

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS

JÉSSICA ARIANE DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADO COM NITROGÊNIO
PARA A REAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE REDUÇÃO DO CO₂**

POÇOS DE CALDAS/MG

2016

JÉSSICA ARIANE DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADO COM NITROGÊNIO
PARA A REAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE REDUÇÃO DO CO₂**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de concentração: desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.
Orientador (a): Dr^a. Tania Regina Giraldi.
Coorientador (a): Dr. Gael Yves Poirier.

POÇOS DE CALDAS/MG

2016

O48o Oliveira, Jéssica Ariane de.
Obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com nitrogênio para a reação fotocatalítica de redução do CO₂ / Jéssica Ariane de Oliveira.
– Poços de Caldas, 2016.
93 f. –

Orientador(a): Tania Regina Giraldi.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) –
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2016.
Bibliografia.

1. Óxido de zinco. 2. Nanopartículas. 3. Fotocatálise. I. Giraldi,
Tania Regina. II. Título.

CDD: 620.11

JÉSSICA ARIANE DE OLIVEIRA

**OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO DOPADO COM NITROGÊNIO
PARA A REAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE REDUÇÃO DO CO₂**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG). Área de concentração: desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Professor (a): Dr^a. Tania Regina Giraldi

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura:

Professor (a): Dr. Vagner Romito de Mendonça

Instituição: IFSP-SP

Assinatura:

Professor (a): Dr. Laos Alexandre Hirano

Instituição: UNIFAL-MG

Assinatura:

Dedico esse trabalho a Deus, minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Alfenas, *campus* Poços de Caldas, pela oportunidade oferecida.

À minha orientadora, Dr^a. Tania Regina Giraldi, pela paciência, ensinamentos, conselhos e companheirismo durante toda essa jornada.

Ao meu coorientador, Dr. Gael Yves Poirier, pela confiança depositada em mim.

À Embrapa Instrumentação e à UFSCar pelo auxílio na realização desse trabalho. Especialmente aos pesquisadores Cauê Ribeiro e Elaine Paris pela acolhida e assistência na realização dessa jornada.

Às *Las Chicas* pela presença, torcida e ajuda constante.

Ao Jeferson por tolerar os meus desesperos e sempre estar presente nos momentos que mais precisei de apoio.

À Carmen pela amizade sincera e pela torcida.

À Camila e à Vanessa por me acolherem em sua casa e por me permitirem fazer parte da Godo's house.

À Godofreda por alegrar os meus dias.

Ao André, Osmando e Kele por me ajudarem nessa jornada. Aos meus demais companheiros "*Embrapianos*", Sara, Amanda e Fernando pela companhia. E à Viviane e Adriana pelas conversas e pela paciência em me auxiliar sempre.

À Marina pela acolhida e pelas ótimas aulas de inglês.

À minha família pelo apoio e incentivo em todo instante.

Enfim, agradeço a todos que me ajudaram de alguma maneira e a Deus por tudo.

“Tudo o que temos de decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado.”

J. R. R. Tolkien

(TOLKIEN, 2000)

RESUMO

O acúmulo de gás carbônico (CO_2) na atmosfera tem intensificado os problemas ambientais. Processos fotocatalíticos podem ser empregados para converter o CO_2 em outros compostos com valores agregados. Para tanto, utilizam-se semicondutores como fotocatalisadores e um dos mais empregados é o óxido de zinco (ZnO). Geralmente a dopagem melhora a atividade fotocatalítica do semicondutor, logo, o presente estudo analisa metodologias de síntese de ZnO dopado com N (ZnO:N), utilizando a ureia como fonte de N. Foram analisadas quatro metodologias de dopagem pela adição de ureia em partículas de: (1) ZnO amorfo e (2) ZnO cristalino; e na solução de Zn (3) posteriormente ao agente polimerizante (AP) e (4) anteriormente ao AP. Os materiais obtidos foram submetidos a tratamento térmico (TT) em nove condições distintas (400 °C, 450 °C e 500 °C por 2 h, 12 h e 24 h) e caracterizados por TGA/DTG, DRX, Raman, FTIR, XPS, DRS, BET e MEV-FEG. Por TGA/DTG, constatou-se que a temperatura de 400 °C não foi adequada para a obtenção das partículas. Por DRX, observou-se que as amostras possuem a fase *wurtzita* do ZnO, os cristalitos se encontram em escala nanométrica e aumentam de tamanho conforme se aumenta a temperatura e o tempo do TT. Por Raman e por FTIR, verificou-se que maiores tempos de TT e/ou a metodologia 4 (M4) fornecem amostras com maior simetria e menos contaminantes adsorvidos na superfície. Por XPS, averiguou-se a dopagem de N na rede cristalina de algumas amostras previamente selecionadas. Por DRS, observou-se que o ZnO puro possui *band gap* inferior ao relatado na literatura, sendo esse fato relacionado ao método de síntese utilizado. Percebeu-se, pois, que as partículas sintetizadas em maiores tempos de TT e/ou pela M4 possuem maior definição de cristalinidade e menor quantidade de resíduos de síntese. Outras caracterizações foram feitas para ZnO puro (ZP) e para as amostras de ZnO:N obtidas pela M4, observando-se por BET e MEV-FEG uma tendência na diminuição de área superficial com o aumento da temperatura de TT, fato esse decorrente da formação de aglomerados em maiores temperaturas de TT. Por fim, empregaram-se ZP e as amostras sintetizadas pela M4 como fotocatalisadores na reação de fotorredução do CO_2 . Monitorou-se o avanço da reação pela produção de CH_4 , identificando-se que menores tempos de TT fornecem materiais com melhores atividades fotocatalíticas, já que maiores quantidades de CH_4 foram identificadas para as amostras obtidas pela M4 e submetidas a tratamento térmico de 450 °C por 2 h e 500 °C por 2 h.

Palavras-chave: ZnO. ZnO:N. Ureia. Fotorredução. CO_2 . CH_4 .

ABSTRACT

The environmental problems have been intensified by accumulation of carbon dioxide (CO₂) in the atmosphere. Photocatalytic processes can be used to convert CO₂ into other value-added compounds. For this purpose, semiconductors are used as photocatalysts and one of the most utilized is ZnO. The photocatalytic activity is usually improved by doping, thus, in this work, methods of synthesis of ZnO doped with N (ZnO:N) using urea as N source are analyzed. Four doping methods were evaluated by adding urea in the particles of: (1) amorphous ZnO and (2) crystalline ZnO; and in the solution of Zn (3) after polymerizing agent (PA) and (4) before PA. The materials were heat-treated (HT) in nine different conditions (400 °C, 450 °C and 500 °C for 2 h, 12 h and 24 h) and characterized by TGA/DTG, XRD, Raman, FTIR, XPS, DRS, BET and SEM-FEG. By TGA/DTG it was noticed that the temperature of 400 °C was not appropriate for synthesis of the particles. By XRD, it was observed that the samples are in the *wurtzite* phase of ZnO, the crystallites are in nanometer scale and they increase their size with the increment in the temperature and time of HT. By Raman and FTIR, it was verified that higher times of HT and/or the methodology 4 (M4) provide samples with higher symmetry and less contaminants adsorbed in the surface. By XPS, it was identified the doping of N in the crystalline structure of some previously select samples. By DRS, it was found that pure ZnO has lower band gap than the reported in the literature, fact that is related to the synthesis method. Then, it was identified that particles synthesized in higher times of HT and/or by the M4 have greater definition of crystallinity and lower quantity of residues of synthesis. Other characterizations were done for pure ZnO (ZP) and the samples of ZnO:N synthesized by M4. By BET and SEM-FEG, it was observed a tendency in the decrease of surface area with the increase in the temperature of HT due to the formation of clusters in higher temperatures of HT. Therefore, it was used ZP and the samples synthesized by M4 as photocatalysts in the reaction of photoreduction of CO₂. The progress in the reaction was monitored by CH₄ production. It was noticed that lower times of HT provide materials with better photocatalytic activity since the higher quantities of CH₄ were identified for the samples synthesized by M4 e submitted to heat treatment at 450 °C for 2 h and 500 °C for 2 h.

Keywords: ZnO. ZnO:N. Urea. Photoreduction. CO₂. CH₄.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|-------------|--|----|
| Figura 1 – | Esquema ilustrativo do “ciclo glioxal” para obtenção de CH ₄ a partir de CO ₂ | 27 |
| Figura 2 – | Esquema representativo da síntese da solução de Zn pelo Método dos Precursores Poliméricos. | 30 |
| Figura 3 – | Esquema ilustrativo da obtenção do pó de ZnO puro. | 31 |
| Figura 4 – | Esquema ilustrativo da metodologia 1 de dopagem do ZnO com nitrogênio. . | 32 |
| Figura 5 – | Esquema ilustrativo da metodologia 2 de dopagem do ZnO com nitrogênio. . | 33 |
| Figura 6 – | Esquema ilustrativo da metodologia 3 de dopagem do ZnO com nitrogênio. . | 35 |
| Figura 7 – | Esquema ilustrativo da metodologia 4 de dopagem do ZnO com nitrogênio. . | 36 |
| Figura 8 – | Esquema representativo do aparato experimental para a reação de fotorredução do CO ₂ | 42 |
| Figura 9 – | Curvas TGA/DTG: (a) ureia; e (b) ZP. | 44 |
| Figura 10 – | Difratogramas de raios X das partículas de ZP e ZnO:N: (a) metodologia 1; (b) metodologia 2; (c) metodologia 3; e (d) metodologia 4..... | 47 |
| Figura 11 – | Espectro Raman de ZP. | 48 |
| Figura 12 – | Espectros Raman das amostras ZnO:N obtidas pela: (a) metodologia 1; (b) metodologia 2; (c) metodologia 3; e (d) metodologia 4..... | 49 |
| Figura 13 – | Espectros FTIR das partículas de ZP e ZnO:N obtidas pelas diferentes metodologias de dopagem: (a) metodologia 1; (b) metodologia 2; (c) metodologia 3; e (d) metodologia 4. | 53 |
| Figura 14 – | Espectros <i>Survey</i> de XPS das amostras: (a) M1T45012; (b) M2T45012; e (c) M3T45012. | 55 |
| Figura 15 – | Espectros XPS de alta resolução da região C 1s: (a) M1T45012; (b) M2T45012; e (c) M3T45012; e da região Zn 2p: (d) M1T45012; (e) M2T45012; e (f) M3T45012. | 56 |
| Figura 16 – | Espectros XPS de alta resolução da região O 1s: (a) M1T45012; (b) M2T45012; e (c) M3T45012; e da região N 1s: (d) M1T45012; (b) M2T45012; e (c) M3T45012. | 57 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Figura 17 – | (a) Espectro de reflectância difusa (%) em função do comprimento de onda (nm) para ZP; e (b) gráfico modificado pelo método de Tauc para ZP. | 60 |
| Figura 18 – | Gráficos modificados pelo método de Tauc para as amostras de ZnO:N dopadas pela: (a) metodologia 1; (b) metodologia 2; (c) metodologia 3; e (d) metodologia 4. | 60 |
| Figura 19 – | Micrografias por MEV-FEG das amostras: (a) ZP; (b) M4T4502; (c) M4T45012; (d) M4T45024; (e) M4T5002; (f) M4T50012; e (g) M4T50024..... | 63 |
| Figura 20 – | Histogramas dos tamanhos de partículas das amostras: (a) ZP; (b) M4T4502; (c) M4T5002; (d) M4T45012; (e) M4T50012; (f) M4T45024; e (g) M4T50024.. | 65 |
| Figura 21 – | Ensaio de fotorredução do CO ₂ , sob radiação UV e durante 24 h de reação: (a) concentração de CH ₄ produzida por massa de catalisador; e (b) concentração de CO ₂ presente no meio gasoso por massa de catalisador..... | 66 |
| Figura 22 – | Espectros FTIR das amostras ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024, após a reação de fotorredução do CO ₂ | 68 |
| Figura 23 – | Interferências: (a) construtiva; (b) destrutiva. | 79 |
| Figura 24 – | Difração de raios X nos planos atômicos de um sólido cristalino. | 80 |
| Figura 25 – | Espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. | 82 |
| Figura 26 – | Tipos de vibrações moleculares: (a) estiramento; e (b) deformação angular.... | 85 |
| Figura 27 – | Esquema representativo das transições diretas e indiretas (<i>Egap direto</i> e <i>Egap indireto</i>). Gráfico de energia (<i>E</i>) em função do vetor (<i>k</i>). | 89 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|--|----|
| Tabela 1 – | Quantidades dos reagentes utilizadas na síntese da solução de Zn..... | 30 |
| Tabela 2 – | Nomenclatura das amostras sintetizadas e suas respectivas condições de síntese. | 37 |
| Tabela 3 – | Amostras ZnO:N que apresentaram eventos térmicos de perda de massa. | 45 |
| Tabela 4 – | Estimativas dos tamanhos de cristalito das amostras ZnO:N determinadas pela equação de Scherrer. | 48 |
| Tabela 5 – | Principais observações de ZnO:N em relação à ZP: deslocamento do fônon E_2 para menores números de onda e aumento na intensidade relativa de E_{2high} .50 | |
| Tabela 6 – | Bandas de absorção no IV e seus respectivos números de onda aproximados e grupos químicos prováveis. | 54 |
| Tabela 7 – | Energias de ligação (eV) das regiões C $1s$, Zn $2p$, O $1s$ e N $1s$ das amostras M1T45012, M2T45012 e M3T45012; e seus respectivos tipos de ligação. | 58 |
| Tabela 8 – | Frações molares de C, Zn, O e N das amostras M1T45012, M2T45012 e M3T45012. | 59 |
| Tabela 9 – | Energias do <i>band gap</i> (eV) das amostras de ZnO:N..... | 61 |
| Tabela 10 – | Áreas superficiais específicas calculadas pela equação BET e obtidas para ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024. | 62 |
| Tabela 11 – | Bandas de absorção no IV e seus respectivos números de onda aproximados e grupos químicos prováveis para as amostras empregadas como fotocatalisadores após a reação de fotorredução do CO ₂ | 68 |
| Tabela 12 – | Valores experimentais das frequências (cm ⁻¹) dos modos ativos Raman para o ZnO à temperatura ambiente, segundo diferentes autores..... | 83 |
| Tabela 13 – | Energias de ligação que podem ser encontradas em amostras de ZnO:N, segundo diferentes autores..... | 87 |

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

| | |
|-----------------------------|--|
| AC | ácido cítrico |
| AE | álcool etílico |
| AP | agente polimerizante |
| BC | banda de condução |
| BET | equação de <i>Brunauer, Emmet e Teller</i> para cálculo de área superficial específica |
| BV | banda de valência |
| CPS | contagem de fóton por segundo |
| DRS | espectroscopia de ultravioleta-visível por reflectância difusa |
| DRX | difratometria de raios X |
| DTG | termogravimetria derivada |
| EG | etilenoglicol |
| E_{gap} | energia do <i>band gap</i> |
| ESCA | espectroscopia de elétrons para análise química |
| FEG | <i>Field Emission Electron Guns</i> – filamento do microscópio eletrônico de varredura |
| FID | detector de ionização de chamas |
| FTIR | espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier |
| IV | infravermelho |
| JCPDS | <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> – banco de dados de padrões de difração de pós |
| LIEC | Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica |
| LNLS | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron |
| M4 | metodologia 4 de dopagem |
| MEV | microscopia eletrônica de varredura |
| MEV-FEG | microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo |
| MXTYZ | amostras ZnO:N, onde “X” é a metodologia de dopagem, “Y” é a temperatura do tratamento térmico e “Z” é o tempo do tratamento térmico |
| TCD | detector de condutividade térmica |
| TGA | termogravimetria |
| TT | tempo de tratamento térmico |

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

| | |
|----------------|--|
| UV – | irradiação ultravioleta |
| Vis – | irradiação visível |
| XPS – | espectroscopia fotoeletrônica de raios X |
| ZnO:N – | xido de zinco dopado com nitrogênio |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 | OBJETIVOS | 17 |
| 2.1 | Objetivo geral | 17 |
| 2.2 | Objetivos específicos..... | 17 |
| 3 | JUSTIFICATIVA | 18 |
| 4 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 19 |
| 4.1 | O semicondutor óxido de zinco (ZnO)..... | 19 |
| 4.2 | Métodos de síntese | 22 |
| 4.3 | Reações fotocatalíticas | 24 |
| 5 | MATERIAIS E MÉTODOS | 29 |
| 5.1 | Síntese de partículas de ZnO e ZnO:N..... | 29 |
| 5.1.1 | Síntese da solução de Zn | 29 |
| 5.1.2 | Obtenção de nanopartículas de ZnO puro | 31 |
| 5.1.3 | Obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com nitrogênio..... | 31 |
| 5.1.3.1 | Metodologia 1 | 32 |
| 5.1.3.2 | Metodologia 2 | 33 |
| 5.1.3.3 | Metodologia 3 | 34 |
| 5.1.3.4 | Metodologia 4 | 35 |
| 5.2 | Caracterização dos materiais | 38 |
| 5.2.1 | Análise térmica | 38 |
| 5.2.2 | Difratometria de raios X (DRX) | 38 |
| 5.2.3 | Espectroscopia Raman | 39 |
| 5.2.4 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ... | 39 |
| 5.2.5 | Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)..... | 40 |
| 5.2.6 | Espectroscopia de ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS) | 40 |
| 5.2.7 | Área superficial específica por fisissorção de nitrogênio empregando a equação de <i>Brunnauer-Emmet-Teller</i> (BET)..... | 40 |
| 5.2.8 | Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)..... | 41 |
| 5.3 | Ensaio de fotorredução do CO ₂ | 41 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 44 |
| 6.1 | Análise térmica | 44 |

| | | |
|------|---|----|
| 6.2. | Difratometria de raios X (DRX) | 46 |
| 6.3. | Espectroscopia Raman | 48 |
| 6.4 | Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ... | 52 |
| 6.5 | Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)..... | 55 |
| 6.6 | Espectroscopia de ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS) | 59 |
| 6.7 | Área superficial específica por fisissorção de nitrogênio empregando a equação de <i>Brunauer-Emmet-Teller</i> (BET)..... | 62 |
| 6.8 | Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)..... | 62 |
| 6.9 | Ensaios de fotorredução do CO ₂ | 66 |
| 7 | CONCLUSÃO | 70 |
| 8 | PERSPECTIVAS FUTURAS | 71 |
| | REFERÊNCIAS | 72 |
| | ANEXOS | 78 |

1 INTRODUÇÃO

O setor industrial apresenta um papel fundamental na sociedade moderna, contudo, com o seu crescimento, há também um aumento na liberação de resíduos industriais contendo agentes nocivos ao meio ambiente. Para exemplificar, cita-se o crescimento da taxa de emissão de gases poluentes, como gás carbônico (CO₂), que leva a um aumento do efeito estufa e, conseqüentemente, a mudanças climáticas anormais oriundas do aquecimento global. Logo, a população em geral e as autoridades governamentais tem procurado cada vez mais pesquisar, desenvolver e aplicar tecnologias, materiais e processos ecologicamente limpos, seguros e sustentáveis (ANPO, 2013).

Além da questão ambiental, a diminuição da concentração de CO₂ no meio ambiente se torna também relevante no âmbito econômico, pois a conversão do CO₂ permite a obtenção de outros tipos de compostos com valores agregados. As Reações 1 a 5 representam alguns dos diferentes produtos que podem ser obtidos pelo processo de redução fotocatalítica do CO₂, também denominada de fotossíntese artificial, na presença de radiação ultravioleta (UV) e/ou visível (Vis) (MAO; LI; PENG, 2013).



As Reações de 1 a 5 se referem, respectivamente, à obtenção de ácido fórmico (HCOOH), monóxido de carbono (CO), formaldeído (HCOH), metanol (CH₃OH) e metano (CH₄) a partir da redução do CO₂. Geralmente, o metanol (Reação 4) e o metano (Reação 5) são os principais produtos obtidos devido aos seus maiores potenciais de redução (MAO; LI; PENG, 2013).

A fotocatalise é um dos processos com maior potencialidade de aplicação para a redução catalítica do CO₂ devido à sua capacidade de decompor grande variedade de poluentes em condições ambientes. Para tanto, fotocatalisadores devem ser utilizados e os materiais mais eficazes são os óxidos semicondutores, tais como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) (PATIL; PATIL; PARDESHI, 2011) que possuem altas atividades fotocatalíticas e baixos custos (QIN et al., 2011).

O ZnO é um semicondutor naturalmente do tipo *n* (YAN et al., 2007), com estrutura cristalina hexagonal do tipo *wurtzita*. O seu valor do *band gap* é em torno de 3,2 eV (PATIL; PATIL; PARDESHI, 2011), sendo usualmente ativado sob radiação UV com comprimento de onda inferior a 387 nm. Deste modo, apesar das vantagens apresentadas, procuram-se realizar modificações nas propriedades eletrônicas do ZnO com o intuito de diminuir o seu *band gap*, diminuir a taxa de recombinação do par elétron/buraco e melhorar a sua atividade fotocatalítica (PATIL; PATIL; PARDESHI, 2011).

Algumas das opções encontradas é a formação de compósitos com óxidos metálicos, como óxido de estanho (SnO₂), óxido de tungstênio (WO₃) e óxido de ferro (Fe₂O₃) (SHIFU et al., 2008); ou a dopagem com outros elementos, que pode reduzir a taxa de recombinação eletrônica e aumentar a atividade fotocatalítica (PATIL; PATIL; PARDESHI, 2011). Dentre os dopantes usualmente utilizados para o ZnO, citam-se o carbono (C), enxofre (S), nitrogênio (N) (YAN et al., 2007) e gálio (Ga). Geralmente se escolhe o nitrogênio como dopante para o ZnO pelo fato do N apresentar raio iônico e eletronegatividade similares ao do oxigênio (ZHANG et al., 2015), fazendo com que o semicondutor resultante (ZnO:N) possua maior possibilidade de estabilidade (ZHU, 2010).

2 OBJETIVOS

Considerando a revisão bibliográfica realizada, propôs-se os seguintes objetivos para o presente trabalho.

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é sintetizar nanopartículas de ZnO dopado com N para utilização como fotocatalisadores na reação de redução do CO₂, sob radiação UV.

2.2 Objetivos específicos

Sintetizar nanopartículas de ZnO puro e ZnO dopado com N (ZnO:N) pelo Método dos Precursores Poliméricos, em diferentes condições de síntese e de tratamento térmico, para se determinar quais os conjuntos de variáveis que possibilitam uma dopagem mais efetiva. Pretendeu-se ainda avaliar o potencial fotocatalítico das nanopartículas de ZnO puro e ZnO:N na reação de redução do CO₂ pelo monitoramento da produção de CH₄.

3 JUSTIFICATIVA

Esse trabalho se justifica pela possibilidade de empregar nanopartículas de ZnO puro e ZnO:N como fotocalisadores em uma reação que utiliza como reagentes CO₂ (liberado em grandes quantidades pelas empresas e, em excesso, nocivo ao meio ambiente) e H₂O para produzir compostos com valores agregados, tais como CH₄ (combustível renovável e sustentável).

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para o estudo de ZnO puro e ZnO:N como fotocatalisadores em reações de fotorredução do CO₂, foi realizada uma revisão da literatura para melhor compreensão do material a ser empregado e da reação a ser desenvolvida no processo fotocatalítico em estudo. Dessa maneira, os tópicos seguintes tratam primeiramente sobre o entendimento geral de semicondutores e das aplicações de ZnO e ZnO:N em fotocatalise. Posteriormente, são abordados reações fotocatalíticas e os principais métodos de síntese de semicondutores para utilização como fotocatalisadores.

4.1 O semicondutor óxido de zinco (ZnO)

Semicondutores são materiais cerâmicos que apresentam propriedades elétricas intermediárias entre aquelas apresentadas pelos condutores elétricos e pelos isolantes. Para entender a condutividade elétrica, faz-se necessário analisar microscopicamente os materiais, ou seja, devem-se avaliar as bandas de energia eletrônicas dos condutores, isolantes e semicondutores (ATKINS et al., 2006; CALLISTER, 2002).

Os elétrons de um átomo se localizam em orbitais atômicos que formam os níveis de energia atômica. Em um sólido, as ligações interatômicas existentes aproximam os vários átomos constituintes, fazendo com que os elétrons e núcleos interfiram nos elétrons dos átomos adjacentes. Consequentemente, os níveis de energia atômica se dividem em uma série de níveis de energia moleculares (compostos por orbitais moleculares) espaçados no sólido. Esse conjunto de níveis de energia moleculares é conhecido como banda de energia eletrônica, sendo a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) os tipos possíveis de estruturas de banda (CALLISTER, 2002). A BC é composta pela região de orbitais moleculares vazios ou incompletos, já a BV é formada pelos orbitais moleculares preenchidos com os elétrons da camada de valência do composto (ATKINS et al., 2006).

Em um semicondutor não há grande diferença de energia entre a BC vazia ou incompleta e a BV completa, permitindo que os elétrons possam ser excitados de uma banda para outra. A condutividade elétrica de um semicondutor pode ser modificada pela dopagem, isto é, pela adição de pequenas quantidades de impurezas ao sólido (ATKINS et al., 2006).

Existem dois tipos de semicondutores, os quais são intrínsecos e extrínsecos. Semicondutores intrínsecos não possuem impurezas e a concentração de elétrons livres na BC é igual à concentração de buracos na BV. Os semicondutores extrínsecos podem ser do tipo p ou do tipo n e são obtidos pela adição de impurezas ou dopantes que substituem alguns átomos da rede cristalina. Destaca-se que devido à presença de defeitos cristalinos, alguns semicondutores intrínsecos são naturalmente do tipo p ou do tipo n , não necessitando da adição de dopante (CAMPOS, 2010).

