

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

CAMPUS POÇOS DE CALDAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais- PPGCEM

Graziela de Souza

**Síntese de filmes de Óxido de Zinco nanoestruturados para aplicação
em fotocatalise**

Poços de Caldas
2021

GRAZIELA DE SOUZA

Síntese de filmes de Óxido de Zinco nanoestruturados para aplicações em fotocatalise

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas – Campus Poços de Caldas MG. Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Orientadora: Tânia Regina Giraldi
Co-Orientador: Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek

Poços de Caldas
2021

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca campus Poços de Caldas

Souza, Graziela de.

S729s Síntese de filmes de óxido de zinco nanoestruturados para aplicações em fotocatalise / Graziela de Souza. -- Poços de Caldas/MG, 2021.

94 f. –

Orientador(a): Tânia Regina Girdi.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas, 2021.

Bibliografia.

1. Óxido de zinco. 2. Fotocatalise. 3. Micro-ondas. 4. Nanoestruturas. I. Girdi, Tânia Regina. II. Título.

CDD – 620.11

GRAZIELA DE SOUZA**SÍNTESE DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO NANOESTRUTURADOS PARA APLICAÇÕES EM FOTOCATÁLISE**

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais.

Aprovada em: 16 de agosto de 2021

Profa. Dra. Tânia Regina Giraldi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris
Instituição: EMBRAPA Instrumentação Agropecuária

Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Tânia Regina Giraldi, Professor do Magistério Superior**, em 16/08/2021, às 17:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elaine Cristina Paris, Usuário Externo**, em 16/08/2021, às 17:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gian Paulo Giovanni Freschi, Professor do Magistério Superior**, em 16/08/2021, às 17:31, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0573144** e o código CRC **3E3E8AA5**.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Assim agradeço a CAPES pelo incentivo. Agradeço também a Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo apoio e financiamento.

Ao Laboratório de caracterização Estrutural (LCE) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em especial à técnica Ana, sempre tão prestativa e atenciosa, que não poupa esforços para contribuir com o meu trabalho. À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) de São Carlos, São Paulo, em especial à Elaine Paris e João Malafatti, pela parceria na realização desse trabalho.

Aos professores e funcionários da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) campus Poços de Caldas, Minas Gerais, pela acolhida e por todo o conhecimento transmitido ao longo do processo de pós graduação. Aos amigos, companheiros de disciplinas e trabalhos, Igor Charaba, Luiz Henrique Nery, Valentina Gacha Mendoza e Eduardo Melo pela parceria de sempre!

Ao co-orientador, Rodolfo Foster Klein-Gunnewiek, pela troca de informações, experiências, por todo aparato e possibilidade de aperfeiçoamento dessa pesquisa.

À minha orientadora, Dr. Tânia Regina Giraldi, pelo apoio incondicional, no papel de orientadora e amiga, por tudo o que me foi proporcionado de aprendizado e todo respaldo como professora e parceira, com toda a técnica e humanidade que além de esteio, serviu-me também de exemplo de profissional e pessoa, que certamente quero seguir na busca de minha evolução particular.

Aos meus pais pela aceitação de todas as situações e circunstâncias que me conduziram ao longo desse período, por toda a assistência, benevolência e dedicação sem os quais eu não teria transposto os obstáculos que surgiram pelos caminhos que me trouxeram até aqui.

À Deus e a vida pela trajetória de portas que foram fechadas e abertas, pelos ciclos que terminaram e pelos que se iniciaram, por aqueles que foram embora, os que permaneceram e os que surgiram, nada em vão ou por acaso mas sim, pela trama perfeita que se apresenta quando tudo conspira para a realização de um propósito e um momento de sublimação que me trouxe até esse instante, ao final de uma jornada para que outras, também de sucesso, possam se concretizar, em busca de novos sonhos e de ser, em todos os processos, um ser humano melhor e, por consequência feliz...

É melhor tentar e falhar, que preocupar-se e ver a vida passar.
É melhor tentar ainda que em vão, que sentar-se fazendo nada até o final.
Eu prefiro na chuva caminhar, que em dias frios em casa me esconder.
Prefiro ser feliz, embora louco, que em conformidade viver.

Martin Luther King

RESUMO

O desenvolvimento de filmes nanoestruturados vem sendo amplamente estudado para diversas aplicações, dentre elas a fotocatalise. Atualmente, um dos grandes desafios em sustentabilidade é desenvolver estratégias para o tratamento de efluentes em corpos de água contaminados por substâncias tóxicas provenientes das atividades industriais. Dentre os Processos Oxidativos Avançados (POA's) a fotocatalise é uma alternativa muito estudada pela eficiência em degradar poluentes. O óxido de zinco é um dos semicondutores utilizados como catalisador em fotocatalise. Assim, o presente trabalho teve por objetivo produzir filmes nanoestruturados de ZnO pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. As variáveis estudadas foram: o tipo de substrato, o tempo de síntese e o tratamento térmico na formação dos filmes. Os filmes foram depositados em substratos de vidro e em substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Foram feitas síntese com 10 e 30 minutos de duração. Parte das amostras foram submetidas à tratamento térmico a 600°C e as demais passaram por secagem em estufa. Os filmes foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura por emissão em campo (MEV-FEG), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia UV-Vis no modo reflectância difusa (DRS). Os filmes foram utilizados em ensaios fotocatalíticos na degradação do corante Rodamina B, sob radiação UVC e realizou-se ensaios de reuso. Os filmes apresentaram estrutura cristalina hexagonal wurtzita. Filmes sintetizados em substrato de vidro apresentaram *bandgap* de 3,3 a 3,7eV. Para esses filmes a variação do tempo de síntese foi crucial na definição da estrutura dos filmes: filmes sintetizados em 30 minutos apresentam melhor distribuição de aglomerados com o substrato preenchido uniformemente. A atividade fotocatalítica na degradação de Rodamina B desses filmes foi de 38% (síntese em 10 minutos) a 48% (síntese em 30 minutos) no caso das amostras secas em estufa. Com tratamento térmico a eficiência é de 68% (síntese em 10 minutos) a 76% (síntese em 30 minutos). Para filmes sintetizados em substrato de FTO, os valores de *bandgap* variaram de 3,3 a 3,5eV. Inicialmente a estrutura obtida apresentou formato lamelar. Após tratamento térmico a 600°C, os filmes sintetizados em 10 minutos e 30 minutos, apresentaram superfície totalmente preenchida por ZnO. Assim, no caso dos filmes depositados em FTO, o diferencial foi o tratamento térmico pós síntese. A atividade fotocatalítica na degradação de Rodamina B desses filmes foi de 34% (síntese em 10 minutos) e 43% (síntese em 30 minutos) no caso das amostras secas em estufa. Com o tratamento térmico a eficiência aumenta para 59% (síntese em 10 minutos) e 53% (síntese em 30 minutos). Os filmes obtidos em substrato de vidro com tratamento térmico pós síntese foram utilizados em ensaios de reuso para a degradação de Rodamina B. Concluiu-se que após 5 ciclos os filmes mantêm boa atividade fotocatalítica, acima de 50%.

Palavras chave: Óxido de Zinco; fotocatalise; micro-ondas; síntese hidrotermal; filmes.

ABSTRACT

The development of nanostructured films has been widely studied for several applications, including photocatalysis. Currently, one of the great challenges in sustainability is to develop strategies for the treatment of effluents in water bodies contaminated by toxic substances from industrial activities. Among the Advanced Oxidative Processes (AOP's), photocatalysis is a widely studied alternative due to its efficiency in degrading pollutants. Zinc oxide is one of the semiconductors most used as a catalyst in photocatalytic processes. Considering these factors, this work aimed to produce nanostructured ZnO films by hydrothermal microwave synthesis. The studied variables were: the type of substrate, the synthesis time and the thermal treatment in the formation of the films. The films were deposited on glass substrates and on a fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate. Syntheses were made with 10 minutes and 30 minutes in duration. Part of the samples were subjected to heat treatment at 600°C and the others were dried in an oven. The films were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), field emission scanning electron microscopy (SEM-FEG), atomic force microscopy (AFM) and UV spectroscopy - Vis, in diffuse reflectance (DRS) mode. The films were used in photocatalytic tests in the degradation of the dye Rhodamine B, under UVC radiation. Reuse tests were also carried out. All films showed hexagonal wurtzite crystal structure. Films synthesized on a glass substrate presented 3,3 to 3,7 eV bandgap. In the case of these films, the variation in the synthesis time was crucial for defining the structure of the films: films synthesized in 30 minutes present a better agglomerate distribution with the substrate filled in a more uniform way. The photocatalytic activity on Rhodamine B degradation of these films ranged from 38% (synthesis in 10 minutes) to 48% (synthesis in 30 minutes) in the case of the oven dried samples. With heat treatment the efficiency increases to 68% (10 minutes synthesis) to 76% (30 minutes synthesis). For films synthesized on FTO substrate, bandgap values ranged from 3,3 to 3,5 eV. Initially, the structure obtained presented a lamellar shape. After thermal treatment at 600°C, both in the synthesis lasting 10 minutes and in the 30 minutes, the films presented a surface completely filled with ZnO. Thus, in the case of films deposited in FTO, the difference was the post-synthesis heat treatment. The photocatalytic activity on Rhodamine B degradation of these films was 34% (10 minutes synthesis) and 43% (30 minutes synthesis) in the case of oven dried samples. With heat treatment the efficiency increases to 59% (10 minutes synthesis) and 53% (30 minutes synthesis). The films obtained on glass substrate with post-synthesis heat treatment were used in reuse tests for the degradation of Rhodamine B. It was concluded that after 5 cycles the films maintain good photocatalytic activity, above 50%.

Keywords: Zinc Oxide; photocatalysis; microwaves; hydrothermal synthesis; films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ilustração do modelo do ZnO estrutura cristalina wurtzita	17
Figura 2 - Representação de algumas estruturas cristalinas de ZnO	18
Figura 3- Estimativa de mercado da demanda de ZnO (nanopartículas)	19
Figura 4 - Mecanismo de fotocatalise	21
Figura 5 - Representação do espectro eletromagnético	27
Figura 6 - Formas de geração de micro-ondas por aquecimento dielétrico	28
Figura 7- Ilustração comparativa dos principais processos de aquecimento.	30
Figura 8 - Classificação dos solventes em função da capacidade de absorção para conversão de das micro-ondas em calor.	31
Figura 9- Deposição de camada semente por spin-coating	37
Figura 10 - Ilustração de deposição do filme por spin-coating	37
Figura 11 - Esquema de síntese em micro-ondas	39
Figura 12 - Gráfico do processo de síntese em micro-ondas	40
Figura 13 - Fluxograma da síntese dos filmes	42
Figura 14 - Esquema representativo da etapa pós síntese.....	43
Figura 15 - Representação esquemática das etapas de tratamento térmico.....	44
Figura 16 - ilustração em corte do reator utilizado nos ensaios fotocatalítico	47
Figura 17 - Ensaio de fotocatalise em reator	48
Figura 18 - Procedimento para tratamento de filme para reuso.....	49
Figura 19 - Filmes em substrato vidro PP	50
Figura 20 - DRX dos filmes PPZnO	51
Figura 21 - Espectros FTIR dos filmes PPZnO	52
Figura 22 - MEV FEG dos filmes PPZnO- cTT	53
Figura 23 - MEV FEG da superfície dos filmes PPZnO	54
Figura 24 – Histograma: tamanho e distribuição de partículas	55
Figura 25 - MEV FEG da sessão transversal PPZnO 10min cTT	56
Figura 26 - AFM do filme PPZnO-10min-cTT	56
Figura 27 - Análises de DRS dos filmes PPZnO.....	57
Figura 28 - Gráfico da degradação de Rodamina B	59
Figura 29 - Filmes em substrato FTO	61
Figura 30 - Difractogramas de raios X dos filmes FTOZnO.....	62
Figura 31 - Refinamento de Rietveld	63
Figura 32 - Espectros FTIR dos filmes FTOZnO	65

Figura 33 - MEV FEG dos filmes FTOZnO-cTT	66
Figura 34 - MEV FEG da superfície dos filmes FTOZnO.....	67
Figura 35 - Histograma: tamanho e distribuição de partículas.....	68
Figura 36 - MEV FEG da sessão transversal FTOZnO 10min cTT.....	69
Figura 37 - AFM do filme FTOZnO-10min-cTT	69
Figura 38 - Análises de DRS dos filmes PPZnO.....	70
Figura 39 - Gráfico da degradação de Rodamina B	72
Figura 40 - Ensaio de reuso.....	75
Figura 41 - Ilustração da lei de difração de raios-X proposta por Bragg.....	83
Figura 42 - Diagrama esquemático do funcionamento de um difratômetro	83
Figura 43 - Regiões de absorção das ligações.....	85
Figura 44 - Representação dos movimentos vibracionais	85
Figura 45 - Funcionamento de um espectrofotômetro IR.....	86
Figura 46 - Princípios de micrografia	88
Figura 47 – Mecanismo de FEG	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nomenclatura e siglas das amostras de filme	44
Tabela 2 - Massa dos Filmes PPZnO	50
Tabela 3 - Energias do bandgap dos filmes PPZnO	58
Tabela 4 - Resultado do estudo cinético filmes PPZnO.....	60
Tabela 5 - Massa dos filmes FTOZnO (em g).....	61
Tabela 6 - Energias do bandgap dos filmes FTOZnO	71
Tabela 7 - Resultado do estudo cinético filmes FTOZnO	73

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AC	Ácido cítrico
AE	Álcool etílico
AFM	Microscopia de força atômica
ATO	Óxido de estanho dopado com antimônio
AZO	ZnO dopado com alumínio
DEMa	Departamento de engenharia de materiais
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa
DRX	Difratometria de raios X
EG	Etilenoglicol
E_{gap}	Energia de bandgap
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FINEP	Financiadora de Estudos e Projetos
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
ITO	Óxido de estanho e índio
LCE	Laboratório de caracterização estrutural
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
OMS	Organização Mundial da Saúde
POA's	Processos oxidativos avançados
TCO	Óxido Condutor Transparente
UVC	Radiação ultravioleta de onda curta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS.....	15
1.1.1	Objetivo Geral	15
1.1.2	Objetivos específicos	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	O SEMICONDUTOR ÓXIDO DE ZINCO (ZnO).....	17
2.2	FOTOCATÁLISE.....	20
2.3	FILMES NANOESTRUTURADOS	22
2.3.1	Filmes de ZnO	24
2.4	MÉTODOS DE SÍNTESE HIDROTHERMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS ..	25
2.4.1	Radiação micro-ondas	26
2.4.2	Síntese de ZnO por método hidrotermal assistido por micro-ondas	32
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	35
3.1	OBTENÇÃO DOS FILMES	35
3.1.1	Preparo dos substratos	35
3.1.1.1	Substratos de vidro	35
3.1.1.2	Substratos de FTO.....	38
3.1.2	Síntese	38
3.1.3	Pós síntese	42
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	45
3.2.1	Difratometria de raios X (DRX)	45
3.2.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	45
3.2.3	Microscopia eletrônica de varredura por emissão em campo (MEV- FEG) ..	45
3.2.4	Microscopia de força atômica (AFM)	46
3.2.5	Espectroscopia de refletância difusa (DRS)	46
3.3	ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS DOS FILMES.....	46
3.4	ESTUDO DE REUSO DOS FILMES.....	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1	FILMES DE ZnO EM SUBSTRATO DE VIDRO (VIDRO PP)	50
4.1.1	Difratometria de raios X (DRX)	51

4.1.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	52
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura por emissão em campo (MEV-FEG) ..	53
4.1.4	Microscopia de força atômica (AFM)	56
4.1.5	Espectroscopia de refletância difusa (DRS)	57
4.1.6	Ensaio fotocatalíticos	58
4.2	FILMES DE ZnO EM SUBSTRATO DE FTO	61
4.2.1	Difratometria de raios X (DRX)	62
4.2.2	Refinamento de Rietveld	63
4.2.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	64
4.2.3	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	64
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	66
4.2.5	Microscopia de força atômica (AFM)	69
4.2.6	Espectroscopia de refletância difusa (DRS)	70
4.2.7	Ensaio de fotocatalise	71
4.3	REUSO	75
5	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A - Difração de raios X (DRX)	82
	APÊNDICE B – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	84
	APÊNDICE C - Microscopia eletrônica de varredura por emissão em campo (MEV-FEG)	87
	APÊNDICE D - Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	90
	APÊNDICE E - Microscopia de força atômica (AFM)	92
	APÊNDICE F – Resultados de pesagem dos filmes	93

1 INTRODUÇÃO

Materiais configurados na forma de filmes têm sido amplamente estudados, em função da diversidade de aplicações, tais como células solares, dispositivos eletrocromáticos, eletro-ópticos, fotocatalisadores, entre outros. A literatura contém diversos trabalhos que reportam a obtenção de filmes de ZnO. Dentre as inúmeras aplicações, filmes finos de ZnO vem sendo estudados na área de fotocatalise (ALFARO CRUZ *et al.*, 2018). Tais estudos são de grande importância, uma vez que a fotocatalise tem sido muito explorada como forma eficiente na degradação de poluentes tóxicos em corpos de água e no ar que são recursos indispensáveis à qualidade e manutenção da vida como um todo.

A fotocatalise consiste no método de incidir fótons, com determinado comprimento de onda, em um semicondutor que absorve esses fótons promovendo reações fotoquímicas em meio aquoso. Nesse processo são gerados radicais livres como hidroxilas e superóxidos capazes de oxidar diversos compostos orgânicos (SAMADI *et al.*, 2016). Dentre os semicondutores, o óxido de zinco (ZnO) apresenta excelente resposta em reações fotocatalíticas em função do *bandgap* de 3,35eV (fase wurtzita), o que permite sua utilização quando submetido a incidência de radiação ultravioleta (UV) (CARVALHO *et al.*, 2015; PIMENTEL *et al.*, 2017).

Em termos de aplicação, os filmes apresentam diversas vantagens quando comparados aos pós. Uma das desvantagens do uso de pós semicondutores em suspensão é a separação e recuperação em meio líquido. Por isso pode-se afirmar que a reutilização de filmes é um processo mais simples quando comparado a reutilização de materiais em forma de pó. (AAL; MAHMOUD; ABOUL-GHEIT, 2009). A literatura reporta que os filmes mantêm atividade fotocatalítica satisfatória ao longo de vários ciclos (DI MAURO *et al.*, 2017).

Filmes podem ser obtidos por diferentes métodos, entre eles evaporação térmica, pulverização catódica (AAL; MAHMOUD; ABOUL-GHEIT, 2009), Pulverização por magnetron de radiofrequência (RF) (ALFARO CRUZ *et al.*, 2018, ALI; EMANUELSSON; PATTERSON, 2010), spray pirólise (BENHALILIBA *et al.*, 2010), sol-gel, deposição de solução hidrotérmica, spray pirólise e pulverização catódica (ALI, 2020).

No entanto, qualquer que seja o método de deposição, é de fundamental importância ter um minucioso controle e entendimento de todo o processo. Dentre os métodos de síntese utilizados para a produção dos filmes foi escolhido para o presente trabalho o método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. A síntese hidrotérmica com

irradiação por micro-ondas se apresenta como um método promissor no controle de fases e morfologia além das vantagens de baixo custo (PIMENTEL *et al.*, 2017).

Para o presente estudo foram sintetizados filmes nanoestruturados de ZnO pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas para aplicação em fotocatalise, analisando como variáveis o tipo de substrato (vidro e dióxido de estanho (SnO₂) dopado com flúor (FTO)), tempo de síntese e tratamento térmico. Também foi verificada a possibilidade de reutilizar os filmes.

1.1 OBJETIVOS

Neste tópico são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos do presente estudo.

1.1.1 Objetivo Geral

Sintetizar filmes de ZnO nanoestruturados em substratos de vidro e de FTO pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas para aplicações em fotocatalise e analisar a possibilidade de reuso dos filmes, verificando a eficiência da utilização dos filmes em diferentes ciclos.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Otimizar condições de síntese de filmes de ZnO nanoestruturados pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas;
- b) Estudar as variáveis: substrato, tempo de síntese e tratamento térmico pós-síntese;
- c) Analisar as características estruturais, morfológicas e eletrônicas dos filmes produzidos;
- d) Avaliar as propriedades fotocatalíticas dos filmes;
- e) Verificar a possibilidade de reuso dos filmes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento previsto da população de 7 para 9 bilhões de habitantes até 2050 com exponencial consumo de recursos não renováveis tem provocado muitas discussões acerca de uma iminente crise ambiental global. A garantia de água potável, como item de primeira necessidade e o ar limpo como premissa à vida saudável, torna-se um problema cada vez maior, uma vez que a poluição e escassez dos mesmos comprometem os sistemas biológicos terrestres. A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que doenças relacionadas ao consumo de água sejam responsáveis pela morte de 3,4 milhões de pessoas por ano (GANGULY *et al.*, 2018).

A contaminação da água e do ar por resíduo nocivos tais como corantes orgânicos, produtos químicos tóxicos, contaminantes inorgânicos, pesticidas e a falta de políticas públicas capazes de controlar os problemas ambientais são objetos de estudo do meio científico (SAHU *et al.*, 2018).

Além da contaminação do ecossistema natural, com comprometimento às espécies de vida da fauna e da flora, ao homem, a ingestão desses poluentes orgânicos pode resultar no aumento do risco de câncer, alterações no sistema imunológico, distúrbios endócrinos e reprodutivos, comprometimentos neurológicos e aumento de deficiências congênitas (BOUSMAHA *et al.*, 2019). Os corantes, em especial, causam diversos desequilíbrios e eutrofização em meio aquático. (RAHMAN *et al.*, 2013)

A demanda por soluções rápidas e eficientes incentivam cada vez mais estudos em processos de descontaminação ambientais como os POA's (Processos Oxidativos Avançados). A fotocatalise é um dos POA's mais utilizados para solução de tais problemas. Fotocatalisadores, como o semicondutor ZnO, apresentam excelente desempenho para a degradação de poluentes presentes na água e no ar (BOUSMAHA *et al.*, 2019).

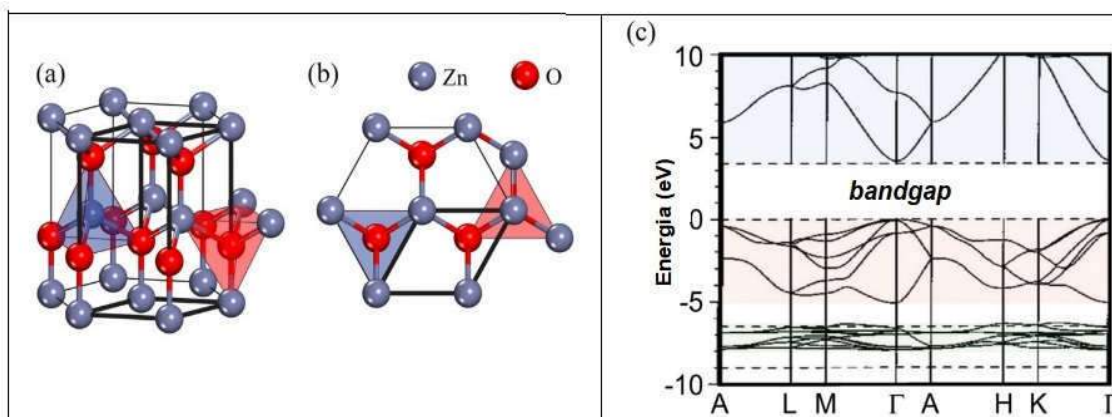
Para o estudo da obtenção de filmes de ZnO e sua utilização como fotocatalisadores, foi realizada uma revisão da literatura para melhor compreensão do material a ser empregado. Dessa maneira, os tópicos seguintes tratam primeiramente sobre o entendimento geral do semicondutor ZnO, bem como os principais métodos químicos de síntese e sua obtenção na forma de filmes. Posteriormente, é abordada sua aplicação em fotocatalise.

2.1 O SEMICONDUTOR ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O óxido de zinco ZnO é um semicondutor tipo n, do grupo II-VI, com *bandgap* de 3,35 eV, energia de ligação de 60 meV em temperatura ambiente, estrutura hexagonal wurtzita (BARUAH; DUTTA, 2009; KUMARESAN *et al.*, 2017; MAO *et al.*, 2019; PUNG; LEE; AZIZ, 2012; YU, J.; YU, X., 2008), grupo P63mc e parâmetros de rede $a=0,325$ nm e $c=0,520$ nm. (NANDI; DAS, 2019).

Com ocorrência natural na crosta terrestre, na forma do mineral zincita (que raramente é encontrada em sua forma “pura”), o ZnO é insolúvel em água e sua forma em pó é branca. É capaz de reagir tanto como ácido quanto como base e pela diversidade de possibilidade de aplicação é considerado como material multifuncional (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). A Figura 1 mostra a estrutura wurtzita do ZnO bem como sua estrutura de bandas.

Figura 1- Ilustração do modelo do ZnO estrutura cristalina wurtzita



Fonte: adaptado de SAMADI *et al.*, 2016.

Legenda:(a) vista lateral.

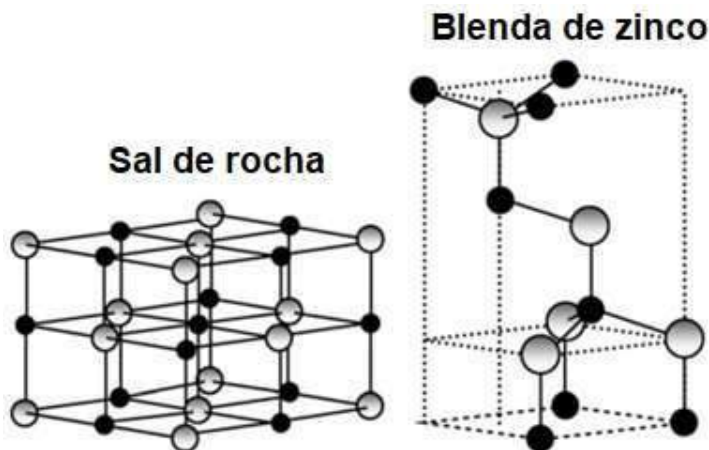
(b) vista superior.

(c) estrutura de bandas obtida por cálculo da teoria funcional da densidade.

O ZnO apresenta diversas aplicações em luminescência, fotocatalise, filtros de ondas acústicas de superfície, piezoelétricos, transdutores e atuadores, sensores de gás e células solares (YU; YU, 2008), nanogeração piezoelétrica, dispositivos optoeletrônicos (MAO *et al.*, 2019), varistores, eletrodos, emissão de estado sólido, dispositivos eletroluminescentes e diodos a laser ultravioleta (KATHALINGAM *et al.*, 2010).

