nano flores (MOEZZI *et al.*, 2012).

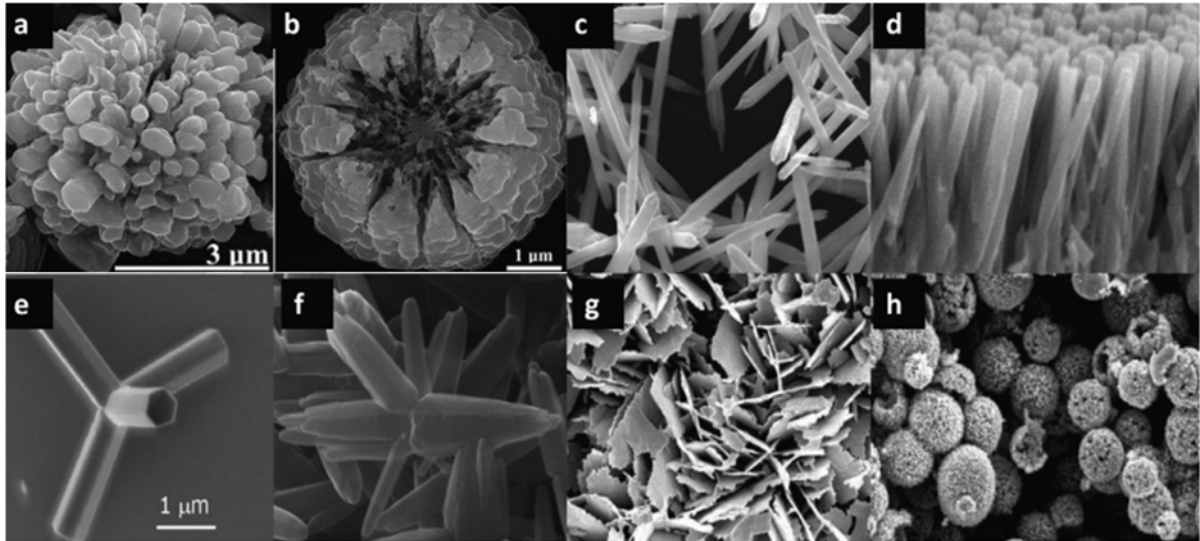


Figura 4.5 Morfologias do óxido de zinco (MOEZZI *et al.*, 2012).

Existe uma diferença de comportamento dos vários tipos de estrutura do óxido de zinco, devido ao tamanho e aos limites de grão, grãos muito pequenos e suficientes contornos de grão são eficientes para o surgimento e aprimoramento de algumas propriedades, como a propriedade fotocatalítica (CAO *et al.*, 2017).

4.3.1 Defeitos e dopagem do óxido de zinco

A estrutura de um material pode ser alterada pela adição de dopantes, principalmente quando o átomo substituinte tem características muito diferentes das apresentadas pelo átomo central a ser substituído (MACIEL *et al.* 2003).

A dopagem de ZnO pode ser realizada pela substituições de íons Zn^{+2} por íons de elementos com maior valência como o Bi^{+3} , metal de transição que introduz grandes mudanças em suas propriedades ópticas. A adição de metais de transição, elementos do grupo I e do grupo V se chama dopagem catiônica (LEE *et al.*, 2016).

A introdução de defeitos intrínsecos ou extrínsecos pode diminuir o intervalo de banda, produzindo uma ampliação de absorção fotônica semicondutora para uma região de luz visível (HEZAM *et al.*, 2017).

A energia óptica de *band gap* é a propriedade fundamental de um semicondutor inorgânico, e indica a quantidade de fotoenergia absorvida pelo semicondutor de uma fonte de excitação (ROY *et al.*, 2018).

O óxido de zinco é um semicondutor intrínseco tipo n, devido ao desvio da estequiometria e a presença de defeitos intrínseco como as vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e vacância de zinco (SAMADI *et al.*, 2016). Este tipo de defeitos torna possível a dopagem do óxido de zinco com outros materiais, o que permite o controle de morfologia e conseqüentemente as propriedades.

Geralmente, a concentração e a natureza iônica do dopante, o método de síntese e as condições de operação afetam a fotoatividade do semicondutor dopado com metal (LEE *et al.*, 2016). Uma das maneiras de caracterizar a presença de defeitos ou alteração óptica com a dopagem é a espectroscopia de fotoluminescência (TAWALE *et al.*, 2018).

4.3.2 Óxido de zinco dopado com bismuto

O bismuto tem a habilidade de reduzir o *band gap* nos semicondutores, deslocando a banda de adsorção do semicondutor puro e modificando assim a taxa de separação de portadores de carga induzidos por fotoinduzidos (MOSTONI *et al.*, 2017). Segundo Guan *et al.* (2017), outra vantagem da dopagem com bismuto é que aumenta o tamanho do grão das amostras de óxido de zinco, que traz uma maior condutibilidade térmica da rede.

Como mostra a Figura 4.6, conforme o aumento da dopagem de bismuto há a diminuição do *band gap*. Outro fator que se altera com o aumento da dopagem de bismuto é o tamanho de cristalito (CHOUIKH *et al.*, 2017).

Štengl *et al.* (2015) comenta que a dopagem de bismuto no óxido de zinco aumenta a área de superficial, influencia sua resposta à luz e altera a taxa de separação de carga induzida pela fotoinduzida. A dopagem com metais e não metais na estrutura de ZnO leva a um deslocamento da faixa vermelha do *band gap* para produzir fotocatalisadores a luz visível (SAMADI *et al.*, 2016).

Também são bastante encontradas as pesquisas sobre filmes finos de óxido de zinco dopado com bismuto (SADANANDA KUMAR *et al.*, 2014) (SAMADI *et al.*, 2016).

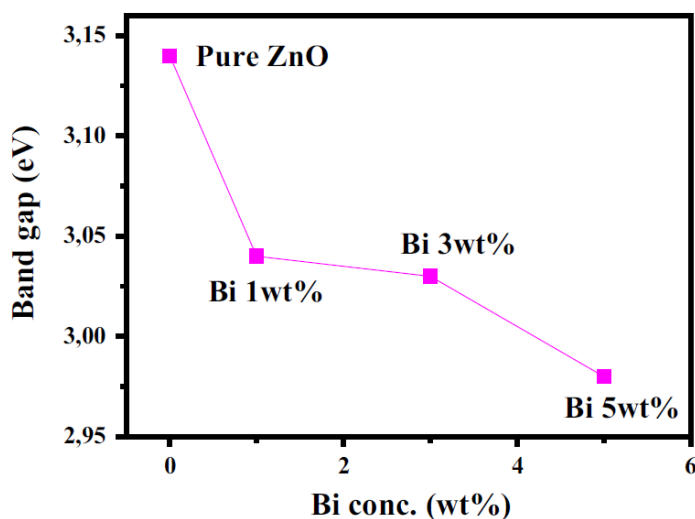


Figura 4.6 Comportamento do *band gap* pela concentração de dopagem de bismuto (Prakash *et al.*, 2015).

4.3.3 Fotocatálise do óxido de zinco

O óxido de zinco é um dos materiais mais eficientes e promissores no sistema de gestão ambiental pois possui características como um amplo *band gap* na região espectral perto do UV, forte habilidade de oxidação, boa propriedade fotocatalítica e uma grande energia de ligação (LEE *et al.*, 2016).

O ZnO é mais ativo em termos de degradação fotocatalítica que o TiO₂, e mostra maior eficiência (DIKICI, 2017). A taxa de degradação rápida se deve ao fato das nanoestruturas gerarem rapidamente pares de elétron (e) lacunas (h) pela separação da banda de condução e da banda de valência sob radiação UV (ALVI *et al.*, 2017).

A Figura 4.7 mostra as etapas do processo de fotocatalise do óxido de zinco. Na primeira etapa (1) ocorre a difusão dos poluentes orgânicos da fase líquida para a superfície do óxido de zinco. Na segunda etapa (2) ocorrem as reações de oxidação e redução das fases adsorvidas. Os produtos são desorvidos (3) e são removidos da região de interface (ONG *et al.*, 2018).

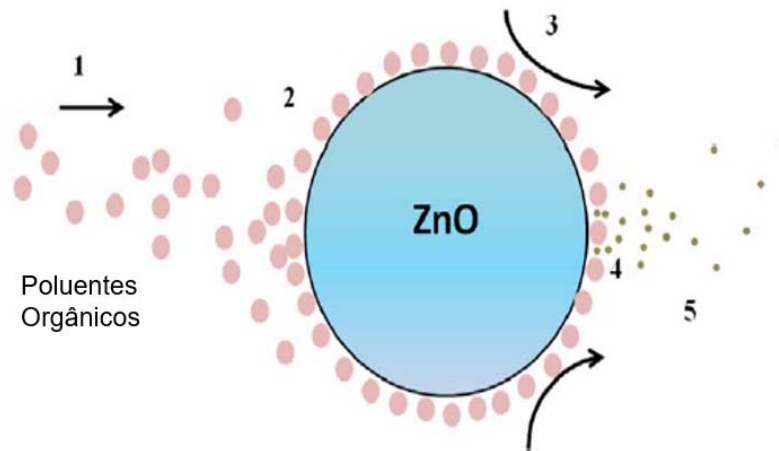
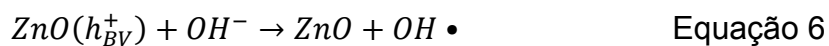
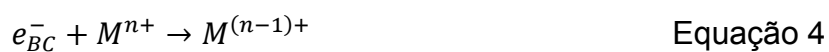
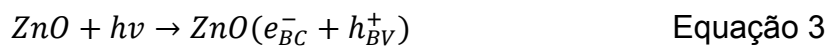


Figura 4.7 Processo de fotocatalise do óxido de zinco (ONG et al., 2018).

Quando a dopagem do óxido de zinco com um dopante catiônico, como é o caso do bismuto, a reação de fotocatalise começa com a geração de lacunas e elétrons por meio de radiação (Equação 3). As cargas geradas pela radiação são movidas para a superfície do catalisador separadamente (Equação 4). Os elétrons reagem com moléculas de oxigênio e formam ânions superóxidos (Equação 5). Desta forma os elétrons e as lacunas reagem na solução e levam à formação de radicais hidroxila, como mostra a Equação 6 (LEE *et al.*, 2016).

Há várias localizações possíveis para a deposição de dopante catiônico, como a superfície do óxido de zinco, os sítios dentro da rede cristalina do óxido de zinco, e os sítios intersticiais do óxido de zinco em rede cristalina.



A fotocatalise do óxido de zinco tem aplicação no meio ambiental, como purificação da água, tratamento de água, processo de auto-limpeza, sínteses orgânicas e reações de desinfecção. Já para a aplicação em energia, o óxido de zinco serve como redução de CO₂ para combustíveis de hidrocarbonetos e energia renovável (SAMADI *et al.*, 2016).

Existem trabalhos (LU *et al.*, 2011; LEE *et al.*, 2016; ALVI *et al.*, 2017; HEZAM *et al.*, 2017) que utilizaram a Rodamina B como contaminante para avaliar a atividade fotocatalítica do óxido de zinco. Como pode ser visto na Figura 4.8, pela variação da absorvância (A/A_0) em função do tempo, o óxido de zinco promove 60% de degradação da Rodamina B em 1 hora.

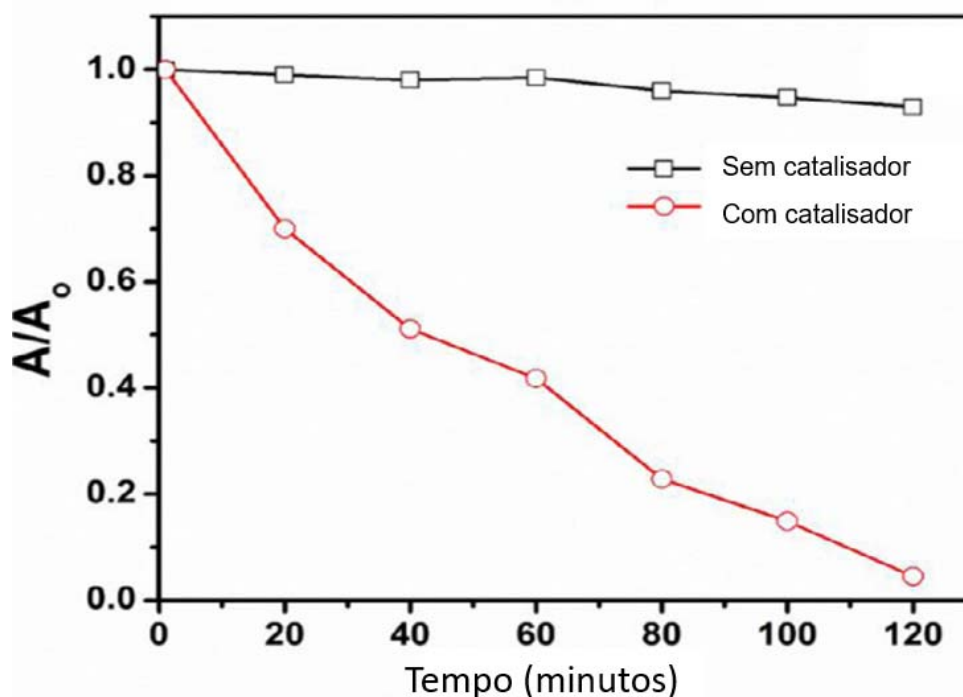


Figura 4.8 Variação da absorvância (A/A_0) da Rodamina B em função do tempo (ALVI *et al.*, 2017).

Em Lu *et al.* (2011) pode se ver que a morfologia do óxido de zinco também interfere na propriedade fotocatalítica. O contaminante Rodamina B teve maior degradação com a morfologia 'flower-like' do que as outras morfologias (Figura 4.9). Não somente a morfologia interfere, mas também o tamanho de partícula, cristalinidade e composição química (DIKICI, 2017).