No semicondutor do tipo n , insere-se um átomo substitucional (impureza) com valência superior a do átomo constituinte da rede cristalina do material, fazendo com que sobrem elétrons (não participantes de ligações covalentes) que ocupam a BC e permitem que a condução seja facilitada. Já no semicondutor extrínseco do tipo p , insere-se na rede cristalina uma impureza com valência inferior a do átomo constituinte, fazendo com que faltem elétrons para completar as ligações covalentes no material. Essa ausência de elétrons cria um buraco na banda de valência, facilitando o movimento de elétrons nessa região (CAMPOS, 2010).

O ZnO possui *band gap* direto de 3,2 eV (PATIL; PATIL; PARDESHI, 2011) e é naturalmente um semicondutor do tipo n , sendo que o ZnO do tipo p é difícil de se obter por apresentar instabilidade e frequentemente se converter no do tipo n . Dentre as propriedades do ZnO, destacam-se as piezolétricas (LU et al., 2006), ópticas, eletrônicas e fotoquímicas, possuindo, portanto, diversas aplicações, tais como isolantes ópticos, transistores de filme fino, células solares, sensores de gás e fotocatalisadores (KIM; LEEM, 2015; LI et al., 2006; LU et al., 2006; NAKANO, 2005; PAULINO, 2011).

Sabe-se que a atividade fotocatalítica do ZnO pode ser melhorada pela dopagem com outros elementos. Dentre os dopantes, destaca-se o nitrogênio que possibilita a obtenção de ZnO do tipo p . O semicondutor extrínseco resultante da dopagem de ZnO com N é promissor por apresentar maior possibilidade de estabilidade devido ao fato do nitrogênio exibir raio iônico e eletronegatividade similares ao do oxigênio (KIM, LEEM, 2015; LU et al., 2006). Rajbongshi et al. (2014) relataram que as propriedades do ZnO:N dependem do método de síntese e da fonte de nitrogênio empregada.

Patil, Patil e Pardeshi (2011) avaliaram as atividades fotocatalíticas de partículas de ZnO e ZnO:N na degradação do bisfenol A, um desregulador endócrino químico, sob radiação visível. Os autores relataram a influência da dopagem com o N na atividade fotocatalítica do ZnO, sendo que ZnO:N apresentou maior atividade fotocatalítica quando comparado ao ZnO

puro. Isso decorreu do fato de que ZnO:N exibiu maior quantidade de vacâncias de oxigênio ou defeitos, menor taxa de recombinação entre o par elétron/buraco e menor *band gap*.

Lu et al. (2006) empregaram partículas de ZnO e ZnO:N em testes antibacterianos e analisaram suas propriedades fotocatalíticas sob luz fluorescente. Os autores verificaram que ZnO:N promoveu eficientemente a eliminação das bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* quando comparado ao teste de referência sem a amostra de ZnO:N.

Rajbongshi et al. (2014) sintetizaram nanopartículas de ZnO pelo método sol-gel e a dopagem com nitrogênio foi realizada utilizando gás N₂. A atividade fotocatalítica dos materiais foi avaliada pela degradação dos poluentes azul de metileno e fenol sob radiação visível. Os autores verificaram que ZnO:N apresentou maior atividade fotocatalítica comparado com os semicondutores ZnO e TiO₂ Degussa P-25 comercial. A alta atividade fotocatalítica de ZnO:N foi atribuída à presença de vacâncias de oxigênio e a formação de defeitos com a dopagem com N.

Yu et al. (2013) submetem ZnO semicristalino e ZnO altamente cristalino a tratamentos térmicos em atmosfera rica em amônia. Os autores encontraram nitrogênio substitucional no ZnO semicristalino, mas não no ZnO cristalino, indicando a dependência da dopagem por nitrogênio substitucional com a cristalinidade do material. As amostras sintetizadas foram testadas na degradação de rodamina B na região do visível. As amostras de ZnO:N obtidas a partir de ZnO semicristalino apresentaram atividade fotocatalítica consideravelmente superior à das amostras de ZnO:N obtidas a partir de ZnO cristalino, visto que houve a dopagem com nitrogênio substitucional no ZnO semicristalino.

Shifu et al. (2008) destacaram a possibilidade de utilização de ZnO:N em reações de fotorredução. Os autores prepararam partículas de ZnO:N/TiO₂ e empregaram essa heteroestrutura como catalisadores na redução fotocatalítica de Cr₂O₇²⁻ e na oxidação fotocatalítica do corante alaranjado de metila sob irradiação UV. Constatou-se maior atividade de fotorredução de ZnO:N/TiO₂ com o aumento da quantidade de ZnO:N presente na heteroestrutura. Sob as mesmas condições, verificou-se menor atividade de fotooxidação de ZnO:N/TiO₂ com o aumento da quantidade de ZnO:N.

Observou-se por revisão na literatura que não existem muitos trabalhos associados ao emprego de ZnO:N em reações de fotorredução de CO₂. Contudo, para exemplificar, cita-se o estudo realizado por Núñez et al. (2013), no qual os autores sintetizaram ZnO impregnado com Cu e prepararam ZnO dopado com N e Cu pelo método de combustão em solução. Neste trabalho os fotocatalisadores de ZnO modificados com N e Cu apresentaram atividade na redução fotocatalítica do CO₂ sob irradiação UV e na presença de água. Os resultados

demonstraram que ZnO:N apresentou a menor conversão de CO₂, sendo que a presença de Cu melhorou consideravelmente a atividade fotocatalítica do material. Esse efeito cooperativo entre ZnO e Cu foi principalmente evidenciado nas amostras contendo estruturas mesoporosas, as quais promoveram melhoria nas propriedades de textura do ZnO e favoreceram a dispersão e interação com as espécies de cobre.

Apesar dos dados obtidos por Núñez et al. (2013), constatou-se que, em geral, ZnO:N apresentou boa atividade em diversas reações fotocatalíticas, tais como na degradação de rodamina B, azul de metileno, alaranjado de metila, bisfenol A e fenol, e em testes antibacterianos. Logo, percebe-se a potencialidade de sintetizar ZnO e ZnO:N por diferentes rotas de síntese e utilizar os materiais obtidos como fotocatalisadores na redução fotocatalítica do CO₂.

4.2 Métodos de síntese

Averigua-se pela literatura que usualmente se empregam partículas de ZnO e ZnO:N na forma de pós devido ao fato de geralmente apresentarem maior atividade fotocatalítica quando comparado com catalisadores imobilizados em substratos. Essa maior atividade fotocatalítica é decorrente da maior área superficial específica, conseqüentemente favorecendo as reações fotocatalíticas que ocorrem majoritariamente na superfície ativa do catalisador (MOURÃO et al., 2009). Dessa maneira, é interessante obter nanomateriais, visto que nessa escala o efeito da área superficial se torna ainda mais importante, ou seja, há uma alta porcentagem de átomos na superfície do material e, por conseguinte, a superfície do fotocatalisador se torna consideravelmente mais reativa (ADAMS; BARBANTE, 2013).

Existem diversos métodos químicos que podem ser empregados para obter nanomateriais, tais como sol-gel hidrolítico, hidrotérmico, solvotérmico, co-precipitação e precursores poliméricos (GIRALDI, 2003; MOURÃO et al., 2009).

No método sol-gel ocorre uma reação em um meio homogêneo (sol) que é capaz de desestabilizar controladamente o meio e formar partículas ou nanopartículas (gel). Se a solução química é polimerizada, os géis são denominados de poliméricos. Por outro lado, se há interação eletrostática de uma suspensão coloidal, os géis são classificados de coloidais. O termo sol-gel é bastante amplo e quando é relacionado ao processo hidrolítico se refere a uma reação de um precursor anidro (usualmente alcóxidos e sais metálicos) em meio aquoso. Isto

é, nessa reação o íon OH^- se liga ao metal proveniente do precursor orgânico/haleto, originando uma rede tridimensional composta por oxianions metálicos. Muitas vezes ainda é necessária a cristalização dos óxidos formados, por calcinação ou tratamento hidrotermal. Dentre os fatores determinantes no processo sol-gel, citam-se o tipo de soluções precursoras (soluções de sais metálicos, sóis coloidais e soluções de classe polimerizante), pH da solução, relação água/precursor, temperatura (geralmente baixas temperaturas), natureza do solvente e estabilizantes (GIRALDI, 2003; MOURÃO et al., 2009).

No método hidrotérmico, exemplifica-se o procedimento experimental empregado por Mourão et al. (2009), que utilizou um reator em aço inox contendo uma cápsula interna de politetrafluoretileno para evitar ataques químicos da solução. Um forno tubular externo foi usado para aquecer o reator, sendo que uma sonda interna de temperatura e pressão controlou o sistema reacional. Nessas condições experimentais, consegue-se aumentar a solubilidade das partículas amorfas, acarretando uma cristalização conjunta com processos de redissolução e reprecipitação no núcleo cristalino. A morfologia, o tamanho, a constituição química e outras propriedades dos nanomateriais podem ser controladas por parâmetros de síntese, como pH e concentração do precursor. A fase e morfologia obtidas podem ser consideravelmente dependentes dos parâmetros de síntese (MOURÃO et al., 2009).

O método solvotérmico é um tipo de processo hidrotermal e as suas reações acontecem em meio não aquoso. Como resultado, reações não hidrolíticas são beneficiadas e um maior controle das etapas de reação pode ser alcançado pelo impedimento estérico das cadeias orgânicas envolvidas. Os grupos orgânicos presentes exibem maior volume, fazendo com que, por impedimento estérico, as nanoestruturas tendam a se estabilizar em tamanhos menores e em mais discretas dispersões de tamanhos. Uma das principais desvantagens desse método é a possibilidade de permanecer grupos orgânicos remanescentes na superfície dos materiais sintetizados, envenenando, assim, sítios fotocatalíticos (MOURÃO et al., 2009).

No método de co-precipitação, um sólido é solubilizado usualmente em solução aquosa e os íons formados (compostos metálicos) são precipitados simultaneamente e estequiometricamente pelo controle de pH e temperatura (GIRALDI, 2003).

Um método químico bastante estudado é o Método dos Precursores Poliméricos. Este método se destaca por permitir um alto controle da estequiometria, morfologia do material e pureza de fase. Este método é uma variável do processo sol-gel e consiste em formar complexos metálicos usualmente pela adição de ácido cítrico em uma solução contendo os cátions do metal de interesse. O complexo formado é denominado de citrato metálico e deve ser misturado a um agente polimerizante (geralmente etilenoglicol) para promover a

polimerização. Posteriormente, aquece-se a solução resultante em torno de 80 °C a 110 °C até a obtenção de uma solução transparente. Então, o tratamento térmico da solução em temperaturas elevadas permite a eliminação da matéria orgânica e resulta na obtenção do óxido desejado. Um dos maiores problemas desse método consiste no fato das altas temperaturas poderem acarretar um aumento dos tamanhos de partículas. Porém, esse fato pode ser controlado pela relação metal:orgânicos (MOURÃO et al., 2009).

Com relação à obtenção de ZnO:N, notou-se que metodologias de dopagem do ZnO com nitrogênio ainda vem sendo objeto de estudo por diversos pesquisadores. A bibliografia apresenta alguns processos para preparar ZnO:N, tais como incorporação de nitrogênio *in situ* durante o processo de nucleação e crescimento do óxido, *sputtering* em atmosfera contendo gás nitrogênio (N₂) ou amônia (NH₃), e tratamento a altas temperaturas em atmosfera contendo N (RAJBONGSHI et al., 2014; YU et al., 2013). Grande parte dessas metodologias são relativamente complexas e Qiu et al. (2013) relataram a necessidade do desenvolvimento de metodologias de dopagem de mais fácil execução. Os autores obtiveram ZnO dopado com nitrogênio pelo tratamento térmico a 600 °C por 4 h de uma mistura de ZnO e ureia, verificando melhor atividade fotocatalítica no semicondutor modificado do que no semicondutor intrínseco. Já Yu et al. (2013) destacaram a necessidade de desenvolver rotas de síntese de ZnO:N que utilizem menores temperaturas de tratamento térmico, visto que o emprego de altas temperaturas para a obtenção de nitrogênio substitucional e/ou intersticial ocasiona na transformação do N dopante em moléculas de N₂.

4.3 Reações fotocatalíticas

A catálise heterogênea pode ser empregada em inúmeras reações para finalidades distintas. Se energia luminosa é necessária para ativar o catalisador, a reação catalítica heterogênea é denominada de fotocatalise (PAULINO, 2011). Dentre as reações fotocatalíticas existentes, destacam-se as utilizadas para tratamento de resíduos industriais e que são capazes de mineralizar ou destruir uma ampla variedade de poluentes (PATIL; PARDESHI, 2011) orgânicos e inorgânicos em condições ambientes (SHIFU et al., 2008).

A reação fotocatalítica em tratamento de resíduos que vem se destacando é a reação de fotorredução do CO₂. O estudo da conversão de CO₂ em substâncias orgânicas é relevante por

permitir a obtenção de compostos com valores agregados e o controle do aumento da temperatura global pela diminuição da liberação de CO₂ na atmosfera (HIRANO; INOUE; YATSU, 1992).

Assim, a fotorredução catalítica do CO₂ é também denominada de fotossíntese artificial por se inspirar em um processo natural (fotossíntese realizada pelas plantas). Enquanto a fotossíntese natural utiliza a clorofila das plantas como catalisador para a conversão de água e CO₂ em oxigênio e glicose, a fotossíntese artificial emprega catalisadores sintetizados para a transformação de água e CO₂ em outros compostos orgânicos (PAULINO, 2011), tais como metano, metanol, etileno, etano, etanol (MIZUNO et al., 1996), formaldeído, ácido fórmico e monóxido de carbono (MAO; LI; PENG, 2013).

Os catalisadores empregados em reações fotocatalíticas frequentemente são os semicondutores (SHIFU et al., 2008). Para a redução do CO₂, o sistema reacional além de empregar os semicondutores deve também apresentar algumas características essenciais, dentre as quais se destacam: (1) potenciais redox positivos para os buracos fotogerados na BV (aceptores de elétrons); (2) potenciais redox consideravelmente negativos para os elétrons fotogerados na BC; (3) catalisador não susceptível à corrosão ou produção de bioprodutos tóxicos; e (4) adsorção dos reagentes (CO₂ ou CO₃²⁻) na superfície do catalisador (MAO; LI; PENG, 2013).

Entretanto, o sistema de fotorredução do CO₂ pode possuir baixa atividade e/ou seletividade devido a dois fatores principais, os quais são: (1) competição pela captura dos elétrons fotogerados entre a reação de redução do CO₂ e a reação de clivagem catalítica da água – formação de hidrogênio e oxigênio – (MAO; LI; PENG, 2013); e (2) baixa solubilidade em água do CO₂ nas condições ambientes. Desse modo, uma das alternativas é aumentar a concentração de CO₂ em água pela adição de eletrólitos no meio aquoso (MIZUNO et al., 1996). Sayama e Arakawa (1992) e Mizuno et al. (1996) estudaram o efeito da adição de diferentes eletrólitos na água e constataram um aumento considerável na decomposição fotocatalítica da água e na fotorredução do CO₂ com a adição de sais de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e hidróxido de sódio (NaOH). Enquanto Mizuno e colaboradores (1996) relataram um aumento de duas vezes no rendimento de produtos gasosos com a utilização de uma solução de 0,2 M de NaOH (comparativamente com água purificada), Sayama e Arakawa (1992) verificaram que a condição de máxima evolução dos gases de interesse foi obtida com a utilização de uma solução de aproximadamente 2 M de Na₂CO₃.

O mecanismo para a fotorredução de CO_2 em compostos orgânicos ainda tem sido objeto de estudos. Contudo, sabe-se que as estruturas dos fotocatalisadores (semicondutores) desempenham um papel fundamental na reação fotocatalítica de redução do CO_2 . As superfícies dos semicondutores são sensíveis à luz e são ativadas fotocataliticamente ou fotoeletroquimicamente (YAMASHITA et al., 1994). Ou seja, o semicondutor é fotoativado pela incidência de um fóton de energia igual ou superior à do *band gap*. Consequentemente, os elétrons são excitados da BV para a BC e há a formação de lacunas (ou buracos) na BV. O par elétron/buraco gerado acarreta na formação de sítios oxidantes e redutores altamente reativos, que são capazes de reagir com espécies aceptoras ou doadoras de elétrons adsorvidas na superfície do semicondutor. Dessa maneira, a recombinação entre elétron/buraco deve ser evitada para que o material não diminua a sua atividade fotocatalítica (PAULINO, 2011).

Kaneco e colaboradores (1997) propuseram que o catalisador no estado excitado converte moléculas de CO_2 em radicais $\cdot\text{CO}_2^-$. Esses radicais reagem entre si ou com prótons H^+ presentes na água e elétrons advindos do semicondutor no estado excitado para a formação de ácido fórmico e metano. Já Handoko, Li e Tang (2013) e Shkrob et al. (2012) propuseram que a rota “ciclo glioxal” (glioxal é formado pela recombinação de dois radicais formil) é uma das mais prováveis de ocorrer na produção de CH_4 e outros intermediários, a partir do CO_2 . A Figura 1 ilustra esquematicamente o “ciclo glioxal” para a obtenção de CH_4 a partir do CO_2 (HANDOKO; LI; TANG, 2013).

o tipo de semicondutor empregado influencia consideravelmente na efetividade do processo fotocatalítico.

Dessa maneira, além de se estudar os tipos de catalisadores e os métodos de síntese para sua obtenção, também se deve caracterizar os materiais sintetizados com a finalidade de se determinar qualitativamente e/ou quantitativamente as propriedades de interesse do material, conseqüentemente melhorando a compreensão da relação entre estas propriedades do composto e sua atividade fotocatalítica. Uma breve descrição das técnicas de caracterização empregadas no presente trabalho se encontra em Anexos.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão descritas as etapas para a obtenção das nanopartículas de ZnO e ZnO:N e também será apresentado o aparato experimental utilizado para realização de ensaio de fotorredução do CO₂ empregando como fotocatalisadores ZnO e ZnO:N. Ademais, serão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras sintetizadas.

5.1 Síntese de partículas de ZnO e ZnO:N

Nanopartículas de ZnO e ZnO:N foram sintetizadas pelo Método dos Precursores Poliméricos. Optou-se por escolher esse método devido ao fato do mesmo possibilitar alto controle de estequiometria, morfologia e pureza de fase dos materiais de interesse (MOURÃO et al., 2009). Foram estudadas quatro diferentes metodologias de dopagem, nas quais se modificou a ordem de adição do dopante. As condições de tratamento térmico também foram alteradas para a obtenção das nanopartículas. Estas variáveis foram estipuladas com o intuito de avaliar quais as condições que possibilitam uma dopagem mais efetiva com N. A seguir serão descritas mais detalhadamente as etapas empregadas para a síntese de nanopartículas de ZnO e ZnO:N.

5.1.1 Síntese da solução de Zn

Para a síntese das nanopartículas de ZnO puro e ZnO:N, utilizou-se o Método dos Precursores Poliméricos. Misturou-se em béquer acetato de zinco (ZnAc) e ácido cítrico (AC) em uma proporção molar de 3AC:1Zn. Em outro béquer, misturou-se álcool etílico (AE) e etilenoglicol (EG). A quantidade de EG foi previamente calculada em relação ao AC, sendo a proporção mássica empregada de 40EG:60AC. Então, acrescentou-se o conteúdo do primeiro béquer no segundo béquer, e a mistura resultante foi deixada sob constante agitação em uma temperatura de aproximadamente 70 °C.

A esta mistura se adicionou ácido nítrico para auxiliar na sua dissolução. Posteriormente a mistura foi agitada e aquecida em temperatura máxima em placa de agitação (aproximadamente 5 min) para eliminação completa do gás marrom dióxido de nitrogênio (NO_2). Ao final deste processo, obteve-se a solução de Zn. A Figura 2 ilustra as etapas da síntese da solução de Zn.

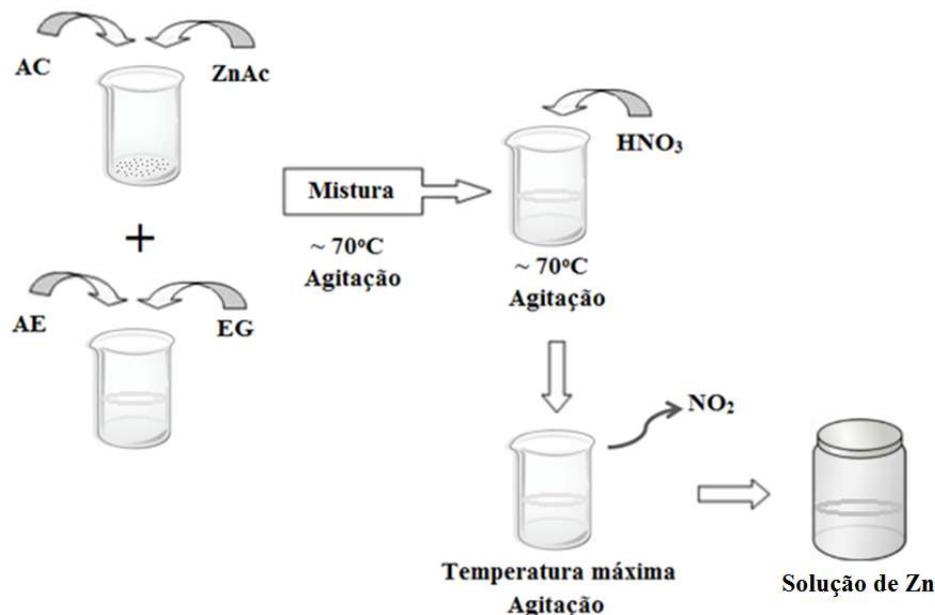


Figura 2 – Esquema representativo da síntese da solução de Zn pelo Método dos Precursores Poliméricos.
Fonte: Próprio autor.

A Tabela 1 contém os reagentes e as quantidades empregadas para a síntese da solução de Zn.

Tabela 1 – Quantidades dos reagentes utilizadas na síntese da solução de Zn.

| Reagente | Fórmula molecular | Fornecedor do reagente | Quantidade de reagente |
|-----------------------------|--|-------------------------|------------------------|
| Acetato de zinco P.A. | $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | <i>Synth</i> | 5,00 g |
| Ácido cítrico anidro P.A. | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ | <i>Quimis</i> | 13,13 g |
| Alcool etílico absoluto | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | <i>Quimis</i> | 200 ml |
| Etilenoglicol P.A. | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ | <i>Synth</i> | 8 ml |
| Ácido nítrico P.A. - A.C.S. | HNO_3 | <i>Êxodo Científica</i> | 6 ml |

Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Obtenção de nanopartículas de ZnO puro

O ZnO puro foi obtido a partir da solução de Zn. A máxima quantidade possível do solvente da solução de Zn foi evaporada em chapa de aquecimento sob constante agitação.

Em seguida, foi realizado tratamento térmico, em mufla *FDG 3P-S*, a 300 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min para o início da pirólise do poliéster. O material remanescente, rico em matéria orgânica, foi denominado de *puff*. Posteriormente, o *puff* foi macerado em almofariz de ágata e novamente tratado termicamente em 400 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, obtendo-se o pó de ZnO puro. A Figura 3 ilustra esquematicamente o processo para a obtenção do pó de ZnO puro.

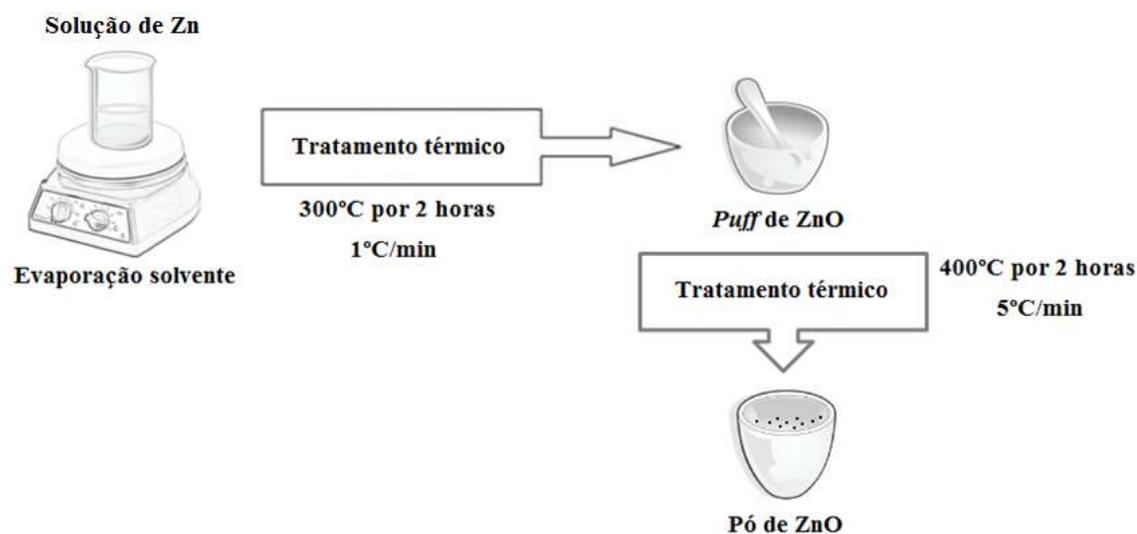


Figura 3 – Esquema ilustrativo da obtenção do pó de ZnO puro.
Fonte: Próprio autor.

5.1.3 Obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com nitrogênio

Para a obtenção de ZnO:N, utilizou-se como reagente precursor do nitrogênio a ureia P.A. – A.C.S. (*Synth*) ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). A ureia foi escolhida como reagente por ser uma fonte acessível de nitrogênio e por ter demonstrado ser eficiente na dopagem do ZnO com N, conforme verificado por Qiu et al. (2013). Dessa maneira, no presente trabalho foram estudadas quatro metodologias distintas de dopagem do ZnO com N, conforme especificado a seguir.