Suas propriedades incluem alto coeficiente de acoplamento eletroquímico, ampla faixa de absorção de radiação, alta fotoestabilidade, baixa toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, anticorrosivas e antiincrustantes (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). Além da estrutura wurtzita hexagonal, pode-se cristalizar em forma de blenda de zinco cúbico e sal rochoso cúbico, como apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Representação de algumas estruturas cristalinas de ZnO

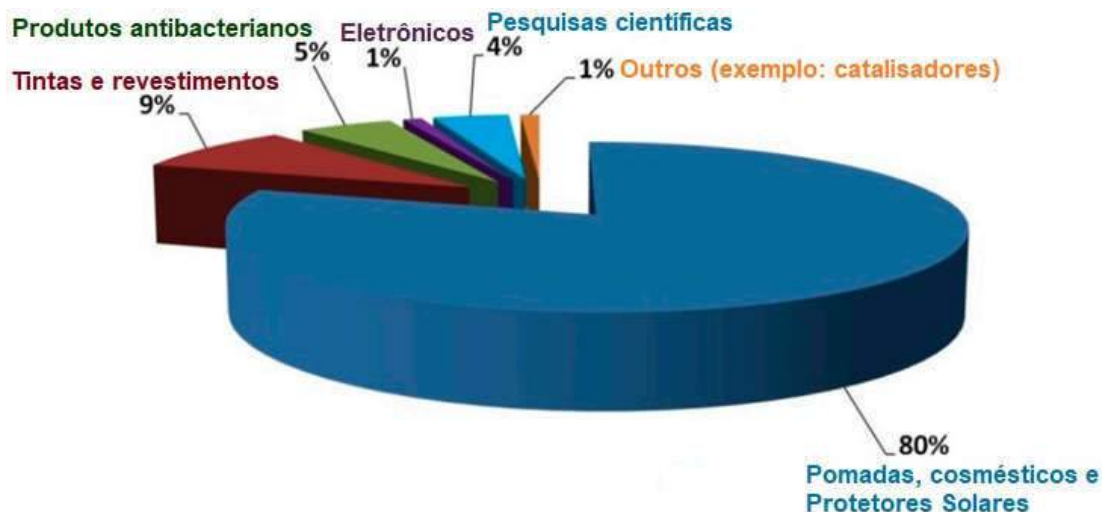


Fonte: Adaptado de Wojnarowicz, 2020.

Também desperta grande interesse nas áreas de farmácia e biomedicina pela ação antibacteriana e antifúngica. Pesquisas têm sido realizadas para novas aplicações como a composição de medicamentos, modificador de plásticos e de cristais líquidos liotrópicos (WOJNAROWICZ *et al.*, 2018).

Atualmente grande parte do ZnO produzido é utilizado em vulcanização de borracha para fabricação de pneus, equipamentos esportivos, mangueiras comuns e industriais, solados de sapatos, cintos e outros produtos provenientes da borracha. Isso porque o ZnO aumenta a resistência, a dureza, a estabilidade dinâmica, a capacidade de absorção de calor e fornece propriedades de pigmentação importantes em borrachas. (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). A Figura 3 representa uma estimativa de mercado quanto a utilização de ZnO.

Figura 3- Estimativa de mercado da demanda de ZnO (nanopartículas)



Fonte: Adaptado de Rana, 2014.

A promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução do ZnO cria vacâncias foto geradas que possuem forte poder oxidante, contribuindo para sua eficiência fotocatalítica (BOUSMAHA *et al.*, 2019).

Diversos óxidos semicondutores despertam interesse para aplicações em fotocatalise devido à eficiência fotocatalítica e estabilidade química. O TiO_2 é o semicondutor mais utilizado para fotocatalise. Entretanto, estudos apontam o ZnO como alternativa à substituição do TiO_2 por apresentar fotossensibilidade muito semelhante, menor custo e, assim como o TiO_2 , menor toxicidade comparada a outros óxidos. Nos resultados de alguns trabalhos, a taxa de absorção de radiação no processo fotocatalítico se mostrou maior para o ZnO do que para o TiO_2 (DI MAURO *et al.*, 2017 ; MAO *et al.*, 2019 PUNG; LEE; AZIZ, 2012; KUMARESAN *et al.*, 2017; YU, J.; YU, X., 2008). Além disso, a fase cristalina fotocataliticamente ativa do ZnO wurtzita é estável mesmo a elevadas temperaturas. Já no caso do TiO_2 , a estrutura que apresenta atividade fotocatalítica (anatase) é convertida para rutilo a elevadas temperaturas. Isso faz com que a atividade fotocatalítica seja comprometida. Este fato pode limitar o processo de obtenção de TiO_2 . Nesse sentido, o ZnO pode substituir o TiO_2 em determinados casos por sua versatilidade (KUMARESAN *et al.*, 2017; MAO *et al.*, 2019; PUNG; LEE; AZIZ, 2012; YU, J.; YU, X, 2008).

2.2 FOTOCATÁLISE

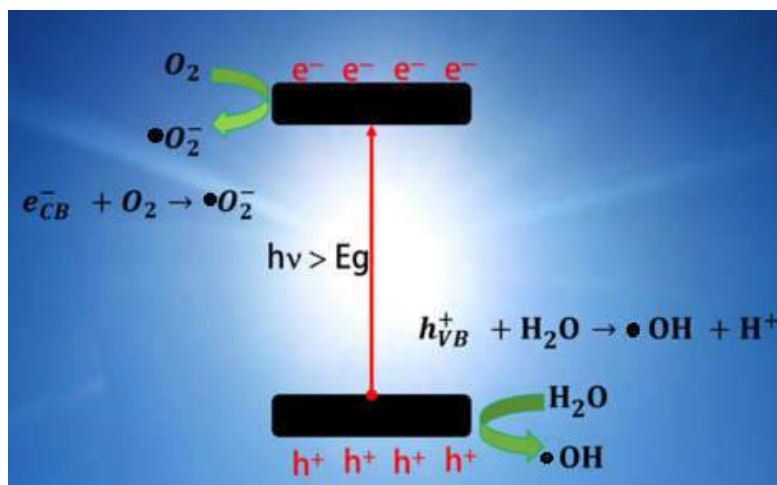
Em função do severo impacto ecológico causado por compostos orgânicos provenientes das atividades industriais e agrícolas, alternativas como a fotocatalise (homogênea e heterogênea) vêm conquistando grande espaço e atenção no que se refere à estudos, pesquisas e aplicações. A fotocatalise heterogênea, que se utiliza de semicondutores, torna-se viável à diversas aplicações ambientais pela baixa complexidade do processo e por promover fotodecomposição de moléculas de poluentes orgânicos (PUNG; LEE; AZIZ, 2012).

O primeiro cientista a realizar experimentos com a radiação e suas reações foi o químico Giacomo Ciamician, em 1901. Luzes com comprimentos de onda que correspondem a emissões azuis e vermelhas foram estudadas e foi verificado que algumas reações só aconteciam na presença da luz azul. Todos os procedimentos necessários foram feitos para afastar a possibilidade de que essas reações ocorressem pelo aquecimento térmico induzido pela luz. O termo fotocatalise foi reportado pela literatura primeira vez em 1911 quando verificou-se degradação do azul da Prússia por meio de atividade fotocatalítica do ZnO. Apesar dos estudos em reações fotossensíveis terem sido descobertos há muito tempo os processos que envolvem catalisadores sensíveis à luz surgiram muito tempo depois utilizando então o TiO₂ (ZHU; WANG, 2017).

Na época, por falta de aplicações práticas convencionais não houve interesse em realizar pesquisas mais robustas, o que começou a mudar a partir dos anos 70, quando a crise do petróleo trouxe a necessidade de alternativas para substituir a geração de energia por meio de combustíveis fósseis. Foi quando surgiram os primeiros relatos de oxidação foto-assistida de H₂O com produção de H₂ através da irradiação de luz UV em eletrodos de TiO₂ (ZHU; WANG, 2017).

Nos anos 80, os processos de oxidação fotocatalítica ganharam destaque no controle da poluição da água e do ar e na resolução de problemas ambientais. A partir de então, o campo de aplicações dessa técnica vem se ampliando em função da alta eficiência e economia de energia (KUMARESAN *et al.*, 2017). A Figura 4 ilustra as reações de um processo de fotocatalise.

Figura 4 - Mecanismo de fotocatalise

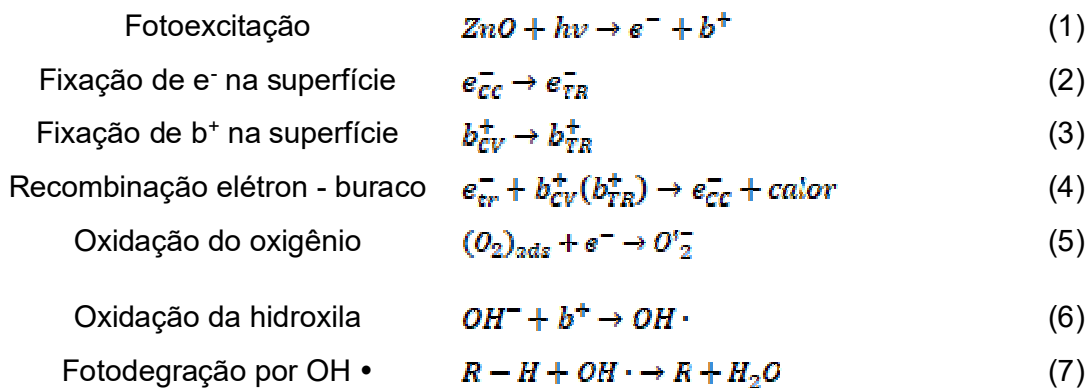


Fonte: Ganguly *et al.*, (2018, p. 654).

Existem diversos mecanismos para a degradação de poluentes aplicando-se a fotocatalise. Sugere-se que em um dos mecanismos a oxidação de poluentes orgânicos inicia-se pelo ataque dos radicais livres que são gerados a partir da reação de moléculas (como H_2O e O_2) com os pares elétron-buraco (e^-/h^+) na superfície do catalisador (KUMARESAN *et al.*, 2017). Quando se incide uma radiação em um fotocatalisador em uma solução, as cargas fotogeradas podem ser transferidas para a interface sólido/solução para promover reações químicas ou podem se recombinar dentro do corpo ou na superfície do fotocatalisador. A interface catalisador/solução é muito importante para a catálise heterogênea (ZHU; WANG, 2017).

O *bandgap* do semiconductor deve ser igual ou menor que o fóton incidido. Um buraco na banda de valência é deixado pelo elétron que foi promovido por excitação para a banda de condução. O par elétron-buraco surge na superfície semicondutora exposta à radiação. O oxigênio molecular dissolvido na água e o elétron promovido reagem entre si gerando radicais ($\bullet O_2$) ou ($\bullet H_2O$). Simultaneamente a água também reage com os buracos da banda de valência gerando íons hidrogênio e radicais ($\bullet OH$) (GANGULY *et al.*, 2018).

Ocorre então uma interação da molécula alvo na superfície do fotocatalisador. Essa molécula sofre degradação e, no caso de moléculas orgânicas, podem ser convertidas em dióxido de carbono, água ou subprodutos menos nocivos (GANGULY *et al.*, 2018). O mecanismo da fotocatalise pode ser representado matematicamente pelas equações de reação que consideram o ZnO como semiconductor empregado (CHONG *et al.*, 2010).



As propriedades de um material estão, em partes, associadas à sua morfologia, estrutura e composição. Assim, a atividade fotocatalítica de um semiconductor pode ser melhorada de forma significativa por meio do controle da microestrutura e composição do material (MAO *et al.*, 2019).

2.3 FILMES NANOESTRUTURADOS

O desenvolvimento da tecnologia de filmes finos tem sido extensivamente estudado, por apresentar uma série de aplicações, tais como células solares, dispositivos eletrocromáticos, eletro-ópticos, fotocatalise, entre outros. O processo de síntese de filmes consiste em cobrir a superfície de um substrato com um material formando uma película fina ou espessa (OLUWATOSIN ABEGUNDE *et al.*, 2019). Esse formato de material trouxe vantagens como o rápido transporte de elétrons entre bandas e a possibilidade de depositar fotocatalisadores sobre diferentes substratos, além da possibilidade de utilizar radiação solar como fonte de fótons e possibilidade de obter maiores áreas superficiais (AAL; MAHMOUD; ABOUL-GHEIT, 2009; ALFARO CRUZ *et al.*, 2018).

Os filmes são considerados finos quando sua espessura está abaixo de 1 μ m. Acima de 1 μ m os filmes são chamados de espessos, ou em alguns casos, são também chamados de revestimento. As variações de espessura podem resultar em mudanças na morfologia, rugosidade e topografia da superfície. Durante a formação dos filmes pode ocorrer policristalinidade e formação uniforme ao longo do substrato. A evolução do crescimento das partículas pode ser interrompida em algumas regiões. Tais fenômenos podem acontecer em diversas orientações e direções de crescimento (SUN *et al.*, 2011). Os filmes podem ser cristalinos ou amorfos. Características como densidade e pureza também variam e, certamente, alteram suas propriedades (OLUWATOSIN ABEGUNDE *et al.*, 2019).

As reações químicas ocorrem na superfície do catalisador e por isso o tipo de substrato e os precursores interferem de maneira expressiva nas propriedades do material (KAVIYARASU *et al.*, 2017). Além disso, a morfologia da superfície e a orientação cristalográfica dos filmes é de suma importância para a eficiência das atividades fotocatalíticas (LV *et al.*, 2014).

Os filmes são materiais versáteis por diversas razões. Muitas vezes dispensam procedimentos complexos pós síntese, o que acontece em alguns casos de síntese dos pós em que muitas vezes são necessários alguns procedimentos de separação de material para seleção de partículas. Materiais na forma de pó, quando aplicados em meios reacionais líquidos, são difíceis de serem separados, recuperados e reutilizados pela dificuldade de remoção do meio reacional (ALI, 2020).

Uma desvantagem dos filmes é a menor área de superfície em comparação aos materiais em forma de pós. Uma vez que as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície do catalisador, menores áreas apresentam menor eficiência. No entanto, pesquisas têm sido realizadas com semicondutores fotocatalisadores nanoestruturados de forma a obter maiores áreas de superfície nos filmes o que contribuiria para resolução dessa desvantagem. Uma das soluções para essa questão seria a dopagem, uma vez que com dopagem pode-se obter diferentes morfologias com maior área superficial (ALI, 2020).

Dentre os diversos métodos de síntese utilizados para preparação de filmes estão os que se utilizam do procedimento de imersão do substrato em uma suspensão. Em alguns casos os filmes podem ser formados em temperatura ambiente ou em baixas temperaturas. A técnica de deposição química é muito utilizada para a síntese de filmes em diversos tipos de substrato e permitem controlar crescimento e qualidade dos cristais, espessura dos filmes e taxa de deposição por meio do controle de temperatura e composição da solução. Utiliza-se um substrato imerso em uma solução, com controle de determinados parâmetros como temperatura, pressão, potência e tempo, por exemplo. Uma técnica auxiliar utilizada recentemente em algumas pesquisas é a deposição de uma “camada semente” que tem por objetivo promover melhor aderência do filme e maior crescimento das estruturas dos filmes (ALI, 2020; BEN AMEUR *et al.*, 2018; BU, 2013; DI MAURO *et al.*, 2017; KATHALINGAM *et al.*, 2010).

Ben Ameer *et al.* (2018) depositaram uma camada prévia de ZnO em substratos de vidro por pulverização de magnetron. Sobre essa camada foram depositados filmes de ZnO pelo método spray pirolise. Os filmes depositados sobre tal superfície apresentaram estruturas de ZnO mais alinhadas e organizadas, com crescimento de cristais únicos. As

amostras sintetizadas sem camada prévia apresentam colunas de ZnO em pilhas aleatórias (horizontais e verticalmente) e, neste caso, a estrutura não foi uniformemente distribuída pelo substrato de vidro. (BEN AMEUR *et al.*, 2018).

Com o mesmo objetivo Ali (2020) utilizou como substrato lâminas de vidro previamente revestidas com um filme de ZnO para sintetizar filmes de ZnO por deposição de uma solução hidrotérmica, obtendo propriedades que favoreceram a atividade fotocatalítica de seus filmes (ALI, 2020).

2.3.1 Filmes de ZnO

Os filmes de ZnO ganharam destaque na década de 60 com aplicações em sensores, transdutores e fotocatalisadores. Nas últimas décadas, as propriedades dos filmes repercutiram na área destinada à estudos em nanotecnologia. No campo “nano”, a redução do tamanho dos grãos resultou em efeitos de confinamento quântico e de superfície, o que trouxe a possibilidade de novas aplicações devido às alterações das propriedades mecânicas, químicas, elétricas e ópticas (BARUAH; DUTTA, 2009).

Aal; Mahmoud; Aboul-Gheit (2009) sintetizaram ZnO nanoestruturado por evaporação térmica do zinco metálico (Zn^0) em substrato de vidro, com temperaturas de oxidação térmica entre 350°C e 500°C, para a formação do ZnO. O crescimento das nanoestruturas foi controlado pela temperatura e tempo de calcinação. A condição ótima na formação de nanofibras de ZnO foi em temperatura de 550°C por 2 horas de síntese. A atividade fotocatalítica dos filmes foi testada na degradação de 2,4,6 Triclorofenol cuja maior degradação foi de 93% que ocorreu nos primeiros 60 minutos, ficando mais lenta após esse período (AAL; MAHMOUD; ABOUL-GHEIT, 2009).

Wanotayan *et al.* (2018) sintetizaram filmes de ZnO por eletrodeposição de Zn^{2+} e investigaram a influência do tratamento térmico na morfologia de filmes finos nanoestruturados de ZnO. Os filmes apresentaram diferentes aspectos de formação: determinadas áreas apresentam regiões submicrométricas, regiões com flocos e regiões com aglomerados em forma de árvores. As estruturas de ZnO passaram por modificações com a evolução do tratamento térmico no qual os aglomerados de Zn^{2+} reagiram com O_2 formando ZnO. As partículas passaram do formato de bastonetes para agulhas com maior tempo de tratamento térmico. Os filmes com maior tempo de tratamento térmico obtiveram boa eficiência fotocatalítica na degradação de azul de metileno de até 95,5% ao final de 180 minutos.

Ben Ameer *et al.* (2018) obtiveram filmes de ZnO e SnO₂ policristalinos em substrato PEI flexível (polímero do tipo poli (éter imida)) e filmes amorfos em substratos de vidro. Obteve-se filmes cristalinos em temperaturas acima de 400°C. Para testar a eficiência fotocatalítica dos filmes foi feito um ensaio de degradação de corante violeta de cristal (CV). A coloração do CV diminuiu mais rápido na presença dos filmes de ZnO do que com filmes de SnO₂. Filmes de ZnO apresentaram fotodegradação de 86% de CV enquanto SnO₂ degradou 80% do referido corante (BEN AMEUR *et al.*, 2018).

2.4 MÉTODOS DE SÍNTESE HIDROTÉRMAL ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Os estudos em síntese de nanomateriais tem por objetivo a obtenção de nanoestruturas homogêneas que possam ser reproduzidas com características e propriedades controladas tais como tamanho, pureza e forma. (WOJNAROWICZ *et al.*, 2018). Técnicas de síntese como pulverização (sputtering), spray pirólise e deposição química (KATHALINGAM *et al.*, 2010), transporte de fase de vapor, sol gel, deposição por laser pulsado, hidrotérmica e decomposição térmica são exemplos de métodos de obtenção de filmes nanoestruturados (WOJNAROWICZ *et al.*, 2018).

A obtenção de partículas nanoestruturadas é influenciada por elevadas temperaturas de tratamento térmico feitas no material. Nesse sentido as técnicas de deposição química via úmida, como por exemplo, os métodos de síntese hidrotérmica e solvotérmica, despertaram interesse pela capacidade de obtenção de materiais em temperaturas mais baixas do que nos demais métodos. Os métodos de síntese hidrotérmica e solvotérmica possibilitam a obtenção de materiais com morfologias diversificadas e tamanhos controlados que são características determinantes para as propriedades do produto que se deseja obter (WOJNAROWICZ *et al.*, 2018).

A literatura reporta diversos estudos acerca da síntese hidrotérmica e solvotérmica realizada com aquecimento em micro-ondas (BARUAH; DUTTA, 2009; DEMAZEAU, 2010; KUMAR *et al.*, 2020; KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; SAMADI *et al.*, 2016; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). O método de síntese hidrotérmal assistido por micro-ondas é um método que, assim como os métodos convencionais, viabiliza síntese à baixas temperaturas e aquecimento homogêneo do meio reacional, com algumas vantagens como aquecimento mais homogêneo e maior velocidade de reação. Estas são condições que interferem na nucleação, crescimento e distribuição das partículas (KUMAR *et al.*, 2020). Pode ser realizada em meio aquoso (hidrotérmal) ou

com outros solventes (solvothermal) e é uma técnica interessante por se tratar de um processo relativamente simples e com menores impactos ao meio ambiente, quando comparados aos métodos convencionais). Além disso esse tipo de síntese oferece a possibilidade de crescimento controlável para produção de nanopartículas e filmes. (BARUAH; DUTTA, 2009).

Na síntese hidrotérmal ou solvothermal assistida por micro-ondas, o aquecimento ocorre, dependendo do material e do solvente, por polarização dipolar ou condução iônica, que resultam em relaxamento eletrônico permitindo a interação onda-matéria. A escolha do solvente adequado é essencial, pois este contribui para transformar radiação eletromagnética em energia térmica em determinada frequência, sendo um facilitador de aquecimento, podendo assim influenciar inclusive na morfologia, estrutura e tamanho do material resultante da síntese (KUMAR *et al.*, 2020). Essa tecnologia resulta em produtos mais “limpos” que em muitos casos dispensam etapas de purificação e resultam em maior rendimento de produção. Tais fatores são considerados como primordiais para os conceitos de aplicação da química considerada “verde” (KUMAR *et al.*, 2020).

No tópico a seguir será abordada a teoria da radiação micro-ondas e sua aplicação em sínteses químicas.

2.4.1 Radiação micro-ondas

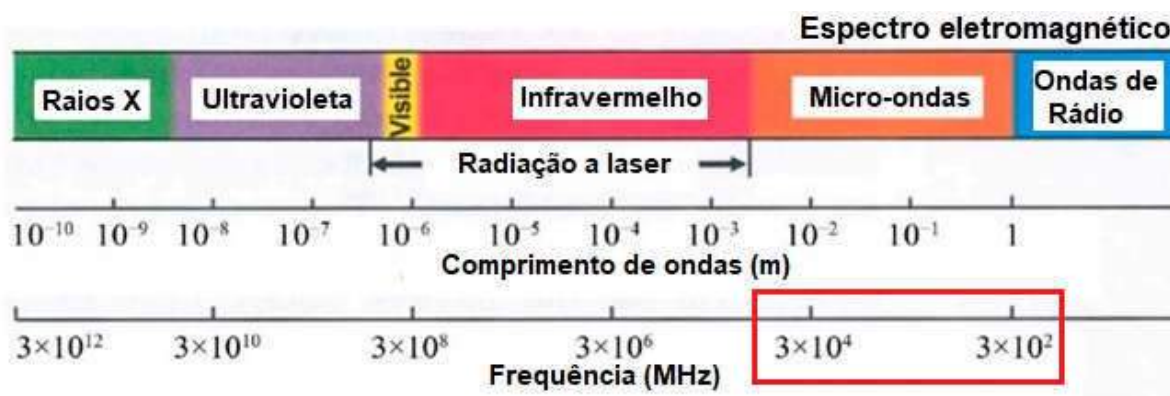
Apesar de os primeiros estudos sobre a aceleração das reações químicas por meio de aquecimento em micro-ondas datarem de 1986, ao final da década de 80 e início de 90 as pesquisas nesse campo foram de certa forma interrompidas devido à falta de embasamento teórico, controle de processo e reprodutibilidade da técnica, além dos riscos com relação à segurança, uma vez que o processo envolvia substâncias inflamáveis e procedimentos à altas temperaturas e pressão, ainda sem uma estruturação que garantisse a viabilidade de uso da técnica. Somente nos últimos anos, a técnica passou a contar com equipamento específico diminuindo assim o uso do micro-ondas convencional doméstico, o que trouxe o aumento do número de pesquisas envolvendo o método (KAPPE, 2004).

A radiação micro-ondas consiste em uma irradiação eletromagnética na faixa de 300 MHz ($\lambda = 1 \text{ m}$) e 300 GHz ($\lambda = 1 \text{ mm}$) (Figura 5). Portanto, as ondas da radiação têm comprimento de onda de 1mm a 1m e estão entre o infravermelho (IR) e rádio frequência (RF). O comprimento de onda adequado permite que haja geração de calor sem declive térmico, garantindo a integridade da estrutura do material. Por se propagarem de forma

tênue as micro-ondas não possuem energia suficiente para quebrar ligações químicas e por isso a estrutura das moléculas não é alterada durante o processo de síntese (KUMAR *et al.*, 2020; RANA; RANA, 2014; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Para evitar interferência nos ambientes de operação, os equipamentos operam em frequência de 2,45 Ghz que corresponde a um comprimento de onda de 12,24 cm e energia de fóton de 0,0016. Estes apresentam capacidade para geração de calor por estar em frequência intermediária entre alinhamento dos íons ou dos dipolos no campo elétrico, resultantes da emissão das micro-ondas e o realinhamento das moléculas ao campo elétrico que resultam em um campo oscilatório que são as condições básicas necessárias para a geração de calor no processo (KAPPE, 2004; RANA; RANA, 2014; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Figura 5 - Representação do espectro eletromagnético



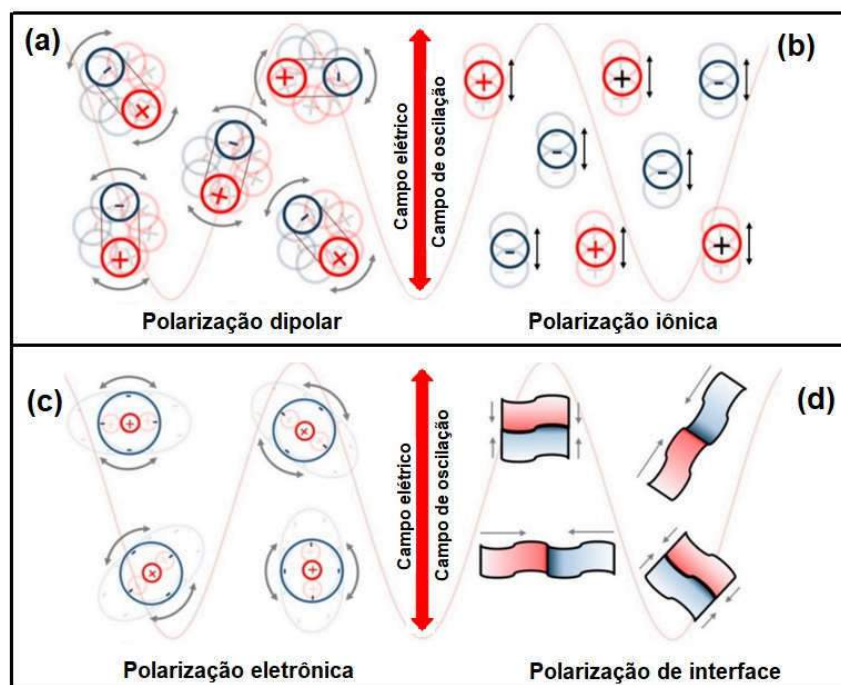
Fonte: Adaptado de Rana, 2014.

