

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**



**Carlos Willian Feltrin**

ESTUDO DA SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO E SEU USO COMO  
FOTOCATALISADOR NA DECOMPOSIÇÃO DA RODAMINA B

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, dezembro de 2018.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**Carlos Willian Feltrin**

**ESTUDO DA SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO E SEU USO COMO  
FOTOCATALISADOR NA DECOMPOSIÇÃO DA RODAMINA B**

Tese de Doutorado realizado sob a orientação da Prof. Dra. Maria do Carmo Martins Alves e Coorientação do Prof. Dr. Jonder Moraes apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2018.

***“Na natureza nada se cria,  
nada se perde, tudo se  
transforma”.***

*Antoine Lavoisier*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, pela oportunidade de aprender nesta longa caminhada.

Aos meus pais pelo apoio ininterrupto por toda a minha vida.

A minha esposa e as minhas filhas Laura e Mariana pela motivação incessante de continuar sempre.

A minha orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dra. Maria do Carmo Alves por estes 10 anos de caminhada juntos, muita paciência e descobertas.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Jonder Moraes pela amizade e ensinamentos de física.

A todos os professores do PGCIMAT, que abriram meus horizontes e ampliaram meu conhecimento na ciência dos materiais.

Aos meus colegas do K106 muito obrigado por tudo.

Ao meu amigo Marcus Castegnaro pela amizade e pelas inúmeras explicações diárias.

A minha amiga Andréia Gogerski, pela amizade e companheirismo

Ao prof. Dr. Marcos Vasconcellos do IF-UFRGS pelas medidas de MEV.

Ao Prof. Dr. Richard Landers pelas medidas de XPS, que sem as quais não seria possível chegarmos a conclusões neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Benjamin Balke pelas medidas de XPS realizadas em Mainz.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro durante o doutorado.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo experimental sistemático sobre a influência de diferentes hidróxidos de metais alcalinos (LiOH, NaOH e KOH) e de dois sais precursores de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) na síntese do óxido de zinco (ZnO) em meio aquoso realizada a  $100^\circ\text{C}$ . As propriedades eletrônicas e estruturais do ZnO foram investigadas utilizando as técnicas de Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS). Os experimentos de DRX mostraram que ZnO de estrutura hexagonal foi obtido em todas as sínteses realizadas. A morfologia do ZnO depende dos sais precursores e das razões molares. Os experimentos de DRS permitiram obter o valor do band-gap de ZnO que variou entre 3,2 e 3,3 eV. O valor da energia de Urbach foi estimado para as diferentes amostras de ZnO e os valores obtidos estão dentro da faixa ( $0,01753 \pm 7\%$  a  $0,04645 \pm 6\%$ ). As variações observadas entre os valores foram associadas a defeitos estruturais na rede do ZnO. Os experimentos de XPS permitiram estudar os átomos da superfície do ZnO. Resultados do nível 2p do Zn permitiram caracterizar um único ambiente químico para o zinco que está presente em ligações Zn-O e os resultados do nível 1s do O permitiram determinar três ambientes químicos diferentes para o oxigênio: O-Zn, O-Ovac e H-O. As diferentes amostras de ZnO foram testadas como fotocatalisadores frente a degradação do corante rodamina B em meio aquoso. Concluiu-se que a atividade fotocatalítica é fortemente relacionada com as propriedades de superfície do ZnO e dos defeitos na rede do ZnO. De um modo geral, o aumento na densidade de defeitos causa decréscimo na atividade fotocatalítica.

## ABSTRACT

This work presents an experimental systematic study about the influence of different alkali metal hydroxides (LiOH, NaOH and KOH) and two zinc precursor salts ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) on the synthesis of zinc oxide (ZnO) in aqueous medium at  $100^\circ\text{C}$ . The electronic and structural properties of ZnO were investigated using the Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), X-ray Diffraction (DRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray Excited Photoelectron Spectroscopy (XPS) techniques. XRD experiments showed the obtention of hexagonal ZnO in all the syntheses. The ZnO morphology depends on the precursor salts and molar ratios. DRS experiments allowed the band gap estimation that varied in the range 3.2 and 3.3 eV. The Urbach energy was estimated for the different ZnO samples and the obtained values are in the range  $(0,01753 \pm 7\%$  up to  $0,04645 \pm 6\%)$ . The observed variation in these values was associated to structural defects in the ZnO lattice. XPS experiments allowed studying the surface atoms of ZnO. Results of the Zn 2p level enabled to characterize one chemical environment for Zn that is present in Zn-O bonds and the O 1s results allowed determining three chemical environments for oxygen: O-Zn, O-Ovac e H-O. The ZnO samples were tested as photocatalysts toward the degradation of Rhodamine B in aqueous medium. It was concluded that the photocatalytic activity is strongly related to the surface properties of ZnO and the ZnO lattice defects. In general, the increase of the density of defects causes a decrease of the photocatalytic activity.

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	9
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
2.1	Síntese e química dos óxidos metálicos: Hidratação de íons e a estrutura das soluções 13	
a)	Primeira esfera de hidratação .....	14
b)	Esferas de solvatação externas .....	15
c)	Estrutura das soluções .....	15
d)	Propriedades Ácido-base de íons em solução aquosa.....	16
e)	Cinética e mecanismo de hidroxilação .....	18
2.2	Óxido de Zinco .....	19
2.2.1	Síntese do ZnO .....	21
2.2.2	Mecanismo de formação do ZnO .....	24
2.3	Fotocatálise .....	27
2.3.1	Fotocatalisador .....	27
2.3.2	Fotocatálise heterogênea .....	27
2.3.3	Mecanismos fotocatalíticos .....	28
2.3.4	Reação Fotocatalítica .....	29
2.3.5	Rodamina B.....	32
2.4	Fotocatálise com ZnO.....	34
3	OBJETIVOS.....	36
3.1	Objetivo geral .....	36
3.2	Objetivos específicos:.....	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	37
4.1	Reagentes.....	37
4.2	Síntese do ZnO .....	37
4.2.1	Fotólise .....	38

4.3	Caracterização do ZnO .....	39
4.3.1	UV-Vis-NIR – Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS).....	39
4.3.2	Difração de Raios X (DRX).....	40
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
4.3.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS).....	40
4.3.5	Determinação da Atividade Fotocatalítica .....	41
4.4	Tratamento de dados.....	43
4.4.1	UV-Vis-NIR – Transformação de Kubelka – Munk (K – M).....	43
4.4.2	DRX – Determinação do Diâmetro Médio de Partícula a Partir da Equação de Scherrer. ....	45
4.4.3	Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS).....	46
5	Resultados e Discussão .....	47
5.1	Amostras Sintetizadas com Nitrato de Zinco e NaOH.....	47
5.1.1	UV-Vis - NIR – Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS).....	47
5.1.2	Difração de Raios-X.....	49
5.1.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	52
5.1.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS).....	53
5.1.5	Avaliação da atividade fotocatalítica .....	57
6	Resultados comparativos com os demais sistemas .....	60
6.1	Nitrato de Zinco com LiOH, NaOH e KOH.....	61
6.1.1	DRX e MEV .....	61
6.2	Acetato de Zinco com LiOH, NaOH e KOH.....	63
6.2.1	DRX e MEV .....	63
6.3	XPS.....	64
6.3.1	Amostras com nitrato e acetato de zinco.....	64
7	CONCLUSÕES.....	71
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	72



ANEXO A: Resultados de DRS das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH.....	76
ANEXO B: Resultados de Difração de Raios X das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH.....	88
ANEXO C: Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH.....	100
ANEXO D: Resultados de fotocatalise. ....	106

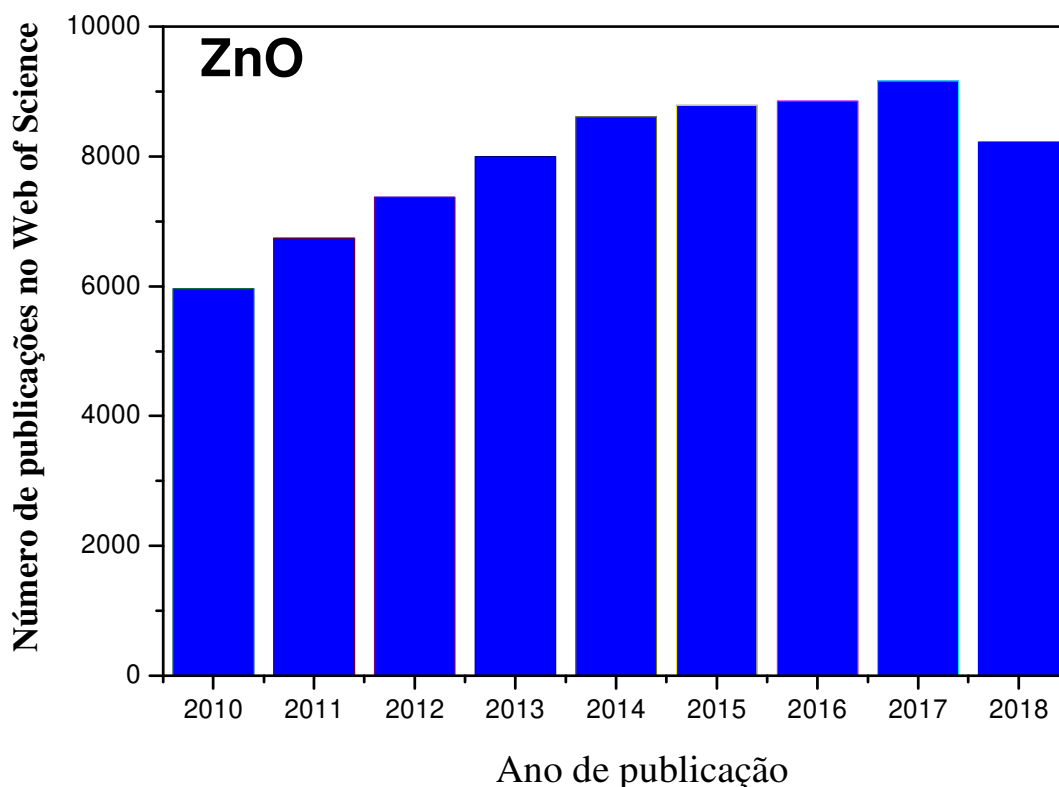
# 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem se observado uma crescente, e bem justificada, preocupação com o meio ambiente, o que conduziu a um aumento significativo das pesquisas associadas ao uso de fontes alternativas de energia, bem como daquelas que visam o combate à poluição do ar e de efluentes. Nesse sentido, pesquisas que procuram obter um material semiconductor como o óxido de zinco (ZnO) são relevantes, pois este material pode ser utilizado em diversas aplicações, entre elas na produção de eletrodos para células solares, ou como um fotocatalisador para a degradação de moléculas orgânicas<sup>1,2</sup>.

O ZnO pode ser sintetizado utilizando diferentes metodologias, sendo por via física ou química, resultando em uma grande variedade de morfologias com dimensões micrométricas ou nanométricas. Têm sido reportadas várias pesquisas que usam o método solvotérmico ou o hidrotérmico sob uma grande variedade de condições experimentais, para produzir ZnO na forma particulada e com estruturas em uma dimensão (1D), duas dimensões (2D), e estruturas tridimensionais (3D). Essa técnica de precipitação fornece um método fácil e de baixo custo com produção com alto rendimento e reprodutibilidade, principalmente se comparada com os métodos físicos de preparação.

A síntese do óxido de zinco em solução aquosa envolve a precipitação via reação de hidrólise forçada e reações de condensação dos complexos presentes na solução aquosa. A morfologia dos cristais é fortemente influenciada pelas condições experimentais como a presença de ligantes específicos, pH, contra-íon metálico, força iônica, o nível de supersaturação e a temperatura. Outros pontos não menos importantes seriam se a base utilizada é forte ou fraca, ou se o meio básico é gerado pela adição direta de uma base, ou se o meio básico é lentamente gerado pela decomposição térmica de uma espécie orgânica. O controle do tamanho dos cristalitos é um pré-requisito para a obtenção de materiais de alta área superficial para uso em diferentes dispositivos ou reações<sup>3,4</sup>.

Devido a busca incessante de pesquisadores a fim de obter materiais de baixo custo, atóxicos e com estabilidade química na aplicação final, o ZnO tem se apresentado como um material interessante como observado no aumento de artigos publicados anualmente como mostrado na Figura 1 utilizando a palavra ZnO na base de dados científicos *Web of Science*. As áreas de maiores concentrações de periódicos publicados são Ciência dos materiais, Física aplicada e Física da matéria condensada.



**Figura 1.** Evolução anual do número de publicações utilizando a palavra ZnO<sup>5</sup>.

Dentre as diversas utilizações do ZnO, destaca-se a fotocatalise, pois, apresenta grande importância ambiental que pode ser empregada na desinfecção do ar, tratamento de águas residuais como resíduos farmacêuticos, pesticidas, herbicidas, corantes têxteis e alimentícios.

A utilização de corantes nas indústrias não é novidade, porém, o descarte irregular têm sido um grande problema. Toritama, cidade do Recife conhecida por ser um polo industrial produtor de calças jeans, tem sido responsável por descarte direto no Rio Capiberibe conforme mostrado na Figura 2(a)<sup>6</sup>. A Figura 2(b) mostra o descarte proveniente de uma indústria alimentícia que deixou um rio da cidade de Bauru com coloração vermelha<sup>7</sup>.



**Figura 2.** Descarte irregular de corantes industriais. (a) corante proveniente da indústria têxtil<sup>6</sup>; (b) corante proveniente da indústria alimentícia<sup>7</sup>.

Corantes são amplamente empregados na indústria (têxtil, farmacêutica, alimentícia, cosmética, entre outras), podendo aderir às superfícies compatíveis em solução, através da formação de ligações (covalentes, iônicas, Van der Waals e ligações de hidrogênio)<sup>8-10</sup>. As indústrias que utilizam corantes em seus processos geram inúmeros tipos de efluentes com composição heterogêneas e quantidade significativa de material recalcitrante e tóxico, tornando o tratamento desses resíduos complexo.

Estima-se que existem mais de 10000 diferentes corantes sintéticos são produzidos em escala industrial, sendo que aproximadamente 2000 encontram-se disponíveis para o segmento têxtil. São produzidos anualmente cerca de  $7 \times 10^5$  toneladas de corantes sintéticos são produzidos anualmente para o uso exclusivo na indústria têxtil e cerca de  $2 \times 10^5$  toneladas de corantes são perdidos todo ano, durante o processo de tingimento e acabamento, devido à baixa eficiência do processo<sup>8,11,12</sup>. Durante o processo de tingimento se estima que a perda de corantes pode variar de 10 a 50%<sup>8</sup>.

A água tem sido um dos principais elementos afetados, devido aos processos industriais e o crescimento acelerado da população, causando um aumento na sua demanda. Quantidades muito pequenas ( $<1 \text{ mg L}^{-1}$ ) para alguns corantes) na água, que são, contudo, altamente visíveis, afetando a qualidade estética e de transparência da água, levando a danos para o ambiente aquático<sup>13-16</sup>.

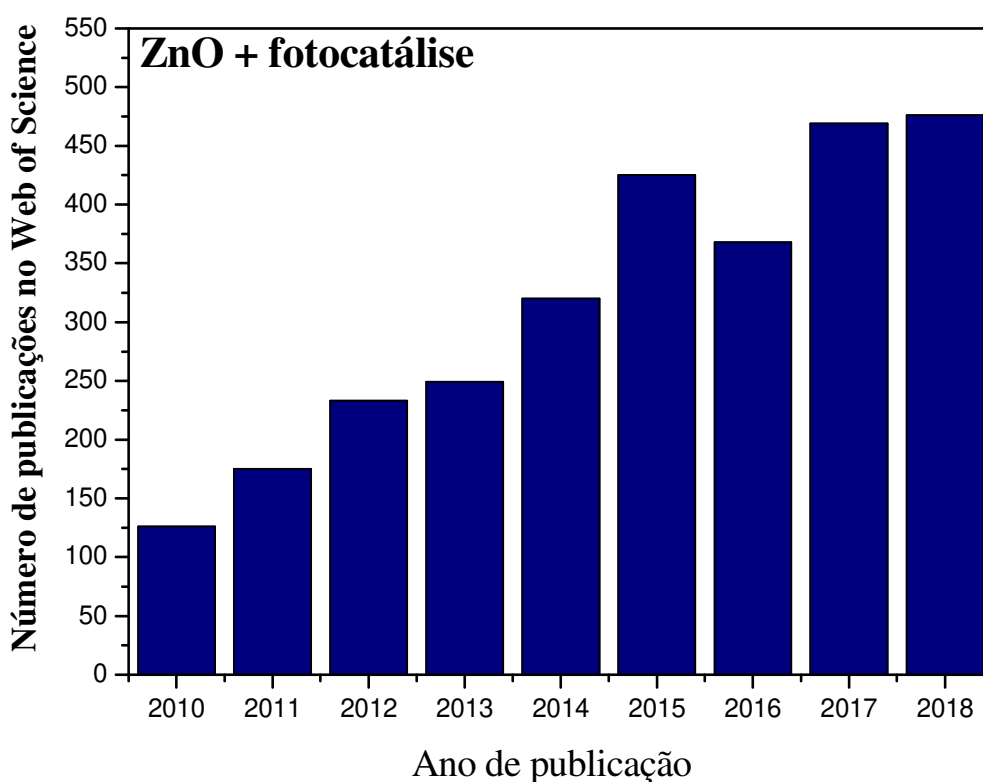
O descarte de efluentes com altas concentrações de corantes é um problema associado a diversos tipos de indústrias, gerando problemas como forte coloração da água, grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente variável, temperatura elevada, altas concentrações de demanda química de oxigênio (DQO), metais lábeis, compostos orgânicos e surfactantes<sup>17</sup>.

Os processos de descontaminação mais comumente utilizados para a remoção de corantes em efluentes líquidos são os processos biológicos e físico-químicos. Porém, estudos realizados têm apresentado que os corantes, devido a sua complexa estrutura química, são recalcitrantes à degradação biológica, dificultando a remoção da cor dos efluentes. Estes compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados na totalidade pelos organismos presentes nos sistemas biológicos sendo desta forma, lançados aos corpos aquáticos receptores. O efeito acumulativo pode atingir concentrações altas em organismos, como invertebrados e peixes, ocasionando a morte. Efeitos carcinogênicos e mutagênicos podem ser observados em humanos como consequência da bio-acumulação ao longo da cadeia alimentar<sup>18-21</sup>.

Os processos físico-químicos geralmente empregados para a remoção de cor do efluente são: coagulação/flotação, adsorção com carvão ativado, osmose reversa, resinas, ultrafiltração,

troca iônica, sedimentação, filtração, tecnologia de membranas, entre outros<sup>13,22</sup>. No entanto, cabe salientar alguns fatores negativos, como o alto custo operacional e a geração de poluentes secundários tóxicos para o ecossistema.

Nos últimos anos a utilização da fotocatalise vem atraindo a atenção de diversos grupos de pesquisadores em todo o mundo devido à sua potencialidade de aplicação como método de destruição de poluentes orgânicos. Nos últimos anos nota-se que a utilização do ZnO e fotocatalise vem aumentando conforme ilustra a Figura 3 quando utilizamos as palavras ZnO + fotocatalise na base de dados científicos *Web of Science*. As áreas de maiores concentrações de periódicos publicados são Ciência dos materiais, físico-química e Física aplicada.



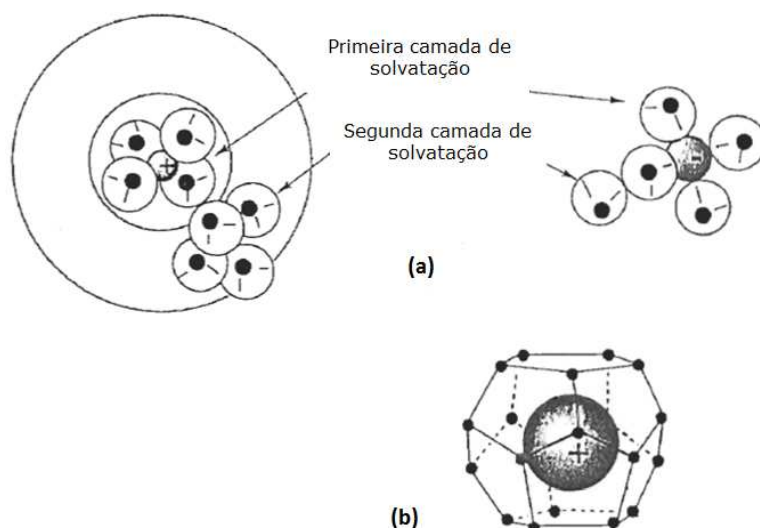
**Figura 3.** Evolução anual do número de publicações utilizando a palavra ZnO + fotocatalise<sup>5</sup>.

Neste trabalho foi estudada a síntese de ZnO em meio aquoso, utilizando diferentes bases precipitantes: (i) hidróxido de lítio, (ii) hidróxido de sódio e (iii) hidróxido de potássio. Foram estudadas duas fontes de zinco, o nitrato de zinco (iv) e o acetato de zinco (v). As propriedades eletrônicas e estruturais das diferentes amostras produzidas foram caracterizadas e as propriedades fotocatalíticas do ZnO foram avaliadas frente a degradação da molécula de rodamina B.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Síntese e química dos óxidos metálicos: Hidratação de íons e a estrutura das soluções

A dissolução de solutos iônicos ou polares é explicada pela polaridade ( $\mu = 1,84$  Debye) e a alta constante dielétrica da água ( $\epsilon = 78,5$  a  $25^\circ\text{C}$ ). A solvatação dos íons permite a separação dos mesmos na solução. A estrutura de íons solvatados é investigada utilizando técnicas espectroscópicas como (EXAFS (Estrutura fina pela absorção de raios X estendidos), XANES (Estrutura na proximidade da borda absorção dos raios X), RMN (Ressonância Magnética Nuclear), IV (Infravermelho), Raman (Espectroscopia Raman), ou técnicas de difração de raios X e espalhamento de nêutrons. Tais técnicas mostraram que os cátions e ânions solvatados estão ligados a moléculas de água através dos átomos de oxigênio e hidrogênio respectivamente. Na Figura 4 esta esquematizado o processo de dissolução de um sal solúvel em água, neste processo a extremidade negativa do dipolo da água é orientado no sentido dos cátions e a positiva no sentido dos ânions, Figura 4a. No caso de íons fracamente polarizantes os quais não são capazes de quebrar as ligações de hidrogênio são incorporados dentro do líquido alterando a estrutura local drasticamente. Ao redor destes íons o líquido forma gaiolas poliédricas conforme esquematizado na Figura 4b<sup>23</sup>.



**Figura 4.** Esquema da reação de hidratação. (a) de cátions e ânions hidrofílicos em solução aquosa e (b) de cátions hidrofóbicos<sup>23</sup>.

O número de moléculas de água envolvidas na solvatação de um cátion aumenta com a força polarizante do mesmo, isto é, quando a carga do cátion  $z$  aumenta e o raio  $r$  diminui. A força polarizante de um íon é definida como a razão  $z/r^2$  onde  $z$  é a carga do cátion e  $r$  é o raio<sup>23</sup>.

### a) Primeira esfera de hidratação

Cátions monovalentes tais como os íons alcalinos são cercados pela primeira esfera de hidratação, sendo que a geometria e a composição desses íons são mal definidas. O íon  $\text{Li}^+$ , o menor e mais polarizante na série, é rodeado por moléculas de água em um tetraedro. Os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cs}^+$  que são maiores e menos polarizantes, possuem uma primeira esfera de solvatação com 6 a 8 moléculas de água. A simetria da esfera de solvatação destes cátions não pode ser precisamente definida porque as interações eletrostáticas desses cátions com a água são relativamente fracas, conforme Tabela 1<sup>23</sup>. Além disso, o número de moléculas de água que formam a primeira esfera de hidratação destes cátions varia com a concentração, a temperatura e a natureza dos ânions presentes na solução.

**Tabela 1.** Entalpia de hidratação experimental ( $\Delta H_{hexp}^\circ$ ) ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ), e o raio iônico (nm) para alguns íons<sup>24,25</sup>.

Íon	$-\Delta H_{hexp}^\circ$	Raio iônico	Íon	$-\Delta H_{hexp}^\circ$	Raio iônico	Íon	$-\Delta H_{hexp}^\circ$	Raio iônico
$\text{H}^+$	1091	0,030	$\text{Ti}^{2+}$	1862	0,086	$\text{Sc}^{3+}$	3897	0,075
$\text{Li}^+$	520	0,069	$\text{Cr}^{2+}$	1908	0,082	$\text{Y}^{3+}$	3583	0,090
$\text{Na}^+$	406	0,102	$\text{Mn}^{2+}$	1841	0,083	$\text{Ga}^{3+}$	4700	0,062
$\text{K}^+$	320	0,138	$\text{Fe}^{2+}$	1946	0,078	$\text{In}^{3+}$	4112	0,079
$\text{Rb}^+$	296	0,149	$\text{Co}^{2+}$	1996	0,075	$\text{Tl}^{3+}$	4105	0,088
$\text{Cs}^+$	264	0,170	$\text{Ni}^{2+}$	2105	0,069	$\text{Cr}^{3+}$	4560	0,062
$\text{Tl}^+$	328	0,150	$\text{Cu}^{2+}$	2100	0,073	$\text{Fe}^{3+}$	4430	0,065
$\text{Cu}^+$	593	0,096	$\text{Pt}^{2+}$	2100	0,080	$\text{Co}^{3+}$	4651	0,061
$\text{Ag}^+$	473	0,115	$\text{Zn}^{2+}$	2046	0,075	$\text{Zr}^{4+}$	6953	0,072
$\text{Be}^{2+}$	2484	0,040	$\text{Cd}^{2+}$	1807	0,095	$\text{Hf}^{4+}$	7120	0,071
$\text{Mg}^{2+}$	1926	0,072	$\text{Hg}^{2+}$	1824	0,102	$\text{Th}^{4+}$	6136	0,100
$\text{Ca}^{2+}$	1579	0,100	$\text{Sn}^{2+}$	1556	0,093	$\text{U}^{4+}$	6470	0,097
$\text{Sr}^{2+}$	1446	0,113	$\text{Pb}^{2+}$	1481	0,118	$\text{Sn}^{4+}$	7591	0,081
$\text{Ba}^{2+}$	1309	0,136	$\text{Al}^{3+}$	4665	0,053	$\text{Ce}^{4+}$	6300	0,080

Os cátions que apresentam um tamanho pequeno e alta carga desenvolvem interações eletrostáticas mais fortes com a água e possuem uma elevada energia de hidratação, conforme ilustra a Tabela 1. Por isso, a geometria desses cátions hidratados é bem definida. A coordenação

dos cátions está diretamente relacionada com o seu tamanho. Todos os íons divalentes e trivalentes das primeiras séries de transição são hexacoordenados. A coordenação octaédrica destes íons está de acordo com a teoria do campo cristalino<sup>23</sup>.

### **b) Esferas de solvatação externas**

A segunda esfera de solvatação é mais difícil de caracterizar devido a rápida troca com as moléculas de água de dentro da solução. Estudos realizados de acordo com as técnicas e via simulações implicam que, para a maioria dos cátions, o ambiente imediato dos íons solvatados consiste de 12 moléculas de água. A distância média de ligação entre os átomos de oxigênio na primeira e segunda esfera de hidratação, é de aproximadamente 2,7 Å, sendo menor do que a distância média intermolecular entre as moléculas de água na água pura que é de 2,9 Å. O número de camadas de moléculas de água atraídas e orientadas pelos cátions aumenta com a força polarizante<sup>23</sup>.

### **c) Estrutura das soluções**

A presença de um cátion na solução induz um ordenamento local das moléculas de água devido a propagação de interações dipolares além da segunda esfera de solvatação. Quatro ou cinco camadas de moléculas de água são influenciadas pela difusão de íons na solução. Pode-se definir a hidratação de um íon pelo número de moléculas de água que ele carrega em seus movimentos através da solução, enquanto que a sua coordenação corresponde ao número de moléculas de água em contato direto com ele na primeira esfera de hidratação. A orientação e a ordem da camada de hidratação modifica consideravelmente a estrutura do solvente<sup>23</sup>.

Pequenos íons com alta densidade de carga podem alterar localmente a estrutura primitiva da água através da ruptura de ligações de hidrogênio e a reorganização do número de camadas de solvente, formando uma estrutura completamente diferente da estrutura do líquido puro. Este comportamento é típico de íons como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{HO}^-$ . Estes são chamados de “íons estruturantes tipo I”<sup>23</sup>.

Íons de tamanho e carga intermediários desenvolvem interações com a água que são suficientemente fortes para quebrar localmente a ligação de hidrogênio, mas não conseguem manter muitas moléculas de solvente ao redor deles. A perda da estrutura primitiva da água não é contrabalanceada pela reestruturação das moléculas de água ao redor do íon. Este é o caso para



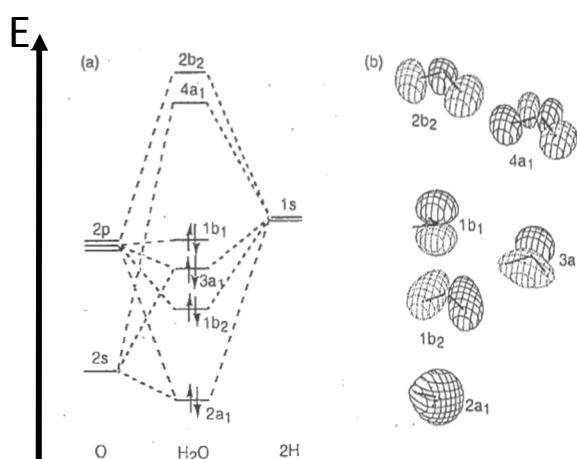
$K^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$  e  $ClO_4^-$ , o qual são chamados de íons “desestruturantes” ou “quebradores”. A solvatação desses íons é muito mais fraca do que para os íons estruturantes, o que explica a diminuição na viscosidade de uma solução de  $Cs^+$  comparada com uma solução de íons de  $Li^{+23}$ .

#### d) Propriedades Ácido-base de íons em solução aquosa

A simetria da molécula de  $H_2O$  é  $C_{2v}$  e o diagrama de orbitais moleculares (Figura 5) é formado pela combinação linear dos orbitais atômicos do átomo de oxigênio (2s, 2p) e dos átomos de hidrogênio (1s) de acordo com o método de CLOA (Combinação Linear dos Orbitais Atômicos). Esses orbitais exibem uma das simetrias que correspondem às quatro representações irreduzíveis do grupo  $C_{2v}$  ( $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  e  $b_2$ ). Cada um dos orbitais moleculares ocupados contém dois elétrons, ao passo que os orbitais moleculares anti-ligantes de maior energia ( $4a_1$ ,  $2b_2$ ) estão vazios. O orbital molecular  $1b_1$  é não ligante.

As principais propriedades da molécula de água podem ser previstas pela sua estrutura eletrônica. A alta polaridade permite a solvatação de íons, e é devida a diferença de eletronegatividade entre o oxigênio e o hidrogênio. A propensão do oxigênio em atrair a carga eletrônica é muito maior do que a do hidrogênio. Os altos coeficientes dos orbitais atômicos na expressão matemática dos orbitais moleculares ocupados indicam que a densidade eletrônica é deslocada em direção ao oxigênio, conforme ilustra a Figura 5b<sup>23</sup>.

O caráter de base de Lewis é devido aos elétrons no orbital molecular  $3a_1$ . A molécula de água se comporta como um ligante doador de um par sigma o que explica a capacidade de dissociação de íons e a aptidão a coordenar ácidos de Lewis.

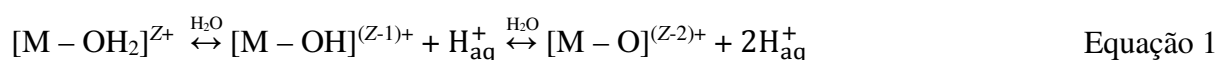


**Figura 5.** Ilustração gráfica (diagrama de contorno dos orbitais moleculares) (a) Diagrama dos orbitais moleculares para a molécula de água e (b) Diagrama de contorno dos orbitais moleculares<sup>23</sup>.

A sobreposição entre os orbitais de valência do íon solvatado e das moléculas de água permite uma transferência eletrônica do orbital molecular  $3a_1$  da água para o orbital atômico do cátion, o qual está vazio ou parcialmente preenchido. Essa transferência é mais significativa, com ligações mais fortes, se o cátion possuir uma elevada força polarizante, isto é, se a carga do cátion é alta e seu raio atômico é pequeno<sup>23</sup>.

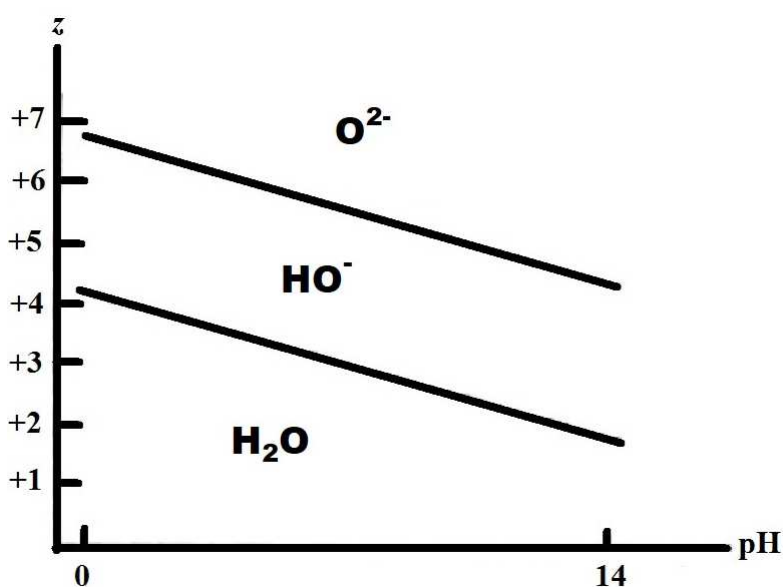
A transferência  $M \leftarrow OH_2$  diminui a densidade eletrônica no orbital molecular ligante  $3a_1$  e enfraquece a ligação O – H. O caráter iônico da ligação O – H aumenta e a carga positiva no hidrogênio aumenta. Concorrentemente, a carga positiva no cátion diminui<sup>23</sup>.

As moléculas de água coordenadas têm caráter mais ácido do que as moléculas de água no próprio solvente. Elas tendem a desprotonar de acordo com a Equação 1<sup>23</sup>.



A acidez do íon aquo é diretamente dependente da transferência  $\sigma$ , e o cátion pode ser coordenado por três tipos de ligantes: aquo ( $H_2O$ ), hidróxido ( $OH^-$ ) e oxo ( $O^{2-}$ )<sup>23</sup>.

Os equilíbrios (Equação 1) são referentes a equilíbrios de hidrólise dos cátions. Eles dependem das suas características intrínsecas (carga formal, tamanho, natureza do elemento) e podem estar deslocados pela alteração da acidez do meio. Por isso, é possível, até certo ponto, modificar a natureza da esfera de coordenação dos cátions. As possíveis modificações são apresentadas no diagrama experimental indicando qual ligante está presente em função da carga do cátion e do pH, conforme Figura 6<sup>23</sup>.



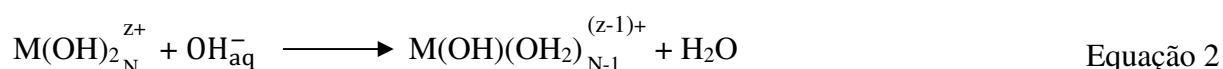
**Figura 6.** Natureza dos ligantes na esfera de coordenação de um cátion como uma função de sua carga formal  $z$  e do pH do meio<sup>23</sup>.

No domínio aquo, todas as moléculas de água coordenadas mantêm seus prótons, enquanto no domínio oxo, o oxigênio não pode estar protonado. No domínio hidroxilo, pelo menos um ligante hidroxila está presente dentro da esfera de coordenação<sup>23</sup>.

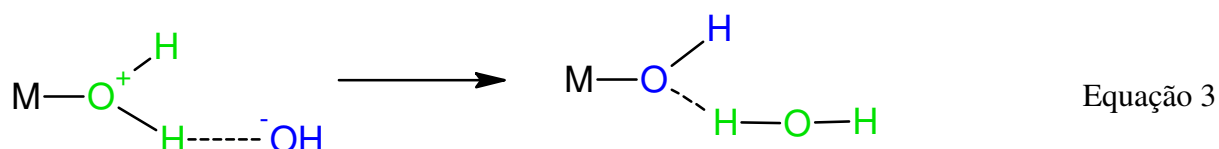
Geralmente, cátions de carga formal  $z$  menor ou igual a 4 formam complexos aquo-hidroxilo  $[M(OH)_h(OH_2)_{N-h}]^{(z-h)+}$  em meio ácido ou meio neutro ( $h \leq z$ ). No meio alcalino, elas podem existir na forma de hidroxilo  $[M(OH)_x]^{(x-z)-}$ . Elemento de alta carga (maior que 4), formam ânions oxo-hidroxilo  $[MO_{h-N}(OH)_{2N-h}]^{(h-z)-}$ <sup>23</sup>.

### e) Cinética e mecanismo de hidroxilação

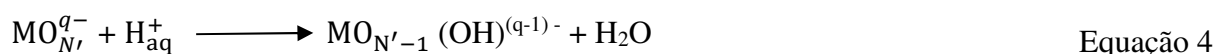
Devido à forte labilidade da água observada para os complexos aquo, a reação de hidroxilação através da neutralização pode ser tratada como uma reação de troca de ligante por substituição, Equação 2<sup>23</sup>:

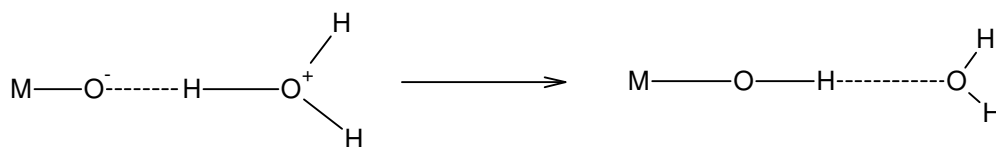


Contudo, a rede de ligações de hidrogênio no líquido garante caminhos de difusão rápida para o próton e para o íon  $OH^-$ , então a reação pode proceder pelo ataque direto do ligante aquo pela hidroxila<sup>23</sup>. Desta forma, o ligante hidroxila substitui o ligante aquo. A Equação 3 ilustra a substituição do ligante, lembrando que a geometria da água é angular.