5.1.3.1 Metodologia 1

A solução de Zn foi tratada termicamente, em mufla *FDG 3P-S*, a 300 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min para o início da pirólise do poliéster. O material remanescente, rico em matéria orgânica, foi denominado de *puff* e foi macerado em almofariz de ágata. A massa total do *puff* foi dividida em nove porções mássicas iguais e em cada uma dessas porções foi adicionado aproximadamente 1 g de ureia (macerada em almofariz de ágata). Essa quantidade de ureia foi adicionada em excesso em relação ao *puff* com a finalidade de tornar o ambiente rico em nitrogênio durante os tratamentos térmicos e, conseqüentemente, favorecer a inserção de N na estrutura cristalina do ZnO.

Então, em cada uma das nove porções foi realizado um tratamento térmico diferente com temperaturas de 400 °C, 450 °C e 500 °C e tempos de 2 h, 12 h e 24 h. As taxas de aquecimento empregadas foram de 1 °C/min. A Figura 4 esquematiza a metodologia 1 de dopagem.

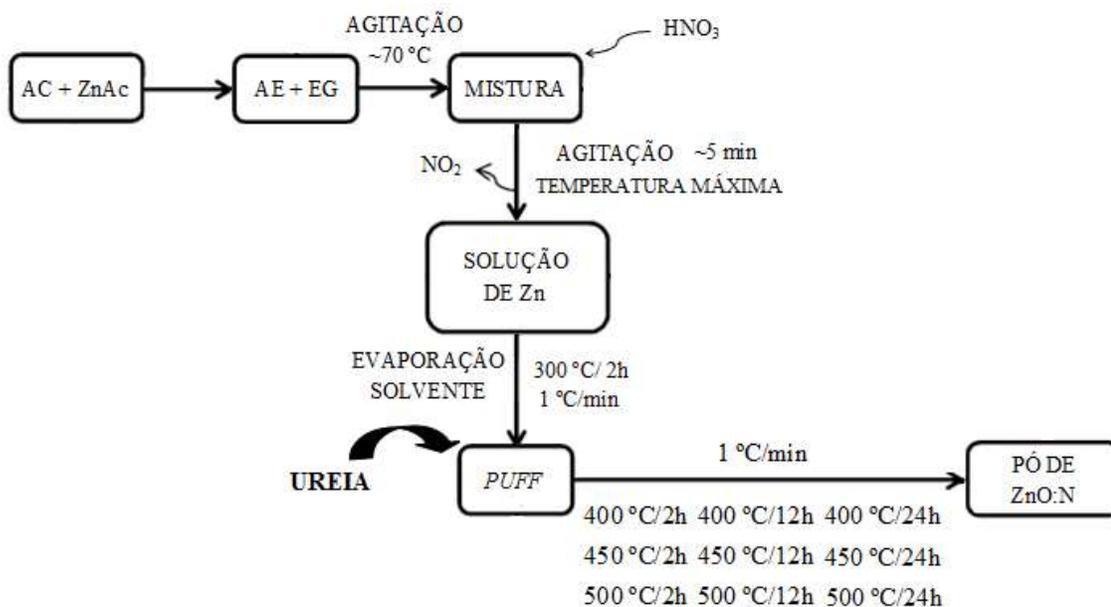


Figura 4 – Esquema ilustrativo da metodologia 1 de dopagem do ZnO com nitrogênio.
Fonte: Próprio autor.

5.1.3.2 Metodologia 2

A solução de Zn foi tratada termicamente, em mufla *FDG 3P-S*, a 300 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min para o início da pirólise do poliéster. O material remanescente, rico em matéria orgânica, foi denominado de *puff*. Em seguida, o *puff* foi macerado em almofariz de ágata e foi novamente tratado termicamente em 400 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min para a obtenção do pó de ZnO. A massa total do ZnO foi dividida em nove porções mássicas iguais e em cada uma dessas porções foi adicionado aproximadamente 1 g de ureia (macerada em almofariz de ágata). Da mesma maneira, essa quantidade de ureia foi adicionada em excesso em relação ao pó de ZnO com a finalidade de tornar o ambiente rico em nitrogênio durante os tratamentos térmicos e, conseqüentemente, favorecer a inserção de N na estrutura do ZnO.

Então, em cada uma dessas nove porções foi realizado um tratamento térmico diferente com temperaturas de 400 °C, 450 °C e 500 °C e tempos de 2 h, 12 h e 24 h. As taxas de aquecimento empregadas foram de 1 °C/min. A Figura 5 esquematiza a metodologia 2 de dopagem.

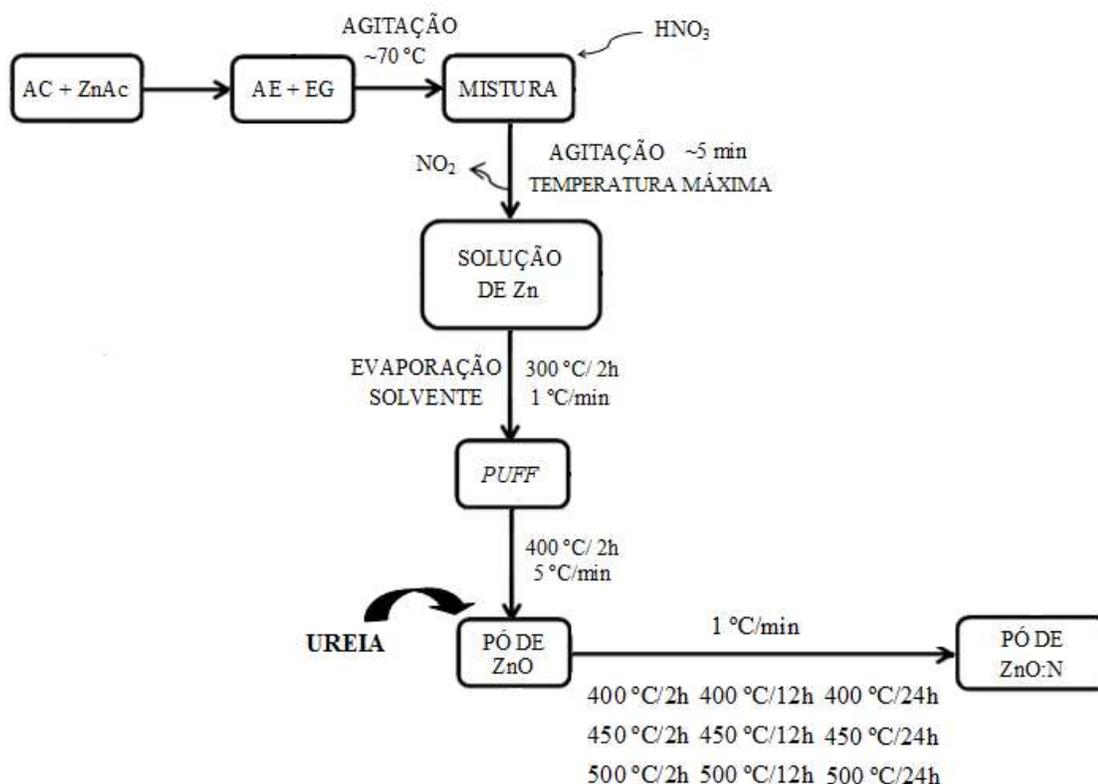


Figura 5 – Esquema ilustrativo da metodologia 2 de dopagem do ZnO com nitrogênio.
Fonte: Próprio autor.

Destaca-se que a diferença básica entre as metodologias 1 e 2 é a estrutura do ZnO na qual a ureia foi adicionada. Enquanto na metodologia 1 a ureia foi adicionada no ZnO amorfo, na metodologia 2 a ureia foi misturada ao ZnO cristalino. Isso é realizado com o intuito de avaliar se a fase do ZnO na qual a ureia é adicionada influi na quantidade de N dopante existente na rede cristalina do ZnO.

5.1.3.3 Metodologia 3

Adicionaram-se, em temperatura ambiente e sob constante agitação, 9 g de ureia (macerada em almofariz de ágata) em aproximadamente 150 ml de AE. Esta quantidade de ureia foi utilizada para manter a proporção usada deste reagente nas metodologias 1 e 2, ou seja, 1 g de ureia para cada uma das nove condições de tratamento térmico.

Em seguida, adicionou-se HNO_3 à solução de AE e ureia, obtendo-se uma mistura com aspecto leitoso. Então, essa mistura foi colocada na solução de Zn e deixada sob constante agitação à temperatura ambiente. A mistura resultante foi colocada em estufa a $90\text{ }^\circ\text{C}$ até a evaporação da máxima quantidade possível do solvente. Posteriormente, o restante da solução foi tratado termicamente, em mufla *FDG 3P-S*, a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para a obtenção do *puff*. O *puff* foi então macerado em almofariz de ágata.

A massa total do *puff* foi dividida em nove porções mássicas iguais e em cada uma das nove porções foi realizado um tratamento térmico diferente com temperaturas de $400\text{ }^\circ\text{C}$, $450\text{ }^\circ\text{C}$ e $500\text{ }^\circ\text{C}$ e tempos de 2 h, 12 h e 24 h. As taxas de aquecimento empregadas foram de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. A Figura 6 esquematiza a metodologia 3 de dopagem.

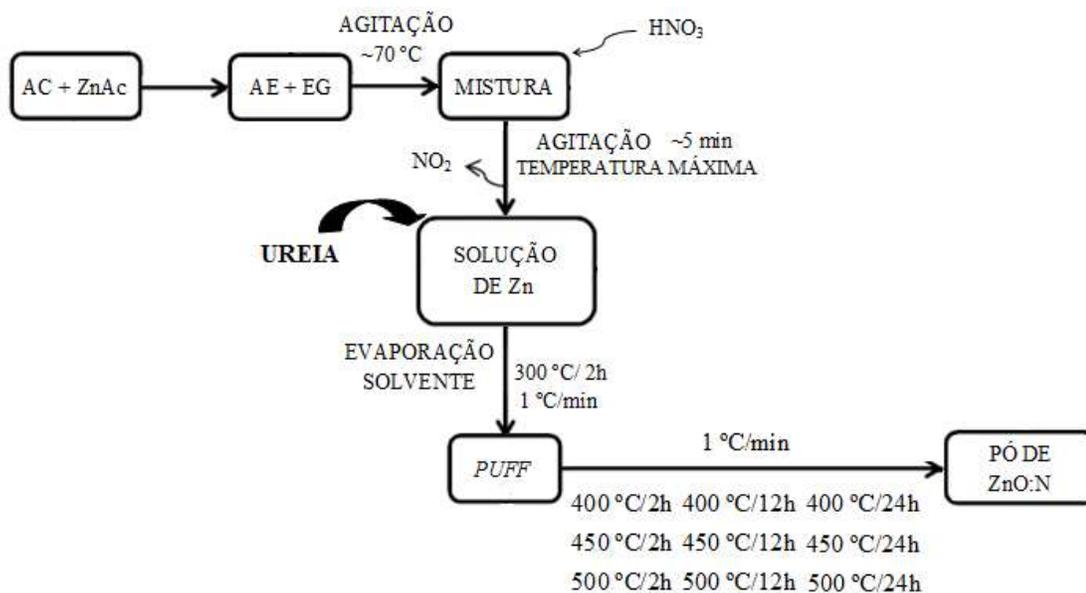


Figura 6 – Esquema ilustrativo da metodologia 3 de dopagem do ZnO com nitrogênio.
Fonte: Próprio autor.

5.1.3.4 Metodologia 4

Na metodologia 4 também foram empregados como reagentes ZnAc, AC, AE e EG em proporção molar de 3AC:1Zn e mássica de 40EG:60AC. Utilizou-se também 9 g de ureia (macerada em almofariz de ágata), mantendo-se, pois, a proporção usada desse reagente nas demais metodologias.

Primeiramente foram misturados em AE o ZnAc, o AC e a ureia. Em seguida, acrescentou-se HNO₃ para auxiliar na dissolução da mistura que foi deixada sob constante agitação e baixo aquecimento (o baixo aquecimento foi empregado para evitar reações de decomposição violenta da ureia). Posteriormente, adicionou-se o EG e ao final desse processo, obteve-se uma solução contendo Zn e N.

Essa solução resultante foi colocada em estufa a 90 °C até a evaporação da máxima quantidade possível do solvente. Em seguida, realizou-se tratamento térmico, em mufla *FDG 3P-S*, a 300 °C por 2 h a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min, para a obtenção do *puff*, que foi macerado em almofariz de ágata.

A massa total do *puff* foi dividida em nove porções mássicas iguais e em cada uma das nove porções foi realizado um tratamento térmico diferente com temperaturas de 400 °C,

450 °C e 500 °C e tempos de 2 h, 12 h e 24 h. As taxas de aquecimento empregadas foram de 1 °C/min. A Figura 7 esquematiza a metodologia 4 de dopagem.

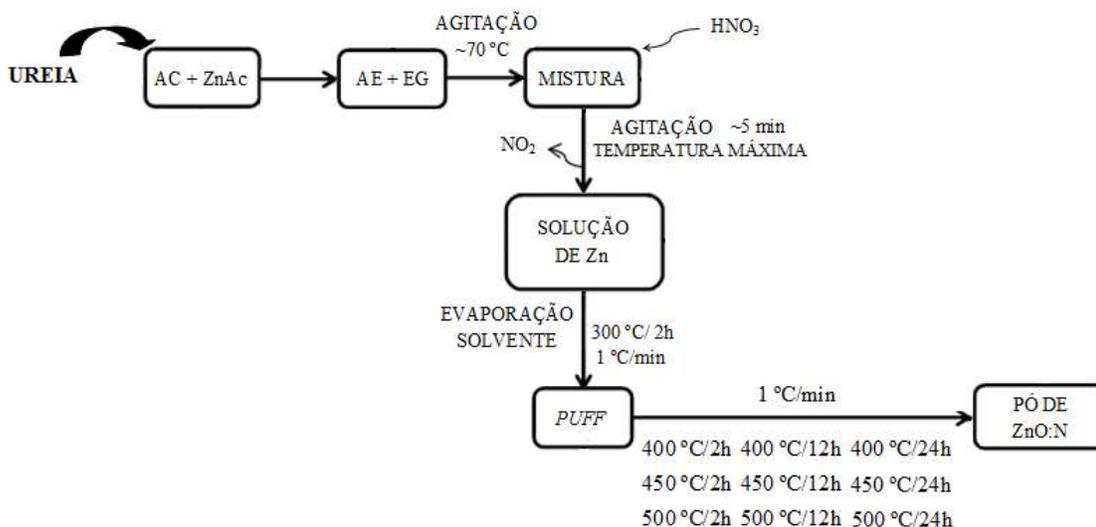


Figura 7 – Esquema ilustrativo da metodologia 4 de dopagem do ZnO com nitrogênio.
Fonte: Próprio autor.

Destaca-se que a diferença básica das metodologias 3 e 4 é a ordem da adição do EG para a obtenção da solução de Zn contendo N. Enquanto na metodologia 3 o EG é adicionado antes da ureia, na metodologia 4 o EG é adicionado depois da ureia. Isso é feito com a finalidade de avaliar se a ordem da adição do agente polimerizante (antes ou depois da fonte de N) afeta as propriedades do ZnO:N.

A Tabela 2 contém as condições de síntese das amostras e suas respectivas siglas, sendo as letras “ZP” referentes ao ZnO puro e as letras “MXTYZ” associadas às amostras de ZnO:N:

- *MX*: metodologia de dopagem, onde “X” varia entre 1 e 4;
- *T*: tratamento térmico utilizado nos materiais;
 - *Y*: três primeiros números após “T” relacionados à temperatura do tratamento térmico;
 - *Z*: últimos números pertinentes ao tempo do tratamento térmico.

Para exemplificar, cita-se o material cuja sigla é M1T4002, ou seja, M1T4002 é uma amostra de ZnO:N obtida pela metodologia 1 de dopagem e submetida a tratamento térmico de 400 °C por 2 h.

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras sintetizadas e suas respectivas condições de síntese.

| Amostra | Temperatura do tratamento térmico (°C) | Tempo do tratamento térmico (h) | Metodologia da dopagem com nitrogênio |
|----------------|---|--|--|
| ZP | 400 | 2 | – |
| M1T4002 | 400 | 2 | 1 |
| M1T40012 | 400 | 12 | 1 |
| M1T40024 | 400 | 24 | 1 |
| M1T4502 | 450 | 2 | 1 |
| M1T45012 | 450 | 12 | 1 |
| M1T45024 | 450 | 24 | 1 |
| M1T5002 | 500 | 2 | 1 |
| M1T50012 | 500 | 12 | 1 |
| M1T50024 | 500 | 24 | 1 |
| M2T4002 | 400 | 2 | 2 |
| M2T40012 | 400 | 12 | 2 |
| M2T40024 | 400 | 24 | 2 |
| M2T4502 | 450 | 2 | 2 |
| M2T45012 | 450 | 12 | 2 |
| M2T45024 | 450 | 24 | 2 |
| M2T5002 | 500 | 2 | 2 |
| M2T50012 | 500 | 12 | 2 |
| M2T50024 | 500 | 24 | 2 |
| M3T4002 | 400 | 2 | 3 |
| M3T40012 | 400 | 12 | 3 |
| M3T40024 | 400 | 24 | 3 |
| M4T4502 | 450 | 2 | 3 |
| M3T45012 | 450 | 12 | 3 |
| M3T45024 | 450 | 24 | 3 |
| M3T5002 | 500 | 2 | 3 |
| M3T50012 | 500 | 12 | 3 |
| M3T50024 | 500 | 24 | 3 |
| M4T4002 | 400 | 2 | 4 |
| M4T40012 | 400 | 12 | 4 |
| M4T40024 | 400 | 24 | 4 |
| M4T4502 | 450 | 2 | 4 |
| M4T45012 | 450 | 12 | 4 |
| M4T45024 | 450 | 24 | 4 |
| M4T5002 | 500 | 2 | 4 |
| M4T50012 | 500 | 12 | 4 |
| M4T50024 | 500 | 24 | 4 |

Fonte: Próprio autor.

5.2 Caracterização dos materiais

Para o estudo dos materiais como fotocatalisadores e melhor compreensão da relação entre estrutura e atividade fotocatalítica, realizaram-se caracterizações em parceria com a Embrapa Instrumentação – São Carlos (SP), com o Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na UFSCar – São Carlos (SP) e com o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas (SP). A seguir são apresentadas as respectivas caracterizações, sendo que maiores detalhes sobre cada uma das técnicas estão descritos em Anexos.

5.2.1 Análise térmica

As técnicas de termogravimetria (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) foram empregadas para avaliar a temperatura de degradação completa do reagente precursor de nitrogênio (ureia), bem como analisar possíveis perdas de massa das nanopartículas de ZnO e ZnO:N. O equipamento utilizado foi o *TA Instruments modelo TGA Q500* instalado na Embrapa Instrumentação. As medidas foram feitas em um intervalo de temperatura de 30 °C a 700 °C, com uma taxa de 10 °C/min, usando como gases ar (vazão de 60 ml/min) e nitrogênio (vazão 40 ml/min). Foi utilizado cadinho de platina como porta amostra.

5.2.2 Difratomia de raios X (DRX)

A técnica DRX foi utilizada para a verificação da cristalinidade e das fases existentes nas partículas de ZnO e ZnO:N, bem como para a aferição de tamanhos de cristalitos das amostras. Efetuou-se uma varredura 0-2 θ , com intervalo 2 θ de 30° a 70°. O equipamento utilizado foi o difratômetro *Shimadzu, modelo XRD-6000, de 30 kV e 30 mA*, contendo monocromador de grafite, instalado na Embrapa Instrumentação.

O cálculo dos tamanhos de cristalitos para as partículas de ZnO e ZnO:N foi estimado pelo método de Scherrer (Equação 2, Anexo). Para tanto, utilizou-se como referência o pico

de maior intensidade observado nos difratogramas ($2\theta=36,3^\circ$). Foi empregada uma amostra padronizada de quartzo policristalino para realizar a correção instrumental da largura a meia altura do pico de maior intensidade. Os valores de larguras a meia altura foram determinados no programa computacional *OriginPro 8.0* pela integração do pico de difração a partir de uma reta paralela à linha base.

5.2.3 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para identificação dos tipos de ligações e obtenção de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina do ZnO e ZnO:N. As análises foram realizadas a temperatura ambiente com uma varredura no intervalo de 50 cm^{-1} a 700 cm^{-1} . Para evitar possíveis erros provocados pelo desalinhamento do equipamento foi realizada análise em uma amostra padrão de silício. O equipamento utilizado foi o micro-espectrômetro Raman *Horiba Jobin-Yvon LabRAM* equipado com microscópio *Olympus TM BX41*, instalado no LIEC. Operou-se o equipamento com laser de argônio ($\lambda = 514,5\text{ nm}$) a potência de excitação da fonte de 7 mW .

5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A técnica FTIR foi empregada para auxiliar na identificação de possíveis espécies adsorvidas na superfície das amostras sintetizadas de ZnO e ZnO:N. Estas análises foram realizadas em todas as nanopartículas sintetizadas e também, após as reações de redução do CO_2 , nos materiais empregados como fotocatalisadores. As medidas foram realizadas em espectrômetro FTIR *Bruker Vertex 70*, instalado na Embrapa Instrumentação. Para tanto, foram preparadas pastilhas compostas por 1 mg de amostra e 100 mg de KBr em uma pressão de compressão de aproximadamente $0,4\text{ GPa}$. As pastilhas foram armazenadas em estufa de modo que não houvesse a presença de umidade durante a análise. Os espectros foram obtidos a partir de 32 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} , no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

5.2.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A técnica XPS foi utilizada para confirmar a dopagem do ZnO com nitrogênio e estimar a quantidade de nitrogênio presente na estrutura do ZnO em amostras previamente selecionadas (M1T45012, M2T45012 e M3T45012). As análises foram feitas em espectrômetro *K-Alpha XPS (Thermo Fisher Scientific, UK)*, instalado no LNLS, usando raios X Al K α , vácuo superior a 10⁻⁸ mbar e compensação de carga durante as medidas. As resoluções dos espectros *Survey* e de alta resolução foram de 1 eV com 5 varreduras e 0,1 eV com 50 varreduras, respectivamente. O tratamento dos dados foi realizado usando o programa computacional *CasaXPS*.

5.2.6 Espectroscopia de ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS)

A técnica DRS foi utilizada para obter informações das propriedades ópticas dos materiais sintetizados. O método empregado foi o de reflectância difusa que permite determinar o *band gap* (E_{gap}) de ZnO e ZnO:N. As medidas foram efetuadas em temperatura ambiente, entre 250 nm e 600 nm, e em espectrofotômetro UV-Vis *Varian Cary, modelo 5G*, instalado no LIEC, no modo de reflectância difusa. Para o cálculo de E_{gap} foi empregado o método proposto por Tauc (Equação 9, Anexo) (WOOD; TAUC, 1972), sendo que as tangentes foram traçadas e extrapoladas no Origin.

5.2.7 Área superficial específica por fisissorção de nitrogênio empregando a equação de Brunnauer-Emmet-Teller (BET)

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi utilizada para obter a área superficial específica de amostras previamente selecionadas e obtidas pela metodologia 4 de dopagem (ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024), utilizando-se o modelo matemático conhecido como BET (vide Anexo). A análise foi realizada na

temperatura de 77 K e em equipamento *Micromeritics* ASAP 2020, instalado na Embrapa Instrumentação.

5.2.8 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A técnica MEV-FEG foi empregada para analisar a forma e o tamanho das partículas das amostras previamente escolhidas e obtidas pela metodologia 4 de dopagem (ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024). As medidas foram realizadas em equipamento *JEOL*, modelo *JSM6701F*, instalado na Embrapa Instrumentação, empregando-se tensão de referência de 2,0 kV. Para avaliação da distribuição de tamanhos de partículas, foram analisados os histogramas dos materiais selecionados pela aferição da maior dimensão de 100 partículas.

5.3 Ensaios de fotorredução do CO₂

Os ensaios fotocatalíticos para redução de CO₂ foram realizados em sistema reacional de bancada, composto por cilindro de CO₂, válvula agulha, fotorreator de quartzo, rolha de silicone, septo para coleta da fase gasosa, recipiente de refrigeração, banho termostático, agitador magnético e lâmpada de vapor de mercúrio 80 W *General Electric Company* sem bulbo. O aparato experimental foi desenvolvido pelo grupo de pesquisa em fotocatalise da Embrapa Instrumentação e está representado na Figura 8.

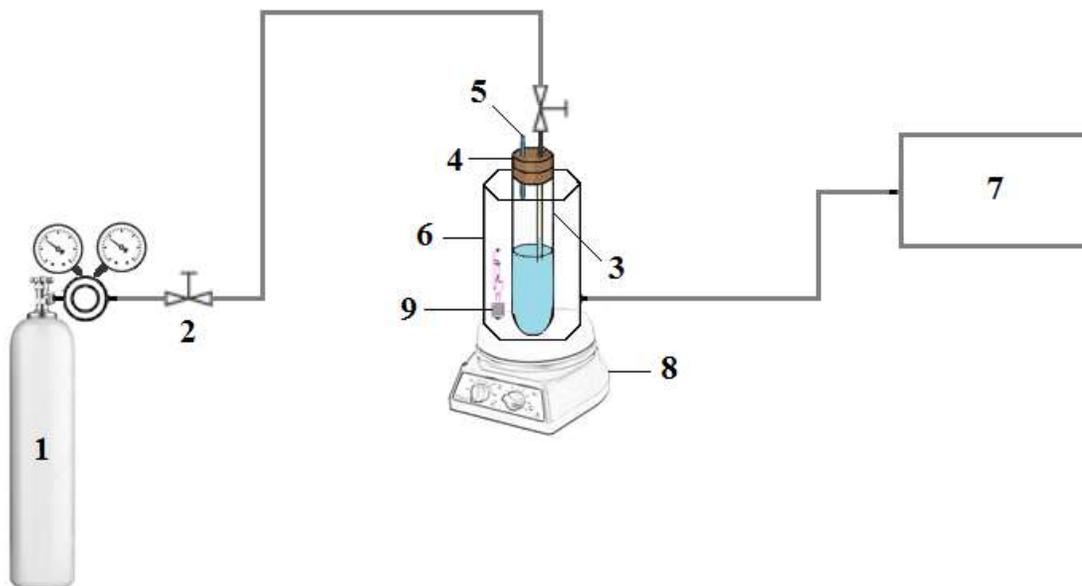


Figura 8 – Esquema representativo do aparato experimental para a reação de fotorredução do CO₂.