A irradiação por micro-ondas promove efeitos térmicos como o aquecimento (BILECKA, Idalia; DJERDJ; NIEDERBERGER, 2008). A eficiência do aquecimento depende da interação entre o material e as micro-ondas (KUMAR *et al.*, 2020). A frequência de operação do equipamento, além de gerar dipolos elétricos, pode gerar condução iônica na qual o calor é gerado pela colisão dos íons que se movimentam para frente e para trás (KUMAR *et al.*, 2020; RANA; RANA, 2014; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). Tem-se então que o aquecimento desse processo é resultado da interação entre as micro-ondas e as substâncias polares em que há conversão de energia do campo eletromagnético produzida por radiação de micro-ondas em calor (energia cinética) (RANA; RANA, 2014; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

O componente elétrico da radiação eletromagnética pode gerar micro-ondas de 4 formas (Figura 6): por polarização dipolar (rotação de dipolos - Figura 6a), polarização

iónica (condução iônica - Figura 6b), polarização atômica (polarização eletrônica - Figura 6c) e polarização de superfície (polarização de interface - Figura 6d) (RANA; RANA, 2014; WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). Durante o processo podem ocorrer uma ou mais, ou mesmo todos os fenômenos descritos.

Figura 6 - Formas de geração de micro-ondas por aquecimento dielétrico



Fonte: Adaptado de Wojnarowicz, 2020.

Com a rotação (Figura 6a), há conversão de energia da radiação de micro-ondas em energia cinética. Essa energia é compartilhada entre as espécies que colidem umas com as outras, distribuindo o calor uniformemente pelo material resultando em aumento rápido de temperatura. A condução iônica (Figura 6b) ocorre em soluções/ suspensões que contém íons no campo das micro-ondas. Os íons movimentam-se com a direção de campo elétrico variável, com colisão entre íons com direções opostas, gerando aquecimento que é proporcional à concentração e mobilidade dos referido íons. O mecanismo mostrado na Figura 6c consiste em um momento de dipolo induzido com deslocamento do centro de carga do elétron em relação ao núcleo. Há ainda a possibilidade de polarização por acúmulo de cargas nas “fronteiras” (limites) das espécies (Figura 6c).

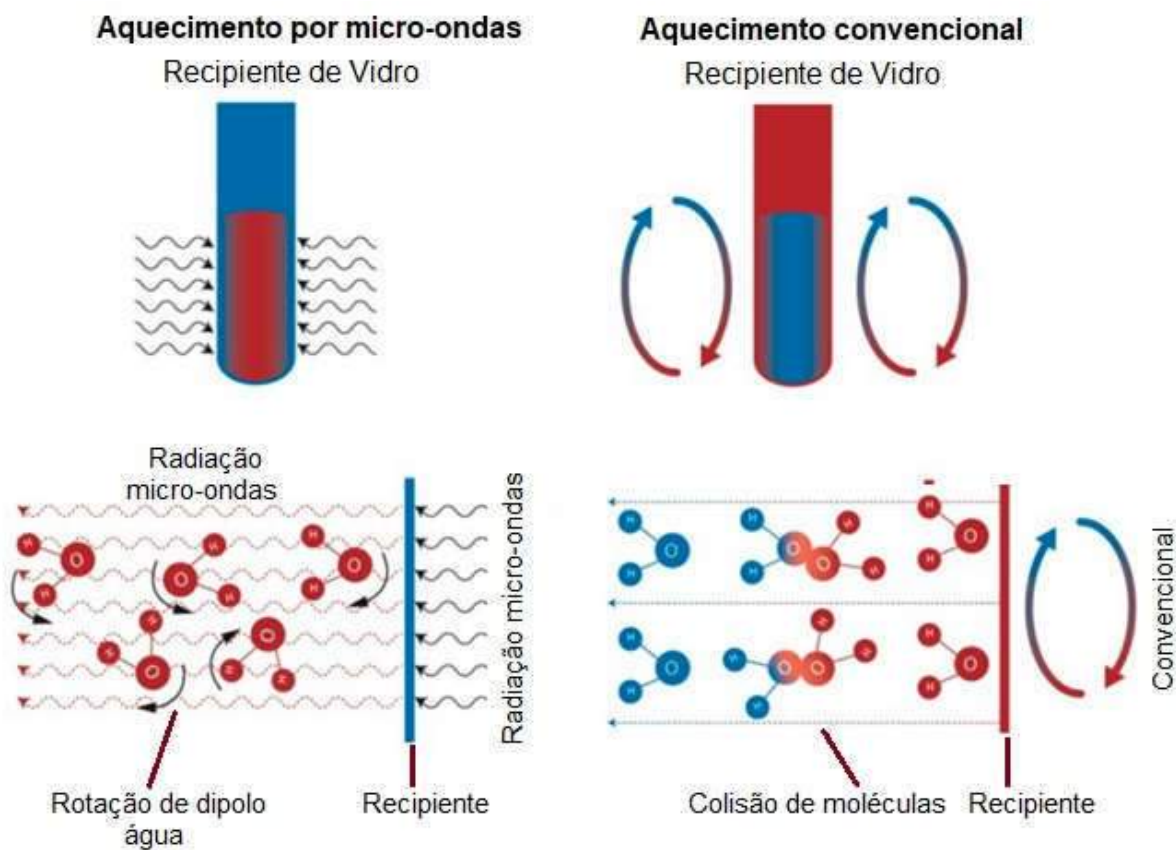
Enquanto o aquecimento por micro-ondas ocorre conforme descrito acima, os métodos convencionais consistem em aquecimento por resistência direta e por resistência

indireta. O aquecimento por resistência direta requer alta corrente que flui através do material para geração de calor. Por resistência indireta é necessário e um elemento de aquecimento (uma jaqueta de aquecimento por exemplo) no qual o calor aquece o material por contato direto ou indireto. Nos dois casos pode-se enumerar diversas desvantagens quando comparadas a micro-ondas como dificuldades quanto a necessidade de alta corrente, possibilidade de contaminação pelo contato com o elemento aquecedor, o fato de que o elemento aquecedor é aquecido antes do material, sendo assim mais difícil de monitorar e controlar temperatura e tempo de reação da solução, demanda por maior tempo de síntese, imprecisão quanto ao processo de resfriamento, “efeito parede” (quando ocorrem máximas de temperatura na superfície do sistema) que resulta em heterogeneidade do material obtido (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Essas limitações são transpostas no aquecimento por micro-ondas que possibilita tempos mais curtos de aquecimento, maior controle de parâmetros (potência, temperatura, tempo e pressão), aquecimento rápido, viabilizando a geração de calor por todo material sem interferência de fonte de calor externa ou mesmo do recipiente (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). Assim pode-se desconsiderar, por exemplo, a influência do recipiente utilizado no processo uma vez que é possível impor parâmetros para que o aquecimento atinja apenas os reagentes e não o recipiente uma vez que o reator recebe a energia de forma remota e caso haja forte associação de um componente com as micro-ondas durante o processo de reação pode ocorrer aumento das taxas de aquecimento de forma superior aos métodos convencionais. Pode-se, portanto, obter aquecimento seletivo uma vez que a reação é diferente para cada tipo de solvente. (GABRIEL *et al.*, 1998).

Além disso, o interior da maior parte dos reatores de micro-ondas é feito principalmente de politetrafluoroetileno (PTFE), comercialmente chamado de Teflon®. Esse material possui baixa condutividade térmica (0,25 W/(mK)), atuando como isolante térmico, o que faz com que a câmara de reação mantenha uma temperatura baixa de forma a não influenciar no processo de síntese (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). A Figura 7 mostra o comparativo dos métodos, conforme descrito.

Figura 7- Ilustração comparativa dos principais processos de aquecimento.



Fonte: Adaptado de Wojnarowicz, 2020.

Uma desvantagem do método é a falta de informações comprovadas sobre a questão do aquecimento dielétrico de micro-ondas. A compreensão dos fenômenos que ocorrem durante essa reação ainda é limitada uma vez que a maioria dos estudos foi realizado de forma empírica o que implica em maior investigação para que sua eficiência seja realmente comprovada (GABRIEL *et al.*, 1998).

Outra desvantagem (que está mais relacionada à escolha dos reagentes/ solventes) é a possibilidade da radiação de micro-ondas não aquecer todo o volume da amostra pois, quando a radiação eletromagnética é lançada em uma determinada substância, parte da radiação pode ser refletida e parte restante pode penetrar na substância, interagindo com moléculas e íons da substância em profundidade a depender de cada substância, de modo que se a profundidade de penetração molecular da substância for maior que a profundidade de penetração de micro-ondas, apenas uma parte do volume dessa substância é aquecida. Por isso a escolha dos reagentes adequados é tão importante nesse e em todos os métodos de síntese (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Admitindo então a influência dos reagentes nos processos de síntese, é importante destacar alguns aspectos em relação à escolha dos solventes utilizados no presente estudo. No caso da síntese que utiliza micro-ondas as interações estabelecidas entre a radiação micro-ondas e os solventes/ reagentes são diferenciadas e interferem, não somente na síntese, como nas propriedades do material obtido. Os solventes H₂O e etilenoglicol utilizados no presente trabalho são substâncias polares que absorvem radiação, contribuindo para o aquecimento do sistema, o que pode contribuir para a diminuição do tempo de síntese (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Outro ponto a ser observado é a capacidade de um solvente converter a energia de radiação de micro-ondas em calor, em determinada temperatura e frequência, capacidade essa representada por $\tan\delta$. De acordo com a $\tan\delta$ foi estipulada uma classificação na qual os solventes são separados em baixa, média ou alta capacidade de absorção para conversão de energia (RANA; RANA, 2014), conforme a ilustra a Figura 8.

Figura 8 - Classificação dos solventes em função da capacidade de absorção para conversão de das micro-ondas em calor.



Fonte: Do autor.

Na frequência padrão de grande parte dos equipamentos de micro-ondas, considerando a temperatura de 20°C, a $\tan\delta$ do etilenoglicol é de 1,350, sendo assim considerado como um solvente de alta absorção e, comparado com alguns solventes muito utilizados, é o que possui o maior de todos os índices (a $\tan\delta$ do etanol, da água e da acetona por exemplo, é de 0,941, 0,123 e 0,054, respectivamente) (RANA; RANA, 2014).

Conforme descrito por WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020, a profundidade de penetração das micro-ondas em uma substância pode acarretar o aquecimento heterogêneo das solução: se a profundidade de penetração molecular da substância for maior que a profundidade de penetração de micro-ondas, o material não é aquecido por completo comprometendo os resultados da síntese (WOJNAROWICZ;

CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020) . Dessa forma, pode-se dizer que o etilenoglicol é uma substância solvente que não prejudica o aquecimento homogêneo da solução pois, considerando a temperatura de 25°C, sua profundidade de penetração é de 0,46cm enquanto que essa profundidade para a água, para etanol e acetona é de 2,88cm, 0,93cm e 7,07cm, respectivamente (RANA; RANA, 2014). Pode-se então afirmar que o etilenoglicol viabiliza ainda mais sínteses de relativa curta duração em métodos que utilizem micro-ondas.

2.4.2 Síntese de ZnO por método hidrotermal assistido por micro-ondas

A literatura reporta trabalhos que abordam a síntese de filmes e nanopartículas de ZnO por método hidrotermal assistido por micro-ondas. Dentre eles Bilecka; Djerdj; Niederberger, (2008) sintetizaram nanopartículas de ZnO e outros óxidos metálicos combinando as técnicas sol gel e aquecimento por micro-ondas. Utilizou-se como reagente o álcool benzílico e com poucos minutos de duração (foram testados tempos de 1 a 20 minutos), verificou-se que, assim como em processos de autoclave, na síntese assistida por micro-ondas, a formação do ZnO ocorre pelo mecanismo de hidrólise e policondensação, onde primeiramente, Zn^{2+} reage com a água para formação de $Zn(OH)_2$, com posterior condensação e formação de ligação Zn-O-Zn o que favorece a aceleração de formação de nanopartículas (BILECKA; DJERDJ; NIEDERBERGER, 2008).

Shaporev *et al.* (2007) estudaram o efeito da temperatura de síntese de nanopartículas de ZnO por método hidrotérmico assistido por micro-ondas e testaram a atividade fotocatalítica dos pós na degradação de alaranjado de metila. As suspensões de hidróxido de zinco que deram origem aos pós foram obtidas a partir de solução contendo nitrato de zinco e hidróxido de sódio. A síntese em micro-ondas teve duração de 15 minutos com variação de temperatura em 75°C, 85°C, 95°C, 105°C, 115°C, 125°C, 135°C e 170°C. O material obtido apresentou estrutura zíncita. Nas temperaturas mais baixas (75 a 95°C) obteve-se material amorfo. De 75 a 105°C ainda haviam resíduos de hidróxido de zinco, o que causou redução da área superficial específica do material. Com o aumento da temperatura de síntese (105 a 170°C) há eliminação de hidróxido de zinco, redução do tamanho de partícula e área superficial específica do composto. A eficiência de degradação do alaranjado de metila dos pós aumenta conforme o aumento da temperatura de síntese. Os autores concluíram que a temperatura de síntese influencia na formação de

nanopartículas com alta área superficial, o que é determinante para a eficiência em fotocatalise (SHAPOREV *et al.*, 2007).

Com o objetivo de analisar a formação de alguns tipos de nanoestruturas de ZnO policristalino por síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, Bu (2013) realizou a síntese de filmes com tempo de 3 minutos a 90°C, utilizando como reagentes de partida nitrato de zinco e hexamina. O autor utilizou substrato de vidro soda cal sobre o qual realizou três ciclos de deposição prévia de ZnO por método *spin* com tratamento a 300°C durante 10 minutos a cada ciclo, para desenvolver uma camada semente. Verificou-se que o rápido tempo de síntese resultou em filmes com estrutura de nanofios. No entanto, com a baixa temperatura de síntese e curto tempo, compostos orgânicos não são completamente eliminados e o Zn^{2+} não foi totalmente convertido em ZnO (BU, 2013).

Pimentel *et al.* (2017) utilizaram substratos flexíveis a base de fibra de celulose para crescer nanoestruturas de ZnO em forma de bastões por método hidrotermal assistido por micro-ondas com tempo de síntese fixado em 10 minutos, variando a temperatura (de 70 a 130°C). Foi realizado um tratamento de superfície pré síntese com irradiação ultravioleta (UV) / ozônio em uma camada semente de ZnO depositada por *sputtering*. A ausência da etapa pré síntese resultou em crescimento não homogêneo das estruturas e cobrimento parcial do substrato. Os resultados das análises mostraram que com a etapa pré síntese e maiores temperaturas de síntese, a cristalinidade e o tamanho dos nanobastões aumentou, resultando em uma estrutura mais homogênea com cobertura total da superfície do substrato. Os nanobastões de ZnO sintetizados sob o substrato de celulose em temperatura de 130°C foram testados como sensores UV, obtendo resposta satisfatória (PIMENTEL *et al.*, 2017).

Byzynski *et al.* (2018) sintetizaram nanopartículas de ZnO pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. Verificou-se que o crescimento de nanopartículas de ZnO no processo de síntese ocorre sob influência do tipo de precursor utilizado na síntese, da concentração de reagentes, tempo, pressão, temperatura de reação e possibilidade de utilização de surfactantes. Em síntese hidrotérmica, a utilização da radiação de micro-ondas aumenta a cinética de cristalização. A alteração das variáveis resultou em nanopartículas de ZnO com estrutura cristalina hexagonal wurtzita com diferentes morfologias, sendo que as partículas em formato semelhante a flores alcançaram o percentual de 98% de degradação fotocatalítica de Rodamina B em 120 minutos sob iluminação UV (BYZYNSKI *et al.*, 2018).

Ansari *et al.* (2018) produziram filmes finos de ZnO por método CDV (deposição de vapor químico) assistido por micro-ondas, utilizando acetato de zinco di-hidratado e etanol. Foram utilizados diferentes parâmetros no sistema de deposição, como temperatura, tempo de deposição, potência e pressão de micro-ondas. Resultados de DRX mostraram que a definição dos picos aumentou de acordo com a elevação da potência das micro-ondas e houve o aumento do tamanho das partículas que segundo os autores pode ter ocorrido por dois fatores: em função da degradação da estrutura do substrato de vidro por íons alcalinos ou pela tendência dos núcleos de ZnO se agregarem com o aumento de temperatura que ocorre com o aumento da potência de micro-ondas. Como resultado obtiveram filmes cristalinos, de alta densidade e banda de emissão UV em 350 nm (ANSARI *et al.*, 2018).

Dessa forma, a presente pesquisa tratou de estudar a viabilidade de obtenção de filmes de óxido de zinco nanoestruturados pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, em dois tipos de substrato (vidro e FTO), em diferentes tempos de síntese (10 e 30 minutos) para analisar o desempenho fotocatalítico e a possibilidade de reuso dos mesmos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta sessão será descrita a metodologia utilizada na obtenção dos filmes, bem como a caracterização e ensaios fotocatalíticos.

3.1 OBTENÇÃO DOS FILMES

A primeira variável de síntese investigada neste trabalho foi o substrato utilizado para deposição dos filmes de ZnO pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. Foram utilizados dois tipos de substratos: FTO (óxido de estanho dopado com flúor) e vidro. Na primeira fase da pesquisa, os filmes não tiveram aderência aos substratos de vidro e, desta forma foi necessário depositar previamente uma camada-semente na superfície do substrato de vidro antes de proceder com a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Assim os tópicos a seguir serão subdivididos em: preparo dos substratos, síntese, pós síntese, caracterizações e ensaios fotocatalíticos.

3.1.1 Preparo dos substratos

Tendo em vista que os substratos de vidro e de FTO foram preparados de forma diferente, será descrito separadamente a metodologia utilizada no preparo dos mesmos.

3.1.1.1 Substratos de vidro

Os substratos foram cortados com tamanho de 1x1 cm e, posteriormente limpos e hidrofiliados. O processo de hidrofilição consiste em modificar a carga superficial do substrato, para proporcionar alta aderência entre suspensão e substrato, por afinidade de cargas.

Para o processo de hidrofilição, foram preparadas uma solução ácida para limpeza do substrato composta por HCl (ácido clorídrico), H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) e água na proporção molar 5:1:1 e uma solução básica contendo NH₄OH (hidróxido de amônio), H₂O₂ e água na proporção 6:1:1 para hidrofilição do substrato. Os substratos cortados foram imersos em cada uma das soluções. Primeiro foi realizada a etapa de limpeza (solução ácida) por 15 minutos, seguida de hidrofilição (solução básica) também por 15 minutos. Estas duas etapas foram realizadas sob agitação e aquecimento em agitador magnético

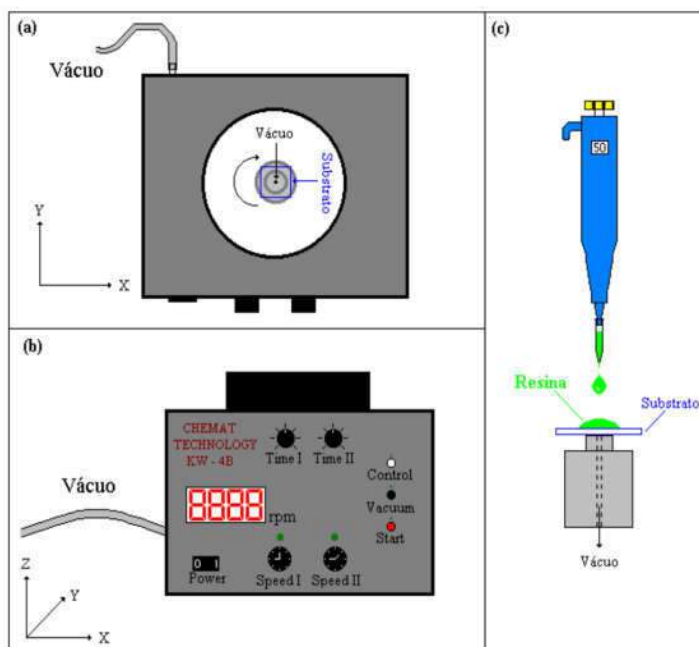
com aquecedor. Em seguida os substratos passaram por uma rápida imersão em acetona ultrapura para limpeza superficial de excessos provenientes das etapas anteriores.

No caso dos substratos de vidro, foi necessário depositar uma camada de ZnO pelo método dos precursores poliméricos. Isto porque, em estudo prévio, verificou-se que a deposição direta de ZnO pelo método de síntese hidrotérmal assistido por micro-ondas, em substrato de vidro, não tiveram aderência satisfatória, sendo removido da superfície facilmente.

A solução depositada na superfície do substrato de vidro foi preparada pelo método dos precursores poliméricos com a utilização dos seguintes reagentes: acetato de zinco, ácido cítrico, álcool etílico, etilenoglicol e ácido nítrico. Em um recipiente o acetato de zinco (ZnAc) (Ecibra) e o ácido cítrico (AC) (Alfa Aesar) foram misturados em uma proporção molar de 1:3 ZnAc:AC. Em outro recipiente, foram adicionados álcool etílico (AE) (Synth) e etilenoglicol (EG) (Ecibra), com proporções em massa de 40EG:60AC. Os dois conteúdos foram misturados e deixados sob constante agitação em uma temperatura de aproximadamente 70°C durante 15 minutos (OLIVEIRA *et al.*, 2018). À mistura resultante, foi adicionado ácido nítrico para auxiliar na dissolução a qual continuou sob agitação por uma hora e aquecimento em torno de 90°C para a liberação do NO_x. Ao final desse processo, foi obtida uma solução límpida. A viscosidade dessa solução foi ajustada para 12 cP em viscosímetro Brookfield com torque em 50%, rotação em 1,5 rpm, tempo em 2 min e *spindle* 18.

A deposição da camada de ZnO em vidro foi feita em equipamento *Headway Research, Inc. 1-EC101DT-R790* utilizando a técnica *spin-coating* que consiste em gotejar a solução sobre o substrato previamente submetido a vácuo e aplicar uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a resina sobre o substrato. A Figura 3 ilustra um *spin-coating*, e a Figura 4 ilustra a simulação de deposição do filme por esta técnica.

Figura 9- Deposição de camada semente por spin-coating



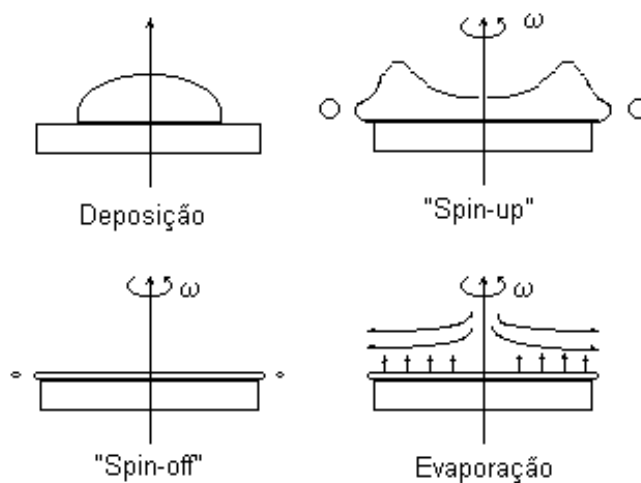
Fonte: Adaptado de GIRALDI, (2003).

Legenda: (a) Ilustração da vista superior do equipamento.

(b) Ilustração da vista frontal do equipamento.

(c) Ilustração do gotejamento de resina sobre o substrato.

Figura 10 - Ilustração de deposição do filme por spin-coating



Fonte: Adaptado de GIRALDI, (2003).

Após o gotejamento da solução no substrato, o mesmo foi submetido a rotação de 500 rpm por 6 segundos, e em seguida a 3000 rpm por 20 segundos. Após a deposição, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em mufla EDG 3000, em três estágios.

No primeiro estágio, os filmes foram aquecidos a 300°C com taxa de aquecimento de 1°C/min com patamar de duas horas, para eliminação da matéria orgânica. No segundo estágio a temperatura foi elevada a 600°C com taxa de aquecimento de 1°C/min, com mais duas horas de patamar. O terceiro estágio trata-se do resfriamento das amostras decrescendo a taxa de aquecimento em 1°C/min até chegar à temperatura ambiente.

No presente trabalho, este substrato de vidro com uma camada de ZnO depositado pelo método dos precursores poliméricos foi denominado vidro-PP, conforme tabela de sigla das amostras, descrita em um próximo tópico.

3.1.1.2 Substratos de FTO

O substrato utilizado é formado por uma base de vidro coberta por uma camada de FTO condutora. Com o auxílio de um multímetro, verifica-se o lado do substrato que contém a camada de FTO sobre a qual será depositado o filme de ZnO. Tal substrato não passa pela etapa feita com solução ácida, uma vez que esse processo pode remover o FTO da camada superficial. Neste caso é feita apenas a etapa com solução básica. Para isso foi preparada uma solução básica contendo NH₄OH (hidróxido de amônio), H₂O₂ e água na proporção 6:1:1 para hidrofilição do substrato. Da mesma forma com que foi feito com os substratos de vidros. Os substratos foram imersos na solução básica por 15 minutos sob agitação e aquecimento e em seguida foram rapidamente imersos em acetona ultrapura para eliminar excessos de produtos dessa etapa. Dessa forma os substratos estão prontos para a síntese.

3.1.2 Síntese

A síntese e deposição dos filmes foi feita pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. Foi preparada uma solução contendo 1,665 g de ZnAc, 25,00 mL de EG e 0,150 mL de água deionizada. Os reagentes foram colocados em um bequer. Para mistura e homogeneização, a solução foi colocada em agitador magnético com agitação de 100rpm e aquecimento de aproximadamente 70°C por 20 minutos.

Essa solução foi transferida para um erlenmeyer. Os substratos foram submersos nessa solução e levados ao micro-ondas. O erlenmeyer foi vedado com uma rolha de borracha com um furo para acoplamento do sensor de fibra ótica, para controle da temperatura do sistema. A rolha com o sensor foi envolvida por fita vedadora para que não houvesse

frestas por onde vapores da solução pudessem ser volatilizados e o controle de temperatura não fosse alterado. Tal processo pode ser observado na Figura 5. Os filmes em substrato de Vidro-PP foram sintetizados separadamente dos filmes em substratos de FTO.