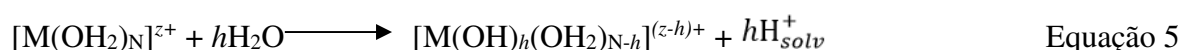
O mecanismo ocorre provavelmente no caso de hidroxilação da forma oxo. É pouco provável que o ligante oxo, o qual é fortemente nucleofílico e possui baixa basicidade, possa ser substituído pela hidroxila. Portanto, a reação deve proceder através da reação direta do próton ou água no ligante oxo, Equação 4<sup>23</sup>:





A cinética de neutralização é extremamente rápida e controlada por difusão, o que significa que a taxa de reação é limitada somente pela aproximação dos reagentes<sup>23</sup>:

Uma reação de hidrólise é, estritamente falando, uma reação de neutralização conduzida pela molécula de água, Equação 5:



Para esta reação:

$$\Delta H^\circ (75,2 - 9,6z) \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ (-148,4 + 73,1z) \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\text{Do qual } \Delta G_{298}^\circ = (119,5 - 31,35z) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

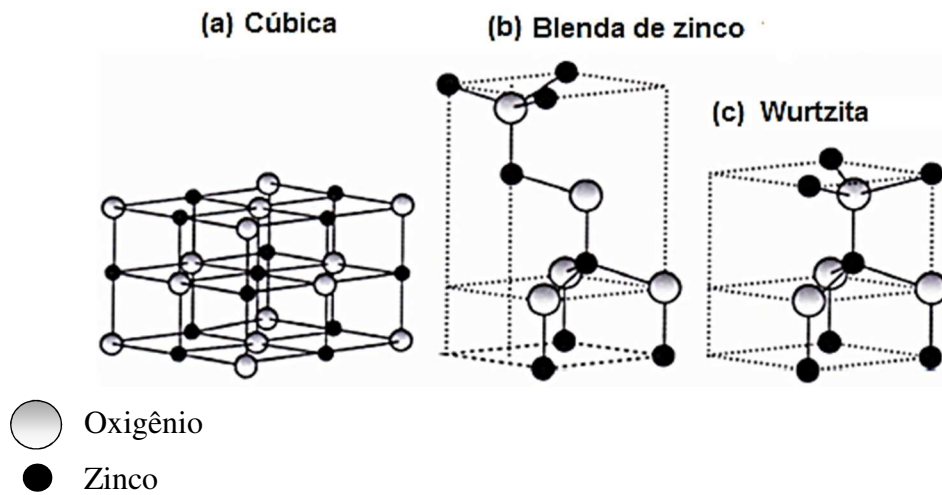
A reação é espontânea ( $\Delta G^\circ < 0$ ) para elementos de carga igual ou maior que 4. Por isso, em temperatura ambiente, elementos tetravalentes não existem como complexos puramente aquo, mesmo em meio fortemente acidificado. Para elementos com a carga  $z$  menor que 4,  $\Delta G^\circ$  torna-se negativo somente a temperaturas maiores do que 298 K<sup>23</sup>. Por isso, é necessário aquecer a solução para realizar a hidrólise do cátion (hidrólise forçada ou termohidrólise).

A hidrólise forçada é utilizada na preparação de partículas com estreita distribuição de tamanho. De fato, a neutralização de uma solução pela adição de uma base inevitavelmente conduz a gradientes de pH local, causando inomogeneidade no produto da hidrólise, o qual condensa de forma desorganizada. Muitas vezes, conduzindo a sólidos amorfos com tamanho de partícula muito heterogêneo devido à sobreposição das etapas de nucleação e de crescimento da fase sólida<sup>23</sup>.

## 2.2 Óxido de Zinco

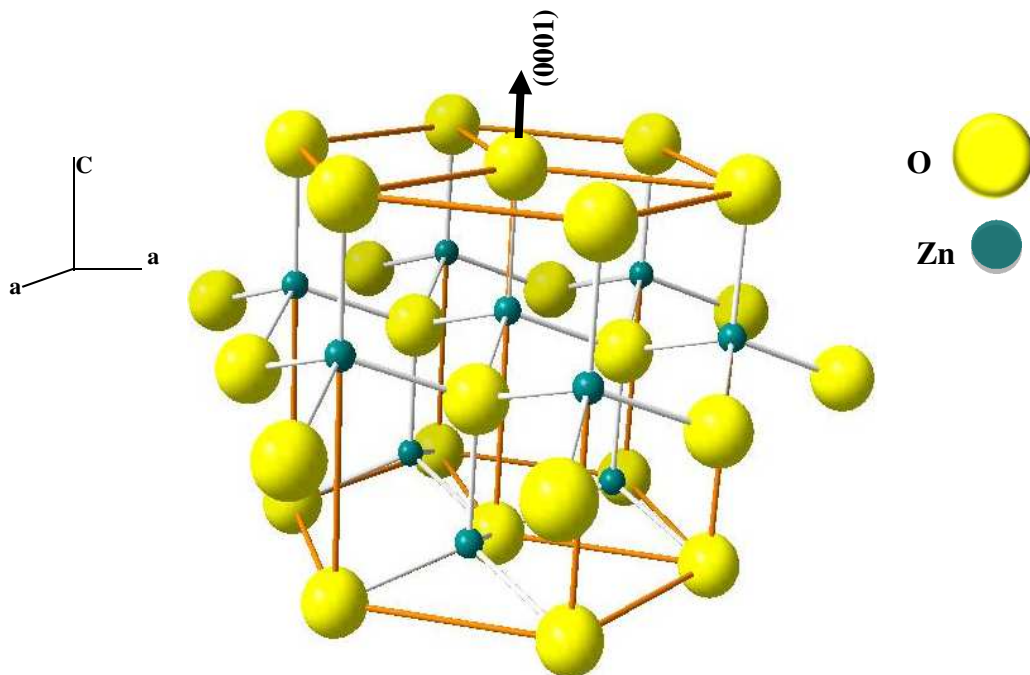
Nos últimos anos o óxido de zinco (ZnO) vem sendo muito estudado pelas diversas perspectivas de sua aplicação<sup>26-32</sup>. O ZnO, tem sua forma natural conhecida como zincita. Sua estrutura cristalina pode ser cúbica (estrutura do NaCl), blenda de zinco ou wurtzita (hexagonal), conforme Figura 7. A estrutura termodinamicamente mais estável para o ZnO nas condições ambiente é o tipo wurtzita, onde o oxigênio e o zinco exibem geometria tetraédrica de ZnO<sub>4</sub>

orientados em uma única direção, com camadas ocupadas por átomos de zinco que se alternam com camadas de oxigênio. A fase blenda pode ser obtida através de crescimento em substratos cúbicos podendo ser obtida a altas pressões (da ordem de 5 GPa)<sup>33</sup>.



**Figura 7.** Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (a) Cúbica, (b) Blenda de zinco e (c) wurtzita (adaptada de Morkoç)<sup>33</sup>.

A Figura 8 apresenta a estrutura wurtzita (célula hexagonal do tipo ZnS), onde pode ser melhor visualizada a existência de planos hexagonais. O ZnO possui parâmetros de rede  $a = 0,32501 \text{ nm}$  e  $c = 0,52071 \text{ nm}$  e densidade  $5,6 \text{ g cm}^{-3}$  e  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ , pertence ao grupo espacial  $C_{6v}^4$  ou  $P6_{3mc}$  e classe cristalográfica  $6mm$ <sup>34</sup>.



**Figura 8.** Estrutura cristalina do ZnO (wurtzita) onde podem ser observadas os planos hexagonais com átomos de oxigênio e a direção de crescimento do plano (0001)<sup>35</sup>.

A estrutura hexagonal do ZnO possui um número de planos alternados compostos de íons  $Zn^{2+}$  e  $O^{2-}$  tetraedricamente coordenados empilhados alternativamente ao longo do eixo  $c$ . Os arranjos espaciais destes tetraedros nesta estrutura hexagonal deixam aproximadamente 66% do volume do retículo cristalino vazio; a metade dos interstícios tetraédricos e todos interstícios octaédricos estão vazios na estrutura do ZnO<sup>33</sup>.

A superfície polar mais comum é o plano basal. Quando as terminações dos átomos ao longo do eixo  $c$  são provenientes de cátions (Zn), se refere como a polaridade em Zn (face (0001)) e quando prevalecem as terminações em ânions (O), denomina-se polaridade em O (face (000 $\bar{1}$ )). A coordenação tetraédrica no ZnO resulta em uma estrutura não centrossimétrica. Muitas propriedades de ZnO dependem dessa polaridade, por exemplo, o crescimento do cristal, a rugosidade da superfície, a origem dos defeitos, os efeitos piezelétrico e piroelétrico, entre outros<sup>36,37</sup>.

O ZnO é um óxido anfotérico, sólido de coloração branca e se decompõe em temperaturas superiores a 2070 K sob pressão atmosférica com uma largura da banda de energia proibida variando entre 3,2 eV a 3,4 eV<sup>37</sup>. Caracteriza-se como um composto sem estequiometria definida por apresentar quantidade de metal em excesso ( $Zn_{1+x}O$ ) ou deficiência de oxigênio ( $ZnO_{1-x}$ ), de forma que o zinco é introduzido na estrutura cristalina do ZnO através de átomo intersticial ( $Zn_i$ ) e vacâncias de oxigênio (O-Ovac). Estes defeitos na rede cristalina podem ionizar-se e conseqüentemente promover elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), caracterizando desta forma um material semiconductor tipo n<sup>38</sup>.

### 2.2.1 Síntese do ZnO

Há diversas técnicas empregadas na síntese de ZnO, por exemplo: método de precipitação, método hidrotérmico e solvotérmico, método sol-gel, método por microemulsão, síntese por combustão, estado sólido, síntese eletroquímica, método sonoquímico, ablação a laser na interface sólido-líquido, etc. Também há métodos via fase gasosa, tais como, deposição por vapor físico, deposição por evaporação, deposição física de vapor por feixe de elétrons, deposição por pulverização catódica, deposição por vapor químico, deposição por spray pirólise, entre outros<sup>39-42</sup>.

Alguns dos métodos físicos citados acima geralmente necessitam de múltiplos passos, equipamentos sofisticados e altas temperaturas. Em contraste, os processos químicos por via úmida a baixa temperatura, tais como, a hidrólise, a precipitação e o processo hidrotérmico são

rentáveis e escalonáveis, e têm sido utilizados para a preparação de uma grande variedade de nanoestruturas de ZnO<sup>43,44</sup>.

O método de precipitação consiste na hidrólise forçada de um sal zinco pela adição de uma base, permite a obtenção de ZnO com rendimento elevado e tem sido usado com sucesso para projetar diferentes estruturas de ZnO<sup>45</sup>.

Lange *et al*, sintetizaram ZnO utilizando o processo de precipitação, pois, apresenta custo competitivo e simples. O material sintetizado apresenta estrutura hexagonal e morfologia esférica com diâmetro de partícula de 40 nm. Lange relata também que o processo foi realizado em etapa única, com a produção em grande escala sem impurezas indesejadas, o que é desejável, para a viabilidade econômica de produção do material. Como consequência, a utilização de precursores de baixo custo, como o nitrato de zinco hexahidratado e o hidróxido de sódio em meio aquoso, para sintetizar as partículas de ZnO através de uma rota de precipitação simples<sup>46</sup>.

Bodke *at al* utilizaram dois métodos de precipitação diferentes para obter cristais de ZnO. Os cristais preparados pelo método I (precipitação de acetato de zinco di-hidratado com KOH) foram menores em tamanho de cristalito (~20 nm) em comparação com o método II (precipitação de nitrato de zinco hexa-hidratado com N,N-dimetilformamida, ~33 nm) em metanol. O material sintetizado foi ZnO com estrutura hexagonal. Bodke observou que o potássio apresenta diferente raio iônico, carga e eletronegatividade, e provavelmente altera a composição da superfície que estabiliza a superfície e o crescimento das partículas<sup>47</sup>.

Sepulveda-Guzman *at al* sintetizaram estruturas de ZnO com sucesso utilizando o método de precipitação aquosa com nitrato de zinco e hidróxido de sódio e meio aquoso. A síntese de ZnO é relatada como sendo um método de precipitação simples em meio aquoso dentro de uma faixa de temperatura de reação consideravelmente baixa<sup>44</sup>.

No processo de síntese do ZnO há diversas variáveis que podem afetar as propriedades do material. Alguns parâmetros como o pH, concentração da solução precursora, agitação, temperatura, tempo entre outros.

A influência do pH está relacionado diretamente com a morfologia obtida, pois, a variação do pH na solução precursora afeta o comportamento da reação de hidrólise e de condensação durante a etapa de formação do precipitado, e, portanto, influencia a morfologia final do sólido assim como o tamanho das partículas<sup>48</sup>. Wahab *at al* realizaram um estudo sistemático da variação do pH usando nitrato de zinco hexa-hidratado, hidrocloreto de hidroxilamina e hidróxido de sódio e verificou-se que a morfologia do material sintetizado de ZnO depende do pH da solução precursora. Foram observadas morfologias de folha/ placas em pH 6, em pH 9 a

conversão total de folha para flores e pH 12 resulta em uma flor completa como morfologia composta por placa plana como folhas bidimensionais<sup>48</sup>.

A concentração da solução precursora também afeta a morfologia. Para Wang *at al* utilizaram o método de precipitação para a síntese de ZnO. Diferentes concentrações de solução de zinco foram usadas para estudar a morfologia das partículas. Concluíram que a forma e a estrutura das partículas são altamente afetadas pela concentração de zinco em solução, e portanto, afetou o tamanho das partículas e contribuiu para a formação de morfologia incomum da haste<sup>49</sup>.

A agitação e a concentração dos precursores também apresentam um papel importante na síntese do ZnO. Para Ruth *at al* sintetizaram o ZnO através do método de precipitação. Dois procedimentos gerais de preparação foram seguidos. O primeiro, que envolve simplesmente aquecer uma solução aquosa contendo  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e NaOH a 101 °C e mantê-lo a essa temperatura por períodos de até 8 horas. A morfologia de estrela é aparentemente causada pela união de múltiplos cristais no início do crescimento, e o tamanho e a forma dos microcristais foram afetados tanto pela estequiometria da reação quanto pelo tipo de contra íon do sal de zinco. No segundo método, que produz agulhas de óxido de zinco (comprimentos de até 9,5 mm), os reagentes são agitados à temperatura ambiente por duas horas antes de aquecer a mistura a 101°C e mantê-la nessa temperatura por até 24 horas<sup>45</sup>.

Para Amin *at al* pesquisaram o efeito do pH, concentração precursora, tempo de reação e temperatura na morfologia de ZnO pelo método hidrotérmico. Para investigar o papel do pH no crescimento do ZnO, a solução foi ajustada para diferentes pHs variando de 1,8 a 12,5. Para observar o efeito do tempo e da temperatura, utilizou-se a mesma solução aquosa (concentração 100mM) para o crescimento de ZnO em diferentes tempos de reação (1 a 20 horas) a 90 °C e diferentes temperaturas (50 °C a 110 °C) por 5 h, respectivamente. Para examinar a influência da concentração, preparou-se uma solução de concentração precursora equimolar (5 mM a 400 mM) para um tempo de crescimento de 5 h a uma temperatura de 90 °C. Foram observadas diferentes morfologias como fios, flores, ouriços, bastões entre outros. Concluíram que, a concentração de precursores, tempo e temperatura de crescimento afetaram a morfologia e as dimensões das estruturas de ZnO, mudando de fios para bastões e até mesmo para uma estrutura semelhante a filme. As características morfológicas e estruturais podem ser controladas simplesmente padronizando os parâmetros de crescimento acima mencionados, afim de obter as estruturas desejadas, uma vez que estes experimentos foram reprodutíveis<sup>3</sup>.

Através dos diversos métodos de síntese descritos acima por via física ou química é possível obter uma grande variedade de estruturas de ZnO nanométrico, o que significa que ZnO



pode ser classificado entre os novos materiais com potencial de aplicação em muitos campos da nanotecnologia. O ZnO pode ser preparado com crescimento em uma dimensão (1D), duas dimensões (2D), e estruturas tridimensionais (3D). Estruturas unidimensionais compõem o maior grupo, incluindo bastões, agulhas, hélices, molas e anéis, fitas, tubos, cintos, fios e pentes. O óxido de zinco pode ser obtido em estruturas 2D, como nanoplacas/nanofolhas e nanoesferas. Exemplos de estruturas 3D de óxido de zinco incluem flor, dente de leão, flocos de neve, ouriço. O ZnO oferece uma das maiores variedades de estruturas de partículas entre todos os materiais conhecidos<sup>26,36</sup>.

### 2.2.2 Mecanismo de formação do ZnO

A morfologia e o tamanho dos cristais de óxido de zinco formados a partir da síntese em solução aquosa é bastante variável. O crescimento do ZnO é muito afetado pelas condições externas, tais como temperatura, concentração de precursores e pH da solução. Existem, evidentemente, condições que conduzem diretamente à precipitação de ZnO e outros no qual uma fase intermediária ( $Zn(OH)_2$ ) tem sido demonstrada<sup>50</sup>. Observa-se que esta fase intermediária pode converter-se ao ZnO pelo mecanismo de dissolução-precipitação ou por transformação de estado sólido. No entanto, em temperaturas mais elevadas, o ZnO é sempre o produto final mais provável<sup>50</sup>.

De um modo geral, é esperado que o ZnO cristalize a partir da hidrólise dos sais de Zn numa solução de base, que podem ser formados utilizando bases fortes ou fracas. O cátion  $Zn^{2+}$  é conhecido por se coordenar em complexos tetraédricos. Devido à configuração eletrônica  $3d^{10}$ , é incolor e tem valor zero de energia de estabilização campo cristalino. Dependendo do pH e da temperatura,  $Zn^{2+}$  é capaz de existir numa série de intermediários, e o ZnO pode ser formado pela desidratação destes intermediários. Uma solução alcalina é essencial para a formação de nanoestruturas de ZnO porque os íons metálicos divalentes não hidrolisam em ambientes ácidos<sup>38</sup>.

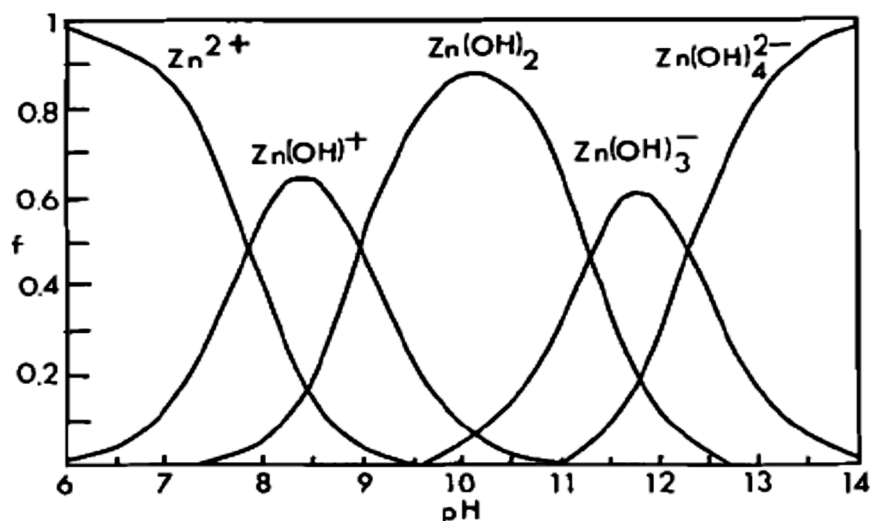
Abaixo segue uma análise do efeito dos parâmetros críticos de reação para partículas de ZnO preparadas no sistema  $H_2O/Zn^{2+}/OH^-$  a temperaturas menores do que  $90^\circ C$ . A compreensão dos mecanismos de formação fornece um meio de controlar a forma e tamanho de partículas de ZnO produzidos por esta via<sup>50</sup>.

Em ambientes aquosos, as seguintes reações contribuem para a formação de ZnO<sup>50</sup>.



Estas reações são primeiramente governadas pelo pH do sistema. A partir da Equação 6 até a Equação 6.4 está descrita a formação dos complexos de hidróxido de zinco. As espécies formadas na Equação 6 são apresentadas como  $\text{Zn}(\text{OH})^{+}_{(\text{aq})}$  para simplificar, mas o complexo de sal de hidróxido de zinco exibe a formula geral  $\text{Zn}_a(\text{OH})_b(\text{X}^{c-})_{(2a-b)/c} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (onde X pode ser por exemplo,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ) é frequentemente produzido quando a concentração de  $\text{OH}^{-}$  é menor do que a necessária para produzir o  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Estes complexos variam de solubilidade dependendo do ânion, X. Quando a razão molar de  $\text{OH}^{-}$ :  $\text{Zn}^{2+}$  é 2:1 (Equação 6.1), o produto de reação é  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . A Equação 6.3 e Equação 6.4 indicam que, se mais hidróxido é adicionado, complexos hidroxido de mais alta ordem podem ser formados. É importante ressaltar que estes podem decompor-se para formar ZnO, liberando íons hidróxido e água<sup>50</sup>.

A solubilidade das espécies contendo zinco é considerada uma via importante para a formação de ZnO. A Figura 9 apresenta a fração das espécies de zinco como  $\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^{+}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})^{-}_{3(\text{aq})}$  e  $\text{Zn}(\text{OH})^{2-}_{4(\text{aq})}$  em solução que varia em função do pH entre 6 e 14 à temperatura de 25°C<sup>50,51</sup>.

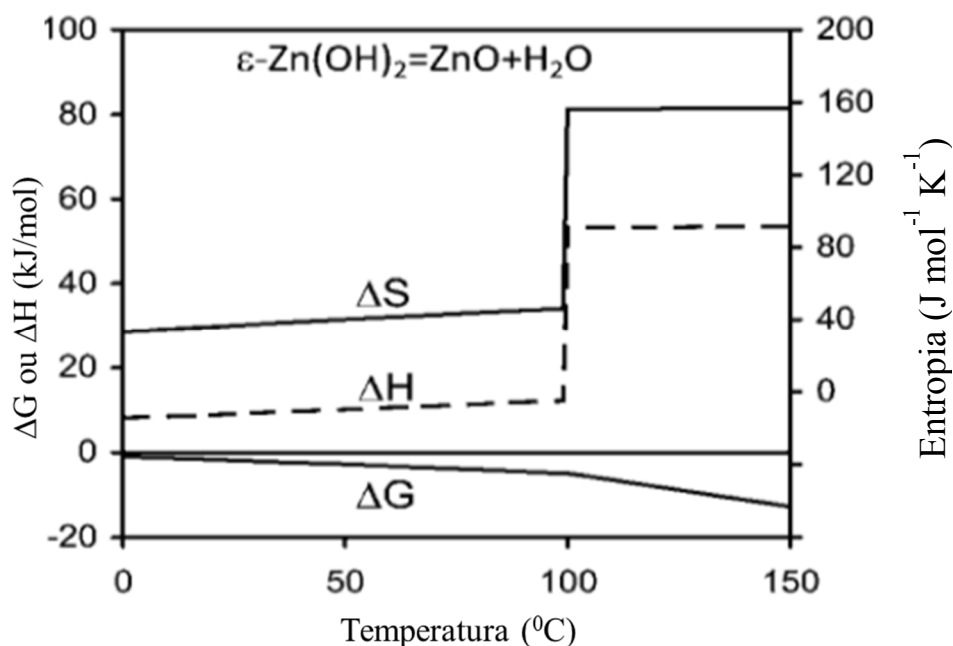


**Figura 9.** Gráfico da fração  $f$  de  $Zn^{2+}$  existindo como  $Zn^{2+}_{(aq)}$ ,  $Zn(OH)^+_{(aq)}$ ,  $Zn(OH)_2_{(aq)}$ ,  $Zn(OH)_3^-_{(aq)}$  e  $Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$  ao longo de um intervalo de pH a  $25^\circ C^{51}$ .

Em  $pH=6$ , o  $Zn^{2+}$  é o principal íon presente na solução, em condições neutra a levemente básica, a maioria do Zn está presente na forma  $Zn(OH)^+_{(aq)}$  ou  $Zn(OH)_2$ , os quais possuem um produto de solubilidade muito baixo nesta gama de pH, enquanto a  $pH=12$  ou acima, observa-se a formação do  $Zn(OH)_3^-_{(aq)}$  e  $Zn(OH)_4^{2-}_{(aq)}$ , de forma que a principal espécie de zinco é  $Zn(OH)_4^{2-}$ . Em tais condições alcalinas, a precipitação do ZnO não ocorre devido à estabilidade da espécie  $Zn(OH)_4^{2-}$  de acordo com as equações Equação 6.3 e Equação 6.4<sup>50</sup>.

Há sete estruturas cristalinas de  $Zn(OH)_2$ ,  $\alpha-Zn(OH)_2$ ,  $\beta_1-Zn(OH)_2$ ,  $\beta_2-Zn(OH)_2$ ,  $\gamma-Zn(OH)_2$ ,  $\delta-Zn(OH)_2$  e  $\epsilon-Zn(OH)_2$ . O composto mais estável é o  $\epsilon-Zn(OH)_2$ , mas de um ponto de vista puramente termodinâmico, sendo um pouco menos estável do que ZnO em  $H_2O$  a  $25^\circ C$ . Por causa da estabilidade relativa do  $Zn(OH)_2(s)$ , é importante que esta espécie seja evitada ou re-solubilizada se caso se deseje a obtenção do ZnO. Complexos de zinco polinucleares como  $Zn_2(OH)^{3+}_{(aq)}$ ,  $Zn_2(OH)_6^{2-}_{(aq)}$  e  $Zn_4(OH)_4^{4+}_{(aq)}$  também podem estar presentes em altas concentrações de zinco total<sup>50</sup>.

A temperatura também desempenha um papel importante na síntese de nanopartículas, alterando a cinética das reações de precipitação mencionadas anteriormente. A decomposição do  $Zn(OH)_2(s)$  para ZnO e  $H_2O(l)$  é endotérmico a temperatura ambiente ( $\Delta H = +9,11 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mas  $\Delta G$  é levemente negativo ( $\Delta G = -1,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Os valores dos parâmetros termodinâmicos podem ser calculados em outras temperaturas a partir do conhecimento da capacidade de calor específico conforme apresentado na Figura 10. Claramente, a conversão de  $Zn(OH)_2$  para ZnO será cada vez mais favorável a temperaturas mais elevadas, tanto a partir da energia livre quanto de uma perspectiva cinética<sup>50</sup>.



**Figura 10.** Parâmetros termodinâmicos para a reação de conversão do sólido  $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$  para o sólido  $\text{ZnO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Valores obtidos a 298K e 1atm. Adaptado de Moezzi<sup>50</sup>.

## 2.3 Fotocatálise

### 2.3.1 Fotocatalisador

Os sólidos que podem promover reações em presença de luz e não são consumidos na reação global são referidos como fotocatalisadores<sup>52</sup>. Há diversos fotocatalisadores utilizados na literatura, estes são invariavelmente semicondutores como por exemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{GaS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiO}_3$  entre outros<sup>52-55</sup>. São empregados na degradação de materiais como corantes, pesticidas, herbicidas entre outros.

### 2.3.2 Fotocatálise heterogênea

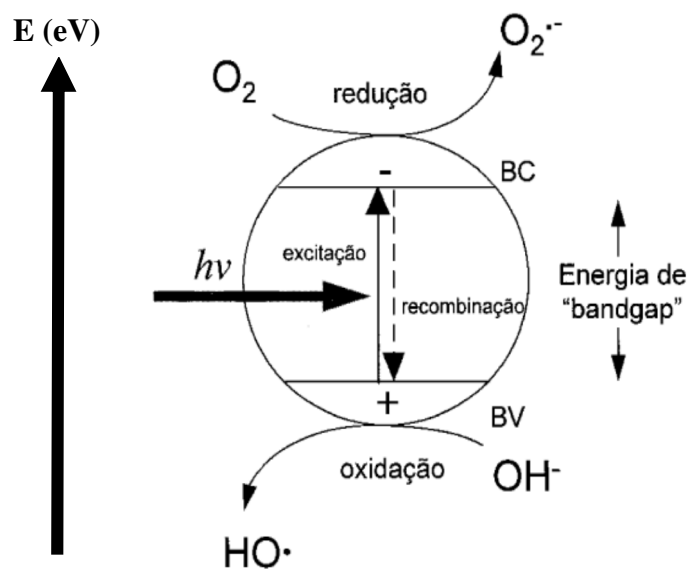
A fotocatalise heterogênea é um processo que envolve reações redox induzidas pela radiação, na superfície, de semicondutores minerais (fotocatalisadores).

Três componentes devem estar presentes para que a reação de fotocatalise heterogênea ocorra: uma fonte capaz de produzir fótons com energia adequada, uma superfície de catalisador

(geralmente um material semiconductor) e um agente oxidante forte (na maioria dos casos, o oxigênio). Os fótons absorvidos devem ser considerados como um reagente não-material, o qual, como outras espécies reagentes, devem estar presentes para que a reação ocorra<sup>56</sup>.

### 2.3.3 Mecanismos fotocatalíticos

O processo é baseado na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semiconductor inorgânico, cuja energia do fóton ( $h\nu$ ) deve ser maior ou igual à largura da banda de energia proibida do semiconductor para provocar uma transição eletrônica (excitação). Assim, sob irradiação, um elétron é promovido da BV (banda de valência) para a BC (banda de condução) formando sítios oxidantes e redutores capazes de catalisar reações químicas, oxidando os compostos orgânicos à  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies presentes, desta forma ocorrendo a formação de um par elétron ( $e^-$ )/lacuna ( $h^+$ ) ou ( $e^-/h^+$ ) e pode ser representado pela Figura 11<sup>57,58</sup>. As etapas de oxidação e redução da água ocorrem lentamente, na ordem de nanossegundos e microssegundos, respectivamente. Além da insuficiente quantidade de fotoelétron na superfície, as velocidades de reações de redução e oxidação da água são menores comparadas as velocidades de recombinações do para ( $e^-/h^+$ )<sup>53</sup>.



**Figura 11.** Esquema representativo da partícula de um semiconductor. BV: banda de valência; BC: banda de condução<sup>59</sup>.

As espécies fotogeradas ( $e^-/h^+$ ) formam sítios redutores e oxidantes, sendo que a eficiência do processo está diretamente relacionada com as possíveis recombinações entre os

elétrons da BC e lacunas formadas na BV. Desta forma, estas espécies podem tanto (i) reagir com as espécies aceptoras/doadoras de elétrons adsorvidas no semicondutor ou presentes na interface sólido-líquido (dupla camada elétrica); ou (ii) recombinar-se com a utilização de uma espécie aceptora e dissipando energia. Com isso, a eficiência do processo fotocatalítico depende fortemente da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semicondutor e a recombinação do par ( $e^-/h^+$ )<sup>59</sup>.

Semelhante ao processo de catalise heterogênea, a fotocatalise heterogênea seguem cinco passos distintos, como<sup>14,58</sup>:

1. Transferência de reagentes da fase fluida para a superfície do fotocatalisador;
2. Adsorção dos reagentes na superfície;
3. Reação:
  - 3.1 Absorção de fótons pelo sólido
  - 3.2 Criação do par ( $e^-/h^+$ ) pela foto indução.
  - 3.3 Reações de transferência de elétrons (neutralização de cargas, formação de radicais, reações na superfície)
4. Dessorção dos produtos finais
5. Remoção dos produtos finais da fase fluída.

As características desejadas em um semicondutor para aplicação em fotocatalise são<sup>52,60</sup>:

- ✓ Que a fonte de excitação para a criação do par ( $e^-/h^+$ ) seja luz solar.
- ✓ Alta estabilidade química;
- ✓ Alta eficiência quântica;
- ✓ Alta área específica;
- ✓ Baixo custo;
- ✓ Atóxico.

Grande parte dos trabalhos da literatura se concentra na obtenção do aumento da atividade fotocatalítica destes sistemas através da diminuição da recombinação ou pela ampliação da banda de absorção do fotocatalisador para regiões do espectro de menor energia<sup>61</sup>.

#### **2.3.4 Reação Fotocatalítica**

Reações de fotocatalise heterogênea podem ser representadas por um grande número de mecanismos<sup>62-64</sup>. O primeiro passo na fotodegradação é a geração de elétrons e lacunas dentro do semicondutor a partir da excitação do mesmo conforme Equação 7.



Este par pode sofrer recombinação interna ou se deslocar para a superfície da partícula do semicondutor, onde pode sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução, com adsorção de espécies como H<sub>2</sub>O e OH<sup>-</sup>, Equações 8 e 9.

- ✓ Reação entre a lacuna e a água:



- ✓ Reação entre lacuna e hidroxila:



O oxigênio possui uma função importante nas reações fotocatalíticas proporcionadas por semicondutores, aprisionando o elétron na BC como o íon radical superóxido ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), minimizando o processo de recombinação do par ( $e^-/h^+$ ) e desencadeando uma serie de reações, que levam à quebra de ligação e formação do peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), conforme as reações apresentadas nas Equações 10 a 19.

- ✓ Formação do íon radical superóxido:



- ✓ Formação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



- ✓ Origem de radicais hidroxila através da ruptura de ligação da molécula de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



- ✓ Fotólise do O<sub>3</sub>.



O potencial padrão de redução do radical hidroxila ( $E_0 = 2,8 \text{ V}$ ), muito superior ao dos oxidantes convencionais, faz com que atue na oxidação de uma grande variedade de substâncias<sup>65</sup>.

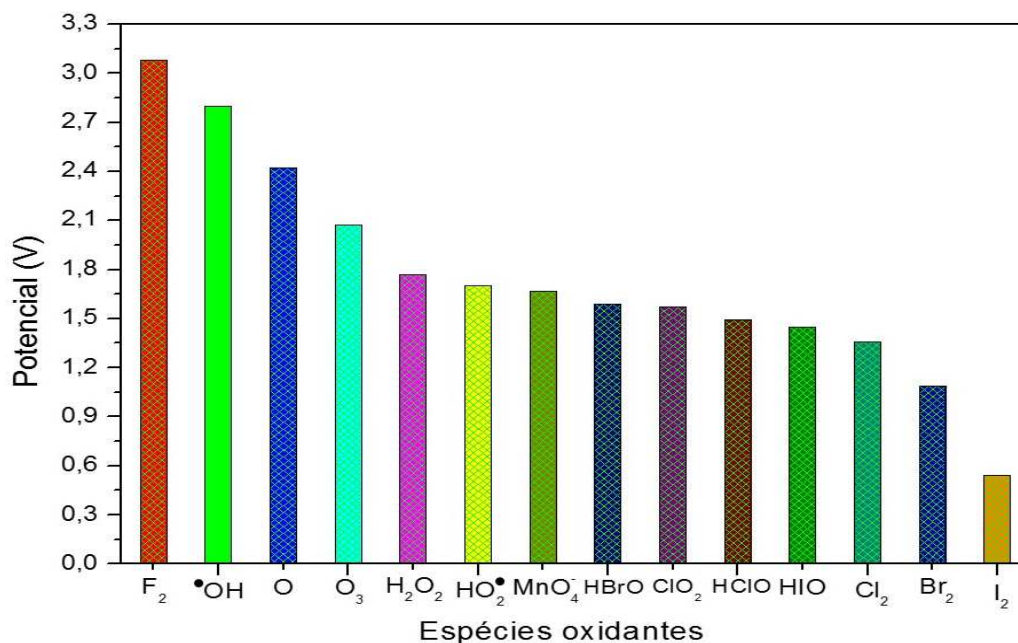
A oxidação de poluentes orgânicos combinado com luz ultravioleta e oxidantes como (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, etc.) implica na geração em muitos casos, de reações subseqüente com a formação de radicais hidroxila. Os potenciais de oxidação para oxidantes comuns estão apresentados na Figura 12, e mostra que a espécie oxidante mais forte após o flúor de fato é o radical hidroxila<sup>64</sup>.

O radical hidroxila é um agente oxidante extremamente potente de vida curta, capaz de oxidar compostos orgânicos principalmente por abstração de hidrogênio conforme apresenta a Equação 20. Esta reação gera radicais orgânicos que pela adição de oxigênio molecular produzem radicais peroxil apresentado na Equação 21. Esses intermediários iniciam reações térmicas (em cadeia) de degradação oxidativa, conduzindo finalmente ao dióxido de carbono, água e sais inorgânicos<sup>64</sup>.





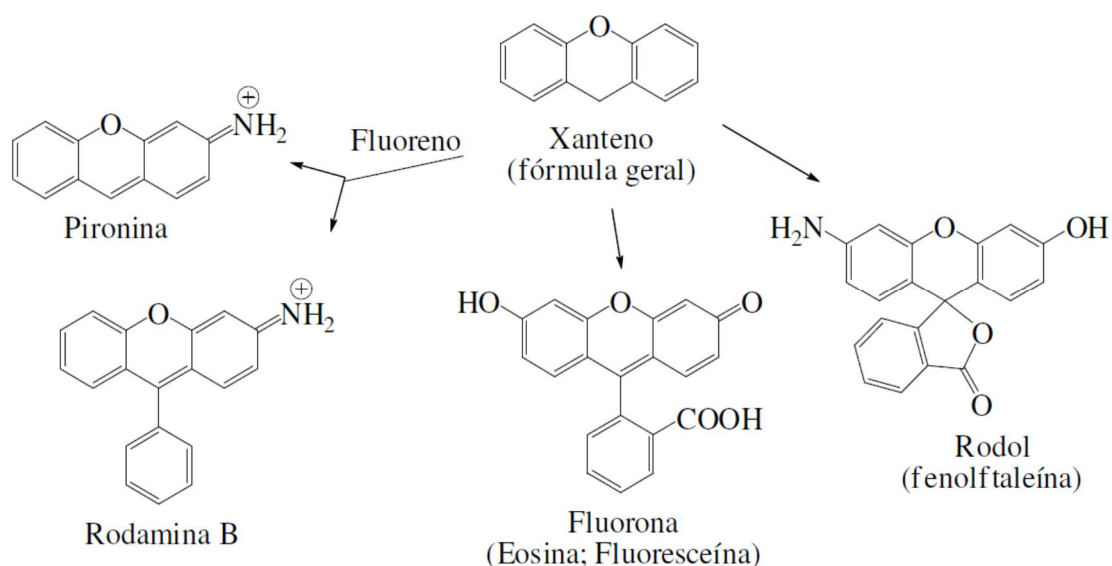
Além da abstração de hidrogênio, a transferência de elétrons para os radicais hidroxila Equação 22 constitui outro mecanismo de degradação oxidativa. A Equação 22 combinada com uma transferência subsequente de prótons dificilmente pode ser diferenciada da Equação 20<sup>64</sup>.



**Figura 12.** Potenciais de redução de alguns oxidantes<sup>64</sup>.

### 2.3.5 Rodamina B

A Rodamina B (RB) é um corante catiônico, fluorescente, proveniente da família dos xantenos sua estrutura está apresentada na Figura 13. A RB tem a fórmula molecular C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl, sua massa molecular é 479,02 g mol<sup>-1</sup> e tem densidade de 1,31 g cm<sup>-3</sup>. É obtida na forma de cristais esverdeados ou pó vermelho-violeta. Apresenta solubilidade em álcoois (metanol e etanol) e água (15gL<sup>-1</sup> a 20°C). Quando dissolvida em água apresenta uma coloração rosa<sup>66,67</sup>.