- (1) cilindro de CO₂;
- (2) válvula agulha;
- (3) fotorreator de quartzo;
- (4) rolha de silicone;
- (5) septo para coleta da fase gasosa;
- (6) recipiente de refrigeração;
- (7) banho termostático;
- (8) agitador magnético;
- (9) lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo.

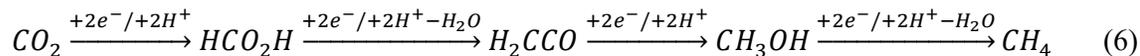
Fonte: Próprio autor.

Para a realização dos experimentos, foram selecionadas algumas amostras obtidas pela metodologia 4 de dopagem (ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024) para utilização como fotocatalisadores. Para auxiliar na dissolução do CO₂ no meio aquoso, utilizou-se NaOH como eletrólito. Dessa maneira, 100 mg dos fotocatalisadores e 100 ml de solução de NaOH 0,1 M foram adicionados no fotorreator de quartzo.

Em sequência, o fotorreator foi vedado com rolha de silicone contendo dois orifícios para a coleta de fase gasosa e para o borbulhamento de CO₂. O conjunto resultante foi colocado dentro de um recipiente de refrigeração mantido a aproximadamente 40 °C, por um banho termostático, e sob constante agitação, por um agitador magnético.

O cilindro de CO₂ foi, então, conectado a um dos orifícios da rolha de silicone e CO₂ foi borbulhado na solução de NaOH durante 20 min para saturação do sistema. A vazão do gás foi mantida a 0,6 L.min⁻¹ e controlada por válvula agulha. Depois de decorridos 20 min, a válvula agulha foi selada (interrompendo a passagem de CO₂) simultaneamente ao fechamento com septo do outro orifício para a coleta da fase gasosa, evitando, pois, o vazamento de gases do interior do fotorreator.

Em seguida, uma lâmpada de vapor de mercúrio sem bulbo foi ligada, emitindo, conseqüentemente, radiação UV. Com o fornecimento de energia ao sistema, iniciou-se a reação de fotorredução do CO₂, sendo que a atividade fotocatalítica dos materiais foi monitorada pelas concentrações de CH₄ e de CO₂ no sistema. A reação esperada está representada pela Reação 6 e foi proposta por Shrob et al. (2012).



Pelo septo na rolha de silicone e com uma microseringa para gás, coletaram-se alíquotas de 200 µl da fase gasosa em tempos de 0 h, 1 h, 2h, 3 h, 4 h, 5 h, 21 h, 22 h, 23 h e 24 h. As alíquotas coletadas em cada tempo foram injetadas em cromatógrafo a gás (*Varian CP-3800*), instalado na Embrapa Instrumentação, contendo argônio como gás de arraste e coluna empacotada *HayeSep N* e peneira molecular *13X*. O cromatógrafo também possuía detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização de chamas (FID).

O tempo da corrida cromatográfica foi de 6 min, sendo que a quantidade de CO₂ foi detectada por TCD e a evolução da produção de CH₄ foi acompanhada por FID. Para uma melhor separação dos constituintes da fase gasosa, as temperaturas empregadas no método analítico foram de 150 °C para o FID e 200 °C para o TCD. Destaca-se ainda que a análise quantitativa de CO₂ e CH₄ foi efetuada pela construção de curvas de calibração com padrões de calibração e que a concentração desses compostos no fotorreator de quartzo foi calculada considerando o volume de gás injetado no cromatógrafo (200 µl) e a massa de catalisador utilizada (100 mg).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas caracterizações das amostras sintetizadas e pelos ensaios de fotoredução do CO_2 , sob radiação UV, empregando como fotocatalisadores ZnO e ZnO:N.

6.1 Análise térmica

As curvas de termogravimetria e termogravimetria derivada foram construídas para ureia, ZnO e ZnO:N sintetizados nas diferentes metodologias de dopagem.

A Figura 9(a) ilustra as curvas TGA/DTG da ureia para verificar a sua temperatura de degradação total e averiguar se as temperaturas de tratamentos térmicos empregadas nas amostras foram suficientes para decompor completamente o reagente precursor de nitrogênio. A Figura 9(b) ilustra as curvas TGA/DTG de ZP.

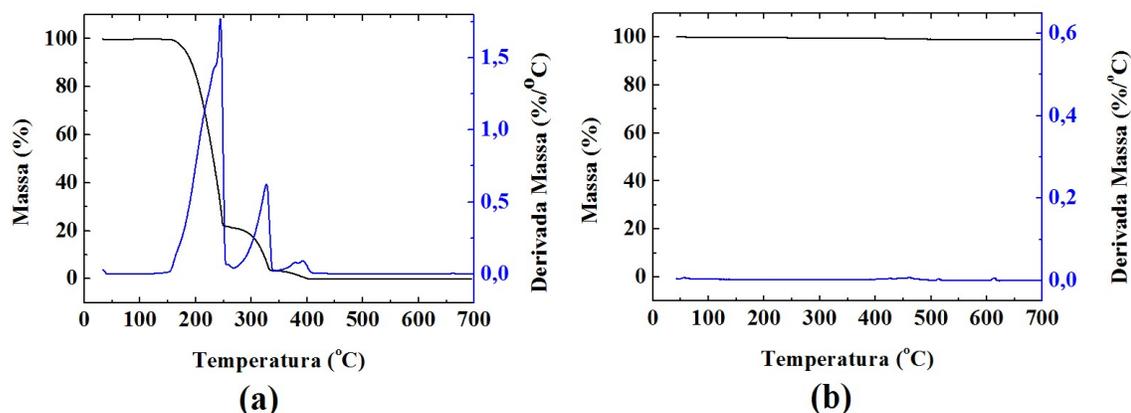


Figura 9 – Curvas TGA/DTG: (a) ureia; e (b) ZP.
Fonte: Próprio autor.

Verifica-se pela Figura 9(a) que os eventos térmicos se iniciam após o ponto de fusão da ureia (em torno de 133 °C), notando-se três principais estágios de decomposição. A primeira perda de massa ocorre entre 150 °C e 250 °C, sendo referente à formação de biureto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_2$). O segundo evento é entre 270 °C e 340 °C, podendo ser associado à formação de ácido cianúrico ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$), decomposição da ureia em NH_3 e ácido cianídrico (HNCO), além de produção de pequena quantidade de amelida ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$). O último estágio ocorre entre 350 °C e 410 °C e é relacionado à decomposição do ácido cianúrico. Esses eventos

térmicos relatados já foram evidenciados por Stradella e Argentero (1993). Dessa maneira, toda a ureia se decompõe em aproximadamente 400 °C, sugerindo que a partir desta temperatura não há nenhum resíduo deste reagente. Assim, optou-se em utilizar tratamentos térmicos de 400 °C, 450 °C e 500 °C em diferentes tempos para a obtenção de ZP e ZnO:N.

Pela Figura 9(b), percebe-se que ZP não possui eventos térmicos, configurando-se como um indicativo de que o material não possui resíduos orgânicos provenientes da síntese.

As amostras de ZnO:N obtidas pelas diferentes metodologias de dopagem também foram analisadas termicamente por TGA/DTG. A Tabela 3 contém os resultados das amostras que apresentaram eventos térmicos de perda de massa.

Tabela 3 – Amostras ZnO:N que apresentaram eventos térmicos de perda de massa.

| Amostra | Evento térmico (°C) | Perda de massa (%) |
|----------------|----------------------------|---------------------------|
| M1T4002 | 500 – 600 | 40 |
| M1T40012 | 500 – 600 | 10 |
| M2T4002 | 500 – 600 | 40 |
| M2T40012 | 500 – 600 | 35 |
| M2T40024 | 500 – 600 | 20 |
| M3T4002 | 400 – 600 | 40 |
| M3T40012 | 400 – 600 | 35 |
| M4T4002 | 400 – 600 | 25 |

Fonte: Próprio autor.

Os materiais não contidos na Tabela 3 não apresentaram eventos térmicos de perda de massa. Constata-se, pois, que as perdas de massa nas amostras ZnO:N, contidas na Tabela 3, ocorreram somente em amostras submetidas a tratamento térmico de 400 °C e são decorrentes da decomposição de material orgânico residual (oriundo do processo de síntese) em outros tipos de compostos, tais como CO₂ e H₂O (NADA et al., 2012). Isto é, apesar do tratamento térmico de 400 °C ser suficiente para a degradação da ureia, em geral não foi suficiente para total decomposição da matéria orgânica proveniente da síntese. Provavelmente os materiais liberados durante a decomposição da ureia criam uma atmosfera que retarda o processo de eliminação de matéria orgânica, haja vista, ZP também foi obtido em 400 °C e não exibiu perda de massa proveniente da decomposição de resíduos orgânicos.

Pela Tabela 3, percebe-se também uma grande influência do tempo do tratamento térmico, visto que as amostras de ZnO:N submetidas à temperatura de 400 °C, mas obtidas em patamar de 24 h, em geral, não exibiram eventos térmicos de perda de massa. Ou seja, maiores tempos promovem eliminação da matéria orgânica.

Logo, nota-se que usualmente a temperatura de 400 °C não é adequada para a obtenção de partículas de ZnO:N. Dessa maneira, as amostras de ZnO:N que foram tratadas

termicamente a 400 °C não serão analisadas pelas demais técnicas de caracterização, visto que possuem resíduos orgânicos não eliminados durante o processo de síntese e que podem comprometer a eficiência fotocatalítica do material.

6.2. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X, Figura 10, foram obtidos para as partículas de ZP e ZnO:N. O difratograma de ZP foi adicionado em todos os gráficos para melhor compreensão dos dados obtidos pela análise realizada.

Pela Figura 10, verifica-se que os picos de todas as amostras coincidiram com os picos referentes ao ZnO na fase *wurtzita* conforme ficha cristalográfica JCPDS 36-1451, podendo-se afirmar que as partículas de ZnO e ZnO:N possuem um arranjo ordenado correspondente a esta fase. Não foram detectadas diferenças significativas entre os difratogramas das amostras de ZnO puro e ZnO:N, sendo esse um indicativo de que não houve a formação de fase secundária e de que toda a ureia foi consumida durante o processo de síntese, visto que não foram observados picos associados à presença de outros compostos. Esse fato sugere que o nitrogênio pode ter se inserido na rede cristalina do ZnO. Porém, a técnica de DRX não é conclusiva para que seja confirmada a dopagem de N na estrutura do ZnO, sendo necessárias técnicas complementares de caracterização.

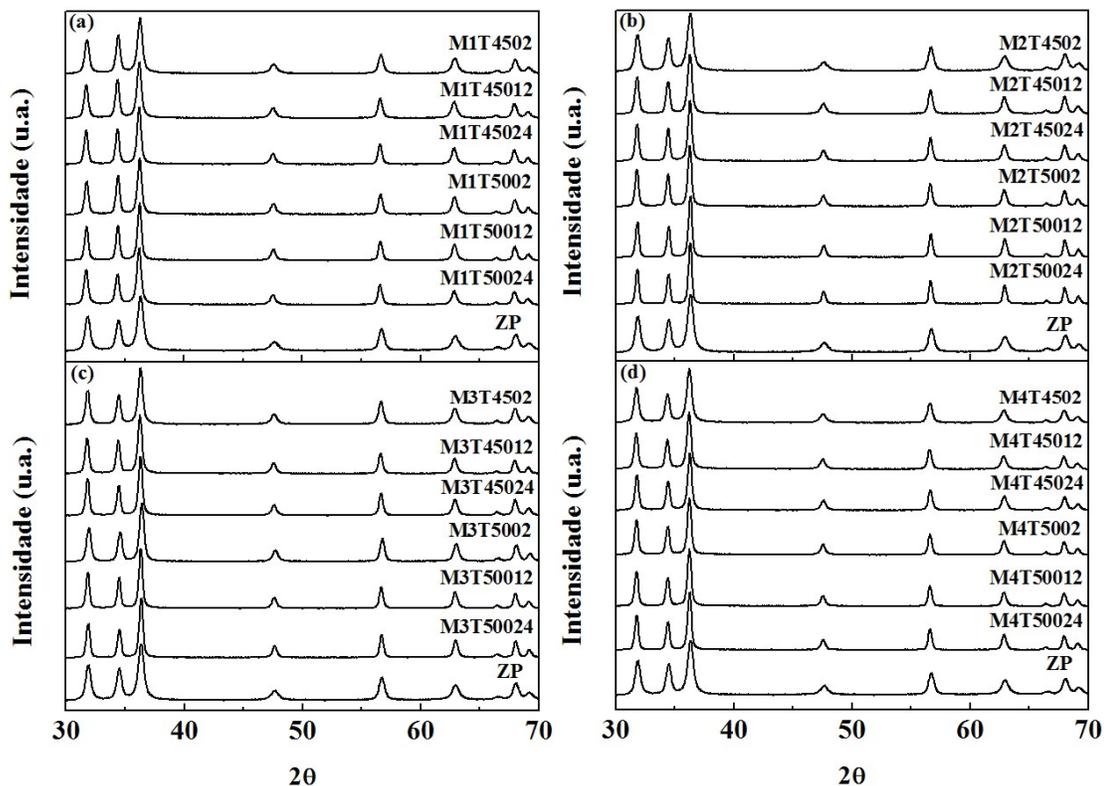


Figura 10 –Difratogramas de raios X das partículas de ZP e ZnO:N: (a) metodologia 1; (b) metodologia 2; (c) metodologia 3; e (d) metodologia 4.

Fonte: Próprio autor.

Por meio dos dados de DRX, também foram estimados os tamanhos de cristalitos para as amostras, empregando-se, para tanto, a equação de Scherrer (CULLITY, 1967). A amostra ZP apresentou tamanho de cristalito de aproximadamente 14 nm. Os resultados obtidos para ZnO:N estão representados na Tabela 4. Estima-se que todas os cristalitos de ZnO e ZnO:N se encontram em escala nanométrica. Percebe-se também que, em geral, os materiais submetidos a tratamento térmico em maiores temperaturas e tempos possuem discreto aumento de tamanhos de cristalito. Isso decorre do fato de que temperaturas e tempos mais elevados fornecem mais energia para que haja uma maior ordenação dos átomos, e conseqüentemente, aumento do tamanho de cristalitos.

Tabela 4 – Estimativas dos tamanhos de cristalito das amostras ZnO:N determinadas pela equação de Scherrer.

| Amostra | Tamanho cristalito (nm) | Amostra | Tamanho cristalito (nm) |
|----------|-------------------------|----------|-------------------------|
| M1T4502 | 17 | M3T4502 | 18 |
| M1T45012 | 19 | M3T45012 | 20 |
| M1T45024 | 21 | M3T45024 | 21 |
| M1T5002 | 20 | M3T5002 | 18 |
| M1T50012 | 22 | M3T50012 | 23 |
| M1T50024 | 19 | M3T50024 | 22 |
| M2T4502 | 15 | M4T4502 | 17 |
| M2T45012 | 19 | M4T45012 | 20 |
| M2T45024 | 22 | M4T45024 | 21 |
| M2T5002 | 22 | M4T5002 | 21 |
| M2T50012 | 23 | M4T50012 | 22 |
| M2T50024 | 24 | M4T50024 | 22 |

Fonte: Próprio autor.

6.3. Espectroscopia Raman

Medidas de espectroscopia Raman foram efetuadas para as amostras ZP e ZnO:N. A Figura 11 ilustra o espectro Raman de ZP.

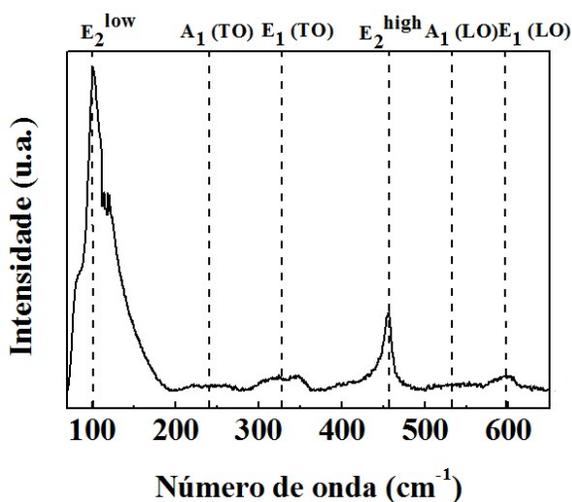


Figura 11 – Espectro Raman de ZP.

Fonte: Próprio autor.

Nota-se pela Figura 11 que a amostra ZP apresentou todos os modos Raman ativos do ZnO na fase *wurtzita* (segundo Tabela 12 em Anexo). As linhas tracejadas representam os modos de vibração E_2^{low} , $A_1(TO)$, $E_1(TO)$, E_2^{high} , $A_1(LO)$ e $E_1(LO)$, cujos valores

observados são aproximadamente e respectivamente 101 cm^{-1} , 241 cm^{-1} , 329 cm^{-1} , 456 cm^{-1} , 535 cm^{-1} e 597 cm^{-1} .

Averigua-se também que E_2^{low} e E_2^{high} apresentaram maiores intensidades relativas, configurando-se como os principais modos em ZnO. Isso decorre do fato de que E_2^{low} e E_2^{high} estão relacionados, respectivamente, à vibração dos átomos de zinco e oxigênio (ZHANG et al., 2009). Já os modos E_1 (LO) e A_1 (LO) são frequentemente associados à presença de defeitos intrínsecos no material, como vacância de oxigênio, Zn intersticial e presença de carregadores livres (ZHANG et al., 2015; YAHIA et al., 2008).

Espectros Raman também foram obtidos para as partículas de ZnO:N obtidas nas diferentes condições de síntese. A Figura 12 ilustra esses espectros Raman das nanopartículas de ZnO:N, sendo que todos foram normalizados para o pico de maior intensidade. Para melhor análise das amostras, em todos os espectros foram mantidas a curva e as linhas tracejadas referentes aos modos ativos de ZP.

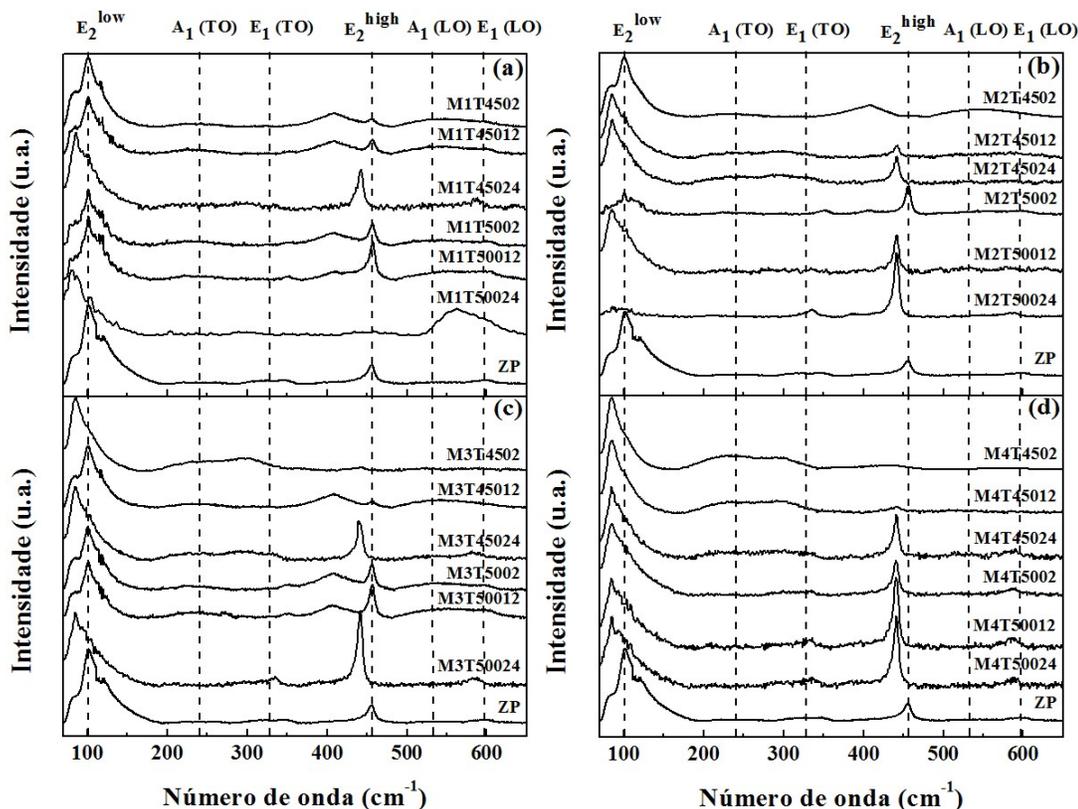


Figura 12 – Espectros Raman das amostras ZnO:N obtidas pela: (a) metodologia 1; (b) metodologia 2; (c) metodologia 3; e (d) metodologia 4.

Fonte: Próprio autor.

Constata-se pela Figura 12 que as amostras de ZnO:N, em geral, apresentaram os modos ativos Raman do ZnO na fase *wurtzita*. Contudo, em comparação com ZP, percebem-

se deslocamentos Raman e diferenças nas intensidades relativas. Segundo a literatura, um aumento na intensidade relativa do fônon E_2 ou deslocamentos do modo E_2^{high} para valores superiores de número de onda indicam a presença de tensão compressiva no cristal. Já uma diminuição na intensidade relativa do fônon E_2 ou deslocamentos do modo E_2^{high} para valores inferiores de número de onda estão associados à presença de tensões trativas (SENDI; MAHMUD, 2013; YAHIA et al., 2008).

Sendi e Mahmud (2013) identificaram que a qualidade do cristal de ZnO é altamente dependente da temperatura do tratamento térmico e relataram que o aumento da temperatura acarreta uma melhoria na simetria. Esse aumento na cristalinidade dos materiais foi indicado pelo aumento na intensidade relativa de E_2^{high} e pelos deslocamentos na posição do fônon E_2 .

Pela análise da Figura 12, elaborou-se a Tabela 5, na qual estão resumidas as principais observações feitas de ZnO:N em comparação a ZP, sendo que as amostras marcadas com “X” apresentaram deslocamentos do fônon E_2 para menores números de onda e/ou aumentos na intensidade relativa de E_2^{high} .

Tabela 5 – Principais observações de ZnO:N em relação à ZP: deslocamento do fônon E_2 para menores números de onda e aumento na intensidade relativa de E_2^{high} .

| Amostra | Deslocamento E_2 | Intensidade E_2^{high} | Amostra | Deslocamento E_2 | Intensidade E_2^{high} |
|----------|--------------------|--------------------------|----------|--------------------|--------------------------|
| M1T4502 | | | M3T4502 | X | |
| M1T45012 | | | M3T45012 | | |
| M1T45024 | X | X | M3T45024 | X | X |
| M1T5002 | | | M3T5002 | | |
| M1T50012 | | X | M3T50012 | | X |
| M1T50024 | X | | M3T50024 | X | X |
| M2T4502 | | | M4T4502 | X | |
| M2T45012 | X | | M4T45012 | X | |
| M2T45024 | X | | M4T45024 | X | X |
| M2T5002 | | | M4T5002 | X | X |
| M2T50012 | X | X | M4T50012 | X | X |
| M2T50024 | X | X | M4T50024 | X | X |

Fonte: Próprio autor.

Percebe-se pela Tabela 5 que, usualmente, as amostras tratadas termicamente em maiores temperaturas e/ou maiores tempos apresentaram deslocamento do fônon E_2 para menores números de onda (relacionado a tensões trativas) e/ou aumento na intensidade relativa de E_2^{high} (associado à tensão compressiva). Essas informações estão de acordo com as encontradas na literatura, ou seja, tensões residuais na estrutura *wurtzita* indicam uma

melhoria na cristalinidade do material conforme são alteradas as condições do tratamento térmico (aumento de temperatura e/ou tempo) (SENDI; MAHMUD, 2013).

Existem também diferenças nas características das amostras sintetizadas pelas diferentes metodologias de dopagem, observando-se maior ordenação dos átomos com a adição da ureia: (1) após a cristalização do ZnO (metodologia 2) e (2) antes do agente polimerizante (metodologia 4). Ao contrário da metodologia 1 (deslocamentos significativos dos modos a partir de 24 h de tratamento térmico), verificam-se na metodologia 2 deslocamentos a partir de 12 h. Como na metodologia 2 a ureia é adicionada ao ZnO já cristalino, a melhoria da cristalinidade se inicia em tempo inferior ao da metodologia 1 devido ao fato de não ser possível inibir a cristalização de materiais já previamente em arranjos ordenados. Na metodologia 3, esses deslocamentos dos modos aparecem mais significativamente para as amostras tratadas termicamente por 24 h, indicando novamente que esse tempo de tratamento térmico promove maior cristalinidade das partículas. E na metodologia 4 esses deslocamentos ocorrem em todas as amostras. Como na metodologia 4 a ureia foi adicionada anteriormente ao início do processo de formação do ZnO, não houve distorção na rede com a adição do nitrogênio, uma vez que o mesmo, adicionado junto aos precursores e por apresentar raio iônico e eletronegatividade similares ao do oxigênio, pôde participar na formação da estrutura cristalina. Constata-se, pois, que os espectros Raman indicam uma melhor simetria nos cristais dos materiais obtidos pela metodologia 2 em relação a 1, e da metodologia 4 em relação a 3, sendo a metodologia 4 a mais indicada com relação à maior definição na cristalinidade das partículas.

