



## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO POR VIA ÚMIDA

Marla Karolyne dos Santos Horta

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientadora: Vera Maria Martins Salim

Rio de Janeiro

Abril de 2017

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO  
POR VIA ÚMIDA

Marla Karolyne dos Santos Horta

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:



Prof. Vera Maria Martins Salim, D. Sc.



Dr. Neuman Solange de Resende, D. Sc.



Prof. Sérgio Álvaro de Souza Camargo Jr., D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2017

Horta, Marla Karolyne dos Santos

Síntese e caracterização de nanoestruturas de óxido de zinco por via úmida/ Marla Karolyne dos Santos Horta. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XIII, 95 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadora: Vera Maria Martins Salim

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 75-94.

1. Óxido de zinco nanoestruturado. 2. Método via úmida. 3. Zincita. 4. Nanotecnologia. I. Salim, Vera Maria Martins. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa da Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

“O futuro pertence àqueles que acreditam  
na beleza de seus sonhos.”

Elleanor Roosevelt

## AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, pois sem ele nada seria possível.

Ao Rio de Janeiro, cidade maravilhosa, que me acolheu de braços abertos.

À minha família, em especial aos meus pais, Anabia e Ronaldo Horta, e a minha irmã, Rafaela Cardoso, por sempre acreditarem em mim e não medirem esforços para me auxiliar ao longo da minha vida acadêmica. Obrigada por cada “eu te amo” e “estou com saudade”, por vocês eu corro atrás dos meus sonhos, para que possamos compartilhar dessas alegrias, vocês são meu exemplo de vida e meu alicerce.

Ao meu namorado, Felipe Lopes, por todo apoio, incentivo e companheirismo. Por ser a pessoa mais paciente e tranquila que eu conheço e aguentar meus momentos de estresse e aflição. Por estar ao meu lado a cada momento e tornar tudo mais fácil e prazeroso de ser vivido.

À minha orientadora, Vera Salim, pela orientação, conhecimentos transmitidos, apoio ao crescimento profissional.

Ao Laboratório de Fenômenos Interficiais (GRIFIT) por ter me acolhido e dado todo suporte para a realização deste trabalho.

Ao NUCAT (Núcleo de Catálise) por todo suporte nas etapas de caracterização. Meu “muito obrigada” ao Anacleto, Carlos André, Júnior, Leia, Marta e Rodrigo pela ajuda em cada etapa necessária para a realização desse trabalho.

As minhas amigas e anjos da minha vida, Aimée Valente, Alana Bittencourt, Bárbara Ellen, Claudia Simão, Deborah Braz, Gabrielle Fernandes, Gabrielly Leitão, Juliana Defente, e Swami Marinho que acompanharam de longe cada etapa dessa conquista e as grandes amigas e companheiros de mestrado que o PENt me proporcionou, Claudia, Erick, Vivian e Vlademir, pela companhia e momentos felizes que passamos juntos.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) pelo uso do equipamento de MEV.

Aos professores e funcionários do Programa de Engenharia de Nanotecnologia da COPPE.

E ao apoio financeiro recebidos da CAPES e da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM).

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

## SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE ÓXIDO DE ZINCO POR VIA ÚMIDA

Marla Karolyne dos Santos Horta

Abril/2017

Orientadora: Vera Maria Martins Salim

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Neste trabalho foi estudada a síntese de nanoestruturas de óxido de zinco usando métodos via úmida. A influência de diferentes variáveis tais como sal precursor, natureza química e concentração do agente precipitante, temperatura da síntese e uso dos surfactantes CTAB e PEG foi avaliada objetivando-se a síntese de materiais com diferentes características morfológicas, estruturais e ópticas. Os materiais sintetizados foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção de N<sub>2</sub> a 77K, difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) e espectroscopia de reflectância difusa UV-visível (DRS). As sínteses originaram materiais com diferentes morfologias, como nanobastões, nanoflores, nanoplacas constituídos apenas da fase zincita, estrutura tipo wurtzita, enquanto a amostra do óxido misto zinco e cobre apresenta fases zincita e tenorita. Todos os materiais são mesoporosos e com superfície específica na faixa de 2 - 86m<sup>2</sup>/g e tamanho médio de cristalito entre 6 - 57nm, calculado com auxílio do software JADE 5.0. As energias de bandgap estão dentro da 1,32 - 3,16eV. A reatividade para fotorredução de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> foi avaliadas para três amostras observando-se a produção diferenciada de metanol e acetona.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZINC OXIDE NANOSTRUCTURES  
BY WET METHODS

Marla Karolyne dos Santos Horta

April/2017

Advisor: Vera Maria Martins Salim

Department: Nanotechnology Engineering

In this work, wet method was used for the synthesis of ZnO nanostructured materials which were obtained by different process variables such as the precursor salt, chemical nature of the precipitating agent, concentration of the precipitating agent, use of surfactants CTAB and PEG in order to obtain materials with different morphological, structural and optical characteristics. The materials was studied by scanning electron microscopy (SEM), N<sub>2</sub> adsorption at 77K, X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (FRX) and UV-visible diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The synthesis conditions allowed to obtain different morphologies, such as nanorods, nanoflowers, nanoplates. The XRD results of ZnO samples indicated that the synthesized ZnO nanoparticles had the pure wurtzite structure (zincite) and the mixed oxide sample has two phases, zincite and tenorite. All the materials are mesoporous and the specific surfaces obtained vary from 2 to 86m<sup>2</sup>/g. The crystallite size of the samples are range of 6 to 57nm calculated using JADE 5.0 software. The bandgap energies obtained are within the range of 1.32 to 3.16eV. The reactivity for CO<sub>2</sub> photoreduction with H<sub>2</sub> was evaluated for three samples by observing the differentiated production of methanol and acetone.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xiii
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1 NANOTECNOLOGIA .....	5
2.2 ÓXIDO DE ZINCO .....	7
2.2.1 Métodos de síntese de ZnO nanoestruturado .....	10
2.2.2 Aplicações do ZnO nanoestruturado .....	13
2.3 FOTOCATÁLISE.....	17
2.4.1 Principais aplicações da fotocatalise .....	18
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>21</b>
3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	23
3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	27
3.2.1 Adsorção Física de N <sub>2</sub> .....	28
3.2.2 Difração de raios-X (DRX).....	28
3.2.3 Refinamento pelo método de Rietveld .....	28
3.2.4 Espectroscopia de Fluorescência de raios X (FRX).....	29
3.2.5 Espectroscopia de reflectância Difusa no UV-Vis (DRS).....	29
3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	30
3.3 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO POR DRIFTS E ESPECTRO DE MASSAS .....	31
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>34</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	35
4.1.1 Determinação da composição química .....	35
4.1.2 Propriedades texturais .....	36
4.1.3 Difração de raios-X .....	39
4.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS) .....	47
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
4.2 AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE: TESTE DO DESEMPENHO NA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE REDUÇÃO DO CO <sub>2</sub> COM H <sub>2</sub> .....	65