**Figura 13.** Corantes da família dos xantenos<sup>66</sup>.

A RB é utilizada em diversas áreas como por exemplo, na indústria farmacêutica em microscopia de fluorescência, dosimetria, citometria de fluxo, testes do tipo ELISA, marcadores biológicos, cosméticos entre outros. Também apresenta diversas aplicações como em tintas de impressoras, tingimento de pedras, coloração de papel, traçadores de vazão e direção de fluxos d'água e diversas aplicações na área de química analítica<sup>27,68,69</sup>.

A RB está entre os corantes mais antigos e utilizados, sendo identificada como possível aditivo ilegal em alimentos usados na China e Europa. A RB tem sido descrita como sendo nociva para os humanos e animais, e causa irritação da pele, olhos e trato respiratório. A carcinogenicidade, toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento, neurotoxicidade e toxicidade crônica para os humanos e os animais têm sido comprovada experimentalmente<sup>27,52,70</sup>. Na degradação da RB pode haver uma alteração espectral que sugere a via de degradação do corante. Há pelo menos duas vias de degradação da RB, a clivagem na estrutura do cromóforo conjugado e a N-desetilação. A molécula de RB tem máximo de absorção em aproximadamente 555 nm e quando a sua degradação ocorre através de clivagem, a posição desse pico permanece constante com diminuição na intensidade do mesmo. Quando ocorre a N-desetilação a posição do pico principal de absorção sofre deslocamento para menores comprimentos de onda, ou seja, há novas estruturas formadas provenientes da degradação do corante. Os produtos derivados da decomposição da molécula de RB são as moléculas de trietil-rodamina (539 nm), dietil-rodamina (522 nm), N-etil-rodamina (510 nm) e rodamina (498 nm), respectivamente, sendo que em muitos casos as duas formas de degradação coexistem e competem<sup>71,72</sup>.

## 2.4 Fotocatálise com ZnO

O material mais citado na literatura, para aplicação em processos de fotodegradação é o TiO<sub>2</sub> (P25, Degussa Evonik), que possui tamanho de partícula entre 40 e 50 nm e largura da banda de energia proibida de 3,2 eV. O TiO<sub>2</sub> é amplamente utilizado devido a sua baixa toxicidade, alta atividade fotoquímica, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade em uma ampla faixa de pH. O TiO<sub>2</sub> P25<sup>®</sup> é formado (70% anatase e 30% rutilo), que possui uma área específica, de aproximadamente 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, e microestrutura cristalina complexa, que promove melhor separação de cargas, inibindo a recombinação do par (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>). A recombinação do par elétron/lacuna é apontada como o principal fator limitante para o rendimento total do processo fotocatalítico<sup>73,74</sup>. A aplicação prática do TiO<sub>2</sub> no tratamento de água ainda está passando por uma série de desafios técnicos. A remoção do TiO<sub>2</sub> após o tratamento da água é o principal obstáculo para sua aplicação em processos industriais. O tamanho de partícula do TiO<sub>2</sub>, juntamente com sua grande relação área-volume e energia superficial, cria uma forte tendência para a aglomeração do catalisador durante a operação. Essa aglomeração de partículas é altamente prejudicial do ponto de vista da preservação do tamanho das partículas, da redução da área de superfície e da sua vida útil reutilizável<sup>14</sup>.

O ZnO surge como alternativa ao TiO<sub>2</sub>, pois apresentam energias proibida semelhante. Hoje em dia, grande parte das pesquisas realizadas com ZnO é dedicada ao seu uso em reações fotocatalíticas<sup>27,75-77</sup>. Defeitos como vacâncias de oxigênio, oxigênio intersticial, zinco intersticial e a geração de peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), radicais superóxido (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) e o radical hidroxila (HO<sup>•</sup>) na superfície do ZnO são relatadas como sendo responsáveis pela atividade fotocatalítica do ZnO<sup>78</sup>.

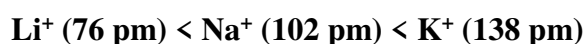
Alguns autores relatam que a fotocatálise com ZnO apresenta as seguintes desvantagens: (i) O ZnO não absorve a parte visível do espectro solar, em vez disso, necessita de luz UV; (ii) a rápida recombinação dos portadores de carga reduz a velocidade das reações de degradação que ocorrem na interface líquido-semicondutor; (iii) existem problemas associados com a recuperação de ZnO em pó a partir da suspensão por filtração convencional; (iv) a tendência de agregar e a susceptibilidade à corrosão sob luz UV<sup>78</sup>.

A utilização de bases como LiOH, NaOH e KOH na síntese do ZnO foi estudada por diferentes autores. Uekawa *et al* observaram o efeito do hidróxido de metal alcalino (MOH) utilizado para obter o íon Zn(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> em solução aquosa na morfologia de partículas de óxido de zinco precipitadas. Uekawa concluiu que a morfologia das partículas precipitadas em soluções

aquosas contendo íons  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  foi fortemente afetada pela base MOH. Também considera que o cátion proveniente do hidróxido de metal alcalino empregado para a obtenção de íons  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  afeta o processo de precipitação do  $\text{ZnO}$ <sup>79</sup>.

Para Sinth *et al* a síntese foi realizada em meio não aquoso (metanol) e com acetato de zinco na temperatura de 60 °C. Onde, de forma análoga a Uekawa, concluiu as estruturas formadas podem ser controladas pelo (MOH) utilizado na obtenção do íon  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ <sup>80</sup>.

Portanto, a densidade de carga de superfície aumenta com a diminuição do raio iônico<sup>80</sup>:



Desta forma, há um aumento na constante de velocidade para o crescimento de partículas, isto é, aumentando a taxa de precipitação de  $\text{ZnO}$ . Assim, a precipitação dos íons  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  em solução aquosa dependerá da base<sup>80</sup>:

Consequentemente, quanto menor o raio iônico do cátion, mais lenta a taxa de formação do precipitado  $\text{ZnO}$ . Em geral, um cátion menor tem maior densidade de carga<sup>79</sup>.



No caso dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , os íons  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  podem ser adsorvidos sobre a superfície do  $\text{ZnO}$  através da substituição destes cátions facilmente. Por isso, a etapa determinante na velocidade do processo é a taxa de decomposição dos íons  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ . Esta taxa de decomposição segue uma cinética de primeira ordem. Uekawa *et al* calcularam experimentalmente as constantes de velocidades a 368 K para o NaOH e KOH e obtiveram 0,70 h<sup>-1</sup> e 1,19 h<sup>-1</sup>, respectivamente, o que significa que a precipitação de  $\text{ZnO}$  é mais rápida quando é utilizado KOH em comparação com NaOH o que explica, portanto, a maior taxa de formação em virtude do raio iônico, este resultado é corroborado por Singh *et al*<sup>79,80</sup>.

No caso do LiOH, este não segue a cinética de primeira ordem; pois o menor cátion ( $\text{Li}^+$ ) é adsorvido fortemente na superfície do  $\text{ZnO}$  devido a este possuir uma elevada densidade de carga quando comparado com os demais íons. Considera-se que os íons de  $\text{Li}^+$  adsorvidos fortemente na superfície de  $\text{ZnO}$  inibem a adsorção dos íons  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$ , portanto, isto exerce uma influência na velocidade de decomposição do  $\text{Zn(OH)}_4^{2-}$  e na taxa de formação do  $\text{ZnO}$ , sendo assim a formação é mais lenta<sup>79,80</sup>.

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo geral**

O objetivo geral da presente tese foi avaliar as potencialidades e limitações do uso de diferentes bases: hidróxido de lítio, hidróxido de sódio e hidróxido de potássio na síntese do ZnO e avaliar o seu desempenho frente à reação de decomposição fotocatalítica do corante rodamina B.

### **3.2 Objetivos específicos:**

- Sintetizar ZnO utilizando a rota de precipitação em meio aquoso.
- Caracterizar os materiais obtidos por DRX, UV-Vis, DRS e XPS;
- Construir um reator fotocatalítico;
- Correlacionar as propriedades estruturais e eletrônicas com as propriedades fotocatalíticas do ZnO.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados detalhes das técnicas experimentais utilizadas na síntese e caracterização e testes de fotocatalise dos diversos materiais sintetizados.

### 4.1 Reagentes

A seguir serão apresentadas as condições de preparação das amostras de ZnO que foram sintetizadas em diferentes condições reacionais. A Tabela 2 apresenta a lista de reagentes utilizados nas sínteses dos materiais.

**Tabela 2.** Descrição dos reagentes utilizados nas sínteses, procedência e pureza.

Reagente	Procedência	Pureza (%)
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	96
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98
LiOH	Sigma-Aldrich	98
NaOH	Cromoline	98
KOH	Sigma-Aldrich	90

### 4.2 Síntese do ZnO

Em uma síntese típica, foi preparada uma solução de nitrato de zinco hexa hidratado  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (2,98 g em 250 mL de água) que foi colocada sob agitação em um balão de 1000 mL de 3 bocas. Logo após foi adicionada sobre essa solução, uma solução de NaOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (6 g) em 150 mL de água que foi mantida sob agitação magnética a temperatura ambiente durante 2 horas. Após esse período a agitação foi cessada, e foi iniciado o aquecimento em banho de óleo com refluxo até  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . O aquecimento foi mantido nessa temperatura durante 2 h. Decorrido esse tempo a solução foi filtrada e o precipitado foi lavado com água e seco em estufa a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  por 18 h. Para esta reação a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  é de 15.

Nas sínteses foram variadas as razões molares entre a base e o sal de zinco ( $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ ) entre 3 a 15. Foram utilizadas diferentes bases precipitantes (hidróxido de lítio (LiOH), hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH)). Nas sínteses foram também comparadas as diferenças entre os sais precursores de zinco (nitrato de zinco e o acetato de zinco). A Tabela 3 apresenta as variações realizadas nas diferentes sínteses.

**Tabela 3.** Lista das amostras que foram preparadas neste trabalho que apresenta o sal de zinco utilizado, a base correspondente e as razões molares  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ .

Sal de Zinco + Base	$[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + NaOH	3, 5, 7, 9, 12, 15
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + KOH	
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O + LiOH	
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O + NaOH	
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O + KOH	
Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O + LiOH	

#### 4.2.1 Fotólise

O processo de fotólise envolve a irradiação da solução com luz UV na ausência de oxidantes ou do catalisador, e a fotodegradação está limitada a compostos que absorvem extensamente a luz entre os comprimentos de onda determinados pela lâmpada utilizada, os quais alteram sua estrutura molecular. Apesar da grande parte dos contaminantes e corantes serem estáveis à exposição à luz UV, em diversos casos a irradiação é suficiente para descolorir parcial ou totalmente alguns tipos de corantes. Na prática, a reação de fotólise é testada nas mesmas condições da reação de fotocatalise na ausência do sólido fotocatalisador<sup>64</sup>.

A foto-oxidação ocorre pela excitação eletrônica do contaminante orgânico. Esta transformação química, na sua maior parte, ocorre por rearranjo, ou seja, por reações de transferência de energia e elétrons e, por reações de fragmentação, que podem ser homolíticas ou heterolíticas<sup>64</sup>.

O processo fotoquímico pode ser considerado uma tecnologia limpa por empregar somente luz UV e com um enorme potencial de oxidação (um fóton com 253,7 nm tem uma energia de 4,89 eV). A luz ultravioleta pode ser usada para iniciar muitas reações químicas envolvendo a oxidação de grupos funcionais específicos ou em casos especiais a degradação da molécula<sup>64</sup>.

A degradação do poluente orgânico por fotólise é iniciada normalmente a partir de um estado eletrônico excitado (Equação 23), que pode sofrer cisão homolítica da ligação para formar radicais que vão reagindo com outras espécies em uma reação em cadeia com a participação ou não de oxigênio molecular (Equações 24 e 25) <sup>81</sup>:



A ação do oxigênio pode induzir a formação do radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) (Equação 25) altamente oxidante capaz de decompor inúmeras moléculas orgânicas fazendo com que aumente a eficiência do processo fotoquímico. A literatura apresenta diversos compostos que podem ser eficientemente oxidados pela luz ultravioleta, como corantes, antibióticos, aminas, fertilizantes<sup>81</sup>.

A fotólise é um processo de baixa eficiência quando comparada com as tecnologias que geram radicais hidroxila. Normalmente é praticada para tratamento de compostos simples na água, mas geralmente a mineralização não ocorre, necessitando a adição de oxidantes. Para uma avaliação da interferência da luz UV, diversos estudos fazem a análise de sua influência de forma isolada e posteriormente comparada com a utilização do agente oxidante<sup>82</sup>.

Os valores obtidos na fotólise podem variar de acordo com as condições reacionais, como, quantidade de material orgânico, potência da lâmpada utilizada, tempo de irradiação entre outros. Para Vianna *et al* <sup>83</sup>, observou ao final de 6 h, os corantes azul 9 e o amarelo 23 praticamente não sofreram fotólise (1,4 e 0,5% de degradação, respectivamente). Já o vermelho 18, embora tenha sofrido fotólise, esta não foi muito significativa, atingindo apenas 9,5% de degradação. Em um reator de 4,5 L, com utilizadas 4 lâmpadas germicidas de 15 W e 25 mg L<sup>-1</sup> de corante.

### 4.3 Caracterização do ZnO

#### 4.3.1 UV-Vis-NIR – Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

As medidas de DRS foram realizadas em um equipamento Shimadzu 2600, utilizado no modo de refletância difusa na faixa de 200 nm a 1400 nm. As amostras foram analisadas diretamente na forma de pó em uma célula de quartzo, introduzida em um acessório com esfera



de integração modelo ISR-2600plus do Laboratório de espectroscopia de elétrons (Leē) do IF da UFRGS.

#### **4.3.2 Difração de Raios X (DRX)**

Estes experimentos foram realizados no Instituto de Física da UFRGS utilizando um Difratorômetro D500 Siemens, com a fonte Cu K $\alpha$  (1,5406 Å), operada com 40kV e 17,5 mA. Foi utilizado um passo de varredura de 0,05° e um tempo de aquisição de 1 s por ponto na região angular de 2 $\theta$  de 10° a 80°. Foram utilizadas fendas com ângulos de 1/1/1.15 graus respectivamente.

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Neste experimento foram utilizados 2 equipamentos, a saber: no microscópio modelo JSM-6060 operando em 20 kV, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS, e outro um microscópio de duplo feixe Jeol modelo JIB-4500 do Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS, localizado no IF e foi operado a 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face de carbono, colada em porta amostra de alumínio, seguida de sua metalização com ouro.

#### **4.3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)**

Um primeiro conjunto de amostras preparadas com nitrato de zinco e NaOH de razões molares [OH<sup>-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] 5, 7 e 9, foram medidas com um ESCA da PREVAC equipado com um SCIENTA R4000 X-ray photoelectron spectrometer equipado com um analisador hemisférico de excelente resolução e uma fonte monocromatizada (largura de linha 0,25 eV) de Al K $\alpha$  (AlK $\alpha$ , 1486,7 eV, 450 W, 15 kV, 30 mA), no laboratório ESCA do Inst. de Quim. Inorg. da UNI-Mainz – Alemanha.

As demais amostras sintetizadas com a razão molar [OH<sup>-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] 9 foram medidas no Instituto de Física da UNICAMP em um equipamento com analisador de elétron hemisférico VSW HA 100, com uma fonte de raios X (largura de linha 0,85 eV) de Al (AlK $\alpha$ , 1486,7 eV, 180 W, 12 kV e 15 mA).

### 4.3.5 Determinação da Atividade Fotocatalítica

Para avaliar a atividade fotocatalítica foi utilizado o corante rodamina B (Figura 14) na concentração de  $1,10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Foram utilizados 250 mL de solução de rodamina B, onde o sistema permaneceu no escuro por 30 min sob agitação e aeração na presença do catalisador para atingir o equilíbrio adsorção/dessorção e após o período permaneceu por 120 min sob irradiação. Foram utilizados 15 mg de fotocatalisador em cada ensaio. Após o término da reação, a solução resultante foi analisada por espectroscopia UV-VIS utilizando um espectrofotômetro Shimadzu 2600 do Laboratório de espectroscopia de elétrons (Leē) da UFRGS. Os dados obtidos foram medidos no modo de absorbância de 800 nm a 200 nm em uma cubeta de quartzo.

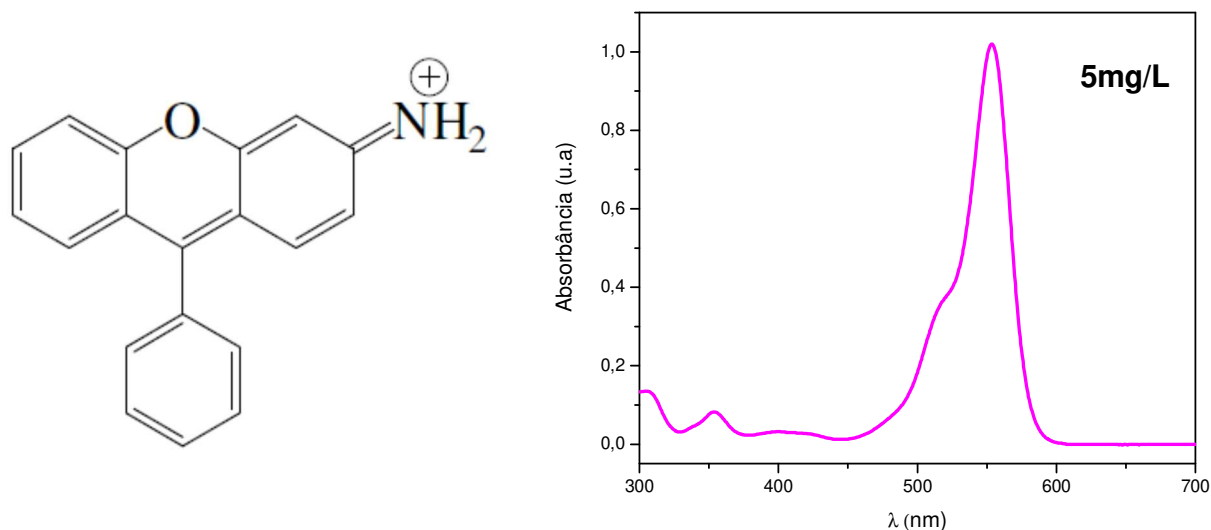
A eficiência de degradação foi calculada utilizando a Equação 26<sup>84</sup>, o valor da absorbância para a rodamina B foi determinado em 555 nm.

$$(\%) \text{ degradação} = ((A_0 - A) / A_0) \times 100 = ((C_0 - C) / C_0) \times 100 \quad \text{Equação 26}$$

A – Absorbância

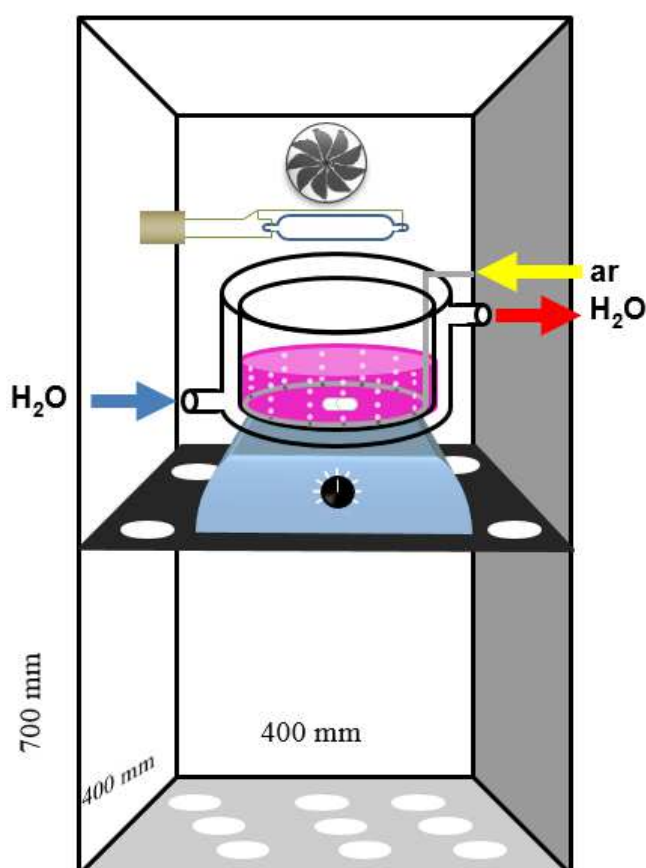
C – Concentração

A Figura 14 apresenta a estrutura molecular e o espectro de absorção da rodamina B utilizada neste trabalho.



**Figura 14.** Estrutura molecular e o espectro de absorção do corante Rodamina B.

Estes experimentos foram realizados em um reator fotocatalítico Figura 15, que consiste de uma caixa de madeira pintada de preto no seu interior e que possui um sistema de exaustão que permite a renovação do ar. A célula de reação possui refrigeração pela circulação de água em um sistema fechado. O reator é de vidro com geometria cilíndrica, com diâmetro de aproximadamente 8 cm e 13 cm de altura. Na irradiação da solução foi utilizado um filamento de uma lâmpada de vapor de  $\text{Hg}^0$  de 80 W. O preenchimento da lâmpada de mercúrio consiste em uma mistura de  $\text{Hg}/\text{Ar}$ . O vapor de  $\text{Hg}^0$ , uma vez excitado, apresenta linhas de emissão nas três faixas em que se subdivide a radiação ultravioleta: UVA (400 nm a 320 nm), UVB (320 a 290 nm) e UVC (290 a 200 nm), e também apresenta linhas de emissão no visível (400 nm a 600 nm)<sup>85</sup>. A solução foi aerada com vazão de ar de  $1 \text{ L min}^{-1}$ . Este reator tem um sistema de ajuste de altura interno, que possibilita variar a distância da lâmpada com a solução. Nos experimentos apresentados neste trabalho, a distância entre o centro da lâmpada e a superfície da solução foi constante (5 cm) e a intensidade de fótons foi medida com um luxímetro para UV. A intensidade luminosa foi de  $2,5 \text{ W m}^{-2}$  e fluxo de  $4,6 \times 10^7 \text{ fótons s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .



**Figura 15.** Reator fotocatalítico.

## 4.4 Tratamento de dados

### 4.4.1 UV-Vis-NIR – Transformação de Kubelka – Munk (K – M)

À medida que a luz refletida difusa é refletida ou passa através do pó, ela fica mais fraca se ocorrer a absorção pelo pó. Isso resulta em um espectro refletido difuso, semelhante ao espectro de transmissão. No entanto, em regiões onde o pó exibe forte absorção, a maior parte da luz refletida difusa em caminhos de luz longos é absorvida, de modo que somente a luz refletida difusa de trajetos de luz curta é emitida de volta ao ar. Por outro lado, em bandas de absorção fraca, alguma luz não é absorvida mesmo em longos caminhos de luz e, esta luz refletida difusa é emitida para o ar, resultando em picos mais fortes do que no espectro de transmissão. Em um espectro de refletância difusa, as posições dos comprimentos de ondas absorvidas são as mesmas que no espectro de transmissão. No entanto, a intensidade relativa entre picos difere do espectro de transmissão porque os picos fracos no espectro de transmissão se tornam comparativamente mais fortes no espectro de refletância difusa<sup>86</sup>.

Um modelo muito utilizado, Kubelka – Munk, foi desenvolvido para esta técnica e é baseado no pressuposto de que a refletância difusa se origina a partir da absorção e do espalhamento de luz por uma superfície. Os autores Kubelka e Munk desenvolveram uma expressão simples que transforma os dados de refletância difusa em absorbância representada pela Equação 27<sup>87</sup>.

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\alpha}{s} \quad \text{Equação 27}$$

Onde  $R_{\infty} = (I_t / I_0)$  difusa é a refletividade difusa de uma camada de pó com espessura infinita (experimentalmente, 1-3mm),  $\alpha$ , a absortividade (ou coeficiente de absorção) em  $\text{cm}^{-1}$  e  $s$ , um fator de espalhamento. Para facilitar essa transformação, a plotagem dos valores de  $\log(I_0 / I_t)$  difusa em função do comprimento de onda possibilitam uma representação correta do espectro<sup>87</sup>.

#### 4.4.1.1 Determinação da largura da banda de energia proibida (*bandgap*)

Os valores de *bandgap*, ou ( $E_g$ ), foram obtidos através da fórmula geral:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A (h\nu - E_g).$$

Onde:  $h$  é a constante de Planck;  $\nu$  é a frequência;  $\alpha$  é o coeficiente de absorção;  $E_g$  é a largura da banda de energia proibida e  $A$  é a constante de proporcionalidade<sup>86,88</sup>.

Os valores do expoente  $n$  denotam a natureza da transição da amostra.

Para uma transição direta permitida..... $n= 1/2$

Para uma transição direta proibida..... $n= 3/2$

Para uma transição indireta permitida..... $n= 2$

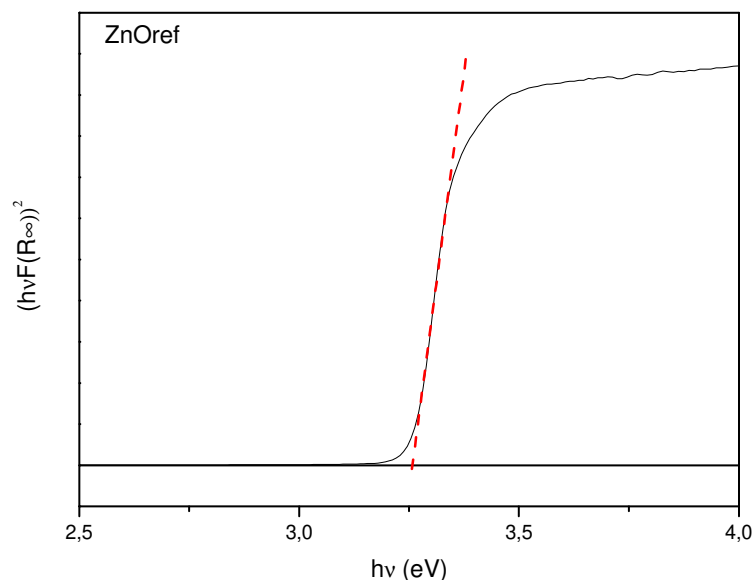
Para uma transição indireta proibida ..... $n=3$

Nestes experimentos o valor de  $n$  para os cálculos foi  $1/2$ , referindo-se apenas a transição direta permitida.

A aquisição do espectro de refletância difusa é convertido em função de K-M. Então, o eixo vertical é convertido para quantificar  $F(R_\infty)$ , o qual é proporcional ao coeficiente de absorção. O  $\alpha$  na equação de Tauc é substituído por  $F(R_\infty)$ . Então, a expressão se torna:  $(h\nu F(R_\infty))^2 = A (h\nu - E_g)^{86}$ .

A região linear na equação de Tauc é representada logo acima da borda de absorção ótica. A extrapolação desta linha no eixo da energia ( $h\nu$ ) determina o *bandgap* para os semicondutores, que é fundamental na avaliação da eficiência da absorção solar<sup>89</sup>.

A Figura 16 exemplifica a forma de obtenção para a determinação da  $E_g$  das amostras investigadas por espectroscopia de refletância difusa (DRS).

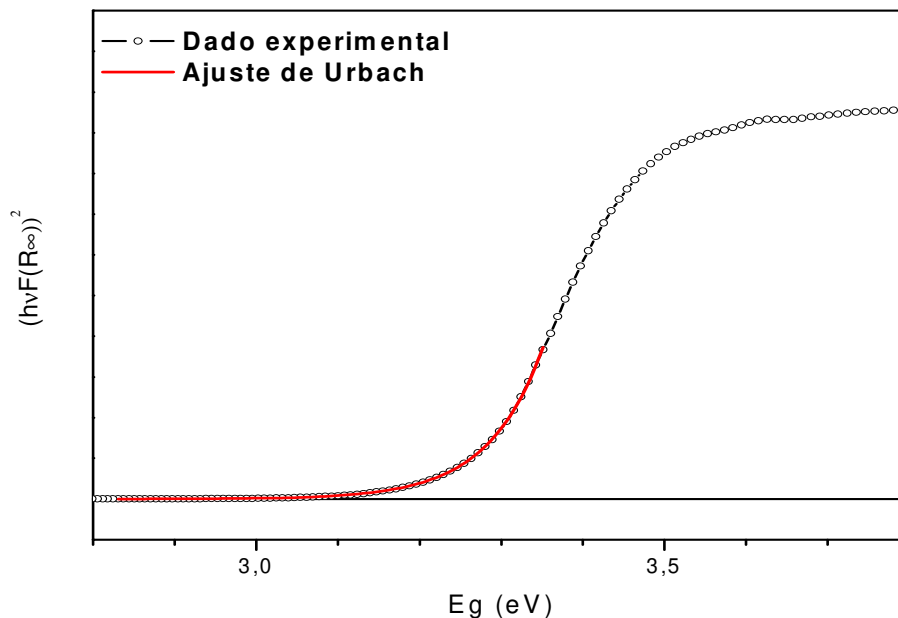


**Figura 16.** Determinação da  $E_g$  por Tauc para ( $n=1/2$ ) para a amostra ZnOref.

#### 4.4.1.2 Energia de Urbach e Desordem

No processo de absorção óptica em um semicondutor, um elétron de um estado próximo ao topo da BV é excitado para um estado próximo ao mínimo da BC. Em um sistema desordenado, os estados de energia dos elétrons diferem no valor, de lugar para lugar no sólido, porque o potencial elétron-íon depende da posição do íon. Esta desordem pode ser uma flutuação nas posições atômicas devido à desordem estrutural ou vibração térmica. O coeficiente de absorção,  $\alpha(E)$ , na região de energia menor do que  $E_g$  segue uma lei exponencial que é comumente chamada de cauda de Urbach ou Energia de Urbach e é expressa por:  $\alpha(E)=\alpha_0e^{(h\nu)/E_0}$ , onde a região do espectro associada a transição  $BV \rightarrow BC$  é ajustada com uma função do tipo crescimento exponencial<sup>90</sup>.

A Figura 17, que ilustra a forma de obtenção do valor de  $E_0$ .



**Figura 17.** Determinação do valor de  $E_0$ .

#### 4.4.2 DRX – Determinação do Diâmetro Médio de Partícula a Partir da Equação de Scherrer.

A equação de Scherrer (Equação 28)<sup>91</sup> permite obter o diâmetro de partícula para cristais menores que 1000 Å:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Equação 28

Onde:

D= Diâmetro de cristalito (Å)

k= Constante de Scherrer para cristais de estrutura cristalina cúbica e de forma esférica (0,9)

$\lambda = 1,542 \text{ \AA}$

$\beta$  = Largura a meia altura do pico de difração (em radianos)

$\cos \theta$  = cosseno do ângulo de difração do pico estudado

A Equação 29 é utilizada para converter o valor de  $\beta$  de graus para radianos:

$$\beta = \frac{\text{Largura a meia altura} \times 3,1415}{180} \quad \text{Equação 29}$$

O diâmetro de cristalito foi calculado para os 3 picos mais intensos do ZnO em  $2\theta = 31,8$ ;  $34,4$  e  $36,3^\circ$ . Os planos cristalinos da amostra foram identificados através da base de dados cristalográficos ICSD. Os dados foram ajustados como uma função Lorentziana.

#### 4.4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS)

Para a análise dos espectros foi utilizado o software XPSPEAK 4.1. Foi considerado um fundo do tipo Shirley, e uma função Gaussiana-Lorentziana (30% Lorentziana) para modelar os fotopicos.

Nas amostras analisadas por XPS, foi medida a região do C1s para corrigir possíveis deslocamentos das energias de ligação devido a efeitos de carregamento. O carbono é um elemento geralmente presente na superfície e também chamado de carbono adventício. Para a análise dos dados de XPS, a energia de ligação dos elementos químicos foi calibrada considerando a energia do C 1s  $284,5 \text{ eV}^{92}$ . Foram medidos também as regiões do Zn 2p e O 1s. A largura do pico a meia altura (FWHM - Full Width at Half Maximum) e a energia de ligação ( $E_L$ ) de cada componente química foi fixada durante a análise dos dados.

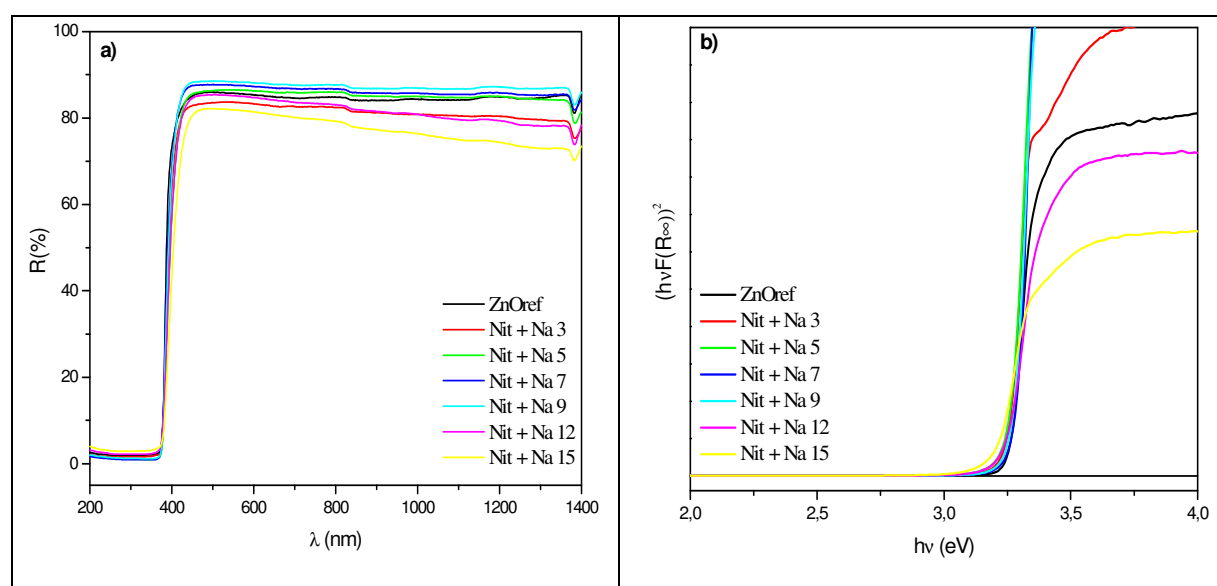
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Amostras Sintetizadas com Nitrato de Zinco e NaOH

#### 5.1.1 UV-Vis - NIR – Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

Os espectros de absorção obtidos na faixa do UV-Vis- NIR no modo refletância estão apresentados abaixo para as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e NaOH em comparação com o espectro do ZnOref (Figura 18 (a)). Os espectros obtidos para as razões molares  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  5, 7 e 9 apresentam maior similaridade com o espectro do ZnOref. Os espectros das razões molares 3, 12 e 15 possuem menor refletância inicial em maiores comprimentos de onda, provavelmente há características intrínseca dos materiais.

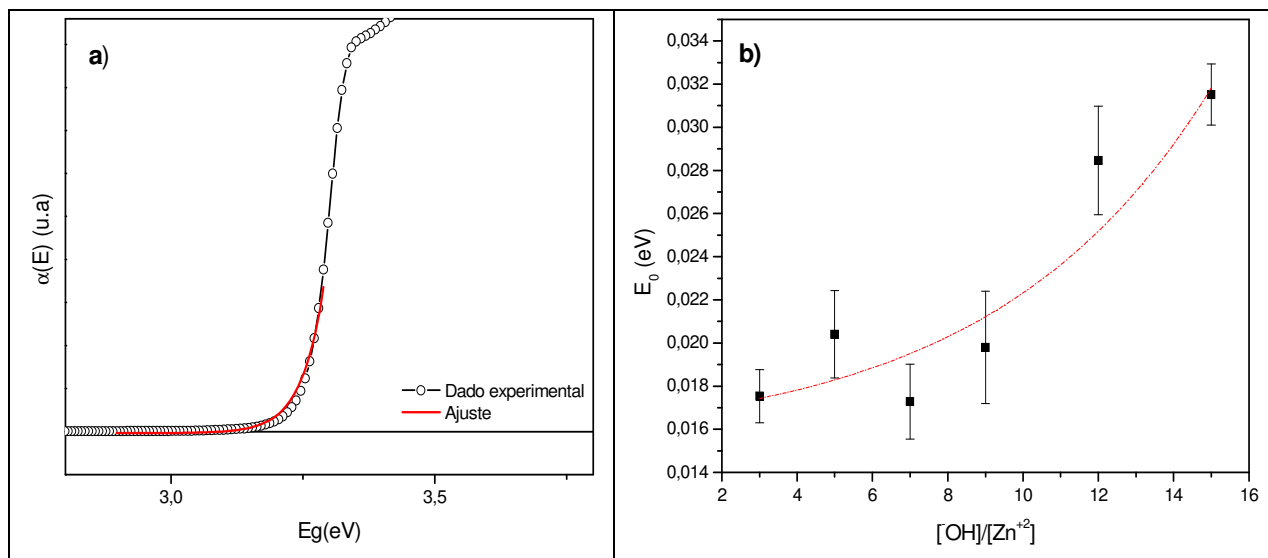
A transição eletrônica da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) ocorre próximo a 400 nm. O valor da  $E_g$  foi calculado a partir do gráfico de Tauc e está apresentado na Figura 18(b). Os valores das energias obtidos estão apresentados na Tabela 4.



**Figura 18.** (a) Espectros de DRS (b) Gráfico de Tauc a partir do qual foi estimado o valor de  $E_g$  das amostras preparadas com nitrato de zinco e NaOH.

A partir do gráfico de Tauc foram realizados os ajustes da parte exponencial do espectro de absorção logo abaixo da borda de absorção (energia de Urbach) cujo ajuste é mostrado na Figura 19 (a). A Figura 19 (b) apresenta os valores calculados da energia de Urbach em função da razão molar para todas as amostras sintetizadas com nitrato e NaOH.





**Figura 19.** Ajuste da energia de Urbach (esquerda) e o valor da energia de Urbach vs razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  para todas as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e NaOH.

A Tabela 4 apresenta os valores calculados de  $E_g$  e  $E_0$  obtidos para as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e NaOH em comparação com ZnOref.