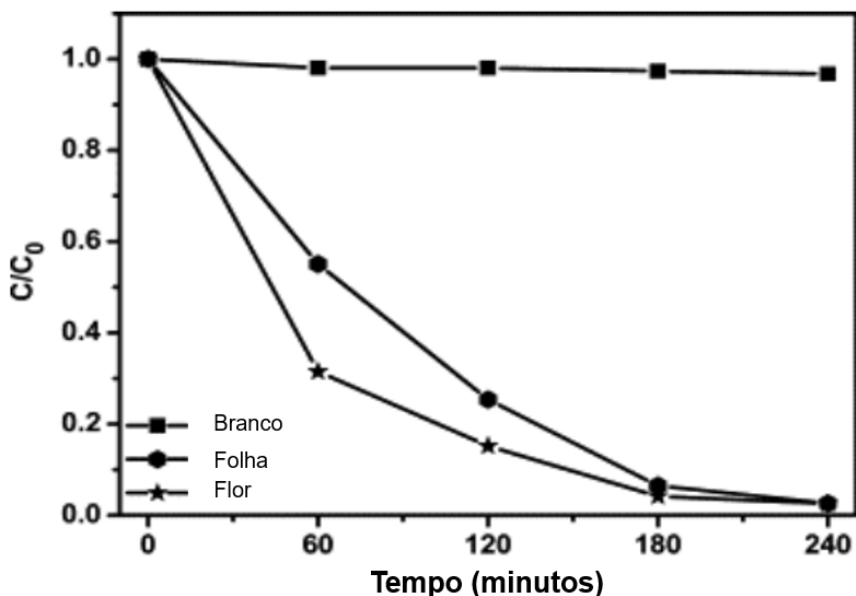


Figura 4.9 Variação da concentração da Rodamina B em função do tempo, utilizando morfologias ZnO diferentes (LU *et al.*, 2011).

4.4 SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICROONDAS

A síntese se caracteriza pela compreensão das reações químicas e metodologias que levam à produção de determinados materiais, estudo de diferentes reagentes e precursores, desenvolvimento de novas rotas de preparação e modificação e aprimoramento de rotas já existentes, otimização e planejamento de processos que levem à produção de diferentes materiais (ZARBIN, 2007).

A síntese hidrotérmal é considerada um dos métodos de síntese mais convenientes e práticos, pois não necessita de instrumentos e processos complicados de preparação. Além disso traz a vantagem de um bom controle de homogeneidade, tamanho de partícula, composição química e fases morfológicas (MIRZAEI e NERI, 2016).

O método de síntese hidrotérmal assistida por microondas tem algumas vantagens em comparação ao método hidrotérmal convencional, como rápida reação, simples, pouco tempo para chegar a temperatura de reação e maior controle da morfologia das partículas (HASANPOOR *et al.*, 2015). Um controle sintético permite a obtenção de materiais com diferentes graus de pureza, cristalinidades e estruturas

cristalinas, tamanhos de partículas, reatividades superficiais, além da produção de novos materiais, com composições e estruturas inéditas (ZARBIN, 2007).

Conforme Barreto et al. (2015) a síntese de microondas é baseada em dois mecanismos de conversão de radiação eletromagnética em energia térmica: rotação dipolar e condução iônica.

Bhattacharya e Basak (2016), configuram uma onda eletromagnética uma frequência entre 300 MHz e 300 GHz, sendo que estas microondas aquecem o material pela interação das moléculas com o campo eletromagnético. A frequência normalmente utilizada em laboratório é de 2,45 GHz, na presença das microondas nessa frequência, moléculas polares ou íons em um solvente ou em um sólido tendem a se orientar ou se movimentar de acordo com o campo eletromagnético da radiação, o que leva ao aquecimento de qualquer material (DE SOUSA FILHO e SERRA, 2015).

Como mostra a Figura 4.10, o aquecimento ocorre internamente, e a direção é inversa ao aquecimento convencional, onde as microondas penetram e geram calor dentro da amostra. Já o aquecimento convencional é feito por fontes externas e se propaga da superfície ao núcleo por condução ou convecção.

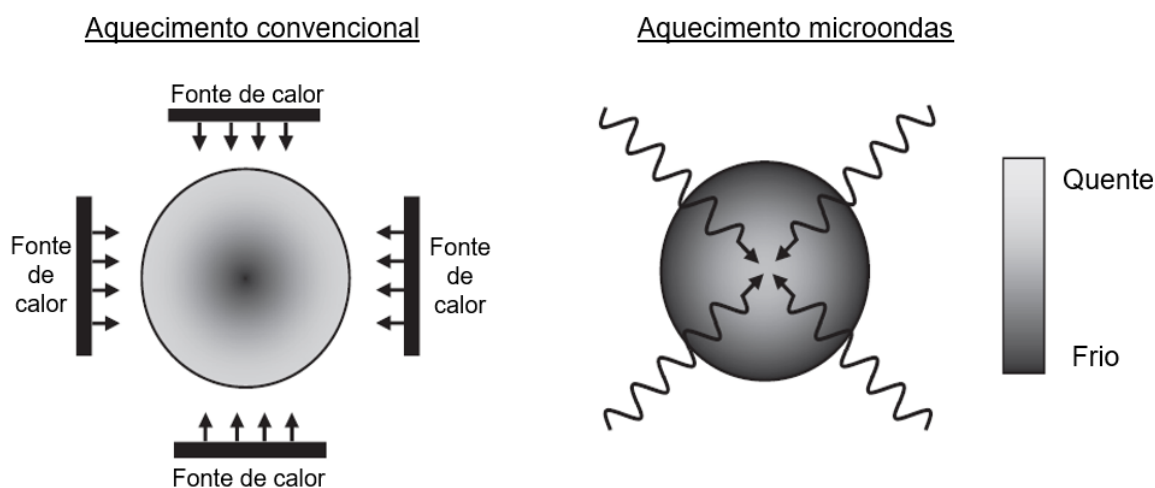


Figura 4.10 Aquecimento convencional e por microondas (BHATTACHARYA e BASAK, 2016).

O óxido de zinco pode ser fabricado por diversos métodos não somente o método hidrotermal assistido por microondas. A Tabela 4.1 amostra alguns dos outros métodos de fabricação, a morfologia que ele produz e o tamanho de partícula.

Tabela 4.1 - Métodos de síntese e suas morfologias e tamanhos de partículas (ONG *et al.*, 2018).

Método de síntese	Morfologia	Tamanho de partícula, nm
Hidrotermal assistida por microondas	Microondas de baixa potência = formato de agulhas Microondas de alta potência = formato de flor	50-100
Eletroquímica	Combinação entre partículas cilíndricas e esféricas	Diâmetro esférico = 150-200 Comprimento = 50-100
Solvotermal	Formato esférico ou vareta	Diâmetro esférico = 20 Comprimento vareta = 100
Sonoquímica	Flocos	200-400
Deposição de vapor	Nanovaretas	Diâmetro médio = 90 Comprimento = 564
Co-precipitação	Formato de cristal	20-40
Via úmida	Nanodiscos	300-500
Microemulsão	Nanovaretas	30 ou 800, conforme material utilizado
Sol-gel	Formato esférico	20

Algumas vantagens do aquecimento por microondas em comparação com o aquecimento convencional para a síntese de materiais nanoestruturados (ZHU e HANG, 2013):

- (a) altas taxas de aquecimento obtidas devido ao modo de aquecimento interno dentro do material que está sendo processado em vez do aquecimento na superfície;
- (b) aquecimento sem contato entre a fonte de aquecimento e os reagentes e/ou solventes;
- (c) controle preciso dos parâmetros do processo;
- (d) aquecimento seletivo dos compostos com diferentes propriedades de absorção de microondas;
- (e) alto rendimento dos produtos;
- (f) economia de energia e tempo.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste trabalho foi utilizado o método de síntese hidrotérmal assistida por microondas para a produção do óxido de zinco dopado com bismuto (BZO). Após obtido o material, realizou-se as análises de caracterização e propriedade fotocatalítica, conforme o fluxograma da Figura 5.1. No processo de microondas houve variação do tempo em: 5, 10 e 20 minutos, sempre a 200°C. Quanto ao BZO, foram realizadas 3 concentrações diferentes de bismuto (1, 3 e 6%) no óxido de zinco.

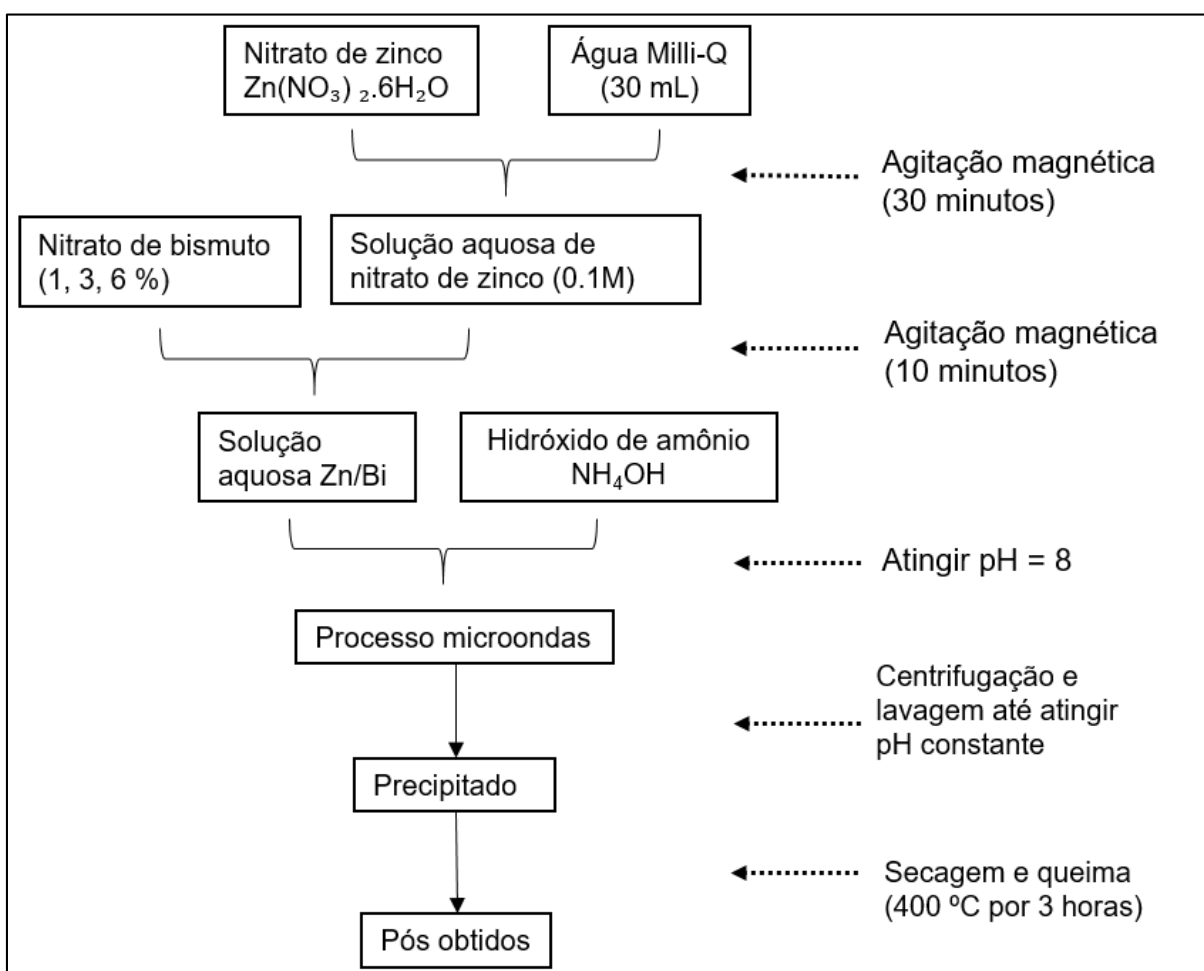


Figura 5.1 Fluxograma do método de síntese.

5.1 MATERIAIS

A Tabela 5.1 mostra os materiais utilizados para a realização da síntese, que foram: nitrato de zinco, nitrato de bismuto e o hidróxido de amônio. Também foi utilizada água Milli-Q para a preparação das soluções e lavagem do material obtido.

Tabela 5.1 - Materiais utilizados e suas características.

Reagente químico	Fórmula	Pureza (%)
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98
Nitrato de bismuto (III)	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	98
Hidróxido de amônio	NH_4OH	-

5.2 MÉTODOS

Como metodologia do trabalho foi realizada a síntese hidrotermal assistida por microondas do óxido de zinco dopado com bismuto, a caracterização por difração de raio-x, morfologia, espectroscopia de fotoluminescência e análise do *band gap*. Após foi avaliada a atividade fotocatalítica do BZO com dois corantes diferentes, azul de metileno e Rodamina B.

5.2.1 Síntese hidrotermal assistida por microondas do BZO

Inicialmente, uma solução aquosa de concentração 0,1M de nitrato de zinco em 30 mL de Água Milli-Q, com agitação constante. Posteriormente, o nitrato de bismuto foi adicionado à solução. As concentrações de dopagem utilizadas foram 1, 3 e 6% para o peso utilizado de nitrato de zinco, Bi/Zn na solução. Por último, foi adicionado o hidróxido de amônio na solução em constante agitação até o pH chegar a 8.

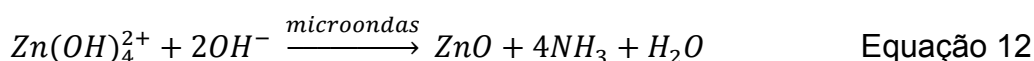
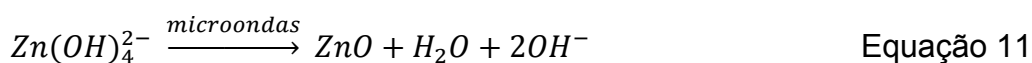
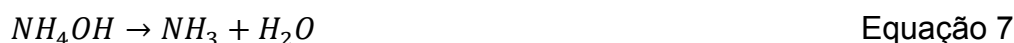
A solução foi depositada dentro dos tubos do teflon do microondas (MDS- 8G) com frequência de 2,45 GHz. No micro-ondas a solução permaneceu pelo tempo determinado (5, 10 e 20 minutos) a 200°C, como mostra a Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Amostras realizadas e suas variações.

DENOMINAÇÃO	TEMPO MICROONDAS	PORCENTAGEM DE DOPANTE
ZNO	5 minutos	0%
BZO1_5	5 minutos	1%
BZO3_5	5 minutos	3%
BZO6_5	5 minutos	6%
BZO3_10	10 minutos	3%
BZO3_20	20 minutos	3%

A utilização do hidróxido de amônio tem o objetivo de alcalinizar a solução que forma o precursor $Zn(OH)_4^{2-}$. Além disso, com o aumento do pH há a formação de outra espécie na solução $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

Como as Equações (7, 8, 9, 10, 11 e 12) abaixo mostram, ambos precursores gerados podem dar origem ao ZnO, sendo $Zn(OH)_4^{2-}$ ocorre uma hidrólise, e $Zn(NH_3)_4^{2+}$ reage com os excessos de OH^- formando óxido de zinco (OLIVEIRA, 2009).