<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>74</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>75</b>
	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>95</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Gráfico estatístico do número de publicações na plataforma de busca ScienceDirect com os termos “Nanotechnology” e “Nanomaterials” nos últimos 20 anos (Levantamento feito em Março/2017). .....	2
Figura 1.2 - Diferentes morfologias de nanopartículas de ZnO. Fonte: MO et al., 2005; GAO e WANG, 2004; LAO, WEN e REN, 2005; YAO, CHAN e WANG, 2002).....	3
Figura 2.1 - Estruturas do ZnO. (a) hexagonal wurtzita, (b) cúbica zinc blenc e (c) rocksalt. ....	7
Figura 2.2 - Exemplos de estruturas de ZnO: (a) nanohastes, (b) nanofolhas e (c) nanoflores. Fonte: OCHAKRABORTY, KOLE e KUMBHAKAR (2012); USUI (2009).....	9
Figura 2.3 - Esquema simplificado do processo fotocatalítico. (Adaptado de LINSEBIGLER <i>et al.</i> (1995)) .....	17
Figura 3.1 - Etapas realizadas nos processos de síntese.....	23
Figura 3.2 - Fluxograma da síntese das amostras $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-0,5M}$ , $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M^*}$ , $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M}$ , $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M^*}$ e $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M}$ . ....	24
Figura 3.3 - Fluxograma com as etapas da síntese da amostra $ZnO_{NaOH-Zn(NO_3)_2}$ . ....	24
Figura 3.4 – Fluxograma das etapas de síntese das amostras $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2}$ , $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ e.....	26
Figura 3.5- Fluxograma das etapas de síntese da amostra $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ . ....	26
Figura 3.6 - Fluxograma das etapas de síntese da amostra $ZnO_{NH_3-AcZn-PEG}$ .....	27
Figura 3.7 - Fluxograma com as etapas realizadas na análise de DRIFTS. ....	31
Figura 3.8- Unidade de DRIFTS utilizada no experimento. ....	32
Figura 3.9 - Fluxograma do processo de análise de DRIFTS. ....	33
Figura 4.1 – Isotermas de adsorção das amostras (a) $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M}$ , (b) $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ , (c) $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2}$ e (d) $ZnO-CuO_{Na_2CO_3}$ .....	38
Figura 4.2 - Difratoograma da amostra de $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-0,5M}$ . ....	40
Figura 4.3 - Difratoograma das amostras $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M}$ , $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M^*}$ , $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M}$ e $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M^*}$ . ....	40
Figura 4.4 - Difratoograma das amostras $ZnO_{NaOH-Zn(NO_3)_2}$ , $ZnO_{NH_3-AcZn-PEG}$ e $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ . ....	41
Figura 4.5- Difratoograma da amostra de $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ e $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2}$ . ....	41
Figura 4.6 - Difratoograma da amostra de $ZnO-CuO_{Na_2CO_3}$ . ....	42

Figura 4.7 - Difratoograma comparativo do precursor da amostra ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> .....	45
Figura 4.8 – Resultados do refinamento de Rietveld para a amostra ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> .....	46
Figura 4.9 - Espectros de DRS UV-Vis para as amostras ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-0,5M, ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-2M, ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-2M*, ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-4M, ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-4M*, ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-CTAB, ZnO <sub>NH3</sub> -AcZn-PEG, ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO3)2- CTAB, ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO3)2 e ZnO <sub>NaOH</sub> - Zn(NO3)2. ....	48
Figura 4.10 - Espectro de DRS UV-Vis da amostra ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> .....	49
Figura 4.11- Gráficos de Tauc empregados no cálculos de bandgap pelo método da extrapolação linear das amostras ZnO <sub>NH3</sub> -Zn(NO3)2-0,5M, ZnO <sub>NH3</sub> -Zn(NO3)2-2M, ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-2M*, ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-4M e ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-4M*. ....	50
Figura 4.12 – Gráficos de Tauc empregados no cálculos de bandgap pelo método da extrapolação linear das amostras ZnO <sub>NaOH</sub> -Zn(NO3)2, ZnO <sub>NH3</sub> -Zn(NO3)2-CTAB e ZnO <sub>NH3</sub> -AcZn- PEG.....	51
Figura 4.13 – Gráficos de Tauc empregados no cálculos de bandgap pelo método da extrapolação linear das amostras ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO3)2- CTAB, ZnO <sub>Na2CO3</sub> -Zn(NO3)2 e ZnO- CuO <sub>Na2CO3</sub> . ....	52
Figura 4.14- Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo em diferentes ampliações da amostra ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2- 0,5M sintetizadas por precipitação. ....	55
Figura 4.15 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-2M* . ....	56
Figura 4.16 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-2M. ....	57
Figura 4.17- Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-4M*. ....	58
Figura 4.18 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2-4M. ....	59
Figura 4.19 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A)ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO3)2- 4M* (B)ZnO <sub>NaOH</sub> -Zn(NO3)2 e (C)ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO3)2. ....	61
Figura 4.20 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A)ZnO <sub>NH3</sub> -AcZn-PEG, (B)ZnO <sub>NH3</sub> -Zn(NO3)2-CTAB e (C)ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO3)2-CTAB. ....	62
Figura 4.21 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> (20 000x).....	63
Figura 4.22 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> (~135000x).....	64

Figura 4.23 - Espectro de IV após 5 minutos do início do fluxo de CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> (3:1) da amostras ZnO <sub>NH3</sub> -Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M* – sem iluminação. ....	66
Figura 4.24 – Espectros de IV da fotorredução de CO <sub>2</sub> sob irradiação UV: (a) 15min , (b) 30 min, (c) 1h, (d) 2h, (e) 3h e (f) 4h (região 2000-1000cm <sup>-1</sup> ) da amostra ZnO <sub>NH3</sub> -Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M* .....	67
Figura 4.25 – Massa de H <sub>2</sub> O proveniente da reação de fotorredução de CO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> em fase gasosa das amostras (a) ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M*, (b) ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> .....	68
Figura 4.26 - Massa de CH <sub>3</sub> OH proveniente da reação de fotorredução de CO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> em fase gasosa das amostras (a) ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M*, (b) ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> .....	68
Figura 4.27 - Massa de acetona proveniente da reação de fotorredução de CO <sub>2</sub> com H <sub>2</sub> em fase gasosa. Das amostras (a) ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M*, (b) ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> .....	69
Figura 4.28 - Consumo de H <sub>2</sub> para as amostras (a) ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M* (b) ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> sem irradiação de luz a 70°C. ....	69
Figura 4.29 - Produção de metanol para as amostras (a) ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M* (b) ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> com irradiação de luz a 70°C. ....	70
Figura 4.30 - Produção de acetona para as amostras (a) ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M* (b) ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> com irradiação de luz a 70°C. ....	70
Figura 4.31 - Formação de metanol normalizado pela superfície específica para as amostras (a) ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M* (b) ZnO <sub>Na2CO3</sub> -Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> na presença de luz a 70°C. ....	71
Figura 4.32 - Formação de acetona normalizado pela superfície específica para as amostras (a) ZnO <sub>NH3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -2M* (b) ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> e (c) ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub> .....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Possíveis reações de fotorredução de CO <sub>2</sub> com potenciais de redução (INOUE <i>et al.</i> , 1979; SUTIN, CREUTZ e FUJITA, 1997; FUJITA 1999; USUBHARATANA <i>et al.</i> , 2006; INDRAKANTI <i>et al.</i> , 2009).....	20
Tabela 3.1 – Amostras sintetizadas e condições de síntese utilizadas. ....	22
Tabela 4.1 – Teores reais dos óxidos presentes nas amostras sintetizadas. ....	35
Tabela 4.2 - Caracterização das propriedades texturais dos materiais sintetizados.....	36
Tabela 4.3– Dados de área BET da literatura.....	37
Tabela 4.4 – Comparação dos planos cristalográficos da amostra ZnO <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> com dados tabelados do padrão zincita. ....	43
Tabela 4.5 – Tamanho médio dos cristalitos das amostras sintetizadas para os planos (100) e (002). ....	44
Tabela 4.6 – Tamanho médio do cristalito e quantificação das fases cristalográficas do óxido misto Zn/Cu pelo método de Rietveld.....	47
Tabela 4.7 – Valores de bandgap para as amostra de ZnO. ....	53

# 1 INTRODUÇÃO

A síntese de materiais nanoestruturados permite a alteração das propriedades físicas e químicas através da modificação do tamanho e forma das partículas. Neste sentido, diferentes propriedades podem ser moduladas através da variação do tamanho e da morfologia das partículas o que possibilita sua aplicação em inovadoras tecnologias e em novos dispositivos magnéticos, ópticos, novos catalisadores e fármacos (GOUVEIA *et al.*, 2005).