Figura 11 - Esquema de síntese em micro-ondas



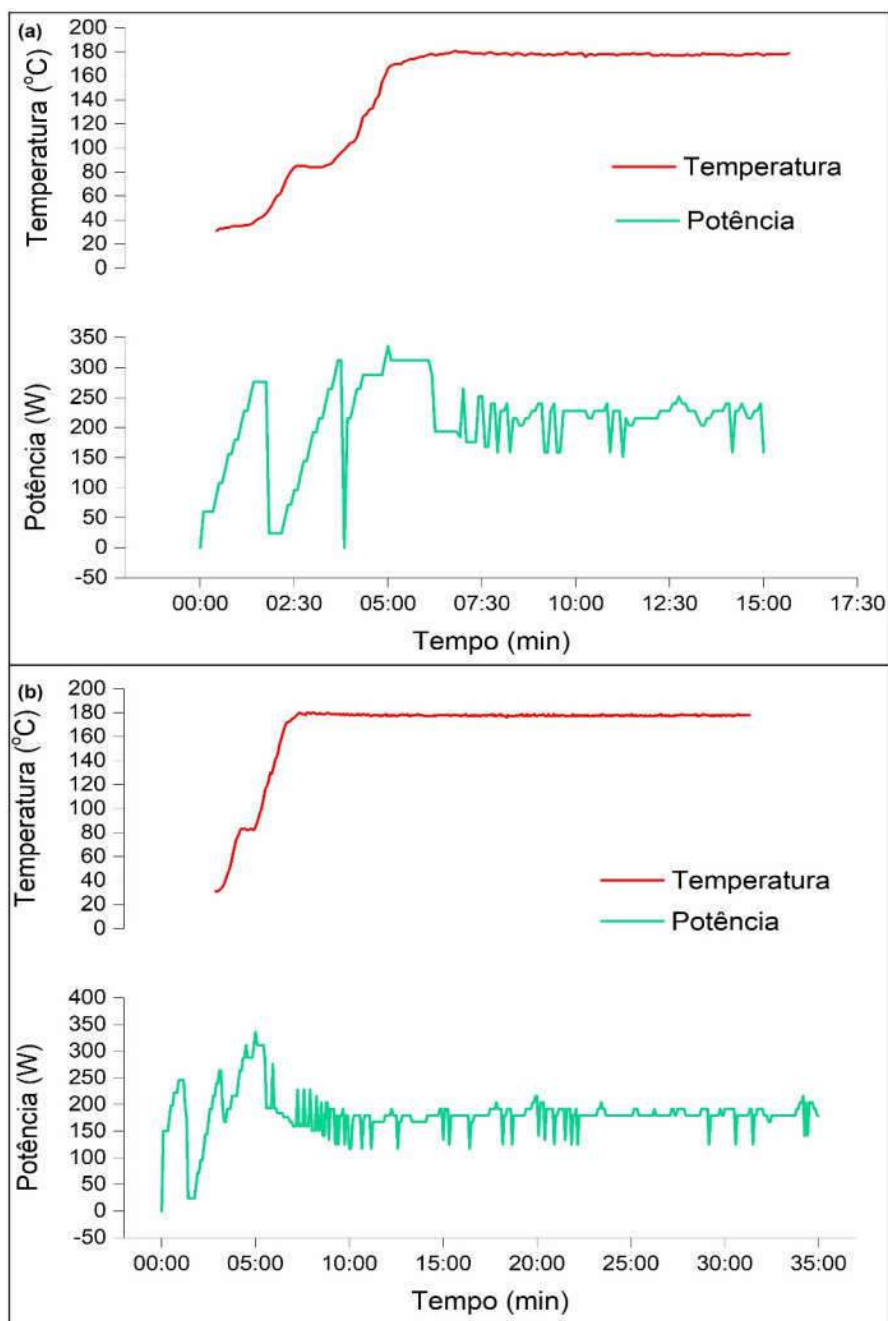
Fonte: do autor.

Nota: Imagem da colocação da sonda fibra ótica na rolha de borracha para vedação do erlenmeyer e posicionamento do recipiente no equipamento para início da síntese.

No micro-ondas, foi utilizada uma programação com rampa com duração de 5 minutos até atingir 180°C (36°C/min) e patamar em 180°C variando então a duração do tempo restante de síntese em patamar de 10 e 30 minutos.

A Figura 12 apresenta os gráficos das sínteses feitas em 10 minutos (12a) e 30 minutos (12b) a partir dos dados fornecidos pelo equipamento digestor de micro-ondas CEM MARS 6.

Figura 12 - Gráfico do processo de síntese em micro-ondas



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Gráfico de temperatura, potência e pressão (Síntese de 10 minutos).

(b) Gráfico de temperatura, potência e pressão (Síntese de 30 minutos).

A partir dos gráficos pode-se afirmar que apesar das tentativas de reproduzir todas as sínteses de forma fiel, há grandes discrepâncias nos fenômenos que ocorrem durante o processo. Como pode-se observar, apesar da semelhança, cada gráfico apresenta um comportamento diferente, principalmente em termos de potência. Tanto na síntese em 10

minutos quanto em 30 minutos, observa-se uma relativa constância quanto ao parâmetro temperatura onde pode-se observar algumas variações durante os 5 minutos de rampa e uma estabilidade com o início do patamar cuja temperatura foi mantida a aproximadamente 180°C com mínima variação. Já as medições de potência apresentam inconstância. Os gráficos mostram que, em todos os casos, houve grande oscilação entre potência quase nula (queda até valores muito próximos de 0 W) até quase 400 W em outras fases do mesmo processo. Esse fator pode ser explicado em função do curto tempo de síntese, uma vez que a potência se adapta para manter os parâmetros previamente fixados (tempo e temperatura no caso deste trabalho).

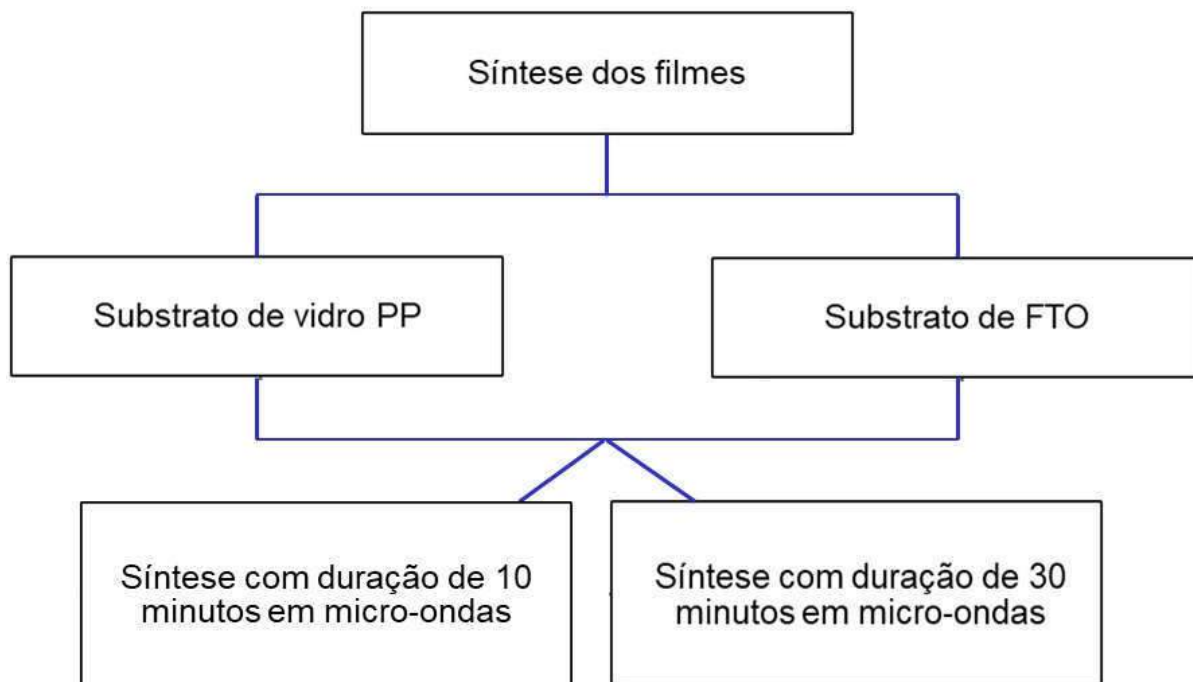
Considera-se curto tempo mesmo a síntese em 30 minutos, quando comparado a outros processos. Outro fator determinante para a grande oscilação de potência é a utilização do etilenoglicol que é apontado pela literatura como um reagente que apresenta grande interação com micro-ondas.

Devido a essa grande interação, o etilenoglicol presente no sistema volatiliza rapidamente e contribui para o aumento da temperatura durante a síntese. Para que a temperatura do sistema não ultrapasse 180°C pré fixados no caso dessa síntese, o magnetron do equipamento é automaticamente desligado ocasionando quedas bruscas de potência que volta a subir à medida que o sistema permite o equilíbrio de temperatura e o magnetron é ligado novamente de forma automática.

Por isso nesse experimento, em função da utilização desse reagente e dos parâmetros pré fixados não é possível fixar o parâmetro potência (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020).

Para estudar a influência do tempo de síntese em micro-ondas as amostras foram divididas em dois grupos: no primeiro grupo de amostras, a deposição dos filmes foi feita com duração de 10 minutos e no segundo grupo, a deposição foi feita com 30 minutos de duração, conforme ilustrado no fluxograma representado na Figura 13.

Figura 13 - Fluxograma da síntese dos filmes



Fonte: Do autor.

Para estudar o efeito do tratamento térmico na formação, composição e morfologia dos filmes, algumas amostras foram submetidas a tratamento térmico e as demais passaram por um processo de secagem simples em estufa. Essas variáveis foram testadas para verificar as melhores condições de síntese e a eficiência da atividade fotocatalítica dos filmes, e aqui serão denominadas pós-síntese.

3.1.3 Pós síntese

Após o processo de síntese os filmes em substrato de vidro-PP e em substrato de FTO foram divididas em grupos de amostras. Um grupo de filmes em substrato de vidro-PP e um grupo de filmes em substrato de FTO passaram por secagem em estufa. As demais amostras (em vidro-PP e em FTO) foram encaminhadas para tratamento térmico pós síntese, conforme Figura 14.

Figura 14 - Esquema representativo da etapa pós síntese



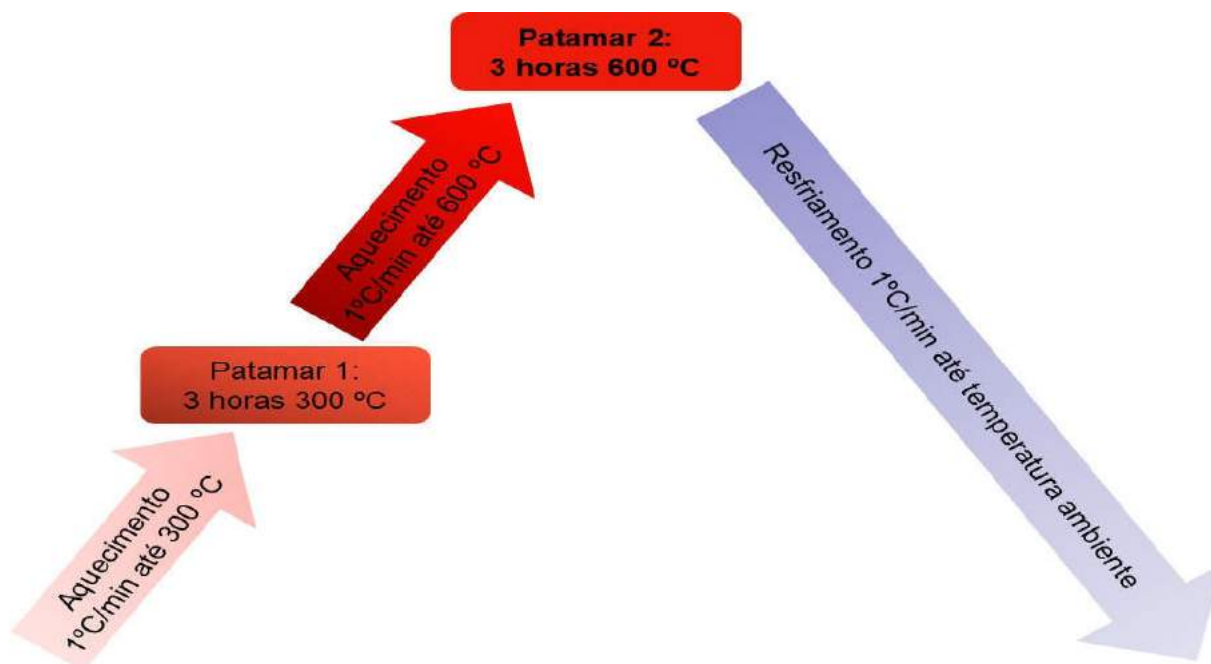
Fonte: Do autor.

O processo de secagem consistiu em secagem das amostras em estufa a 90°C por 20 minutos.

O tratamento térmico foi realizado em mufla EDG-3000 em três estágios. No primeiro estágio, os filmes foram aquecidos a 300°C com taxa de aquecimento de 1°C/min com duas horas de duração de patamar para eliminação da matéria orgânica. No segundo estágio a temperatura foi elevada a 600°C com taxa de aquecimento de 1°C/min, com mais duas horas de patamar para cristalização dos filmes.

O terceiro estágio consistiu no resfriamento das amostras decrescendo a taxa de aquecimento em 1°C/min até chegar à temperatura ambiente para consolidação das características obtidas. O procedimento de tratamento térmico está representado na Figura 15.

Figura 15 - Representação esquemática das etapas de tratamento térmico



Fonte: Do autor.

A Tabela 1 apresenta as amostras sintetizadas, com respectivas siglas que foram utilizadas ao longo deste trabalho.

Tabela 1 - Nomenclatura e siglas das amostras de filme

Amostra			Sigla
Substrato	Tempo de síntese (min)	Tratamento térmico pós-síntese	
Vidro + Precursor Polimérico		sim	Vidro-PP
Vidro PP + solução ZnO	10	não	PPZnO-10min-sTT
Vidro PP + solução ZnO	10	sim	PPZnO-10min-cTT (600°C)
Vidro PP + solução ZnO	30	não	PPZnO-30min-sTT
Vidro PP + solução ZnO	30	sim	PPZnO-30min-cTT (600°C)
FTO			FTO-puro
FTO + solução ZnO	10	não	FTOZnO-10min-sTT
FTO + solução ZnO	10	sim	FTOZnO-10min-cTT (600°C)
FTO + solução ZnO	30	não	FTOZnO-30min-sTT
FTO + solução ZnO	30	sim	FTOZnO-30min-cTT (600°C)

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV FEG), microscopia de força atômica (AFM) e espectroscopia UV-Visível no modo refletância difusa (DRS).

3.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raios X foi a técnica utilizada para a verificação das fases cristalinas dos filmes. As análises foram realizadas em equipamento Bruker, modelo D8 Advance ECO (radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)), do Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). A faixa de varredura foi de 20° a 90° com velocidade de varredura de 4,5 graus/minuto. A partir do difratograma obtido, foi realizado o Refinamento de Rietveld para a amostra FTOZnO-30min-cTT. Para isso utilizou-se o programa computacional GSAS com interface EXPGUI. Foi utilizado o óxido de ítrio (Y_2O_3) (Sigma-Aldrich, 99,99%) como padrão, em função de ter sido analisado nas mesmas condições dos filmes. Os parâmetros instrumentais para o refinamento por Rietveld foram adquiridos pelo Le Bail Refinement do difratograma Y_2O_3 (VON DREELE; LARSON, 1994).

3.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Para confirmação da identificação dos compostos que formam o filme e melhor identificação das estruturas químicas das partículas, as amostras foram analisadas por FT-IR. Essa caracterização foi feita pela Embrapa – Instrumentação Agropecuária, em São Carlos (SP) com a utilização de um equipamento Bruker Vertex no modo de refletância, realizando 32 varreduras de 4000 a 400 e resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão em campo (MEV- FEG)

Para análise de morfologia e tamanho dos grãos dos filmes de ZnO, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Os

filmes foram fixados no porta amostras com fita de carbono dupla face. Uma fina camada de ouro foi depositada por *sputtering* sobre as amostras. Tais procedimentos são importantes para melhor resolução e para evitar interferências como carregamento das imagens, principalmente em caso de filmes e outros materiais nanoestruturados. As análises foram realizadas em equipamento microscópio eletrônico de varredura Magellan 400L MEV FEG (Field Emission Gun) do LCE da UFSCar. A partir das imagens obtidas, avaliou-se o tamanho médio e a distribuição dos grãos e aglomerados.

3.2.4 Microscopia de força atômica (AFM)

No LCE (UFSCar) foram realizadas análises de microscopia de força atômica das amostras PPZnO-10min-cTT e FTOZnO-10min-cTT em microscópio Bruker, modelo Nanoscope V para verificar a morfológica e aspectos da superfície dos filmes.

3.2.5 Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

A técnica DRS foi utilizada para obter informações das propriedades ópticas dos filmes sintetizados. O método empregado foi o de reflectância difusa que permite determinar o *bandgap* do material. As medidas foram efetuadas em temperatura ambiente, entre 300nm e 600nm, em espectrofotômetro UV-Vis no modo de reflectância difusa em parceria com a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) - Instrumentação Agropecuária de São Carlos, São Paulo.

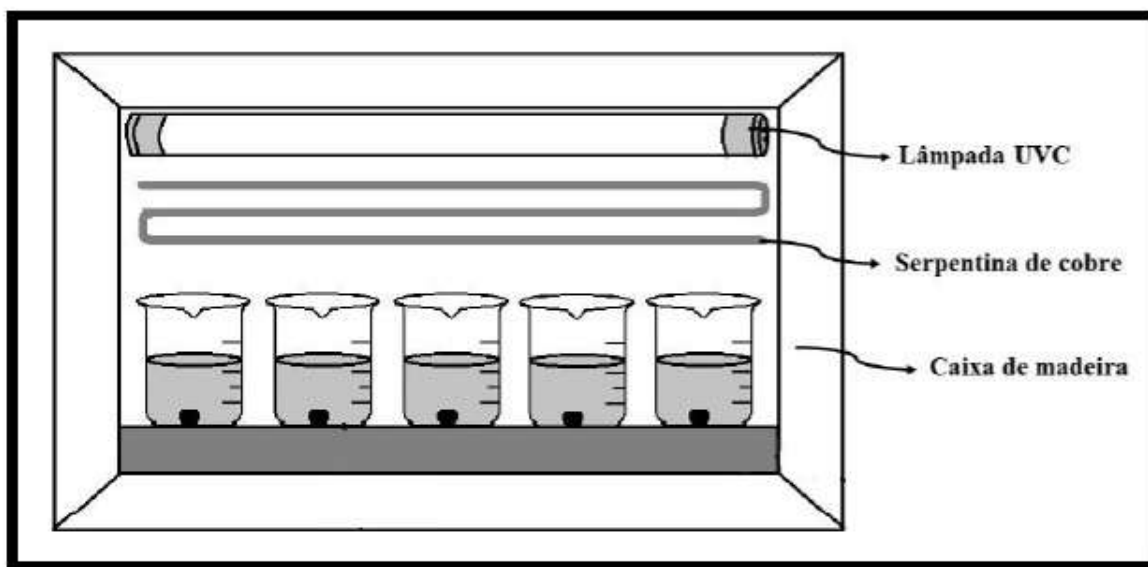
Para o cálculo de *bandgap* foi empregado o método proposto por Kubelka-Munk (GONÇALVES; PETTER, 2007). A partir dos gráficos de reflectância versus comprimento de onda e aplicando-se o modelo de Kubelka Munk, obteve-se espectros de absorção por energia do fóton. Ao traçar uma reta tangente na inflexão do gráfico em função da energia de *bandgap*, estimou-se o valor dessa energia como sendo o valor do ponto que a reta tangente cruza o eixo X do gráfico.

3.3 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS DOS FILMES

Os ensaios fotocatalíticos dos filmes foram realizados em um reator de bancada, composto por uma caixa de madeira com quatro lâmpadas UVC (*Philips TUV, 15W*, emissão máxima de 254 nm) acopladas em sua tampa e um sistema de refrigeração

composto por serpentinas de cobre em suas paredes, ligadas a um banho termostático (Figura 16).

Figura 16 - ilustração em corte do reator utilizado nos ensaios fotocatalítico



Fonte: Adaptado de Gonçalves, (2017).

Em placas de Petri foram adicionados 15mL de solução do corante Rodamina B com concentração de 5 mg.L^{-1} . Em cada uma das placas foram submersos os filmes, as quais foram colocadas dentro do reator. A figura 17 mostra o posicionamento das amostras no reator. Primeiramente as amostras foram colocadas no reator desligado por 30 minutos, para que o sistema atingisse o equilíbrio de adsorção-dessorção, antes da realização dos ensaios fotocatalíticos.

Posteriormente, o reator foi ligado e o sistema foi mantido à temperatura ambiente e submetido a radiação UVC. A degradação do corante foi monitorada em diferentes tempos de exposição a luz, por medidas de absorbância, em 554 nm, realizadas em um espectrômetro UV-vis Cary 60 UV-Vis, UNIFAL-MG - *campus* Poços de Caldas. As análises foram realizadas de tempos em tempos: após 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos de exposição à radiação UVC. Também foram feitas as análises da solução de Rodamina B sem a presença do fotocatalisador (denominado branco – RhB pura).

Figura 17 - Ensaio de fotocatalise em reator



Fonte: Do autor.

Segundo Rhaman et al. (2013) a degradação fotocatalítica de corantes depende apenas da concentração do corante, uma vez que a concentração de água é muito maior do que a do corante. Isto indica que apenas a concentração do corante varia durante a fotocatalise, portanto seguindo a cinética de uma reação de pseudo primeira ordem. O estudo cinético foi realizado a partir do ajuste da curva de degradação fotocatalítica para uma reação de pseudo-primeira ordem a partir da relação entre concentração do corante e o tempo, expressa pela Equação 8 (Rhaman et al. 2013).

$$-\ln(C/C_0) = k't \quad (8)$$

Sendo:

C= concentração do corante;

Co= concentração inicial do corante;

$k' = k[SA]$, k é a constante de velocidade e [SA] é a concentração de sítios ativos na superfície do catalisador.

A partir da equação 8 foi possível calcular o tempo de meia vida como descrito na Equação 9 (Rhaman et al. 2013).

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k'} \quad (9)$$

Onde $t_{1/2}$ é o tempo de meia vida.

3.4 ESTUDO DE REUSO DOS FILMES

O estudo de reutilização dos filmes foi realizado em 5 ciclos, de maneira análoga ao ensaio de fotocatalise feito anteriormente com a diferença de serem feitas apenas duas medições de absorbância: uma ao início do ensaio e outra após 120 minutos de cada ciclo. O ensaio foi realizado em duplicata utilizando as amostras em vidro PP com tratamento térmico. Foram selecionadas essas amostras porque a eficiência fotocatalítica dos filmes depositados em vidro-PP e em FTO foram semelhantes. Levando-se em consideração que o custo do substrato de FTO é maior do que o vidro PP, optou-se por testar as amostras PPpuro, PPZnO-10min-cTT e PPZnO-30min-cTT, além da solução de Rodamina B sem a presença do fotocatalisador, como feito anteriormente. Após finalizar cada ciclo de reuso, os filmes passaram por um tratamento térmico de 300°C por duas horas, para eliminar resíduos de Rodamina B da superfície do filme, conforme mostra a Figura 18.

Figura 18 - Procedimento para tratamento de filme para reuso



Fonte: Do autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Essa sessão será subdividida em três partes. Na primeira parte (item 5.1) será abordado todo o estudo dos filmes depositados em vidro-PP. Na segunda parte (item 5.2) será abordada a parte de estudos feitas com filmes sintetizados em substrato de FTO. Por fim, a terceira parte (item 5.3) foi direcionada ao estudo do reuso dos filmes obtidos em vidro-PP.

4.1 FILMES DE ZnO EM SUBSTRATO DE VIDRO (VIDRO PP)

A Figura 19 apresenta uma imagem das amostras sintetizadas em substrato de vidro-PP. Observa-se superfície com aspecto branco leitoso e, após tratamento térmico a 600°C as amostras apresentam coloração com aspecto mais homogêneo.

Figura 19 - Filmes em substrato vidro PP



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) vidro-PP.

(b) PPZnO-10min-sTT.

(c) PPZnO-10min-cTT.

(d) PPZnO-30min-sTT.

(e) PPZnO-30min-cTT.

A massa de ZnO depositada nos filmes está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Massa dos Filmes PPZnO

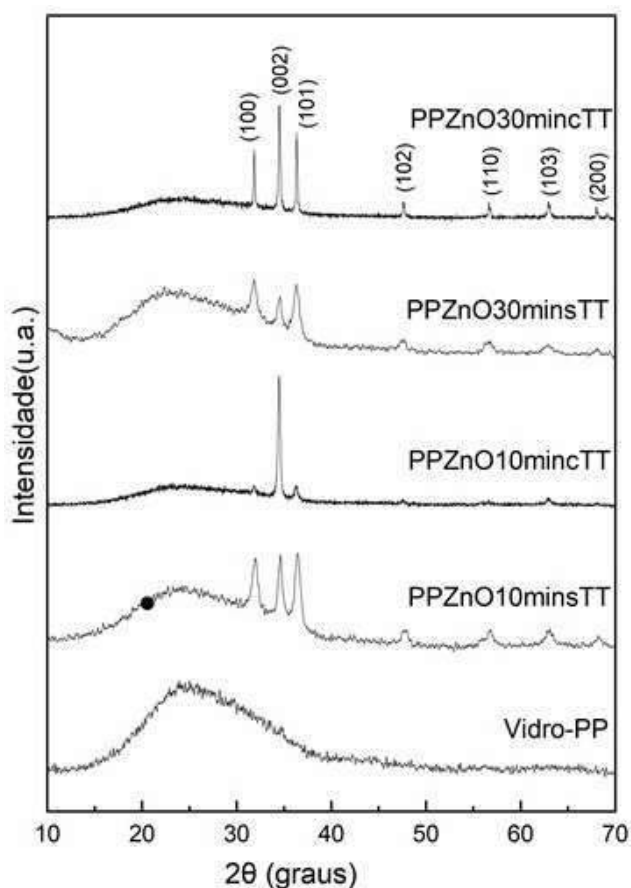
Massa dos filmes PPZnO	
Amostra	Massa do filme (g)
PPZnO-10min-sTT	0,0120 ± 0,0011
PPZnO-10min-cTT	0,0140 ± 0,0003
PPZnO-30min-sTT	0,0099 ± 0,0040
PPZnO-30min-cTT	0,0174 ± 0,0012

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

4.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

Pela Figura 20, que apresenta os DRX dos filmes PPZnO, pode-se observar que o substrato que contém apenas o vidro-PP não apresentou nenhum pico condizente com formação de ZnO. Isto porque, possivelmente, a espessura do filme é tão baixa que não permite a detecção do material por essa técnica. Todas as demais amostras apresentam picos condizentes com a formação de ZnO, com estrutura hexagonal tipo wurtzita, conforme ficha cristalográfica JCPDS 36-1451.

Figura 20 - DRX dos filmes PPZnO



Fonte: Do autor.