Para a obtenção do precipitado a solução passa por lavagem com água Milli-Q em centrífuga até atingir o pH constante. Após, o material passou por tratamento térmico a 400°C por 3 horas em forno elétrico tipo mufla (marca Sanchis). Segundo Štengl *et al.* (2015), a queima das amostras a 400°C aumenta a atividade fotocatalítica, principalmente na região visível.

5.2.2 Caracterização dos pós obtidos

Os pós obtidos foram caracterizados pelas técnicas de difração de raio X, MEV, espectroscopia de fotoluminescência e análise de *band gap* e propriedade fotocatalítica.

5.2.2.1 Difração de raio- X

A análise de difração de raio-x foi realizada no difratômetro PHILIPS, modelo X'Pert MPD (tubo de Raios X com radiação CuK α). Com o objetivo de determinar as fases e o tamanho de cristalito dos pós obtidos, as amostras foram peneiradas em malha #325 e as condições de análise foram $2\theta = 5-75$, passo 0,05, tempo por passo 1s e fendas $\frac{1}{2}^\circ$. Os dados obtidos foram analisados pelo programa X'Pert HighScore.

Com base nos difratogramas foram calculados os tamanhos de cristalito pela fórmula de Scherrer (Equação 13):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Equação 13}$$

D = tamanho médio do cristalito;

k = fator de forma (0,9);

λ = comprimento de onda do raio-x (Cu-k α ; $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$);

β = largura a meia altura (em radianos);

θ = ângulo do pico de difração.

5.2.2.4 Morfologia (MEV)

Para a análise da morfologia por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foi utilizado o equipamento EVO MA10. As amostras foram depositadas em fita de

carbono no *stub*, porta-amostra de alumínio, que após passou por recobrimento de ouro por *sputtering* para o aumento da condutividade do material das amostras.

5.2.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

O estudo das propriedades ópticas do óxido de zinco e suas dopagens foi realizada pela espectroscopia de fotoluminescência. A análise foi realizada para detectar os defeitos e impurezas no óxido de zinco. Desta forma serviu para analisar a dopagem com bismuto, e o que acontecia com a estrutura do óxido de zinco.

A amostra sob teste é excitada por uma fonte luminosa, que permitem uma boa resolução espacial e ainda a determinação da profundidade da penetração que depende do comprimento de onda da luz incidente. As amostras são resfriadas, já que temperaturas mais baixas produzem um estreitamento das faixas espectrais e minimizam decaimentos não radiativos que são ativados termicamente (DA SILVA, 2000).

Quando um feixe luminoso incide numa amostra na qual é absorvido causando um desvio da condição de equilíbrio ocorre um processo chamado de foto-excitação. O excesso de energia pode ser dissipado pela amostra através de emissão de luz (luminescência). Quando há excitação por fótons, esta luminescência é chamada de fotoluminescência. Após a irradiação, os átomos relaxam emitindo luz. Desta forma, as energias de transições e suas intensidades podem fornecer informações sobre níveis de energia, composição química e morfologia de elementos na superfície da amostra (DA DALT, 2012).

Devido a sua grande sensibilidade na detecção de impurezas rasas e na detecção de defeitos cristalográficos, a fotoluminescência é um método extremamente útil e largamente empregado na análise e caracterização de materiais semicondutores (DA SILVA, 2000).

5.2.2.5 Análise de *Band gap*

Para a análise de *band gap* foi realizada uma solução com 0,1 g de cada amostra em 5 mL de solução. A solução alcoólica (10% de álcool) com PVB (polivinilbutiral) era homogeneizada em ultrassom 3 minutos.

Utilizou-se lâminas de vidro para a deposição do material, após a deposição as lâminas secavam em ambiente aberto, Figura 5.2. Os resultados de *band gap* foram medidos pelo espectrofotômetro Cary 5000 da marca Varian, com comprimento de onda 200 a 800nm.

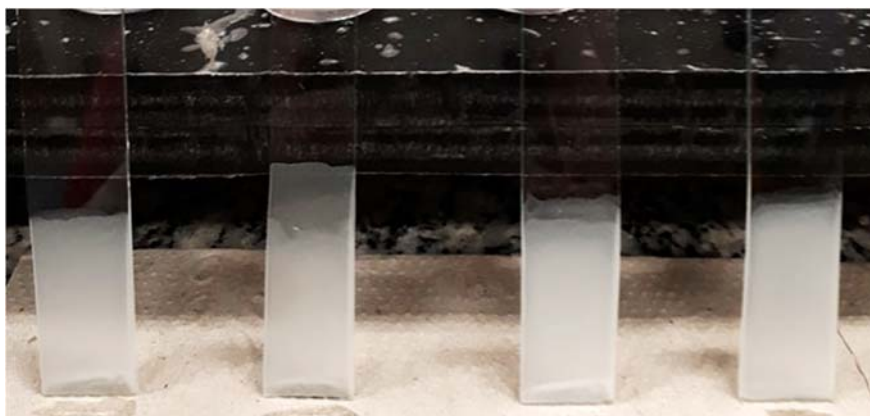


Figura 5.2 Deposição do material em lâminas de vidro para ensaio no espectrofotômetro.

Os *band gap* ópticos foram determinados através das medidas de refletividade de infravermelho difuso depositados nas lâminas de vidro. Os dados de absorção foram calculados por Kubelka-Munk, segundo a Equação 14.

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 14}$$

onde:

A é o coeficiente de absorção

S é o coeficiente de espalhamento

R é a refletância a um determinado comprimento de onda

5.2.3 ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Para a análise da atividade fotocatalítica o pó obtido foi depositado em corpos-de-prova cerâmicos que serviram como suporte para o fotocatalisador. O suporte foi fabricado pelo processo de prensagem utilizando argila vermelha proveniente de indústria cerâmica. Para os suportes foi utilizada uma umidade de 10% de água. Os suportes passaram por tratamento térmico de 5 °C/min com patamar de 1100 °C em forno elétrico tipo mufla (marca Sanchis) por 2 horas.

Os corpos-de-prova receberam uma camada de esmalte para que não houvesse a absorção desnecessária tanto no ensaio fotocatalítico, como na deposição do pó.

A forma de deposição utilizada foi o *dip-coating*, em uma velocidade de 20 mm/s durante 1 minuto. Para a deposição, foi feita uma solução com 10% de fotocatalisador em água Milli-Q. Em cada suporte cerâmico foi depositado 0,05 g de fotocatalisador. Após a deposição, os suportes cerâmicos passavam por secagem em estufa por 1 hora e queima 5°C/min com patamar de 500°C por 3 horas.

Para cada ensaio fotocatalítico, foram utilizados 2 suportes, totalizando em cada ensaio 0,33 g/L de fotocatalisador. Como efluente contaminado padrão, foi utilizado o azul de metileno, com concentração em solução de 5mg/L. Esta metodologia foi encontrada semelhante a Tang *et al.* (2003) e Hezam *et al.* (2017).

Para o ensaio, foi utilizado um reator vertical com luz UV ($\lambda = 265\text{nm}$), conforme a Figura 5.3. A temperatura fixada para o ensaio foi de 30°C, as quantidades de amostra e corante foram mantidas fixas, e o pH utilizado nas soluções foi 7.

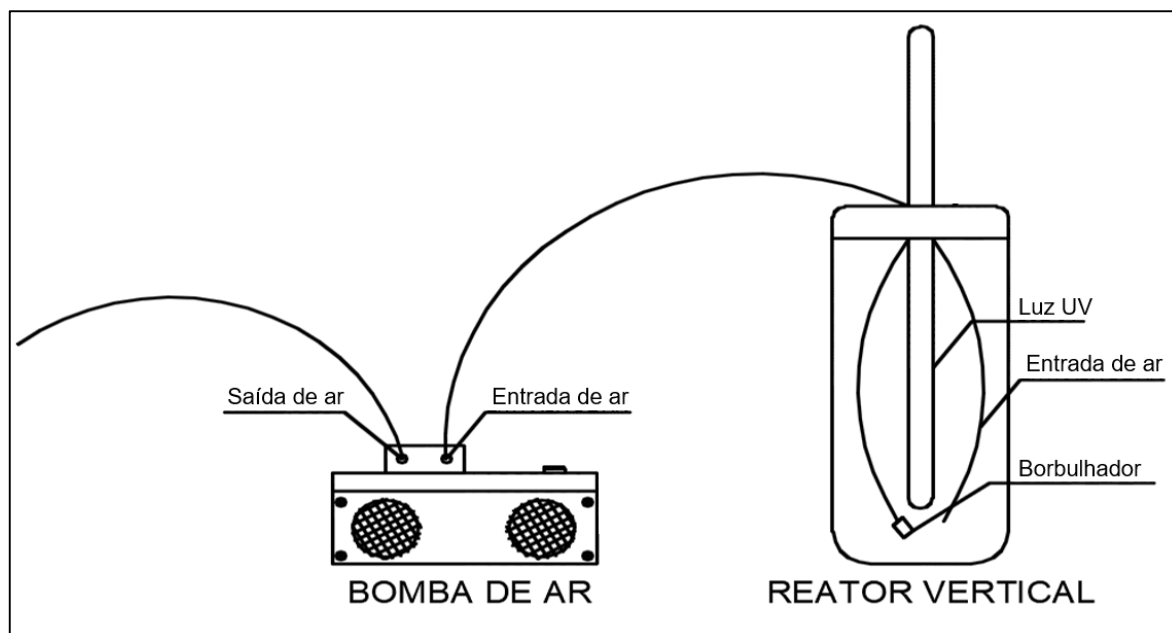


Figura 5.3 Reator vertical utilizado nos ensaios de fotocatalise.

Para a análise, foram retiradas alíquotas e colocadas em cubetas, sempre mantendo uma cubeta com água deionizada para a leitura da linha de base. As leituras foram realizadas a cada 10 minutos por um período de 60 minutos, e avaliadas em espectrofotômetro modelo V-1200 da Pró-Análise. Para o azul de metileno foi utilizado comprimento de onda 665nm (Tang *et al.*, 2003).

Desta mesma forma, foi realizado o ensaio utilizando Rodamina B, como efluente contaminado, em concentração de 5mg/L, sendo o comprimento de onda 550nm da mesma forma que Alvi *et al.* (2017).

Para a verificação de adsorção do suporte, foram realizados os mesmos ensaios sem a luz UV. Todos os ensaios e configurações da análise de fotocatalise se encontram na Tabela 4.3.

Tabela 5.3 Tabela com configurações dos ensaios realizados.

CORANTE	COM UV	SEM UV
Azul de Metileno	Fotólise	Branco
	Suporte	Suporte
	ZnO	ZnO
	ZnO C	ZnO C
	BZO1	BZO1
	BZO3	BZO3
	BZO6	BZO6
Rodamina B	Fotólise	Branco
	Suporte	Suporte
	BZO3	BZO3

Os resultados foram obtidos por aplicação da Equação 15, a qual resulta na concentração do corante desconhecido por sua absorvância. Para isto, primeiro foram aplicados a todos os resultados o fator de calibração (FC), já que havia conhecimento da concentração padrão (C_p) do corante (5mg/L) e absorvância padrão (A_p), realizada sempre antes do início do ensaio. O fator de calibração é a média dos valores de C_p/A_p .

$$C_d = A_d \times FC$$

Equação 15

Onde:

C_d - concentração do desconhecido

A_d - absorvância do desconhecido

5.2.3.1 Fabricação dos suportes

O processamento dos corpos de prova foi realizado pelo método de prensagem, no qual a massa dosada e homogeneizada foi umidificada com água, para a obtenção da consistência necessária. Neste método o controle de umidade realiza-se visualmente, desta forma há o surgimento de grumos que são cominuídos até formar a mistura homogênea plástica.

Com a utilização da peneira nº20 há o peneiramento desta mistura, no qual somente utiliza-se o material passante. A prensagem dos corpos de prova foi realizada em prensa hidráulica com molde de metal não corrosível, e aplicação de 20 MPa. Os corpos de prova devem ter por dimensões: 60mm de comprimento, 5mm de altura e 20mm de largura.

A secagem ocorre em estufa, onde os corpos de provas são mantidos por 24 horas em uma temperatura de 110°C. Os corpos de prova foram queimados em forno elétrico, conforme rampa de aquecimento na temperatura de 1100°C com taxa de aquecimento 150°C/h e tempo de patamar de 2 horas.

A análise de retração linear, um importante fator a ser observado no corpo de prova cerâmico, está diretamente ligado a estabilidade dimensional da peça após a queima. Nas placas cerâmicas há a exigência de estabilidade dimensional, como em outros materiais cerâmicos, como blocos estruturais, este fator é muito importante devido à realização de projetos estruturais e fachadas.

A retração linear realiza-se conforme a ASTM C 210/95, que relaciona os comprimentos dos corpos de prova após a secagem e após a queima. O resultado do ensaio foi por meio de porcentagem da média de pelo menos 5 corpos de prova.

Conforme a ATSM C 373/94, encontra-se a absorção de água (AA) e a porosidade aparente (Pap) dos corpos de prova. A fórmula de absorção de água relaciona o peso seco do corpo de prova com o peso úmido do corpo de prova, que permaneceu durante 24 horas dentro da água, e peso do corpo de prova imerso em água. O peso imerso foi verificado por meio do suporte, onde o corpo de prova não mantém contato com a balança.

O ensaio de resistência à flexão de 4 pontos realiza-se seguindo a ASTM C 773/88, onde encontra-se a tensão máxima de ruptura.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 SÍNTESE

Dos produtos obtidos da síntese, conforme a Figura 6.1, foi possível notar visualmente que a coloração varia conforme aumenta a concentração de dopagem do bismuto. O óxido de zinco sem dopante permaneceu com sua cor branca característica. Já o óxido de zinco com maior dopagem de bismuto, BZO6, obteve a coloração mais amarelada.