**Tabela 4.** Valores obtidos do  $E_g$  e  $E_0$  para as amostras com nitrato de zinco e NaOH.

Amostras $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$	$E_g$ (eV)	$E_0$ (eV) $\pm$ DP (%)
ZnOref	3,3	0,01706 $\pm$ 14
Nit + Na 3	3,3	0,01753 $\pm$ 7
Nit + Na 5	3,3	0,0204 $\pm$ 10
Nit + Na 7	3,2	0,01728 $\pm$ 10
Nit + Na 9	3,3	0,01979 $\pm$ 13
Nit + Na 12	3,2	0,02846 $\pm$ 9
Nit + Na 15	3,3	0,03152 $\pm$ 13

**DP** - Desvio Padrão.

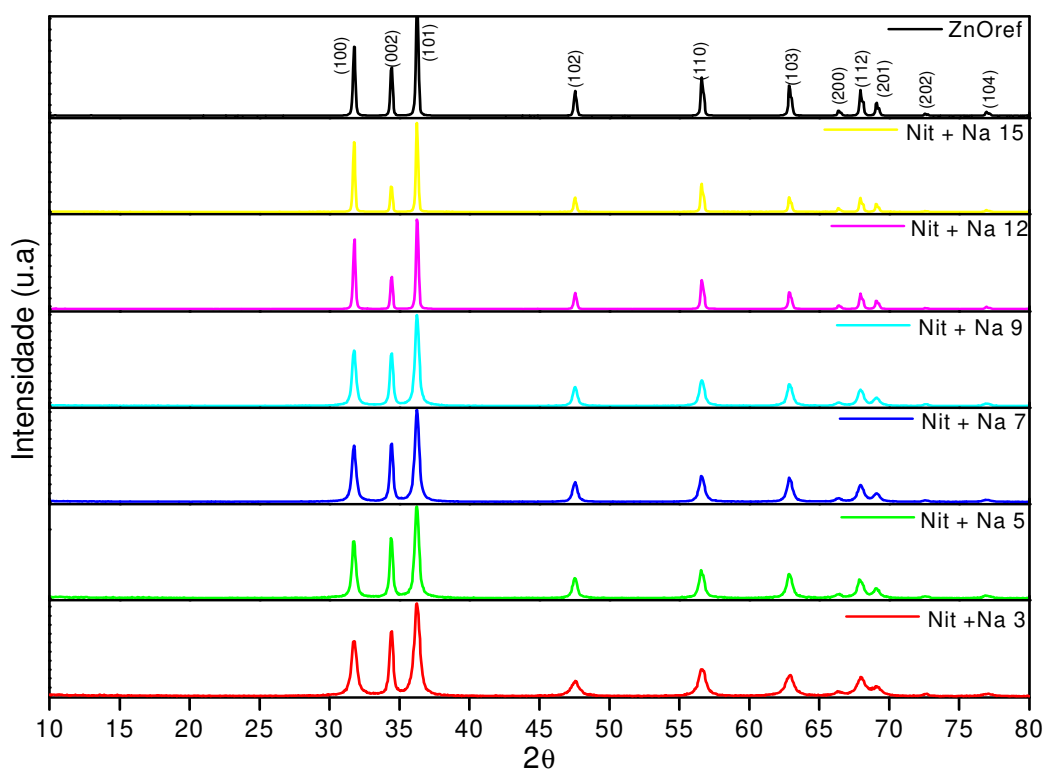
Observa-se que, os valores da  $E_g$  são semelhantes quando comparados com o valor para o ZnOref. Os valores encontrados estão entre 3,2 e 3,3 eV, portanto, as amostras apresentam absorção na região do UV. Estes dados estão em concordância com dados da literatura<sup>31,37,93</sup>.

Os valores obtidos para a energia de Urbach ( $E_0$ ) estão na faixa de 0,01728  $\pm$  10 % a 0,03152  $\pm$  13% e como mostrado na Figura 30b, observa-se a tendência de aumento deste valor com o aumento da razão molar. Os valores de  $E_0$  são uma indicação de quão rápido é o aumento

da absorção sendo que os valores mais baixos estão associados a bordas de absorção mais abruptas e com conseqüente menor desordem estrutural ou térmica. Os valores de  $E_0$  quando comparados com a amostra de referência ZnOref, são mais altos. Segundo a literatura o aumento dos valores da energia de Urbach está associado à uma maior desordem estrutural<sup>90</sup>.

### 5.1.2 Difração de Raios-X

A Figura 20 apresenta os difratogramas das diferentes amostras sintetizadas em comparação com o da amostra ZnOref. Os planos cristalinos característicos da estrutura hexagonal estão indicados na figura.



**Figura 20.** Difratogramas das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e NaOH.

As amostras sintetizadas apresentam a estrutura hexagonal, no entanto, observa-se que a razão molar utilizada na síntese influencia as larguras a meia altura dos picos, e suas intensidades relativas. As larguras dos picos são maiores para as razões 3,5,7 e 9, o que sugere a presença de diâmetros de cristalitos menores para o ZnO sintetizado nessas concentrações. Esta observação é confirmada quando se observa os valores apresentados na Tabela 5 que apresenta os resultados do uso da equação de Scherrer para os picos associados aos planos mais intensos (100), (002) e (101).

O crescimento preferencial em uma única direção indica o efeito de texturização da amostra, o que não ocorre de forma expressiva entre as amostras sintetizadas, porém, observa-se que o diâmetro de cristalito para as razões 3, 5, 7 e 9 calculados para o plano (002) é 20-30 % maior do que para os planos (100) e (101). Para as razões 12 e 15 o diâmetro de cristalito é similar para os três planos cristalinos e mais próximo dos valores obtidos para o ZnOref.

Observa-se que os diâmetros de cristalito tendem a aumentar com o aumento da razão molar de maneira mais controlada a princípio e praticamente dobram de diâmetro para as razões molares 12 e 15. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura<sup>26,46,60,78</sup>. O valor médio de diâmetro de cristalito das amostras preparadas com as razões molares de 12 e 15 tem valores semelhantes aos diâmetros de cristalito da amostra ZnOref.

**Tabela 5.** Valores do diâmetro de cristalito obtidos através da equação de Scherrer.

<b>Amostra</b>	<b>2θ (°)</b>	<b>Plano</b>	<b>D (nm)</b>
<b>ZnOref</b>	31,8	(100)	44,0
	34,4	(002)	44,9
	36,3	(101)	44,2
<b>Nit + Na 3</b>	31,8	(100)	17,0
	34,4	(002)	25,7
	36,3	(101)	17,0
<b>Nit + Na 5</b>	31,8	(100)	23,4
	34,4	(002)	32,5
	36,3	(101)	22,3
<b>Nit + Na 7</b>	31,7	(100)	21,0
	34,4	(002)	30,7
	36,2	(101)	21,9
<b>Nit + Na 9</b>	31,7	(100)	22,9
	34,4	(002)	30,4
	36,2	(101)	23,7
<b>Nit + Na 12</b>	31,8	(100)	43,4
	34,4	(002)	45,2
	36,2	(101)	43,1
<b>Nit + Na 15</b>	31,8	(100)	47,0
	34,4	(002)	47,8
	36,3	(101)	47,0

Na Tabela 6 estão apresentados os valores das intensidades relativas dos 3 picos mais intensos e característicos do ZnO juntamente com os valores obtidos da base de dados cristalográficos ICSD (PDF-361451). O ZnO hexagonal, segundo a base de dados, deve ter as

intensidades relativas de 57% para o pico que aparece em 31,8<sup>o</sup>, 44% para o pico em 34,5<sup>o</sup> e 100% para o pico que aparece em 36,8<sup>o</sup>. A amostra ZnOref tem um difratograma com intensidades relativas bastante próximas ao da base de dados, a única diferença é uma intensidade relativa ligeiramente maior do pico (100) e menor do pico (002).

**Tabela 6.** Posição dos três picos característicos do ZnO e o percentual das intensidades relativas.

Amostras	2θ (°) (%)		
	(100)	(002)	(101)
PDF – 361451	31,8 (57)	34,5 (44)	36,3 (100)
ZnOref	31,9 (60)	34,5 (41)	36,3 (100)
Nit + Na 3	31,8 (60)	34,4 (70)	36,3 (100)
Nit + Na 5	31,7 (62)	34,4 (65)	36,2 (100)
Nit + Na 7	31,8 (61)	34,4 (63)	36,3 (100)
Nit + Na 9	31,8 (62)	34,4 (58)	36,3 (100)
Nit + Na 12	31,8 (77)	34,4 (36)	36,3 (100)
Nit + Na 15	31,8 (78)	34,4 (29)	36,3 (100)

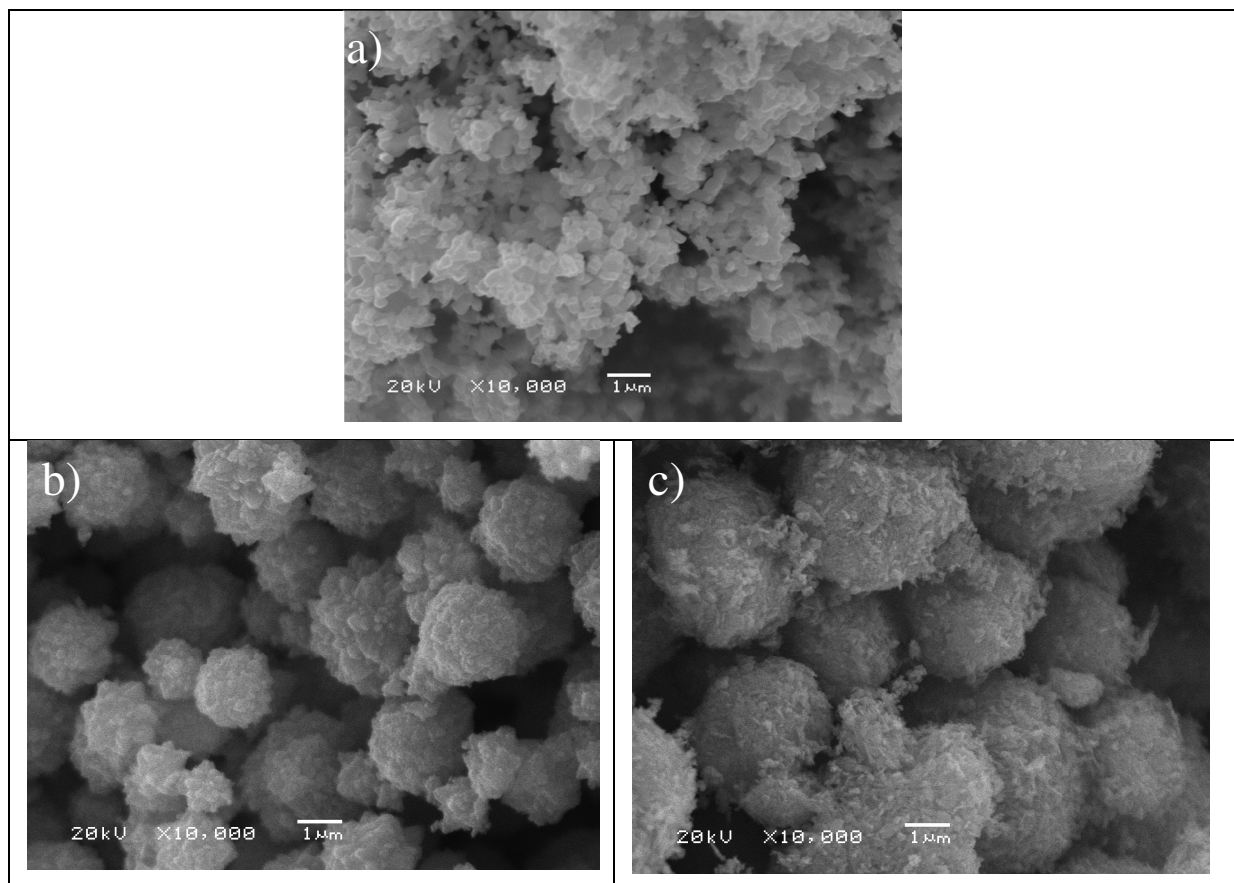
Os valores de 2θ para os 3 picos mais intensos obtidos dos difratogramas das amostras sintetizadas são coincidentes com os valores da base de dados. Pode-se observar, no entanto, grandes diferenças nos valores das intensidades relativas, devido ao efeito de crescimento anisotrópico do ZnO.

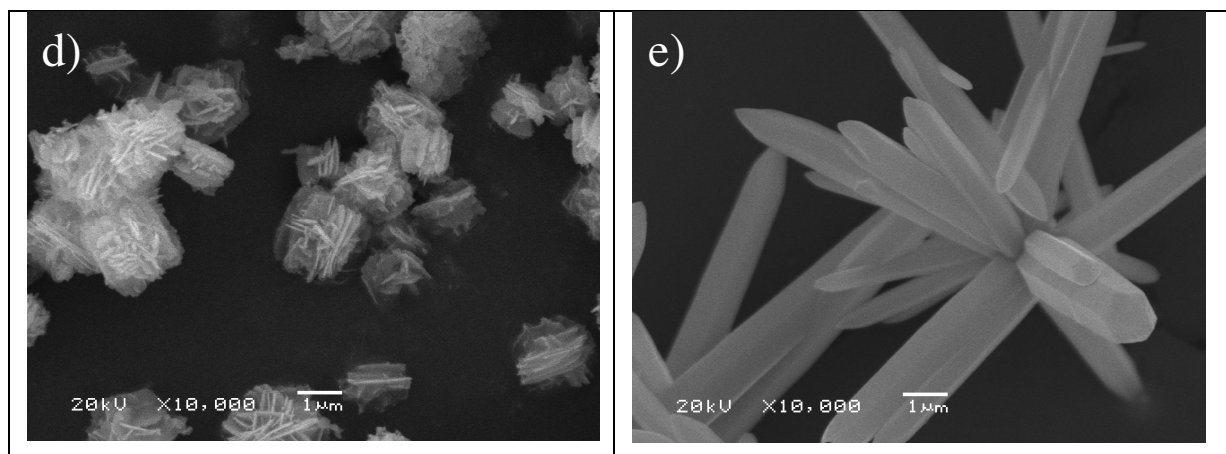
Para as amostras preparadas nas relações molares entre 3 e 9 o pico (100) tem valor de intensidade relativa em torno de 60% e o pico (002) tem valores que variam entre 70 e 58 %, que são bem mais altos do que o esperado. Para as razões molares 12 e 15 a intensidade relativa do pico (002) sofre grande decréscimo e a intensidade relativa do pico (100) aumenta. Essas diferenças nas intensidades relativas são bastante expressivas e refletem um efeito de orientação da amostra no porta amostra, que ocorre na análise de pós com formatos fibrosos, laminados ou de placas. Estes resultados indicam que deve ocorrer uma grande variação na morfologia do ZnO sintetizado em função das concentrações dos precursores. A variação nas intensidades relativas dos picos são resultado da texturização da amostra, o que se reflete na morfologia da amostra que serão apresentados nas imagens obtidas por microscopia.

### 5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 21 apresenta as imagens de MEV das diferentes amostras e pode-se observar uma grande diferença entre a morfologia ZnOref e as amostras sintetizadas. A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  tem grande efeito na morfologia do ZnO. A morfologia ZnOref (Figura 21 (a)) é irregular e apresenta partículas com tamanhos da ordem de  $1\ \mu\text{m}$ .

Na razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  igual a 3 são observadas estruturas esferoidais bastante rugosas com formação de partículas micrométricas com grande dispersão no diâmetro das esferas. Para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  igual a 5 análoga a razão 3 apresenta estruturas esféricas com menor dispersão dos diâmetros. Para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9, a morfologia se altera onde aparecem estruturas irregulares lamelares com tamanho na ordem de  $2\ \mu\text{m}$  e as lamelas tem aproximadamente  $100\ \text{nm}$  de espessura. A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  igual a 15 apresenta morfologia acicular radial com tamanhos de aproximadamente  $10\ \mu\text{m}$  e largura de  $1\ \mu\text{m}$ .

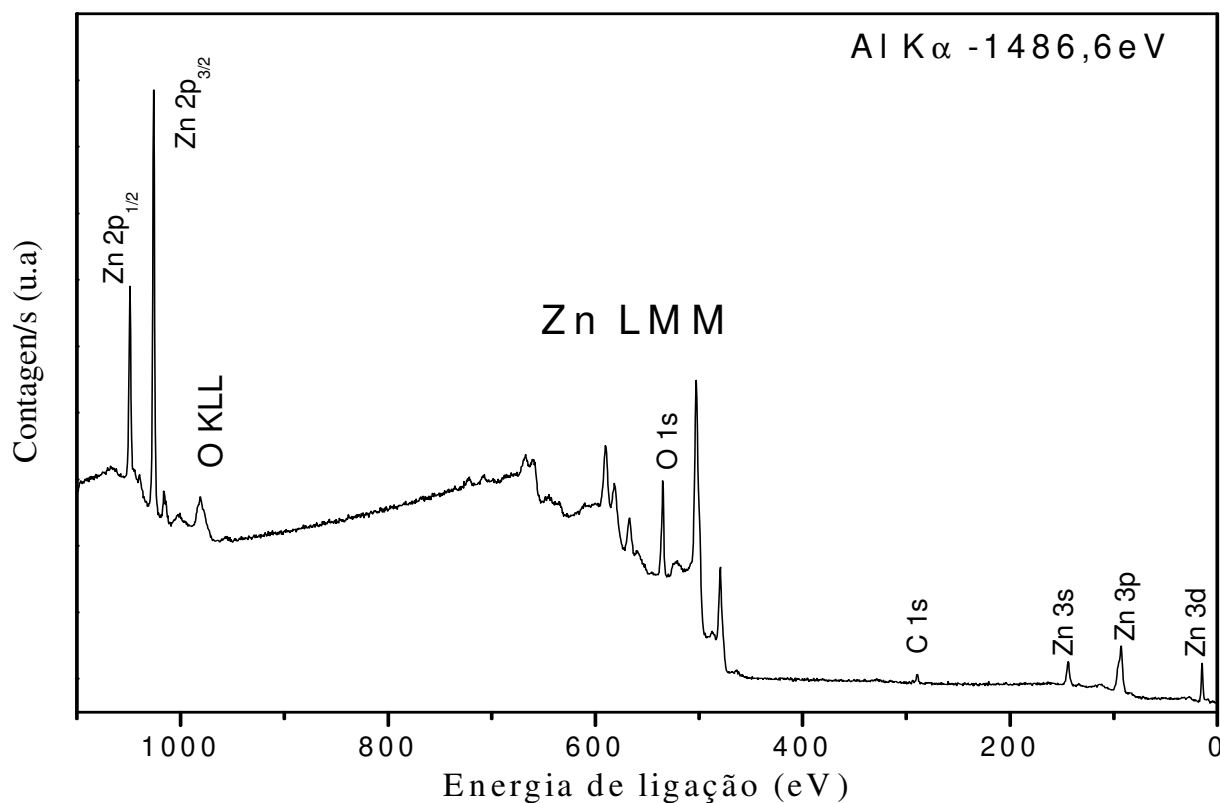




**Figura 21.** Imagens de MEV da amostra ZnOref (a) e as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e NaOH. Para b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 e e) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

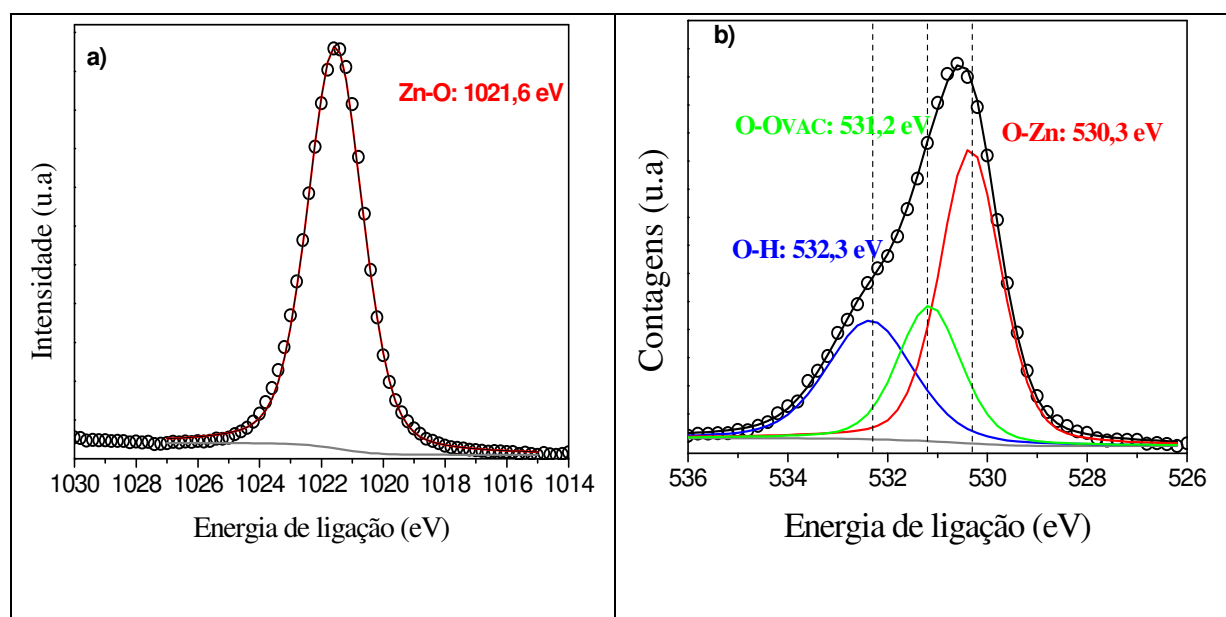
#### 5.1.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios X (XPS)

Na Figura 22 está apresentado o espectro de XPS (*wide scan*) do ZnOref onde são observados picos dos fotoelétrons dos níveis Zn 2p, O 1s, C 1s, Zn 3d, Zn 3p, Zn 3s e também aparecem picos de transições Auger do Zn (LMM) e do O (KLL).



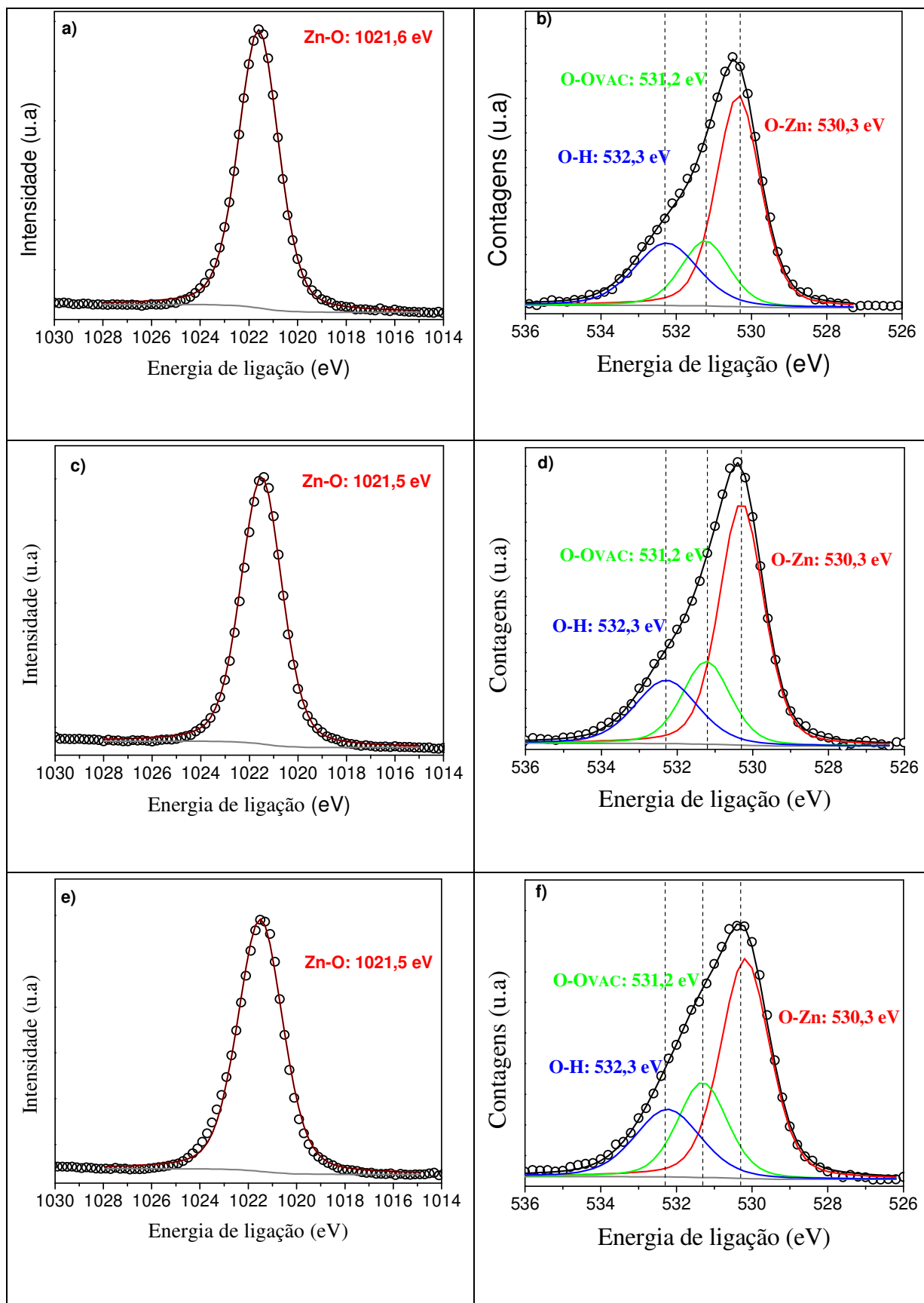
**Figura 22.** Espectro de XPS, varredura ampla, do ZnOref.

O espectro de alta resolução obtido na região do Zn  $2p_{3/2}$  (Figura 23(a)) da amostra ZnOref apresenta um pico que foi ajustado com uma componente com energia de ligação de 1021,6 eV que está relacionada com a ligação Zn–O. A Figura 23(b) apresenta espectro de alta resolução obtido na região do O1s que apresenta um pico assimétrico e largo que foi ajustado com três componentes em 532,3 eV, 531,2 eV e 530,3 eV. A energia de ligação de 532,3 eV está associada a água (O-H) adsorvida na superfície. As energias de ligação de 531,2 eV e 530,3 eV são associadas às ligações O-Zn que se encontram em dois ambientes químicos diferentes. A componente de mais alta energia de ligação (531,2 eV) está associada a átomos de oxigênio na vizinhança de uma vacância de oxigênio (O-Ovac) e a de menor energia (530,3 eV) corresponde às ligações O-Zn da rede do ZnO<sup>92</sup>. Os ajustes para o O1s do ZnOref resultaram nas energias de ligação de 532,3 eV (FWHM  $1,5 \pm 0,1$  eV), 531,2 eV (FWHM  $1,5 \pm 0,1$  eV) e 530,3 eV (FWHM  $2,0 \pm 0,1$  eV), respectivamente.



**Figura 23.** Espectros de XPS do ZnOref na região do Zn  $2p_{3/2}$  (a) e O 1s (b) e ajuste representado pelas linhas.

Na Figura 24 estão apresentados os espectros de XPS de alta resolução das regiões do Zn  $2p_{3/2}$  e O 1s para as razões molares 5, 9 e 12. As mesmas componentes da amostra ZnOref foram ajustadas, ou seja, uma componente para o Zn  $2p_{3/2}$  e três componentes para o O 1s.



**Figura 24.** Espectros de XPS das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e NaOH. Na região do Zn 2p<sub>3/2</sub> (a) e O 1s (b), razão 5; (c) e (d) razão 9 e; (e) e (f) razão 12. O ajuste dos dados corresponde às linhas. O dado experimental são os pontos.



Os valores da energia de ligação ( $E_L$ ) e largura meia altura (FWHM) dos picos de XPS, para a região do Zn  $2p_{3/2}$ , O 1s estão listados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultados quantitativos relativos aos ajustes dos dados de XPS do Zn $2p_{3/2}$  e O 1s das amostras preparadas com nitrato de zinco e NaOH em comparação com a amostra ZnOref. São apresentados os valores de energia de ligação em eV ( $E_L$ ), largura a meia altura (FWHM) e área.

<b>Amostra</b>	<b>Ajuste do Zn <math>2p_{3/2}</math></b> Comp.: $E_L$ / FWHM/ Área	<b>Ajuste do O 1s</b> Comp.: $E_L$ / FWHM/ Área
<b>ZnOref</b>	Zn-O: 1021,6/ 2,1/ 6635443	O-Zn: 530,3 / 1,5/ 925671 O-Ovac: 531,2/ 1,5/ 439467 O-H: 532,3/ 2,0 / 527046
<b>Nit + Na 5</b>	Zn-O: 1021,6/ 2,0/ 3337625	O-Zn: 530,3 / 1,5/ 511056 O-Ovac: 531,2/ 1,5/ 171265 O-H: 532,3/ 2,0 /218906
<b>Nit + Na 9</b>	Zn-O: 1021,5/ 2,0/ 3931525	O-Zn: 530,3 / 1,5/ 551230 O-Ovac: 531,2/ 1,5/ 203410 O-H: 532,3/ 2,0 / 194529
<b>Nit + Na 12</b>	Zn-O: 1021,5/ 2,2/ 3686947	O-Zn: 530,3 / 1,5/ 672464 O-Ovac: 531,2/ 1,5/ 293148 O-H: 532,3/ 2,0 / 275577

Comp: Componente(s);  $E_L$ : Energia de Ligação; FWHM - Full width at half maximum (largura à meia altura); Área: obtida através dos ajustes.

A região do Zn  $2p_{3/2}$  foi ajustada e os valores encontrados para as amostras de ZnO sintetizadas estão em concordância com o valor da energia de ligação encontrados para a amostra referência. O critério utilizado na realização dos ajustes levou em consideração que os valores das energias de ligação foram mantidos com variação dentro de  $\pm 0,1$  eV, que é o valor da distância entre dois pontos experimentais consecutivos. As larguras à meia altura foram fixadas para cada componente. São observadas variações nas áreas de cada uma das componentes.

Tendo por base os valores de área, foram calculadas as relações entre as áreas das componentes O-Ovac/O-Zn para cada uma das amostras cujos resultados são apresentados na Tabela 8.

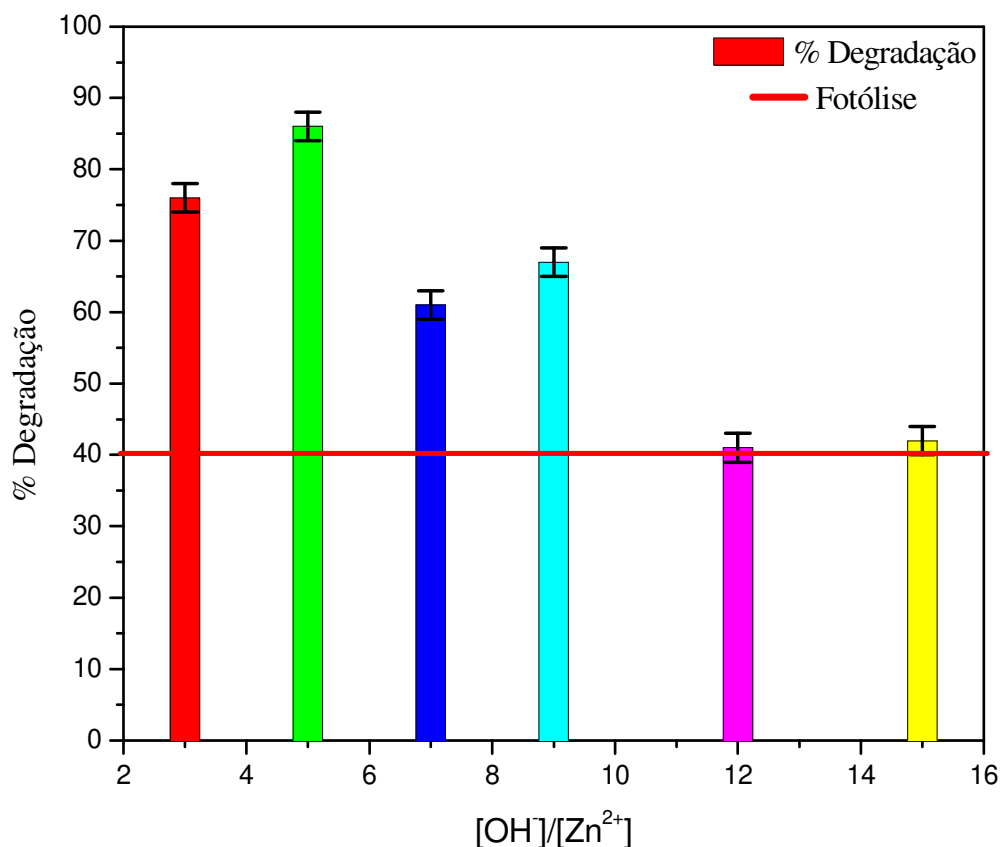
**Tabela 8.** Relação de áreas obtidas para as amostras sintetizadas em comparação com ZnOref.

<b>Amostra</b>	<b>Área O-Ovac/O-Zn</b>	<b>Área O-Ovac/A<sub>total</sub></b>
<b>ZnOref</b>	0,47	0,23
<b>Nit + Na 5</b>	0,34	0,19
<b>Nit + Na 9</b>	0,37	0,21
<b>Nit + Na 12</b>	0,44	0,24

Os menores valores da razão das áreas O-Ovac/O-Zn foram obtidos para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  igual a 5 e estes valores tendem a aumentar com o aumento da razão molar. Da mesma forma, a razão das áreas O-Ovac/A<sub>total</sub> tende a aumentar com o aumento da razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . Esse resultado indica que o aumento da razão molar provoca aumento no número de defeitos associado a vacâncias de oxigênio na superfície das amostras.

### **5.1.5 Avaliação da atividade fotocatalítica**

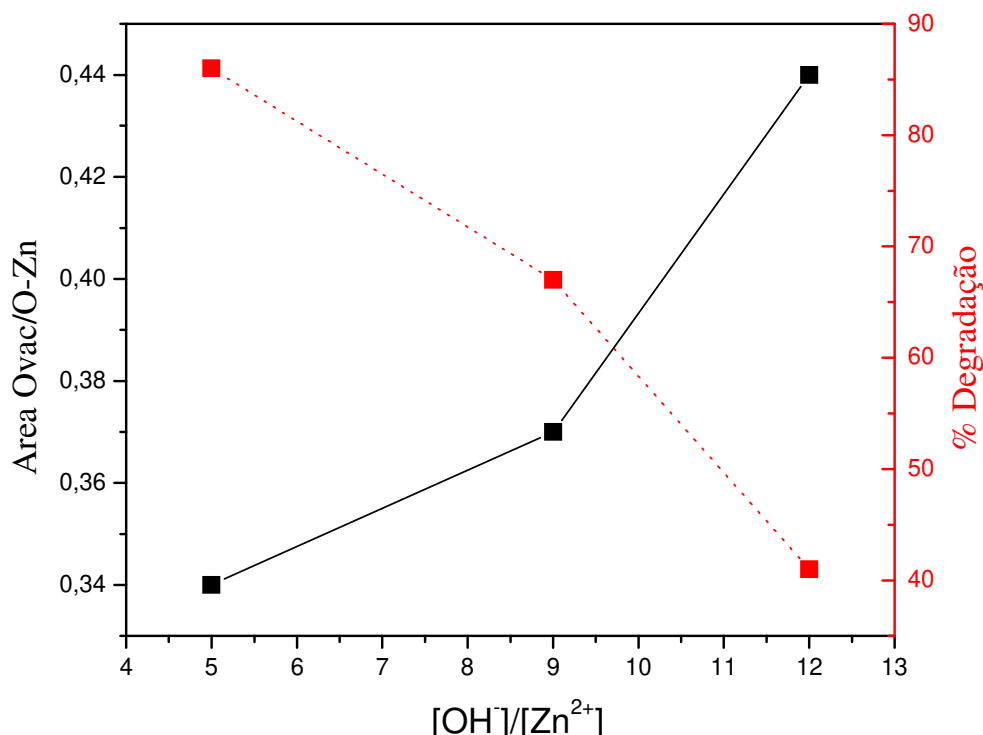
Na Figura 25 está apresentada a porcentagem de degradação da Rodamina B em função da razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . A porcentagem de degradação é maior para as amostras de ZnO preparadas com as menores razões molares e tem a tendência de diminuir para altos valores de razão molar. Nas barras estão apresentados os desvios padrão das medidas de fotocatalise. A barra vermelha indica a reação de fotólise que corresponde à degradação do corante na ausência do fotocatalisador que foi de 40%. Amostras que apresentam uma porcentagem de degradação similar à da fotólise podem ser consideradas inativas.



**Figura 25.** Porcentagem de degradação da rodamina B em função da razão molar para as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e NaOH.

Foram feitas correlações entre os parâmetros obtidos pelas diversas técnicas de caracterização do ZnO com a atividade fotocatalítica de modo a encontrar o parâmetro que tem maior influência sobre a atividade fotocatalítica. Observou-se que as melhores correlações foram obtidas entre os resultados de XPS e a atividade fotocatalítica.

Na Figura 26 estão representados os resultados da relação das áreas O-Ovac/O-Zn com a porcentagem de degradação em função da razão molar. Observa-se que a maior atividade fotocatalítica é observada para a amostra de razão 5 e os resultados de XPS indicam para esta amostra um menor valor para a razão O-Ovac/O-Zn. O aumento no valor da razão O-Ovac/O-Zn provoca diminuição na porcentagem de degradação da rodamina B. Isso indica que o aumento nos defeitos associados a vacâncias de oxigênio na superfície do ZnO causa diminuição na atividade fotocatalítica.



**Figura 26.** Correlação entre a relação das áreas O-Ovac/O-Zn, e porcentagem de degradação em função da razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ .

### **Conclusões parciais obtidas para as amostras de ZnO preparadas com nitrato de zinco e NaOH:**

O método de síntese permitiu obter ZnO de estrutura hexagonal cuja cristalinidade, diâmetro de cristalito e morfologia é fortemente dependente da razão molar utilizada.

Os valores de *bandgap* obtidos estão entre 3,3 e 3,2 eV.

Os valores da energia de Urbach tendem a aumentar com o aumento da razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  o que está relacionado com o aumento na desordem ou seja, a defeitos estruturais do ZnO.

O estudo do estado químico do oxigênio indica a presença de diferentes componentes químicas na superfície do ZnO, duas relacionadas com ligações O-Zn (O-Zn da rede e O-Ovac) e uma componente O-H .

As maiores atividades fotocatalíticas foram obtidas para as amostras com menores razões molares e que correspondem às amostras com menores diâmetros de cristalito e com maiores áreas associadas à componente O-Zn. A presença de defeitos na superfície, associados às componentes de vacâncias de oxigênio (O-Ovac) está diretamente relacionada com a queda na atividade fotocatalítica.