A descoberta dos nanotubos de carbono, nos anos 90, intensificou o interesse na síntese de nanoestruturas permitindo a abertura de linhas de pesquisa para o desenvolvimento de materiais nanoestruturados como nanopartículas, nanoesferas, nanofios, nanohastes, nanotubos que, objetivamente, passam a apresentar novas propriedades (TOMA, 2005).

Desde a já emblemática palestra de Richard Feynman, em 1959 onde fez a afirmação “There’s plenty of room at the bottom”, sendo a tradução literal “Há mais espaço lá embaixo”, ficava evidente o potencial da criação de um universo de novos materiais, que potencializariam a criação de produtos e processos inovadores. Para a época, um grande fator limitante foi a tecnologia e equipamentos existentes para manipular e controlar materiais em escalas extremamente pequenas.

Trabalhos no campo da nanotecnologia se intensificaram nos últimos e vêm crescendo desde então. A Figura 1.1 mostra a evolução do número de publicações indexadas na base de dados *sciencedirect*, no período de 1998 a 2017 com os termos de busca “nanotechnology” e “nanomaterials”. No período em que foi feito o levantamento, março de 2017, a quantidade de trabalhos já quase é quase a metade em relação a todo o período de 2016. E caso continue nessa proporção, 2017 terá um grande contingente de trabalhos na área da nanociência.

A evolução das tecnologias e técnicas de síntese e caracterização abre possibilidades neste campo assim como a necessidade de estudos sobre os potenciais riscos à saúde e impactos ao meio ambiente.

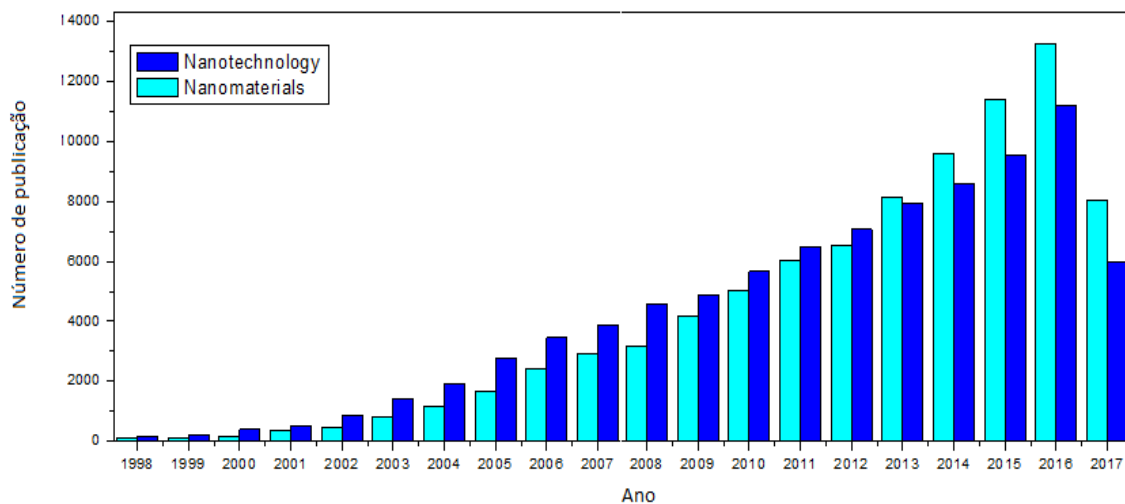


Figura 1.1 – Gráfico estatístico do número de publicações na plataforma de busca ScienceDirect com os termos “Nanotechnology” e “Nanomaterials” nos últimos 20 anos (Levantamento feito em Março/2017).

Dentro da perspectiva atual da nanotecnologia, a síntese de nanoestruturas de óxido de zinco aparece como uma importante linha de pesquisa na área de desenvolvimento de materiais nanoestruturados porque o material é um semicondutor com um bandgap de  $\sim 3,37\text{eV}$  com alta transmitância o que possibilita aplicações nas mais diversas áreas. Entre elas como biossensores, sensores de gás, células solares, fotodetectores, catalisadores, enchimentos ativos para borracha e de plástico, absorvedores de UV em cosméticos, pigmentos, materiais ópticos, cosméticos, processos elétricos e optoeletrônico, sistemas e aditivos em muitos produtos industriais e processos fotocatalíticos como, tratamento de efluentes e na redução fotocatalítica de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Contudo, deve-se levar em consideração, que todas as aplicações de óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) são dependentes da sua morfologia, defeitos estruturais, tamanho, forma e superfície específica (JHANG *et al.*, 2014).

Devido ao forte apelo ambiental, óxidos metálicos estão sendo empregados com bastante sucesso na área de fotocatalise. Características desejáveis destes materiais são estabilidades física e química, alta capacidade oxidativa, largura de banda proibida na região do UV ou do visível do espectro eletromagnético, baixo custo, alta disponibilidade e baixa toxicidade. Com isso, nanoestruturas de  $\text{ZnO}$  tem se destacado como uma alternativa de fotocatalisador (HSU, CHANG e HSU, 2014).

A literatura aponta que na comparação com óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), o  $\text{ZnO}$  é uma alternativa para ser considerada devido a grande quantidade de defeitos pontuais

que pode possuir, principalmente de vacâncias de oxigênio e porque apresenta uma maior produção de íons hidroxila e uma maior taxa de reação. Além de sua biodegradabilidade, o ZnO é seguro e biocompatível para a maioria das aplicações.

Existe uma diversidade de técnicas para a síntese de nanopartículas de ZnO: método sol-gel, pirólise, microemulsão, ablação a laser, deposição química a vapor, microondas, hidrotérmico, precipitação (SIRELKHATIM, 2015). A escolha da técnica é resultante de inúmeros fatores entre eles as propriedades físico-químicas (estrutura cristalina ou amorfa, tamanho e morfologia), custos de produção, disponibilidade de recursos dentre outros fatores. Alterações químicas e físicas, tais como tipo de solvente, precursores, pH e temperatura são variáveis a serem consideradas. Manipulando-se corretamente estas variáveis, uma diversidade de nanoestruturas de ZnO podem ser obtidas: nanohastes, nanoesferas, nanotubos, nanofios, nanoagulhas e nanoaneis conforme ilustrado na Figura 1.2.