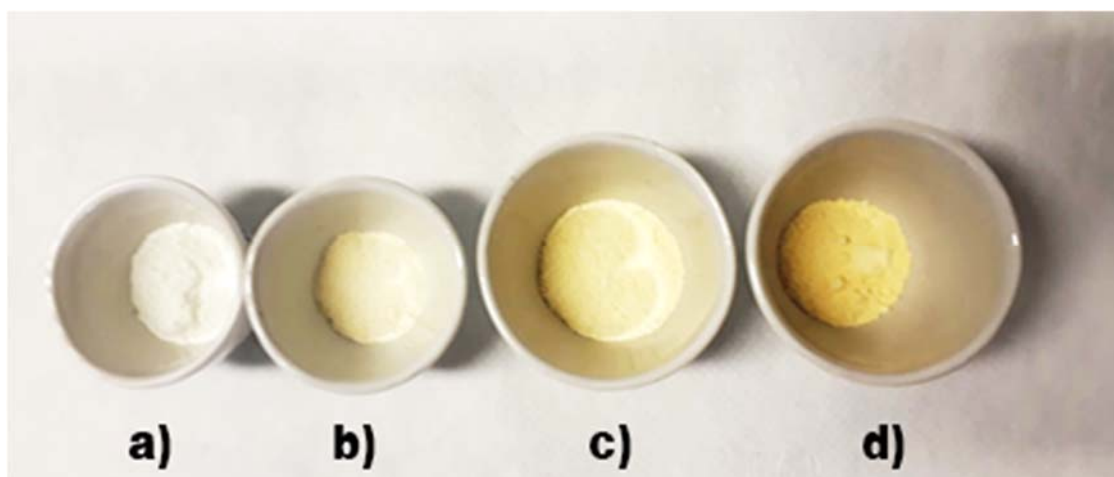


Figura 6.1 Pós obtidos após síntese hidrotermal assistida por microondas com tempo de processo de 5 minutos e sua variação de coloração, a) ZnO, b) BZO1, c) BZO3 e d) BZO6.

A Figura 6.2 apresenta o difratograma do produto da síntese hidrotermal assistida por microondas do óxido de zinco e seus diferentes tempos (5,10 e 20 minutos) no processo do microondas. Conforme a análise dos resultados confirmou-se o tipo de estrutura wurtzita pela fase hexagonal do óxido de zinco. Foram observados, a exemplo de Barreto *et al.* (2015), fortes picos de difração aparecendo em $2\theta = 31,8^\circ$, $34,3^\circ$ e $36,5^\circ$, correspondendo aos planos (100), (002) e (101), respectivamente.

O tempo do processo de síntese escolhido foi o de 5 minutos, pois com o aumento do tempo ocorre a diminuição da intensidade dos picos característicos do

óxido de zinco. Também foi possível notar maior intensidade do pico característico da dopagem do bismuto, demonstrado pelo asterisco no difratograma.

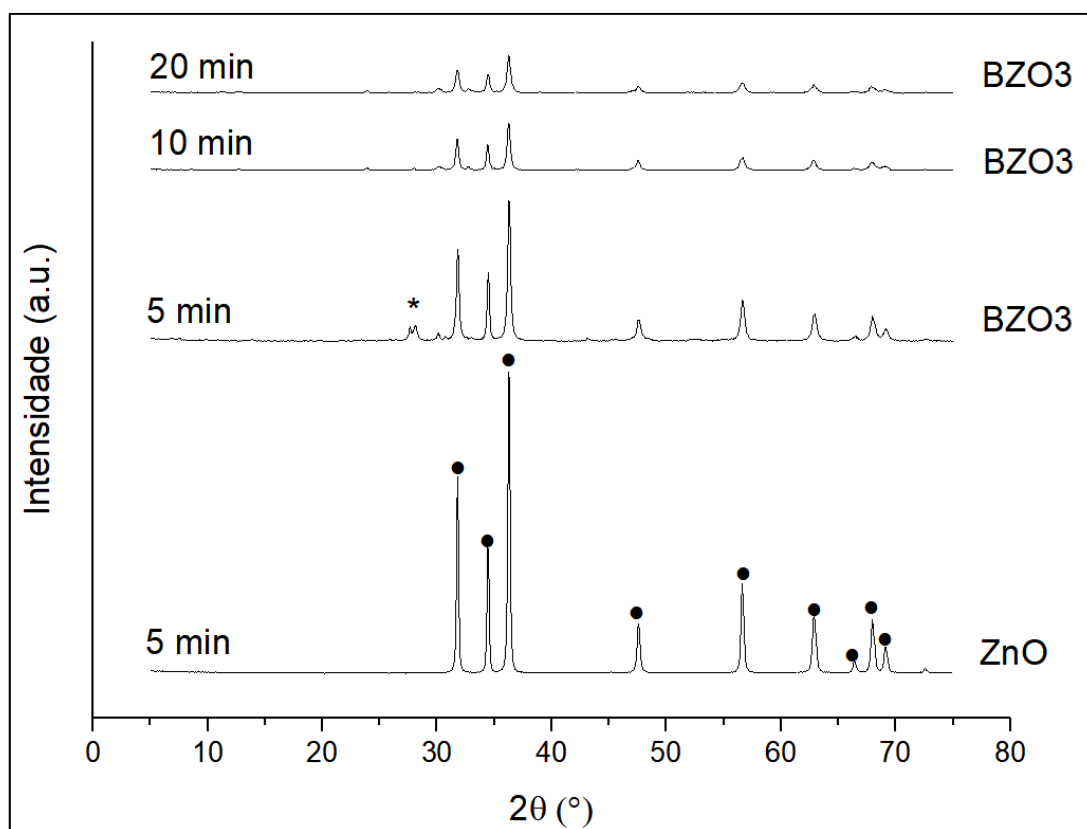


Figura 6.2 Difratograma dos pós obtidos pela síntese hidrotérmica assistida por microondas, conforme o tempo do processo no microondas (5, 10 e 20 minutos).

A Figura 6.3 apresenta os difratogramas do óxido de zinco e suas diferentes dopagens com bismuto (1, 3 e 6%). Como visto anteriormente os picos característicos do óxido de zinco podem ser verificados tanto no óxido de zinco sem dopante como nos do óxido de zinco com dopagem. Entretanto, conforme o aumento da dopagem com bismuto, menor a intensidade dos picos, pois os íons trivalentes de bismuto Bi^{+3} são maiores que os íons bivalentes de zinco Zn^{+2} . A amostra BZO3 que possui 3% de dopagem de bismuto apresentou picos mais característicos quanto à dopagem.

Conforme Chouikh *et al.* (2017), isto sugere que átomos Bi^{+3} substituem Zn^{+2} na estrutura hexagonal e/ou bismuto segrega para a região não cristalina da fronteira de grãos.

A presença de uma fase de impurezas secundária é bastante típica e pode causar complicações se tiver uma faixa de banda similar (mas não idêntica) ao composto ternário estudado. Note-se que, em tais casos, os dois picos de absorção podem se sobrepor, levando a um valor de *band gap* determinado que não está necessariamente relacionado ao composto ternário. (ROY *et al.*, 2018)

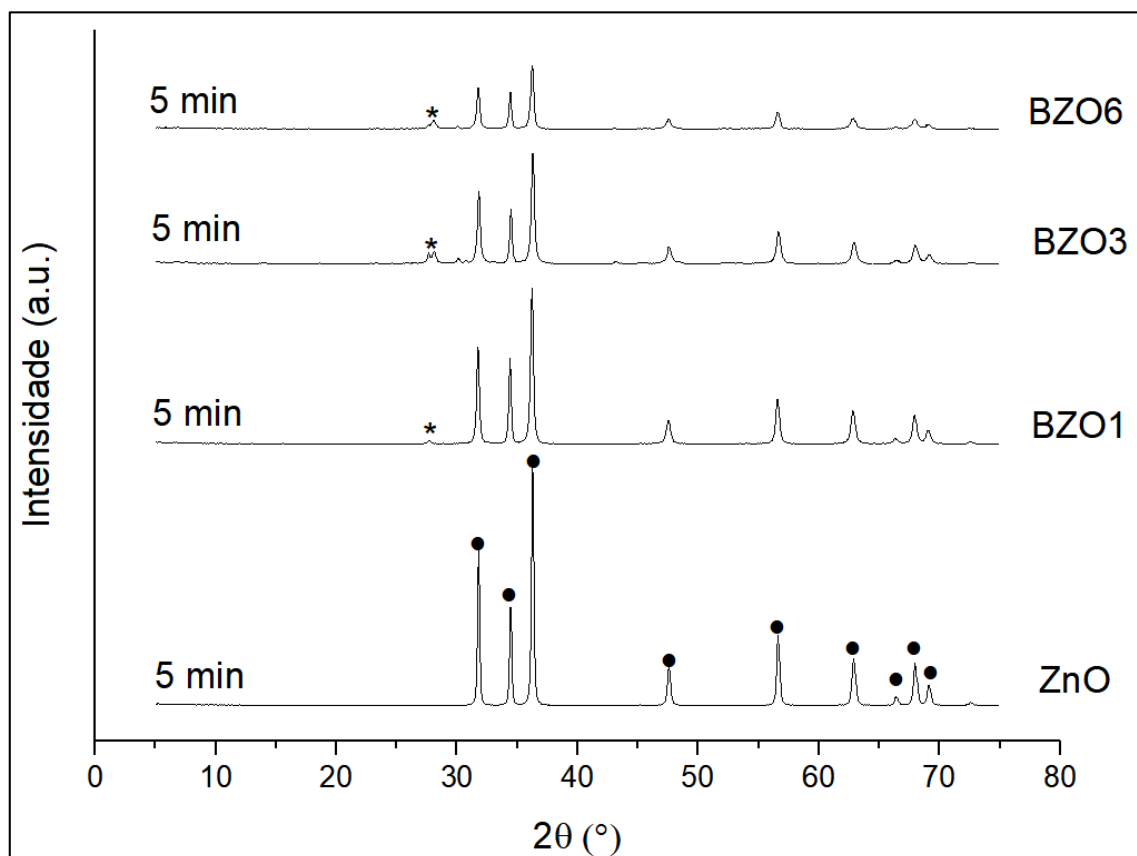


Figura 6.3 Difratograma do óxido de zinco e suas dopagens.

6.2 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

6.2.1 Tamanho do Cristalito

A Tabela 6.1 apresenta os valores de tamanhos dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer, levando em conta o pico de maior intensidade. Foi possível notar que o tempo de síntese no microondas influenciou quanto ao tamanho do cristalito, desta forma quando maior o tempo, menor o tamanho do cristalito.

Tabela 6.1 - Tamanho dos cristalitos em função do tempo de síntese.

Material	Tempo de síntese	Tamanho do cristalito
ZnO	5 minutos	8,37 nm
BZO1_5	5 minutos	6,98 nm
BZO3_5	5 minutos	6,99 nm
BZO6_5	5 minutos	6,98 nm
BZO3_10	10 minutos	6,98 nm
BZO3_20	20 minutos	5,82 nm

A Figura 6.4 sugere que mesmo com o aumento da dopagem de bismuto do óxido de zinco, não há uma interferência quanto ao tamanho do cristalino, pois todas os teores de dopagem (BZO1, BZO3 e BZO6) obtiveram o mesmo tamanho de cristalito.

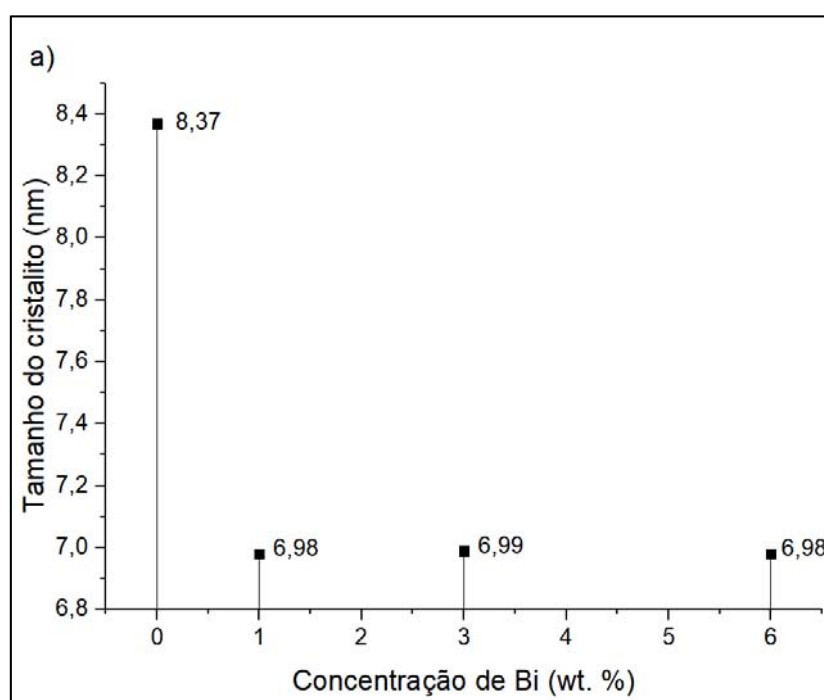


Figura 6.4 Tamanho do cristalito de ZnO sintetizado em função da concentração de bismuto.

Já no gráfico, da Figura 6.5, onde o tamanho de cristalito está relacionado ao tempo de síntese no microondas, ocorre um decréscimo no tamanho do cristalito com

um tempo de síntese de 20 minutos. Para os tempos de 5 e 10 minutos, o tamanho de cristalito continua semelhante.

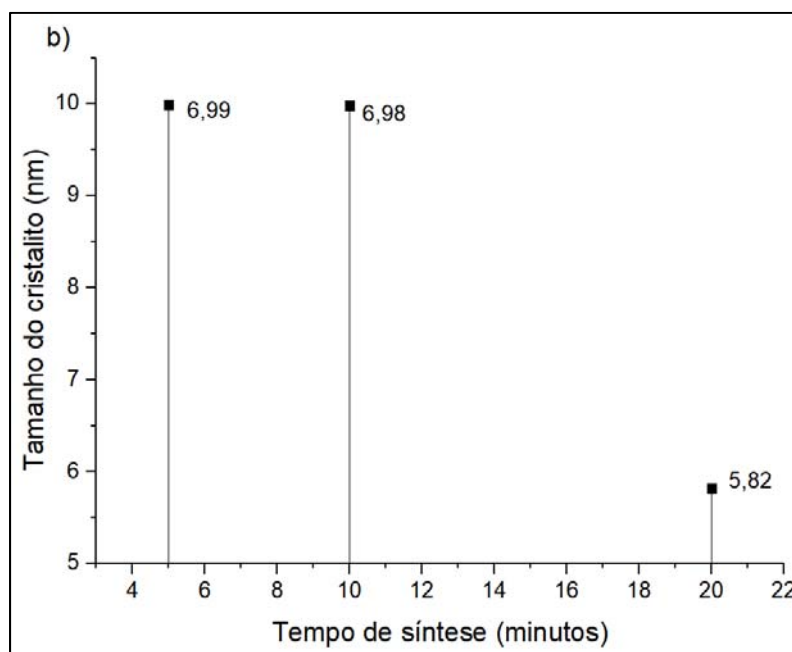


Figura 6.5 Gráfico do tamanho de cristalito pelo tempo de síntese.