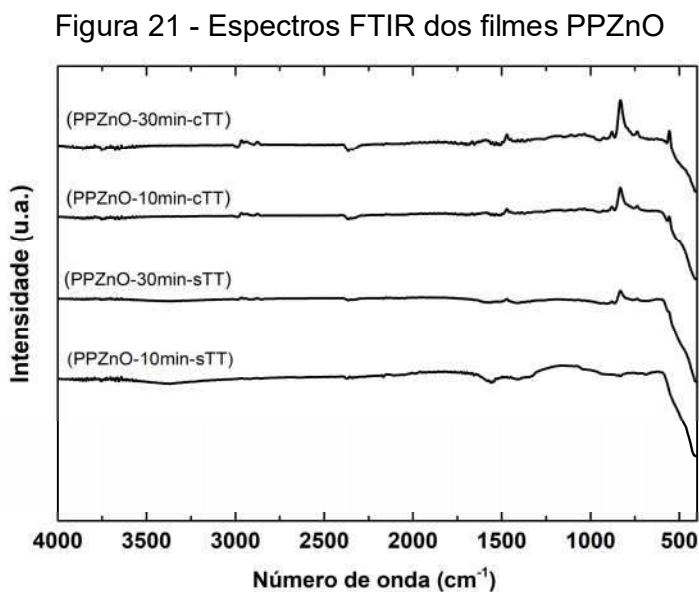
Observa-se no vidro-PP, a presença de um halo amorfo, característico do vidro. Há a presença discreta do pico (002) em 2θ ($34,4^\circ$). Apesar de existir uma camada de ZnO depositada, a espessura é muito baixa, o que dificulta a detecção e visualização dos picos por esta técnica. No filme PPZnO10minsTT, verifica-se que os picos (100), (002) e (101) apresentam intensidades muito próximas.

Com o aumento do tempo de síntese (PPZnO30minsTT), o perfil do difratograma se assemelha a um difratograma padrão referente a fase wurtzita, sendo o pico (100) o de maior intensidade. Após o tratamento térmico a 600°C, os difratogramas apresentaram orientação preferencial no plano (002). Verifica-se no filme PPZnO10mincTT, um crescimento tão intenso neste plano, que os planos (100) e (101) apresentaram uma intensidade relativa muito baixa. No filme PPZnO30mincTT, a orientação preferencial no plano (002) se manteve, porém, o crescimento nos planos (100) e (101) foi mais significativo nesta amostra, o que pode ser justificado pelo maior tempo de síntese em microondas.

4.1.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Com o objetivo de confirmar a obtenção da fase cristalina e formação de ZnO nos filmes sintetizados, foi realizada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), cujos resultados são apresentados na Figura 21.

É possível observar em todas as amostras uma banda vibracional típicas do ZnO, na região abaixo de 500 cm^{-1} , característicos de ligação metal oxigênio, como ocorre para a maioria dos óxidos, o que corrobora com a formação de ZnO evidenciada em DRX.



Fonte: Do autor.

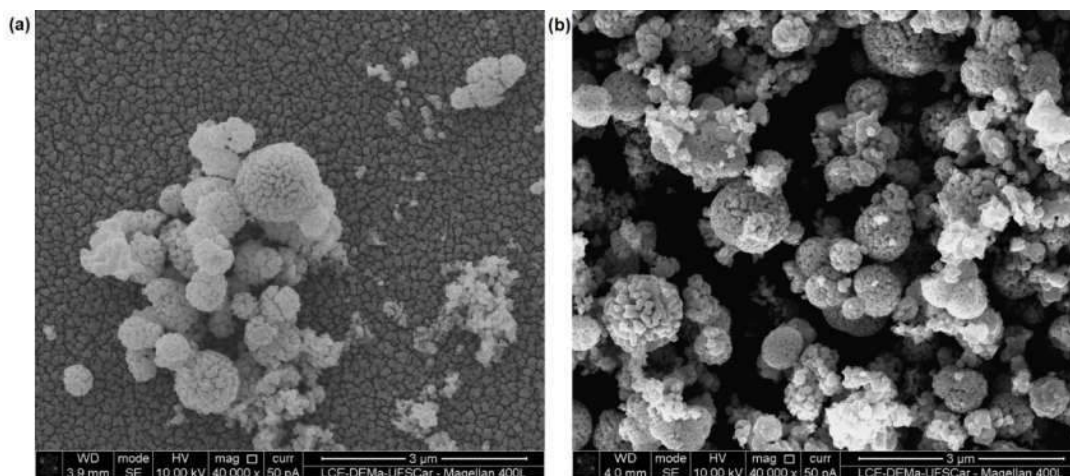
Observa-se, na PPZnO-10min-sTT, a presença de bandas em 1550 e 1440 cm^{-1} que são relativas ao estiramento assimétrico e simétrico do ânion carboxilato (GHULE *et al.*, 2003; GIRALDI *et al.*, 2011; PAVIA, 2010).

Essas bandas confirmam a presença de grupos de grupos de acetato, oriundos do reagente precursor. Com o aumento do tempo de síntese e, até mesmo com o tratamento térmico a 600°C, ocorre a diminuição da intensidade destas bandas, o que indica que estes resíduos de síntese foram parcialmente eliminados. Ainda na amostra PPZnO-10min-sTT, verifica-se uma banda na região de 900cm^{-1} , que pode significar umidade ou característica de ligação C-H, e uma banda alargada entre 3300cm^{-1} e 3500cm^{-1} , característica de ligação O-H. Acredita-se que este conjunto de bandas fazem referência à presença de resíduos de etilenoglicol que, assim como já discutido, com o aumento do tempo de síntese e com o tratamento térmico, há eliminação destes resíduos de síntese.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura por emissão em campo (MEV-FEG)

Como mencionado anteriormente, em testes iniciais constatou-se que por método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas em substrato de vidro, os filmes não apresentam aderência ao substrato. Por esse motivo, cabe ressaltar que primeiramente foi depositada uma camada de ZnO pelo método dos precursores poliméricos, e, posteriormente, foi depositado o ZnO pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas. A Figura 22 apresenta as imagens da superfície dos filmes depositados em vidro PP submetidos à tratamento térmico.

Figura 22 - MEV FEG dos filmes PPZnO- cTT



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) PPZnO-10min-cTT.

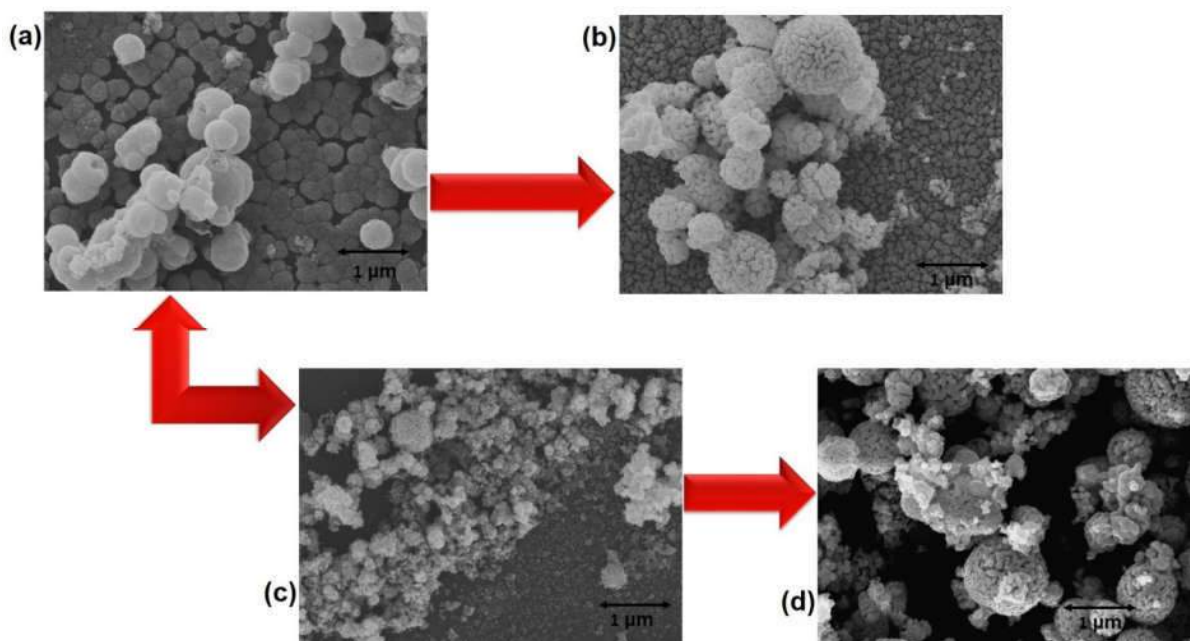
(b) PPZnO-30min-cTT.

Nota: Aumento 40000 vezes.

Observa-se, no filme PPZnO-10min-cTT, preenchimento parcial da superfície do substrato, com grandes aglomerados esféricos. O restante do substrato contém material ainda em formação. No filme PPZnO-30min-cTT verifica-se que a superfície do vidro-PP foi totalmente preenchida por grandes aglomerados esféricos.

A evolução da formação e crescimento dos filmes, desde a etapa sem tratamento térmico até a realização do tratamento térmico será discutida com a apresentação da Figura 23.

Figura 23 - MEV FEG da superfície dos filmes PPZnO



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) PPZnO-10min-sTT.

(b) PPZnO-10min-cTT.

(c) PPZnO-30min-sTT.

(d) PPZnO-30min-cTT.

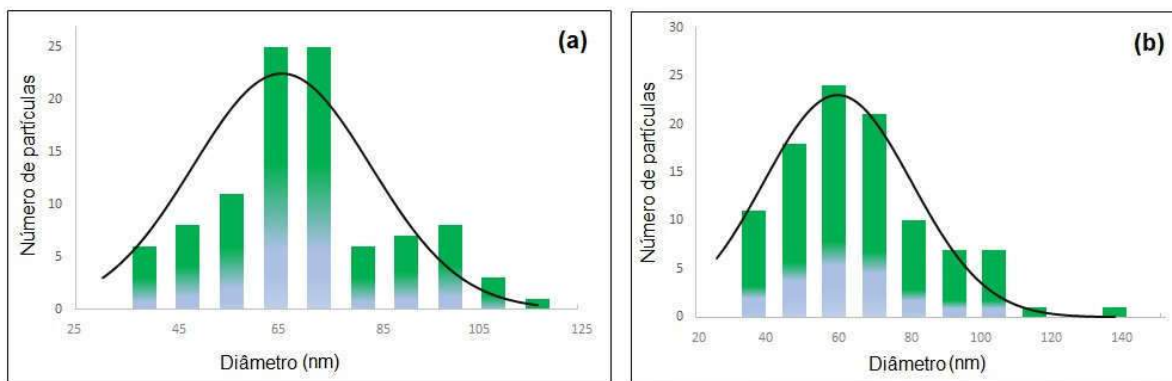
Nota: Aumento 40000 vezes.

No filme PPZnO-10min-sTT (Figura 23a) observa-se o crescimento de uma microestrutura, com morfologia em formato de grandes esferas. Com a utilização do software ImageJ, foram feitas medidas dessas esferas cujos diâmetros variam de 233nm a 856nm. Em tais esferas não há regularidade na formação de partículas e na distribuição das mesmas. Na imagem referente ao filme PPZnO-10min-cTT (Figura 23b) é possível observar aglomerados maiores (de 330 nm a 1,213 µm de diâmetro), compostos por

partículas muito pequenas com diâmetros entre 30 nm e 117 nm, conforme histograma da Figura 24a. Nota-se que nesse caso a amostra que passou por tratamento térmico apresenta maior crescimento da quantidade de aglomerados e partículas.

No caso dos filmes PPZnO-30min-sTT (Figura 23c), os aglomerados são menores do que os aglomerados dos filmes PPZnO-10min-sTT, com diâmetro entre 75 nm e 615 nm. Esses aglomerados são mais distribuídos, com partículas de tamanho entre 10 nm e 61 nm espalhadas por uma área maior do substrato quando comparada às amostras das Figuras 23a e 23b. Acredita-se que com o maior tempo de síntese, tenha ocorrido dissolução das partículas maiores, e posterior precipitação de partículas menores. Para o filme PPZnO-30min-cTT (Figura 23d) o tratamento térmico resultou em uma superfície mais preenchida por aglomerados sobrepostos com diâmetros variando entre de 252 nm a 1,164 μm compostos de partículas com diâmetro de 25 nm a 137 nm, conforme demonstrado no histograma da figura 24.

Figura 24 – Histograma: tamanho e distribuição de partículas



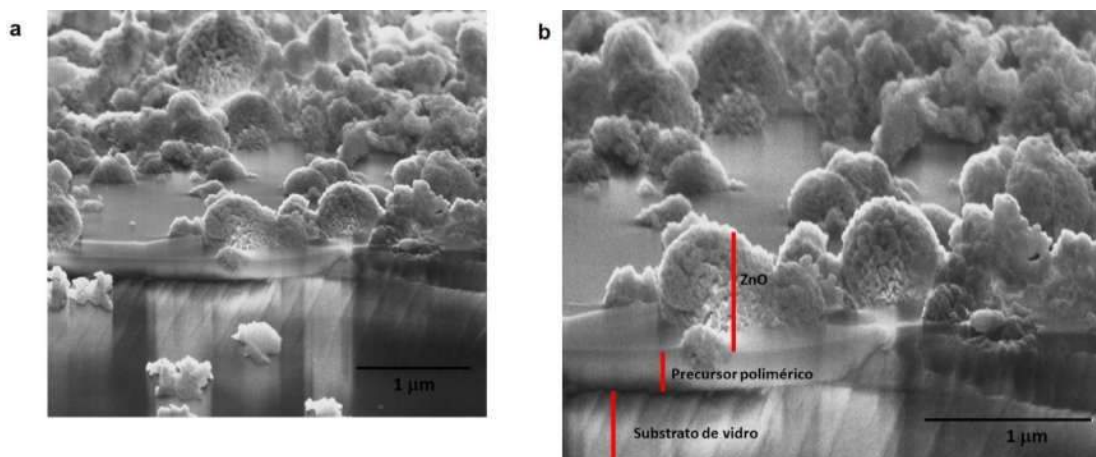
Fonte: Do autor.

Legenda: (a) PPZnO-10min-cTT.

(b) PPZnO-30min-cTT.

A Figura 25 apresenta imagens da sessão transversal dos filmes. Observa-se a formação de aglomerados de ZnO na superfície do vidro-PP e, em complemento com as imagens apresentadas nas Figuras 22 e 23, é possível verificar regiões ainda não preenchidas com o ZnO depositado por método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas.

Figura 25 - MEV FEG da sessão transversal PPZnO 10min cTT



Fonte: Do autor.

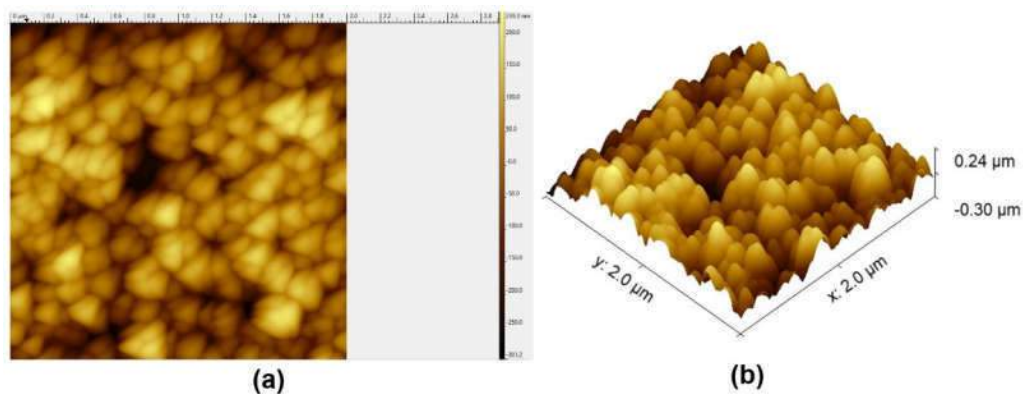
Legenda: (a) Sessão transversal (amostra PPZnO 10min cTT).

(b) Região da sessão transversal ampliada (amostra PPZnO 10min cTT).

4.1.4 Microscopia de força atômica (AFM)

Em complemento às informações obtidas por MEV, foi realizada análise de morfologia da superfície da amostra PPZnO-cTT-10min de forma a obter valores de rugosidade por área analisada, verificação da forma e tamanho de grão (Figura 26).

Figura 26 - AFM do filme PPZnO-10min-cTT



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) imagens em 2D de uma parte da superfície do filme PPZnO-10min-cTT

(b) imagem em 3D de uma parte da superfície do filme PPZnO-10min-cTT.

Uma vez capturada, a imagem foi tratada em software NanoScope Analysis que forneceu os dados e parâmetros apresentados como resultado. A figura 26 apresenta as

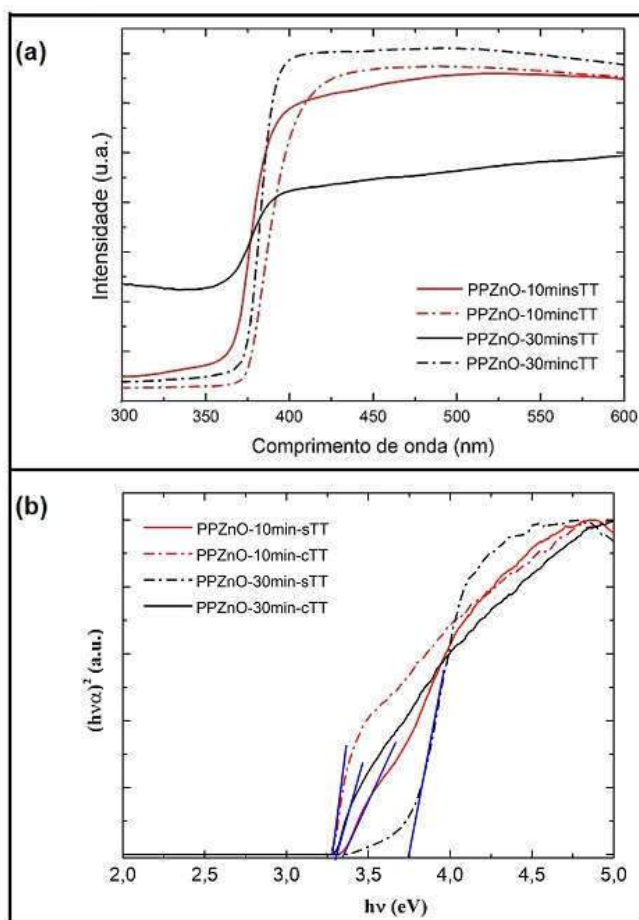
imagens de AFM em 2D e 3D de uma área da amostra. Nessa área analisada pelo software o valor de rugosidade RMS (Root Mean Square) da amostra é de 58,20nm.

A imagem da figura mostra uma superfície sem trincas, com aderência por todo o substrato. O filme apresenta alta rugosidade e certa regularidade na distribuição dos grãos. A alta rugosidade dos filmes é importante para aplicações em fotocatalise, uma vez que as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície do filme.

4.1.5 Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

A Figura 27 apresenta os resultados das análises de DRS dos filmes PPZnO. A Figura 27a apresenta o gráfico da reflectância difusa dos filmes PPZnO.

Figura 27 - Análises de DRS dos filmes PPZnO



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Espectro de refletância difusa.

(b) Gráfico modificado pelo método de Kubelka-Munk.

A Figura 27b apresenta o gráfico de energia de *bandgap* dos filmes, que foi obtido pela modificação dos espectros de refletância difusa (Figura 27a). Utilizou-se método de Kubelka-Munk. (GONÇALVES; PETTER, 2007) e obteve-se espectros de absorção de energia de fótons. Uma tangente foi traçada no ponto de inflexão da curva, interceptando o eixo x entre 3,3 e 3,7eV. Os valores de *bandgap* das amostras estão representados na Tabela 3. As amostras submetidas a tratamento térmico têm valor de energia de *bandgap* discretamente menor quando comparadas às que passaram por processo de secagem simples em estufa.

Tabela 3 - Energias do bandgap dos filmes PPZnO

Amostras em substrato de vidro	
Amostra	$E_{gap}(eV)$
PPZnO 10min sTT	3,3
PPZnO 10min cTT	3,3
PPZnO 30min sTT	3,7
PPZnO 30min cTT	3,3

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

4.1.6 Ensaio fotocatalítico

Para verificar a atividade fotocatalítica dos filmes foram realizados ensaios para a degradação da Rodamina B, cujos resultados são apresentados pela Figura 28.

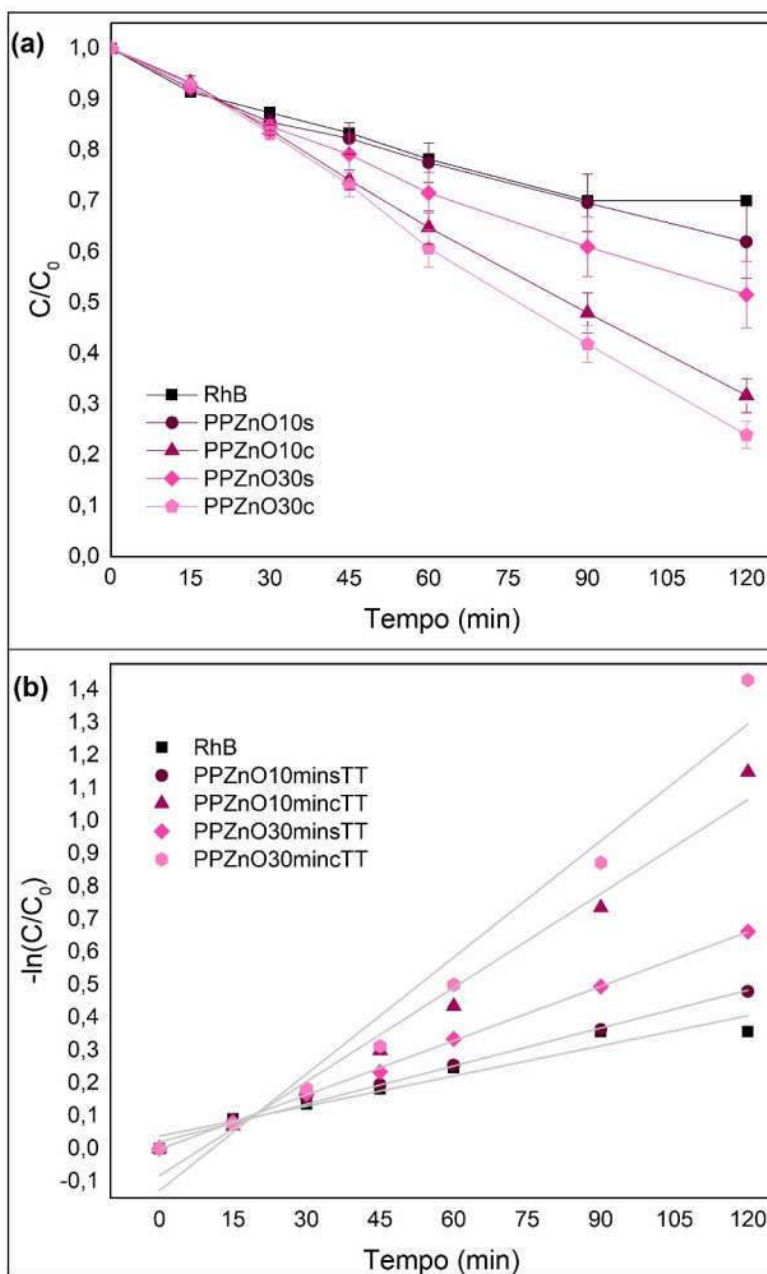
Observa-se que as amostras sintetizadas por método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, sem tratamento térmico, apresentaram atividade fotocatalítica de 38% ($\pm 0,07$) para a amostra PPZnO-10min-sTT e 48% ($\pm 0,06$) para a amostra PPZnO-30min-sTT, o que indica que no caso dos filmes que não foram submetidos à tratamento térmico o maior tempo de síntese contribui para a atividade fotocatalítica.

Para as amostras submetidas a tratamento térmico, a atividade fotocatalítica aumentou para 68% ($\pm 0,03$) para PPZnO-10min-cTT e 76% ($\pm 0,02$) para PPZnO-30min-cTT.

Corroborando com os resultados de DRX e FT-IR os filmes submetidos à tratamento apresentam maior eficiência fotocatalítica pelo fato de apresentarem maior cristalinidade e superfície livre de impurezas oriundas dos resíduos de síntese.

Ao comparar os filmes PPZnO-10min-cTT e PPZnO-30min-cTT, pode-se verificar que a amostra PPZnO-30min-cTT apresenta melhor atividade fotocatalítica, que pode ser atribuída a sua morfologia, visto que esta amostra apresenta menores tamanhos de partículas e maior cobertura da superfície do substrato.

Figura 28 - Gráfico da degradação de Rodamina B



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Degradação de Rodamina B x tempo de exposição à radiação UV dos filmes PPZnO.

(b) Estudo cinético.

Com a linearização dos dados da Figura 28a foi feito o estudo cinético de degradação utilizando a Equação 8 (item 4.3) e pela Equação 9 (item 4.3) foi calculado o tempo de meia vida da degradação do corante.

A partir da Figura 28b pode-se observar que todas as reações apresentam cinética de primeira ordem. A Tabela 4 lista os valores de k' (obtido pela intersecção da reta), R^2 e tempo de meia vida de degradação de Rodamina B.

Tabela 4 - Resultado do estudo cinético filmes PPZnO

Parâmetros	Rodamina B	PPZnO 10min-sTT	PPZnO 30min-sTT	PPZnO 10min-cTT	PPZnO 30min-cTT
K' (10^{-3} min^{-1})	1,59	3,86	5,53	9,56	11,86
R^2	0,99	0,99	1,00	0,98	0,96
$t_{1/2}$	435,94	179,57	125,34	72,50	58,44

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

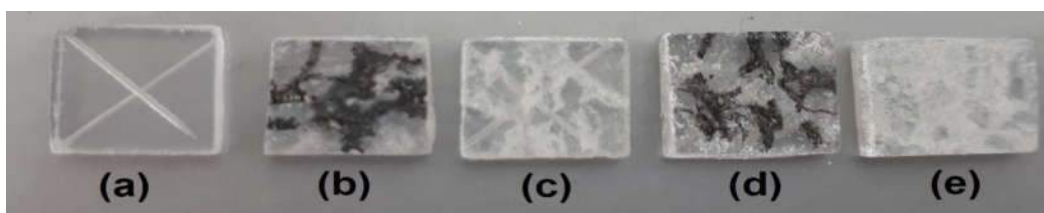
Legenda: Valores cinéticos de K' , $t_{1/2}$ e R^2 dos filmes PPZnO e do branco (Rodamina B).

Os resultados cinéticos demonstram que, para as amostras submetidas a tratamento térmico, há um aumento do valor de k' . Além disso, o parâmetro $t_{1/2}$ é reduzido, conforme o esperado, uma vez que a Rodamina B é degradada mais rapidamente. O aumento da atividade fotocatalítica é atribuído ao aumento da cristalinidade de ZnO e eliminação dos resíduos de síntese conforme evidenciados pelo FT-IR. No caso do filme PPZnO-30min-cTT, a redução do tempo de meia vida (58,44 minutos) em relação ao PPZnO-10min-cTT (72,50 minutos), pode ser atribuído ao maior recobrimento da superfície e menor tamanho de partículas.