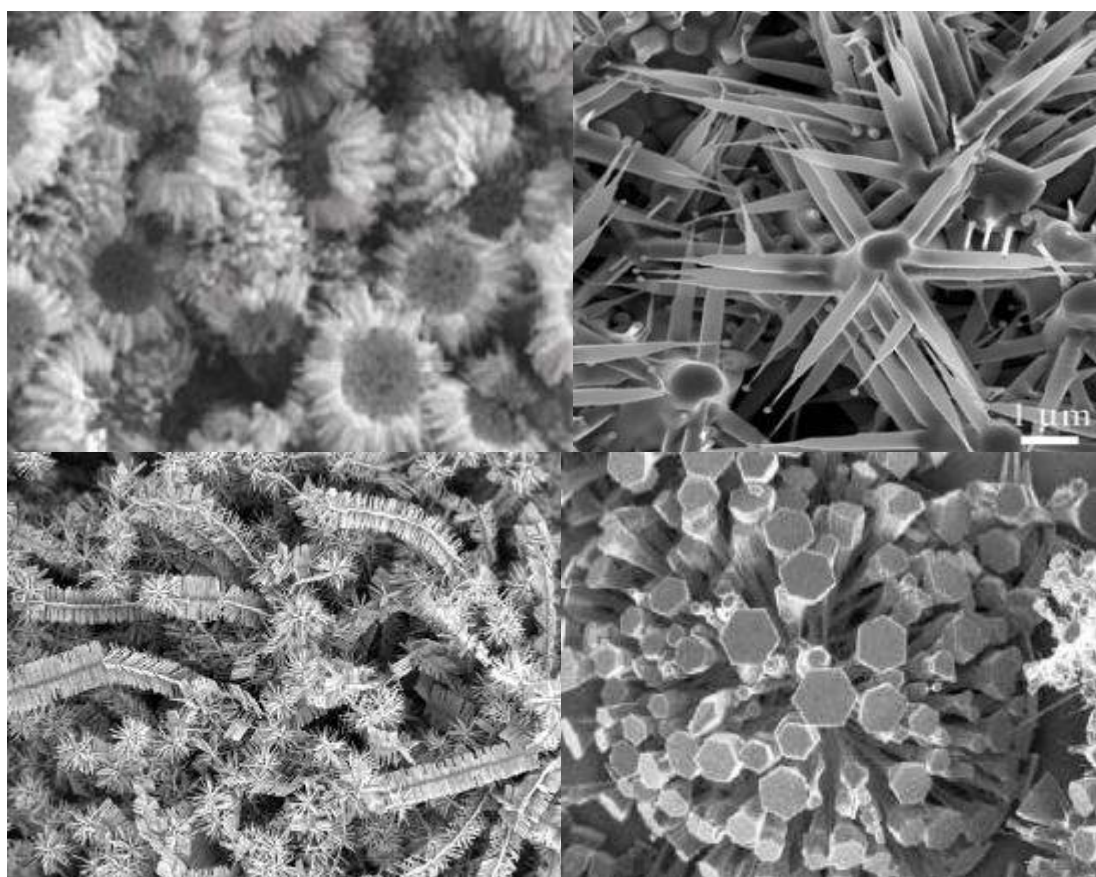


Figura 1.2 - Diferentes morfologias de nanopartículas de ZnO. Fonte: MO et al., 2005; GAO e WANG, 2004; LAO, WEN e REN, 2005; YAO, CHAN e WANG, 2002).



Dentre os diferentes métodos de preparação, os métodos via úmida têm um maior potencial devido à sua baixa temperatura, equipamentos acessíveis e alta eficiência (WANG *et al.*, 2014). Dentre estas, a precipitação é particularmente atrativa (KAHOULI *et al.*, 2015), e com um interesse considerável na indústria devido ao seu custo-eficiência para a produção em grande escala associado a um elevado rendimento.

Neste trabalho foram estudadas técnicas de precipitação direta e inversa, coprecipitação e sol-gel que apesar da aparente simplicidade, apresentam inúmeros fenômenos de interface tais como velocidade de nucleação e crescimento dos cristais assim como dissolução/reprecipitação e complexo intermediário que devem ser estudados, controlados e relacionados com as propriedades físico-químicas dos materiais preparados.

Mediante a motivação apresentada, este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de diferentes amostras de óxido de zinco nanoestruturado com morfologias diferenciadas, procurando correlacionar método de síntese, propriedades físico-químicas e reatividade para fotorredução. Tendo como objetivos específicos a avaliação dos métodos de síntese por precipitação direta e inversa, coprecipitação e sol-gel; caracterização dos materiais através das técnicas de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), adsorção de nitrogênio a 77K (BET), espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e realização de testes de reatividade na fotorredução do CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 NANOTECNOLOGIA

A nanociência ou nanotecnologia se refere ao estudo de fenômenos e/ou da manipulação de sistemas físicos na escala nanométrica, que corresponde à faixa de 1 a 100 nm em pelo menos uma direção. Portanto, a nanotecnologia focaliza o projeto, caracterização, produção e aplicação de sistemas e componentes em nanoescala (USKOKOVIĆ, 2007).

Apesar da nanotecnologia ser considerada nova, estudos voltados para sistemas biológicos e engenharia de muitos materiais, tais como dispersões coloidais, pontos quânticos metálicos, bem como catalisadores têm sido estudados na escala nanométrica há muitos séculos. Por exemplo, os chineses são conhecidos por usar nanopartículas de ouro (Au) como corante inorgânico para introduzir a cor vermelha em suas porcelanas de cerâmica há mais de mil anos (ZHAO e NING, 2000). O uso de ouro coloidal tem uma longa história, apesar de um estudo detalhado sobre a sua preparação e suas propriedades terem sido publicado pela primeira vez em meados do século 19 (TURKEVICH, 1985). O ouro coloidal foi, e ainda é usado para o tratamento de artrite. O que é realmente novo sobre a nanotecnologia é a combinação da nossa capacidade de ver e manipular a matéria em nanoescala e nossa compreensão das interações em escala atômica.

Apesar do uso de materiais nanoestruturados serem usados há muitos anos, foi na década de 50 que o físico americano Richard Feynman, em conferência na Reunião da Sociedade Americana de Física, sugeriu a construção e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala nanométrica. Intitulada “Há mais espaços lá embaixo”, a conferência de Feynman representou uma nova concepção em nanociência e nanotecnologia. Porém, apenas na década de 80, com a descoberta dos fullerenos, por Kroto e, posteriormente, a síntese dos nanotubos de carbono por Iijima, os temas em nanociência e nanotecnologia, antes vistos como ficção, passaram a ser tratados com maior atenção (KROTO *et al.*, 1985; IIJIMA, 1991).

Apesar do longo período de estagnação do estudo da nanotecnologia, o cenário atual é muito promissor frente às grandes indústrias e mercado mundial, sendo em grande parte impulsionado pela redução de tamanho de dispositivos na indústria de semicondutores e pela disponibilidade de técnicas de caracterização e manipulação em

nível nanométrico. Muitos cientistas estão trabalhando atualmente em eletrônica de escala molecular e nanométrica, que são construídas usando moléculas individuais ou uma monocamada molecular (REED *et al.*, 1997; SCHÖN, MENG e BAO, 2001).

A miniaturização não é necessariamente limitada à eletrônica de semicondutores. Promissoras aplicações da nanotecnologia na prática da medicina, muitas vezes referida como “nanomedicina”, têm atraído muita atenção, tornando-se um campo em rápido crescimento. Uma das aplicações atraentes em nanomedicina é a criação de dispositivos em nanoescala para melhorar a terapia e o diagnóstico. Tais dispositivos em nanoescala são conhecidos como nanorobôs ou simplesmente como nanobots (HABERZETTL, 2002). Estes nanobots têm o potencial de servir como veículos para a entrega de agentes terapêuticos, detectores de doenças precoces e talvez reparação de metabólicos ou defeitos genéticos.