6.2.2 Morfologia

Pela utilização do MEV foram analisadas as morfologias das amostras de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com bismuto conforme mostra a Figura 6.6.

Pelas imagens identificadas pelas letras 'a', 'c', 'e' e 'g', foi possível notar a formação de aglomerados devido ao tamanho das partículas, a semelhança do encontrado na literatura (MIRZAEI e NERI, 2016; BUSTOS-TORRES *et al.*, 2017; PATHAK *et al.*, 2018), e que não há mudança de com a dopagem.

O formato denominado flor, como também espículas, pode ser observado nas imagens ('b', 'd', 'f', 'g'), tanto no óxido de zinco dopado com bismuto como no óxido de zinco sem dopagem. O mesmo formato foi encontrado na literatura onde se produz óxido de zinco por síntese hidrotermal assistida por microondas (HASANPOOR *et al.*, 2015; MIRZAEI e NERI, 2016).

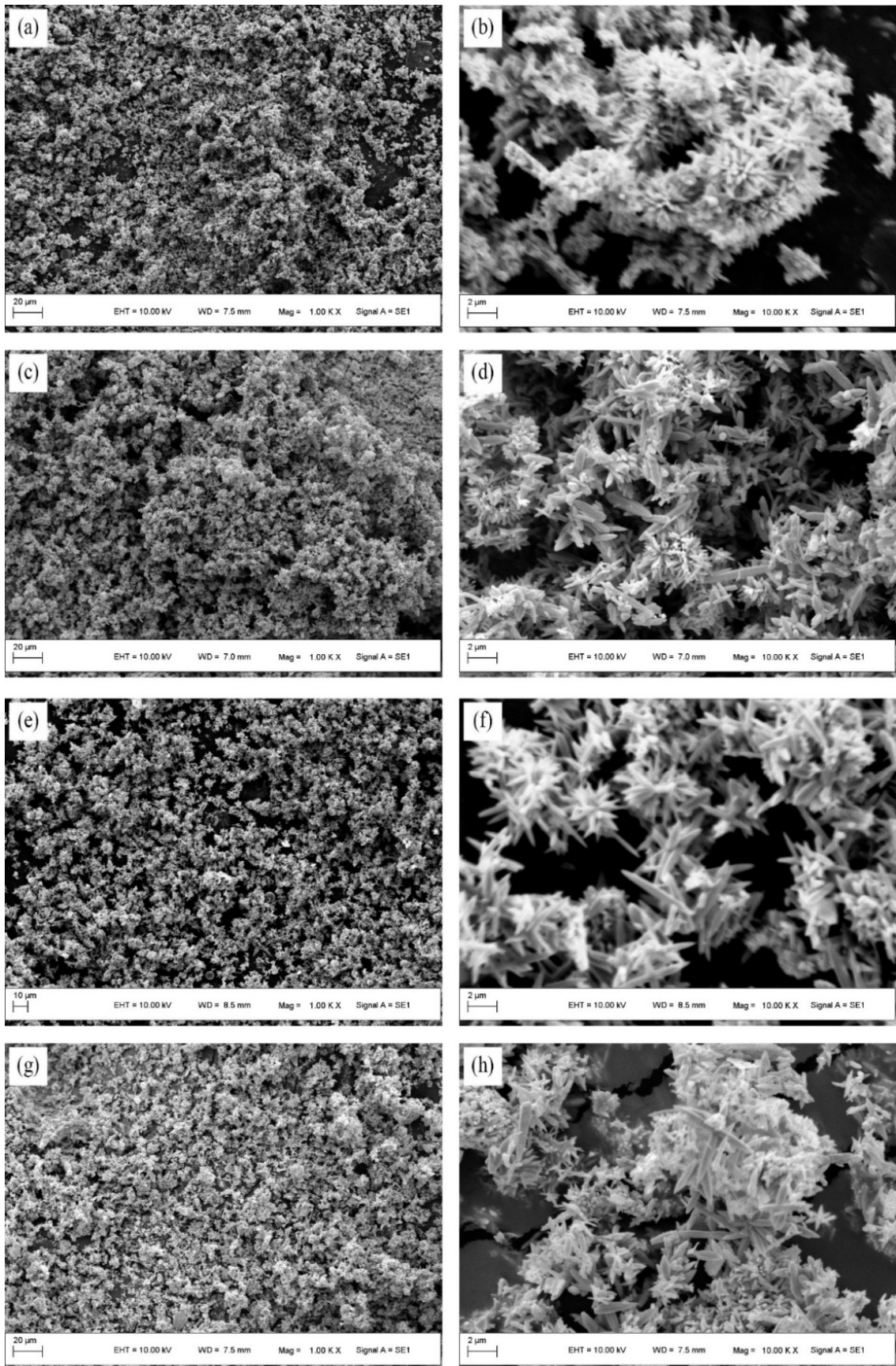


Figura 6.6 Micrografia de MEV dos pós obtidos pela síntese hidrotérmica assistida por microondas. Aproximação 1000X (a, c, e, g); Aproximação 10000X (b, d, f, h).

6.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

6.3.1 Fotoluminescência

A Figura 6.7 mostra os espectros do óxido de zinco e óxido dopado com bismuto em diferentes teores. O óxido de zinco possui um pico de emissão acentuado entre 400 – 450nm. As amostras de BZO possuem espectros de emissão semelhantes a amostra de ZnO.

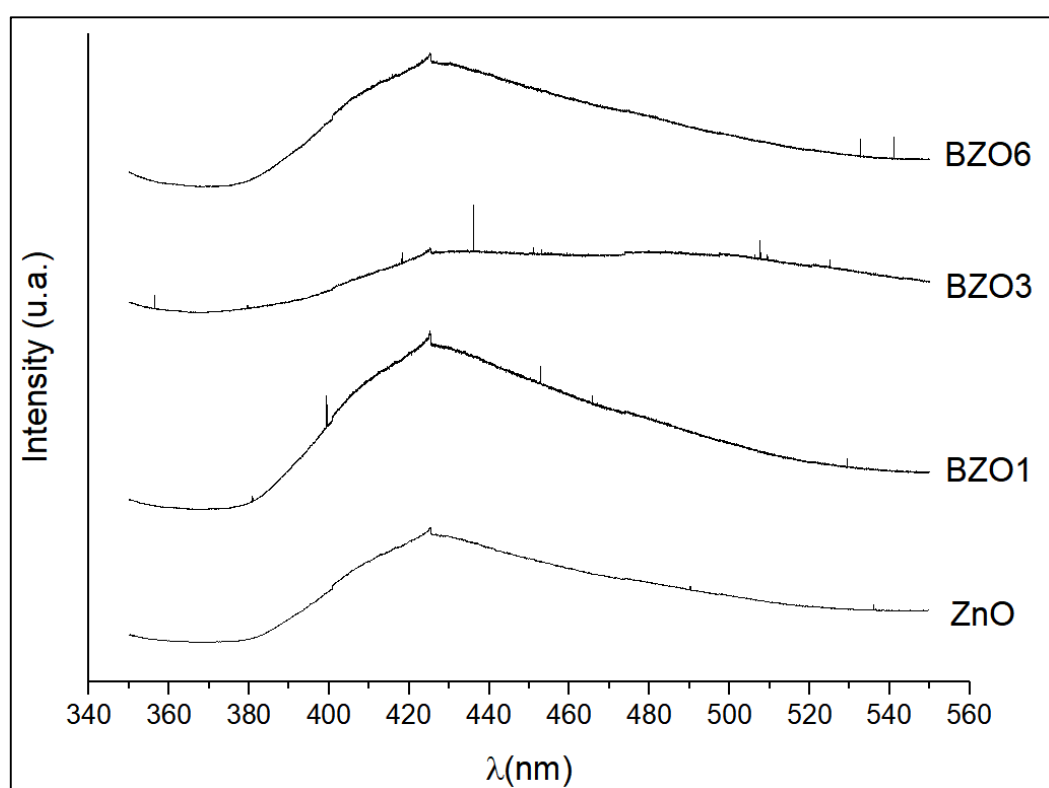


Figura 6.7 Espectros do óxido de zinco e suas dopagens com bismuto.

Somente BZO3 apresenta um espectro de emissão diferente comparado com ZnO, o que pode ser atribuído a volta ao normal do *band gap* induzido pela dopagem, devido à melhora na concentração de transportadores (PRAKASH *et al.*, 2015). Este comportamento atípico também foi visto por (CHOUIKH *et al.*, 2017), que pode ser atribuído à mudança na direção do crescimento normal para um paralelo à superfície do substrato, o que leva ao aumento de espalhamento de luz.

Como pode ser visto na Figura 6.8, a alta concentração de defeitos intrínsecos e impurezas produz bandas alargadas, e o aumento destes defeitos e impurezas, aumenta a intensidade (UDOM *et al.*, 2013; SOUSA *et al.*, 2015; LV *et al.*, 2017; YI *et al.*, 2017). Este aumento pode ser visto nos espectros, conforme aumenta a dopagem de bismuto, aumenta a intensidade.

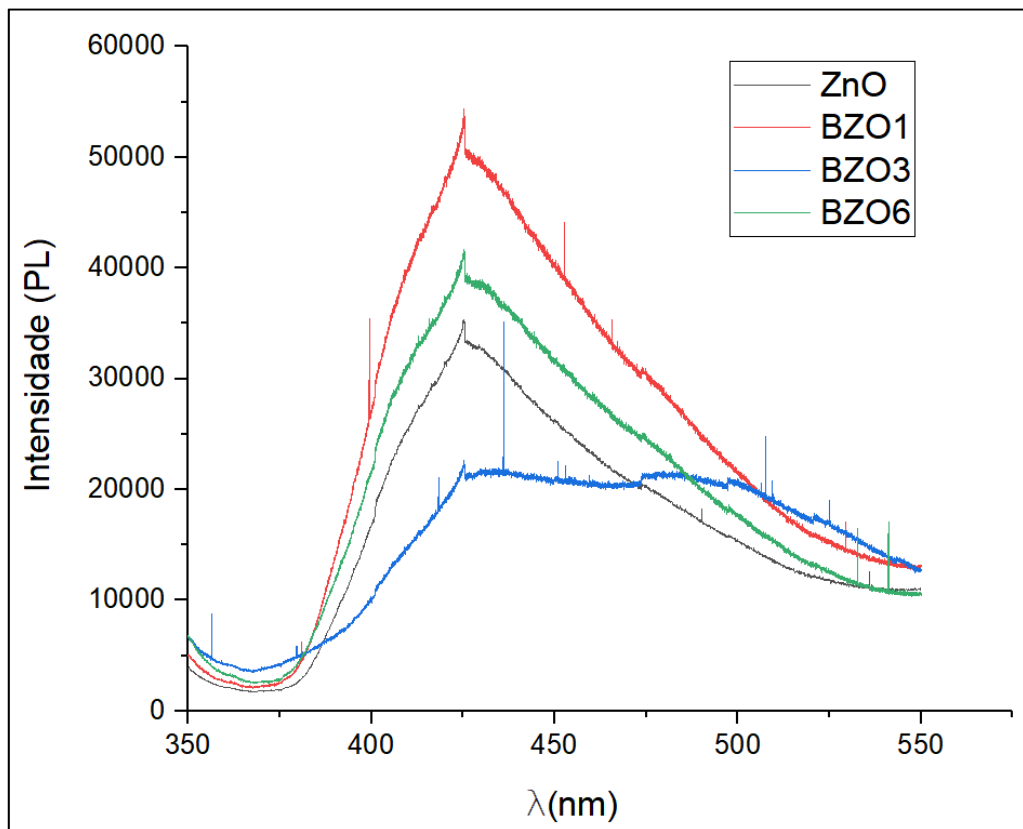


Figura 6.8 Gráfico da intensidade de PL pelo comprimento de onda.

6.3.2 Determinação do *band gap*

A Figura 6.9 se encontra o gráfico de *band gap* pela concentração de dopante. Como foi visto na literatura conforme aumenta a concentração de dopante diminui o *band gap*, logo maior seu potencial fotocatalítico (PRAKASH *et al.*, 2015). O *band gap* pode ser afetado pela morfologia, tamanho de cristalito e área superficial (PATHAK *et al.*, 2018).

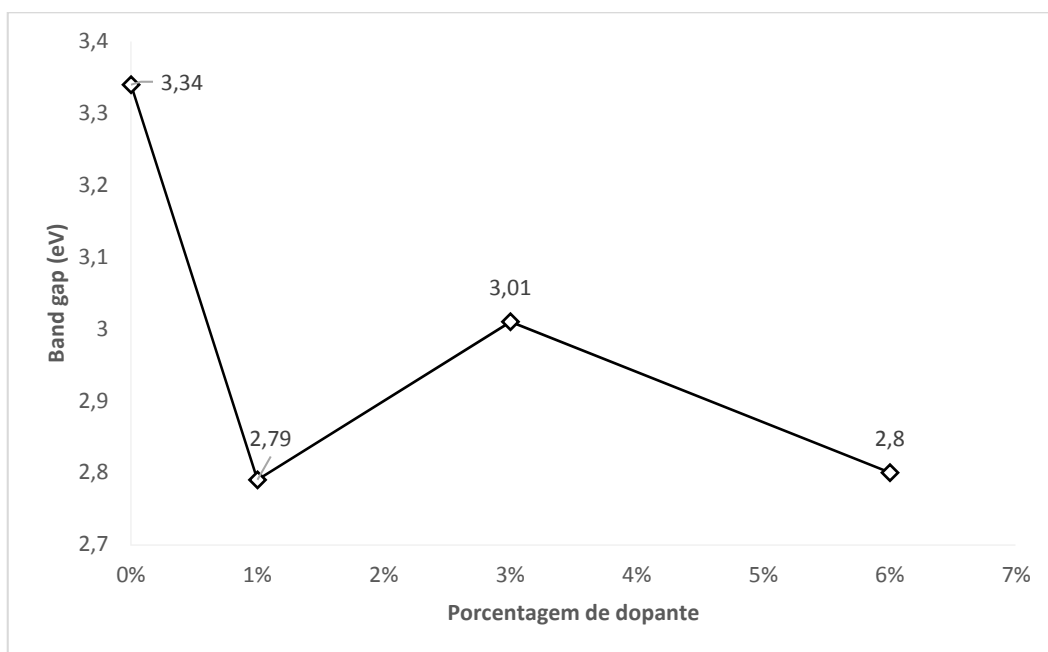


Figura 6.9 Valores do *band gap* calculado em função da concentração do dopante bismuto no ZnO.