4.2 FILMES DE ZnO EM SUBSTRATO DE FTO

A figura 29 apresenta os filmes obtidos em substrato de FTO. Observa-se, nos filmes sem tratamento térmico pós síntese, superfície com aspecto acinzentado e, após tratamento térmico a 600°C, um aspecto branco leitoso. O aspecto acinzentado é decorrente da matéria orgânica, oriunda dos resíduos de síntese, ainda presentes na superfície dos filmes. Após tratamento térmico, possivelmente a matéria orgânica foi eliminada e, conseqüentemente, os filmes passaram a apresentar coloração branca.

Figura 29 - Filmes em substrato FTO



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) vidro-PP.

(b) FTOZnO-10min-sTT.

(c) FTOZnO-10min-cTT.

(d) FTOZnO-30min-sTT.

(e) FTOZnO-30min-cTT.

A Tabela 5 apresenta a massa de ZnO dos filmes FTOZnO, descontada a massa do substrato.

Tabela 5 - Massa dos filmes FTOZnO

Massa dos filmes FTOZnO	
Amostra	Massa do filme (g)
FTOZnO-10min-sTT	0,0140 ± 0,0010
FTOZnO-10min-cTT	0,0324 ± 0,0030
FTOZnO-30min-sTT	0,0251 ± 0,0016
FTOZnO-30min-cTT	0,0472 ± 0,0055

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

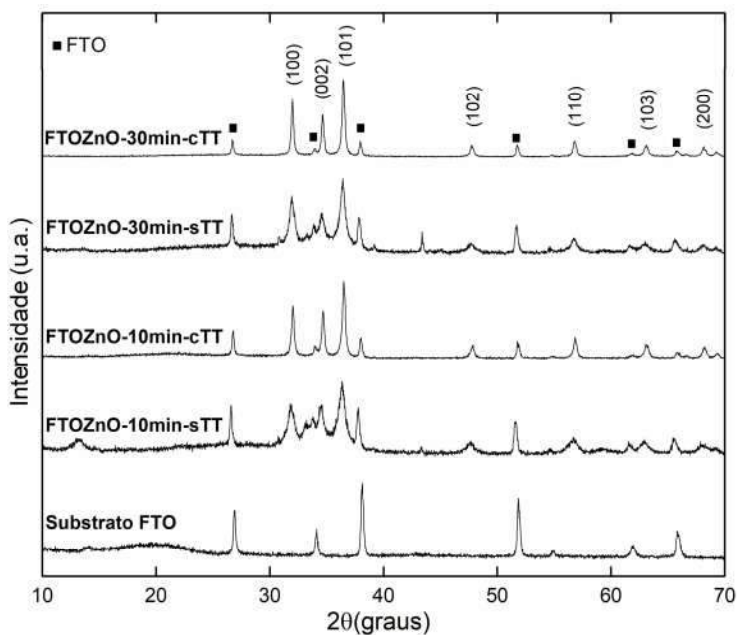
Pode-se constatar que os filmes tem um discreto ganho de massa em função do maior tempo de síntese e do tratamento térmico. Tais valores correspondem a uma média com cálculo de erro padrão, visto que os filmes foram feitos em triplicata.

4.2.1 Difratometria de raios X (DRX)

A Figura 30 apresenta os DRX do substrato de FTO e dos filmes sintetizados em 10 e 30 minutos, com e sem tratamento térmico.

Observam-se picos característicos de FTO (JCPDS 77-450) e de ZnO (JCPDS 36-1451) Os DRX confirmam a formação de ZnO estrutura hexagonal wurtzita.

Figura 30 - Difratomogramas de raios X dos filmes FTOZnO



Fonte: Do autor.

Observando a definição dos picos, pode-se verificar que o substrato de FTO é favorável à formação de estrutura cristalina o que corrobora com estudos de outros pesquisadores, como no caso de BENHALILIBA et al., que sintetizaram filmes ZnO dopados e não dopados com alumínio por método spray pirólise em dois tipos de substratos (Corning® Glass 7059 e FTO). Os autores verificaram que os filmes sintetizados em substrato de FTO apresentaram uma alta cristalinidade em comparação com aqueles sintetizados em vidro.

BENHALILIBA et al. também notaram diferença de espessura dos filmes: filmes em substrato de FTO se apresentaram mais espessos do que em substrato de vidro (BENHALILIBA et al., 2010).

Como pode ser observado a Figura 30, os difratogramas correspondentes as amostras sem tratamento térmico apresentam picos adicionais, possivelmente devido a presença de resíduos provenientes do processo de síntese ou possíveis fases metaestáveis.

De fato, TOKUMOTO et al. reportam que em reações solvotermiais para a obtenção de ZnO utilizando etilenoglicol e água como reagente, ocorre formação de intermediários instáveis como $Zn_5(OH)_8(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$ (TOKUMOTO et al., 2003).

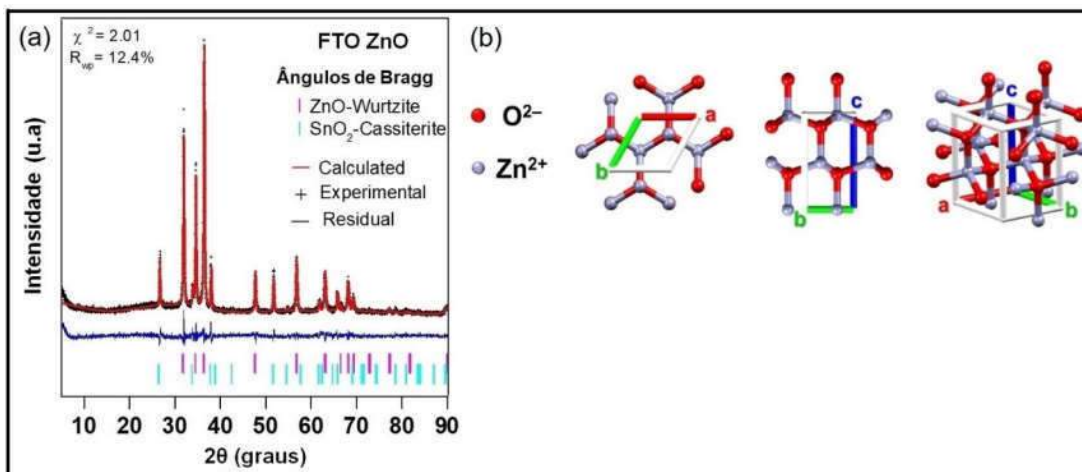
Após realização de tratamento térmico em mufla, verifica-se melhor definição dos picos e maior cristalinidade dos filmes. Isto porque com o tratamento térmico as fases intermediárias foram convertidas totalmente a ZnO.

4.2.2 Refinamento de Rietveld

A Figura 31 apresenta o refinamento Rietveld da amostra FTOZnO-30min-cTT.

A fase cristalina ZnO wurtzita foi indexada nos difratogramas e não foram observadas fases secundárias.

Figura 31 - Refinamento de Rietveld



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) gráfico da amostra FTOZnO-30min-cTT.

(b) Representação das treliças da estrutura.

Reafirmando os resultados de DRX, a amostra apresenta picos de ZnO wurtzita com picos de SnO₂ cassiterita. Os picos referentes à cassiterita são referentes ao material que o compõem, a camada de FTO (SnO₂: F). Este possui simetria tetragonal do tipo rutilo (P4₂ / mnm, nº 136). Essa camada condutora é espessa o suficiente para ser observada nos difratogramas e atenuar o ruído de fundo. Verifica-se um halo do vidro na parte inferior do substrato. A ausência de picos diferentes dos relacionados à wurtzita e cassiterita indica que nenhuma outra fase secundária foi detectada o que significa que nenhuma reação entre as interfaces de SnO: F e ZnO ocorreu.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 32 apresenta os espectros obtidos a partir de análise de FT-IR dos filmes depositados em FTO.

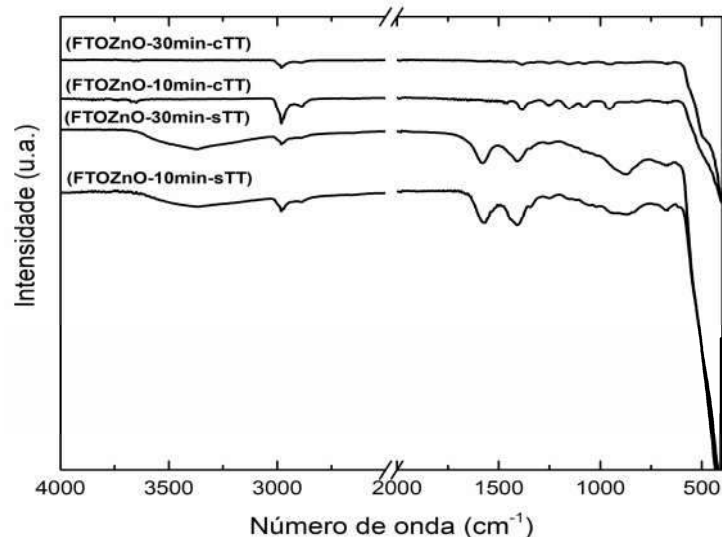
Reafirmando os resultados de DRX, a amostra apresenta picos de ZnO wurtzita com picos de SnO₂ cassiterita. Os picos referentes à cassiterita são referentes ao material que o compõem, a camada de FTO (SnO₂: F). Este possui simetria tetragonal do tipo rutilo (P4₂ / mnm, nº 136). Essa camada condutora é espessa o suficiente para ser observada nos difratogramas e atenuar o ruído de fundo.

Verifica-se um halo do vidro na parte inferior do substrato. A ausência de picos diferentes dos relacionados à wurtzita e cassiterita indica que nenhuma outra fase secundária foi detectada o que significa que nenhuma reação entre as interfaces de SnO: F e ZnO ocorreu.

4.2.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 32 apresenta os espectros obtidos a partir de análise de FT-IR dos filmes depositados em FTO.

Figura 32 - Espectros FTIR dos filmes FTOZnO



Fonte: Do autor.

Em concordância com os resultados de DRX, os filmes sintetizados em substrato de FTO apresentam, independente de tempo de síntese e tratamento térmico, banda vibracionais abaixo de 500cm^{-1} , que assim como nas amostras PPZnO, estão relacionadas à formação de ZnO (ligação metal oxigênio).

Observa-se nas amostras sem tratamento térmico, espectros muito semelhantes ao espectro do acetato de zinco (GIRALDI et al., 2011).

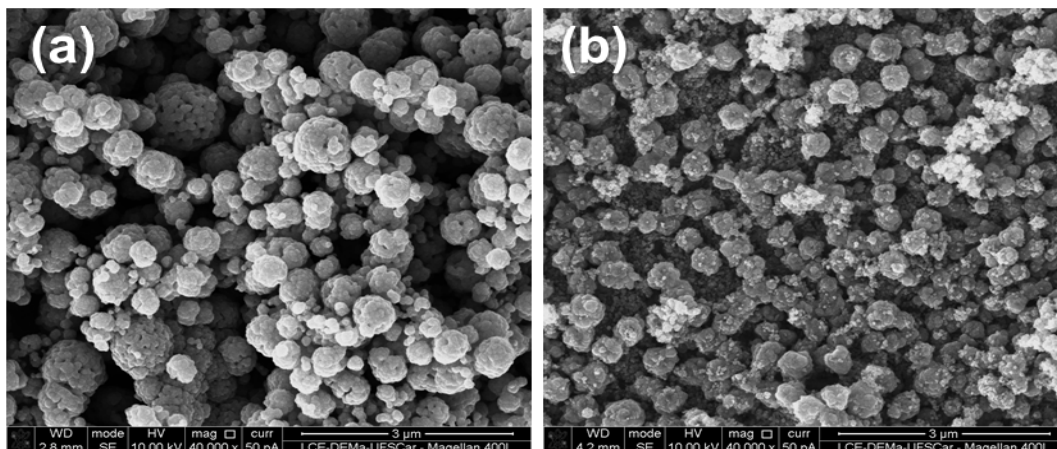
A banda alargada presente entre 3300cm^{-1} e 3600cm^{-1} é referente a ligação O-H, as bandas 1582cm^{-1} , 1404cm^{-1} e 872cm^{-1} são relativas ao estiramento assimétrico e simétrico do ânion carboxilato. Já a banda é 2977cm^{-1} referente ao estiramento das ligações C-H que, em conjunto com a banda alargada entre 3300cm^{-1} e 3600cm^{-1} , caracterizam a presença de etilenoglicol.

A banda alargada entre 3300cm^{-1} e 3600cm^{-1} também pode indicar a presença de água adsorvida. Após o tratamento térmico a 600°C , verifica-se o desaparecimento das bandas características do acetato de zinco e do etilenoglicol, porém, acompanhada do surgimento de um conjunto de bandas mais discretas ao longo de todo o espectro, o que caracteriza que os precursores foram decompostos, porém, ainda há presença de resíduos orgânicos.

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 33 ilustra imagens da superfície dos filmes depositados em substrato de FTO, que foram submetidas a tratamento térmico.

Figura 33 - MEV FEG dos filmes FTOZnO-cTT



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) FTOZnO-10min-cTT.

(b) FTOZnO-30min-cTT.

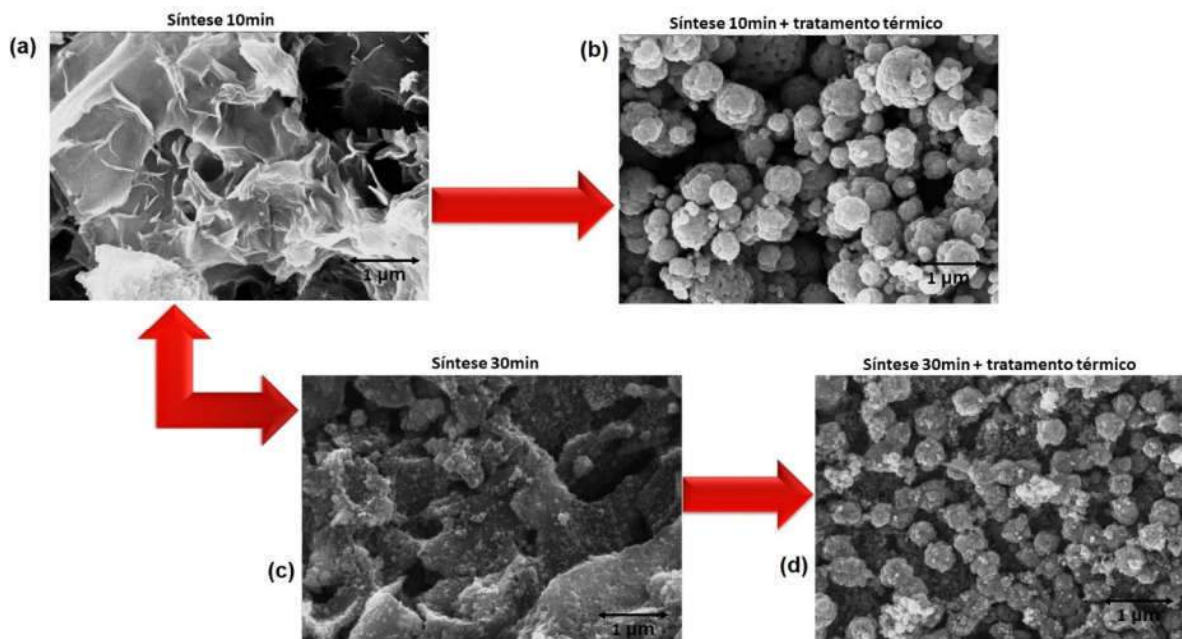
Nota: Aumento 40000 vezes.

O filme FTOZnO-10min-cTT (Figura 33a) apresenta aglomerados de tamanhos variados, formados por pequenas partículas (micrométricas e nanométricas). Pode-se observar, em profundidade, alguns “vales” formados entre os aglomerados, sugerindo a presença de espaços vazios entre os conjuntos de aglomerados.

No filme FTOZnO-30min-cTT (Figura 33b) observa-se menor quantidade desses vales e a presença de aglomerados menores, quando comparados a FTOZnO-10min-cTT. As partículas que compõem os aglomerados de FTOZnO-30min-cTT também são visivelmente menores. FTOZnO-30min-cTT aparenta ter distribuição um pouco mais homogênea de aglomerados e partículas do que FTOZnO-10min-cTT. Acredita-se que com o maior tempo de síntese, tenha ocorrido dissolução das partículas maiores, e posterior precipitação de partículas menores.

A evolução da formação dos filmes, sem e com tratamento térmico pós síntese é discutida a seguir com a análise da Figura 34.

Figura 34 - MEV FEG da superfície dos filmes FTOZnO



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) FTOZnO-10min-sTT.

(b) FTOZnO-10min-cTT.

(c) FTOZnO-30min-sTT.

(d) FTOZnO-30min-cTT.

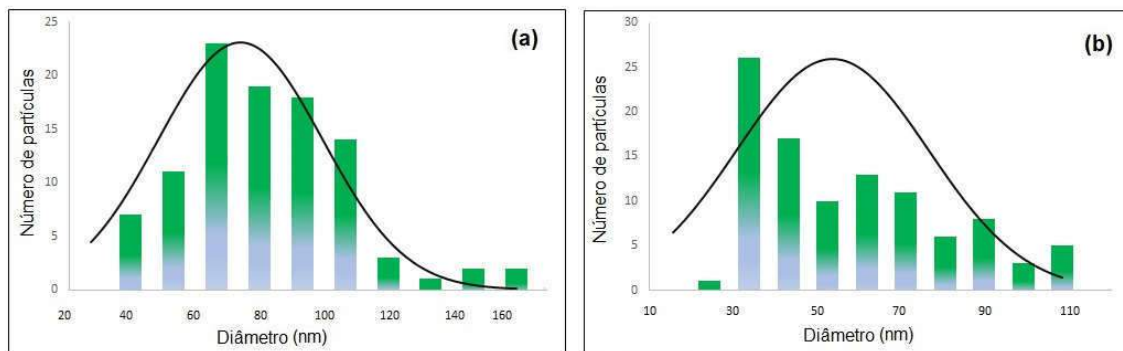
Nota: Aumento 40000 vezes.

Com a Figura 34 pode-se observar que a amostra FTOZnO-10min-sTT apresenta a superfície do filme com morfologia lamelar (Figura 34a). Já o filme sintetizado em 10 minutos, quando submetido a tratamento térmico em mufla, a 600°C (FTOZnO-10min-cTT), apresentou aglomerados com diâmetros entre 261 nm a 882 nm (Figura 34b). Estes aglomerados são compostos por partículas com diâmetro entre 26 nm a 166 nm. Em maior tempo de síntese como é o caso do filme FTOZnO-30min-sTT (Figura 34c), verifica-se alteração na morfologia, com presença do formato lamelar e início de formação de partículas esféricas. Este filme, sintetizado em tempo de 30 minutos, foi submetido a tratamento térmico em mufla, a 600°C (FTOZnO-30min-cTT).

Após este tratamento térmico o aspecto lamelar foi totalmente substituído pela presença de aglomerados com diâmetros entre 102 nm a 484 nm (Figura 34d) formados por partículas com diâmetros de 15 nm a 109 nm. Devido a formação destes aglomerados, o filme apresenta alta rugosidade e irregularidade em sua superfície.

Pode-se observar a variação do tamanho das partículas no histograma da Figura 35.

Figura 35 - Histograma: tamanho e distribuição de partículas



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) FTOZnO-10min-cTT.

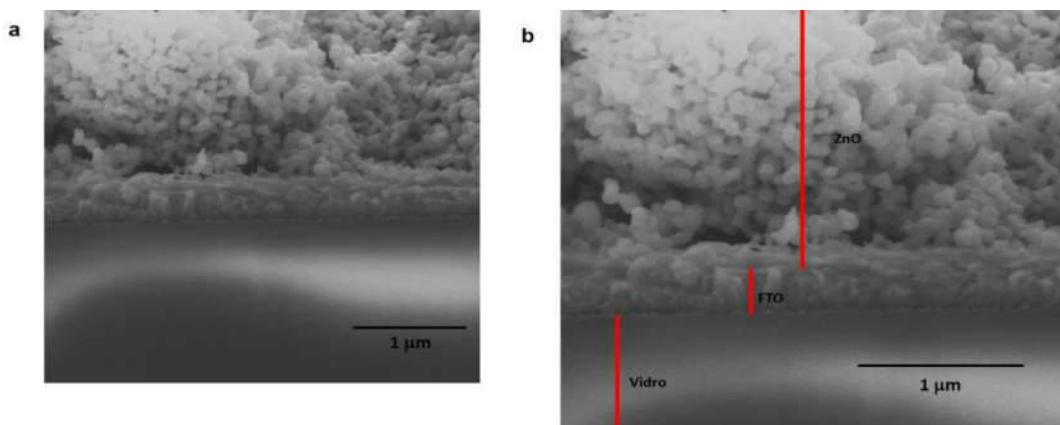
(b) FTOZnO-30min-cTT.

Pelo histograma do tamanho de partícula da amostra FTOZnO-30min-cTT pode-se observar que embora as partículas sejam menores quando comparadas à FTOZnO-10min-cTT, há uma grande irregularidade de distribuição dos tamanhos de partícula entre o intervalo de 15 nm a 109 nm, o que resultou em uma curva desproporcional em função da discrepância nos tamanhos das partículas dentro desse intervalo. Pode-se concluir que no caso desses filmes, o diferencial foi o tratamento térmico e não o tempo de síntese uma vez que com 10 minutos de síntese e tratamento térmico já foi possível obter uma superfície totalmente coberta.

Em geral, os resultados sugerem que a obtenção de filmes pelo método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas permite um razoável controle de tamanho de partículas. Isto porque, em micro-ondas, o meio líquido e a presença de resíduos de síntese promovem maior controle do crescimento, visto que, neste ambiente, as partículas tenham maior impedimento de coalescer. Mais uma vez pode-se citar a interferência positiva do solvente etilenoglicol que o etilenoglicol funciona como estabilizante permitindo o crescimento controlado de partículas (WOJNAROWICZ; CHUDOBA; LOJKOWSKI, 2020). Por outro lado, com o tratamento térmico em mufla convencional, há total eliminação de resíduos de síntese, o que pode favorecer maior formação de aglomerados de partículas.

A Figura 36 apresenta imagens da sessão transversal da amostra FTOZnO-30min-cTT. É possível identificar a camada composta pelo substrato de FTO. Verifica-se que a camada de ZnO é muito mais espessa que a camada de FTO. No entanto não foi possível medir a espessura com exatidão. Também é nítido a distribuição de ZnO por toda a superfície, com pouca formação de vales.

Figura 36 - MEV FEG da sessão transversal FTOZnO 10min cTT



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Sessão transversal (amostra FTOZnO 10min cTT).

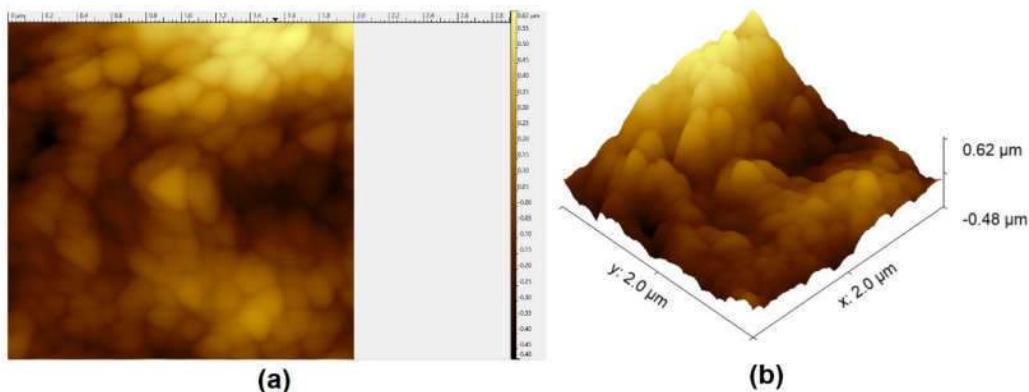
(b) Região da sessão transversal ampliada (amostra FTOZnO 10min cTT).

4.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

Em complemento às informações obtidas por MEV, foi realizada análise de microscopia de força atômica da amostra FTOZnO-cTT-10min. Uma vez capturada, a imagem foi tratada em software NanoScope Analysis que forneceu os dados e parâmetros apresentados como resultado.

A figura 37 apresenta as imagens de AFM em 2D e 3D de uma área da amostra. Nessa área analisada da amostra a rugosidade RMS é de 91,65nm.

Figura 37 - AFM do filme FTOZnO-10min-cTT



Fonte: Do autor.

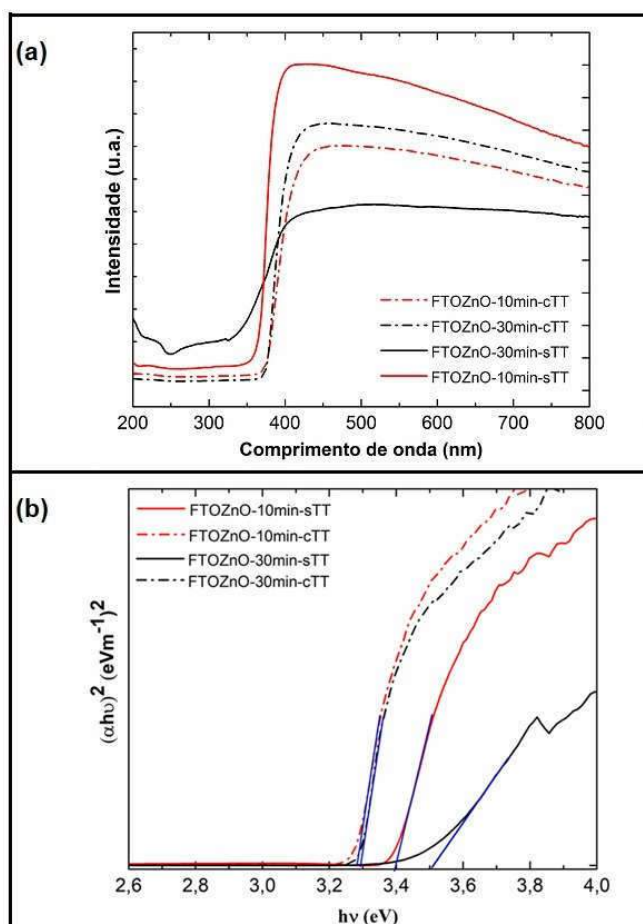
Legenda: (a) Imagens em 2D de uma parte da superfície do filme FTOZnO-10min-cTT

(b) Imagem em 3D de uma parte da superfície do filme FTOZnO-10min-cTT.

4.2.6 Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

A Figura 38 apresenta os resultados obtidos por DRS dos filmes sintetizados em substrato de FTO.

Figura 38 - Análises de DRS dos filmes PPZnO



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Espectro de refletância difusa.

(b) Gráfico modificado pelo método de Kubelka-Munk.