A invenção e desenvolvimento da microscopia de tunelamento de varredura (STM), no início de 1980 (BINNIG *et al.*, 1982) e em sequência da microscopia de varredura por sonda (SPM), tais como microscopia de força atômica (AFM) (BINNIG *et al.*, 1986) abriu novas possibilidades para a caracterização, medição e manipulação de nanoestruturas e nanomateriais. Combinando com outras técnicas de caracterização e medição bem desenvolvidas, como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), é possível estudar e manipular as nanoestruturas e nanomateriais em grande detalhe e muitas vezes até ao nível atômico. Esta tecnologia não é nova, é a combinação de tecnologias existentes e nossa nova habilidade para observar e manipular em escala atômica, isso faz com que a nanotecnologia seja tão atraente cientificamente, do ponto de vista político e de negócios.

Os principais aspectos científicos na nanociência se referem à descoberta de novos fenômenos em nanoescala, de novos métodos de medidas e modelagem de um grande número de nano-objetos, do entendimento da relação entre a nanoestrutura e a aplicação do material, da manipulação com precisão atômica e molecular, da agregação e conexão em nanoescala, do entendimento da moderna biologia e do sinergismo com a informação tecnológica. Além disso, foi demonstrado o comportamento quântico à temperatura ambiente e o confinamento quântico dos nanomateriais (ROCO, 2001).

Os materiais nanoestruturados possuem potenciais aplicações em catálise, na síntese de coloides, em processos fotoquímicos, no desenvolvimento de sensores e dispositivos eletrônicos, em aplicações médicas, na obtenção de novos fármacos e no controle ambiental (TANSIL e GAO, 2006; DANIEL e ASTRUC, 2004). Um material

bastante promissor na área da nanotecnologia é o óxido de zinco (ZnO), devido a suas propriedades químicas, ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas. Suas propriedades são dependentes da sua microestrutura e são determinadas principalmente pela morfologia e tamanho do material. O ZnO exibe uma série de nanoestruturas, com diversas morfologias e atende as mais variadas aplicações, tais como, fabricação de borrachas, cosméticos, tintas, cerâmicas, indústrias eletrônicas e optoeletrônicas.

## 2.2 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de Zinco é um importante semicondutor intrínseco de “gap” direto de 3,37 eV, alta energia de ligação de excitação (60 meV) e boa mobilidade eletrônica (SRIKANT e CLARKE, 1998). O caráter semicondutor tipo-*n* do ZnO é decorrente de sua não estequiometria, sendo relacionada principalmente as vacâncias de oxigênio e a presença de zinco intersticial (KUO *et al.*, 2006).

Sua forma mais estável termodinamicamente em condições ambientes é a hexagonal (wurtzita). Existem ainda as estruturas cúbicas conhecidas como *zinc blende* e *rocksalt*, sendo a última, a forma mais rara, podendo ser obtida apenas sob pressões relativamente elevada (ÖZGÜR *et al.*, 2005) (Figura 2.1).

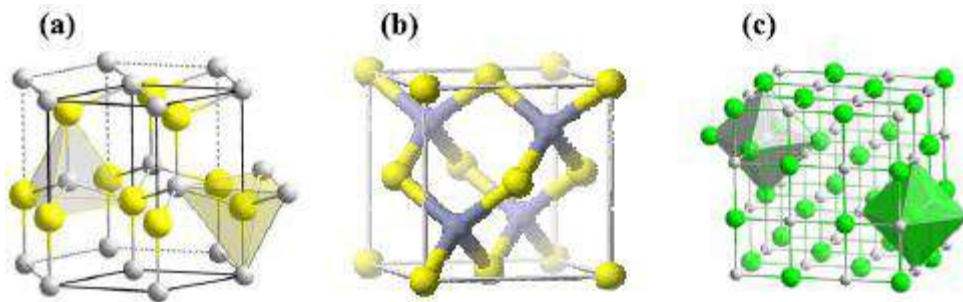


Figura 2.1 - Estruturas do ZnO. (a) hexagonal wurtzita, (b) cúbica zinc blende e (c) rocksalt.

O ZnO tipo wurtzita (Figura 2.1a) apresenta uma estrutura hexagonal de empacotamento denso dos ânions, na qual metade dos sítios tetraédricos é ocupado por íons zinco. Todos os sítios intersticiais octaédricos estão vazios e, portanto, a estrutura do ZnO pode acomodar defeitos intrínsecos (particularmente Zn intersticial) e dopantes extrínsecos (SCHMIDT-MENDE *et al.*, 2007). Tais defeitos (extrínseco ou intrínseco) originam novos níveis eletrônicos no *bandgap* do semicondutor.

O ZnO é um óxido anfótero com ponto isoelétrico com pH em torno de 9,5 (ZANG *et al.*, 2007). De um modo geral, espera-se que cristais de ZnO se formem a partir da hidrólise de sais de Zn em uma solução básica que pode ser preparada usando base forte ou fraca.  $Zn^{2+}$  é conhecido por ser um composto de coordenação tetraédrica. Dependendo do pH e da temperatura (BARUAH e DUTTA, 2009)  $Zn^{2+}$  é capaz de existir em uma série de intermediários, e o ZnO pode ser formado pela desidratação desses intermediários.

O ZnO é um material de fácil cristalização e quando está na forma de nanopartículas apresenta algumas mudanças em suas propriedades, tais como, área superficial e estrutural (CHIANG *et al.*, 2011). Sua estrutura cristalina na forma hexagonal (wurtzita) apresenta parâmetros de rede:  $a=b=0,3249$  nm e  $c=0,5206$  nm. A estrutura wurtzita do ZnO formada ao longo do eixo axial  $c$  possui uma alta energia polar de superfície,  $\pm(0001)$ , que são terminadas tanto em  $Zn^{2+}$  ou  $O^{2-}$  (LAUDISE e BALLMAN, 1960). Então, quando um núcleo ZnO está sendo formada, as moléculas precursoras tendem preferencialmente a adsorverem as superfícies polares para minimizar a energia de superfície. Depois da adsorção de uma monocamada de moléculas precursoras, a superfície polar original se transforma em outra superfície polar com a polaridade invertida. Esse processo é repetido ao longo do tempo, levando a um rápido crescimento ao longo da direção  $\pm[0001]$ , expondo as superfícies não polares  $\{1\bar{1}00\}$  e  $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$  na solução. As superfícies polares do ZnO são muito estáveis e tem sido usadas para induzir a formação de novas nanoestruturas, com diferentes morfologias. Essa variedade de morfologia pode ser atribuída ao controle e ajuste dos parâmetros de síntese, tais como: pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, fluxo de gás de arraste, adição de dopantes e a natureza dos materiais de partida.

Uma solução alcalina é essencial para a formação de nanoestruturas de ZnO porque normalmente íons de metal bivalente não hidrolisam em ambientes ácidos (LAUDISE e BALLMAN, 1960; LI *et al.*, 1999; DEMIANETS *et al.*, 2002). De um modo geral, a solubilidade de ZnO numa solução alcalina aumenta com a concentração da base (álcali) e com a temperatura. Os compostos alcalinos normalmente utilizados são hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). O KOH é preferível em relação ao NaOH, porque  $K^+$  tem um raio maior e, assim, seus íons têm uma menor probabilidade de incorporação na rede do ZnO (DEMIANETS *et al.*, 2002; LIU e

ZENG, 2004). Mas por outro lado, o uso do NaOH tem sua vantagem, pois o  $\text{Na}^+$  é atraído pelo  $\text{OH}^-$  em torno dos nanocristais e forma uma camada de revestimento, inibindo assim o crescimento dos nanocristais (VISWANATHA *et al.*, 2007). A solução alcalina utilizada também pode ser a partir de bases fracas, tais como  $\text{NH}_4\text{OH}$  e outros compostos de amina (GUO *et al.*, 2002).