Ainda avaliando a Figura 12, detecta-se em algumas amostras a presença do modo em torno de 400 cm^{-1} que não é característico do ZnO na fase *wurtzita*. Os materiais que apresentaram essa banda foram M1T4502, M2T4502, M1T45012, M3T45012, M1T5002, M2T5002, M3T5002, M1T50012 e M3T50012. Segundo Bondesson et al. (2007), frequências vibracionais Raman em torno de 400 cm^{-1} podem ser associadas às ligações C=O e/ou O-H, indicando que as partículas que apresentaram o modo de aproximadamente 400 cm^{-1} possivelmente possuem algum resíduo do processo de síntese e/ou água adsorvida em sua superfície. Percebe-se a ausência do modo em maiores tempos de tratamento térmico e em nanopartículas obtidas pela metodologia 4.

Portanto, identifica-se pelos espectros das amostras de ZP (Figura 11) e ZnO:N (Figura 12) que o tratamento térmico e a metodologia de dopagem afetam a cristalinidade das amostras sintetizadas. Há grande número de modos E_2 deslocados e/ou diferenças na

intensidade relativa de E_2^{high} , principalmente para o tempo de 24 h de tratamento térmico e para a metodologia 4, sugerindo que nessas condições de síntese é possível obter uma melhoria na cristalinidade das partículas. Ademais, materiais sintetizados em maiores tempos de tratamentos térmico e/ou pela metodologia 4 provavelmente não possuem resíduos de síntese, visto que não exibiram o modo de aproximadamente 400 cm^{-1} .

6.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Análises de FTIR foram realizadas para as nanopartículas sintetizadas, sendo que a Figura 13 ilustra os espectros obtidos para as amostras ZP e ZnO:N. Todas as bandas foram normalizadas em relação à de maior intensidade e em todos os gráficos foi adicionado o espectro de ZP para melhor comparação das bandas de absorção no IV.

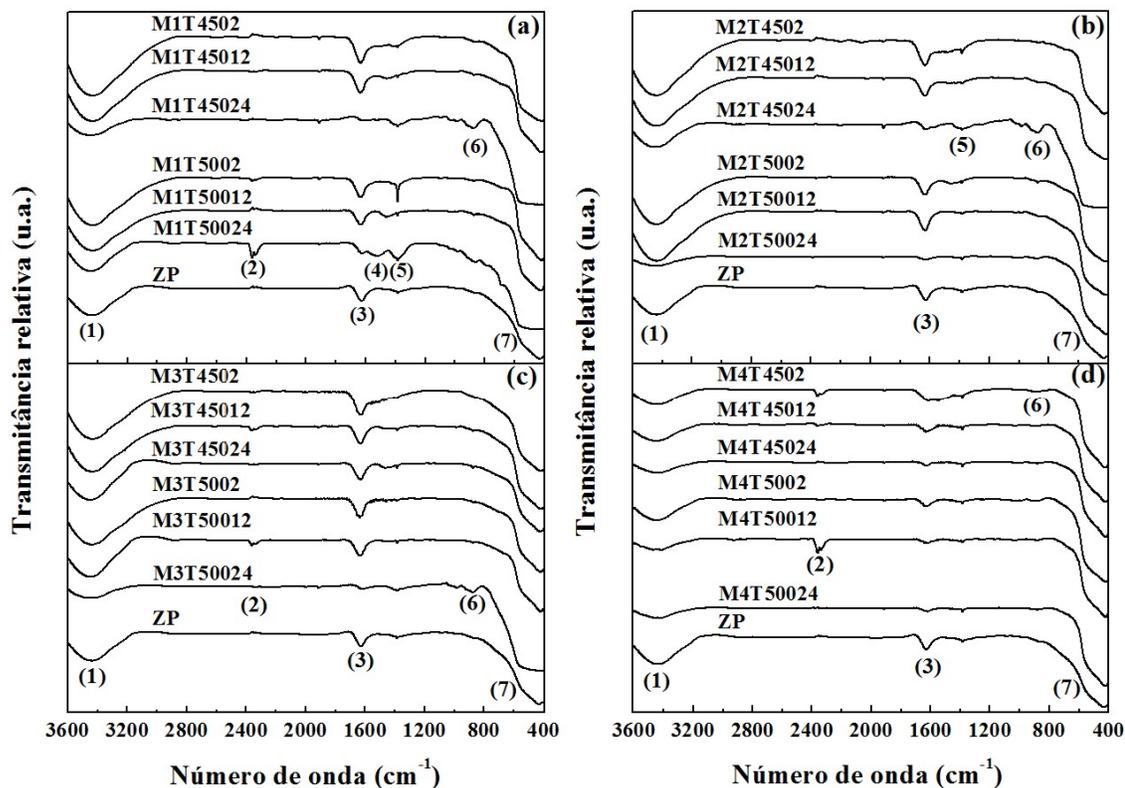


Figura 13 – Espectros FTIR das partículas de ZP e ZnO:N obtidas pelas diferentes metodologias de dopagem: (a) metodologia 1; (b) metodologia 2; (c) metodologia 3; e (d) metodologia 4.

Os números entre parênteses são referentes às bandas prováveis de vibrações moleculares:

- (1) ν O–H;
- (2) ν_{as} CO₂;
- (3) δ O–H;
- (4) δ C–H;
- (5) ν CO₂;
- (6) ν C–H;
- (7) ν Zn–O.

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 6 resume as bandas de absorção no IV (estiramentos ν e deformações δ), identificadas pela Figura 13, e seus respectivos números de onda aproximados e grupos químicos prováveis (GAYEN et al., 2011; GIRALDI et al., 2011; OO, 2007; SILVERSTEIN, WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Tabela 6 – Bandas de absorção no IV e seus respectivos números de onda aproximados e grupos químicos prováveis.

| Banda de absorção no IV | Número de onda (cm ⁻¹) | Grupo químico provável |
|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 1 | 3438 | ν O–H |
| 2 | 2352 | ν_{as} CO ₂ |
| 3 | 1628 | δ O–H |
| 4 | 1461 | δ C–H |
| 5 | 1385 | ν CO ₂ ⁻ |
| 6 | 861 | ν C–H |
| 7 | 427 | ν Zn–O |

Fonte: Próprio autor.

As bandas de estiramento e deformação O–H (ν O–H e δ O–H) estão relacionadas à presença de moléculas de água adsorvidas na superfície do material. O estiramento assimétrico CO₂ (ν_{as} CO₂) é advindo de moléculas interferentes do ambiente. Os estiramentos e deformações C–H (ν C–H e δ C–H) e o estiramento do ânion carboxilato (ν CO₂⁻), possivelmente são referentes a resíduos de reagentes de síntese não completamente eliminados durante o tratamento térmico das amostras. Já a banda ν Zn–O é associada à ligação existente entre o zinco e o oxigênio.

Pela Figura 13, identifica-se que ZP e todas as amostras ZnO:N apresentaram as bandas (1), (3) e (7) referentes à presença de água e de ligações Zn–O. Porém, constata-se que M1T45024, M2T50024, M3T50024, M4T45024, M4T50012 e M4T50024 apresentaram bandas (1) e (3) de menores intensidades; e M1T50024 e M2T45024 também exibiram banda (3) discreta. Esse é um indicativo de que maiores tempos de tratamento térmico eliminam mais impurezas adsorvidas nas superfícies. Esses dados corroboram com os resultados obtidos por Raman, visto que foram detectados modos Raman em torno de 400 cm⁻¹ associados a impurezas somente em amostras submetidas em menores tempos de tratamento térmico.

Com relação às demais bandas, verificaram-se bandas (2) para M1T50024, M3T45012, M3T50012 e M4T50012; banda (4) para M1T50024; bandas (5) para M1T4502, M1T45024, M1T5002, M1T50024, M2T4502, M2T45024 e M2T5002; e bandas (6) para M1T45024, M2T45024 e M3T50024. Nota-se que a metodologia 4 foi a única que não apresentou bandas referentes à presença de contaminantes advindos de resíduos de síntese.

Logo, percebe-se de maneira geral que maiores tempos de tratamento térmico e a metodologia 4 proporcionam a obtenção de partículas com menor quantidade de espécies adsorvidas em suas superfícies.

6.5 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

Análises de XPS foram realizadas para algumas amostras previamente selecionadas. Devido à dificuldade de acesso ao equipamento, as amostras escolhidas foram as obtidas em temperaturas e tempos intermediários (450 °C e 12 h): M1T45012, M2T45012 e M3T45012. Essas condições de síntese foram estudadas com a finalidade de verificar se há nitrogênio nas partículas sintetizadas. Ressalta-se que amostras obtidas pela metodologia 4 não foram analisadas, uma vez que ainda não haviam sido sintetizadas na oportunidade de realização das medidas de XPS.

A Figura 14 apresenta uma avaliação geral dos espectros XPS das amostras selecionadas, considerando a contagem de fótons por segundo (CPS) em função da energia de ligação (eV).

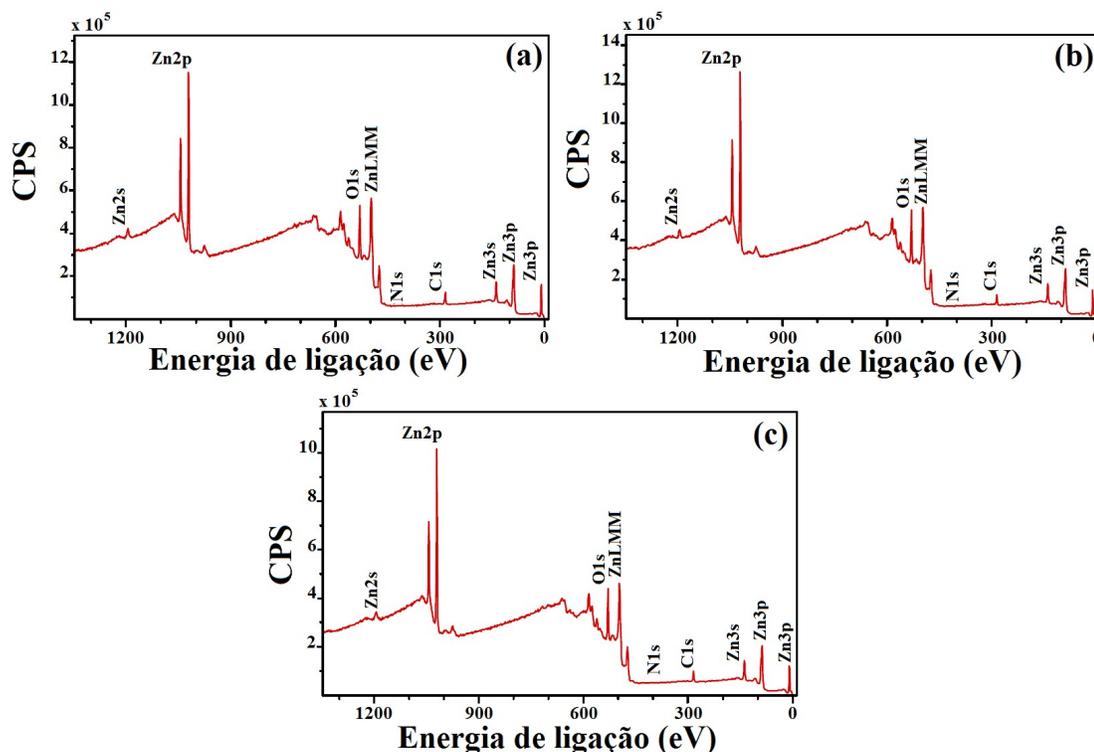


Figura 14 – Espectros *Survey* de XPS das amostras: (a) M1T45012; (b) M2T45012; e (c) M3T45012. Fonte: Próprio autor.

De acordo com os espectros, foi possível constatar a presença de zinco (majoritariamente Zn 2p), oxigênio (O 1s), carbono (C 1s) e nitrogênio (N 1s). Contudo, para melhor estudo das interações existentes entre os átomos foi necessário avaliar o espectro XPS de alta resolução em cada uma das regiões dos elementos encontrados.

Assim, a Figura 15 ilustra o espectro XPS de alta resolução das regiões $C 1s$ e $Zn 2p$. Foi analisada somente a região $Zn 2p$ devido ao fato de que esse é o pico com maior intensidade nos espectros *Survey* de XPS das amostras e o usualmente encontrado na rede cristalina do ZnO.

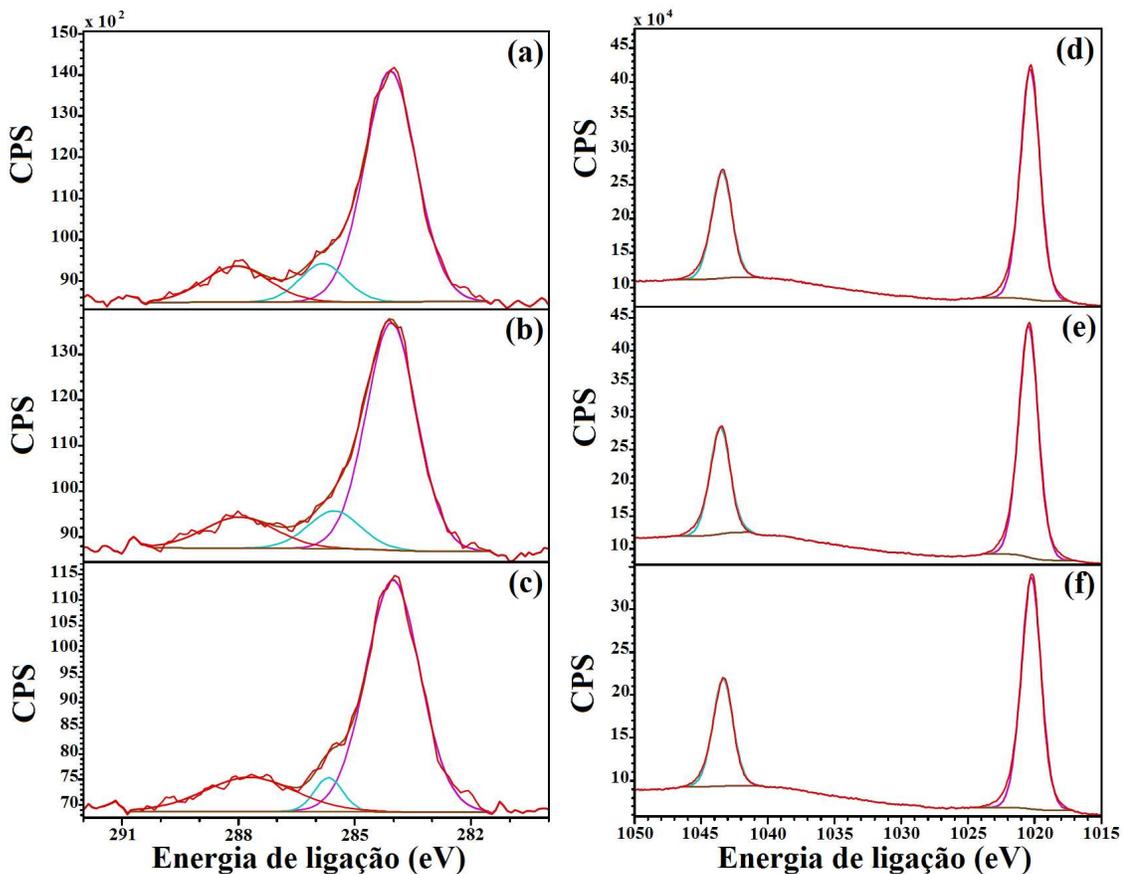


Figura 15 – Espectros XPS de alta resolução da região $C 1s$: (a) M1T45012; (b) M2T45012; e (c) M3T45012; e da região $Zn 2p$: (d) M1T45012; (e) M2T45012; e (f) M3T45012.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 16 ilustra os espectros XPS de alta resolução das regiões $O 1s$ e $N 1s$.

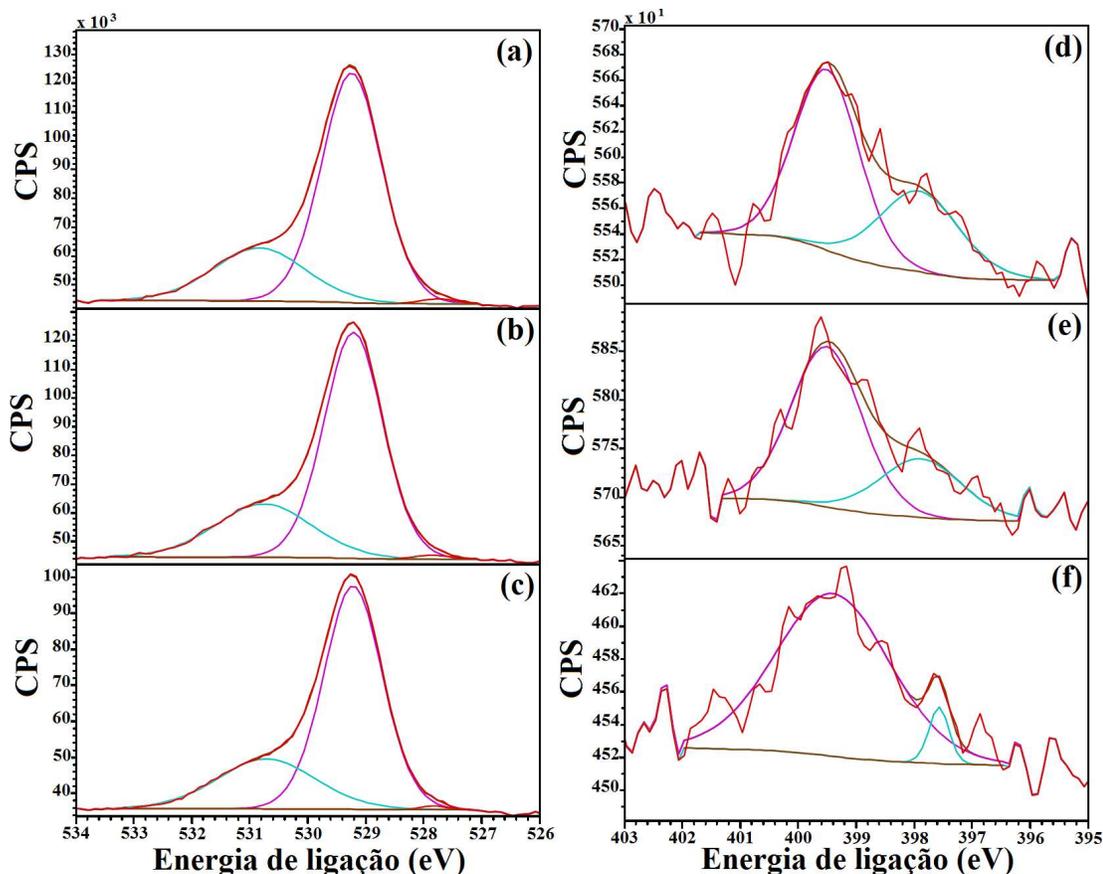


Figura 16 – Espectros XPS de alta resolução da região $O\ 1s$: (a) M1T45012; (b) M2T45012; e (c) M3T45012; e da região $N\ 1s$: (d) M1T45012; (e) M2T45012; e (f) M3T45012.

Fonte: Próprio autor.

As posições das várias energias de ligação de $C\ 1s$, $Zn\ 2p$, $O\ 1s$ e $N\ 1s$, contidas nos espectros de alta resolução das Figuras 15 e 16, estão resumidas na Tabela 7. Cada energia de ligação está associada a um tipo de ligação, logo, comparando-se a Tabela 7 com dados na literatura (Tabela 13 em Anexo), é possível determinar as principais ligações existentes nas regiões encontradas nos materiais analisados.

Com relação à região $C\ 1s$, pode-se dizer que CO_2 é advindo do ambiente (DEMENTJEV et al., 2000), conforme também verificado pelos dados obtidos por FTIR; e as ligações $-CHO$ e $C-N$ possivelmente são oriundas de carbono residual. Percebe-se, pela Figura 15, que CO_2 apresenta maior intensidade de seus picos, indicando que a contaminação com carbono nas amostras é principalmente advinda de moléculas contaminantes da atmosfera.

Os dois tipos de Zn encontrados na região $Zn\ 2p$ são advindos do desdobramento do orbital p do Zn , sendo que segundo Morozov et al. (2015), $Zn\ 2p_{3/2}$ é mais representativo dos íons Zn^{2+} na matriz cristalina do ZnO . Nota-se, pela Figura 15, que $Zn\ 2p_{3/2}$ se encontra em

maior concentração nas amostras sintetizadas de ZnO:N devido à maior intensidade de seus picos.

As ligações Zn–O e Zn–OH na região O *1s* são referentes a ligações entre zinco/oxigênio e acidez de superfície, respectivamente. Segundo Baskys et al. (2014), O²⁻ pode ser associado à presença de íon oxigênio ligado a impurezas. Identifica-se, pela Figura 16, que a intensidade da energia de ligação de O²⁻ é muito baixa, indicando que existem poucas ligações desse tipo nas amostras selecionadas. Além disso, averigua-se que geralmente as amostras apresentam maior intensidade para a energia de Zn–O.

A região N *1s* possui duas bandas distintas: (1) N_O que pode ser relacionado à presença de nitrogênio inserido na rede cristalina do ZnO (nitrogênio dopante) e (2) N–H que provavelmente é advindo de resíduos do método de síntese (nitrogênio residual). Nota-se, pela Figura 16, que o pico relacionado ao nitrogênio residual possui maior intensidade do que o associado ao nitrogênio dopante. Entretanto, percebe-se também que essas concentrações são muito baixas devido ao alto nível de ruído das curvas.

Tabela 7 – Energias de ligação (eV) das regiões C *1s*, Zn *2p*, O *1s* e N *1s* das amostras M1T45012, M2T45012 e M3T45012; e seus respectivos tipos de ligação.

| Região | Energia de ligação (eV) | | | Dados teóricos | Tipos de ligação |
|--------------|-------------------------|----------|----------|----------------|-----------------------------|
| | M1T45012 | M2T45012 | M3T45012 | | |
| C <i>1s</i> | 284,08 | 284,05 | 284,01 | 284,6 | CO ₂ |
| | 285,82 | 285,53 | 285,67 | 285,3 | CHO |
| | 288,04 | 287,96 | 287,71 | 287,7 | C–N |
| Zn <i>2p</i> | 1020,34 | 1020,45 | 1020,25 | 1020,7 | Zn <i>2p</i> _{3/2} |
| | 1043,44 | 1043,57 | 1043,36 | 1043,7 | Zn <i>2p</i> _{1/2} |
| O <i>1s</i> | 527,75 | 527,85 | 527,83 | 528 | O ²⁻ |
| | 529,24 | 529,21 | 529,22 | 529,6 | Zn–O |
| | 530,84 | 530,75 | 530,71 | 531,2 | Zn–OH |
| N <i>1s</i> | 399,50 | 399,51 | 399,40 | 399,5 | N–H |
| | 397,91 | 397,89 | 397,57 | 396,5 | N_O |

Fonte: Próprio autor.

Para quantificação dos elementos encontrados nas amostras, a Tabela 8 contém as frações molares de C, N, O e Zn de M1T45012, M12T45012 e M3T45012, determinadas pela análise dos seus espectros XPS.

Tabela 8 – Frações molares de C, Zn, O e N das amostras M1T45012, M2T45012 e M3T45012.

| Elemento | Fração molar %(mol/mol) | | |
|----------|-------------------------|----------|----------|
| | M1T45012 | M2T45012 | M3T45012 |
| C | 13,00 | 11,54 | 13,76 |
| Zn | 37,26 | 39,03 | 38,12 |
| O | 49,57 | 49,24 | 47,92 |
| N | 0,17 | 0,20 | 0,20 |

Fonte: Próprio autor.

Pela Tabela 8, averigua-se que as amostras apresentaram baixas frações molares de N (composto por nitrogênio dopante e nitrogênio residual). Deste modo, N_O também se encontra em pequenas frações molares nas amostras analisadas, ainda assim podendo acarretar alterações importantes nas propriedades químicas das amostras. Portanto, por XPS foi possível comprovar a existência de nitrogênio dopante nas amostras M1T45012, M2T45012 e M3T45012.

6.6 Espectroscopia de ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS)

A energia do *band gap* de ZnO e ZnO:N foi determinada pela modificação dos espectros de reflectância difusa em função do comprimento de onda. Para tanto, utilizou-se o método de Tauc e se obteve espectros de absorção por energia do fóton. Desse modo, a Figura 17 exemplifica o método utilizado para o cálculo do *band gap*, ilustrando o espectro de reflectância difusa de ZP e seu respectivo gráfico modificado pelo método de Tauc. Uma tangente foi traçada no ponto de inflexão da curva, cortando o eixo x em torno de 3,1 eV. Esse ponto é representativo do valor de E_{gap} de ZP, ou seja, ZP possui energia do *band gap* de aproximadamente 3,1 eV. Destaca-se que ZP possui valor aproximado de E_{gap} ao relatado na literatura ($\sim 3,2$ eV) (PATIL; PATIL; PARDESHI, 2011).

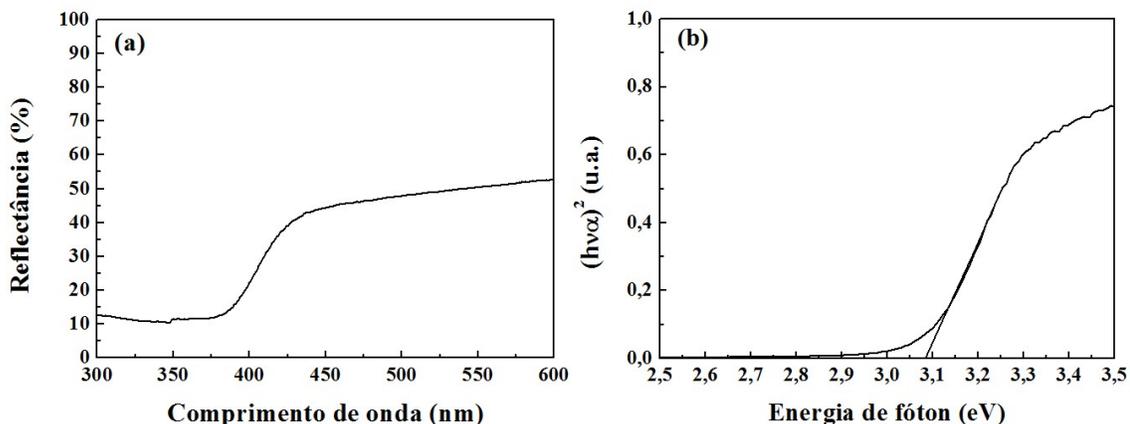


Figura 17 – (a) Espectro de reflectância difusa (%) em função do comprimento de onda (nm) para ZP; e (b) gráfico modificado pelo método de Tauc para ZP.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 18 ilustra os gráficos modificados pelo método de Tauc para as demais amostras de ZnO:N. Todas as curvas foram normalizadas para a de maior intensidade e a curva de ZP foi adicionada em todos os espectros para melhor comparação com os outros materiais sintetizados.