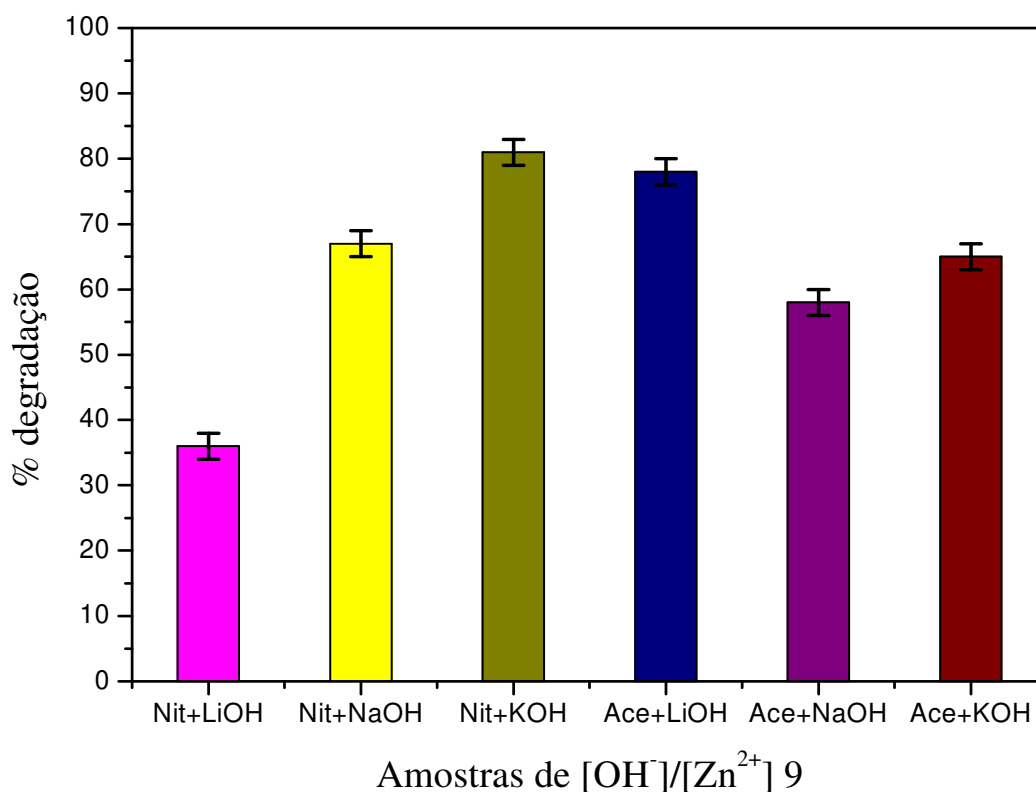
## 6 RESULTADOS COMPARATIVOS COM OS DEMAIS SISTEMAS

A síntese do ZnO foi realizada utilizando as bases LiOH e KOH e o segundo sal precursor de zinco, o acetato de zinco. Em função dos resultados obtidos de atividade fotocatalítica. Serão apresentados a seguir os resultados de caracterização estrutural e eletrônica das amostras preparadas com a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  igual a 9, pois, são representativos das maiores atividades fotocatalíticas.

Os dados de DRS, bem como, os valores de *bandgap* e os ajustes da energia de Urbach para todas as razões molares, estão apresentados no Anexo A. Os dados de DRX no Anexo B, as imagens de MEV estão no Anexo C e no Anexo D os resultados de fotocatalise.

A Figura 27 apresenta os resultados de atividade fotocatalítica obtidos para as amostras sintetizadas com as diferentes bases para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9.

As amostras de ZnO preparadas com nitrato de zinco e NaOH, nitrato de zinco e KOH e acetato de zinco e LiOH apresentaram as atividades mais altas. O ZnO preparado com nitrato de zinco e LiOH apresentou a menor atividade fotocatalítica. Atividades fotocatalíticas da ordem de 60 % ou superiores foram obtidas com as amostras sintetizadas a partir de nitrato de zinco com NaOH ou KOH, e para as amostras contento acetato de zinco com LiOH, NaOH e KOH.



**Figura 27.** Resultado de fotocatalise para as amostras sintetizadas com razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  igual a 9. Lembrando que Nit= nitrato de zinco e Ace = acetato de zinco.

Para um melhor entendimento dos resultados fotocatalíticos a seguir serão apresentados para as razões  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}] = 9$  os resultados de DRX e de MEV, das diferentes amostras sintetizadas, com as respectivas bases utilizadas, bem como, as diferentes fontes de zinco.

## **6.1 Nitrato de Zinco com LiOH, NaOH e KOH**

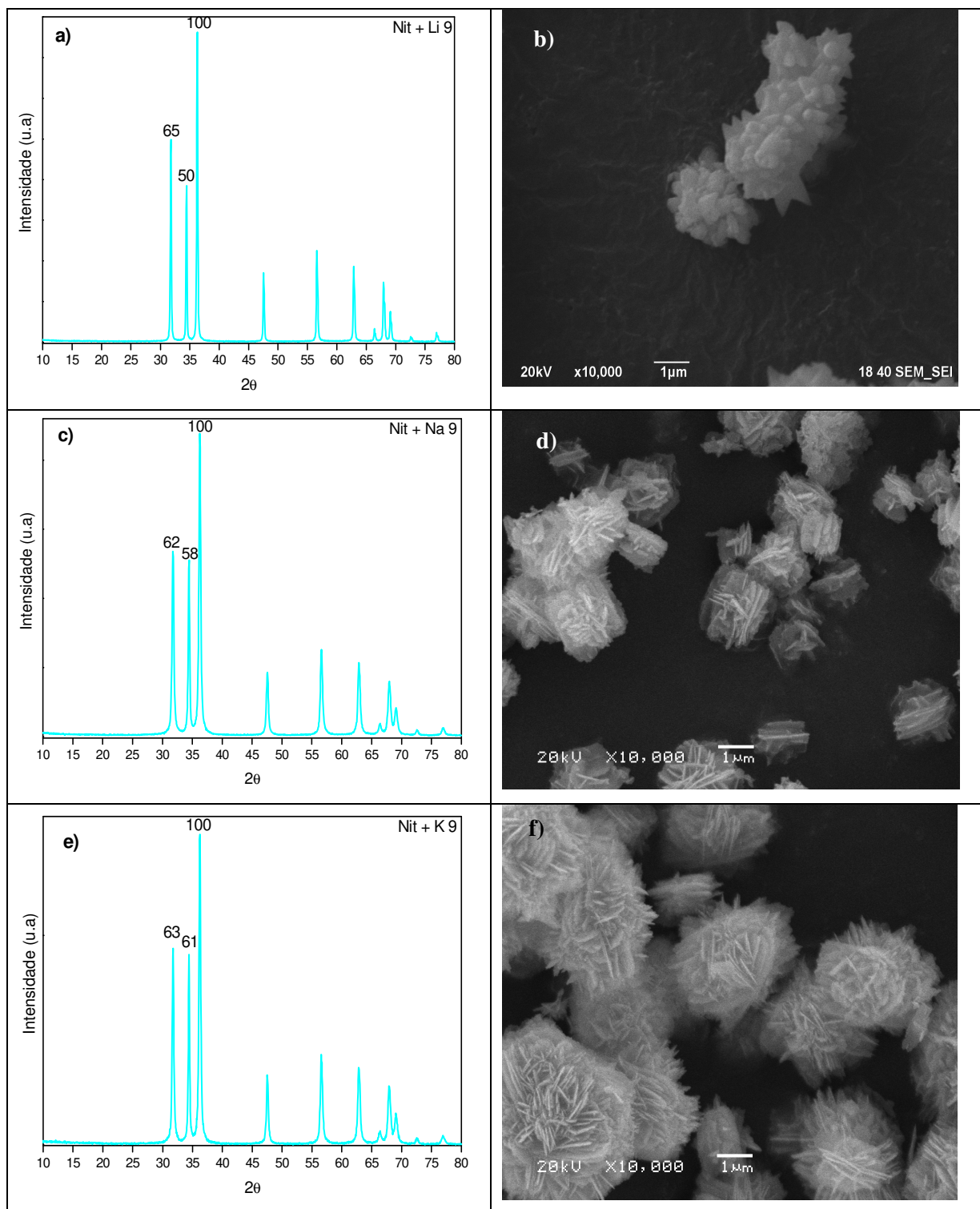
### **6.1.1 DRX e MEV**

A Figura 28 apresenta os difratogramas e suas respectivas imagens de microscopia para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9.

Os difratogramas apresentam os picos característicos da estrutura hexagonal cujas intensidades relativas dos picos (100) e (002) ligeiramente maiores em comparação com o (PDF-361451). As intensidades relativas dos difratogramas das amostras com sódio e potássio são similares. Na amostra contendo lítio observa-se as intensidades relativas diferentes das demais amostras do conjunto, o que pode estar associada a morfologia diferente, devido a texturização da amostra.

As imagens obtidas por MEV mostram que o ZnO apresenta morfologias distintas. A amostra sintetizada com lítio apresenta morfologia irregular com tamanhos entre 0,2 a 2  $\mu\text{m}$  e estruturas menores. Para a amostra com sódio, a morfologia se modifica, aparecem estruturas aleatórias lamelares com tamanhos próximos a 2  $\mu\text{m}$  e as lamelas tem aproximadamente 100 nm de espessura. Na amostra contendo potássio, a morfologia apresentada é irregular com tamanho na ordem de 2 a 5  $\mu\text{m}$  e possui lamelas de aproximadamente 100 nm de espessura.

As diferenças apresentadas nos difratogramas e nas imagens de microscopia estão diretamente relacionadas com a síntese dos materiais, de forma, que fatores como a cinética e a diferença de impurezas (Li, Na e K) comprovadamente alteram a estrutura do material e consequentemente as propriedades eletrônicas.

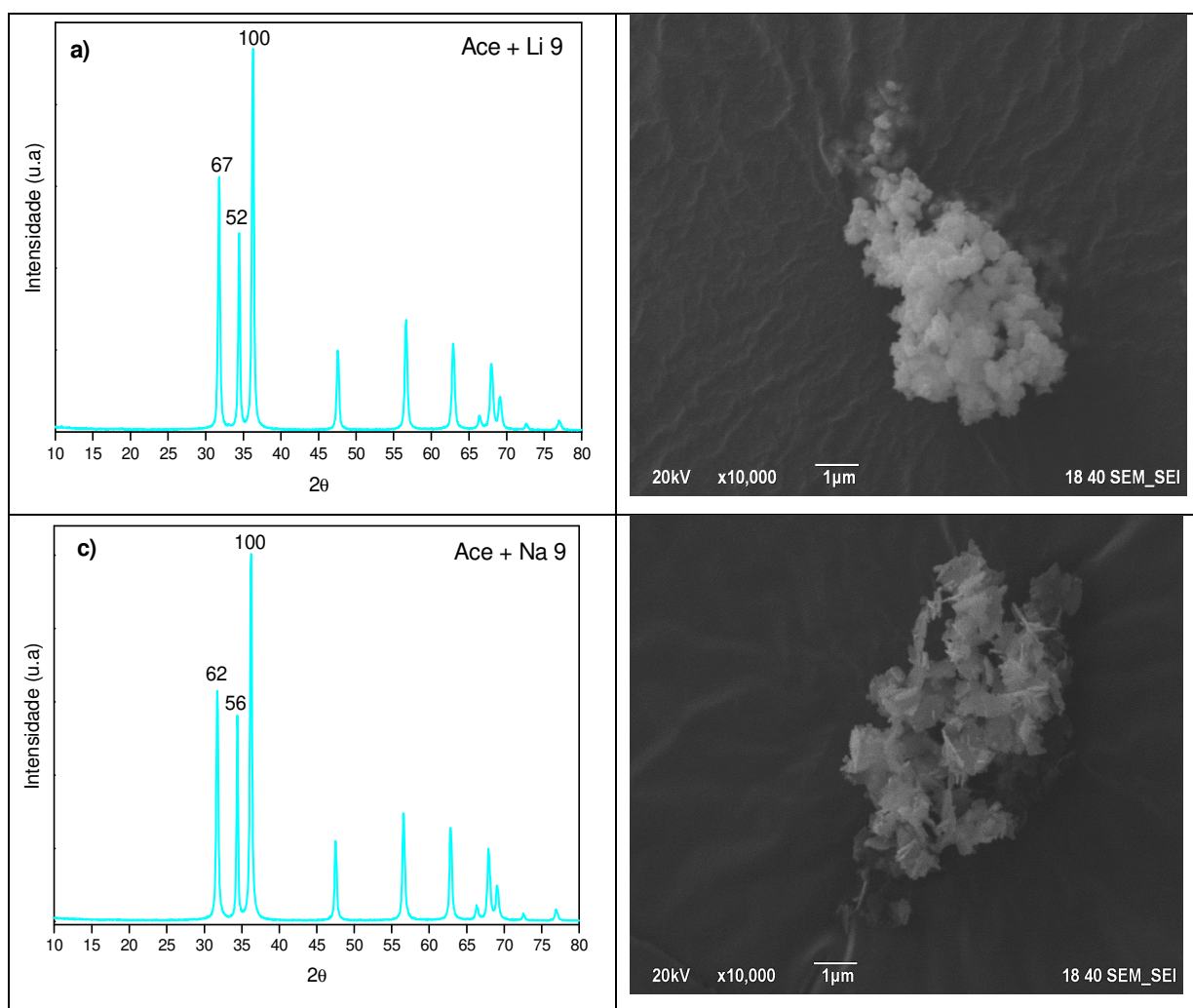


**Figura 28.** Difratomogramas e imagens das amostras sintetizadas. Nitrato e lítio ((a) e (b)) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  9; Nitrato e sódio ((c) e (d)) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  9 e Nitrato e potássio ((e) e (f)) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9

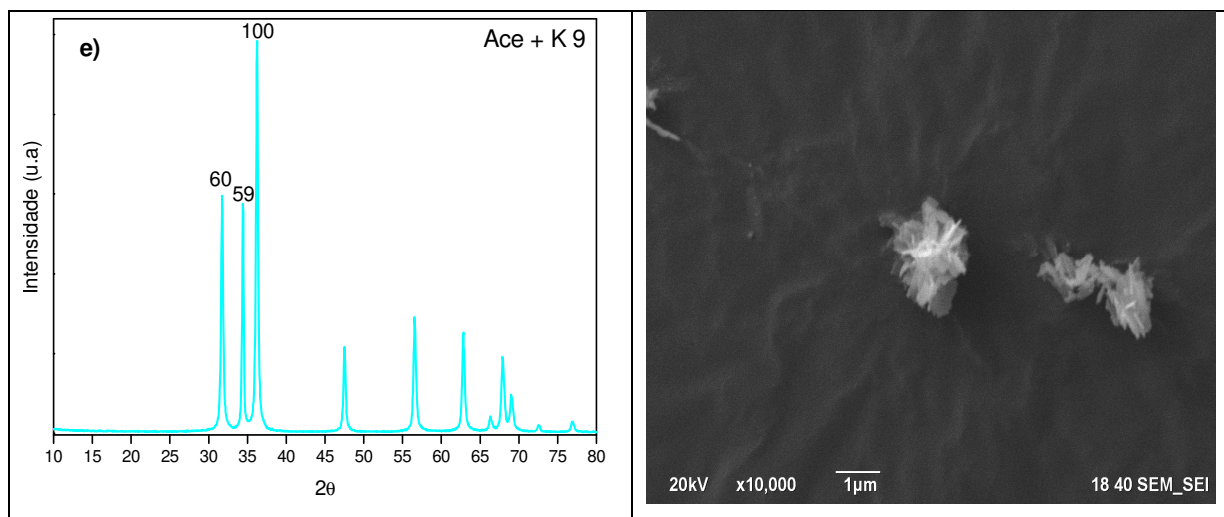
## 6.2 Acetato de Zinco com LiOH, NaOH e KOH

### 6.2.1 DRX e MEV

A Figura 29 apresenta os difratogramas e suas respectivas imagens de microscopia para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9. Para a amostra com lítio observa-se morfologia irregular com tamanhos próximos a  $1\mu\text{m}$ . A amostra com sódio apresenta morfologia de placas com tamanhos entre  $0,5$  a  $1\mu\text{m}$  e larguras na ordem de  $80\text{ nm}$  similar a amostra contendo potássio. Os difratogramas apresentam intensidades relativas para os picos (100) e (002) levemente maior em comparação com o (PDF-361451). As intensidades relativas dos difratogramas das amostras com sódio e potássio são similares. As imagens obtidas por MEV corroboram que as das amostras são compostas por placas. Na amostra contendo lítio, as intensidades relativas diferentes das demais amostras do grupo, onde, por imagens de microscopia há formação de um aglomerado de placas.







**Figura 29.** Difratogramas e imagens das amostras sintetizadas. Acetato e lítio ((a) e (b)) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  9; Acetato e sódio ((c) e (d)) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  9 e Acetato e potássio ((e) e (f)) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9.

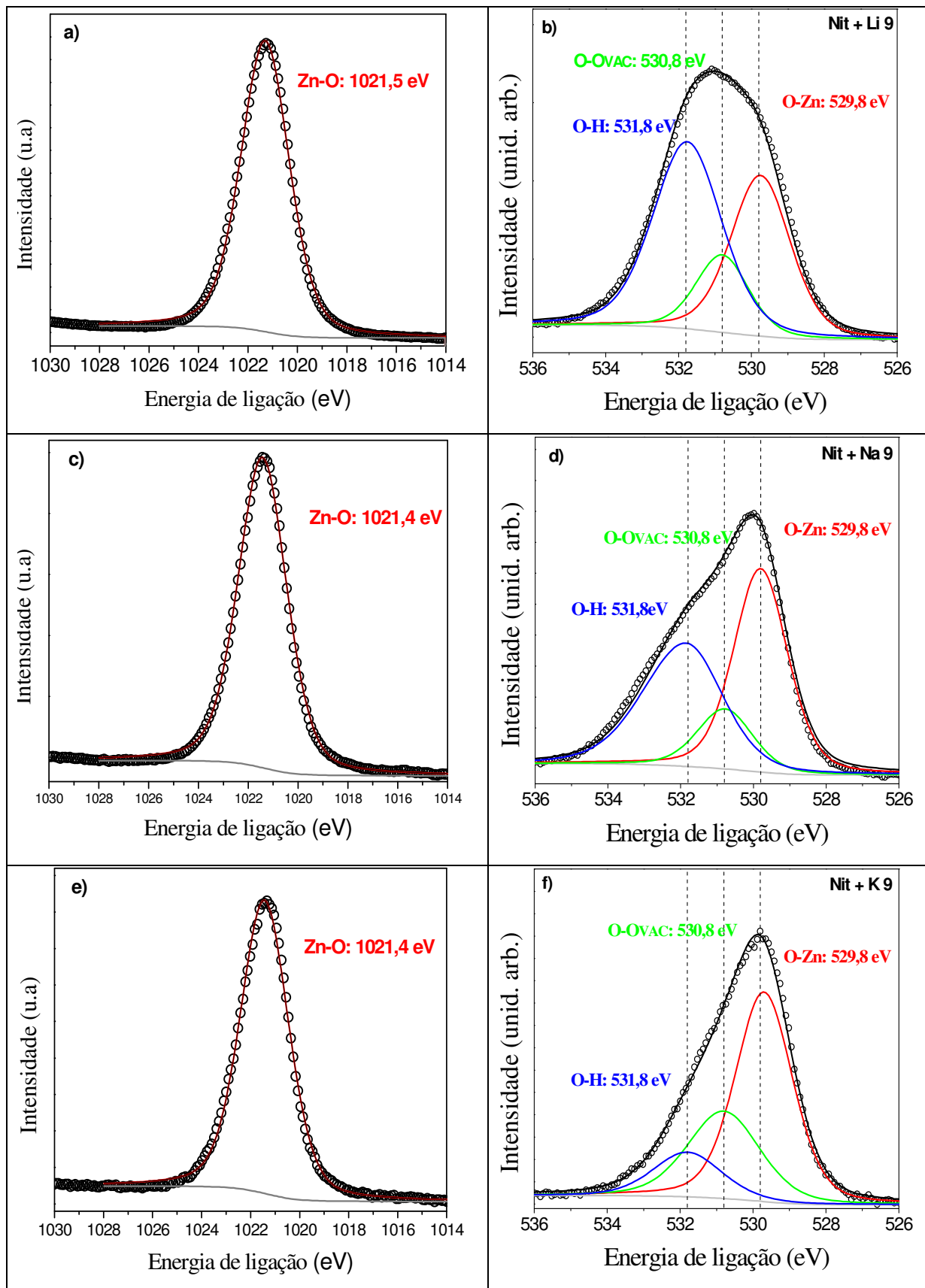
## 6.3 XPS

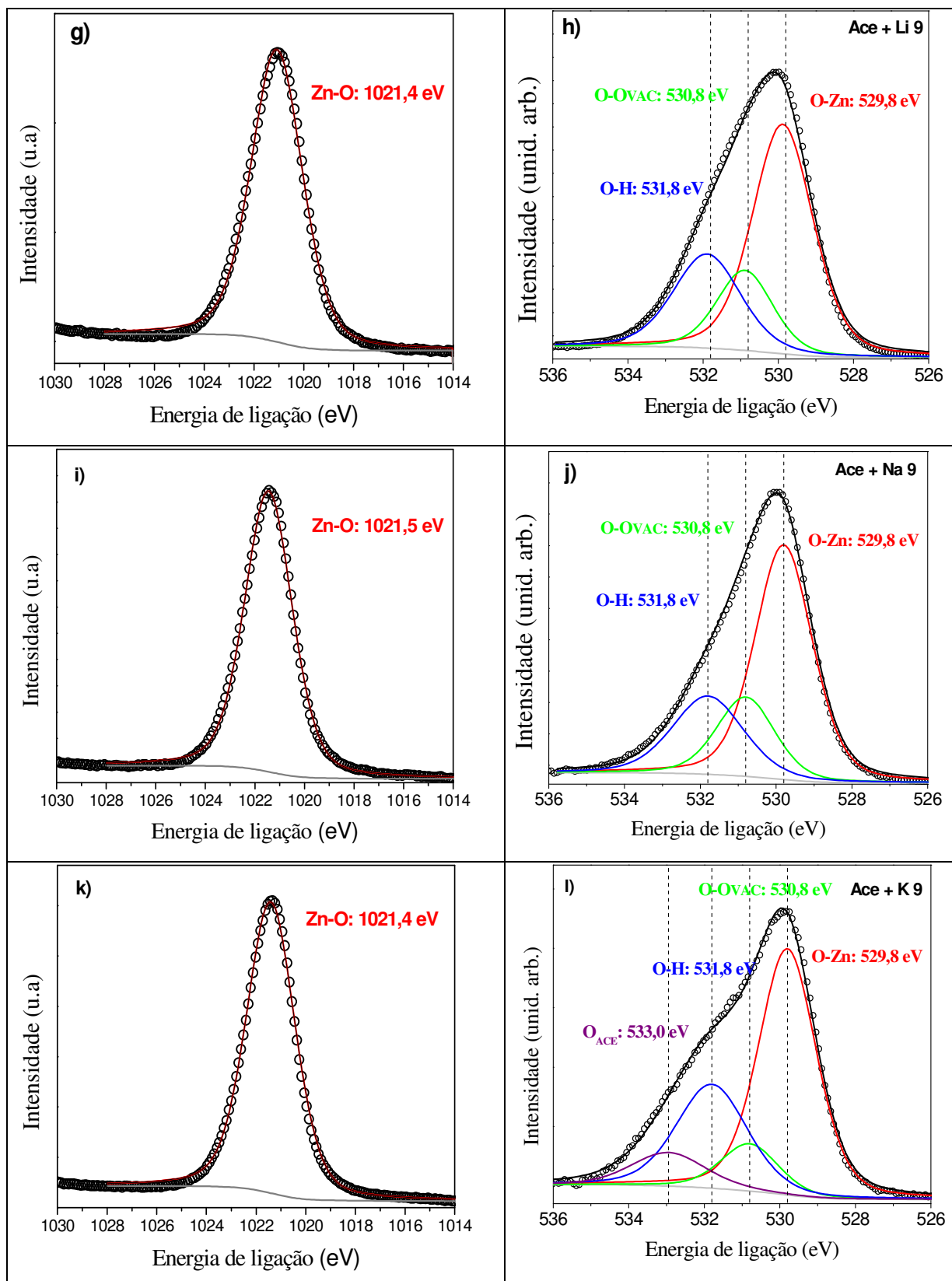
### 6.3.1 Amostras com nitrato e acetato de zinco.

Os espectros de XPS que serão apresentados a seguir foram medidos em um equipamento disponível no IF da Unicamp. Serão mostrados os dados de todas as razões 9 para todas as amostras inclusive da amostra nitrato de zinco e NaOH que foi apresentada no item 5.1.4. Nesse novo sistema não foi utilizada radiação monocromática, e o analisador tem uma menor resolução em energia o que se reflete em aumento nas larguras a meia altura, mas os deslocamentos em energia entre as diferentes componentes químicas os deslocamentos químicos são os mesmos.

Os ajustes realizados para o O 1s com energias de ligação de 531,8 eV (FWHM  $1,8 \pm 0,1$  eV), 530,8 eV (FWHM  $1,8 \pm 0,1$  eV) e 529,8 eV (FWHM  $2,2 \pm 0,1$  eV), respectivamente.

De forma análoga ao explicado anteriormente no Capítulo 5.1.4, observa-se uma variação nos valores de energia da região do Zn  $2p_{3/2}$  de  $\pm 0,1$  eV e O 1s de  $-0,5$  eV em comparação com os dados apresentados anteriormente. As medidas realizadas na UNICAMP apresentam componentes com um FWHM maior devido as diferenças de fonte de raios X e o analisador de elétrons, porém, estão de acordo com a literatura para o  $\text{ZnO}$ <sup>92,94,95</sup>. Na amostra sintetizada com acetato e potássio foi observado uma componente em 533,0 eV, sendo este referente a presença de acetato<sup>96</sup>. Os espectros de alta resolução da região do Zn  $2p_{3/2}$  e O 1s obtidos para as diferentes amostras com razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9, sintetizadas com nitrato e acetato de zinco estão apresentados na Figura 30.





**Figura 30.** Espectros de XPS das amostras sintetizadas com nitrato e acetato de zinco para a razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9. Para as amostras preparadas com nitrato, são mostradas as regiões do Zn 2p e O 1s para as amostras com lítio (a, b), sódio (c, d) ou potássio (e, f). As mesmas regiões são apresentadas para as amostras sintetizadas com acetato contendo lítio, sódio ou potássio. O ajuste dos dados corresponde às linhas. Os dados experimentais são representados por pontos.

A Tabela 9 apresenta os resultados dos ajustes realizados para o Zn2p<sub>3/2</sub> e O 1s das amostras preparadas com nitrato e acetato de zinco em comparação com ZnOref.

**Tabela 9.** Resultados quantitativos relativos aos ajustes dos dados de XPS do Zn 2p<sub>3/2</sub> e O 1s das amostras preparadas com nitrato e acetato de zinco em comparação com ZnOref. São apresentados os valores de energia de ligação em eV (E<sub>L</sub>), largura a meia altura (FWHM) e área.

<b>Amostra</b>	<b>Ajuste do Zn 2p<sub>3/2</sub></b> Comp.: E <sub>L</sub> / FWHM/ Área	<b>Ajuste do O 1s</b> Comp.: E <sub>L</sub> / FWHM/ Área
<b>ZnOref</b>	Zn-O: 1021,5/ 2,3/ 392,5901	O-Zn: 529,8 / 1,8/ 62,17913 O-Ovac: 530,8/ 1,8/ 12,53439 O-H: 531,8/ 2,2 / 34,76411
<b>Nit + Li 9</b>	Zn-O: 1021,4/ 2,3/ 179546,8	O-Zn: 529,8 / 1,8/ 4789,513 O-Ovac: 530,8/ 1,8/ 2328,97 O-H: 531,8/ 2,2 / 6171,593
<b>Nit + Na 9</b>	Zn-O: 1021,4/ 2,3/ 356,3065	O-Zn: 529,8 / 1,8/ 35,00526 O-Ovac: 530,8/ 1,8/ 10,63908 O-H: 531,8/ 2,2 / 31,95948
<b>Nit + K 9</b>	Zn-O: 1021,4/ 2,3/ 566,3094	O-Zn: 529,8 / 1,8/ 58,12719 O-Ovac: 530,8/ 1,8/ 14,06247 O-H: 531,8/ 2,2 / 20,38345
<b>Ace + Li 9</b>	Zn-O: 1021,4/ 2,3/ 39561,09	O-Zn: 529,8 / 1,8/ 22858,17 O-Ovac: 530,8/ 1,8/ 7354,95 O-H: 531,8/ 2,2 / 10351,04
<b>Ace + Na 9</b>	Zn-O: 1021,5/ 2,3/ 737,9482	O-Zn: 529,8 / 1,8/ 81,86813 O-Ovac: 530,8/ 1,8/ 27,66232 O-H: 531,8/ 2,2 / 33,34087
<b>Ace + K 9</b>	Zn-O: 1021,4/ 2,3/ 404,9698	O-Zn: 529,8 / 1,8/ 45,4152 O-Ovac: 530,8/ 1,8/ 8,710041 O-H: 531,8/ 2,2 / 23,42783 O-Ace: 533,0/ 2,3/ 7,909914

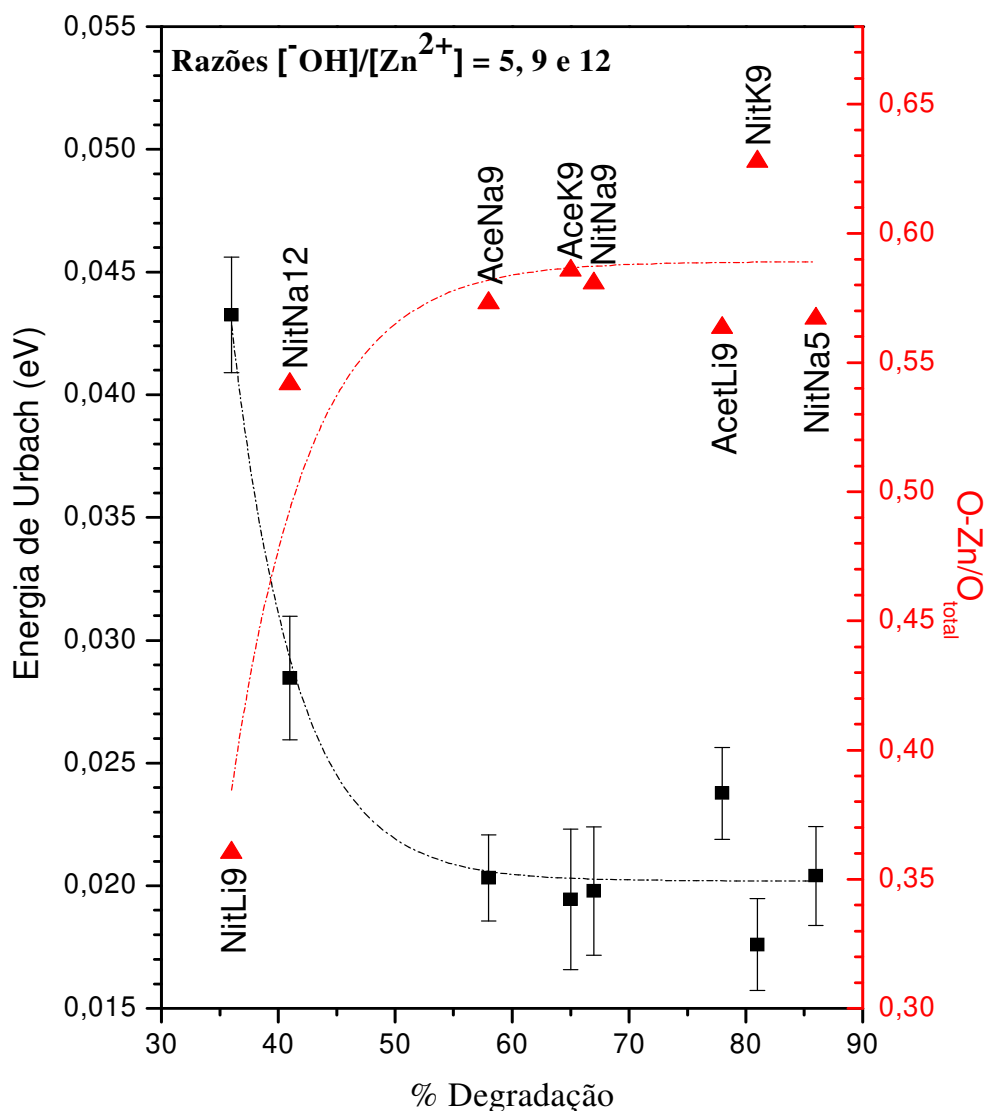
A partir dos resultados obtidos da análise de XPS que são os valores das áreas relativas das diferentes componentes do O 1s foram calculadas as relações entre as áreas O-Ovac/O-Zn e O-Ovac/Atotal que são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 10.** Relação de áreas obtidas para as amostras sintetizadas com razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 em comparação com ZnOref.

<b>Amostra</b>	<b>Área O-Ovac/O-Zn</b>	<b>Área O-Zn/A<sub>total</sub></b>
<b>ZnOref</b>	0,20	0,57
<b>Nit + Li</b>	0,49	0,36
<b>Nit + Na</b>	0,30	0,45
<b>Nit + K</b>	0,24	0,63
<b>Ace + Li</b>	0,32	0,56
<b>Ace + Na</b>	0,34	0,57
<b>Ace + K</b>	0,19	0,59

A correlação entre os dados de fotocatalise com os dados de UV-Vis (Tabela A1 do Anexo A) e de XPS está apresentada na Figura 31 onde os valores de energia de Urbach (eixo y do lado esquerdo) e da relação de áreas para o O 1s (eixo y lado direito) em função da porcentagem de degradação para todas as amostras de razão 9. Cabe ressaltar, que nessa figura foram adicionados os resultados obtidos para as razões 5 e 12 que foram medidos para as amostras de nitrato de zinco e NaOH.

Nesse gráfico, observa-se que os maiores valores obtidos para a energia de Urbach e os menores valores para as razões de área O-Zn/Ototal resultam nas menores atividades fotocatalíticas. O aumento nos valores da razão O-Zn/Ototal conduzem a um aumento na atividade fotocatalítica.



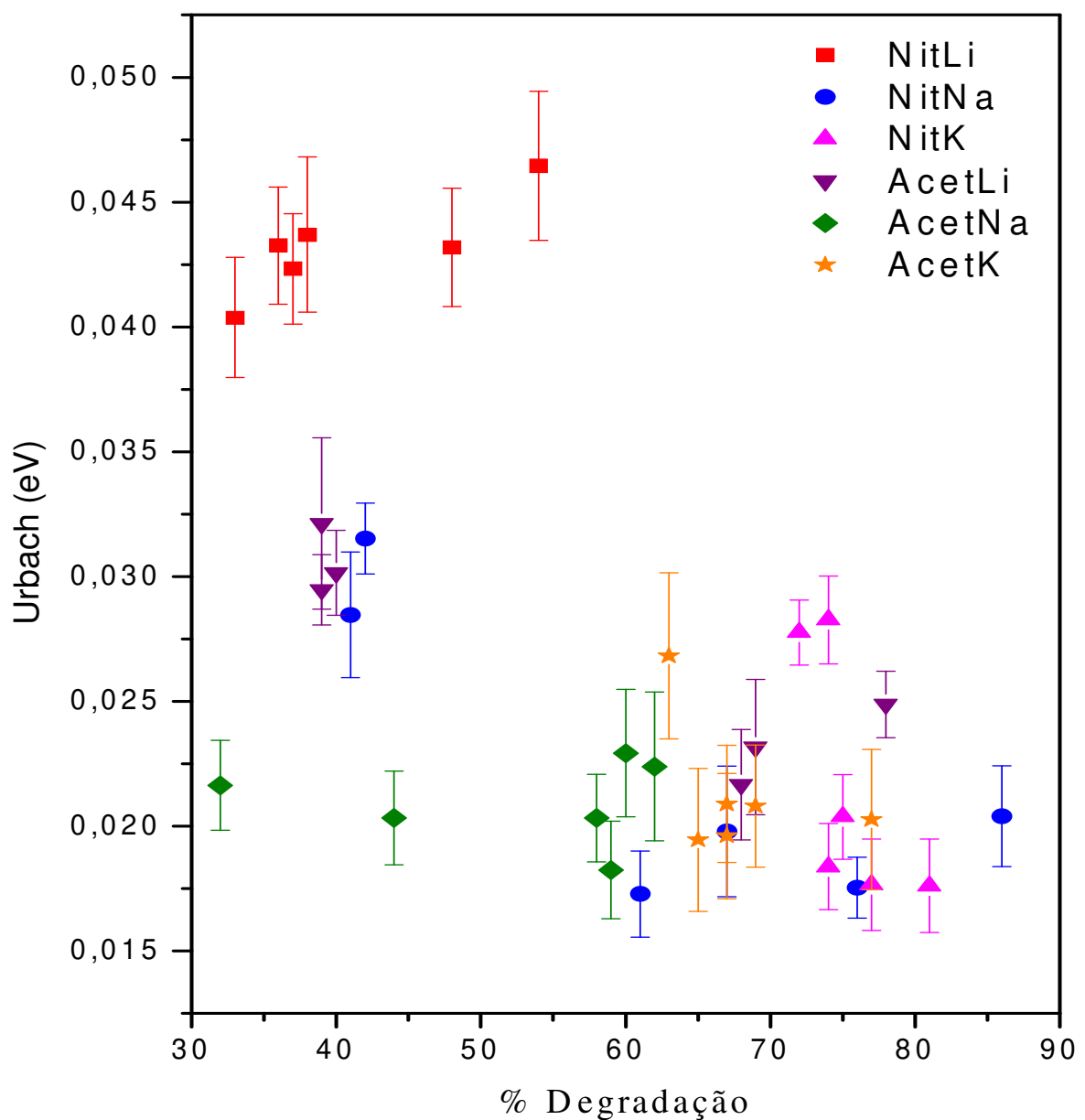
**Figura 31.** Correlação entre energia de Urbach, e razão das áreas O-Zn/O<sub>total</sub> com a porcentagem de degradação. Os pontos quadrados referem-se aos valores da energia de Urbach com o desvio padrão e os triângulos referem-se aos valores obtidos por XPS para a relação entre as áreas de O-Zn/O<sub>total</sub>.

A Figura 32 apresenta os valores de energia de Urbach em função da porcentagem de degradação para todas as amostras sintetizadas neste trabalho. Observa-se que há 3 conjuntos distintos de valores da energia de Urbach. O primeiro grupo entre 0,040 a 0,050 eV que são os valores mais altos obtidos e estão associados aos valores baixos de degradação entre 32 e 54%, este grupo refere-se as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH.

O segundo grupo de resultados tem valores de energia de Urbach entre 0,028 a 0,032 eV, e corresponde às amostras sintetizadas com acetato de zinco e LiOH (para razões [OH<sup>-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] 3, 5 e 7) e nitrato de zinco e NaOH para razões [OH<sup>-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] 12 e 15. O terceiro grupo compreende as demais amostras, e observa-se que os valores da energia de Urbach está entre 0,015 eV a 0,027 eV, e que a porcentagem de degradação varia entre 30 e 86 %. A análise dos valores da energia

de Urbach para todas as amostras permite colocar em evidência uma tendência que mostra que a maior atividade fotocatalítica está associada com os menores valores de energia de Urbach. Altos valores da energia de Urbach conduzem a uma menor atividade fotocatalítica. As duas exceções observadas, que não obedecem a esta tendência, que apresentam baixa atividade fotocatalítica e baixo valor da energia de Urbach deverão ser melhor investigados. Como não dispomos no momento de dados de XPS para O 1s para todas as amostras esperamos que futuros experimentos nos permitirão desvendar a origem do comportamento dessas amostras.