O ZnO nanoestruturado possui propriedades multifuncionais nas mais diversas áreas de aplicações devido principalmente a sua grande variedade de estruturas, que alteram propriedades ópticas, estruturais e de reatividades específicas. Os diferentes tipos de nanopartículas de ZnO podem ser obtidas através do controle dos parâmetros de síntese. O ZnO fornece uma das maiores variedades de estruturas de nanopartículas entre todos os materiais conhecidos. As estruturas unidimensionais (1D) constituem o maior grupo, incluindo nanohastes (BANERJEE *et al.*, 2003; HAHN, 2011; FRADE *et al.*, 2012), nanoagulhas (WAHAB *et al.*, 2007), nanohélices, nanomolas, nanoaneis (KONG *et al.*, 2004), nanofitas (PAN, DAI e WANG, 2004), nanotubos (WU *et al.*, 2002) nanocintos (HUANG *et al.*, 2006) e nanofios (CUI, 2012; NIKOOBAKHT *et al.*, 2013). As estruturas bidimensionais (2D) são constituídas, por exemplo, por nanochapa, nanofolhas e nanopastilhas (CHIUA *et al.*, 2010; JOSE-YACAMAN *et al.*, 2005). Exemplos de estruturas tridimensionais (3D) incluem flor, dente-de-leão, flocos de neve etc (POLSHETTIWAR, BARUWATI e VARMA, 2009; XIE *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2006; BITENC e OREL, 2009). Na Figura 2.2 podem ser visualizadas algumas das diferentes estruturas de ZnO nanoestruturado.

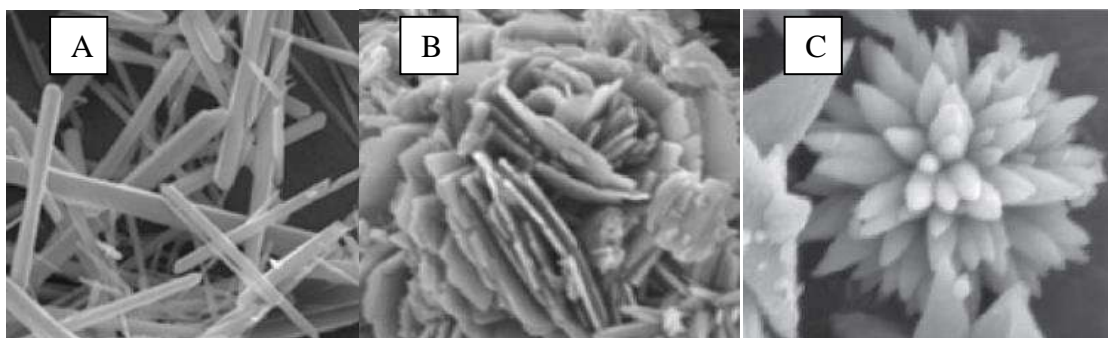


Figura 2.2 - Exemplos de estruturas de ZnO: (a) nanohastes, (b) nanofolhas e (c) nanoflores. Fonte: OCHAKRABORTY, KOLE e KUMBHAKAR (2012); USUI (2009).

As diferentes morfologias obtidas são decorrentes de técnicas físicas e químicas de síntese, sendo as técnicas químicas as que permitem um melhor controle do tamanho e da morfologia. Há uma grande variedade de métodos de produção de nanopartículas ZnO, como a deposição de vapor, a precipitação em solução aquosa, a síntese hidrotérmica, o processo sol-gel, a precipitação a partir de microemulsões e processos mecânico-químicos, os quais permitem obter produtos com partículas de forma, tamanho e estrutura espacial diferentes.

O método de síntese selecionado depende da morfologia e aplicação desejada, visto que diferentes métodos resultam em diferentes propriedades texturais, ópticas e morfológicas. Desse modo, os parâmetros químicos e físicos, tais como o tipo de solvente, precursores, pH, e temperatura são altamente levados em consideração podendo ser obtidos diferentes estruturas.

### **2.2.1 Métodos de síntese de ZnO nanoestruturado**

A síntese por via química é uma das técnicas mais versáteis, porque possibilita o uso de uma variedade de reagentes e diferentes condições como a temperatura, tempo, pH, concentração dos reagentes, velocidade de adição, grau de supersaturação etc (KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA e JESIONOWSKI, 2014). Entre os diversos métodos químicos utilizados para a síntese de nanopartículas (NPs) de ZnO podemos citar a decomposição térmica (YANG *et al.*, 2004), deposição química a vapor (CVD) (PURICA *et al.*, 2002), sol-gel (UNGULA e DEJENE, 2016), síntese por precipitação (SUWANBOOM *et al.*, 2011), eletrodeposição e hidrotérmico (YU *et al.*, 2011).

A precipitação é amplamente utilizado para a obtenção de ZnO nanoestruturado, devido sua reprodutibilidade e, portanto, possibilitando a obtenção de produtos com propriedades repetíveis.

O processo de precipitação possui algumas características importantes: ocorre em sistemas que contém compostos relativamente insolúveis, o que permite obter valores altos de supersaturação, que por sua vez geram uma velocidade de nucleação rápida. A alta velocidade de nucleação permite a obtenção de grande quantidade de cristais e crescimento limitado. Um pequeno número de cristais precipitados gera processos secundários, como envelhecimento, aglomeração, coagulação que afetam a distribuição de tamanho de partícula (RODRIGUEZ-PAEZ *et al.*, 2001).

O método de precipitação é caracterizado por duas etapas bem definidas: a nucleação da fase sólida e o crescimento dos núcleos. Mas há inúmeros fatores que podem agir durante o processo direcionando para produtos com características diversas.

No trabalho realizado por SUNTAKO (2015), nanopartículas de ZnO foram sintetizadas utilizando o método de precipitação inversa tendo como precursores nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de sódio (NaOH) e ácido poliacrílico (PAA) na forma de um aditivo polimérico. A solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi adicionada gota a gota à solução de NaOH sob agitação magnética durante 30 min. O precipitado foi filtrado e lavado várias vezes com água destilada, sendo posteriormente seco à 60°C durante 24 horas e calcinado a 200 °C por 2 h. A síntese proporcionou a obtenção de nanopartículas esféricas com estrutura hexagonal, tamanho médio de cristalito de ~45nm e superfície específica de 27,78 m<sup>2</sup>/g.

CHAKRABORTY, KOLE e KUMBHAKAR (2012) sintetizaram nanoflores de ZnO por meio do método de precipitação, usando como soluções precursoras  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e hidróxido de potássio (KOH). A solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foi agitada vigorosamente com um agitador magnético à temperatura ambiente e em seguida a solução de KOH é adicionada gota a gota até atingir pH 8 com 1 hora de envelhecimento sob constante agitação.