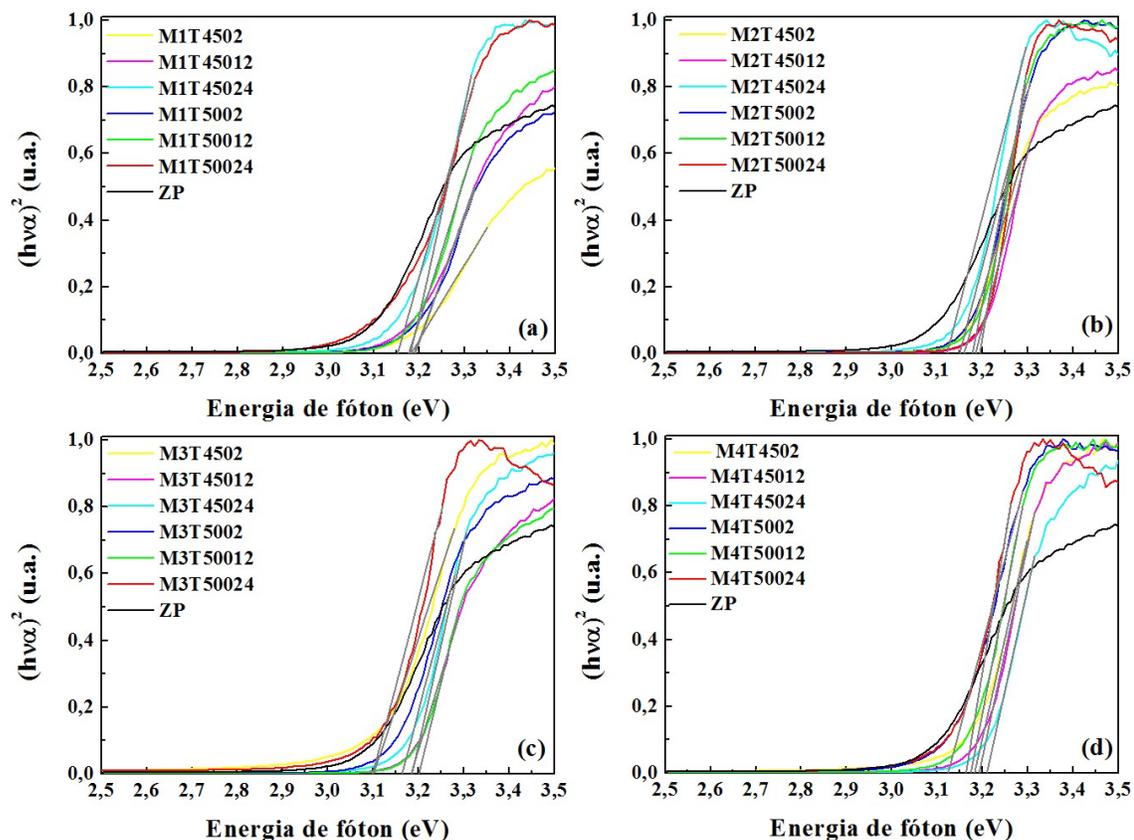


Figura 18 – Gráficos modificados pelo método de Tauc para as amostras de ZnO:N dopadas pela: (a) metodologia 1; (b) metodologia 2; (c) metodologia 3; e (d) metodologia 4.

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 9 contém os valores de E_{gap} de ZnO:N observados pela Figura 18.

Tabela 9 – Energias do *band gap* (eV) das amostras de ZnO:N.

| Amostra | E_{gap} (eV) |
|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|----------|----------------|
| M1T4502 | 3,2 | M2T4502 | 3,2 | M3T4502 | 3,1 | M4T4502 | 3,2 |
| M1T45012 | 3,2 | M2T45012 | 3,2 | M3T45012 | 3,2 | M4T45012 | 3,2 |
| M1T45024 | 3,2 | M2T45024 | 3,1 | M3T45024 | 3,2 | M4T45024 | 3,2 |
| M1T5002 | 3,2 | M2T5002 | 3,2 | M3T5002 | 3,2 | M4T5002 | 3,1 |
| M1T50012 | 3,2 | M2T50012 | 3,2 | M3T50012 | 3,2 | M4T50012 | 3,2 |
| M1T50024 | 3,2 | M2T50024 | 3,2 | M3T50024 | 3,1 | M4T50024 | 3,2 |

Fonte: Próprio autor.

Pela Tabela 9, verifica-se que as amostras de ZnO:N também apresentaram *band gap* com valores próximos ao relatado na literatura para o ZnO (~3,2 eV) (PATIL; PATIL; PARDESHI, 2011). Apesar de ZnO:N não apresentar valores consideravelmente inferiores de *band gap* em comparação à ZP, é possível que as amostras obtidas possuam potencialidade de serem aplicadas como fotocatalisadores no visível, visto que essa radiação está compreendida entre 400 nm e 700 nm ou 3,10 eV e 1,77 eV, e os materiais sintetizados possuem energia do *band gap* aproximadamente na faixa de aplicabilidade dessa região do espectro eletromagnético (CALLISTER, 2002).

De maneira geral, informações importantes foram obtidas pelas técnicas de caracterização discutidas até o momento. Verificou-se que as partículas sintetizadas em maiores tempos (24 h) e/ou obtidas pela metodologia 4 se tornam mais promissoras como fotocatalisadores por apresentarem menores quantidades de contaminantes e maiores definições de cristalinidade.

Desta forma, optou-se por selecionar partículas sintetizadas em maiores tempos e as obtidas pela metodologia 4, para o monitoramento da fotorredução do CO₂. Como a metodologia 4 proporcionou a obtenção de amostras com melhores definições de simetria e menor quantidade de espécies adsorvidas na superfície, escolheram-se, como fotocatalisadores para os ensaios fotocatalíticos, os materiais: ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024. Para estas amostras, realizaram-se análise de área superficial específica por fisissorção de nitrogênio empregando a equação de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).

6.7 Área superficial específica por fisissorção de nitrogênio empregando a equação de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET)

As áreas superficiais específicas, calculadas pela equação de *Brunauer-Emmet-Teller* (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002), estão representadas na Tabela 10 e foram obtidas para as amostras ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024.

Pela Tabela 10, constata-se que somente a temperatura de tratamento térmico influenciou na área superficial específica das amostras. Enquanto nenhuma tendência na área foi identificada considerando o tempo de tratamento térmico, observou-se que as maiores áreas superficiais específicas foram obtidas em menores temperaturas (ZP, cuja temperatura de tratamento térmico foi de 400 °C, e amostras de ZnO:N submetidas a tratamento térmico em 450 °C). Ou seja, temperaturas mais elevadas favorecem o crescimento das partículas, fazendo com que a área superficial específica diminua.

Tabela 10 – Áreas superficiais específicas calculadas pela equação BET e obtidas para ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024.

| Amostras | Área superficial específica (m².g⁻¹) |
|-----------------|---|
| ZP | 13 |
| M4T4502 | 11 |
| M4T45012 | 5 |
| M4T45024 | 12 |
| M4T5002 | 3 |
| M4T50012 | 2 |
| M4T50024 | 5 |

Fonte: Próprio autor.

6.8 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

Análises por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) foram realizadas para as amostras ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024. A Figura 19 ilustra as micrografias dos materiais citados.

Pela Figura 19, nota-se que as partículas apresentam forma não definida, característica essa do método de síntese. Entretanto, o aumento da temperatura do tratamento térmico favorece a formação de partículas facetadas (NASCIMENTO et al., 2012). Além disso, identifica-se a presença de aglomerados em partículas submetidas a maiores temperaturas de

tratamento térmico (Figuras 19(e), 19(f) e 19(g)). Essa característica é mais evidente na Figura 19(g), que representa a amostra submetida a maior temperatura e tempo de tratamento térmico (500 °C por 24h).

Essas informações estão em acordo com as obtidas pela análise de DRX, averiguando-se que as amostras submetidas a maiores temperaturas e/ou tempos de tratamento térmico apresentam maiores tamanhos de cristalitos. Observou-se também concordância com os dados de área superficial específica, visto que os materiais de ZnO:N submetidos ao tratamento térmico de 500 °C apresentaram menores áreas superficiais possivelmente devido à formação de aglomerados.

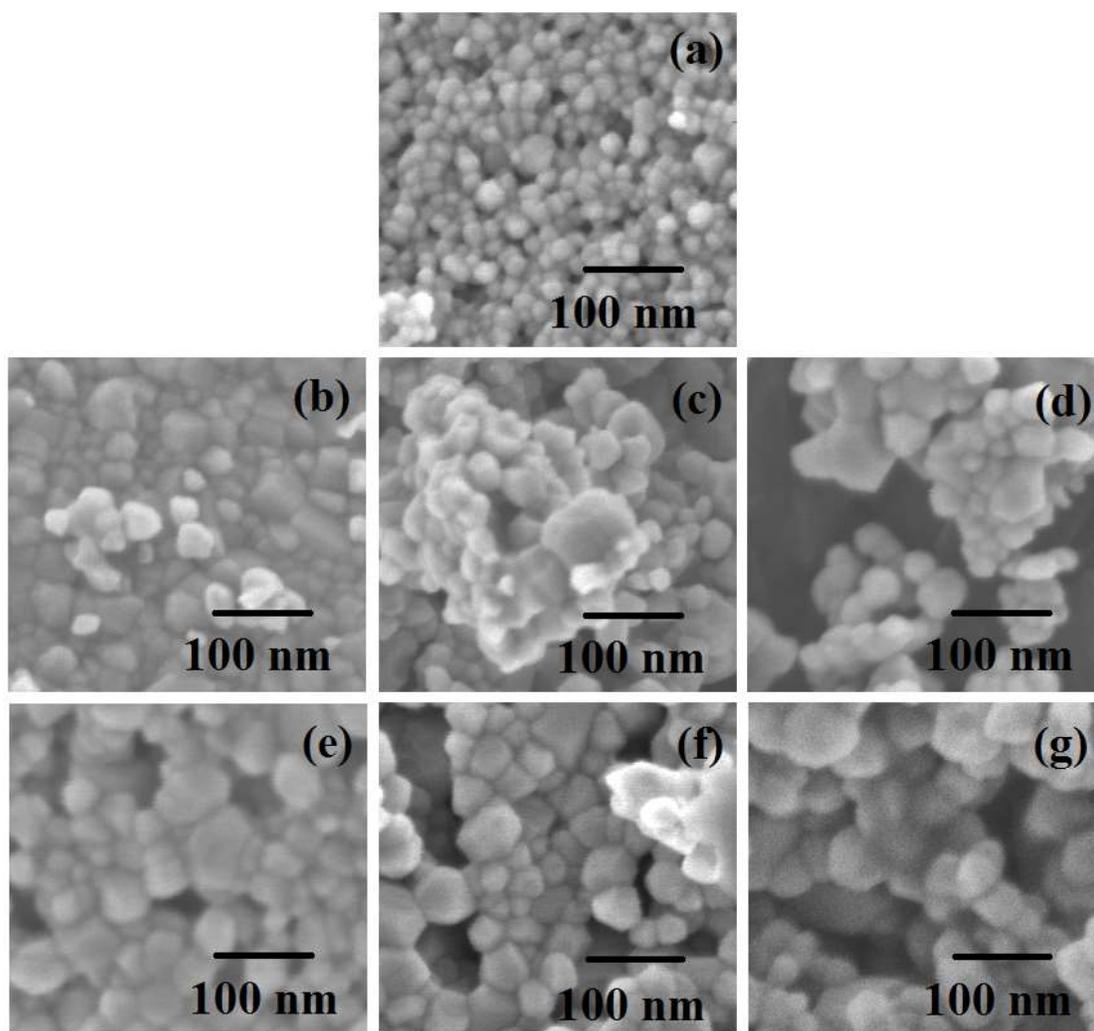


Figura 19 – Micrografias por MEV-FEG das amostras: (a) ZP; (b) M4T4502; (c) M4T45012; (d) M4T45024; (e) M4T5002; (f) M4T50012; e (g) M4T50024.

Fonte: Próprio autor.

A Figura 20 ilustra os histogramas de distribuição de tamanhos de partículas. Os materiais se encontram na escala nanométrica, sendo que ZP exibiu a menor distribuição de

tamanhos de partícula, entre 20 nm e 35 nm. Isto porque esta amostra foi submetida a menores temperatura e tempo (400 °C por 2 h), não sendo possível associar morfologia com a adição de nitrogênio no sistema devido às diferenças entre os tratamentos térmicos de ZP e ZnO:N.

Com relação ao ZnO:N, constatou-se, pela Figura 20, que o tratamento térmico influenciou na distribuição dos tamanhos de partículas, sendo que com o aumento da temperatura e/ou do tempo, a distribuição se tornou menos uniforme. Em 450 °C, a distribuição se deslocou discretamente para maiores tamanhos de partículas com o aumento do tempo (entre 20 nm e 100 nm). E na temperatura de 500 °C os deslocamentos para maiores tamanhos de partículas com o aumento do tempo de tratamento térmico foram mais significativos (entre 20 nm e 150 nm).

Ou seja, maiores temperaturas e tempos fornecem cristalitos com maiores dimensões, originando as tendências verificadas de menores áreas superficiais específicas, em maiores temperaturas; e de deslocamentos mais significativos para maiores tamanhos de partículas em maiores tempos de tratamento térmico.

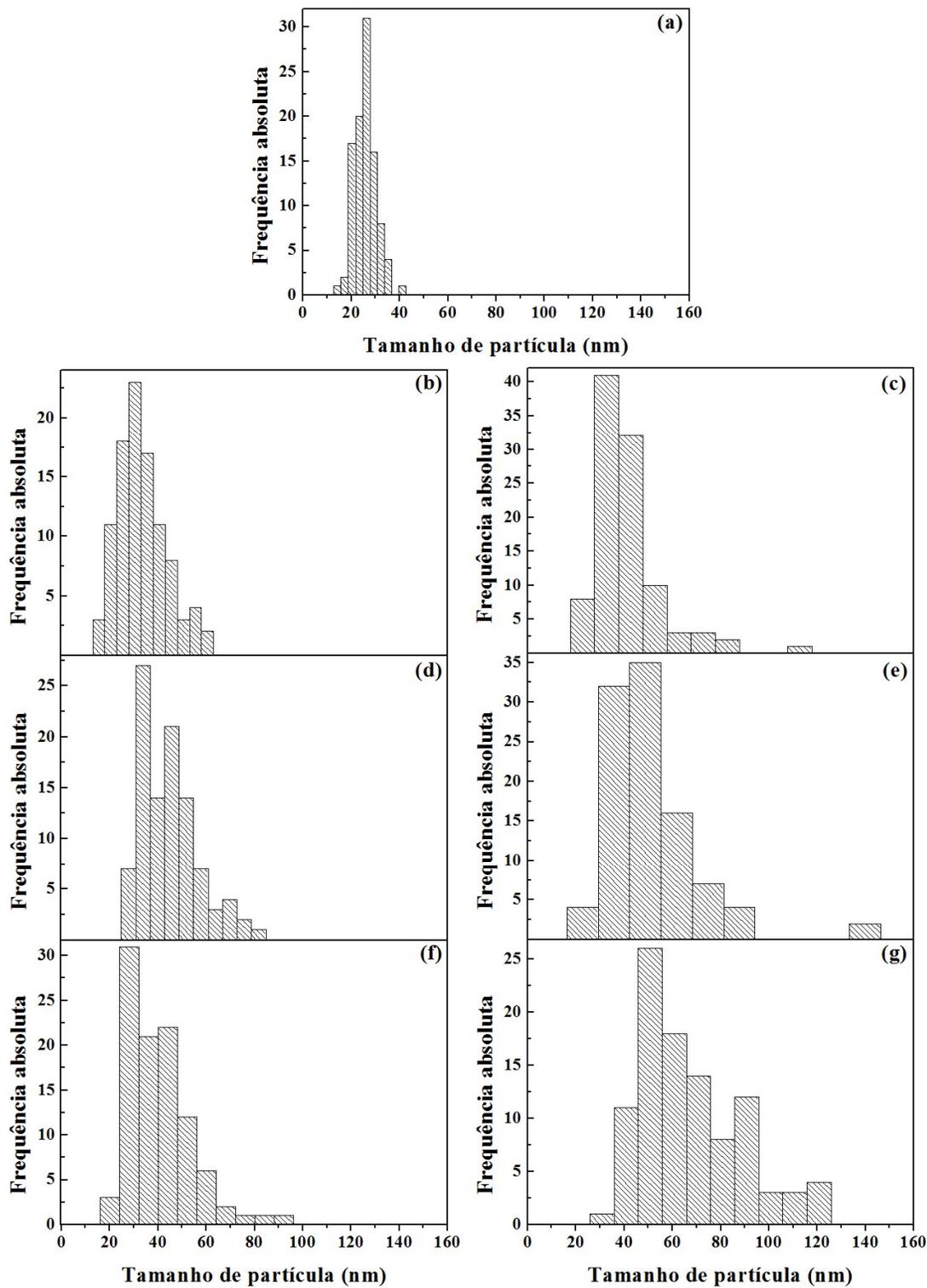


Figura 20 – Histogramas dos tamanhos de partículas das amostras: (a) ZP; (b) M4T4502; (c) M4T5002; (d) M4T45012; (e) M4T50012; (f) M4T45024; e (g) M4T50024.

Fonte: Próprio autor.

6.9 Ensaios de fotorredução do CO₂

Ensaios de fotorredução do CO₂ foram realizados, empregando-se como fotocatalisadores as amostras ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024. A Figura 21(a) ilustra as curvas de produção de CH₄ por massa de catalisador em função do tempo, produto este escolhido para monitorar a atividade fotocatalítica dos materiais na reação de redução do CO₂. A Figura 21(b) apresenta as curvas de concentração de CO₂ por massa de catalisador presente no meio gasoso. Para comparação, uma solução eletrolítica de NaOH 0,1 M sem catalisador, denominada branco, foi submetida à radiação UV. No branco, detectou-se, após 24 h de reação, 0,409 mol.l⁻¹.g⁻¹ de CO₂ e 3,84 x 10⁻⁴ mol.l⁻¹.g⁻¹ de CH₄. Verifica-se pela baixa concentração de CH₄ no branco que o fotocatalisador é necessário para que ocorra a reação de fotorredução do CO₂.

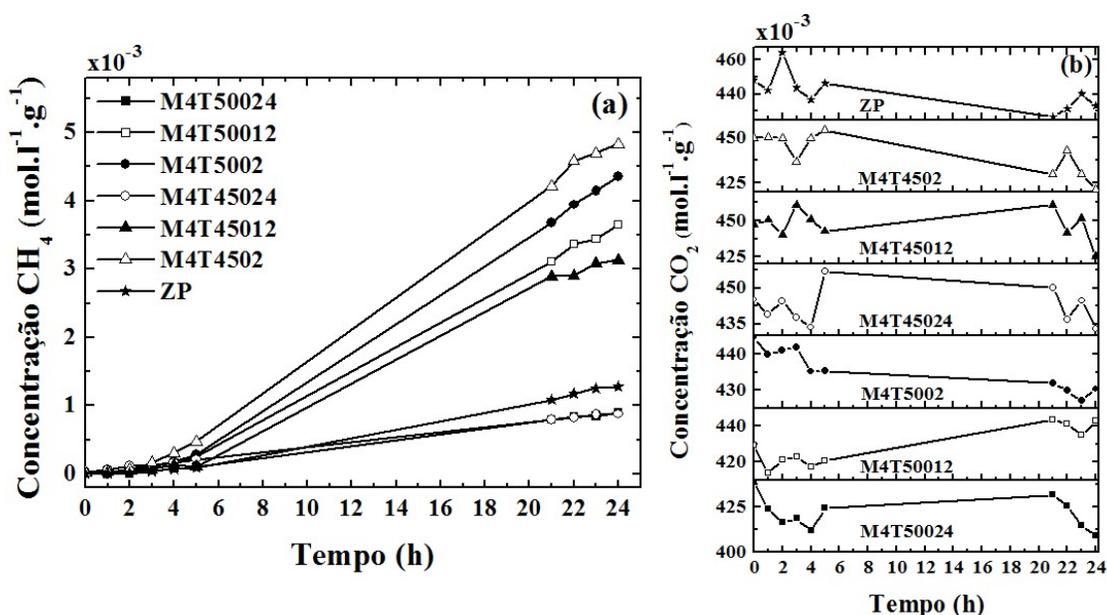


Figura 21 – Ensaios de fotorredução do CO₂, sob radiação UV e durante 24 h de reação: (a) concentração de CH₄ produzido por massa de catalisador; e (b) concentração de CO₂ presente no meio gasoso por massa de catalisador.

Fonte: Próprio autor.

Pela Figura 21(a), constata-se que as amostras exibiram atividade fotocatalítica na redução do CO₂, visto que se detectou CH₄ no sistema. Observa-se também que inicialmente a fotorredução do CO₂ possui cinética lenta, haja vista durante as primeiras cinco horas de reação houve baixa produção de CH₄. Porém, com a continuidade da reação a inclinação da curva aumentou, indicando aumento na produção de CH₄.

Ademais, pela Figura 21(a), nota-se que as partículas sintetizadas em menores tempos de tratamento térmico apresentaram uma maior tendência em produzir CH_4 , haja vista a verificação de maiores quantidades de CH_4 para M4T4502 e M4T5002 e de menores concentrações de CH_4 para M4T45024 e M4T50024. Esse fato pode estar relacionado aos tamanhos de cristalitos (conforme constatado por DRX, amostras com maiores tamanhos de cristalitos foram obtidas em maiores temperaturas e/ou tempos de tratamento térmico) e cristalinidade da amostra (segundo Raman, há uma diminuição na simetria da rede do material em menores tempos de tratamento térmico). Ou seja, menores tamanhos de cristalitos e menor cristalinidade favorecem a atividade fotocatalítica do material na redução do CO_2 , pois menores tamanhos de cristalitos podem ser relacionados a um aumento de sítios ativos disponíveis para que a reação ocorra e menor cristalinidade implica na presença de maior quantidade de defeitos estruturais que podem facilitar a movimentação de carregadores livres.

Apesar de ZP exibir o menor tamanho de cristalito, percebe-se, pela Figura 21(a), que sua atividade de formação de CH_4 foi uma das menores (juntamente com M4T45024 e M4T50024). Assim, acredita-se que a presença de nitrogênio no ZnO pode afetar de forma positiva o desempenho fotocatalítico do material na redução de CO_2 .

A concentração inicial de CO_2 na fase gasosa foi cerca de $0,443 \text{ mol.l}^{-1}.\text{g}^{-1}$ e, pela Figura 21(b), observa-se que a quantidade de CO_2 presente no meio gasoso variou no decorrer das 24 h de reação possivelmente devido ao fenômeno de equilíbrio físico, sendo a concentração final de aproximadamente $0,428 \text{ mol.l}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

Posteriormente aos ensaios de fotorredução de CO_2 , realizou-se análise FTIR das nanopartículas empregadas como fotocatalisadores. Estas análises foram realizadas com a finalidade de se identificar possíveis espécies advindas da reação e adsorvidas na superfície dos materiais. A Figura 22 ilustra os espectros FTIR das amostras ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024, após os ensaios de fotorredução de CO_2 .

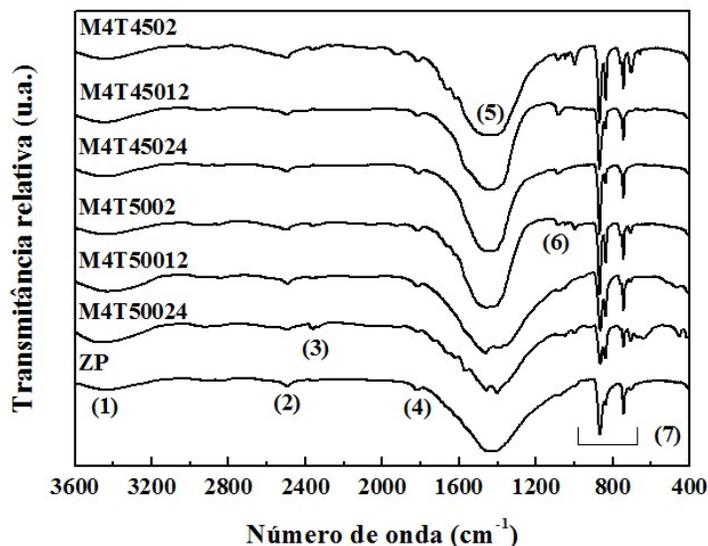


Figura 22 – Espectros FTIR das amostras ZP, M4T4502, M4T45012, M4T45024, M4T5002, M4T50012 e M4T50024, após a reação de fotorredução do CO₂.

Os números entre parênteses são referentes às bandas prováveis de vibrações moleculares:

- (1) ν O–H;
- (2) ν_{as} CO₂;
- (3) ν_s CO₂;
- (4) ν_{as} C=O;
- (5) δ C–H;
- (6) ν C–O;
- (7) ν C–H.

Fonte: Próprio autor.