Na literatura, a energia de Urbach está associada a fônons, impurezas, e distúrbios estruturais<sup>97</sup>. Neste trabalho observa-se de modo geral, que a maior atividade fotocatalítica está associada a uma menor concentração de defeitos na estrutura e na superfície do ZnO.



**Figura 32.** Valores de energia de Urbach vs % degradação para todas as amostras sintetizadas.

## 7 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi sintetizado ZnO através do método de precipitação em meio aquoso utilizando diferentes bases e sais precursores de zinco. Em todas as sínteses ZnO de estrutura hexagonal foi obtido como fase única cujo *bandgap* variou entre 3,2 e 3,3 eV.

A variação da razão molar influenciou a morfologia do ZnO, que variou entre formas esferoidais, a placas e bastões assim como nos valores de diâmetro de cristalito e na energia de Urbach.

Os experimentos de XPS permitiram caracterizar os átomos da superfície do ZnO. Resultados do nível 2p do Zn permitiram caracterizar um único ambiente químico para o zinco que está presente em ligações Zn-O e os experimentos do nível 1s do O permitiram determinar três ambientes químicos diferentes para o oxigênio: O-Zn, O-Ovac e O-H.

Foi construído uma câmara especial para a realização dos ensaios de atividade fotocatalítica, e os dados foram obtidos com êxito.

A avaliação das propriedades fotocatalíticas do ZnO mostrou que a porcentagem de degradação da Rodamina B é fortemente influenciada pelas propriedades de superfície do ZnO e pela desordem estrutural. A maioria das amostras preparadas apresentou atividade fotocatalítica, mas o ZnO preparado com nitrato de zinco e hidróxido de lítio não apresentou atividade fotocatalítica relevante.



## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Bhatia, S.; Verma, N.; Bedi, R. K. *Results Phys.* **2017**, *7*, 801–806.
- (2) Chen, X.; Wu, Z.; Liu, D.; Gao, Z. *Nanoscale Res. Lett.* **2017**, *12* (143), 4–13.
- (3) Amin, G.; Asif, M. H.; Zainelabdin, a.; Zaman, S.; Nur, O.; Willander, M. *J. Nanomater.* **2011**, *2011*.
- (4) Ghoderao, K. P.; Jamble, S. N.; Kale, R. B. *Optik (Stuttg.)*. **2018**, *156*, 758–771.
- (5) Web of Science, disponível em <https://www.periodicos.capes.gov.br> (acessado em 02/12/2018).
- (6) ferdinandodesousa, disponível em <https://ferdinandodesousa.com/2017/09/15/capibaribe-o-7-rio-mais-poluido-brasil/> (acessado em 06/10/2018).
- (7) Globo, disponível em <http://g1.globo.com/VCnoG1/0,,MUL1245842-8491,00.html> (acessado em 05/12/2018).
- (8) Chequer, F. M. D.; Oliveira, G. A. R. De; Ferraz, E. R. A.; Cardoso, J. C.; Zanoni, M. V. B.; Oliveira, D. P. De. *Eco-Friendly Text. Dye. Finish.* **2013**, *capitulo 6*, 151–176.
- (9) dos Santos, A. B.; Cervantes, F. J.; van Lier, J. B. *Bioresource Technology.* **2007**, pp 2369–2385.
- (10) Arun Prasad, A. S.; Bhaskara Rao, K. V. *Global Journal of Biotechnology & Biochemistry.* **2010**, pp 80–86.
- (11) Burkinshaw, S. M.; Salihu, G. *Dye. Pigment.* **2013**, *99* (3), 548–560.
- (12) Dallago, R. M.; Smaniotto, A.; Oliveira, L. C. A. de. *Quim. Nova* **2005**, *28* (3), 433–437.
- (13) Przystas, W.; Zablocka-Godlewska, E.; Grabinska-Sota, E. *Water. Air. Soil Pollut.* **2012**, *223*, 1581–1592.
- (14) Chong, M. N.; Jin, B.; Chow, C. W. K.; Saint, C. *Water Res.* **2010**, *44* (10), 2997–3027.
- (15) Wijetunga, S.; Li, X. F.; Jian, C. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *177* (1–3), 792–798.
- (16) Ben Mansour, H.; Houas, I.; Montassar, F.; Ghedira, K.; Barillier, D.; Mosrati, R.; Chekir-Ghedira, L. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2012**, *19*, 2634–2643.
- (17) Lhomme, L.; Brosillon, S.; Wolbert, D. **2008**, *70*, 381–386.
- (18) Yang, H.; Cheng, H. *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *56*, 392–396.
- (19) Lu, J.; Zhang, T.; Ma, J.; Chen, Z. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 140–145.
- (20) Almeida, E.; Regina, M.; Aparecida, M. *Quim. Nova* **2004**, *27* (5), 818–824.
- (21) Coleman, H. M.; Marquis, C. P.; Scott, J. A.; Chin, S.; Amal, R. *Chem. Eng. J.* **2005**, *113*, 55–63.
- (22) Zhang, X.; Wang, Y.; Li, G.; Qu, J. *J. Hazard. Mater. B* **2006**, *134*, 183–189.
- (23) Jolivet, J.-P.; Henry, M.; Livage, J.; Bescher, E. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis*, 3<sup>o</sup> Edition.; John Wiley & Sons Ltd: Masson- Paris, **2000**.
- (24) Marcus, Y. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87* (18), 2995–2999.

- (25) Smith, D. W. *J. Chem. Educ.* **1977**, *54* (9), 540.
- (26) Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. *Materials (Basel)*. **2014**, *7* (4), 2833–2881.
- (27) Nagaraja, R.; Kottam, N.; Girija, C. R.; Nagabhushana, B. M. *Powder Technol.* **2012**, *215–216*, 91–97.
- (28) Moezzi, A.; McDonagh, A. M.; Cortie, M. B. *Chem. Eng. J.* **2012**, *185–186*, 1–22.
- (29) Pillai, S. C.; Kelly, J. M.; Ramesh, R.; McCormack, D. E. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3268–3281.
- (30) Li, J.; Sun, Q.; Jin, C.; Li, J. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (1), 921–929.
- (31) Mahmoud, S. a.; Fouad, O. a. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2015**, *136*, 38–43.
- (32) Spasiano, D.; Marotta, R.; Malato, S.; Fernandez-Ibañez, P.; Di Somma, I. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *170–171*, 90–123.
- (33) Hadis, M.; Özgür, Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.
- (34) Richard J. D. Tilley. Chichester, England **2006**, p 270.
- (35) Crystal Impact. disponível em <https://www.crystalimpact.com/diamond/v3download.htm> (acessado (25/02/2017)).
- (36) Wang, Z. L. *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, R829–R858.
- (37) Mun, K.; Wei, C.; Sing, K.; Ching, J. *Water Res.* **2016**, *88*, 428–448.
- (38) Xu, S.; Wang, Z. L. *Nano Res.* **2011**, *3* (9), 676–684.
- (39) Kołodziejczak-Radzimska, A.; Jesionowski, T. *Materials (Basel)*. **2014**, *7*, 2833–2881.
- (40) Baruah, S.; Dutta, J. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10* (April), 013001.
- (41) Noori, H.; Deraman, K. Bin. In *International conference of Engineering, Information technology, and science*; Bandar Sunway - Malaysia, **2014**; p 7.
- (42) Sharma, R. K.; Ghose, R. *Ceram. Int.* **2015**, *41* (1), 967–975.
- (43) Salahuddin, N. A.; El-kemary, M.; Ibrahim, E. M. *Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *5* (4), 82–88.
- (44) Sepulveda-Guzman, S.; Reeja-Jayan, B.; de la Rosa, E.; Torres-Castro, A.; Gonzalez-Gonzalez, V.; Jose-Yacaman, M. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *115* (1), 172–178.
- (45) McBride, R. A.; Kelly, J. M.; McCormack, D. E. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13* (5), 1196–1201.
- (46) Lanje, A. S.; Sharma, S. J.; Ningthoujam, R. S.; Ahn, J.; Pode, R. B. *Adv. Powder Technol.* **2013**, *24* (1), 331–335.
- (47) Bodke, M. R.; Purushotham, Y.; Dole, B. N.; Materials, A. *Cerâmica* **2018**, *64*, 91–96.
- (48) Wahab, R.; Kim, Y.; Shin, H. *Mater. Trans.* **2009**, *50* (8), 2092–2097.
- (49) Wang, L.; Muhammed, M.; Division, M. C. **1999**, 2871–2878.
- (50) Moezzi, A.; Cortie, M.; McDonagh, A. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (18), 4871–4878.
- (51) Reichle, R. a.; McCurdy, K. G.; Hepler, L. G. *Canadian Journal of Chemistry*. **1975**, pp

- 3841–3845.
- (52) Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. a. C. M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77* (September 2001), 102–116.
- (53) Kubacka, A.; Fern, M.; Col, G. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1555–1614.
- (54) Mourão, H. a J. L.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C. *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, *382* (2), 284–292.
- (55) Silva, M.; Marques, R. *Brazilian J. Chem. Eng.* **2002**, *19* (04), 359–363.
- (56) Lasa, H. de; Serrano, B.; Salaices, M. *Photocatalytic Reaction Engineering*, First edit.; Springer, Ed.; New York, **2005**.
- (57) Ziolli, R. L.; Jardim, W. F. *Quim. Nova* **1998**, *21* (3), 319–325.
- (58) Teoh, W. Y.; Scott, J. A.; Amal, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 629–639.
- (59) Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F. *Quim. Nova* **1998**, *2* (1), 69–72.
- (60) Li, D.; Haneda, H. *Chemosphere* **2003**, *51*, 129–137.
- (61) Mourão, H. a J. L.; De Mendonça, V. R.; Malagutti, A. R.; Ribeiro, C. *Quim. Nova* **2009**, *32* (8), 2181–2190.
- (62) Ibhaddon, A.; Fitzpatrick, P. *Catalysts* **2013**, *3*, 189–218.
- (63) Ziolli, R. L.; Jardim, W. F. *Quim. Nova* **1998**, *21* (3), 319–325.
- (64) Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, a M. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (2), 671–698.
- (65) Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. *Quim. Nova* **2009**, *32* (1), 188–197.
- (66) Armin Franz Isenmann. *Corantes*, 1<sup>o</sup> Edição.; Timóteo, MG, **2013**.
- (67) Pubchem, disponível em [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/rhodamine\\_b](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/rhodamine_b). ( acessado em 18/02/2018)
- (68) Beshir, W. B.; Eid, S.; Gafar, S. M.; Ebraheem, S. *Appl. Radiat. Isot.* **2014**, *89*, 13–17.
- (69) Bhattacharyya, K. G.; SenGupta, S.; Sarma, G. K. *Appl. Clay Sci.* **2014**, *99*, 7–17.
- (70) Qi, P.; Lin, Z.; Li, J.; Wang, C.; Meng, W.; Hong, H.; Zhang, X. *Food Chem.* **2014**, *164*, 98–103.
- (71) Watanabe, T.; Takirawa, T.; Honda, K. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (19), 1845–1851.
- (72) Fan, Y.; Chen, G.; Li, D.; Luo, Y.; Lock, N.; Jensen, A. P.; Mamakhel, A.; Mi, J.; Iversen, S. B.; Meng, Q.; Iversen, B. B. *Int. J. Photoenergy* **2012**, 1–7.
- (73) Thiago N. M. Cervantes, D. A. M. Z. e H. de S. *Quim. Nova* **2009**, *32* (9), 2423–2428.
- (74) Konstantinou, I. K.; Albanis, T. a. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *49*, 1–14.
- (75) Lizama, C.; Freer, J.; Baeza, J.; Mansilla, H. D. *Catal. Today* **2002**, *76*, 235–246.
- (76) Bansal, P.; Sud, D. *Desalination* **2011**, *267* (2–3), 244–249.
- (77) Akyol, a.; Yatmaz, H. C.; Bayramoglu, M. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *54*, 19–24.
- (78) Kumar, S. G.; Rao, K. S. R. K. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 3306–3351.

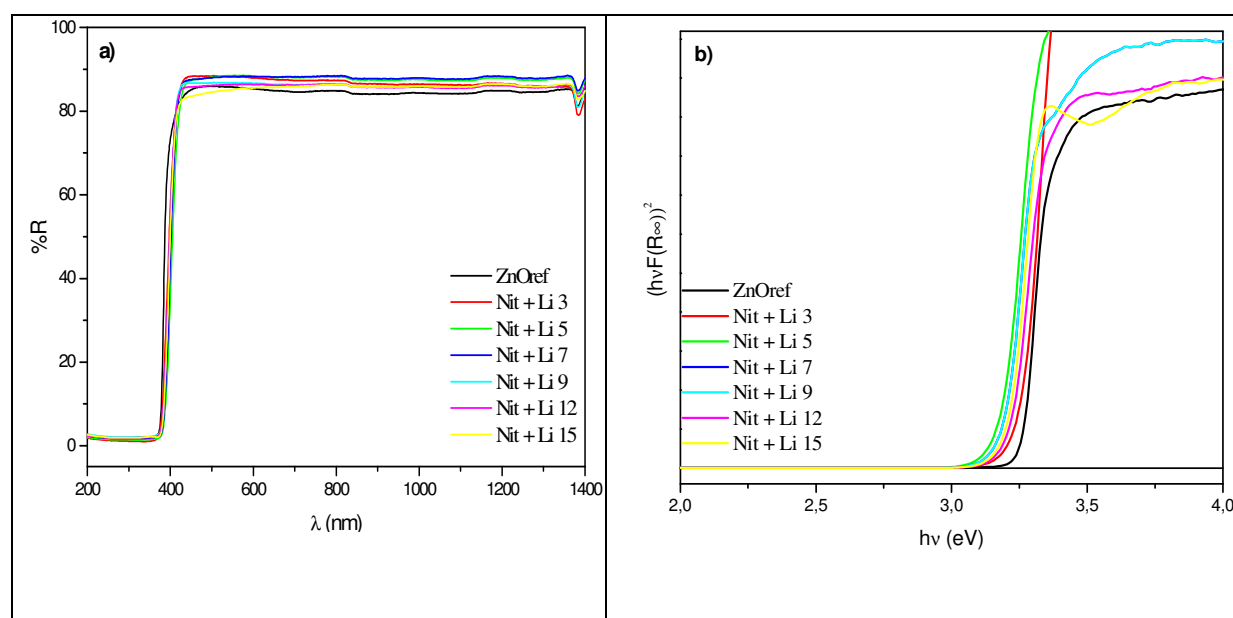
- (79) Uekawa, N.; Yamashita, R.; Wu, Y. J.; Kakegawa, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 442–446.
- (80) Singh, J.; Mittu, B.; Chauhan, A.; Sharma, A.; Singla, M. L. *Int. J. Fundam. Appl. Sci.* **2012**, *1* (4), 91–93.
- (81) Gomes, C.; Lu, J. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2003**, *155*, 133–143.
- (82) Jain, R.; Mathur, M.; Sikarwar, S.; Mittal, A. *J. Environ. Manage.* **2007**, *85*, 956–964.
- (83) Vianna, V. B.; Tôrres, A. R.; Azevedo, E. B. *Quim. Nova* **2008**, *31* (6), 1353–1358.
- (84) Umar, A.; Akhtar, M. S.; Dar, G. N.; Abaker, M.; Al-Hajry, a.; Baskoutas, S. *Talanta* **2013**, *114*, 183–190.
- (85) Rodrigo, R.; Paranhos, G.; Lopez-richard, V.; Sergio, P. *Rev. Bras. Ensino Física* **2008**, *30* (4), 4502.
- (86) Shimadzu Corporation, disponível em <http://www.shimadzu.com/an/ftir/support/ftirtalk/talk1/intro.html> (accessed Aug 25, 2017).
- (87) Gonçalves, Í. G.; Petter, C. O. *Rem Rev. Esc. Minas* **2007**, *60* (3), 491–496.
- (88) Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2015**, *252* (8), 1700–1710.
- (89) J. Tauc; R. Grigorovici; A. Vancu. *Phys. stat. sol.* **1966**, *15*, 627–637.
- (90) Sa-Yakant, V.; Glyde, H. R. *Comments Cond. Mat. Phys.* **1987**, *13*, 35–48.
- (91) Cullity, B. D.; Stock, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction*, 2<sup>o</sup> Edition.; Pearson Education Limited, Ed.; Pearson New International Edition: London, **2014**.
- (92) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Physical Eletronics, Inc, **1995**.
- (93) Sun, X. W.; Yang, Y. *ZnO Nanostructures and their applications*; Taylor & Francis Group, Ed.; Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, **2012**.
- (94) Rodrigues, A.; Castegnaro, M. V.; Arguello, J.; Alves, M. C. M.; Morais, J. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *402*, 136–141.
- (95) Rodrigues, A.; do Carmo Martins Alves, M.; Morais, J. *Mater. Des.* **2018**, *142*, 240–246.
- (96) Mar, L. G.; Timbrell, P. Y.; Lamb, R. N. *Thin Solid Films* **1993**, *223* (2), 341–347.
- (97) Rai, R. C. *J. Appl. Phys.* **2013**, *113* (15).

## ANEXO A: Resultados de DRS das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH

Os espectros de absorção obtidos na faixa do UV-Vis estão apresentados abaixo para as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH em comparação com a amostra ZnOref.

A Figura A1 (a) apresenta o dado bruto das amostras sintetizadas em comparação com ZnOref. Os espectros obtidos apresentam similaridade em comparação com a amostra ZnOref, independentemente da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . Observa-se que há uma diminuição da intensidade próximo a 400 nm, análogo ao que ocorre com a amostra nitrato de zinco e NaOH e KOH.

A obtenção do valor da diferença entre a BV  $\rightarrow$  BC está apresentado na Figura A1 (b).



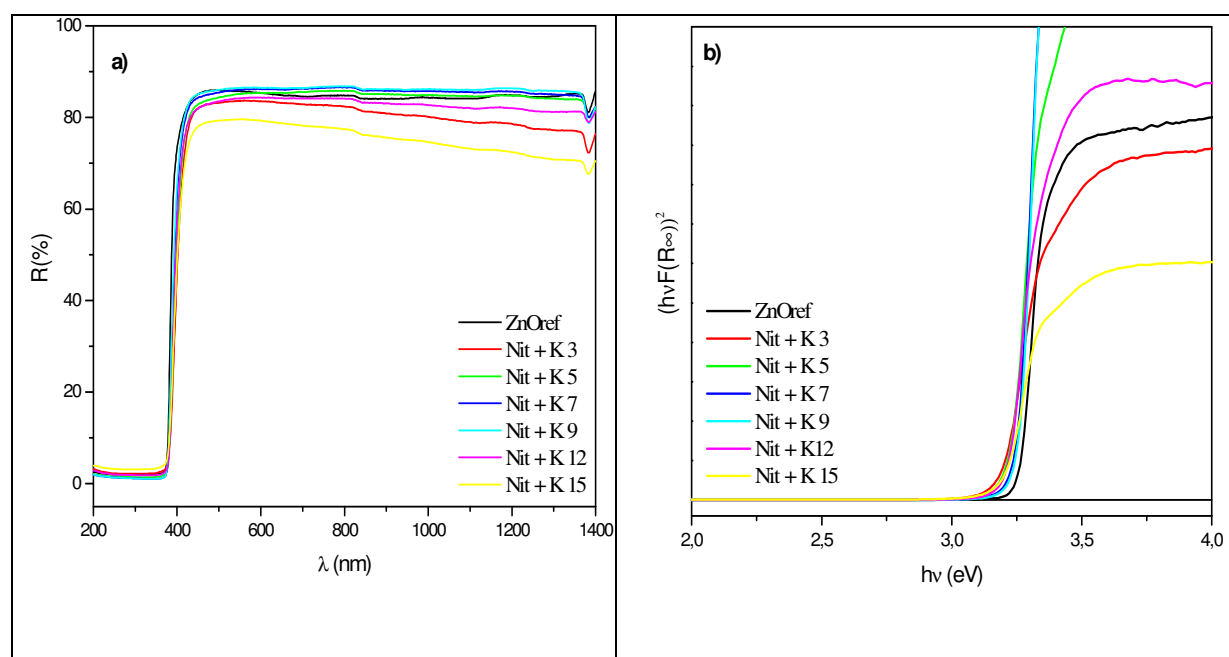
**Figura A1-** (a) Espectros de UVVis (b) Obtenção do valor da  $E_g$  das amostras preparadas com nitrato de zinco e LiOH.

### Amostras Sintetizadas com Nitrato de Zinco e KOH

Os espectros de absorção obtidos na faixa do UV-Vis estão apresentados abaixo para as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e KOH em comparação com a amostra ZnOref.

A Figura A2 (a) apresenta o dado bruto das amostras sintetizadas em comparação com ZnOref. Os espectros obtidos não apresentam grande diferença em comparação com a amostra ZnOref, independentemente da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . Observa-se que há uma diminuição da intensidade próximo a 400 nm, análogo ao que ocorre com a amostra nitrato de zinco e NaOH.

A obtenção do valor da banda proibida foi calculada a partir do gráfico de Tauc e que está apresentado está apresentado na Figura A2(b) que corresponde a diferença entre a BV  $\rightarrow$  BC.



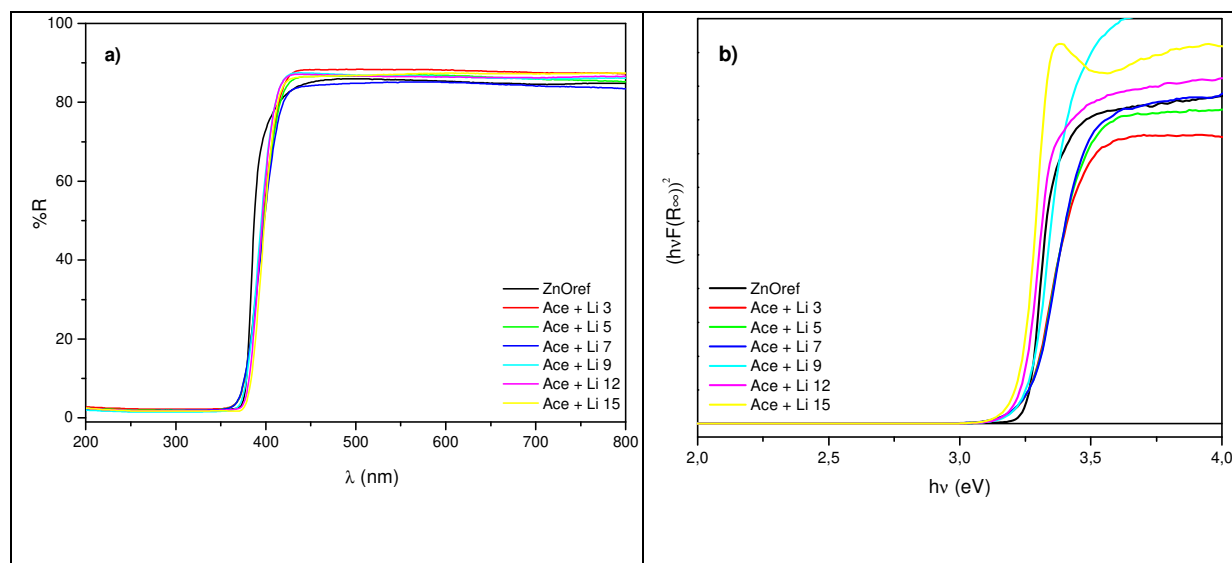
**Figura A2-** (a) Espectros de DRS (b) Obtenção do valor da  $E_g$  das amostras preparadas com nitrato de zinco e KOH.

### Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e LiOH

Os espectros de absorção obtidos na faixa do UV-Vis estão apresentados abaixo para as amostras sintetizadas com acetato de zinco e LiOH em comparação com a amostra ZnOref.

A Figura A3 (a) apresenta o dado bruto das amostras sintetizadas em comparação com ZnOref. Os espectros obtidos não apresentam grande diferença em comparação com ZnOref, independentemente da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . Observa-se que há uma diminuição da intensidade próximo a 400nm, idêntico ao que ocorre com as amostras sintetizadas anteriormente.

A obtenção do valor da banda proibida foi calculada a partir do gráfico de Tauc e que esta apresentada na Figura A3 (b) que corresponde a obtenção do  $E_g$ .



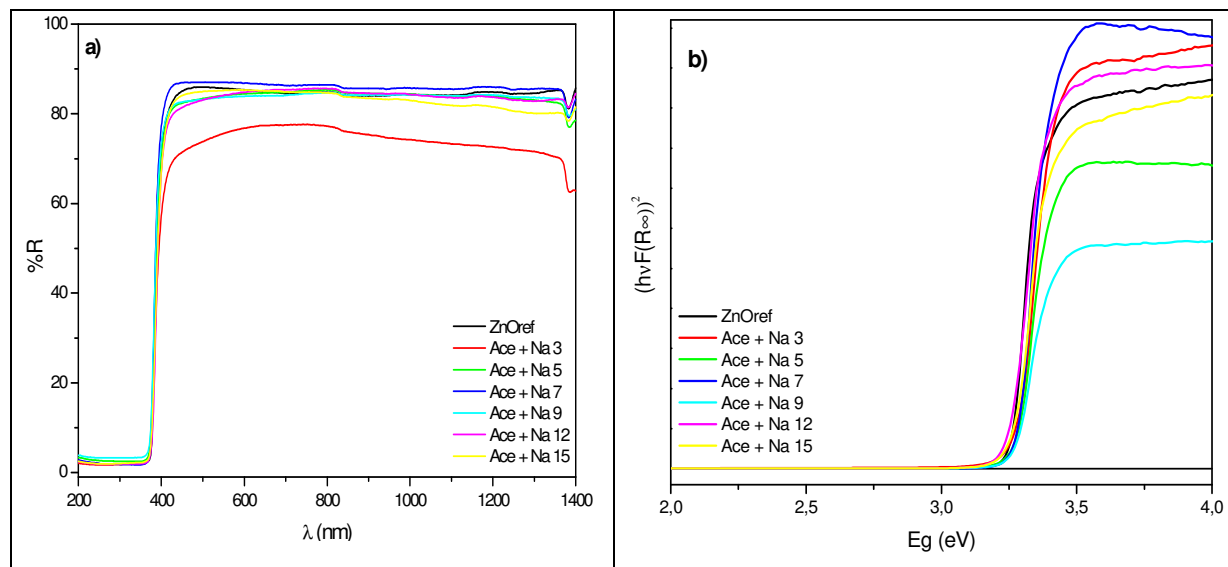
**Figura A3-** (a) Espectros de UVVis (b) Obtenção do valor da  $E_g$  das amostras preparadas com acetato de zinco e LiOH.

### Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e NaOH

Os espectros de absorção obtidos na faixa do UV-Vis estão apresentados abaixo para as amostras sintetizadas com acetato de zinco e NaOH em comparação com a amostra ZnOref.

A Figura A4 (a) apresenta o dado bruto das amostras sintetizadas em comparação com ZnOref. Os espectros obtidos não apresentam grande diferença em comparação com a amostra ZnOref, independentemente da razão  $[OH^-]/[Zn^{2+}]$ , exceto a amostra com razão molar 3 que apresenta um menor valor de refletância em comparação com as demais amostras. Observa-se que há uma diminuição da intensidade próximo a 400nm, análogo ao que ocorre com a amostra nitrato de zinco e NaOH.

A obtenção do valor da  $E_g$  calculado através da diferença entre a BV  $\rightarrow$  BC está apresentado na Figura A4 (b).



**Figura A4.**(a) Espectros de UVVis (b) Obtenção do valor da  $E_g$  das amostras preparadas com acetato de zinco e NaOH.

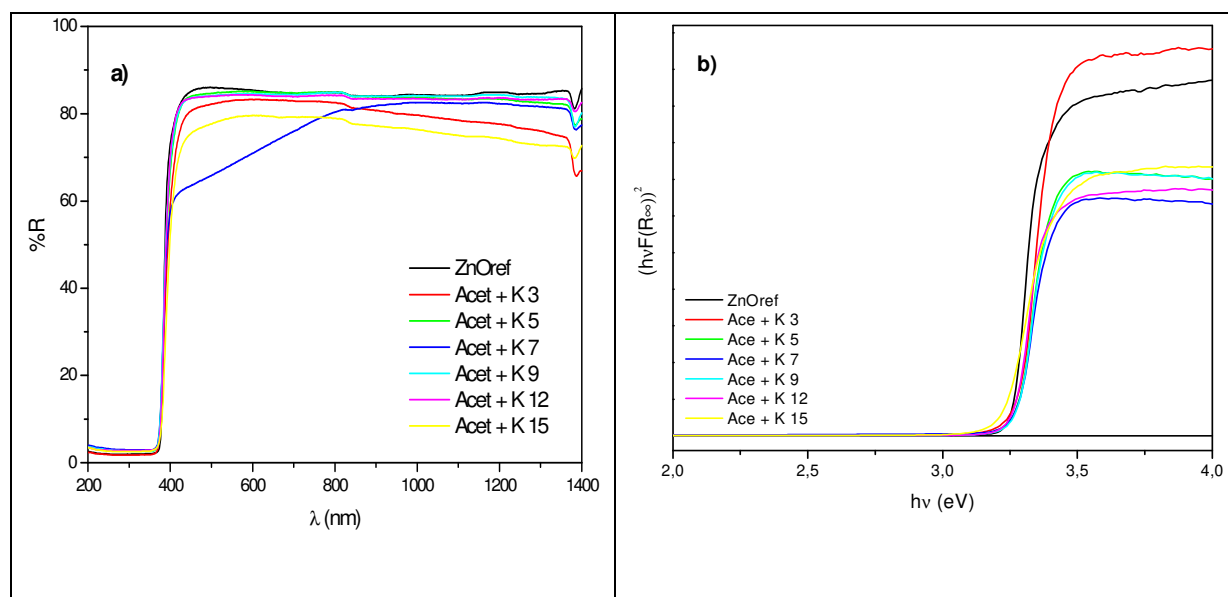
### Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e KOH

Os espectros de absorção obtidos na faixa do UV-Vis estão apresentados abaixo para as amostras sintetizadas com acetato de zinco e KOH em comparação com a amostra ZnOref.

A Figura A5 (a) apresenta o dado bruto das amostras sintetizadas em comparação com ZnOref. Alguns dos espectros obtidos apresentam similaridade em comparação com a amostra ZnOref. As amostras com razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3 e 15 apresentam menor intensidade, porém com perfil semelhante ao demais. A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 7 apresenta uma absorção na região do visível, mesmo não sendo observado visualmente diferença na coloração da amostra sintetizada. Em todas as amostras observa-se que há uma diminuição da intensidade próximo a 400 nm.



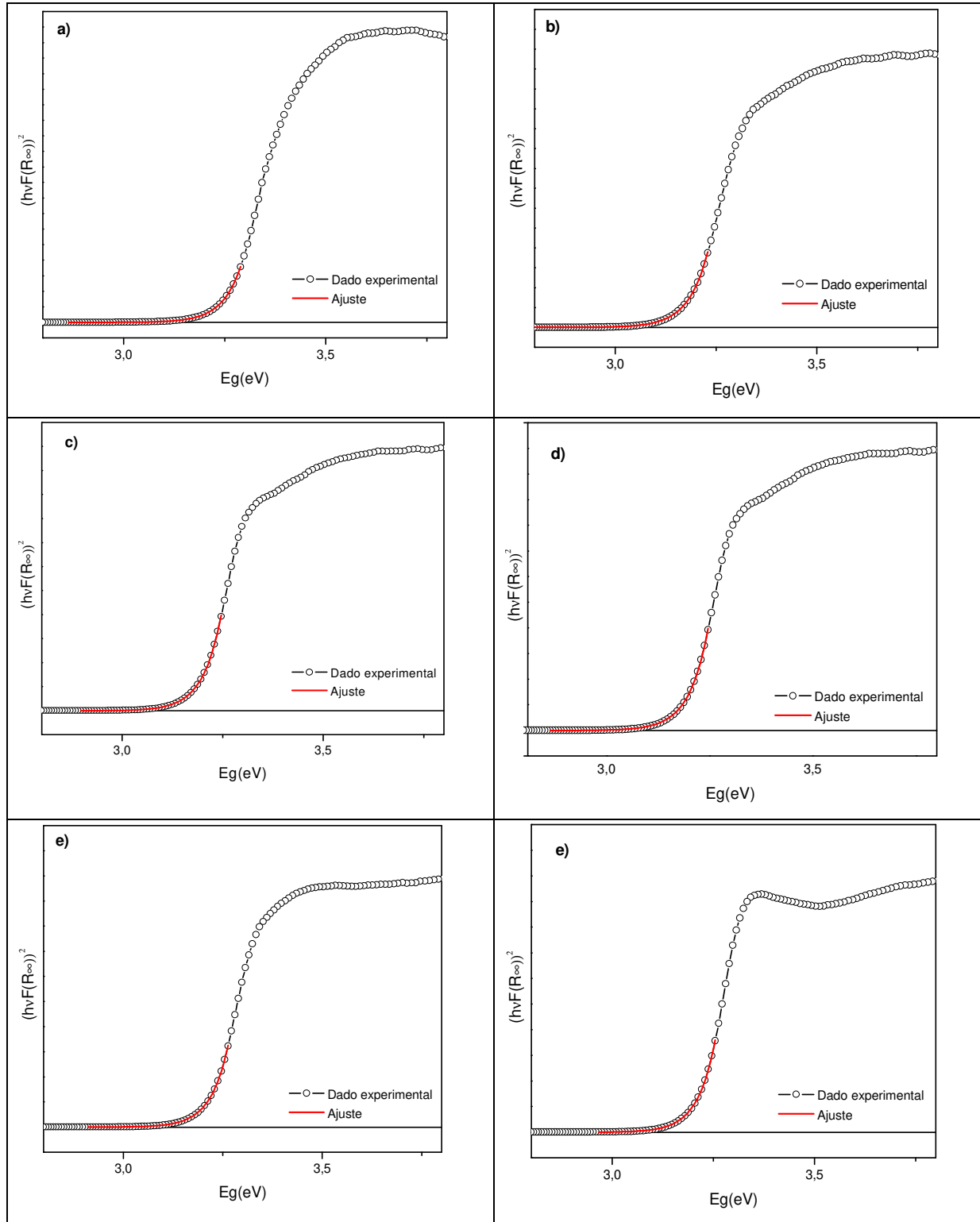
A obtenção do valor da diferença entre a BV  $\rightarrow$  BC está apresentado na Figura A5 (b).



**Figura A5.** (a) Espectros de UVVis (b) Obtenção do valor da  $E_g$  das amostras preparadas com acetato de zinco e KOH.

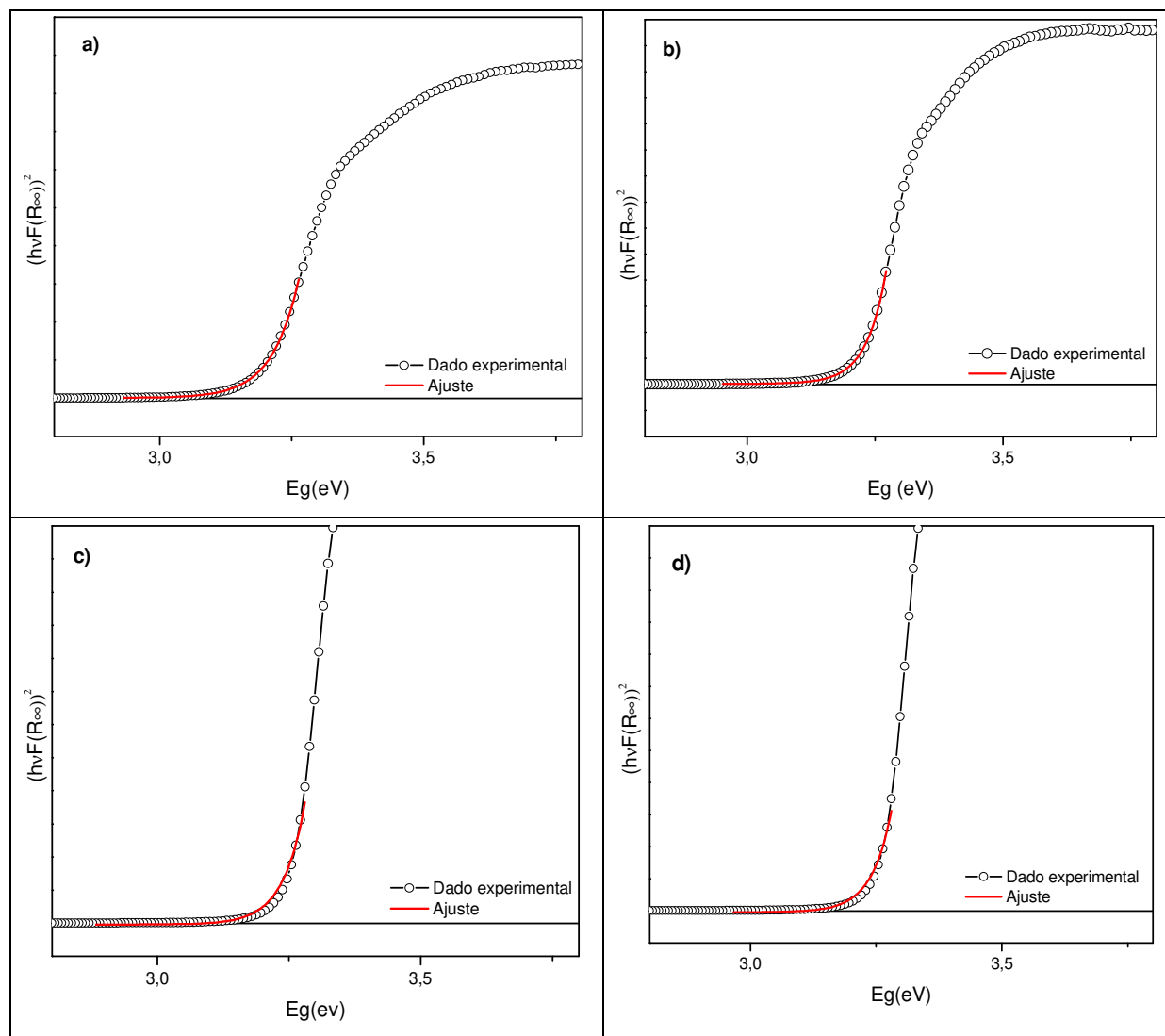
## Determinação da energia de Urbach

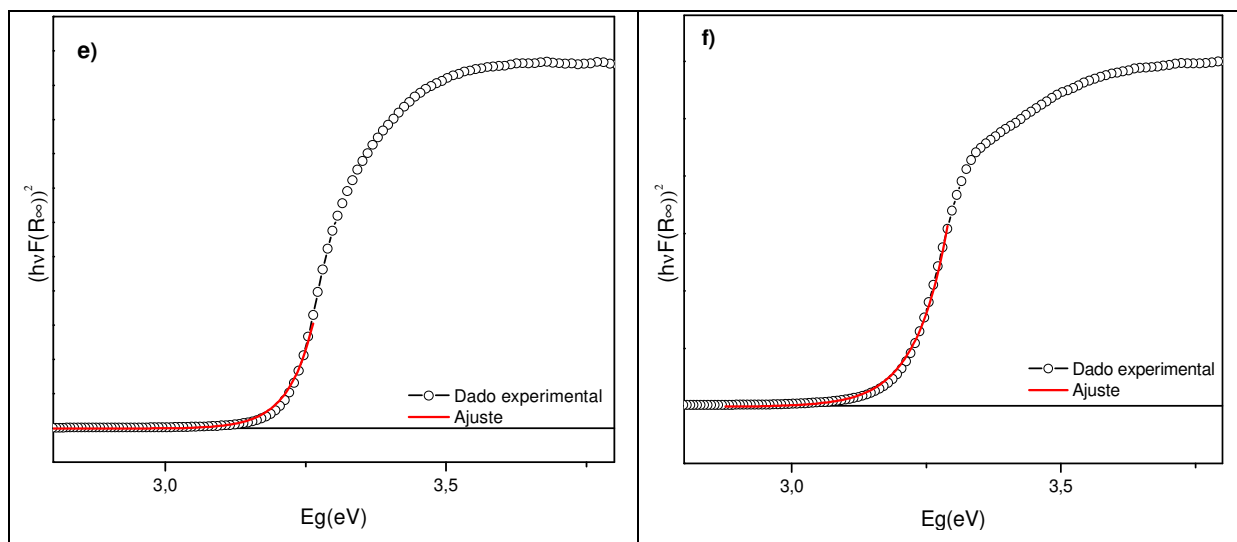
A Figura A6 apresenta os ajustes realizados para a obtenção da energia de Urbach, como valor de  $E_0$  para as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH.