BOZ *et al.* (2012) sintetizaram ZnO nanoestruturado com uma alta superfície específica por meio do método de precipitação contínua usando diferentes sais precursores, como fonte de íons de Zn e ureia à 90°C. A utilização dos sais cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ), nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) e sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ) resultaram na obtenção de nanopartículas de ZnO com morfologia irregular, enquanto que o uso de acetato de zinco ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) produziu nanopartículas de ZnO com uma morfologia regular tipo placa. Além do que, o uso nitrato de zinco produziu menores tamanhos médios de partículas em comparação aos demais sais de zinco e também a maior superfície específica para um tempo de envelhecimento de 320 min a 90°C. O precipitado obtido foi calcinado a 280°C por três horas em ar. Nesse trabalho, o pH da solução durante o processo de síntese foi de fundamental importância para o resultado obtido.

RAOUFI (2013) sintetizou nanopartículas de ZnO pelo método de precipitação, estudando o efeito de diferentes temperaturas de calcinação e do pH na morfologia e no tamanho médio das partículas. O aumento de temperatura proporcionou um crescimento



do tamanho médio de partícula e uma aglomeração das partículas pseudoesféricas formadas.

O uso de surfactantes em sínteses por precipitação é comum para controlar o crescimento de partículas e diminuir o grau de aglomeração. O surfactante não apenas proporciona um sítio favorável para o crescimento dos conjuntos de partículas, como também influencia o processo de formação, incluindo nucleação, crescimento, coagulação e floculação (WANG, Y.; MA, C.; SUN, X.; LI, H. , 2002).

WANG *et al*, (2002) obtiveram óxido de zinco nanométrico a partir de cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) e hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ) na presença do surfactante catiônico CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio). O processo ocorreu à temperatura ambiente, e o pó resultante foi calcinado a  $500^\circ C$  para remover os resíduos do surfactante. O produto resultante foi ZnO altamente cristalino com uma estrutura tipo wurtzita e com pequenas nanopartículas esféricas bem dispersas em tamanho de 50 nm. Verificou-se que CTAB afeta o processo de nucleação e crescimento de cristalitos durante a síntese, e também evita a formação de aglomerados.

A obtenção de nanopartículas de ZnO pelo método sol-gel tem sido alvo de muito interesse tendo em vista a simplicidade, baixo custo, confiabilidade, repetibilidade e condições relativamente brandas do método de síntese que permitem a modificação superficial do óxido de zinco com compostos orgânicos selecionados. Essas mudanças nas propriedades do ZnO ampliam sua aplicabilidade. As propriedades ópticas das nanopartículas obtidas pelo método tornou-se um tópico comum de pesquisa o que reflete as numerosas

UNGULA e DEJENE (2016) estudaram o efeito do meio na estrutura, morfologia e propriedades ópticas de nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método sol-gel usando diferentes proporções etanol: água. Os reagentes precursores foram NaOH e acetato de zinco di-hidrato ( $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ). Uma solução 0,02 mol/L de  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$  foi aquecida à  $35^\circ C$  e mantida sob agitação constante. Em seguida, uma solução 0,08 mol/L de NaOH foi lentamente adicionada sob agitação contínua durante duas horas a solução de  $Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$ . A amostra obtida foi filtrada, lavada várias vezes com água desionizada e seca a  $60^\circ C$  por 1h. Observaram que o bandgap do ZnO diminuiu de 3,31 para 3,17 eV com um aumento na composição de etanol, o que implica que as propriedades ópticas destes materiais são claramente afetadas pelas condições de síntese.

ASTINCHAP *et al.*, 2016 diferentes morfologias de ZnO nanoestruturado pelo método sol-gel relacionando o uso de diferentes sais de zinco a morfologia resultante e também o tempo de reação utilizado. O uso de acetado e de nitrato de zinco resultaram em nanohastes e nanodiscos, respectivamente.

O termo coprecipitação se refere às reações de precipitação que ocorrem em sistemas complexos, onde múltiplas espécies devem ser precipitadas simultaneamente. Quando o produto contém apenas um ou dois elementos, estas reações são relativamente mais simples (CUSHING *et al.*, 2004). No início da precipitação, numerosos cristallitos pequenos se formam (nucleação), mas tendem a se agregar rapidamente (crescimento) para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente. Processos secundários podem ocorrer e afetar o tamanho, a morfologia e as propriedades dos produtos (CUSHING *et al.*, 2004).

A dopagem de semicondutores que possuem um amplo bandgap com metais tem mostrado ser eficaz para aplicações de fotocatalise porque proporciona uma redução da energia de bandgap, fazendo com que o material absorva na faixa do visível (LI *et al.*, 2010). O cobre (Cu) é particularmente usado devido as semelhanças nos tamanhos dos átomos de Cu e Zn e as suas propriedades físicas e químicas (ZHOU *et al.*, 2004). O dopagem com Cu resulta em uma redução do bandgap do ZnO e cria defeitos no cristal que podem aumentar ainda mais a absorção óptica e, portanto, melhorar suas propriedades fotocatalíticas e também reduzir a recombinação elétron-lacuna em relação ao ZnO puro (WITOON, PERMSIRIVANICH e CHAREONPANICH, 2013).

MAGESHWARI *et al.*, (2015) sintetizaram nanocompósitos CuO-ZnO com diferentes concentrações de  $Zn^{+2}$  resultando em materiais com melhores desempenhos fotocatalíticos, que podem ser atribuídos à adequada posição da borda das bandas de CuO e ZnO favorecendo melhor separação de carga devido à transferência rápida de elétrons fotogerados de CuO a ZnO.

### **2.2.2 Aplicações do ZnO nanoestruturado**

Devido as suas propriedades físico-químicas importantes, o óxido de zinco é um material de aplicações versáteis e de grande uso industrial. Tradicionalmente, o óxido de zinco foi usado nas indústrias de adesivos e de borracha. Atualmente vem ganhando cada vez mais espaço na indústria química como na produção de catalisadores,

cerâmicas avançadas, pigmentos, absorvedor de energia, material antibiótico, entre outros devido as novas propriedades que passa a adquirir em escala nanométrica.

Devido às suas propriedades antibacterianas e desinfetante (MIRHOSSEINI *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2013), o óxido de zinco é amplamente utilizado na produção de vários tipos de medicamentos. Foi por muito tempo utilizado como um medicamento administrado oralmente para a epilepsia e para a diarreia. Atualmente, é aplicada localmente, normalmente sob a forma de pomadas e cremes. O ZnO possui propriedades que aceleram a cicatrização de feridas e, portanto, é usado em substâncias dermatológicas contra inflamação e coceiras. Em concentrações mais elevadas tem um efeito de descamação. Além disso, é usado em odontologia, principalmente como um componente de pastas dentárias. O ZnO também é usado em vários tipos de produtos nutricionais e suplementos dietéticos, onde serve para fornecer zinco ao organismo (MASON, 2006).

Vários estudos têm demonstrado que óxidos de titânio e zinco são meios extremamente bons em cremes solares, uma vez que absorvem a radiação UV, não irritam a pele e são facilmente absorvidos pela pele (PIROT *et al.*, 1996; CROSS *et al.*, 2007). Durante muitos anos, antes dos cremes solares começarem a conter nanopartículas de ZnO ou TiO<sub>2</sub>, as preparações eram espessas e não espalhavam facilmente na pele, sendo cosmeticamente pouco atraentes. Devido à sua capacidade de absorver a radiação UVA e UVB, estes produtos começaram a ser utilizados em cremes. Uma nova fórmula de creme, contendo uma combinação de ZnO e TiO<sub>2</sub> produziu um novo meio que é mais transparente, menos adesivo e mais facilmente esfregado na pele (NEWMAN *et al.*, 2009).