Observa-se que as amostras que não foram submetidas a tratamento térmico apresentam menor refletância do que as amostras submetidas a tratamento térmico. Além disso, apresentam coloração acinzentada, possivelmente devido a presença de resíduos orgânicos oriundos da decomposição parcial do etilenoglicol e do acetato de zinco (Figura 38a).

Com o tratamento térmico, a reflectância das amostras aumentou consideravelmente e os filmes passam a apresentar coloração branca por completo adquirindo, portanto, maior reflectância.

Características semelhantes foram descritas nos estudos de BOUHSSIRA et al. no qual os filmes formados a partir de um pó de ZnO, depositados por evaporação térmica, apresentaram cor marrom escuro e só adquiriram transparência após tratamento à 300°C. A discussão dos autores sugere que o zinco foi totalmente oxidado e os filmes tornaram-se totalmente transparente devido a esse tratamento (BOUHSSIRA et al., 2006).

Com os resultados de DRS aplicou-se o modelo de Kubelka Munk para os cálculos dos valores de *bandgap* (Figura 38b). Os filmes apresentaram *bandgap* entre 3,3 e 3,5eV. Estes valores estão apresentados na Tabela 6.

Verifica-se que a energia de *bandgap* das amostras submetidas à tratamento é discretamente menor do que as amostras submetidas a secagem em estufa. Provavelmente a maior cristalinidade das amostras submetidas a tratamento térmico tenha promovido a diminuição do *bandgap*.

Tabela 6 - Energias do bandgap dos filmes FTOZnO

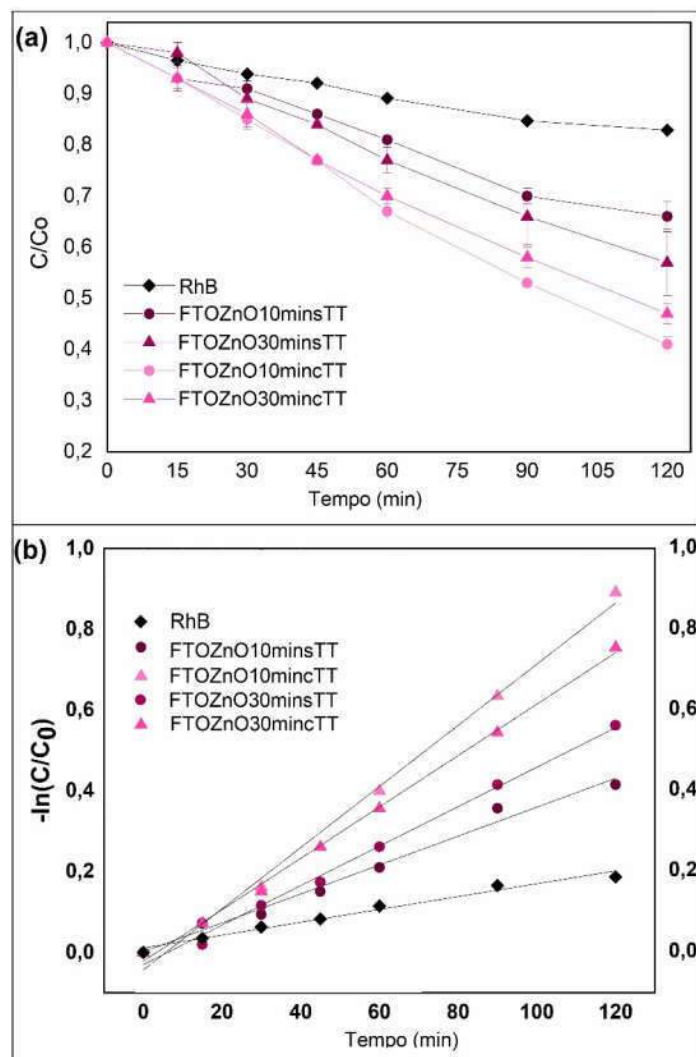
Amostras em substrato de vidro	
Amostra	$E_{gap}(eV)$
FTOZnO 10min sTT	3,4
FTOZnO 10min cTT	3,3
FTOZnO 30min sTT	3,5
FTOZnO 30min cTT	3,3

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

4.2.7 Ensaio de fotocatalise

Para verificar a atividade fotocatalítica dos filmes foram realizados ensaios para a degradação de Rodamina B, cujos resultados estão apresentados na Figura 39a.

Figura 39 - Gráfico da degradação de Rodamina B



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) Degradação de Rodamina B x tempo de exposição à radiação UV dos filmes FTOZnO.

(b) Estudo cinético.

Observa-se que as amostras sintetizadas sem tratamento térmico, apresentaram atividade fotocatalítica com degradação de 34% ($\pm 0,10$) para FTOZnO-10min-sTT e de 43% ($\pm 0,12$) para FTOZnO-30min-sTT.

Com a diferença de desempenho, pode-se afirmar que a morfologia influenciou na atividade fotocatalítica, visto que FTOZnO-10min-sTT apresenta estrutura lamelar, enquanto FTOZnO-30min-sTT apresenta formato lamelar com o início de formação de partículas esféricas com tamanho médio de 48nm.

Após o tratamento térmico de 600°C, a atividade fotocatalítica aumentou para ambas as amostras, promovendo 59% ($\pm 0,08$) de degradação do corante para o filme FTOZnO-10min-cTT e de 53% ($\pm 0,07$) para FTOZnO-30min-cTT, sendo que a diferença com relação ao tempo de síntese, nesse caso é um pouco mais discreta, com filmes sintetizados em 10 minutos apresentando melhor desempenho.

Estas amostras apresentam grandes aglomerados de partículas e, apesar da magnitude destes aglomerados ser diferente (400nm para ZnOcTT30min e 1000nm para ZnOcTT10min), ambas amostras apresentaram alta rugosidade e irregularidade em sua superfície, o que permite maior adsorção de Rodamina B na superfície do filme e, conseqüentemente, melhoria na atividade fotocatalítica.

Além disso, a melhoria na atividade fotocatalítica dos filmes tratados a 600°C é também atribuída ao aumento de sítios ativos, uma vez que, com o tratamento térmico, os compostos intermediários (evidenciados por DRX) e resíduos de síntese (evidenciados por FT-IR) foram decompostos e convertidos a ZnO. Estes resultados sugerem que o efeito da adsorção de compostos intermediários e resíduos de síntese na superfície dos filmes é fator mais relevante do que o tamanho de partículas dos filmes.

O estudo de cinética de degradação foi realizado pela linearização dos dados de concentração do corante em função do tempo, conforme expresso na Equação 8 citada e referenciada no item 4.3. Também foi calculado o tempo de meia vida, conforme Equação 9 também descrita no item 4.3

A Figura 39b apresenta o gráfico de $-\ln(C/C_0)$, obtido a partir do gráfico apresentado na figura 39a e Equação 9. Com o perfil da curva, é possível constatar que o mecanismo de degradação corresponde a cinética de primeira ordem para todas as reações. Os valores de k' , R^2 e tempo de meia vida de todas as curvas está apresentado na Tabela 1, sendo k' obtido pela intersecção da reta e o tempo de meia vida obtido pela Equação 9.

Tabela 7 - Resultado do estudo cinético filmes FTOZnO

Parâmetros	Rodamina B	FTOZnO 10min-sTT	FTOZnO 30min-sTT	FTOZnO 10min-cTT	FTOZnO 30min-cTT
$K' (10^{-3} \text{ min}^{-1})$	1,59	3,58	7,57	6,36	4,89
R^2	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99
$t_{1/2}$	435,8	193,6	91,5	141,7	109

Fonte: Elaborada pelo autor (2021).

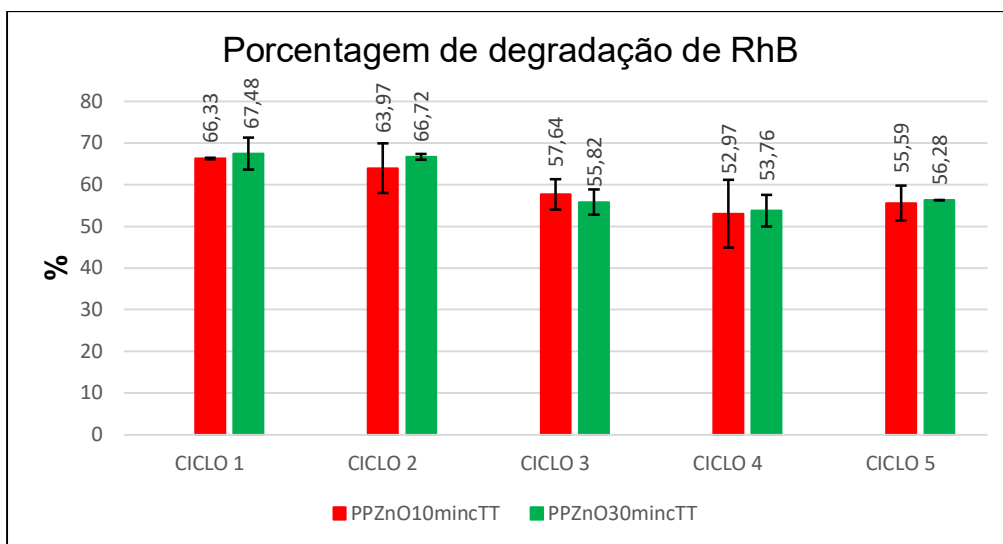
Nota: Tabela com valores cinéticos de K' , $t_{1/2}$ e R^2 dos filmes PPZnO e do branco (Rodamina B).

A partir dos valores de constantes de velocidade, k' , é possível reafirmar que os filmes tratados termicamente a 600°C apresentam atividade fotocatalítica superior em relação as demais amostras. A solução do corante, na ausência dos fotocatalisadores, leva mais de 7 horas para atingir 50% da concentração inicial, enquanto os filmes obtidos por tratamento hidrotermal levam em torno de 2 horas para degradar 50% do corante e, por fim, os filmes submetidos a tratamento térmico pós-síntese (600°C) degradam 50% do corante em 1,5 horas.

4.3 REUSO

Para verificar a possibilidade de reuso dos filmes foi realizado um ensaio de degradação de Rodamina B. As amostras selecionadas para o ensaio foram PPZnO-10min-cTT e PPZnO-30min-cTT em função da eficiência fotocatalítica verificada em ensaios anteriores. Os resultados são apresentados pela Figura 40.

Figura 40 - Ensaio de reuso



Fonte: Do autor.

Nota: Gráfico dos ciclos de reuso dos filmes PPZnO-10min-cTT e PPZnO-30min-cTT (ensaio fotocatalítico - Degradação de Rodamina B).

Em geral pode-se afirmar que os filmes apresentam boa fotocatalítica mesmo após 5 ciclos de utilização. Não há diferença significativa na atividade fotocatalítica entre as amostras analisadas. Os filmes apresentam porcentagens de degradação de Rodamina B semelhantes nos dois primeiros ciclos. A eficiência diminui em maior proporção do 2º para o 3º ciclo, em que PPZnO-10min-cTT tem uma queda de desempenho fotocatalítico de aproximadamente 10% e PPZnO-30min-cTT de 16% em relação ao 2º ciclo. Em comparação ao 3º ciclo, a redução da eficiência fotocatalítica dos filmes do 4º e 5º ciclos é mais discreta. A partir da análise da degradação em função do número de ciclos é possível observar que o reaproveitamento é um fator altamente positivo. Apesar da eficiência fotocatalítica ter diminuído discretamente, as amostras podem ser reutilizadas de forma satisfatória.

5 CONCLUSÃO

O trabalho demonstrou a viabilidade de síntese de filmes de ZnO nanoestruturados por método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, tanto em substrato de vidro como em substrato de FTO. Todos os filmes apresentaram fase ZnO wurtzita e bandgap entre 3,3 e 3,7eV. Filmes em substrato de vidro com camada de ZnO depositada previamente por método dos precursores poliméricos, apresentam formação de grandes aglomerados compostos de nanopartículas. Maior tempo de síntese e tratamento térmico resultaram em melhor distribuição de aglomerados e partículas pelo substrato. Filmes sintetizados em 30 minutos têm partículas menores e distribuição mais homogênea que em síntese em 10 minutos. Em ensaio fotocatalítico, amostras que não passaram por tratamento térmico apresentaram um percentual de degradação Rodamina B entre 38% para os filmes PPZnO-10min-sTT e 48% para os filmes PPZnO-30min-sTT. Com o tratamento térmico houve aumento considerável da atividade fotocatalítica para 68% no caso dos filmes PPZnO-10min-cTT e 78% para os filmes PPZnO-30min-cTT. Nesse caso, tanto o maior tempo de síntese quanto a realização do tratamento térmico, resultaram em melhor formação dos filmes e maior eficiência fotocatalítica.

No caso dos filmes sintetizados em substrato de FTO, os filmes com tempo de síntese de 10 minutos que não passaram por tratamento térmico apresentam morfologia lamelar assemelhado a folhas que passam a apresentar uma estrutura com início de formação de pequenos aglomerados e partículas com 30 minutos de síntese. Os filmes submetidos a tratamento térmico, apresentam formação de muitos aglomerados empilhados, formados por partículas nanométricas já com síntese com duração de 10 minutos. Os aglomerados desse filme apresentam boa distribuição e preenchimento ao longo do substrato. Na síntese feita em 30 minutos com tratamento térmico, observa-se uma formação ainda mais homogênea com aglomerados e partículas ainda menores que na síntese de 10 minutos. Os resultados da atividade fotocatalítica foram de 34% de degradação de Rodamina B para FTOZnO-10min-sTT e de 43% para FTOZnO-30min-sTT. Com o tratamento térmico de 600°C, a atividade fotocatalítica aumentou para ambas as amostras: 59% para FTOZnO-10min-cTT e de 53% para FTOZnO-30min-cTT.

Obteve-se resultados satisfatórios em termos de atividade fotocatalítica e o ensaio de reuso mostrou que os filmes continuam mantendo porcentagem de degradação superior a 50% após 5 ciclos comprovando a possibilidade de reuso dos filmes.

REFERÊNCIAS

- AAL, A. A.; MAHMOUD, S. A.; ABOUL-GHEIT, A. K. Nanocrystalline ZnO thin film for photocatalytic purification of water. **Materials Science and Engineering: C**, v. 29, n. 3, p. 831–835, abr. 2009. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493108001835>>. Acesso em: 16 jun. 2020.
- ALFARO CRUZ, M. R. et al. ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 22, p. 10301–10310, maio 2018. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319918311790>>. Acesso em: 25 nov. 2020.
- ALI, A. M.; EMANUELSSON, E. A. C.; PATTERSON, D. A. Photocatalysis with nanostructured zinc oxide thin films: The relationship between morphology and photocatalytic activity under oxygen limited and oxygen rich conditions and evidence for a Mars Van Krevelen mechanism. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1–2, p. 168–181, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.037>>. Acesso em: 13 ago. 2020.
- ALI, G. M. Performance analysis of planar Schottky photodiode based on nanostructured ZnO thin film grown by three different techniques. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 831, p. 154859, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154859>>.
- ALLDRITT, B. et al. Automated structure discovery in atomic force microscopy. **Science Advances**, v. 6, n. 9, p. eaay6913, 26 fev. 2020. Disponível em: <<https://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.aay6913>> Acesso em: 22 set. 2020.
- ANSARI, A. R. et al. Optical investigations of microwave induced synthesis of zinc oxide thin-film. **Materials Science- Poland**, v. 36, n. 2, p. 304–309, 2018.
- BARUAH, S.; DUTTA, J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 10, n. 1, p. 013001, jan. 2009.
- BEN AMEUR, S. et al. Physical investigations and photocatalytic activities on ZnO and SnO₂ thin films deposited on flexible polymer substrate. **Vacuum**, v. 155, n. May, p. 546–552, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.05.051>>. Acesso em: 06 mai. 2020.
- BENHALILIBA, M. et al. A comparative study on structural, optical, photoconductivity properties of in and Al doped ZnO thin films grown onto glass and FTO substrates grown by spray pyrolysis process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, n. 2, p. 548–553, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.023>>. Acesso em: 24 jun. 2020.
- BILECKA, I.; DJERDJ, I. .; NIEDERBERGER, M. One-minute synthesis of crystalline binary and ternary metal oxide nanoparticles. **Chem. Commun.**, n. 7, p. 886–888, 2008. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=B717334B>>. Acesso em: 11 ago. 2020.
- BILECKA, Idalia; DJERDJ, I.; NIEDERBERGER, M. One-minute synthesis of crystalline

- binary and ternary metal oxide nanoparticles. **Chem. Commun.**, n. 7, p. 886–888, 2008.
- BOUHSSIRA, N. et al. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 15, p. 5594–5597, 2006.
- BOUSMAHA, M. et al. Enhanced photocatalysis by depositing ZnO thin film in the inner wall of glass tube. **Optik**, v. 183, n. January, p. 727–731, abr. 2019.
- BU, I. Y. Y. Rapid synthesis of ZnO nanostructures through microwave heating process. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1189–1194, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.043>>. Acesso em: 03 ago. 2020.
- BYZYNSKI, G. et al. High-performance ultraviolet-visible driven ZnO morphologies photocatalyst obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 358–367, 2018.
- CALLISTER Jr., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p.77-126
- CARVALHO, K. T. G. et al. Effect of processing variables on the photocatalytic properties of ZnO thin films prepared using the polymeric precursor method. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 10587–10594, nov. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.155>>. Acesso em: 19 set. 2020.
- DEMAZEAU, G. Solvothermal processes: Definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends. **Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, v. 65, n. 8, p. 999–1006, 2010.
- DI MAURO, A. et al. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 69, n. July 2016, p. 44–51, 2017.
- ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, n. 4, p. e01505, abr. 2019.
- GABRIEL, C. et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, v. 27, n. 3, p. 213, 1998.
- GANGULY, P. et al. Recent Advances in Photocatalytic Detoxification of Water. **Nanoscale Mater. Water Purif.** [S.l.]: Elsevier, 2019. p. 653–688. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00029-X>>. Acesso em: 23 jan. 2021.
- GHULE, A. V. et al. Simultaneous thermogravimetric analysis and in situ thermo-Raman spectroscopic investigation of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate forming zinc oxide nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 381, n. 3–4, p. 262–270, 2003.
- GISSIBL, F. J. Advances in atomic force microscopy. **Reviews of Modern Physics**, v. 75, n. 3, p. 949–983, 29 jul. 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.75.949>>. Acesso em: 14 mai. 2021
- GIRALDI, T. R. et al. Annealing effects on the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 4, 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, Í. G.; PETTER, C. O. Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caolim. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 3, p. 491–496, 2007.
- GONÇALVES, R. S. et al. The effect of thickness on optical, structural and growth mechanism of ZnO thin film prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 661, n. July, p. 40–45, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.07.008>> Acesso em 28 abr. 2021
- HOLDER, C. F.; SCHAACK, R. E. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. **ACS Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359–7365, jul. 2019.
- JOY, D. C. Scanning Electron Microscopy: Theory, History and Development of the Field Emission Scanning Electron Microscope. **Biol. F. Emiss. Scanning Electron Microsc.** Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2019. p. 1–6.
- KAPPE, C. O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, nov. 2004.
- KATHALINGAM, A. et al. Chemical bath deposition and characterization of nanocrystalline ZnO thin films. **Materials Science- Poland**, v. 28, n. 2, p. 513–522, 2010.
- KAVIYARASU, K. et al. Elucidation of photocatalysis, photoluminescence and antibacterial studies of ZnO thin films by spin coating method. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 173, n. June, p. 466–475, ago. 2017.
- KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2833–2881, 2014.
- KUMAR, A. et al. Microwave chemistry, recent advancements, and eco-friendly microwave-assisted synthesis of nanoarchitectures and their applications: a review. **Materials Today Nano**, v. 11, p. 100076, 2020.
- KUMARESAN, N. et al. Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 138–146, 2017.
- LV, J. et al. Effect of solution concentration on surface morphology and photocatalytic activity of ZnO thin films synthesized by hydrothermal methods. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 25, n. 2, p. 882–887, fev. 2014.
- MAO, Y. et al. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of ZnO micro/nanostructures. **Ceramics International**, v. 45, n. 2, p. 1724–1729, fev. 2019.
- MISHRA, V. et al. Diffuse reflectance spectroscopy: An effective tool to probe the defect states in wide band gap semiconducting materials. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 86, n. June, p. 151–156, nov. 2018.
- MOHAMED, M. A. et al. **Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier B.V., 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>>. Acesso em: 16 jul. 2020.

- NANDI, P.; DAS, D. Photocatalytic degradation of Rhodamine-B dye by stable ZnO nanostructures with different calcination temperature induced defects. **Applied Surface Science**, v. 465, n. September 2018, p. 546–556, 2019.
- NELLIST, M. R. et al. Potential-sensing electrochemical atomic force microscopy for in operando analysis of water-splitting catalysts and interfaces. **Nature Energy**, v. 3, n. 1, p. 46–52, jan. 2018.
- OLIVEIRA, J. A. et al. Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 879–886, 2018.
- OLUWATOSIN ABEGUNDE, O. et al. Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 174–199, 2019.
- PAVIA, Donald L.; LAMPMAN Gary M.; Kriz George S.; VYVYAN James R., **Introduction to spectroscopy**. 4 Edition. Belmonte USA: CA: Brooks-Cole Cengage Learning, 2010. P. 15-104
- PAVLICEK, N.; GROSS, L. Generation, manipulation and characterization of molecules by atomic force microscopy. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, 2017.
- PIMENTEL, A. et al. Ultra-Fast Microwave Synthesis of ZnO Nanorods on Cellulose Substrates for UV Sensor Applications. **Materials**, v. 10, n. 11, p. 1308, 15 nov. 2017. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/10/11/1308>>. Acesso em: 07 abr. 2021.
- PUNG, S.-Y.; LEE, W.-P.; AZIZ, A. Kinetic Study of Organic Dye Degradation Using ZnO Particles with Different Morphologies as a Photocatalyst. **International Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2012, p. 1–9, 2012.
- RAHMAN, Q. I. et al. Effective photocatalytic degradation of rhodamine B dye by ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 91, p. 170–174, jan. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2012.09.044>>. Acesso em: 18 mar. 2021.
- RANA, K. K.; RANA, S. Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications. **OALib**, v. 01, n. 06, p. 1–20, 2014. Disponível em: <<http://www.oalib.com/paper/pdf/3096250>>. Acesso em: 15 jul. 2021.
- SAHU, K. et al. Facile synthesis of ZnO nanoplates and nanoparticle aggregates for highly efficient photocatalytic degradation of organic dyes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 121, n. March, p. 186–195, 2018.
- SAMADI, M. et al. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2–19, abr. 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064>>. Acesso em: 10 nov. 2020.
- SHAPOREV, A. S. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of ZnO. **Inorganic Materials**, v. 43, n. 1, p. 35–39, 2007.
- SUN, K. et al. Crystalline ZnO thin film by hydrothermal growth. **Chemical Communications**, v. 47, n. 27, p. 7776, 2011.
- TOKUMOTO, M. S. et al. Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 2, p. 568–574, 2003.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse Reflectance Spectroscopy. [S.l: s.n.], 2015. p. 367–385. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.2136/sssabookser5.5.c13>>.

UL-HAMID, A. **A Beginners' Guid. to Scanning Electron Microsc.** Cham: Springer International Publishing, 2018.

VON DREELE, R. B.; LARSON, A. C. General Structure Analysis System (GSAS). **Los Alamos National Lab**, p. 86–748, 1994. Disponível em: <https://permalink.lanl.gov/object/tr?what=info:lanl-repo/lareport/LA-UR-86-0748_REV>. Acesso em: 05 nov. 2020.

WANOTAYAN, T. et al. Microstructures and photocatalytic properties of ZnO films fabricated by Zn electrodeposition and heat treatment. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 74, n. October 2017, p. 232–237, fev. 2018.

WOJNAROWICZ, J. et al. Size control mechanism of ZnO nanoparticles obtained in microwave solvothermal synthesis. **Nanotechnology**, v. 29, n. 6, p. 065601, fev. 2018.

WOJNAROWICZ, J.; CHUDOBA, T.; LOJKOWSKI, W. A Review of Microwave Synthesis of Zinc Oxide Nanomaterials: Reactants, Process Parameters and Morphologies. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1086, 31 maio 2020. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/2079-4991/10/6/1086>>. Acesso em: 04 jun. 2021.

YU, J.; YU, X. Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 13, p. 4902–4907, jul. 2008.

ZHU, S.; WANG, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 23, p. 1700841, dez. 2017.

APÊNDICE A - Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica que permite obter informações importantes sobre um material como pureza, dimensão do cristalito, identificação de fases e morfologia. Com DRX pode-se testar se determinadas características de um número de partículas se aplica para outras amostras (HOLDER; SCHAACK, 2019). A técnica é utilizada na determinação de estruturas cristalinas e do espaçamento interplanar. A difração é uma consequência de relações de fase específicas estabelecidas entre duas ou mais ondas dispersas por obstáculos (CALLISTER, 2002).

A difração uma amostra composta por diversas partículas (cristais) é exposta à radiação X monocromática. Dentre as diversas partículas orientadas aleatoriamente, algumas estarão adequadamente dispostas para o fenômeno de difração (CALLISTER, 2002). Quando um feixe de raios X é direcionado sobre um material cristalino pode ocorrer a difração (interferência construtiva) em consequência da sua interação com uma série de planos (HOLDER; SCHAACK, 2019). Os picos de DRX tendem a aumentar quando o tamanho do cristalito se apresenta na dimensão nano. Para o cálculo do tamanho do cristalito, é utilizada a equação de Scherrer:

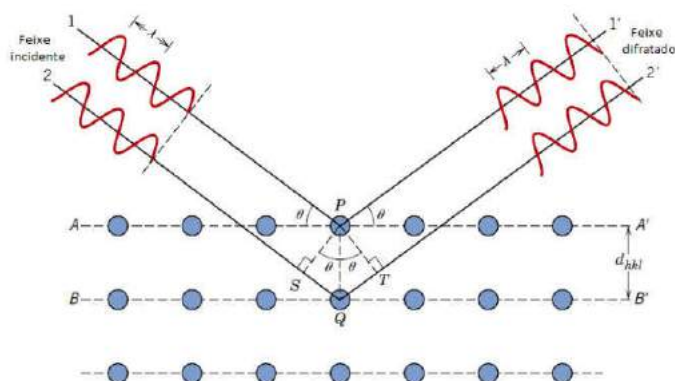
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

A equação quantifica o alargamento de um pico de difração (θ), relacionando o tamanho do cristalito (D) à largura da metade da altura do pico (β). A constante de Scherrer (K) sofre pequena variação de acordo com o tamanho do cristalino, mas o valor utilizado é 0,91, por convenção e λ é o comprimento de onda que depende dos raios X (HOLDER; SCHAACK, 2019). O tamanho do cristalito não é necessariamente o mesmo tamanho das partículas pois partículas podem conter múltiplos cristalitos. Se o tamanho do cristalito calculado com a equação for semelhante ao diâmetro das partículas (que podem ser determinados por microscopia eletrônica de transmissão - MET) utilizam-se outras técnicas de dimensionamento (HOLDER; SCHAACK, 2019). A Lei de Bragg especifica a condição para a difração de raios X, através da equação:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$$

onde n é a diferença entre os comprimentos das trajetórias das ondas, λ é o comprimento da onda, d_{hkl} é a distância entre os planos, multiplicados por dois em função da utilização de dois raios do feixe e θ é o ângulo em relação aos planos (CALLISTER, 2002).