**Figura A6.** Ajustes da energia de Urbach para as amostras de nitrato de zinco e LiOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 7, d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9, e) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 12 e f) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

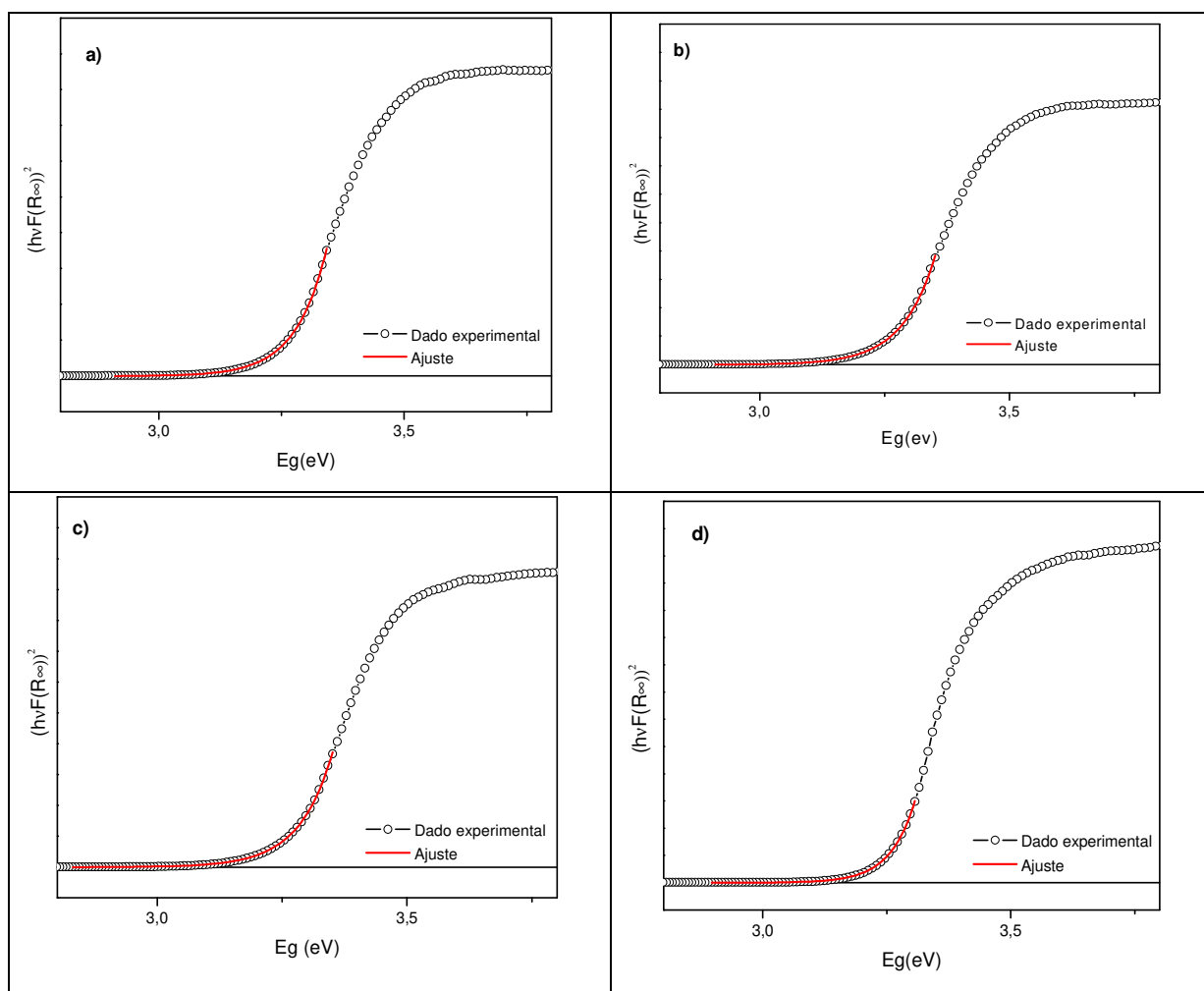
A Figura A7 apresenta os ajustes da energia de Urbach, para a obtenção do valor de  $E_0$  para as amostras sintetizadas com nitrato de zinco e KOH.

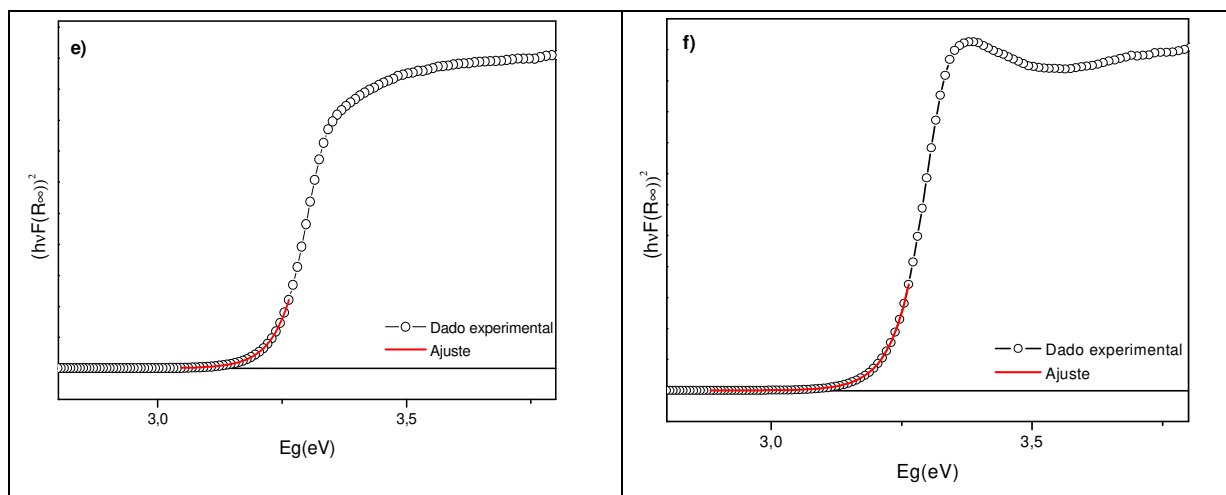




**Figura A7.** Ajustes da energia de Urbach para as amostras de nitrato de zinco e KOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 7, d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9, e) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 12 e f) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

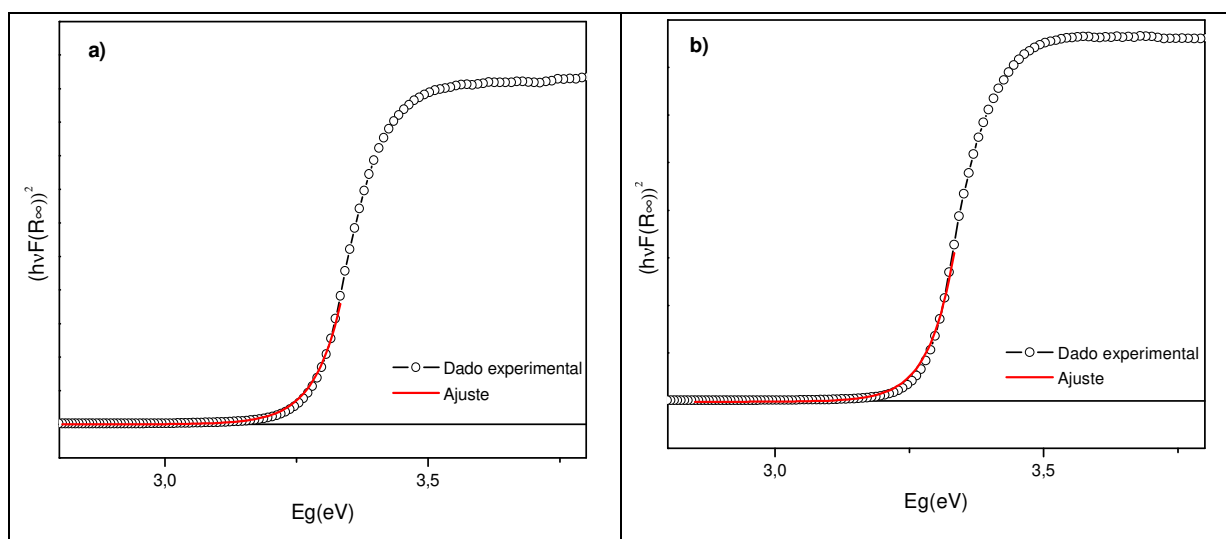
A Figura A8 apresenta os ajustes para a obtenção do valor de  $E_0$  referente a energia de Urbach.

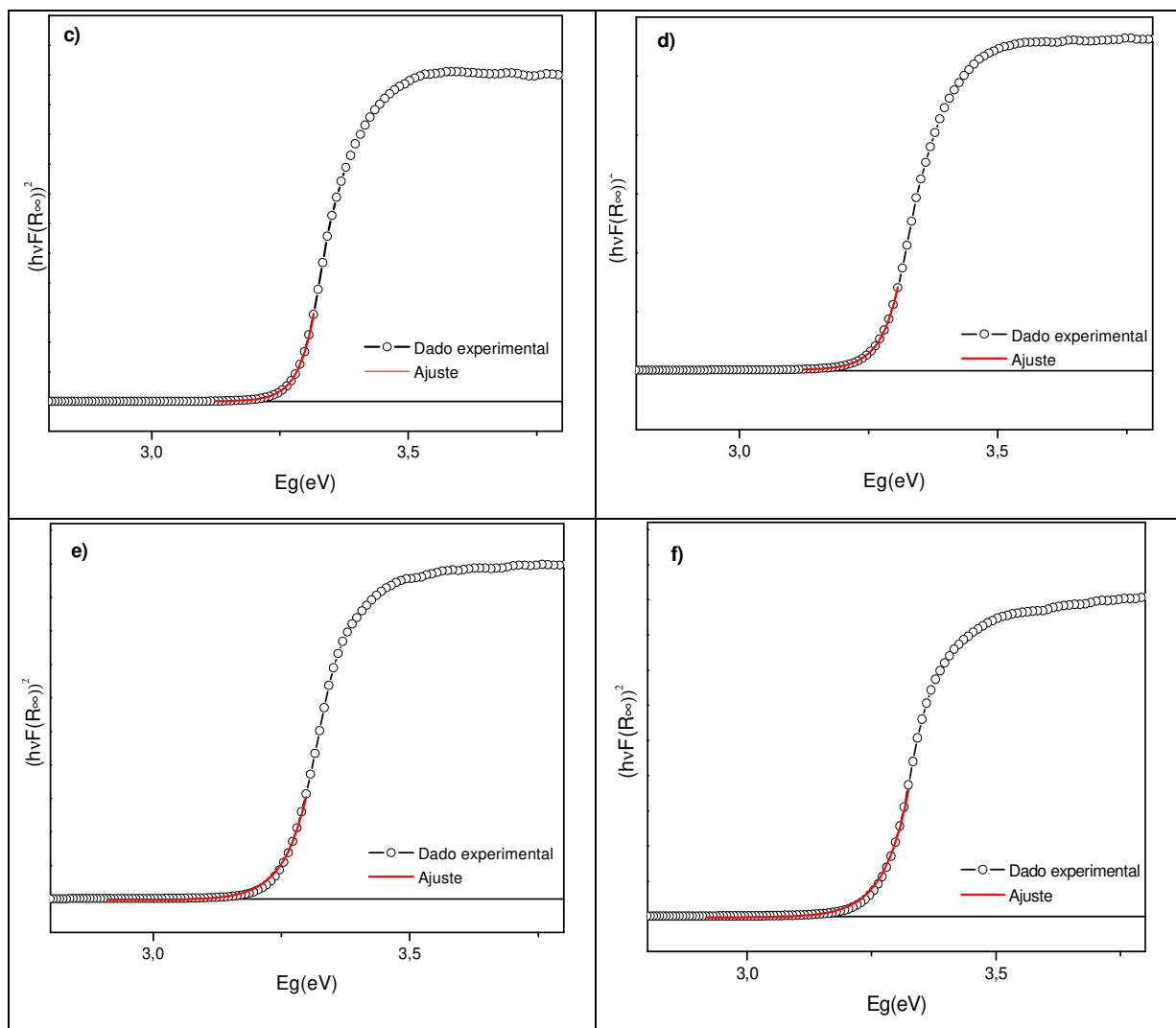




**Figura A8** Ajustes da energia de Urbach para as amostras de acetato de zinco e LiOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 7, d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9, e) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 12 e f) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

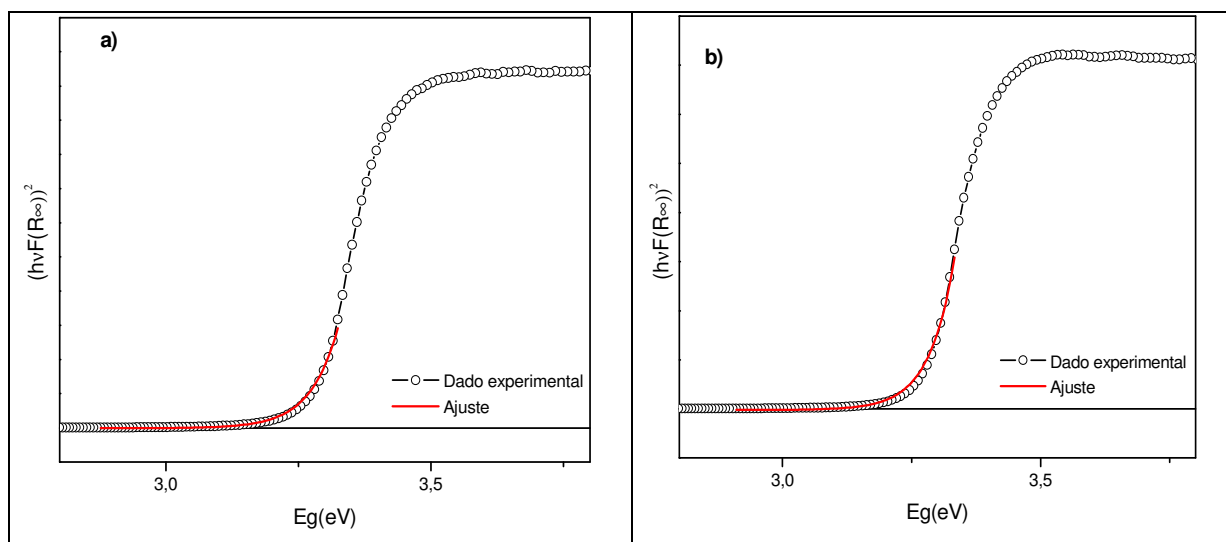
A Figura A9 apresenta os ajustes da energia de Urbach, para a obtenção do valor de  $E_0$  das amostras sintetizadas com acetato de zinco e NaOH.

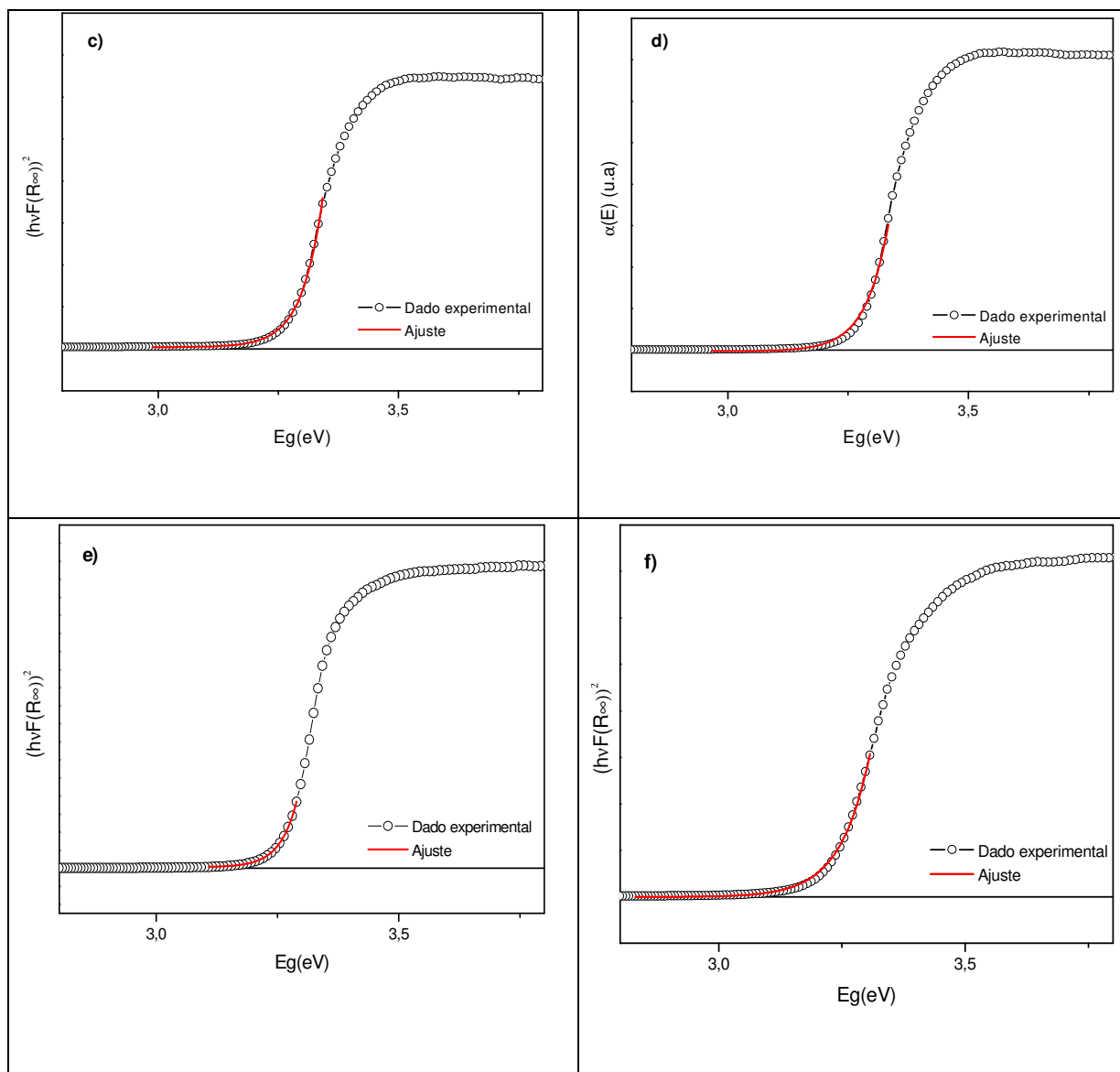




**Figura A9.** Ajustes da energia de Urbach para as amostras de acetato de zinco e NaOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 7, d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9, e) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 12 e f) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

A Figura A10 apresenta os ajustes realizados para a aquisição dos valores da energia de Urbach, na forma de  $E_0$ .





**Figura A10.** Ajustes da energia de Urbach para as amostras de acetato de zinco e KOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 7, d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9, e) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 12 e f) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15

**Tabela A1** - Valores obtidos *bandgap* ( $E_g$ ) e energia de Urbach ( $E_0$ ) para as amostras sintetizadas.

Amostras $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$	$E_g$ (eV)	$E_0$ (eV) $\pm$ DP (%)
Nit + Li 3	3,2	0,04319 $\pm$ 6
Nit + Li 5	3,2	0,04645 $\pm$ 6
Nit + Li 7	3,2	0,04038 $\pm$ 6
Nit + Li 9	3,2	0,04326 $\pm$ 5
Nit + Li 12	3,2	0,0437 $\pm$ 7

<b>Nit + Li 15</b>	3,2	0,04233 ± 5
<b>Nit + Na 3</b>	3,3	0,01753 ± 7
<b>Nit + Na 5</b>	3,3	0,0204 ± 10
<b>Nit + Na 7</b>	3,2	0,01728 ± 10
<b>Nit + Na 9</b>	3,3	0,01979 ± 13
<b>Nit + Na 12</b>	3,2	0,02846 ± 9
<b>Nit + Na 15</b>	3,3	0,03152 ± 13
<b>Nit + K 3</b>	3,2	0,02826 ± 6
<b>Nit + K 5</b>	3,2	0,02037 ± 8
<b>Nit + K 7</b>	3,2	0,01765 ± 10
<b>Nit + K 9</b>	3,2	0,01760 ± 11
<b>Nit + K 12</b>	3,2	0,01837 ± 9
<b>Nit + K 15</b>	3,2	0,02776 ± 5
<b>Ace + Li 3</b>	3,2	0,02947 ± 5
<b>Ace + Li 5</b>	3,2	0,03014 ± 6
<b>Ace + Li 7</b>	3,3	0,03212 ± 11
<b>Ace + Li 9</b>	3,3	0,02488 ± 5
<b>Ace + Li 12</b>	3,2	0,02317 ± 12
<b>Ace + Li 15</b>	3,2	0,021 ± 11
<b>Ace + Na 3</b>	3,3	0,02293 ± 11
<b>Ace + Na 5</b>	3,3	0,02032 ± 9
<b>Ace + Na 7</b>	3,3	0,01824 ± 11
<b>Ace + Na 9</b>	3,3	0,02032 ± 9
<b>Ace + Na 12</b>	3,3	0,02239 ± 13
<b>Ace + Na 15</b>	3,3	0,02163 ± 8
<b>Ace + K 3</b>	3,3	0,02089 ± 11
<b>Ace + K 5</b>	3,3	0,0208 ± 12
<b>Ace + K 7</b>	3,3	0,02026 ± 14
<b>Ace + K 9</b>	3,3	0,01944 ± 15
<b>Ace + K 12</b>	3,3	0,0196 ± 13



**Ace + K 15**

3,2

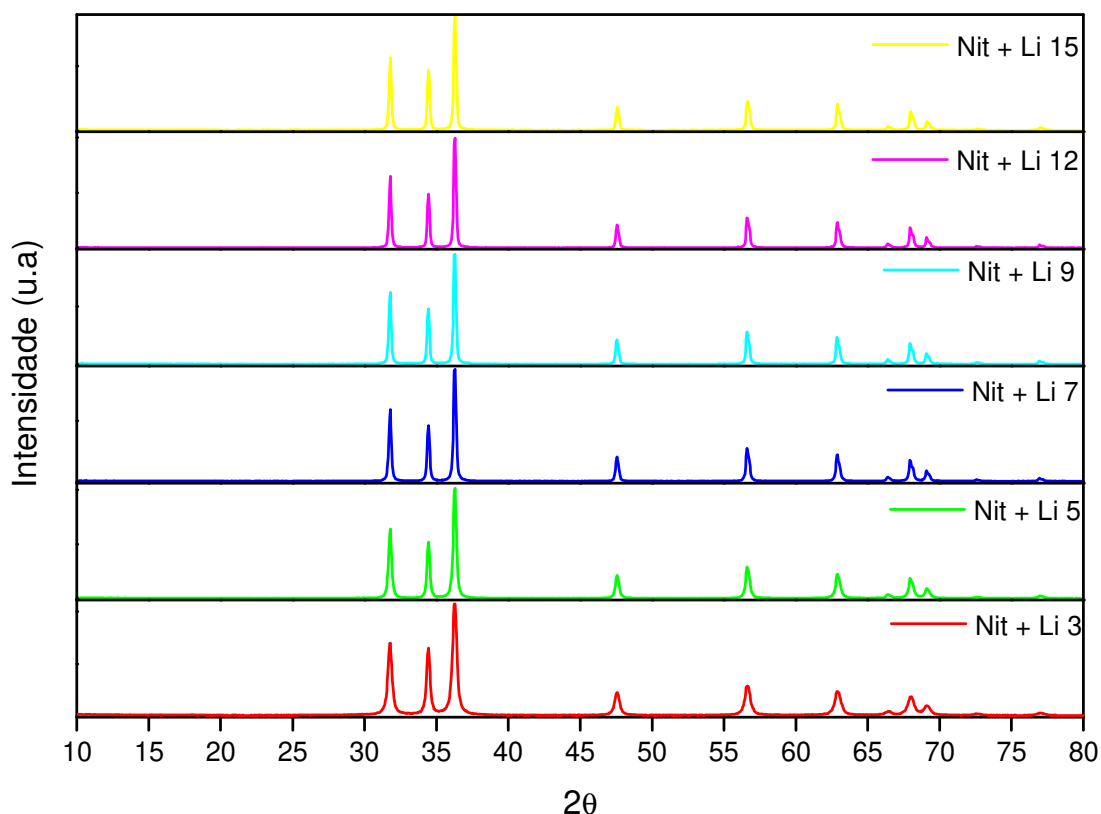
$0,02682 \pm 12$

---

Observa-se que, o valor de  $E_g$  independente da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  são semelhantes. Os valores encontrados foram estão na faixa de 3,2 a 3,3 eV, de forma que as amostras apresentam absorção na região do UV.

## **ANEXO B: Resultados de Difração de Raios X das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH**

A Figura B1 apresenta os difratogramas das diferentes amostras sintetizadas com nitrato de zinco e hidróxido de lítio. Nos difratogramas estão apresentados os planos cristalinos do ZnO que são característicos do ZnO na estrutura hexagonal.



**Figura B1.** Difratomogramas das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH.

Os difratogramas das amostras sintetizadas são semelhantes a amostra ZnOref, sugerindo que as estruturas sintetizadas são cristalinas e estrutura hexagonal.

Observa-se que todos os difratogramas apresentam intensidades diferentes. Os efeitos da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  são observados, há um aumento da intensidade da razão 3 até razão 7, e após, não se observa grande diferença na intensidade dos difratogramas.

Na Tabela B1 estão apresentados os valores calculados para o diâmetro de cristalito para os planos através da equação de Scherrer para os planos mais intensos (100), (002) e (101) e o valor médio.

**Tabela B1.** Valores do diâmetro de cristalito obtidos através da equação de Scherrer.

Amostra	2θ	Plano	D (nm)
ZnOref	31,8	(100)	44,0
	34,4	(002)	44,9
	36,3	(101)	44,2
Nit + Li 3	31,8	(100)	25,2
	34,4	(002)	29,3
	36,3	(101)	24,0

	31,8	(100)	34,5
<b>Nit + Li 5</b>	34,4	(002)	37,2
	36,3	(101)	33,6
	31,7	(100)	41,0
<b>Nit + Li 7</b>	34,4	(002)	42,5
	36,2	(101)	41,3
	31,7	(100)	44,4
<b>Nit + Li 9</b>	34,4	(002)	44,7
	36,2	(101)	44,6
	31,8	(100)	45,6
<b>Nit + Li 12</b>	34,4	(002)	45,8
	36,2	(101)	45,1
	31,8	(100)	42,6
<b>Nit + Li 15</b>	34,4	(002)	42,7
	36,3	(101)	41,1

Observa-se na tabela acima que os diâmetros médios de cristalitos variam conforme a razão molar, há um aumento do diâmetro médio conforme um aumento na razão molar até razão 12, após, observa-se um decréscimo. As razões molares de 9,12 e 15 apresentam valores médios próximos ao ZnOref. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura<sup>26,46,60,78</sup>.

Na Tabela B2 estão apresentados os picos característicos e as intensidades relativas.

**Tabela B2.** Posição dos três picos característicos do ZnO e o percentual das intensidades relativas.

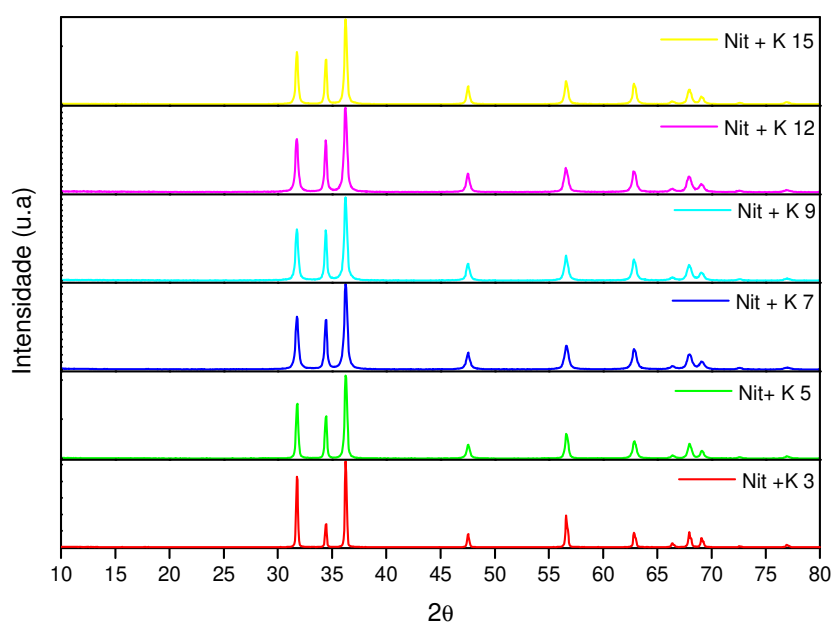
Amostras	2 $\theta$ (%)		
	(100)	(002)	(101)
Nit + Li 3	31,8 (65)	34,4 (60)	36,3 (100)
Nit + Li 5	31,8 (63)	34,4 (51)	36,3 (100)
Nit + Li 7	31,8 (63)	34,4 (50)	36,3 (100)

Nit + Li 9	31,8 (65)	34,4 (50)	36,3 (100)
Nit + Li 12	31,8 (65)	34,4 (49)	36,3 (100)
Nit + Li 15	31,8 (64)	34,4 (52)	36,3 (100)

Observa-se que as posições dos picos ( $2\theta$ ) são similares para as 3 posições. No plano (100) não apresenta grande variação. No plano (002) não há variação expressiva entre as razões. Há um crescimento preferencial no plano (101) nas amostras sintetizadas com nitrato e lítio.

### Amostras Sintetizadas com Nitrato de Zinco e KOH

A Figura B2 apresenta os difratogramas das diferentes amostras sintetizadas com nitrato de zinco e KOH. Nos difratogramas estão apresentados os planos cristalinos do ZnO que são característicos do ZnO na estrutura hexagonal.



**Figura B2.** Difratogramas das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e KOH.

Os difratogramas das amostras sintetizadas são semelhantes a amostra ZnOref, sugerindo que o ZnO sintetizado neste trabalho é cristalino e com estrutura hexagonal.

Observa-se que todos os difratogramas apresentam intensidades diferentes. Os efeitos da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  são observados, há um decréscimo de intensidade da razão 3 até razão 9, após, há um aumento na intensidade.

Na Tabela B3 estão apresentados os valores calculados para o diâmetro de cristalito para os planos através da equação de Scherrer para os planos mais intensos (100), (002) e (101) e o valor médio.

**Tabela B3.** Valores do diâmetro do cristalito obtidos através da equação de Scherrer.

<b>Amostra</b>	<b>2θ</b>	<b>Plano</b>	<b>D (nm)</b>
<b>ZnOref</b>	31,8	(100)	44,0
	34,4	(002)	44,9
	36,3	(101)	44,2
<b>Nit + K 3</b>	31,8	(100)	34,8
	34,4	(002)	35,4
	36,3	(101)	31,6
<b>Nit + K 5</b>	31,8	(100)	25,1
	34,4	(002)	32,1
	36,3	(101)	24,8
<b>Nit + K 7</b>	31,7	(100)	26,1
	34,4	(002)	35,5
	36,2	(101)	26,0
<b>Nit + K 9</b>	31,7	(100)	26,7
	34,4	(002)	35,1
	36,2	(101)	25,1
<b>Nit + K 12</b>	31,8	(100)	32,0
	34,4	(002)	37,2
	36,2	(101)	30,7
<b>Nit + K 15</b>	31,8	(100)	47,4
	34,4	(002)	47,2
	36,3	(101)	46,8

Observa-se na tabela acima que os diâmetros médios de cristalitos variam conforme a razão molar, porem com exceção da razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15, todos apresentam valor médio de cristalito menor que a amostra ZnOref. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura<sup>26,46,60,78</sup>.

Na Tabela B4 estão apresentados os picos característicos e as intensidades relativas.

**Tabela B4.** Posição dos três picos característicos do ZnO e o percentual das intensidades relativas.

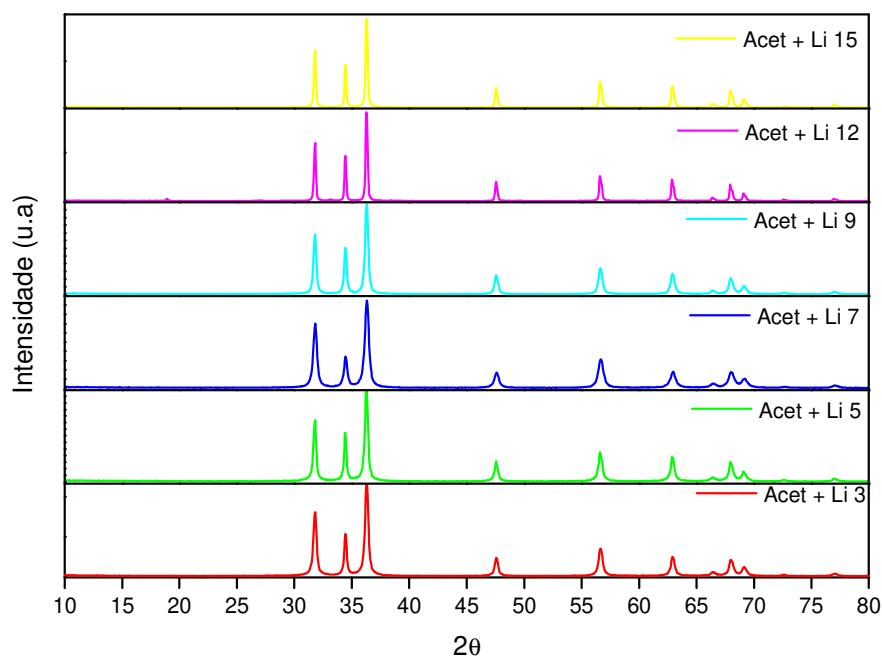
<b>Amostras</b>	<b>2θ (%)</b>
-----------------	---------------

	(100)	(002)	(101)
Nit + K 3	31,8 (66)	34,4 (51)	36,3 (100)
Nit + K 5	31,7 (62)	34,4 (59)	36,2 (100)
Nit + K 7	31,8 (61)	34,4 (60)	36,3 (100)
Nit + K 9	31,7 (63)	34,4 (61)	36,3 (100)
Nit + K 12	31,8 (62)	34,4 (53)	36,3 (100)
Nit + K 15	31,8 (82)	34,4 (27)	36,3 (100)

Observa-se que as posições dos picos ( $2\theta$ ) são semelhantes. No plano (100) não apresenta variação grande variação, porém, para a razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15 há uma intensidade maior que as demais amostras. No plano (002), há uma diminuição da intensidade com o aumento da razão. Observa-se de forma geral que o crescimento preferencial ocorre no plano (101).

### Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e LiOH

A Figura B3 apresenta os difratogramas das diferentes amostras sintetizadas com acetato de zinco e hidróxido de lítio. Nos difratogramas estão apresentados os planos cristalinos do ZnO que são característicos do ZnO na estrutura hexagonal.



**Figura B3.** Difratogramas das amostras sintetizadas com acetato de zinco e LiOH.

Os difratogramas das amostras sintetizadas são semelhantes a amostra ZnOref, implicando que o ZnO sintetizado neste trabalho é cristalino e com estrutura hexagonal.

Observa-se que todos os difratogramas apresentam intensidades diferentes. Os efeitos da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  são observados, de forma que a razão 3 apresenta maior intensidade que a razão 5. A partir da a razão 5, notamos uma elevação gradativa nas intensidades conforme o aumento da razão.

Na Tabela B5 estão apresentados os valores calculados para o diâmetro de cristalito para os planos que foram calculados através da equação de Scherrer para os planos mais intensos (100), (002) e (101) e o valor médio.

**Tabela B5.** Valores de diâmetro do cristalito obtidos através da equação de Scherrer.

<b>Amostra</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>Plano</b>	<b>D (nm)</b>
<b>ZnOref</b>	31,8	(100)	44,0
	34,4	(002)	44,9
	36,3	(101)	44,2
<b>Ace + Li 3</b>	31,8	(100)	24,0
	34,4	(002)	31,6
	36,3	(101)	25,2
<b>Ace + Li 5</b>	31,8	(100)	27,9
	34,4	(002)	35,3
	36,3	(101)	27,8
<b>Ace + Li 7</b>	31,7	(100)	20,1
	34,4	(002)	23,4
	36,2	(101)	19,8
<b>Ace + Li 9</b>	31,7	(100)	26,7
	34,4	(002)	29,3
	36,2	(101)	25,6
<b>Ace + Li 12</b>	31,8	(100)	44,5
	34,4	(002)	45,2
	36,2	(101)	44,1
<b>Ace + Li 15</b>	31,8	(100)	42,6
	34,4	(002)	41,2
	36,3	(101)	42,4

Observa-se na tabela acima que os diâmetros médios de cristalitos variam independentemente da razão molar, de forma, que não há tendência quanto ao valor médio de cristalito em função da razão molar. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura<sup>26,46,60,78</sup>.