A Tabela 11 resume as bandas de absorção no IV, identificadas pela Figura 22, e seus respectivos números de onda aproximados e grupos químicos prováveis (KEYES et al., 2005; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006).

Tabela 11 – Bandas de absorção no IV e seus respectivos números de onda aproximados e grupos químicos prováveis para as amostras empregadas como fotocatalisadores após a reação de fotorredução do CO₂.

| Banda de absorção no IV | Número de onda (cm ⁻¹) | Grupo químico provável |
|-------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 1 | 3427 | ν O–H |
| 2 | 2496 | ν_{as} CO ₂ |
| 3 | 2340 | ν_s CO ₂ |
| 4 | 1925 | ν_{as} C=O |
| 5 | 1776 – 1105 | δ C–H |
| 6 | 1454 | ν C–O |
| 7 | 995 – 658 | ν C–H |

Fonte: Próprio autor.

Observa-se que os espectros obtidos anteriormente e posteriormente às reações de fotorredução do CO₂ são consideravelmente diferentes, conforme pode ser averiguado por comparação da Figura 22 com a Figura 13(d). De acordo com a Figura 22, todas as amostras exibiram uma redução na intensidade relativa das bandas O–H, sugerindo que durante a

fotocatálise esses grupos (referentes à presença de água) foram consumidos. Isso corrobora com a informação de que os fotocatalisadores realizaram a fotorredução do CO_2 , visto que a redução do gás carbônico implica no consumo de água. Além disso, todas as amostras apresentaram bandas IV relacionadas à presença de CO_2 adsorvido na superfície e advindo do ambiente. Notaram-se também estiramentos C=O e C–O que provavelmente são resultados de impurezas com carbono.

Porém, as bandas com maiores intensidades relativas foram relacionadas com os estiramentos e deformações C–H. Comparando-se as alterações nos espectros FTIR da Figura 22 e Figura 13(d), percebe-se que as bandas C–H posteriormente à reação fotocatalítica apresentaram intensidades relativas superiores às obtidas anteriormente ao ensaio de fotorredução. Observa-se, pois, a possível presença de CH_4 na superfície após a reação de fotorredução. Isto indica que parte do CH_4 produzido permanece adsorvida na superfície das partículas. Ao analisar a Figura 21(a), observa-se, nas primeiras horas de reação, produção lenta de CH_4 . Acredita-se que parte do CH_4 produzido se adsorve na superfície dos fotocatalisadores, o que justifica a baixa produção inicial deste produto. Após a saturação da superfície, o CH_4 produzido passa a ser liberado para a fase gasosa, permitindo assim sua detecção por cromatografia gasosa. Nesta etapa, verifica-se maior concentração de CH_4 , evidenciado após logas tempos de reação. Logo, tem-se outro indicativo de que as amostras sintetizadas realizaram a reação de fotorredução do CO_2 .

7 CONCLUSÃO

Com o desenvolvimento do presente trabalho, conclui-se que as partículas sintetizadas pelo Método dos Precursores Poliméricos se encontram em escala nanométrica e na fase *wurtzita* do ZnO, apresentando *band gap* de aproximadamente 3,2 eV. Ainda se detectou pela técnica XPS energias de ligação relacionadas ao nitrogênio dopante, configurando-se como um indicativo de que a dopagem foi efetiva nas demais amostras sintetizadas.

Além disso, identificou-se que o tratamento térmico em 400 °C não foi adequado para a obtenção de partículas de ZnO:N por apresentar resíduos orgânicos de síntese. Com relação à cristalinidade, constatou-se que a metodologia 4 é a que fornece melhor simetria dos materiais. Assim, observaram-se melhoria de cristalinidade e presença de menor quantidade de contaminantes em maiores tempos de tratamento térmico. Logo, estas amostras foram selecionadas para serem utilizadas nos ensaios de fotorredução do CO₂, observando-se melhores atividades fotocatalíticas na produção de CH₄ para M4T4502 e M4T5002. As maiores atividades fotocatalíticas de M4T4502 e M4T5002 provavelmente são decorrentes das menores simetrias de rede e dos menores tamanhos de cristalitos.

Portanto, foi possível promover a fotorredução do CO₂ pelo monitoramento da produção de CH₄. O tratamento térmico e uma possível dopagem com nitrogênio influenciaram na atividade fotocatalítica dos materiais, pois, a formação de maior quantidade de CH₄ foi obtida pelas amostras ZnO:N tratadas termicamente em menores tempos.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

Considerando-se os resultados obtidos satisfatórios, tais como obtenção de nanopartículas de ZnO:N e a boa atividade fotocatalítica apresentada por esses semicondutores na redução do CO₂, pretende-se dar continuidade a esta pesquisa, utilizando esses mesmos materiais no monitoramento dos demais compostos que podem ser obtidos pela redução do CO₂, tais como ácido fórmico, monóxido de carbono, formaldeído e metanol. Deseja-se também analisar a redução de CO₂ sob radiação visível e na presença de diferentes concentrações de eletrólitos, com a finalidade de avaliar a influência dessas variáveis no sistema reacional. Além disso, intenciona-se avaliar o potencial fotocatalítico de materiais de ZnO puro sintetizados nas mesmas condições de tratamento térmico empregadas nas amostras de ZnO:N.

REFERÊNCIAS

ADACHI, K.; OHTA, K.; MIZUNO, T. Photocatalytic reduction of carbon dioxide to hydrocarbon using copper-loaded titanium dioxide. **Solar Energy**, v. 53, n. 2, p. 187-190, 1994.

ADAMIAN, R.; ALMENDRA, E. **Físico-química: uma aplicação aos materiais**. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 2002.

ADAMS, F. C.; BARBANTE, C. Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 86, p. 3-13, 2013.

AL-GAASHANI, R. et al. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. **Ceramics International**, v. 39, p. 2283-2292, 2013.

ANDO, R. A. **Espectroscopia Vibracional, Raman, Ressonante e Eletrônica de Nitroderivados em Sistemas Conjugados**. 2005. 144f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, USP, São Paulo, 2005.

ANPO, M. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on highly dispersed Ti-oxide catalysts as a model of artificial photosynthesis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 8-17, 2013.

ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BASKYS, E. et al. XPS study of sol-gel produced lanthanum oxide thin films. **Lithuanian Journal of Physics**, v. 54, n. 2, p. 120-124, 2014.

BONDESSON, L. et al. Hydrogen bonding effects on infrared and Raman spectra of drug molecules. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, p. 213-224, 2007.

CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

CAMPOS, L. C. **Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte (opto)eletrônico**. 2010. 111f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, UFMG, Belo Horizonte, 2010.

CARIOCA, A. C. **Caracterização de minério de ferro por espectroscopia de reflectância difusa**. 2010. 105f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Departamento de Engenharia de Minas, UFOP, Ouro Preto, 2010.

CARVALHO, V. A. N. **Estudo fotoeletroquímico de filmes finos nanoestruturados de óxidos metálicos: aplicação na fotooxidação da água**. 2011. 64f. Dissertação (Mestrado em Nanociências e Materiais Avançados) – Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas, UFABC, Santo André, 2011.

- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. New York: Addison-Wesley, 1967.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, n. 7, p. 21-25, 1998.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 2012.
- ERDOGAN, N. H. et al. Structural, optical and electrical properties of N-doped ZnO thin films prepared by thermal oxidation of pulsed filtered cathodic vacuum arc deposited Zn_xN_yfilms. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 8922-8926, 2011.
- GAYEN, R. N. et al. ZnO films prepared by modified sol-gel technique. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 49, p. 470-477, 2011.
- GIRALDI, T. R. et al. Annealing effects on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 3635-3640, 2011.
- GIRALDI, T. R. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO₂ dopado com Sb depositados em substratos monocristalinos, a partir de precursores poliméricos**. 2003. 108f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, UNESP, Araraquara (SP), 2003.
- GONÇALVES, I. G. **Determinação da concentração de contaminantes no caolim através da teoria de Kubelka-Munk**. 2009. 68f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) – Departamento de Engenharia de Minas, UFRGS, Porto Alegre, 2009.
- HANDOKO, A. D.; LI, K.; TANG, J. Recent progress in artificial photosynthesis: CO₂ photoreduction to valuable chemicals in a heterogeneous system. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, p. 200-206, 2013.
- HIRANO, K.; INOUE, K.; YATSU, T. Photocatalysed reduction of CO₂ in aqueous TiO₂ suspension mixed with copper powder. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 64, p. 255-258. 1992.
- HUANG, Y. et al. Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol-gel process. **Materials Science and Engineering B**, v. 97, p. 111-116, 2003.
- KANECO, S. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ powders in liquid CO₂ medium. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 109, p. 59-63, 1997.
- KEYES, B. M. et al. Infrared spectroscopy of polycrystalline ZnO and ZnO:N thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 281, p. 297-302, 2005.
- KIM, Y.; LEEM, J. Y. Influence of annealing temperature on photoluminescence properties and optical constants of N-doped ZnO thin films grown on muscovite mica substrates. **Physica B: Condensed Matter**, v. 476, p. 71-76, 2015.

KOIRALA, A. R. et al. Fate of methanol under one-pot artificial photosynthesis condition with metal-loaded TiO₂ as photocatalysts. **Catalysis Today**, v. 243, p. 235-250, 2015.

LI, X. et al. Impurity effects in ZnO and nitrogen-doped ZnO thin films fabricated by MOCVD. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, p. 94-100, 2006.

LIMA, J. F. **Nanocompostos a base de cério com aplicações na absorção da radiação ultravioleta**. 2013. 184f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, USP, Ribeirão Preto, 2013.

LU, J. et al. Synthesis of N-doped ZnO by grinding and subsequent heating ZnO-urea mixture. **Powder Technology**, v. 162, p. 33-37, 2006.

MALISKA, A. M. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. 2004. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 13 maio 2015.

MAO, J.; LI, K.; PENG, T. Recent advances in the photocatalytic CO₂ reduction over semiconductors. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, n. 10, p. 2481-2498. 2013.

MEDEIROS, A. R. B. **Uso de ATR/FTIR e FTNIR associado a técnicas quimiométricas para quantificação de aditivos em gasolina automotiva**. 2009. 86f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, UNB, Brasília, 2009.

MIZUNO, T. et al. Effect of CO₂ pressure on photocatalytic reduction of CO₂ using TiO₂ in aqueous solutions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 98, p. 87-90, 1996.

MOROZOV, I. G. et al. Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 633, p. 237-245, 2015.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n. 8, p. 2181-2190, 2009.

NADA, W. M. et al. Evaluation of organic matter stability in wood compost by chemical and thermogravimetric analysis. **International Journal of Environmental Research**, v. 6, n. 2, p. 425-434, 2012.

NASCIMENTO, G. M. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de polímeros condutores com argilas**. 2004. 154f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, USP, São Paulo, 2004.

NASCIMENTO, G. S. et al. Evaluation of the catalytic activity of oxide nanoparticles synthesized by the polymeric precursor method on biodiesel production. **Journal of Materials Research**, v. 27, n. 23, p. 3020-3026, 2012.

NÚÑEZ, J. et al. Effect of copper on the performance of ZnO and ZnO_{1-x}N_x oxides as CO₂ photoreduction catalysts. **Catalysis Today**, v. 209, p. 21-27, 2013.

OO, W. M. H. **Infrared spectroscopy of zinc oxide and magnesium nanostructures**. 2007. 134f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Materials Science Program, WSU, Washington, 2007.

PATIL, A. B.; PATIL, K. R.; PARDESHI, S. K. Enhancement of oxygen vacancies and solar photocatalytic activity of zinc oxide by incorporation of nonmetal. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 3273-3279. 2011.

PAULINO, P. N. **Fotorredução catalítica de CO₂ para geração de produtos de alto teor energético**. 2011. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.

PERKINS, C. L. et al. Identification of nitrogen chemical states in N-doped ZnO via X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 97, 2005.

QIN, H. et al. Photocatalytic activity of heterostructures based on ZnO and N-doped ZnO. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, p. 3152-3156, 2011.

QIU, Y. et al. Synthesis and characterization of nitrogen doped ZnO tetrapods and application in photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light. **Materials Letters**, n. 99, p. 105-107, 2013.

RAJBONGSHI, B. M.; RAMCHIARY, A.; SAMDARSHI, S. K. Influence of N-doping on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles under visible light irradiation. **Materials Letters**, v. 134, p. 111-114, 2014.

RAMOS, D. D. **Estudo da degradação fotocatalítica do metilviologênio em nanopartículas de TiO₂ e TiO₂/Ag**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, UFMS, Campo Grande, 2012.

RODRIGUES, J. G. **Caracterização por espectroscopia de fotoelétrons de nanotubos de carbono funcionalizados**. 2011. 141f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física) – Instituto de Ciências Exatas, UFMG, Belo Horizonte, 2011.

SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Significant effect of carbonate addition on stoichiometric photodecomposition of liquid water into hydrogen and oxygen from platinum-titanium(IV) oxide suspension. **Journal of Chemistry Society, Chemistry Communication**, p. 150-152, 1992.

SENDI, R. K.; MAHMUD, S. Stress control in ZnO nanoparticle-based discs via high-oxygen thermal annealing at various temperatures. **Journal of Physical Science**, v. 24, n. 1, p. 1-15, 2013.

SHIFU, C. et al. Preparation, characterization and activity evaluation of *p-n* junction photocatalyst *p*-ZnO/*n*-TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2478-2484, 2008.

SHINN, N. D.; TSANG, K. L. Strain-induced surface reactivity: low temperature Cr/W(110) nitridation. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 9, n. 3, p. 1558-1562, 1991.

SHKROB, I. A. et al. Photoredox reactions and the catalytic cycle for carbon dioxide fixation and methanogenesis on metal oxides. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 9450-9460, 2012.

SILVA FILHO, A. A. **Caracterização e comportamento das espécies ativas presentes em um catalisador Ziegler-Natta heterogêneo na polimerização de α -olefinas**. 2006. 152f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

SILVA, R. A. **Estudo de materiais eletrólitos poliméricos por espectroscopia Raman**. 1995. 73f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas, UFMG, Belo Horizonte, 1995.

SILVA, S. S. **Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂ e testes fotocatalíticos**. 2009. 82f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, UFMG, Belo Horizonte, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectroscópica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SOUZA, M. A. **Espectroscopia Raman de altos explosivos**. 2006. 114f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, USP, São Paulo, 2006.

STRADELLA, L.; ARGENTERO, M. A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG – EGA. **Thermochemica Acta**, v. 219, p. 315-323, 1993.

TABET, N.; FAIZ, M.; AL-OTEIBI, A. XPS study of nitrogen-implanted ZnO thin films obtained by DC-magnetron reactive plasma. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 163, p. 15-18, 2008.

TOLKIEN, J. R. R. **O senhor dos anéis: A sociedade do anel**. 2. ed. São Paulo: WMF Martins Fontes, 2000.

VIEIRA, D. C.; CARDOSO, C. X.; DURAN, R. M. Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica K₂Sr₂Nb₅O₁₅. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1704-1709, 2009.

WATANABE, F. et al. Rapid thermal annealing of sputter-deposited ZnO/ZnO:N/ZnO multilayered structures. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 3729-3735, 2012.

WEI, H. et al. Preparation and photoluminescence of surface N-doped ZnO nanocrystal. **Materials Letters**, v. 59, p. 271-275, 2005.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

WU, W. T. et al. N-doped ZnO nano-arrays: a facile synthesis route, characterization and photoluminescence. **Materials Letters**, v. 61, p. 4752-4755, 2007.

YAHIA, S. B. et al. Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 71, p. 1234-1238, 2008.

YAMASHITA, H. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts. **Research on Chemical Intermediates**, v. 20, n. 8, p. 815-823, 1994.

YAN, Y. et al. Band gap reduction of ZnO for photoelectrochemical splitting of water. **Solar Hydrogen and Nanotechnology II**, v. 6650, p. 1-9, 2007.

YU, Z. et al. Crystallinity-dependent substitutional nitrogen doping in ZnO and its improved visible light photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 400, p. 18-23, 2013.

ZHANG, P. et al. The origin of the ~274 cm⁻¹ additional Raman mode induced by the incorporation of N dopants and a feasible route to achieve p-type ZnO:N thin films. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 154-158, 2015.

ZHANG, R. et al. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 865-869, 2009.

ZHIGUANG, W. et al. Raman investigation of incident N-, Xe-ions induced effects in ZnO thin films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 269, p. 837-841, 2011.

ZHONG, J. B. et al. Improved photocatalytic performance of Pd-doped ZnO. **Current Applied Physics**, v. 12, p. 998-1001, 2012.

ZHU, X. et al. Photoluminescence and resonant Raman scattering in N-doped ZnO thin films. **Optics Communications**, v. 283, p. 2695-2699, 2010.

ANEXOS

ANEXO A – Análise térmica

Segundo Skoog, Holler e Nieman (2002) análise térmica pode ser definida como “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma variação de temperatura controlada e programada”.

Assim, termogravimetria (TGA) é uma análise térmica, na qual a massa da amostra em uma atmosfera controlada é aferida continuamente em função do tempo ou do aumento da temperatura da amostra. O gráfico obtido é denominado de termograma ou curva de decomposição térmica, podendo-se analisar possíveis reações de decomposição e de oxidação, além de processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A termogravimetria derivada (DTG) é basicamente a derivada primeira dos termogramas da TGA, ou seja, é a derivada da variação de massa em relação ao tempo em função da temperatura ou tempo (DENARI; CAVALHEIRO, 2012). A vantagem do DTG em relação ao TGA é que geralmente é possível obter informações que não são facilmente detectáveis em um termograma convencional (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

ANEXO B – Difractometria de raios X (DRX)

Os raios X são ondas eletromagnéticas de alta energia e com pequenos comprimentos de onda geralmente da ordem dos espaçamentos atômicos em um sólido cristalino. Quando raios X incidem sobre uma amostra, uma parte do feixe incidente é espalhada ou difratada em todas as direções pelos átomos que se encontram na trajetória da radiação. Os raios difratados podem então interagir entre si construtivamente ou destrutivamente. Na interferência construtiva, as ondas eletromagnéticas difratadas se encontram na mesma fase e, assim, suas amplitudes são somadas originando a onda representada na Figura 23(a). Já na interferência destrutiva, as ondas difratadas se encontram em fases diferentes, fazendo com que suas amplitudes se anulem, conforme demonstrado na Figura 23(b). Portanto, o fenômeno da difração observado se refere ao conjunto de ondas dispersas que se somam ou se reforçam mutuamente (CALLISTER, 2002).

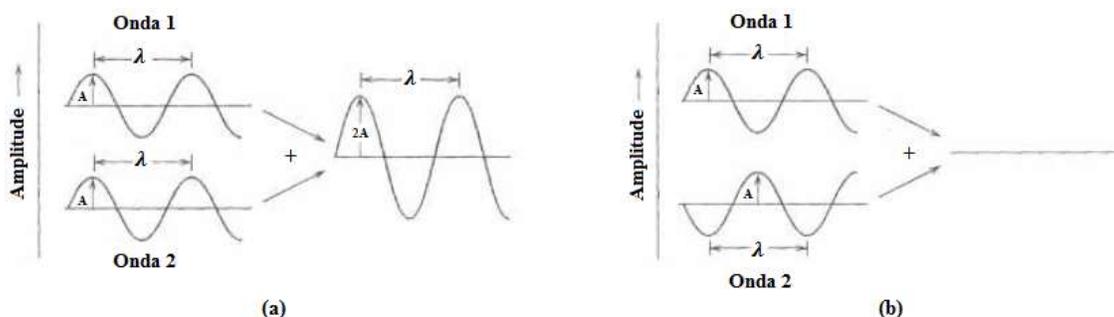


Figura 23 – Interferências: (a) construtiva; (b) destrutiva.
Fonte: CALLISTER, 2002, p. 50.

Para que a difração de raios X ocorra, duas condições devem ser satisfeitas, as quais são: (1) espaçamento interatômico aproximadamente igual ao comprimento de onda da radiação incidente e (2) centros espalhadores (átomos) uniformemente distribuídos espacialmente (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). A Lei de Bragg resume essas duas principais condições para que ocorra a interferência construtiva do feixe difratado de raios X, Equação 1 (CALLISTER, 2002).

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (1)$$

sendo n , a ordem da reflexão e representado por qualquer número inteiro (1, 2, 3, ...); λ , o comprimento de onda dos raios X; d_{hkl} , a distância interatômica; e θ , o ângulo do feixe difratado. A Figura 24 ilustra esquematicamente o processo de difração de raios X nos planos atômicos de um sólido cristalino (CALLISTER, 2002).

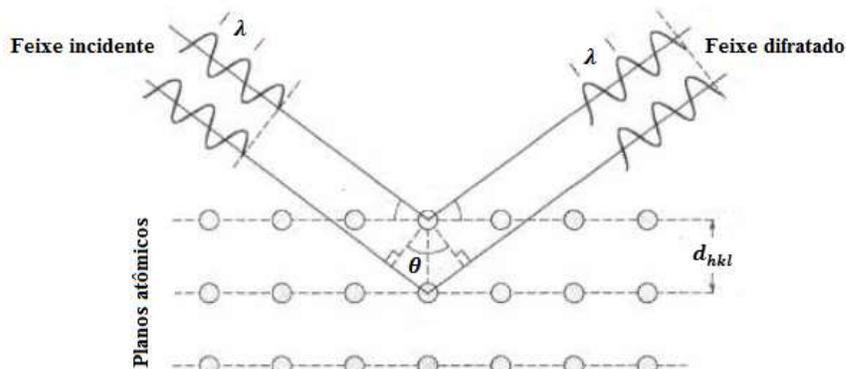


Figura 24 – Difração de raios X nos planos atômicos de um sólido cristalino.
Fonte: CALLISTER, 2002, p. 51.

Como resultado da análise de difratometria de raios X (DRX), obtém-se um gráfico conhecido como difratograma, que é composto pela intensidade relativa do sinal de difração em função do ângulo de difração. Pela análise das posições angulares dos picos de difração é possível obter o tamanho e a geometria da célula unitária, já pela intensidade relativa dos picos de difração se obtém informações relacionadas ao arranjo dos átomos (CALLISTER, 2002).

Pelos difratogramas também é possível estimar os tamanhos de cristalitos das amostras (cristalitos são as menores regiões ordenadas em um material). Para tanto, pode-se empregar a equação de Scherrer, Equação 2 (CULLITY, 1967).

$$D = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

sendo D a estimativa do tamanho de cristalito (nm); λ , comprimento da onda de raios X (radiação de cobre em 0,154 nm); θ_B , ângulo de Bragg; e B , largura corrigida à meia altura do pico de difração de maior intensidade, que pode ser obtida pela Equação 3 (VIEIRA; CARDOSO; DURAN, 2009).

$$B = \sqrt{B_m^2 - B_s^2} \quad (3)$$

sendo B_m a largura à meia altura do pico de difração da amostra, em radianos; e B_s , largura à meia altura do pico de difração de um material padrão, em radianos (representa o alargamento instrumental) (VIEIRA; CARDOSO; DURAN, 2009).

ANEXO C – Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é um tipo de espectroscopia vibracional capaz de analisar transições vibracionais para a obtenção de informações da natureza de ligações químicas (ANDO, 2005). Nos espectros Raman, a abscissa corresponde ao deslocamento do número de onda (cm^{-1}) que é a diferença de número de onda entre a radiação espalhada e a incidente (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Essa técnica possui como principais vantagens o fato de não ser destrutiva, geralmente não requerer preparo de amostra sofisticado (SOUZA, 2006), além de ser possível detectar, pelos modos vibracionais Raman, distorções das arestas da cela unitária, incurção de qualquer componente, defeito cristalino e/ou transformação de fase (HUANG et al., 2003).

O fenômeno físico envolvido na espectroscopia Raman é o de espalhamento de luz (independente do comprimento de onda de excitação) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Dessa maneira, quando uma radiação monocromática incide sobre uma amostra, as moléculas da mesma absorvem os fótons incidentes ficando em um estado excitado. Quando a amostra relaxa ao estado fundamental, há a geração e conseqüente reemissão (ou espalhamento) de outro fóton que pode ocorrer de maneira elástica ou inelástica. O espalhamento elástico é conhecido como espalhamento Rayleigh, Figura 25, sendo que o fóton reemitido possui a mesma frequência do fóton incidente. Já o espalhamento inelástico é denominado de espalhamento Raman e as frequências do fóton incidente e do fóton espalhado são distintas (SILVA, 1995; SOUZA, 2006).

O espalhamento Raman pode ser dividido em espalhamento Stokes e espalhamento anti-Stokes, Figura 25. No espalhamento Stokes, a molécula retorna a um nível vibracional virtual (nível intermediário ao nível permitido de energia) superior ao inicial, ou seja, o fóton espalhado tem energia menor do que o incidente. Já no espalhamento anti-Stokes, a molécula retorna a um nível vibracional virtual inferior ao inicial, ou seja, o fóton espalhado tem energia maior do que o incidente (SILVA, 1995). Geralmente, a população de moléculas que sofrem a transição Stokes é maior do que as que sofrem a anti-Stokes. Conseqüentemente, as bandas da região Stokes são mais intensas do que as da região anti-Stokes (SOUZA, 2006) e por isso somente a parte Stokes de um espectro Raman é geralmente utilizada (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

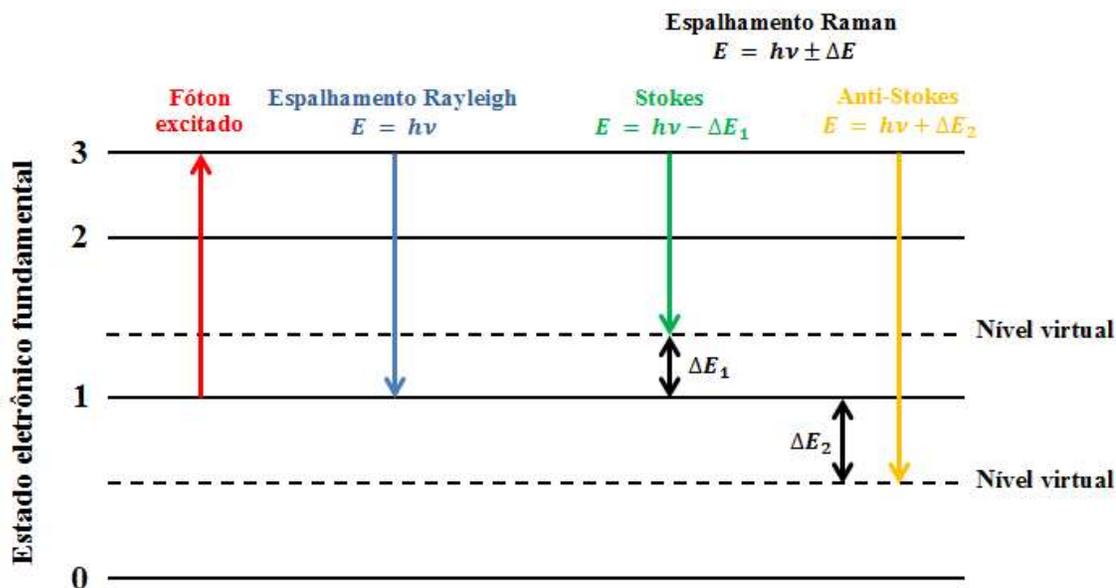


Figura 25 – Espalhamentos Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.
Fonte: Próprio autor.