6.4 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

6.4.1 Avaliação do suporte

Os resultados encontrados na avaliação do suporte se encontram na Tabela X, abaixo. No qual a porosidade aparente chegou a média de 18,72% e a absorção de água teve média de 10,72%. Já a retração linear obteve 3,19% e resistência mecânica obteve 14,2 MPa de média.

Tabela 6.1 Resultados dos ensaios com os corpos de prova para a avaliação do material suporte.

Amostra	Porosidade Aparente (%)	Absorção de água (%)	Retração Linear (%)	Resistência mecânica (MPa)
A1	18,64	10,22	3,05	11,6
A2	17,50	10,03	3,28	14,6
A3	17,86	10,97	3,7	16,6
A4	20,24	11,94	3,12	18,2
A5	18,08	10,31	2,91	14
A6	18,30	10,44	3,31	12,4
A7	20,35	11,08	3,19	14,2

Média	18,72	10,72	3,22	14,5
--------------	-------	-------	------	------

6.4.1 Análise da atividade fotocatalítica com azul de metileno

As Tabelas 6.2 e 6.3 apresentam os resultados obtidos com análise de azul de metileno (AM). A Tabela 6.2 contém os ensaios onde se utilizou radiação UV. A Tabela 6.3 contém os ensaios em que não se utilizou radiação UV.

Os ensaios com radiação UV obtiveram maior degradação de concentração do contaminante AM do que os ensaios sem a radiação. E este fato está relacionado ao comprimento de onda da luz UV.

Outro fato que pode ser verificado foi que a fotólise ocorreu da maneira esperada conforme a literatura, onde não ultrapassou mais de 0,92 de degradação da concentração de corante AM. Os ensaios sem radiação UV, denominado Branco, tiveram uma pequena degradação do AM, mas também dentro do que a literatura cita (TANG *et al.*, 2003; FERREIRA-LEITÃO *et al.*, 2007; ATCHUDAN *et al.*, 2016; DIKICI, 2017).

Os ensaios somente com o suporte foram realizados para observar se o material adsorvia, e assim, influenciava os resultados encontrados com os fotocatalisadores. Os resultados provam que não há adsorção por parte do material do suporte, já que este obteve uma degradação de contaminante semelhante à da encontrada no ensaio de fotólise.

Também pode se notar isto pelos ensaios sem radiação UV, onde além de obter a mesma concentração ao longo do tempo que o ensaio Branco, os resultados dos suportes com fotocatalisador depositados obtiveram concentrações mais baixas que o suporte.

Tabela 6.2 - Concentração do contaminante pelo tempo, com luz UV.

COM UV							
TEMPO	Fotólise	Suporte	ZnO C	ZnO	BZO1	BZO3	BZO6
0	1,01	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10	0,98	0,98	0,94	0,92	0,86	0,80	0,91
20	0,97	0,96	0,90	0,87	0,78	0,74	0,88

30	0,95	0,95	0,85	0,82	0,74	0,71	0,84
40	0,93	0,93	0,81	0,78	0,70	0,64	0,81
50	0,92	0,92	0,76	0,75	0,67	0,60	0,76
60	0,92	0,90	0,74	0,73	0,65	0,59	0,73

Tabela 6.3 - Concentração do contaminante AM pelo tempo, sem luz UV.

SEM UV							
TEMPO	Branco	Suporte	ZnO C	ZnO	BZO1	BZO3	BZO6
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01	1,00	1,00
10	0,98	0,96	0,96	0,94	0,94	0,93	0,95
20	0,97	0,95	0,93	0,92	0,91	0,91	0,92
30	0,95	0,94	0,92	0,92	0,89	0,90	0,92
40	0,95	0,94	0,90	0,91	0,88	0,89	0,90
50	0,95	0,94	0,91	0,91	0,86	0,88	0,89
60	0,94	0,94	0,90	0,90	0,85	0,87	0,88

Na Figura 6.10, o óxido de zinco tanto o comercial (ZnO C) e o obtido no microondas (ZnO) atingiram os mesmas concentrações de AM com a degradação em função do tempo. O mesmo acontece com e sem a radiação de luz UV, o que está relacionado ao *band gap* de ambos, onde na literatura o *band gap* do óxido de zinco é de 3,37 eV, e o óxido de zinco sintetizado por microondas obteve um *band gap* de 3,34 eV. Desta forma ambos responderam de forma semelhante a radiação UV.

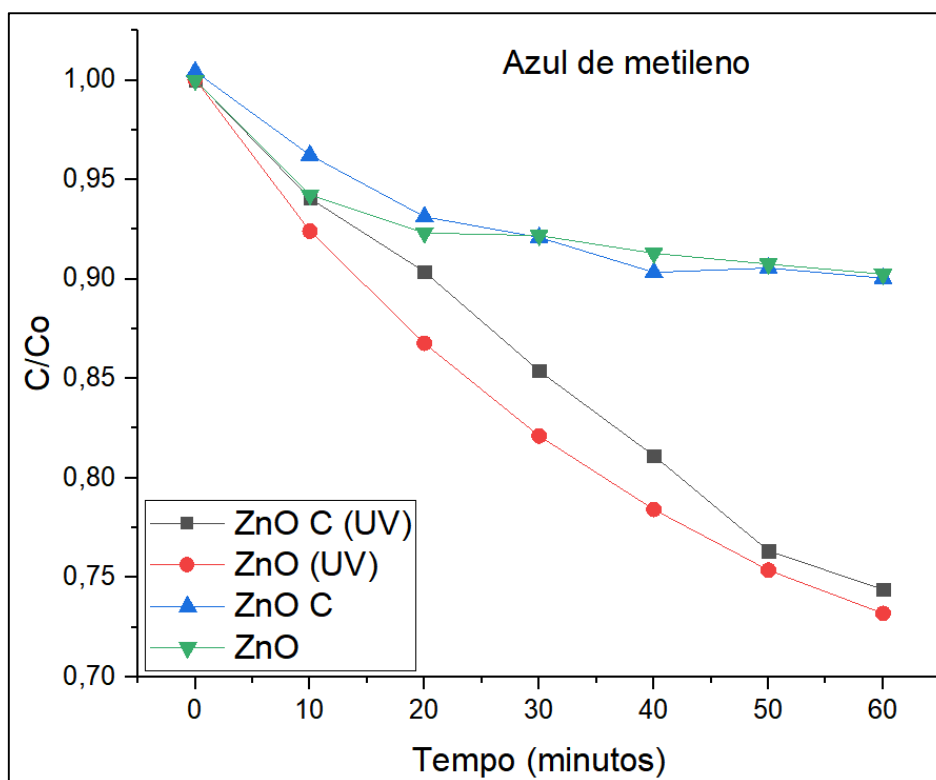


Figura 6.10 Variação da concentração de AM pelo tempo, com utilização de óxido de zinco.

Na Figura 6.11, encontra-se a curva de degradação do corante AM pelo tempo com utilização de radiação UV. Todos os óxidos de zinco dopados com bismuto obtiveram uma degradação de AM. A amostra BZO3 foi a que obteve maior degradação de corante AM terminando com um índice concentração de 0,59 (41% de redução do contaminante), logo, após 1 hora de reação, o BZO3 degradou um pouco menos da metade do corante AM da solução preparada.

Nota-se que o BZO1 obteve maior degradação do corante que BZO6, entretanto quando se observa o *band gap* para relacionar o potencial fotocatalítico, ambos obtiveram *band gap* semelhante, BZO1 possui 2,79 eV e BZO6 com 2,80 eV. Desta mesma forma o BZO3 obteve *band gap* de 3,01 eV, logo deveria ter menor potencial fotocatalítico entretanto obteve os melhores resultados.

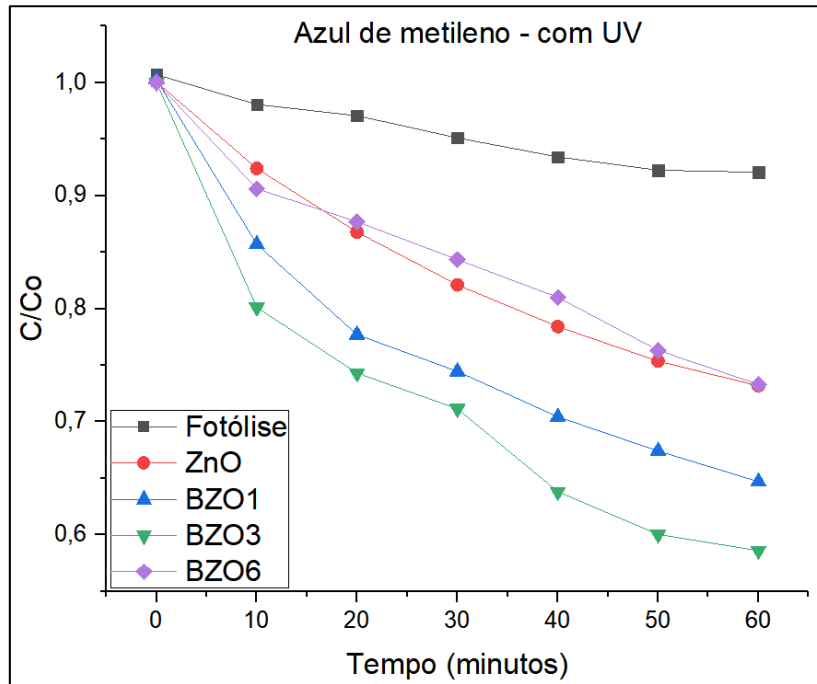


Figura 6.11 Variação da concentração de corante AM pelo tempo (com UV).

Na Figura 6.12, o gráfico mostra a diminuição da concentração dos corantes sem a utilização de radiação UV. Ao contrário dos resultados com radiação UV, a amostra com maior potencial fotocatalítico nesta configuração foi o BZO1, sendo o BZO3 o segundo com maior potencial fotocatalítico.

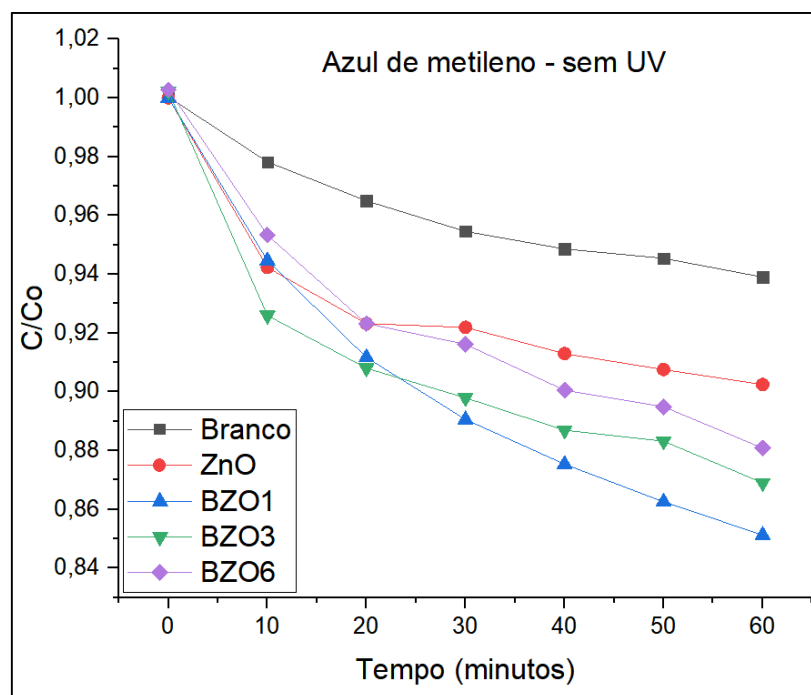


Figura 6.12 Variação da concentração de corante AM pelo tempo (sem UV).

Pela Figura 6.13, nota-se que os ensaios utilizando radiação UV obtiveram maior degradação. Entretanto, os ensaios sem UV demonstram que há degradação por parte dos fotocatalisadores, sendo o BZO3 que obteve a maior degradação final (41%) com radiação UV, e o BZO1 obteve maior degradação final (14%) sem a utilização da radiação UV.

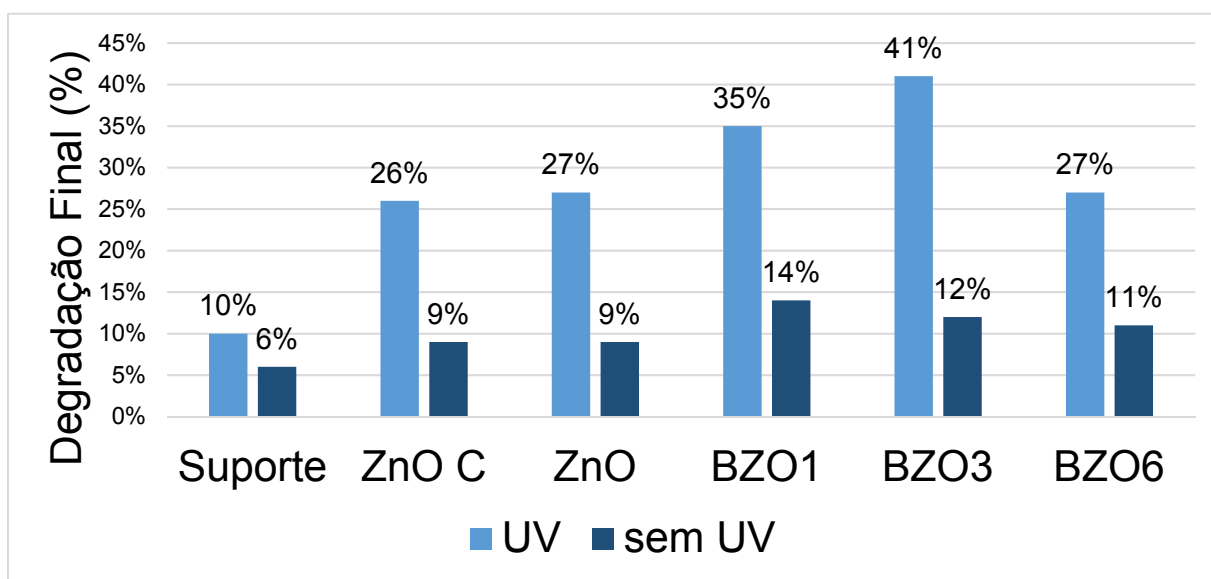


Figura 6.13 - Gráfico da degradação final de AM com radiação e sem radiação UV.

Para uma breve análise cinética, foi realizado por meio de uma função Ln (logaritmo natural) das curvas de degradação dos ensaios realizados com azul de metileno, obtendo-se as constantes de velocidade das reações. Conforme a Tabela 6.4, a amostra que obteve maior velocidade de reação foi BZO3 com radiação UV. Já a amostra BZO1, obteve a maior velocidade de reação sem a radiação UV. Também, é possível notar que os valores das constantes de velocidade são mais baixos nos ensaios sem utilização de radiação UV.