Na Tabela B6 estão apresentados os picos característicos e as intensidades relativas.

**Tabela B6.** Posição dos três picos característicos do ZnO e o percentual das intensidades relativas.

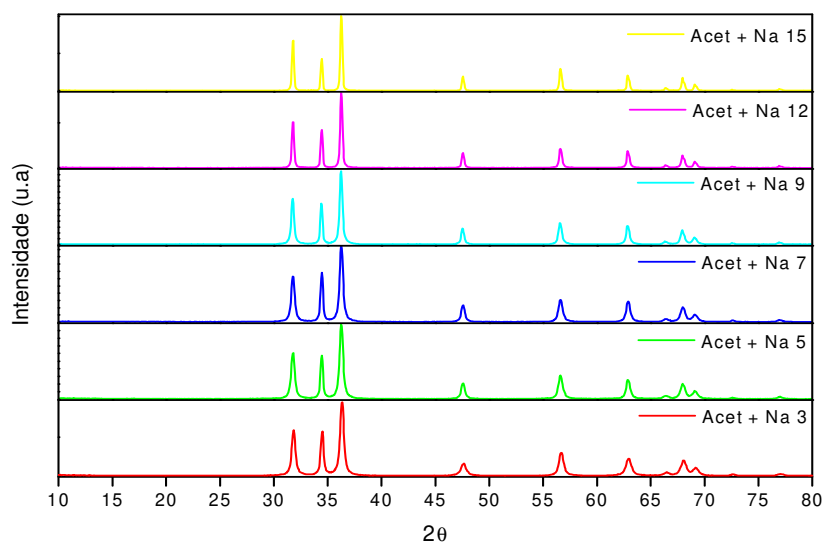
Amostras	2 $\theta$ (%)		
	(100)	(002)	(101)
Ace + Li 3	31,8 (68)	34,5 (45)	36,3 (100)
Ace + Li 5	31,8 (64)	34,4 (50)	36,3 (100)
Ace + Li 7	31,8 (74)	34,4 (36)	36,3 (100)
Ace + Li 9	31,8 (67)	34,4 (52)	36,3 (100)
Ace + Li 12	31,7 (65)	34,4 (50)	36,3 (100)
Ace + Li 15	31,7 (64)	34,4 (48)	36,3 (100)

Observa-se que as posições dos picos (2 $\theta$ ) são similares. No plano (001) observa-se uma similaridade nas intensidades, com exceção da razão [OH<sup>-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] de 7. O mesmo ocorre no plano (002), onde os valores são análogos com exceção da razão [OH<sup>-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] de 7. É observado um crescimento análogo Na e K com crescimento preferencial referente ao plano (101).

### **Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e NaOH**

A Figura B6 apresenta os difratogramas das diferentes amostras sintetizadas utilizando acetato de zinco e hidróxido de sódio. Nos difratogramas estão apresentados os planos cristalinos do ZnO que são característicos do ZnO na estrutura hexagonal.





**Figura B6.** Difratogramas das amostras sintetizadas com acetato de zinco e NaOH.

Os difratogramas das amostras sintetizadas são semelhantes a amostra ZnOref, sugerindo que o ZnO sintetizado neste trabalho é cristalino e com estrutura hexagonal.

Observa-se que todos os difratogramas apresentam intensidades diferentes. Os efeitos da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  são observados, há uma elevação na intensidade em função do aumento da razão molar.

Na Tabela B7 estão apresentados os valores calculados para o tamanho de cristalito para os planos através da equação de Scherrer para os planos mais intensos (100), (002) e (101) e o valor médio.

**Tabela B7.** Valores do diâmetro de cristalito obtidos através da equação de Scherrer.

Amostra	2θ	Plano	D (nm)
ZnOref	31,8	(100)	44,0
	34,4	(002)	44,9
	36,3	(101)	44,2
Ace + Na 3	31,8	(100)	20,8
	34,4	(002)	26,8
	36,3	(101)	20,4
Ace + Na 5	31,8	(100)	20,2
	34,4	(002)	32,1
	36,3	(101)	21,6
Ace + Na 7	31,7	(100)	21,6
	34,4	(002)	32,1
	36,2	(101)	22,8

	31,7	(100)	27,6
<b>Ace + Na 9</b>	34,4	(002)	37,7
	36,2	(101)	28,3
	31,8	(100)	37,6
<b>Ace + Na 12</b>	34,4	(002)	41,4
	36,2	(101)	37,1
	31,8	(100)	42,3
<b>Ace + Na 15</b>	34,4	(002)	45,5
	36,3	(101)	42,0

Observa-se na tabela acima que os tamanhos médios de cristalitos variam conforme a razão molar, conforme aumentamos a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  há um aumento no valor do tamanho médio de cristalito. O valor médio de cristalito mais próximo ao ZnOref é obtido quando a razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  é 15, o restante dos valores apresenta valor médio de cristalito menor que a amostra ZnOref. Todos os valores estimados estão de acordo com a literatura<sup>26,46,60,78</sup>.

Na Tabela B8 estão apresentados os picos característicos e as intensidades relativas.

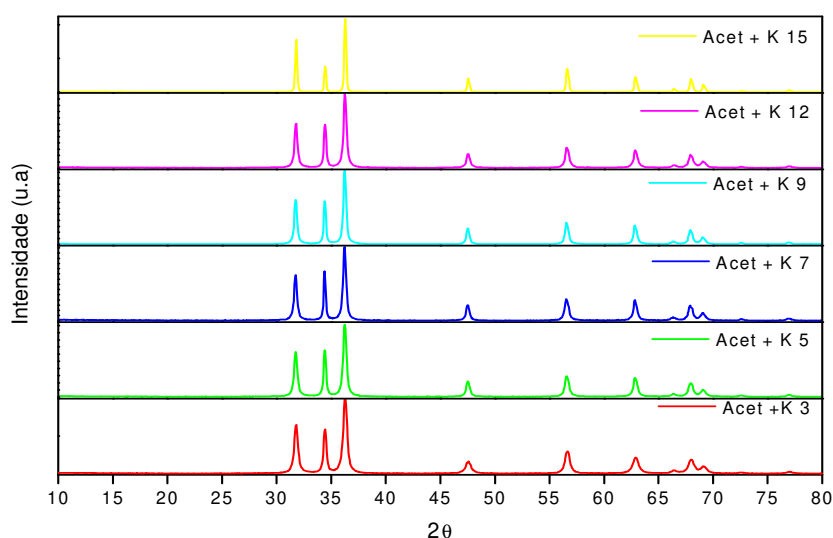
**Tabela B8.** Posição dos três picos característicos do ZnO e o percentual das intensidades relativas.

Amostras	2 $\theta$ (%)		
	(100)	(002)	(101)
Ace + Na 3	31,8 (62)	34,5 (61)	36,3 (100)
Ace + Na 5	31,8 (62)	34,4 (58)	36,3 (100)
Ace + Na 7	31,8 (60)	34,5 (65)	36,3 (100)
Ace + Na 9	31,8 (62)	34,4 (56)	36,3 (100)
Ace + Na 12	31,8 (62)	34,4 (51)	36,3 (100)
Ace + Na 15	31,8 (67)	34,4 (42)	36,3 (100)

Observa-se que as posições dos picos (2 $\theta$ ) são análogos. No plano (001) observa-se uma similaridade nas intensidades, com um sutil aumento para a razão 15. No plano (002) observa-se de forma geral há uma diminuição na intensidade em função do aumento da razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . Há um crescimento preferencial no plano (101) para as amostras sintetizadas com acetato de NaOH.

## Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e KOH

A Figura B7 apresenta os difratogramas das diferentes amostras sintetizadas com acetato de zinco e KOH. Nos difratogramas estão apresentados os planos cristalinos do ZnO que são característicos do ZnO na estrutura hexagonal.



**Figura B7.** Difratogramas das amostras sintetizadas com acetato de zinco e KOH.

Os difratogramas das amostras sintetizadas são semelhantes a amostra ZnOref, indicando que o ZnO sintetizado neste trabalho é cristalino e com estrutura hexagonal.

Observa-se que todos os difratogramas apresentam intensidades diferentes. Os efeitos da razão  $[OH^-]/[Zn^{2+}]$  são observados, há um decréscimo de intensidade da razão 3 até razão 7, após, há um aumento na intensidade.

Na Tabela B9 estão apresentados os valores calculados para o tamanho de cristalito para os planos através da equação de Scherrer para os planos mais intensos (100), (002) e (101) e o valor médio.

**Tabela B9.** Valores do diâmetro de cristalito obtidos através da equação de Scherrer.

Amostra	2θ	Plano	D (nm)
ZnOref	31,8	(100)	44,0
	34,4	(002)	44,9
	36,3	(101)	44,2

	31,8	(100)	20,9
<b>Ace + K 3</b>	34,4	(002)	26,4
	36,3	(101)	19,8
	31,8	(100)	22,7
<b>Ace + K 5</b>	34,4	(002)	32,8
	36,3	(101)	23,6
	31,7	(100)	25,5
<b>Ace + K 7</b>	34,4	(002)	39,7
	36,2	(101)	25,7
	31,7	(100)	27,7
<b>Ace + K 9</b>	34,4	(002)	37,5
	36,2	(101)	28,2
	31,8	(100)	27,4
<b>Ace + K 12</b>	34,4	(002)	34,3
	36,2	(101)	27,2
	31,8	(100)	43,9
<b>Ace + K 15</b>	34,4	(002)	41,5
	36,3	(101)	40,7

Observa-se na tabela acima que os diâmetros médios de cristalitos pouco variam conforme a razão molar, entretanto a da razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15, apresenta um valor de diâmetro médio próximo ao da amostra ZnOref, as demais amostras proporcionam valores similares independente da razão. Os valores obtidos estão de acordo com a literatura<sup>26,46,60,78</sup>.

Na Tabela B10 estão apresentados os picos característicos e as intensidades relativas.

**Tabela B10.** Posição dos três picos característicos do ZnO e o percentual das intensidades relativas.

Amostras	$2\theta$ (%)		
Ace + K 3	31,8 (65)	34,5 (59)	36,3 (100)
Ace + K 5	31,8 (62)	34,4 (65)	36,3 (100)

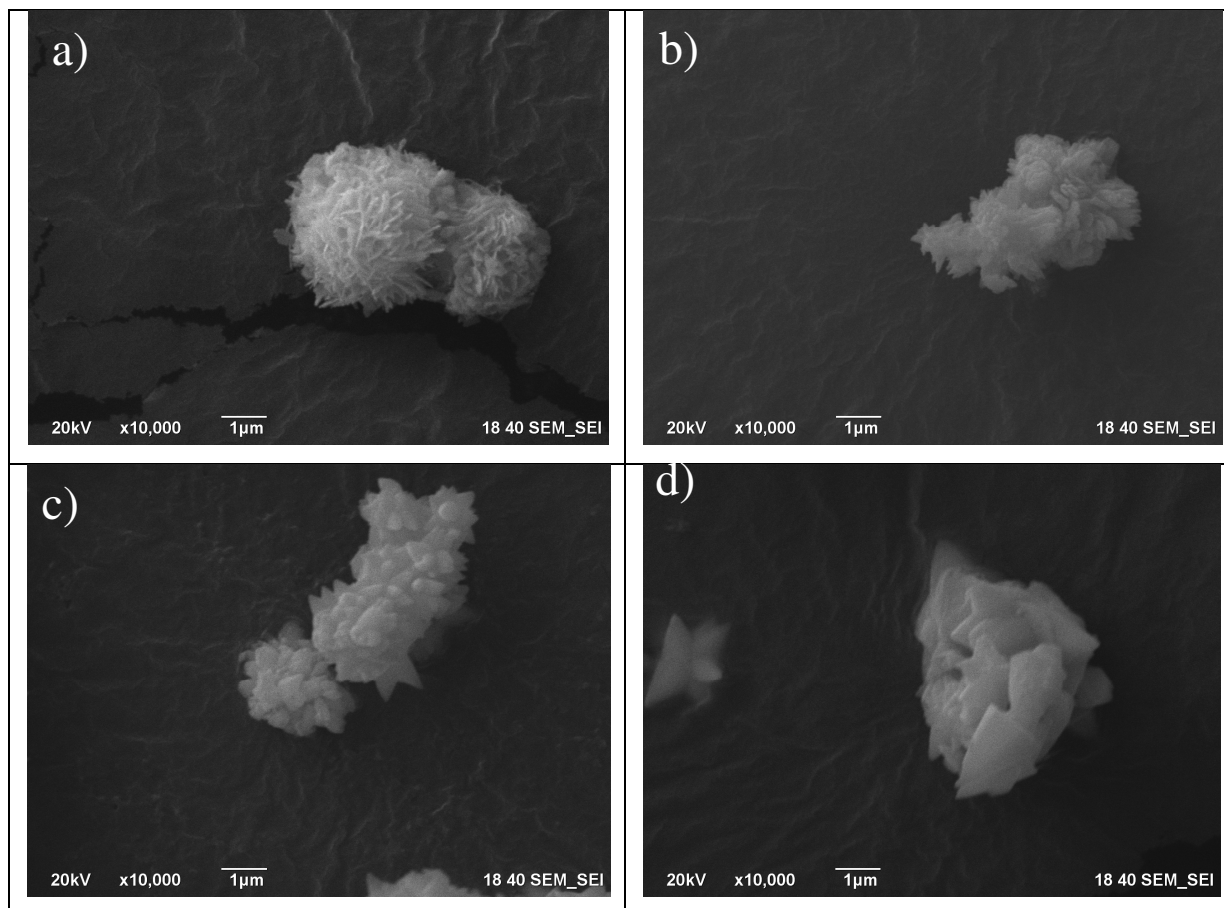
Ace + K 7	31,8 (61)	34,5 (66)	36,3 (100)
Ace + K 9	31,7 (60)	34,5 (59)	36,3 (100)
Ace + K 12	31,8 (61)	34,4 (59)	36,3 (100)
Ace + K 15	31,8 (71)	34,4 (35)	36,3 (100)

Observa-se que as posições dos picos ( $2\theta$ ) são semelhantes. No plano (001) observa-se uma similaridade nas intensidades, exceto para a amostra de razão 15. No plano (002) notamos que as intensidades relativas são próximas, com exceção da razão 15. Portanto, há um crescimento preferencial no plano (101).

### **ANEXO C: Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH**

Na Figura C1 para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3 são observadas estruturas lamelares com aproximadamente 100 nm de largura e 0,3 a 1  $\mu\text{m}$  de comprimento. Para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, a morfologia apresentada é irregular com formação de placas pontiagudas de

tamanho na ordem de 0,5 a 3  $\mu\text{m}$ . A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 apresenta morfologia irregular com tamanhos entre 0,2 a 2  $\mu\text{m}$  e estruturas menores. Na razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15 há formação de placas com dimensão de 1 a 3  $\mu\text{m}$  com diversas formas geométricas.

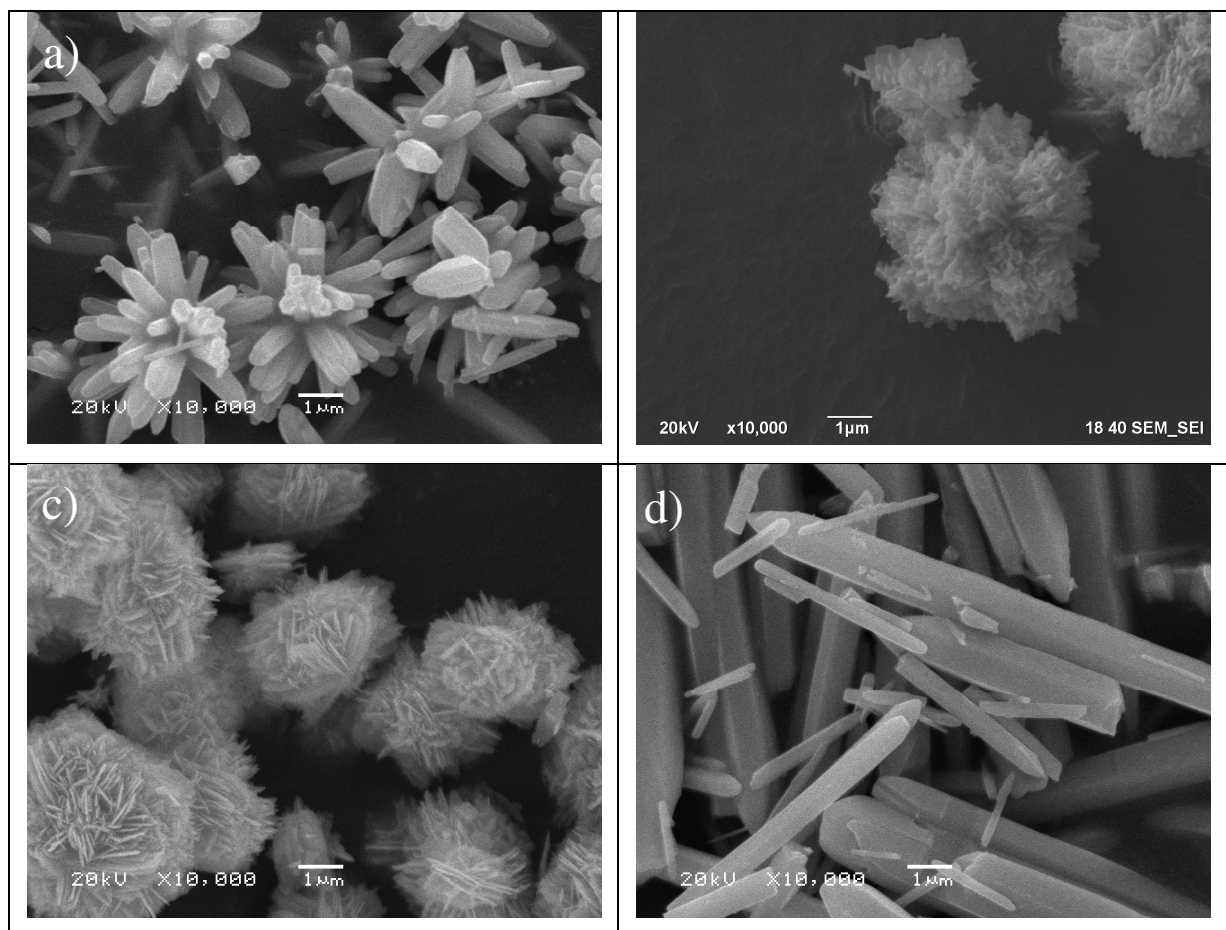


**Figura C1.** Imagens de MEV das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e LiOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 e d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

### Amostras Sintetizadas com Nitrato de Zinco e KOH

Na Figura C2 para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3 são observadas estruturas em forma de flores com pétalas de 0,3  $\mu\text{m}$  de largura e 1  $\mu\text{m}$  de comprimento, sendo estes ramos de um eixo central com tamanho superior a 1  $\mu\text{m}$ . Para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9, a morfologia apresentada é irregular com tamanho na ordem de 2 a 5  $\mu\text{m}$  e possui lamelas de aproximadamente

100 nm de espessura. A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  igual a 15 apresenta morfologia de bastões com tamanhos entre 1 a 10  $\mu\text{m}$  e estruturas menores e largura variando de 0,3 a 1  $\mu\text{m}$ .

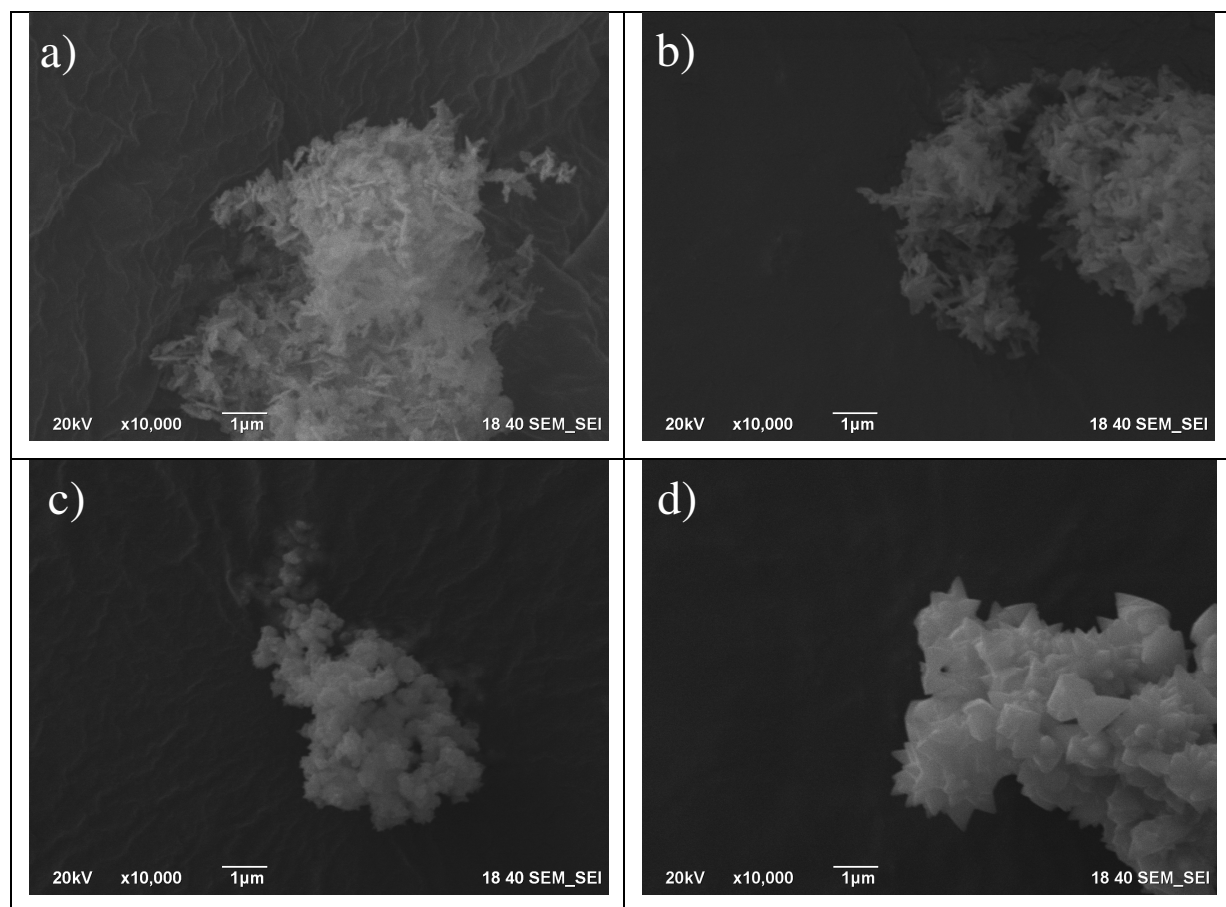


**Figura C2.** Imagens de MEV das amostras sintetizadas com nitrato de zinco e KOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 e d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

### Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e LiOH

Na Figura C3 para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3 morfologia apresentada é irregular com tamanho na ordem 1  $\mu\text{m}$  e largura próximas a 60 nm. Para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, a morfologia apresentada é semelhante a razão anterior com a dimensões próximas. A razão molar

$[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 possui morfologia irregular com tamanhos próximos a  $1\ \mu\text{m}$ . Na razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15 há formação de placas com dimensões próximas a  $1\ \mu\text{m}$ .

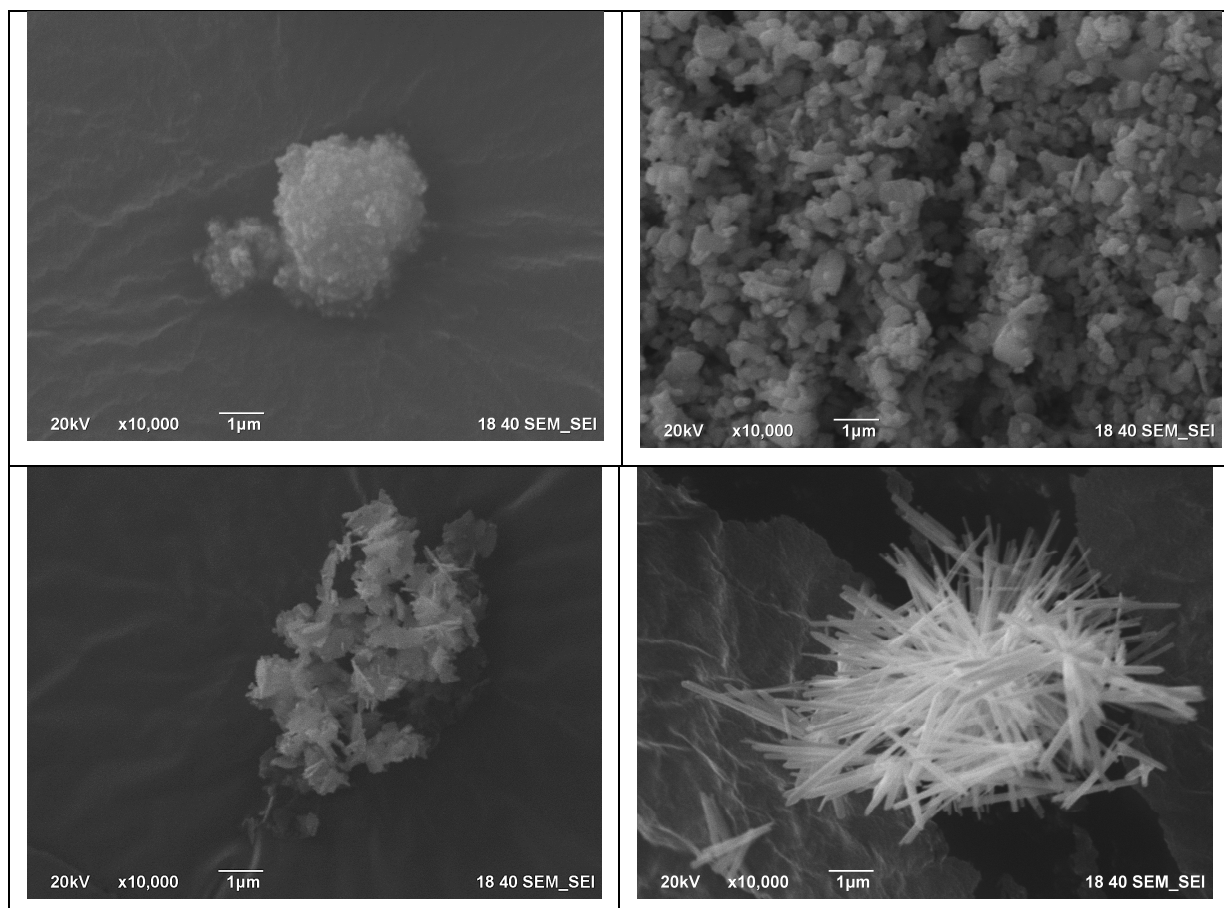


**Figura C3.** Imagens de MEV das amostras sintetizadas com acetato de zinco e LiOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 e d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

### Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e NaOH

Na Figura C4 na razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3 observa-se estruturas com morfologia irregular de tamanhos de 2 a  $4\ \mu\text{m}$  e estruturas na superfície com dimensões menores que  $1\ \mu\text{m}$ . Para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, a morfologia apresentada é irregular com estruturas entre 100 nm a  $1\ \mu\text{m}$ . A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 apresenta morfologia de placas com tamanhos entre 0,5 a  $1\ \mu\text{m}$  e largas na ordem de 80 nm. Na razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15 apresenta morfologia de bastões com tamanhos médios entre 1 a  $4\ \mu\text{m}$  e largas próxima a 100 nm.

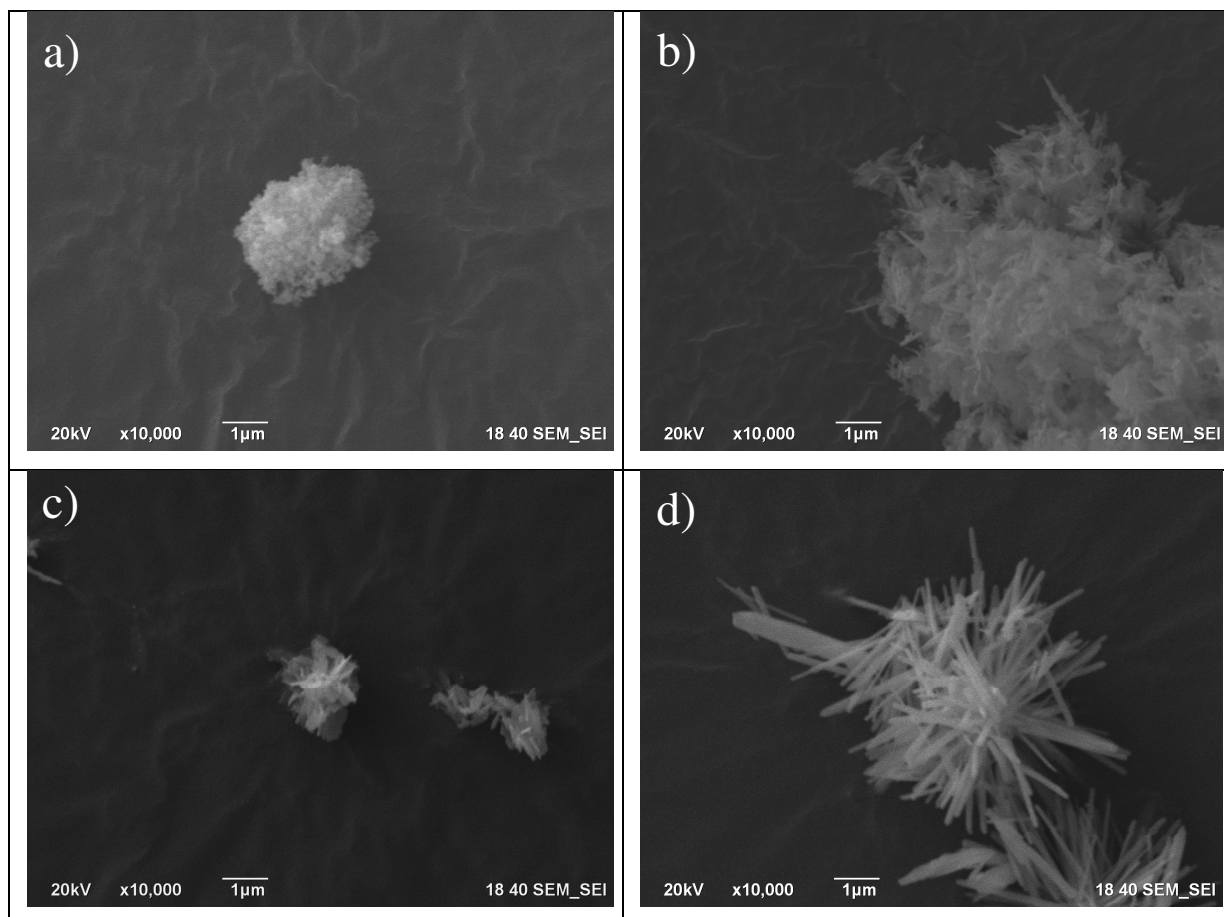




**Figura C4.** Imagens de MEV das amostras sintetizadas com acetato de zinco e NaOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 e d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

### **Amostras Sintetizadas com Acetato de Zinco e KOH**

Na Figura C5 na razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3 observa-se uma estrutura morfológica irregular com dimensões de aproximadamente  $2\ \mu\text{m}$ . Para a razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, a morfologia apresentada é semelhante a placas com tamanho na ordem  $1\ \mu\text{m}$  e largura próximas a  $60\ \text{nm}$ . A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 apresenta placas com dimensões de  $0,5$  a  $1\ \mu\text{m}$  e espessura de aproximadamente  $80\ \text{nm}$ . A razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15 apresenta morfologia de bastões com tamanhos entre  $1$  a  $10\ \mu\text{m}$  e estruturas menores e largura variando de  $0,3$  a  $1\ \mu\text{m}$ .

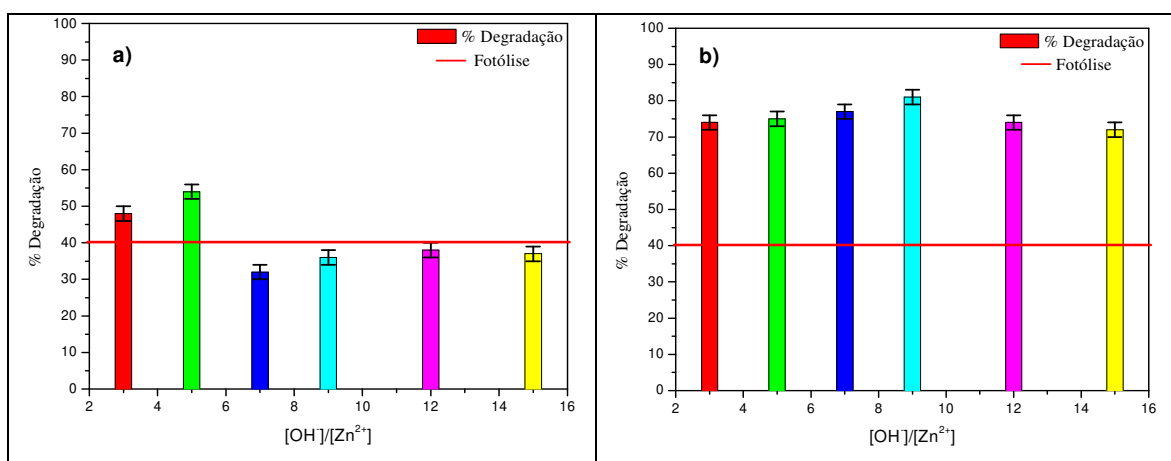


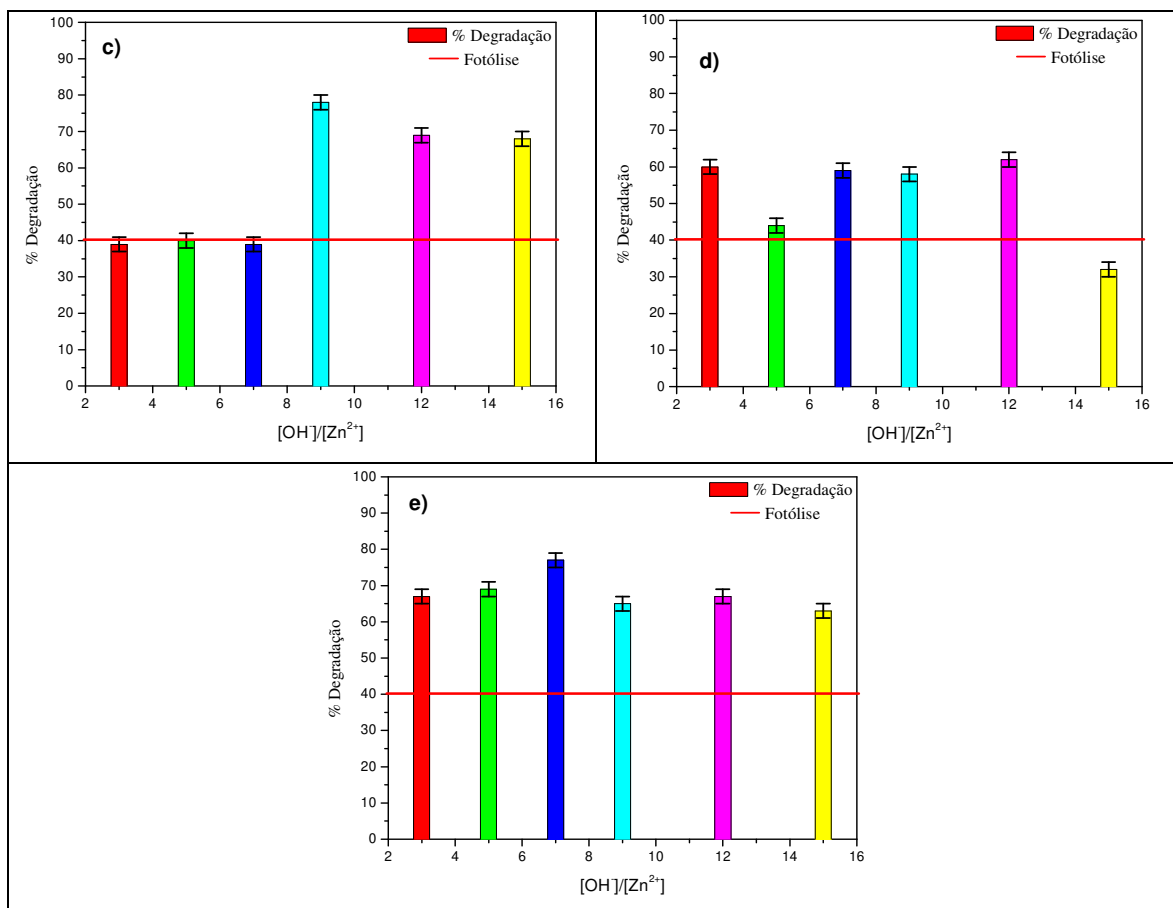
**Figura C5.** Imagens de MEV das amostras sintetizadas com acetato de zinco e KOH. Para a) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 3, b) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 5, c) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 9 e d) razão  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$  de 15.

## ANEXO D: Resultados de fotocatalise.

Na Figura D1 está apresentada a porcentagem de degradação da RB para as amostras de ZnO em função da razão molar  $[\text{OH}^-]/[\text{Zn}^{2+}]$ . Nas barras estão apresentados os desvios padrão das medidas de fotocatalise.

Nas amostras sintetizadas com nitrato e LiOH (a), observa-se que os valores da atividade fotocatalítica são em geral muito baixas, somente as razões de 3 e 5 tem atividade ligeiramente acima do valor da fotólise. Para o sistema com nitrato e KOH (b), observa-se que as diferenças na fotodegradação são pequenas em função da variação na razão molar com todas as razões molares tendo alta atividade fotocatalítica. Para o acetato e LiOH (c), as razões molares de 3 a 7 não se observa variação dos valores de fotocatalise, sendo da ordem de grandeza da fotólise. Para as razões 9,12 e 15 % de degradação é o dobro e em torno de 70-80%. Para as amostras preparadas com acetato de zinco e NaOH (d) observa-se que há diferenças na fotodegradação, porém, apenas dois valores destoam dos demais, que são referentes a razão 5 e 15, o restante não apresenta diferença expressiva nos valores de degradação. No sistema acetato de zinco e KOH (e) as diferenças na fotodegradação são pequenas e próximas dos valores observados para as amostras preparadas com nitrato de zinco e KOH.





**Figura D1.** Degradação da rodamina B em função da razão molar para as amostras sintetizadas com nitrato e LiOH (a), nitrato e KOH (b), acetato e LiOH (c), acetato e NaOH (d) e acetato e KOH (e)