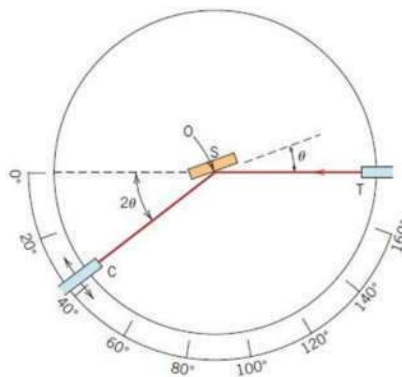
Figura 41 - Ilustração da lei de difração de raios-X proposta por Bragg



Fonte: Callister, (2002 p.81).

O equipamento utilizado é o difratômetro. A amostra é posicionada possibilitando rotações ao redor do eixo "O" perpendicular ao plano da amostra (figura 42). o feixe de raios X é gerado no ponto T. No contador montado em um carro móvel (ponto C) são detectadas as intensidades dos feixes difratados. Para garantir que os ângulos de incidência e de reflexão sejam iguais entre si, a rotação da amostra através de θ é acompanhada por uma rotação de 2θ do contador móvel. Colimadores incorporados no caminho do feixe favorecem definição e foco do feixe. O contador se move em uma velocidade angular constante e a intensidade do feixe difratado é desenhada em função de 2θ . Quando um conjunto de planos cristalográficos atendem as condições de difração de Bragg ocorrem picos de alta intensidade, correspondentes às características do material analisado (CALLISTER, 2002).

Figura 42 - Diagrama esquemático do funcionamento de um difratômetro



Fonte: CALLISTER, (2002, p.82).

APÊNDICE B – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho está pautada em dois princípios básicos. O primeiro princípio é que praticamente todos os compostos com ligações covalentes, orgânicas ou inorgânicas, absorvem várias frequências de radiação eletromagnética com comprimentos de onda mais longos do que aqueles associados à luz visível (aproximadamente 400 a 800nm) e mais curtos do que aqueles associados às micro-ondas (mais longos do que 1mm), a qual denomina-se região infravermelha do espectro eletromagnético.

O segundo princípio refere-se ao fato de que duas moléculas de estrutura diferente não têm o mesmo espectro infravermelho (padrão de absorção infravermelho), uma vez que para cada tipo de ligação há uma frequência natural de vibração diferente e, por isso, duas moléculas do mesmo tipo de ligação em dois compostos diferentes estarão em ambientes diferentes do espectro. (PAVIA, 2010)

Assim, a espectroscopia na região do infravermelho consiste em investigar as propriedades de material a partir da radiação vibracional do material (quase sempre dada em “ μ ” que é o número de ondas expressos por cm^{-1}) nessa região específica do espectro. (PAVIA, 2010)

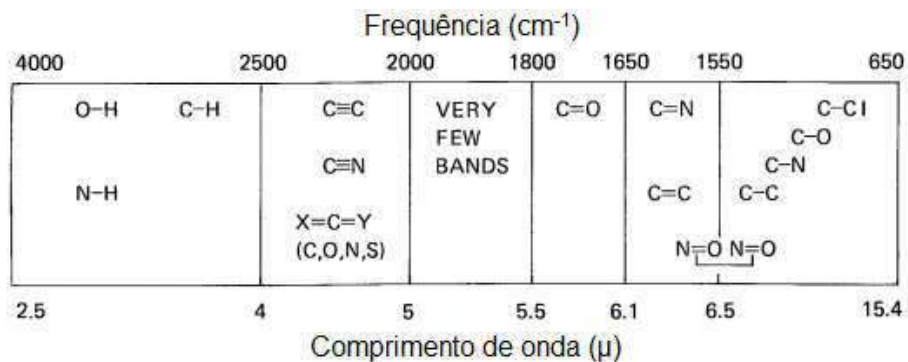
Para o processo de absorção de infravermelho, que é um processo quantitativo, procede-se com a excitação das moléculas para um estado de energia superior quando absorvem a radiação infravermelha. As moléculas absorvem apenas frequências (energias) selecionadas, que no caso do infravermelho radiação, corresponde a mudanças de energia na ordem de 8 a 40kJ/mol, faixa que abrange as frequências vibracionais de alongamento e flexão das ligações da maioria das moléculas covalentes.

Nesse caso, frequências de radiação infravermelha correspondentes às frequências vibracionais naturais da molécula são absorvidas enquanto a energia absorvida contribui para o aumento da amplitude dos movimentos vibracionais das ligações na molécula. Porém isso acontece apenas para ligações com momento de dipolo que altera em função do tempo são capazes de absorver a radiação infravermelha (PAVIA, 2010).

Assim, pode-se dizer, de forma análoga, que o espectro na região do infravermelho pode ser interpretado como a “impressão digital” de uma molécula, pelo qual consegue-se identificar semelhanças entre substâncias e se de fato há possibilidade de serem idênticas

através da análise de comparação dos picos (caso sejam coincidentes de absorção para absorção). Com os espectros na região do infravermelho também é possível obter informações estruturais sobre uma molécula. Cada pequena porção da faixa de absorção identifica um tipo de ligação (NIH, CIH, OIH, CIX, CJO, CIO, CIC, CJC, CKC, CKN entre outras), como ilustra a Figura 43 (PAVIA, 2010).

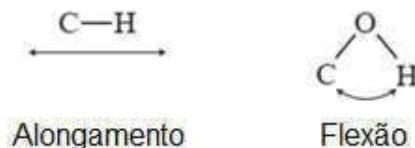
Figura 43 - Regiões de absorção das ligações



Fonte: Adaptado de Pavia 2010.

Os tipos mais comuns de movimentos vibracionais das moléculas na região do infravermelho são alongamento e flexão, apresentados na Figura 44.

Figura 44 - Representação dos movimentos vibracionais

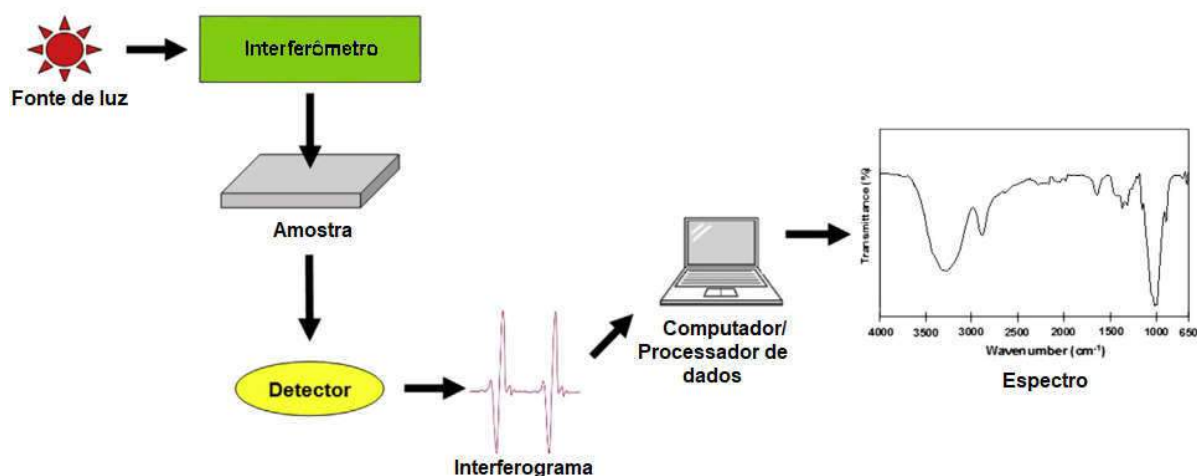


Fonte: Adaptado de Pavia 2010.

As vibrações de flexão são aquelas que ocorrem em frequências mais baixas do que as vibrações de alongamento. Dentre as vibrações de alongamento tem-se a subclassificação em alongamento assimétrico, que ocorrem em frequências mais altas quando comparadas às vibrações de alongamento simétrico (PAVIA, 2010).

Para obter o espectro de absorção na região do infravermelho utiliza-se um equipamento denominado espectrofotômetro (espectrofotômetro IR), cujo princípio de operação está ilustrado na Figura 45 (MOHAMED *et al.*, 2017).

Figura 45 - Funcionamento de um espectrofotômetro IR



Fonte: Adaptado de Mohamed et.al. 2017.

Uma fonte de corpo negro brilhante emite um feixe de radiação que passa por um interferômetro que faz a codificação espectral. No interferômetro, o feixe cria uma interferência construtiva e destrutiva chamada interferograma. O feixe é então incidido na amostra que absorve frequências específicas de energia, que são características únicas da amostra do interferograma cujo sinal é medido pelo detector que identifica energia versus tempo para todas as frequências simultaneamente, enquanto ocorre uma sobreposição do feixe para que seja fornecida uma referência para o equipamento. O software subtrai o espectro de referência do espectro da amostra e fornece então o espectro resultante (PAVIA, 2010; MOHAMED et al., 2017).

Pode-se ainda separar as frequências de absorção do interferograma individualmente por meio de uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier (FT) feita pelo software e o equipamento no qual esse recurso é acrescentado é o espectrômetro infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). Uma das vantagens desse equipamento é a rapidez de obtenção de resultados. Esse instrumento fornece espectros de compostos na faixa comum de 4000 a 400 cm^{-1} (MOHAMED et al., 2017).

Pode-se afirmar, portanto que a espectroscopia FT-IR é uma técnica eficiente e adequada para o estudo da química de superfície de compostos, que fornece importantes informações sobre a estrutura e composição molecular de material (MOHAMED et al., 2017).

APÊNDICE C - Microscopia eletrônica de varredura por emissão em campo (MEV-FEG)

Os primeiros microscópios óticos se utilizavam de radiação luminosa para ampliação de imagens. Os microscópios óticos, porém, tem uma limitação de ampliação de até 2000 vezes o que compromete a observação de detalhes finos de elementos estruturais de alguns materiais (CALLISTER, 2002).

Comparado aos microscópios que se utilizam de fonte de luz, os elétrons tem capacidade de devolver uma resolução de imagem com maior refinamento de detalhes em função de seu menor comprimento de onda. Por isso tem capacidade maior de ampliação e pode ser utilizado para amostras cada vez menores com dimensões na casa dos nanômetros (UL-HAMID, 2018).

Como todo microscópio cuja função é ampliar a imagem de pequenos objetos invisíveis ao olho humano assim também o microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons de alta energia para percorrer uma amostra digitalizando sua superfície e gerando imagens em alta definição (UL-HAMID, 2018).

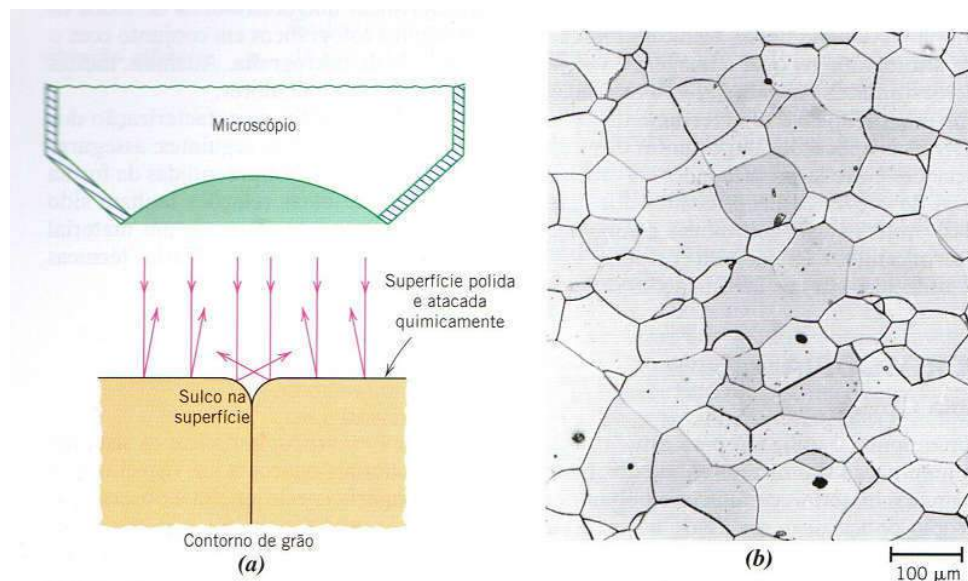
O microscópio eletrônico de varredura é considerado o melhor equipamento e o mais utilizado no que se refere à tecnologia de imagem devido ao seu alto desempenho e aplicabilidade aos mais diversos tipos de materiais. O princípio básico de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste em incidir um feixe de elétrons em foco de tamanho pequeno e variável até os pontos da superfície da amostra, aumentando esses pontos em algumas milhares de vezes. Dessa forma os pontos são scaneados promovendo uma varredura na região de interesse (JOY, 2019).

Por meio do espalhamento, os átomos da amostra podem interagir com os elétrons do feixe incidente resultando em dispersão que pode ser elástica, quando não há perda de energia durante o desvio de elétrons, ou inelástica quando há perda de energia com ionização dos átomos da amostra (JOY, 2019).

Os elétrons retroespalhados são coletados e exibidos na mesma taxa de varredura em um tubo de raios catódicos. A imagem que representa a superfície da amostra pode então ser capturada (CALLISTER, 2002).

Na Figura 46 pode-se observar um diagrama esquemático do funcionamento de um difratograma.

Figura 46 - Princípios de micrografia



Fonte: Adaptado de CALLISTER, (2002, p. 114).

Legenda: (a) Esquema ilustrativo do retroespalhamento.

(b) exemplo de uma micrografia da superfície de uma liga ferro cromo polida e atacada quimicamente com destaque para os contornos de grão.

A composição do material da amostra também pode ser investigada uma vez que a interação dos elétrons do feixe com a amostra pode emitir raios X com energia única cuja detecção pode evidenciar os elementos da estrutura superficial e os defeitos da amostra em níveis subatômicos e nano (UL-HAMID, 2018).

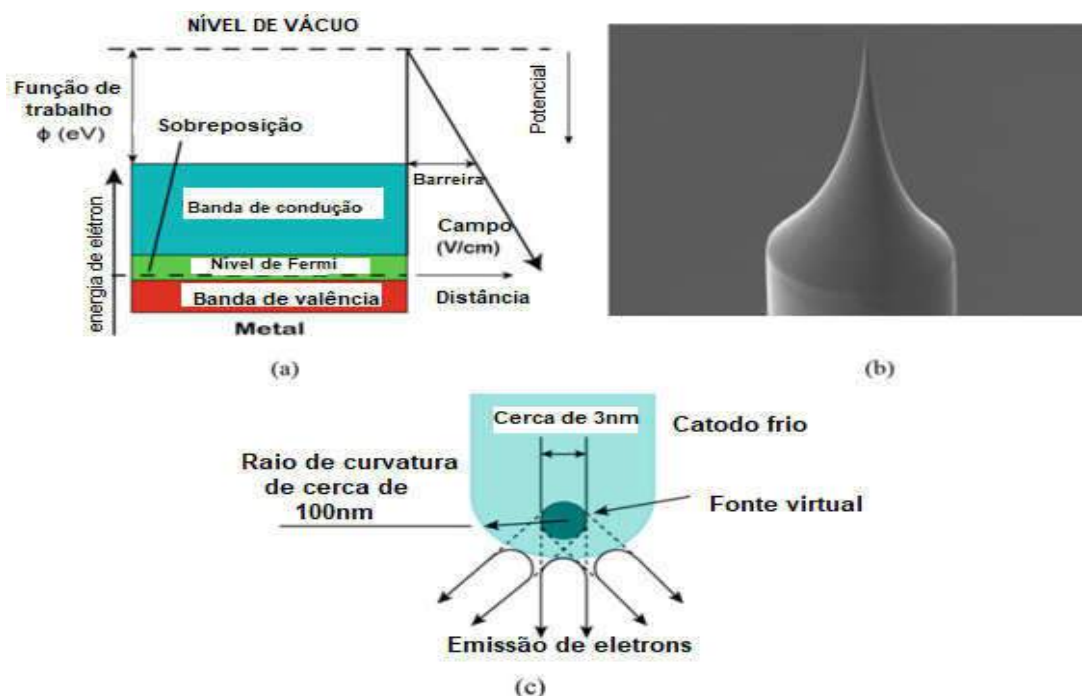
Alguns microscópios possuem um filamento de tungstênio que é chamado de emissor termiônico que uma vez aquecido gera uma corrente responsável pela geração do feixe de elétrons. Equipamentos mais utilizam a tecnologia *Field Emission Gun* (FEG) com canhão de emissão em campo (JOY, 2019).

O fenômeno da emissão em campo começou a ser estudado por Thompson por volta de 1895 com experimentos que mostraram durante a aplicação de grandes campos elétricos em um material condutor pode haver emissão de partículas carregadas. Anos mais tarde essa teoria voltou a ser explorada por Fowler e Nordheim sob a nomenclatura de tunelamento quântico com ênfase em emissões de campo a partir de sólidos cristalinos (JOY, 2019).

Nos equipamentos que possuem filamento de tungstênio aumenta-se a energia cinética dos elétrons através de aquecimento para que os elétrons ultrapassem uma

barreira potencial resultando na emissão termiônica. Em FEG (Figura 47) os elétrons são emitidos através da aplicação de um potencial (3 a 5 kV) em um cátodo que possui uma ponta fina (100nm a 1µm de raio) feita de um fio de tungstênio. Em função da fina ponta do cátodo, um forte campo elétrico, da ordem de $10^3\text{V}/\mu\text{m}$, se concentra nessa pequena região. A barreira potencial é então reduzida e se estreita de forma que os elétrons superem tal barreira sem necessidade de maior energia cinética originando o fenômeno chamado de tunelamento quântico, no qual uma partícula é capaz de passar por uma barreira potencial superior à sua energia. Assim o emissor depende apenas do campo elétrico para emissão de elétrons sem utilizar aquecimento durante a operação, o que justifica o nome varredura por emissão em campo (UL-HAMID, 2018).

Figura 47 – Mecanismo de FEG



Fonte: adaptado de UL-HAMID, 2018.

Legenda: (a) Representação ilustrativa da barreira potencial superada pelos elétrons para geração do campo elétrico.

(b) imagem da ponta fina do cátodo.

(c) ilustração da fonte de elétrons formada na ponta do emissor.

APÊNDICE D - Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa é uma ferramenta útil para verificação dos defeitos que interferem em diversas propriedades dos materiais e da energia de *bandgap*, uma propriedade importantíssima para viabilidade de aplicação dos materiais, uma vez que os defeitos tem influências diferentes em cada material e cada material possui diferentes energias de *bandgap* (MISHRA et al., 2018).

A energia de *bandgap* de um material é influenciada pelo método de síntese do material e é responsável por diversas características de um material. Por isso a determinação desse valor é alvo de pesquisas (ESCOBEDO-MORALES et al., 2019).

Os defeitos resultam em diferentes estados e variações na banda de valência e de condução dos materiais semicondutores e a espectroscopia de reflectância difusa permite visualizar tais defeitos e a excitação eletrônica da amostra uma vez que sistema óticos de espectroscopia conseguem identificar níveis de receptores e/ou doadores devido aos defeitos (MISHRA et al., 2018).

Quando um feixe de luz colide com uma superfície de um cristal maior que o feixe, a luz pode ser parcialmente refletida, absorvida e espalhada. Parte da luz pode ser refletida de forma difusa com espalhamento de luz em todas as direções (TORRENT; BARRÓN, 2015).

Resumidamente, a reflectância difusa é o fenômeno resultante da reflexão, refração, difração e absorção por partículas em todas as direções. Esse fenômeno ocorre no caso de partículas grandes quando comparadas ao comprimento de onda da luz. Se as dimensões de partículas forem iguais ou menores que o comprimento de onda ocorre a dispersão pois as contribuições de reflexão, refração e difração para intensidade e distribuição angular do fluxo de radiação emitidos são comparáveis não sendo possível distingui-los (TORRENT; BARRÓN, 2015).

Para a determinação da energia de *bandgap* (E_g) o procedimento mais utilizado é o método Tauc que relaciona a energia de *bandgap* e o coeficiente de absorção óptica. Dessa forma a interseção do ajuste em linha reta da região associada à borda de absorção óptica (segmento Tauc) determina o valor de E_g . É necessário porém, que a dispersão de luz seja insignificante. Nos casos em que o valor da dispersão não possa ser desprezado a espectroscopia de reflectância difusa (DRS) é a forma mais recomendada para determinação de E_g . Em DRS o gráfico Tauc pode ser obtido a partir dos cálculos da função de Kubelka Munk (ESCOBEDO-MORALES et al., 2019).

Os cálculos utilizam as seguintes equações:

$$R_{\infty} = \frac{R_{amostra}}{R_{padrão}};$$

$$F(R_{\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}};$$

$$F(R_{\infty})hv = C_2(hv - E_g)^n.$$

Onde R_{∞} é a refletância da amostra cuja espessura é considerada “infinita” de forma a não haver contribuição do material de suporte uma vez que espessuras menores que 2mm são suficientes para evitar contribuição do material de suporte. K e S são os coeficientes de absorção e espalhamento e C_2 é uma constante de proporcionalidade. R_{∞} é, portanto, a razão entre a refletância da amostra e a refletância tida como padrão. O valor de n é encontrado no gráfico Tauc análogo na interseção do segmento Tauc com o eixo hv (ESCOBEDO-MORALES et al., 2019).

APÊNDICE E - Microscopia de força atômica (AFM)

Antes do surgimento de AFM, a tecnologia mais utilizada era a microscopia de varredura em tunelamento (STM). No entanto STM utiliza a corrente de tunelamento resultante da interação da amostra com ponta polarizada e requer condução elétrica do material amostral, impondo ao método uma grave limitação (GIESSIBL, 2003). Desenvolvida em 1886 por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber, a microscopia de força atômica (AFM) é um método complementar à microscopia de varredura que rendeu a seus criadores o Prêmio Kavli em Nanociência (2016). Nessa técnica, imagens de superfície são geradas a partir da interação entre a amostra e a ponta do equipamento que realiza a varredura. Além disso a ponta pode ser utilizada para manipulação atômica e identificação de moléculas complexas (PAVLICEK; GROSS, 2017).

Experimentos evidenciaram que distâncias suficientemente menores entre a ponta e a amostra, condição na qual uma corrente pudesse fluir, forças agiriam em conjunto com a corrente de tunelamento e deduções foram feitas no sentido de que essas forças pudessem ser melhor exploradas no AFM para alcançar resolução atômica, mesmo com a interação de força entre átomos. STM atendia apenas condições de análise de amostras condutoras. Pela capacidade de gerar imagens de qualquer superfície plana e sólida, sem a necessidade de preparação da superfície, AFM se tornou opção preferencial para obter imagem de amostras com semicondutores na composição (GIESSIBL, 2003). AFM é uma técnica experimental cuja finalidade é investigar a estrutura atômica das superfícies e moléculas. Apresenta alta resolução de imagem não apresenta restrições aos mais diversos materiais. Atualmente é utilizada para análise de diversos aspectos inclusive em escala atômica (ALLDRITT *et al.*, 2020).

A técnica AFM consegue realizar medições do potencial eletroquímico da superfície que não são possíveis utilizando técnicas eletroquímicas convencionais (NELLIST *et al.*, 2018). Assim, o AFM de resolução atômica tornou-se ferramenta importante para compreensão detalhada dos mecanismos de reação superficiais induzidas termicamente, caracterização de superfícies, contribuindo para melhoria na concepção de estruturas e novas descobertas no que se refere à caracterização de materiais (PAVLICEK; GROSS, 2017). O equipamento requer ponta apropriada, sendo a qualidade da ponta e espessura e componentes da amostra, um obstáculo à eficiência da análise, com o evento da convolução (ALLDRITT *et al.*, 2020).

APÊNDICE F – Resultados de pesagem dos filmes

Filmes PPZnO

PPZnO-10min-sTT			
Amostra	Pós síntese (em gramas - g)	Pré síntese (em gramas - g)	Camada ZnO (filme) (em gramas - g)
1	0,3056	0,32	0,0144
2	0,3167	0,3266	0,0099
3	0,3194	0,331	0,0116
Média (g)	0,3139	0,3259	0,0120

PPZnO-10min-cTT			
Amostra	Pós síntese (em gramas - g)	Pré síntese (em gramas - g)	Camada ZnO (filme) (em gramas - g)
1	0,3224	0,3368	0,0144
2	0,3131	0,3263	0,0132
3	0,3194	0,3337	0,0143
Média (g)	0,3183	0,3323	0,0140

PPZnO-30min-sTT			
Amostra	Pós síntese (em gramas - g)	Pré síntese (em gramas - g)	Camada ZnO (filme) (em gramas - g)
1	0,3164	0,336	0,0196
2	0,3075	0,3118	0,0043
3	0,3015	0,3074	0,0059
Média (g)	0,3085	0,3184	0,0099

PPZnO-30min-cTT			
Amostra	Pós síntese (em gramas - g)	Pré síntese (em gramas - g)	Camada ZnO (filme) (em gramas - g)
1	0,3434	0,363	0,0196
2	0,3366	0,3545	0,0179
3	0,3173	0,3319	0,0146
Média (g)	0,3324	0,3498	0,0174

Filmes FTOZnO (Do autor)

FTOZnO-10min-sTT			
Amostra	Pós síntese (em gramas - g)	Pré síntese (em gramas - g)	Camada ZnO (filme) (em gramas - g)
1	0,4941	0,5074	0,0133
2	0,5171	0,5295	0,0124
3	0,4949	0,5112	0,0163
Média (g)	0,5020	0,5160	0,0140

FTOZnO-10min-cTT			
Amostra	Pós síntese (em gramas - g)	Pré síntese (em gramas - g)	Camada ZnO (filme) (em gramas - g)
1	0,5293	0,5658	0,0365
2	0,5712	0,6028	0,0316
3	0,5701	0,5993	0,0292
Média (g)	0,5569	0,5893	0,0324

FTOZnO-30min-sTT			
Amostra	Pós síntese (em gramas - g)	Pré síntese (em gramas - g)	Camada ZnO (filme) (em gramas - g)
1	0,5015	0,527	0,0255
2	0,5071	0,5286	0,0215
3	0,5889	0,6173	0,0284
Média (g)	0,5325	0,5576	0,0251

FTOZnO-30min-cTT			
Amostra	Pós síntese (em gramas - g)	Pré síntese (em gramas - g)	Camada ZnO (filme) (em gramas - g)
1	0,5436	0,5969	0,0533
2	0,5737	0,6074	0,0337
3	0,6000	0,6546	0,0546
Média (g)	0,5724	0,6196	0,0472

Fonte: Elaborada pelo autor (2021)