Tabela 6.4 - Constante cinética (k) dos ensaios realizados com azul de metileno.

Constante cinética k (10^{-3}min^{-1})

Amostra	Com UV	Sem UV
Fotólise	1,5	X
Branco	X	0,9
Suporte	1,6	0,9
ZnO C	4,3	1,6
ZnO	4,4	1,3
BZO1	5,4	2,3
BZO3	6,2	1,8
BZO6	4,1	1,8

Estes valores baixos de constante de velocidade, conforme Maler e Takashima (2011) foram atribuídos à pequena disponibilidade de sítios ativos para reagir com os contaminantes. Logo quando aumentam os valores da constante de velocidade há uma maior disponibilidade de sítios ativos, desta forma as lacunas na banda de valência promovem a oxidação das moléculas de contaminante, aumentando a eficiência de degradação.

6.4.2 Análise da atividade fotocatalítica com Rodamina B

Conforme os resultados com AM, foram realizados os ensaios somente com o BZO3, pois este obteve o maior potencial fotocatalítico com luz UV. A Tabela 6.5 mostra as médias de todos os ensaios realizados com o corante RhB.

Considerando a literatura quanto à fotólise de RhB, os resultados encontrados deste ensaio foram atípicos, no qual se obteve uma diminuição de concentração muito maior que a concentração encontrada por Alvi *et al.* (2017). Entretanto os ensaios com BZO3 obtiveram da mesma forma uma diminuição da concentração de corante RhB significativa em comparação à fotólise e suporte. Desta forma, a presença de BZO3 facilita a degradação mais rápida de RhB com radiação UV.

Tabela 6.5 - Concentração de contaminante RhB pelo tempo de reação.

TEMPO	Com UV			Sem UV		
	Fotólise	Suporte	BZO3	Branco	Suporte	BZO3
0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
10	0,95	0,94	0,78	0,99	0,97	0,91
20	0,90	0,87	0,66	0,97	0,93	0,88
30	0,85	0,80	0,58	0,96	0,91	0,87
40	0,80	0,75	0,53	0,94	0,89	0,84
50	0,75	0,69	0,47	0,93	0,88	0,83
60	0,73	0,64	0,42	0,92	0,87	0,81

Na Figura 6.14, encontra-se o gráfico da degradação final dos ensaios realizados com suporte e BZO3, com e sem radiação UV. Como é possível notar o BZO3 obteve a maior degradação final, 58%, já o com menor degradação final foi o ensaio realizado com suporte sem UV.

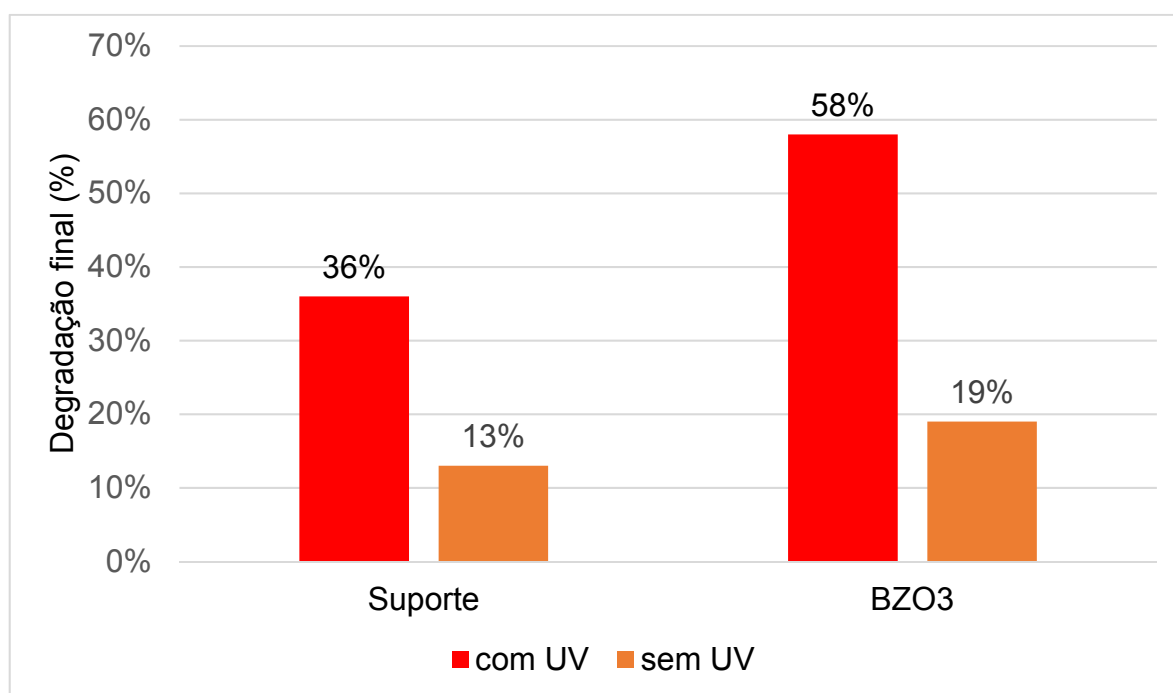


Figura 6.14 - Gráfico da degradação final no tempo de 1 hora com a utilização de radiação UV e sem a radiação.

No gráfico da Figura 6.15, estão as curvas de degradação de concentração de corante RhB com radiação UV. A fotólise e o suporte obtiveram concentração de corante maiores que BZO3, sendo que este chegou a concentração 0,42 de corante na solução, o que demonstra um grande potencial fotocatalítico.

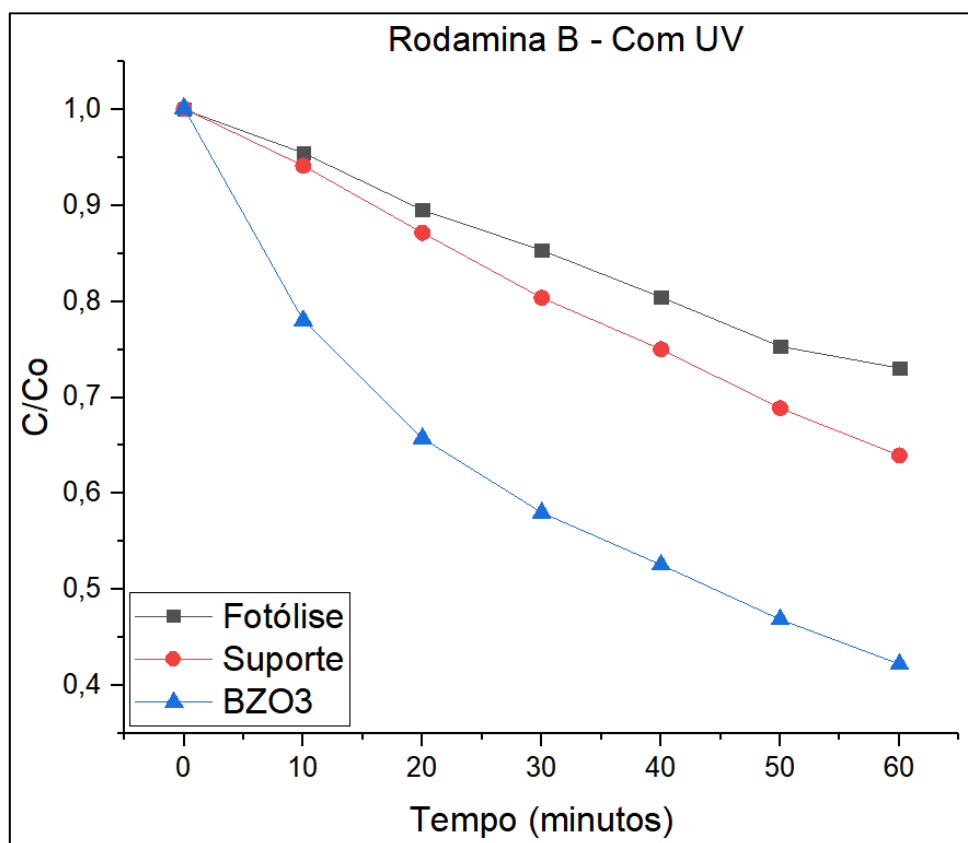


Figura 6.15 - Variação da concentração de corante RhB pelo tempo com radiação UV.

Pelo gráfico da concentração de corante RhB pelo tempo sem a utilização de radiação UV, (Figura 6.16), pode se observar que houve a diminuição do potencial de fotocatalise de todas as amostras. Logo, a radiação UV possui grande influência na degradação UV.

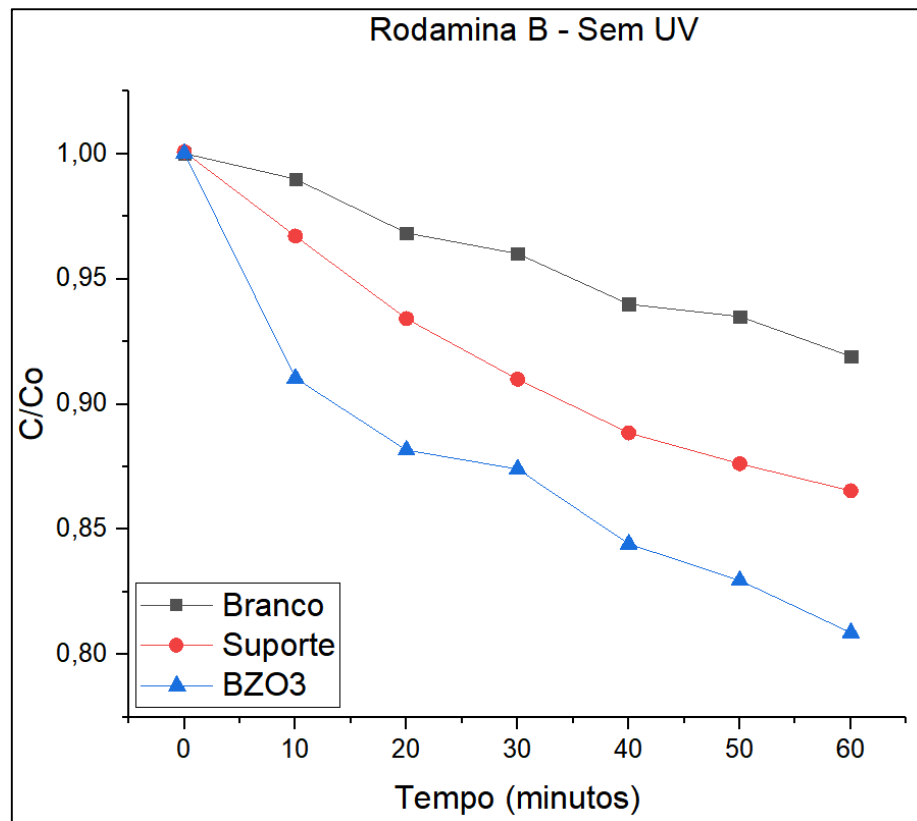


Figura 6.16 Variação da concentração de corante RhB pelo tempo sem radiação UV.

Para uma breve análise cinética, foi realizado por meio de uma função Ln (logaritmo natural) das curvas de degradação dos ensaios realizados com Rodamina B, obtendo-se as constantes de velocidade das reações. Pela Tabela 6.6, nota-se que a velocidade, k , é maior com a utilização de radiação UV. Também que com a utilização do fotocatalisador a velocidade de reação é a maior, mesmo sem a radiação de UV. Comparando os resultados encontrados por Alvi et. al (2017) com degradação de RhB utilizando óxido de zinco, os valores obtidos da constante de velocidade nos ensaios realizados foram 10 vezes menores, entretanto os ensaios de Alvi et. al. (2017) tinham duração de 2 horas.

Tabela 6.6 - Constante cinética (k) dos ensaios realizados com Rodamina B.

Constante cinética k (10^{-3}min^{-1})		
Amostras	Com UV	Sem UV
Fotólise	4,7	X
Branco	X	1,4
Suporte	6,1	2,3
BZO3	8,9	2,8

6.4.3 Comparação dos corantes com amostras de BZO3

A Figura 6.17 mostra o gráfico de comparação entre as curvas de degradação de AM e RhB com a amostra de BZO3. Desta forma, fica visível que o BZO3 tem potencial de fotocatalise em ambos os corantes. Entretanto, o BZO3 degradou mais o corante RhB, sendo a degradação final de 0,42 logo reduziu 58%. Já com o corante AM, a degradação chegou a 0,59, 41% de degradação. Ambas amostras obtiveram resultados semelhantes aos encontrados na literatura por Lu *et al.* (2011) e Alvi *et al.* (2017).

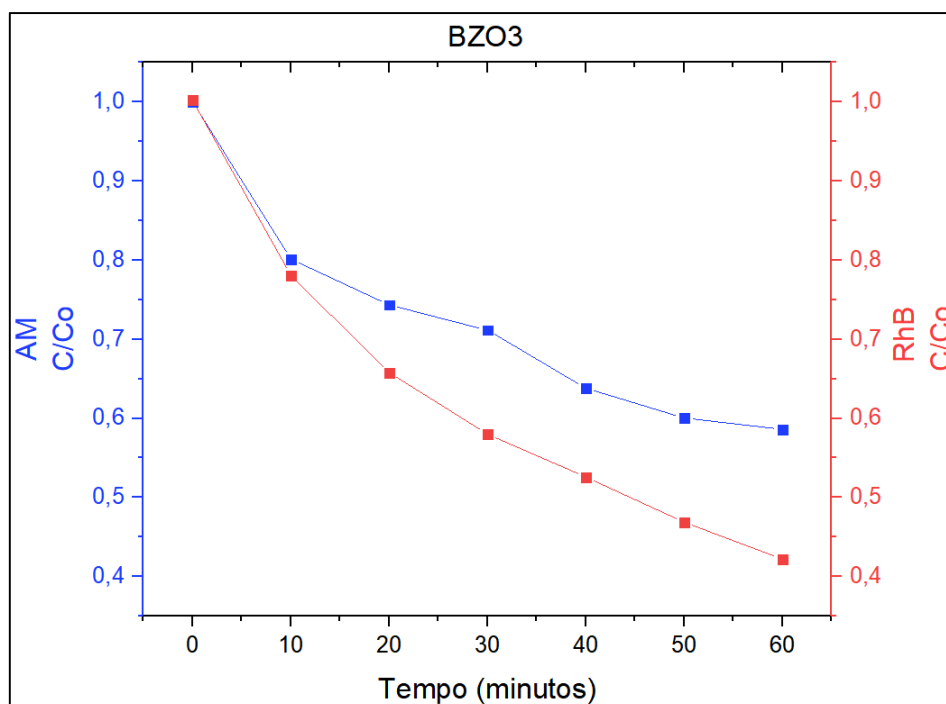


Figura 6.17 Gráfico de comparação entre AM e RhB com a amostra BZO3, com e sem a utilização de radiação UV.