Destaca-se que uma vibração pode ser ativa ou não ativa no Raman, ou seja, pode ser ou não ser detectada por espectroscopia Raman. A vibração é ativa quando uma mudança é induzida na polarizabilidade da molécula, já que os sinais em um espectro Raman (SOUZA, 2006) são referentes aos modos vibracionais específicos de uma molécula capazes de modular a sua polarizabilidade na configuração de equilíbrio (SILVA, 1995). Logo, para que uma vibração seja ativa no Raman é necessário que haja uma radiação incidente capaz de induzir nas moléculas da amostra um momento de dipolo oscilante (SOUZA, 2006).

Com relação ao ZnO, verifica-se que sua estrutura cristalina *wurtzita* pertence ao grupo espacial $C_{6V}^4(P_{63/mc})$ (ZHANG et al., 2015). Os modos vibracionais teóricos desse grupo pertencem às simetrias $2E_2$, $2E_1$, $2A_1$ e $2B_1$. Os dois modos da simetria B_1 são não ativos no Raman e são separados em B_1 de baixa frequência de fônons e B_1 de alta frequência de fônons (seus valores calculados são respectivamente 260 cm^{-1} e 540 cm^{-1}) (YAHIA et al., 2008). Já os demais modos de vibração são ativos no Raman, sendo que A_1 e E_1 são polares e podem ser divididos em seus componentes ópticos transversal – $A_1(\text{TO})$ e $E_1(\text{TO})$ – e longitudinal – $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ – (ZHANG et al., 2009). Os valores dos modos vibracionais ativos no Raman encontrados na literatura para o ZnO estão resumidos na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores experimentais das frequências (cm^{-1}) dos modos ativos Raman para o ZnO à temperatura ambiente, segundo diferentes autores.

| Modos vibracionais | Huang, 2003 | Yahia et al., 2008 | Zhang et al., 2009 | Zhang et al., 2015 | Zhiguang et al., 2011 |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|
| E_2^{low} (cm^{-1}) | | | 99 | 101 | 101 |
| E_2^{high} (cm^{-1}) | 435 | 440 | 439 | 437,5 | 437 |
| A_1 (TO) (cm^{-1}) | 380 | 380 | 384 | | 381 |
| E_1 (TO) (cm^{-1}) | | 414 | 439 | | 407 |
| A_1 (LO) (cm^{-1}) | 577 | | 574 | 577 | 574 |
| E_1 (LO) (cm^{-1}) | | 583 | 583 | | 583 |

Fonte: Próprio autor.

ANEXO D – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O infravermelho (IV) é a radiação compreendida na região entre 12800 cm^{-1} e 10 cm^{-1} do espectro eletromagnético. Geralmente o espectro IV é dividido em três regiões, as quais são IV próximo, médio e distante. Contudo, a região mais empregada é a do IV médio, podendo-se realizar análises quantitativas e qualitativas pelo uso de espectros de absorção, reflexão ou emissão (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Os espectrômetros usuais para absorção no IV médio são ditos dispersivos e se utilizam de uma rede de difração para dispersar e transmitir a radiação (MEDEIROS, 2009). Contudo, no início da década de 80 surgiram os espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002) ou interferométricos, nos quais o feixe de radiação infravermelha é separado em um divisor de feixes. Geralmente, os equipamentos com FTIR possuem uma melhor relação sinal/ruído do que os espectrômetros dispersivos, além de possuírem poucos elementos ópticos, nenhuma fenda para atenuar a radiação, simultaneidade na detecção de todas as frequências (MEDEIROS, 2009), altas resoluções ($<0,1\text{ cm}^{-1}$), elevada exatidão e reprodutibilidade na determinação das frequências (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Conseqüentemente, FTIR é empregado para identificação de compostos e se baseia na absorção de radiação na região do IV médio (MEDEIROS, 2009). Para tanto, primeiramente se prepara as amostras sólidas pela formação de pastilhas de brometo de potássio (KBr) (KBr é transparente na maior parte da região do IV) (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Posteriormente, incide-se um feixe monocromático de radiação infravermelha sobre a amostra (na forma de pastilha de KBr), sendo registrada a quantidade de energia que é transmitida ou absorvida. Variando-se a faixa de comprimentos de onda é possível construir um gráfico, cujos eixos horizontal e vertical são, respectivamente, número de onda (cm^{-1}) e transmitância ou absorbância (%) (RAMOS, 2012). A variação na frequência de vibração aparecerá como um conjunto de bandas devido às mudanças de níveis rotacionais de energia correspondentes às mudanças nas vibrações moleculares (MEDEIROS, 2009).

Cada molécula possui ligações químicas com frequências de vibração (ou níveis vibracionais de energia) específicas. Se o composto for incidido com uma radiação eletromagnética de mesma energia de um desses níveis (usualmente radiação infravermelha), a mesma será absorvida pela molécula (RAMOS, 2012). Devido ao fato da radiação

infravermelha não ser energética o suficiente para causar transições eletrônicas (MEDEIROS, 2009), a molécula que absorve essa energia irá sofrer somente uma alteração no seu momento dipolar (RAMOS, 2012). De maneira semelhante, a rotação das moléculas ao redor de seus centros de massa pode produzir variações periódicas no momento dipolar e, conseqüentemente, também interagir com a radiação. Entretanto, moléculas homonucleares, como oxigênio (O_2), cloro (Cl_2) e nitrogênio (N_2), não sofrem alterações no seu momento dipolar durante a vibração ou rotação, fazendo com que não seja absorvida radiação no IV (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

As vibrações moleculares são compostas por estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos podem ser simétricos ou assimétricos e se referem às alterações na distância interatômica de ligação entre dois átomos. Já as deformações angulares correspondem a alterações no ângulo de ligação entre os átomos e também são classificadas em simétricas e assimétricas (MEDEIROS, 2009). As deformações angulares simétricas são subdivididas em balanço no plano (*rocking*) e tesoura no plano (*bending*), enquanto que as assimétricas são subdivididas em sacudida fora do plano (*wagging*) e torção fora do plano (*twisting*). A Figura 26 ilustra os diferentes tipos de vibrações moleculares (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

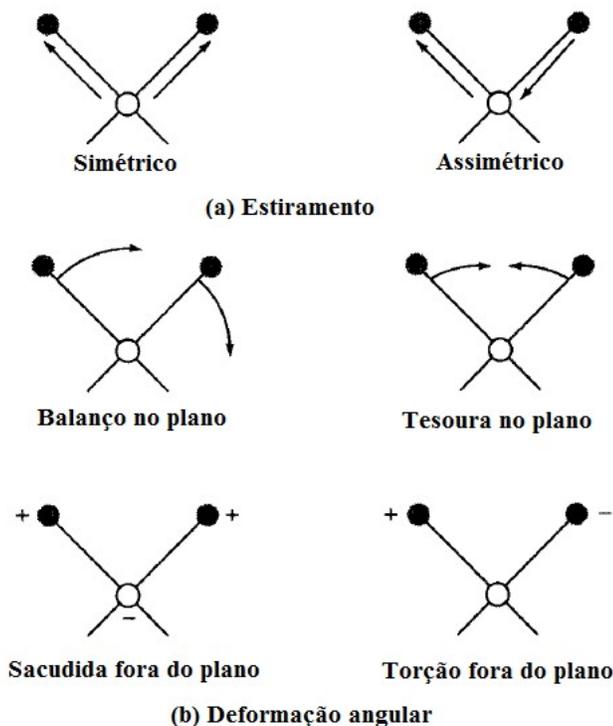


Figura 26 – Tipos de vibrações moleculares: (a) estiramento; e (b) deformação angular.

O sinal “+” é indicativo de movimento do plano da página em direção ao leitor e o sinal “-” é referente ao movimento em direção contrária ao do leitor.

Fonte: SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002.

ANEXO E – Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS)

A superfície (diretamente em contato com uma segunda fase líquida ou gasosa) e o interior de um material sólido não são iguais, diferindo entre si quanto à composição química e às propriedades físicas. Para a catálise heterogênea o conhecimento das propriedades de superfície do catalisador é de fundamental importância (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Os métodos tradicionais de análise de superfície de sólidos proporcionam a obtenção somente das propriedades físicas de superfície, tais como, isotermas de adsorção, tamanho de poros, área e rugosidade superficial. Contudo, em meados dos anos 50 surgiram técnicas espectroscópicas capazes de analisar a natureza química dessas superfícies, incidindo-se sobre o material um feixe primário de fótons, elétrons, íons ou moléculas neutras. Como resultado da interação desse feixe com a superfície sólida, um segundo feixe (também de fótons, elétrons, íons ou moléculas neutras) é emitido pela superfície do sólido devido a processos de evaporação por bombardeio (*sputtering*) ou de emissão. Deve-se evitar que ambos os feixes (primário e secundário) sejam constituídos por fótons, visto que os mesmos tem um poder de penetração maior do que elétrons, íons ou moléculas e, conseqüentemente, as medidas realizadas passam a não ser somente de superfície (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) ou espectroscopia de elétrons para análise química (ESCA) foi desenvolvida pelo físico sueco K. Siegbahn (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002) e é uma técnica espectroscópica que permite a análise elementar da superfície de amostras sólidas e o estado de oxidação dos elementos químicos (SILVA FILHO, 2006). As análises geralmente são realizadas em ultra alto vácuo (NASCIMENTO, 2004) para evitar a contaminação da superfície sólida pela adsorção de moléculas da atmosfera, tais como, oxigênio, água e dióxido de carbono.

Em XPS o feixe primário é composto por fótons de raios X e o feixe secundário por elétrons (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Os elétrons do material somente conseguem escapar da superfície quando possuem energia suficiente para superar uma barreira de energia ou potencial, representada por uma função trabalho w (NASCIMENTO, 2004). Assim, para a remoção de elétrons de níveis mais internos é necessária uma energia adicional (ou energia de ligação E_b). Fornecendo-se energia superior a $E_b + w$, o elétron E_k é ejetado com uma energia cinética k diferente de zero (NASCIMENTO, 2004). O efeito fotoelétrico que ocorre na técnica XPS pode ser descrito pela Equação 4 (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (4)$$

Conhecendo-se a energia cinética do elétron ejetado E_k , é possível determinar E_b e, conseqüentemente, identificar os elementos químicos (NASCIMENTO, 2004), já que E_b é característica do átomo e do orbital no qual se encontrava o elétron ejetado (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A Tabela 13 resume as principais informações relatadas na literatura com relação às energias de ligação que podem ser encontradas no ZnO dopado com nitrogênio.

Tabela 13 – Energias de ligação que podem ser encontradas em amostras de ZnO:N, segundo diferentes autores.

| Referência | Energia de ligação (eV) | | | | | | | | |
|------------------------------|-------------------------|-------------|-------|-------|---------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| | N_O | N_A | N-H | C-3N | Zn _{2p3/2} | Zn _{2p1/2} | Zn-O | Zn-OH | CHO |
| Al-Gaashani et al., 2013 | | | | | 1020,7 | 1043,7 | 529,6 | 531,2 | |
| Dementjev et al., 2000 | | | | 287,7 | | | | | |
| Erdogan et al., 2011 | 396,5 | 405 | | | 1021,2 | | 530 | | |
| Perkins et al., 2005 | 396,5 | | 399,5 | | | | | | |
| Rodrigues, 2011 | | | | | | | | | 285,3 |
| Shinn; Tsang, 1991 | 396 e 397,5 | 400 e 405 | | | | | | | |
| Tabet; Faiz; Al-Oteibi, 2008 | 396,2 | | | | | | | | |
| Watanabe et al., 2012 | 396 | | 398 | | | | | | |
| Wei et al., 2005 | 396 | 400 e 402 | | | 1024 | 1047 | | | |
| Wu, 2007 | 397,2 | 400,4 e 405 | | | | | | | |

Fonte: Próprio autor.

Destaca-se que as energias de ligação N_O e N_A são referentes, respectivamente, ao nitrogênio dopante (inserido na rede cristalina do material) e ao nitrogênio adsorvido na superfície da amostra. Logo, as espécies de interesse na dopagem de ZnO com nitrogênio possuem energias de ligação de N_O .

ANEXO F – Espectroscopia de ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS)

Na espectroscopia de ultravioleta-visível por reflectância difusa (DRS), um feixe de luz é incidido sobre uma amostra, interagindo com os seus grãos. Como consequência podem ocorrer diversos fenômenos, tais como reflexão, transmissão ou absorção. A reflexão difusa ocorre quando se soma um conjunto dos feixes refletidos após interação tanto com as camadas superficiais quanto com as mais internas da amostra (CARIOCA, 2010). Consequentemente, uma baixa reflectância difusa está associada a uma alta absorção no correspondente comprimento de onda (LIMA, 2013).

A técnica DRS é principalmente empregada para calcular o valor da energia do *band gap* (E_{gap}), que é a energia necessária para o elétron ir da BV para a BC em um semiconductor (SILVA, 2009). Diversas metodologias são utilizadas para calcular o valor de E_{gap} , sendo uma das mais empregadas o método de Tauc, Equação 5 (LIMA, 2013), que foi desenvolvida por Wood e Tauc em 1972.

$$(h \nu \alpha)^{1/n} = A(h \nu - E_g) \quad (5)$$

sendo $h\nu$, a energia do fóton, determinada pela Equação 6; α , o coeficiente de absorção (relacionado à reflectância difusa pela função de Kubelka-Munk, Equação 7); A , a constante de proporcionalidade; E_g , o *band gap* óptico; e n , um valor representativo das transições do material (LIMA, 2013).

$$h \nu = 1239,7/\lambda \quad (6)$$

sendo λ , o comprimento de onda da luz incidente.

$$\alpha \sim \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} = F(R_\infty) \quad (7)$$

sendo K , o coeficiente de absorção de luz por unidade de comprimento; S , o coeficiente de espalhamento; e R , a reflectância difusa (GONÇALVES, 2009).

Substituindo-se a Equação (7) em (5), obtém-se a Equação (8).

$$\left(h \nu \frac{(1-R)^2}{2R} \right)^{1/n} = A(h \nu - E_g) \quad (8)$$

Dessa maneira, o espectro de reflectância difusa obtido é convertido pelo método de Tauc, passando a representar o eixo vertical como $(h \nu \alpha)^{1/n}$ ou $\left(h \nu \frac{(1-R)^2}{2R} \right)^{1/n}$ e o eixo horizontal como $h\nu$ (LIMA, 2013). Então, traça-se uma linha tangente (ou derivada primeira) no ponto de inflexão da curva, sendo o valor de $h\nu$ no ponto de intersecção da linha tangente com o eixo horizontal do gráfico correspondente à energia do *band gap* (LIMA, 2013).

Cada material possui um tipo de transição que é dependente da sua estrutura cristalina. Ou seja, os elétrons podem ser transferidos da BV para a BC por dois caminhos distintos, configurando as transições diretas ou indiretas, Figura 27 (CARVALHO, 2011).

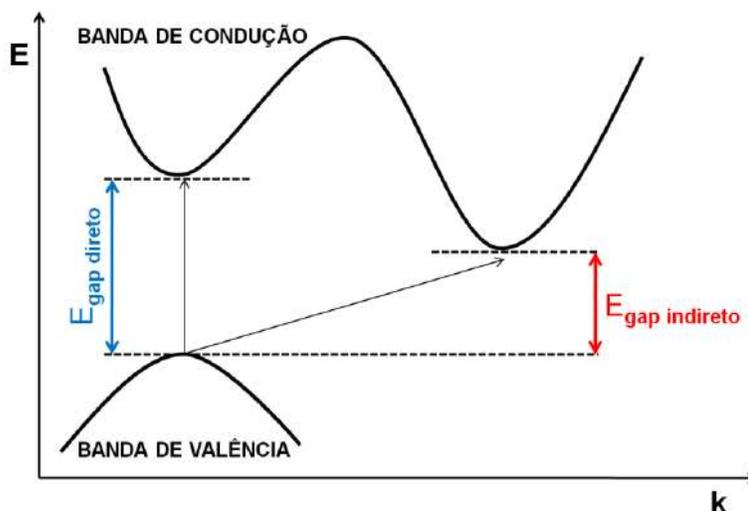


Figura 27 – Esquema representativo das transições diretas e indiretas ($E_{gap\ direto}$ e $E_{gap\ indireto}$). Gráfico de energia (E) em função do vetor (k).
Fonte: CARVALHO, 2011.

Assim, $n = 1/2$ para transição permitida direta; $n = 3/2$ para transição proibida direta; $n = 2$ para transição permitida indireta; e $n = 3$ para transição proibida indireta (LIMA, 2013).

De acordo com Zhong et al. (2012) o ZnO possui transição permitida direta do *band gap*. Por isso, o valor de n para o ZnO é $1/2$ e a Equação 8 se transforma na Equação 9.

$$(h\nu\alpha)^2 = \left(h\nu\frac{(1-R)^2}{2R}\right)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (9)$$

ANEXO G – Área superficial específica por fisissorção de nitrogênio empregando a equação de *Brunauer-Emmet-Teller* (BET)

Adsorção pode ser definida como um acúmulo natural, espontâneo, de uma substância numa interface (sólido-sólido, sólido-gás, sólido-líquido, líquido-gás ou líquido-líquido). A substância que se adsorve é conhecida como adsorvato, sendo que o material sobre o qual ocorre a adsorção é o adsorvente. A adsorção física (ou fisissorção) acontece quando as ligações entre o adsorvato e o adsorvente são fracas, usualmente regidas por forças do tipo van der Waals (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

Os fenômenos de adsorção são mais facilmente estudados em gases e a massa adsorvida é dependente da temperatura e da pressão do sistema. Geralmente, os estudos são realizados a uma temperatura constante e permitem a construção de isotermas de adsorção, que são representadas pelo volume ou massa adsorvido em função da pressão relativa (P/P^o), onde P^o é a pressão de vapor saturado do gás a temperatura fixa (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

Com a finalidade de descrever a adsorção de maneira mais simplificada, diversos autores elaboraram diferentes modelos para representação do fenômeno. Dentre os modelos que mais se destacam, citam-se as isotermas de Langmuir, de Freundlich, de Temkim e de Brunauer, Emmet e Teller (BET – originado das iniciais dos nomes dos autores da equação). A isoterma de Langmuir possui as premissas mais simplificadas do processo, baseando-se em sítios de adsorção uniformes e independentes. Tanto Freundlich quanto Temkim elaboraram isotermas deduzidas empiricamente. E Brunauer, Emmet e Teller propuseram um modelo para descrever a adsorção física em múltiplas camadas. Esse modelo se adapta em muitos sistemas, principalmente no caso de adsorção de gases inertes e nitrogênio sobre sólidos, a baixas temperaturas (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

A isoterma de BET possibilitou o desenvolvimento de um método para a determinação da área superficial específica de sólidos finamente divididos. Para tanto, o volume de gás adsorvido pelo sólido é determinado, a uma dada temperatura, em função da pressão. O modelo de BET é representado pela Equação 10 (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

$$\frac{P^o}{V(P^o-P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c} (P/P^o) \quad (10)$$

sendo P^o a pressão de vapor saturado do gás a uma determinada temperatura; P , pressão do gás; V , volume total do gás adsorvido; V_m , volume de gás adsorvido na monocamada; e c ,

razão entre as constantes de equilíbrio das reações de adsorção na primeira camada e na segunda camada (K_1/K) (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

Construindo-se um gráfico de $\frac{P^0}{V(P^0-P)}$ em função de P/P^0 , obtém-se uma reta, cujos coeficientes linear e angular são, respectivamente, $\frac{1}{V_m c}$ e $\frac{(c-1)}{V_m c}$. Logo, determinam-se os valores de V_m e c . O número de moléculas adsorvidas na monocamada é calculado pela Equação 11 (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

$$N_m = N^o \frac{V_m}{0,022414} \quad (11)$$

sendo N_m o número de moléculas adsorvidas na monocamada (mol.m^{-3}); N^o , número de Avogadro; e 0,022414, volume molar dos gases ideais ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

Então, a área superficial específica (área por unidade de massa) pode ser calculada pela Equação 12 (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

$$S_{esp} = N_m a \quad (12)$$

sendo S_{esp} a área superficial específica; e a , área ocupada por uma molécula (ADAMIAN; ALMENDRA, 2002).

ANEXO H – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica que permite analisar microestruturalmente a superfície de um material sólido. Para tanto, um fino feixe de elétrons de alta energia varre a superfície da amostra primeiramente na direção x e em seguida na direção y , até que toda a superfície de interesse seja percorrida. A interação desse feixe de elétrons com os átomos superficiais do material gera diferentes tipos de sinais, tais como elétrons secundários, elétrons Auger, raios X ou outros fótons com maiores comprimentos de onda. Esses sinais podem ser capturados por detectores, tratados em computador e convertidos em imagens de alta resolução e aparência tridimensional (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002), fornecendo informações características da amostra, como, por exemplo, topografia de superfície, composição e cristalografia (MALISKA, 2004).

Destaca-se que geralmente se utilizam os sinais oriundos dos elétrons retroespalhados e dos elétrons secundários para a obtenção de imagens em MEV. Os elétrons retroespalhados se originam de diversas colisões elásticas dos elétrons do feixe incidente e são ejetados da amostra (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002) com energias próximas a dos elétrons primários, possibilitando a obtenção de imagens características de variação de composição (MALISKA, 2004). Já os elétrons secundários se originam das interações inelásticas entre os elétrons muito energéticos do feixe incidente e os elétrons de condução fracamente ligados do sólido, fazendo com que esses últimos sejam emitidos da banda de condução com baixas energias (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Os elétrons secundários são os responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução da topografia da superfície da amostra (MALISKA, 2004).

Dentre as fontes de emissão de elétrons que podem ser utilizadas no microscópio eletrônico, cita-se a fonte de emissão eletrostática (*Field Emission Electron Guns* ou FEG) composta geralmente por um monocristal de tungstênio na forma de um fio com uma ponta extremamente fina. Devido a essa ponta ser extremamente fina o campo elétrico obtido pelo FEG é consideravelmente elevado, fazendo com que a emissão de elétrons e a densidade de corrente também sejam mais elevadas quando comparadas aos demais tipos de fontes de emissão. Como resultado dessa maior densidade de corrente, as fontes de emissão eletrostáticas (FEG) produzem imagens de maior qualidade (MALISKA, 2004).

ANEXO I – Cromatografia gasosa (CG)

Cromatografia gasosa é um método físico-químico de separação e movimentação de uma amostra (juntamente com uma fase móvel gasosa inerte e de alta pureza) por uma fase estacionária fixa e imiscível (fase líquida imobilizada sobre a superfície de um sólido inerte). A separação é realizada pela distribuição dos componentes do material entre a fase móvel (usualmente hidrogênio, nitrogênio e hélio) e a fase estacionária. Dessa maneira, compostos fortemente atraídos pela fase estacionária se movem lentamente e constituintes fracamente ligados à fase estacionária se movem com rapidez (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Como consequência dessas diferentes mobilidades, as substâncias presentes nas amostras (analito ou soluto) se separam em bandas ou zonas discretas que podem ser analisadas qualitativamente e/ou quantitativamente por detectores. O gráfico obtido é denominado de cromatograma e é composto por um eixo *x* relacionado ao tempo de retenção (tempo decorrido entre a injeção da amostra e o aparecimento do pico de concentração do analito) e um eixo *y* proporcional à concentração do soluto. Como resultado, o cromatograma apresenta uma série de picos, cujas posições proporcionam a identificação de analitos da amostra (por comparação com padrões previamente existentes), e as áreas abaixo dos picos, uma medida quantitativa de cada soluto (posteriormente à construção de uma curva padrão) (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

Existem diversos tipos de detectores em cromatografia gasosa, sendo os mais usuais o detector de ionização de chamas (FID) e o detector de condutividade térmica (TCD). No FID, queima-se uma chama de hidrogênio/ar que é capaz de ionizar o analito e conduzir eletricidade (encaminhada para um amplificador operacional). O FID responde ao número de átomos de carbono que entram no detector por unidade de tempo, possuindo como vantagens elevada sensibilidade ($\sim 10^{-13}$ g/s), grande intervalo de resposta linear e baixo ruído. Contudo, não há sensibilidade a gases não combustíveis, tais como H₂O, CO₂, SO₂ e NO_x. Já o TCD se baseia nas alterações na condutividade térmica da corrente de gás ocasionada pela presença das moléculas de analito. O sensor consiste em um elemento aquecido eletricamente cuja temperatura, a uma potência elétrica constante, depende da condutividade térmica do gás vizinho, sendo que a medida da condutividade térmica do gás é fornecida pela resistência do sensor (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).