O gráfico a Figura 6.18 mostra os resultados da degradação final do suporte e BZO3 com os corantes AM e RhB, com e sem a utilização de radiação UV. Como pode ser visto o UV tem papel importante no processo de fotocatalise, onde ocorreu maior degradação dos corantes com a utilização da radiação em ambos corantes.

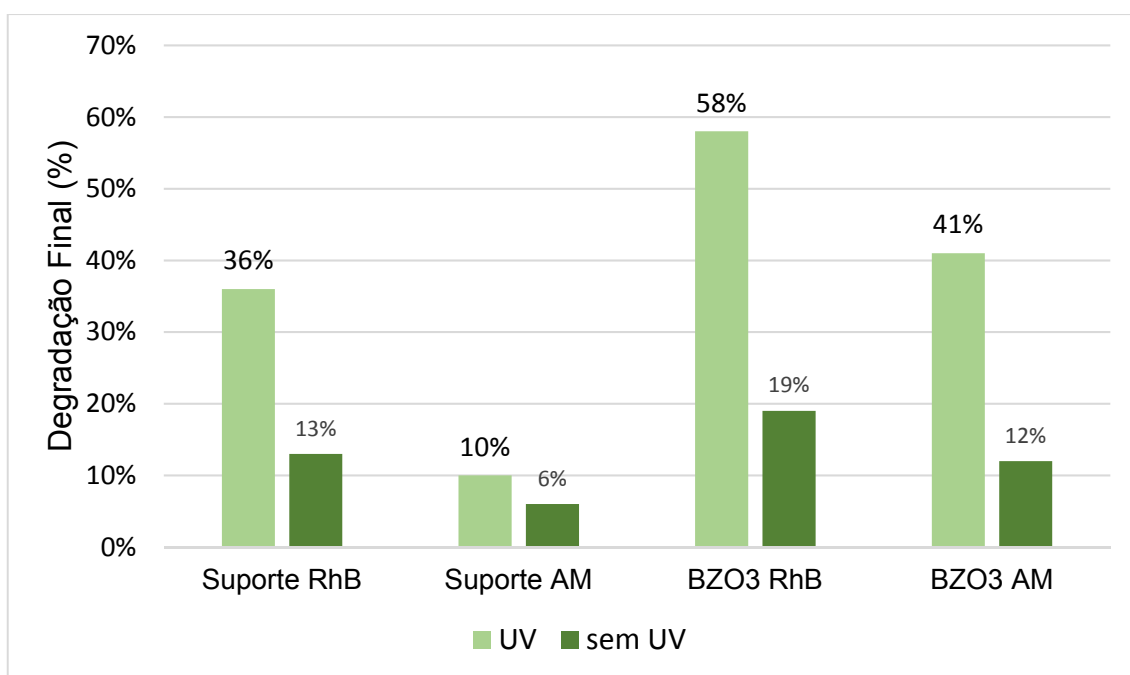


Figura 6.18 Gráfico da comparação entre RhB e AM da degradação final de 1 hora com a utilização de radiação UV e sem radiação.

Outro detalhe importante a ser notado foi que a Rodamina B tem uma degradação maior que o azul de metileno, tanto no suporte como no BZO3, e também com a utilização de radiação UV.

7 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível inferir as seguintes conclusões:

A síntese hidrotermal assistida por microondas permite a obtenção tanto do óxido de zinco, como a dopagem de bismuto no óxido de zinco, com a vantagem de menores tempos de reação, quando comparada com outros processos de síntese.

A morfologia que a síntese proporcionou, tipo flor, foi encontrada em todas as amostras, independente da concentração de dopante. Outro fator importante é que não houve modificação do tamanho de cristalito devido à dopagem, todas as três concentrações obtiveram tamanho de cristalito semelhante.

A dopagem de bismuto modificou características do óxido de zinco. O *band gap* diminui conforme o aumento da dopagem, o intervalo de *band gap* para as diferentes concentrações de dopantes foi 2,79 a 3,34 eV indicando seu uso potencial em diferentes aplicações envolvendo fotodegradação.

Por meio da espectroscopia de fotoluminescência, foi possível notar que a intensidade do espectro aumenta conforme a dopagem e número de defeitos encontrados no óxido de zinco.

Quanto a atividade fotocatalítica, os ZnO investigados demonstraram potencial de degradação de ambos corantes, AM e RhB. A melhor composição foi o BZO3, que degradou 41% do corante AM e 58% do RhB após uma hora de fotocatalise.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

i) O estudo de diferentes tempos de síntese hidrotermal assistida por microondas, e variação do tempo e temperatura de queima dos produtos obtidos da síntese.

ii) A análise de outras propriedades do óxido de zinco dopado com bismuto.

iii) Determinar o tamanho do cristalito por técnica de microscopia de eletrônica de transmissão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, R. et al. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 4, Part A, p. 4143-4164, dez. 2016.

ALVI, M. A.; AL-GHAMDI, A. A.; SHAHEERAKHTAR, M. Synthesis of ZnO nanostructures via low temperature solution process for photocatalytic degradation of rhodamine B dye. **Materials Letters**, v. 204, p. 12-15, out. 2017.

ATCHUDAN, R. et al. Facile synthesis of zinc oxide nanoparticles decorated graphene oxide composite via simple solvothermal route and their photocatalytic activity on methylene blue degradation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 162, p. 500-510, set. 2016.

ASTM C 210/95

ATSM C 373/94

ASTM C 773/88

BARRETO, G. et al. Microwave Assisted Synthesis of ZnO Tridimensional Nanostructures. **Procedia Materials Science**, v. 8, n. Supplement C, p. 535-540, jan. 2015.

BHATTACHARYA, M.; BASAK, T. A review on the susceptor assisted microwave processing of materials. **Energy**, v. 97, n. Supplement C, p. 306-338, fev. 2016.

BUSTOS-TORRES, K. A. et al. Influence of the morphology of ZnO nanomaterials on photooxidation of polypropylene/ZnO composites. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 68, n. Supplement C, p. 217-225, set. 2017.

CALVET, I. et al. Synthesis, deposition and crystal growth of CZTS nanoparticles onto ceramic tiles. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 54, n. 5, p. 175-180, set. 2015.

CAO, M. et al. Shape-controlled synthesis of flower-like ZnO microstructures and their enhanced photocatalytic properties. **Materials Letters**, v. 192, n. Supplement C, p. 1-4, abr. 2017.

CHOUIKH, F. et al. Highly oriented and conducting Bi doped ZnO (BZO) layers chemically sprayed using nitrogen gas carrier. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 64, p. 39-46, jun. 2017.

COLORADO, S. A.; COLORADO, H. A. Manufacturing of zinc oxide structures by thermal oxidation processes as scalable methods towards inexpensive electric generators. **Ceramics International**, v. 43, n. 17, p. 15846-15855, dez. 2017.

DA DALT, Silvana. Obtenção de nanocompósitos nanotubos de carbono de parede múltipla e TiO₂ e sua caracterização estrutural, óptica e de atividade fotocatalítica. **Tese (Doutorado)** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre, 2012.

DA SILVA, I. F. **Medidas de Caracterização e Análise de Materiais**. Trabalho de aluno 2000.

DAS, S.; SRIVASTAVA, V. C. Synthesis and characterization of ZnO/CuO nanocomposite by electrochemical method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 57, p. 173-177, jan. 2017.

DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais inorgânicos à base de terras raras. **Quim. Nova**, v. 38, n. 5, p. S1-S7, 2015.

DIKICI, T. Temperature-dependent growth of ZnO structures by thermal oxidation of Zn coatings electrodeposited on steel substrates and their photocatalytic activities. **Ceramics International**, v. 43, n. 11, p. 8289-8293, ago. 2017.

FERREIRA-LEITÃO, V. S.; DE CARVALHO, M. E. A.; BON, E. P. S. Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: Comparison to reported methods. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 230-236, jan. 2007.

GARCIA, A. P. Síntese de óxido de zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturais e atividade fotocatalítica. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Porto Alegre 2011.

GUAN, W. et al. Theoretical and experimental investigations of the thermoelectric properties of Al-, Bi- and Sn-doped ZnO. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 66, n. Supplement C, p. 247-252, ago. 2017.

HASANPOOR, M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; DELAVARI, H. Microwave-assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. **Procedia Materials Science**, v. 11, n. Supplement C, p. 320-325, jan. 2015.

HEZAM, A. et al. Synthesis of heterostructured Bi₂O₃-CeO₂-ZnO photocatalyst with enhanced sunlight photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 43, n. 6, p. 5292-5301, abr. 2017.

JIA, W. et al. Synthesis of Al-ZnO nanocomposite and its potential application in photocatalysis and electrochemistry. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 88, p. 51-55, fev. 2018.

LEE, K. M. et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, n. Supplement C, p. 428-448, jan. 2016.

LU, Y. et al. A comparative study on plate-like and flower-like ZnO nanocrystals surface photovoltage property and photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1, p. 281-287, set. 2011.

LV, Y. et al. Growth mechanism and photoluminescence property of hydrothermal oriented ZnO nanostructures evolving from nanorods to nanoplates. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 718, p. 161-169, set. 2017.

MACIEL et al. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Revista Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, 2003.

MALER, C. L.; TAKASHIMA k. Comparação entre alguns processos de oxidação avançados na cinética de degradação do efluente bruto de curtume. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina**, v. 32, n. 1, p. 97-105, jan./mar. 2011

MAYRINCK, C. et al. Síntese, propriedades e aplicações de óxido de zinco nanoestruturado. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185-1204, 2014.

MIRZAEI, A.; NERI, G. Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 237, n. Supplement C, p. 749-775, dez. 2016.

MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 185-186, n. Supplement C, p. 1-22, mar. 2012.

MOSTONI, S. et al. Tailored routes for home-made Bi-doped ZnO nanoparticles. Photocatalytic performances towards o-toluidine, a toxic water pollutant. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 332, n. Supplement C, p. 534-545, jan. 2017.

MUKHAMEDSHINA, D. et al. Fabrication and study of sol-gel ZnO films for use in Si-based heterojunction photovoltaic devices. **Modern Electronic Materials**, nov. 2017.

NASCIMENTO, K. N. D. S. Processos fotocatalíticos em corantes orgânicos. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal do Vale do São Francisco. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Juazeiro, 2015.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous Photocatalysis And Its Environmental Applications [a Fotocatálise Heterogênea E Sua Aplicação Ambiental. **Química nova**, 1998.

NUNES, A. P. B. Síntese, caracterização e aplicações de fotocatalisadores de TiO₂ nanoestruturados. **Dissertação (Mestrado)** - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais. Porto Alegre, 2011.

OLIVEIRA, A. L. M. D. Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico. **Dissertação (Mestrado)** – Universidade Federal da Paraíba. Programa de Pós-Graduação em Química. João Pessoa, 2009.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. Part 1, p. 536-551, jan. 2018.

PATHAK, T. K.; SWART, H. C.; KROON, R. E. Influence of Bi doping on the structure and photoluminescence of ZnO phosphor synthesized by the combustion method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 190, n. Supplement C, p. 164-171, fev. 2018.

PRAKASH, T. et al. Structural, morphological and optical properties of Bi-doped ZnO nanoparticles synthesized by a microwave irradiation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 26, n. 7, p. 4913-4921, jul. 2015.

RAYATHULHAN, R.; SODIPO, B. K.; AZIZ, A. A. Nucleation and growth of zinc oxide nanorods directly on metal wire by sonochemical method. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 35, p. 270-275, mar. 2017.

ROY, D. et al. On the measured optical bandgap values of inorganic oxide semiconductors for solar fuels generation. **Catalysis Today**, v. 300, n. Supplement C, p. 136-144, fev. 2018.

SADANANDA KUMAR, N.; BANGERA, K. V.; SHIVAKUMAR, G. K. Effect of annealing on the properties of Bi doped ZnO thin films grown by spray pyrolysis technique. **Superlattices and Microstructures**, v. 75, n. Supplement C, p. 303-310, nov. 2014.

SAMADI, M. et al. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, n. Supplement C, p. 2-19, abr. 2016.

SIMÕES, F. R.; TAKEDA, H. H. 1 - CONCEITOS E PRINCÍPIOS BÁSICOS. In: (Ed.). **Nanoestruturas**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda., p.1-37, 2015.

SOUSA, R. B. et al. Síntese, caracterização e propriedade fotoluminescente de tungstato de bário puro e dopado com hólmio. **Cerâmica**, v. 61, n. 358, p. 224-235, 2015.

TANG, J. et al. Photocatalytic degradation of methylene blue on CaIn_2O_4 under visible light irradiation. **Chemical Physics Letters**, v. 382, n. 1, p. 175-179, 2003/11/28/ 2003.

TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J. S.; DE SOUZA SIKORA, M. 3 - SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS. In: (Ed.). **Nanoestruturas**. Rio de Janeiro: Elsevier Editora Ltda., p.63-120, 2015.

UDOM, I. et al. One dimensional-ZnO nanostructures: Synthesis, properties and environmental applications. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 6, p. 2070-2083, dez. 2013.

WANG, Y. et al. Synthesis of ZnO nanoparticles from microemulsions in a flow type microreactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 191-197, jan. 2014.

YE, Z. et al. Na-doped ZnO nanorods fabricated by chemical vapor deposition and their optoelectrical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 690, p. 189-194, jan. 2017.

YI, X. Y. et al. Structural, morphological, photoluminescence and photocatalytic properties of Gd-doped ZnO films. **Thin Solid Films**, v. 636, p. 339-345, ago. 2017.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZGURA, I. et al. Wet chemical synthesis of ZnO-CdS composites and their photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 99, p. 174-181, mar. 2018.

ZHONG, J. B. et al. Fabrication of Bi³⁺-doped ZnO with enhanced photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 11, p. 4929-4933, mar. 2012.

ZHU, X. H.; HANG, Q. M. Microscopical and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. **Micron**, v. 44, n. Supplement C, p. 21-44, jan. 2013.

ŠTENGL, V. et al. ZnO/Bi₂O₃ nanowire composites as a new family of photocatalysts. **Powder Technology**, v. 270, n. Part A, p. 83-91, jan. 2015.