A indústria têxtil oferece um vasto potencial para a comercialização de produtos nanotecnológicos. O ZnO não só é biologicamente compatível, mas também os revestimentos nanoestruturados de ZnO são mais permeáveis ao ar e eficientes como os bloqueadores de UV em comparação ao ZnO bulk (YADAV *et al.*, 2006). Portanto, as nanoestruturas de ZnO tornaram-se muito atraentes como revestimentos de tecidos de proteção UV.

ATES e UNALAN (2012) sintetizaram nanofios de óxido de zinco em tecido de algodão por conferir propriedades de auto-limpeza, superhidrofobicidade e proteção ultravioleta (UV). Os nanofios de ZnO foram preparados por um método hidrotérmico assistido por microondas e subsequentemente funcionalizados com ácido esteárico para obter um ângulo de contacto de água de 150°, demonstrando a sua natureza

superhidrofóbica, que se verifica estável até quatro lavagens. A protecção UV oferecida pelo tecido de algodão resultante foi também examinada, e foi observada uma diminuição significativa na transmissão na faixa do UV. A atividade de auto-limpeza do tecido de algodão revestido com nanofios de ZnO também foi estudada, o que mostrou uma considerável degradação do azul de metileno sob irradiação UV. Estes resultados sugerem que os nanofios de ZnO podem servir como revestimentos multifuncionais ideais na indústria têxtil.

Óxido de zinco é um importante semiconductor que tem uma gama de aplicações em eletrônica e eletrotécnica (MANSOURI *et al.*, 2012; GUNARATNE *et al.*, 2012). Sua ampla faixa de energia (3.37 eV) e alta energia de ligação (60 meV) (VENKATESH *et al.*, 2013) à temperatura ambiente significam que o óxido de zinco pode ser usado em equipamentos fotoelétricos (PURICA *et al.*, 2001) e eletrônicos (AOKI *et al.*, 2000), em dispositivos que emitem uma onda acústica de superfície (GORLA, *et al.*, 1999), em emissores de campo (JO *et al.*, 2003), em sensores (WATER *et al.*, 2012), em lasers UV (YAN *et al.*, 2003) e em células solares (SENOUSSAOUI *et al.*, 2004).

O ZnO também exhibe o fenômeno de luminescência (emissão fotoluminescente de luz sob exposição à radiação eletromagnética). Devido a esta propriedade é usado em equipamentos de exibição de emissão de campo (FED), tais como televisores. É superior aos materiais convencionais, enxofre e fósforo (compostos que exibem fosforescência), porque é mais resistente aos raios UV, e também tem maior condutividade elétrica. As propriedades fotoluminescentes do óxido de zinco dependem do tamanho de seus cristais, defeitos na estrutura cristalina, e também da temperatura (KHRANOVSKYY *et al.*, 2012; ZHONG *et al.*, 2013). ZnO é um semiconductor e filmes finos feitos desse material exibem alta condutividade e excelente permeabilidade por raios visíveis. Estas propriedades significam que ele pode ser usado para a produção de eletrodos permeáveis à luz em baterias solares. Ele também tem potenciais usos como eletrodo transparente em equipamentos fotovoltaicos e eletroluminescentes, e é um material promissor para dispositivos emissores de UV (WANG e WANG, 2008).

Óxido de zinco também é usado em sensores de gás. É um material estável cuja fraca seletividade em relação a gases particulares pode ser melhorada pela adição de outros elementos. A sensibilidade de tais dispositivos depende da porosidade e do tamanho do grão do material. A sensibilidade aumenta à medida que o tamanho das partículas de óxido de zinco diminui. É mais comumente usado para detectar CO e CO<sub>2</sub> (em minas e em equipamentos de alarme), mas também pode ser usado para a detecção

de outros gases ( $H_2$ ,  $SF_6$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_2H_5OH$ ) (ROY e BASU, 2002; SAMARASEKARA *et al.*, 2007; LARBI *et al.*, 2014).

Uma das aplicações mais importantes do óxido de zinco na eletrônica é a produção de varistores. Estes são resistores com uma característica não linear de corrente-tensão, onde a densidade de corrente aumenta rapidamente quando o campo elétrico atinge um determinado valor definido. Eles também possuem outras aplicabilidades, como protetores de raios, para proteger linhas de alta tensão e em equipamentos elétricos que fornecem proteção contra surtos de tensão atmosférica e de rede. Estas aplicações requerem um material de alta compactidade, uma vez que apenas um material pode garantir a estabilidade e repetibilidade das características dos elementos feitos a partir dele (TSONOS *et al.*, 2011; TU *et al.*, 2010).

É também um ingrediente em filtros de cigarro, por ele remover seletivamente certos componentes do fumo do tabaco. Os filtros são feitos de carvão impregnado com ZnO e óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), que removem quantidades significativas de ácido cianídrico (HCN) e ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) do fumo do tabaco sem produzir cheiro. Ele também remove o enxofre e seus compostos de vários líquidos e gases, particularmente gases residuais industriais. O zinco também remove  $H_2S$  de hidrocarboneto e dessulfuriza o  $H_2S$  e outros componentes de enxofre.

Tintas contendo pó de óxido de zinco têm sido utilizadas como revestimentos anticorrosivos para vários metais, sendo especialmente eficazes para ferro galvanizado. Este último é difícil proteger porque a sua reatividade com revestimentos orgânicos leva à fragilidade e falta de aderência. Tintas a base de óxido de zinco, no entanto, mantém sua flexibilidade e aderência em superfícies por muitos anos.

Nos últimos anos, muitos trabalhos científicos abordam o uso do ZnO nanoestruturado na fotocatalise. O ZnO pode ser usado como fotocatalisador na degradação de poluentes como rodamina 6G (LIU *et al.*, 2009), alaranjado de metila (LU *et al.*, 2008), azul de metileno (MCLAREN *et al.*, 2009), e formaldeído (WU *et al.*, 2008), na conversão de  $CO_2$  para geração de substâncias com valor agregado ( $CH_4$ ,  $CH_3OH$ ) (KURTZ *et al.*, 2005), e na produção de  $H_2$  (KURTZ *et al.*, 2005), pelo conhecido processo *water splitting*. Durante o processo de irradiação UV é produzido um par elétron-lacuna que pode ser usado em reações de oxidação ou de redução que ocorrem na superfície do fotocatalisador. Na presença de um fotocatalisador, um poluente orgânico pode ser oxidado diretamente por meio de uma lacuna fotogerada

ou indirectamente através de uma reação com grupos reativos característicos, por exemplo, o radical hidroxilo  $\text{OH}^\cdot$ , produzido na solução (JAIN, BHARGAVA e PANWAR, 2014; LAM *et al.*, 2012; LIN *et al.*, 2009). A atividade fotocatalítica de ZnO pode ser ainda melhorada, e a gama do espectro visível para óxido de zinco pode ser alargada, adicionando outros componentes (BIZARRO *et al.*, 2010).

### 2.3 FOTOCATÁLISE

A fotocatalise é uma reação química provocada pela fotoabsorção de um material sólido (fotocatalisador) atuando cataliticamente sob fotoirradiação (OHTANI, 2013). O processo fotocatalítico se fundamenta na geração de pares elétron-lacuna ( $e^-/h^+$ ), quando materiais semicondutores são iluminados com radiação de energia maior ou igual à da sua energia de bandgap. Este conjunto representa sítios reativos com capacidade pra reduzir ou oxidar substratos de interesse, conforme ilustrado na Figura 2.3.

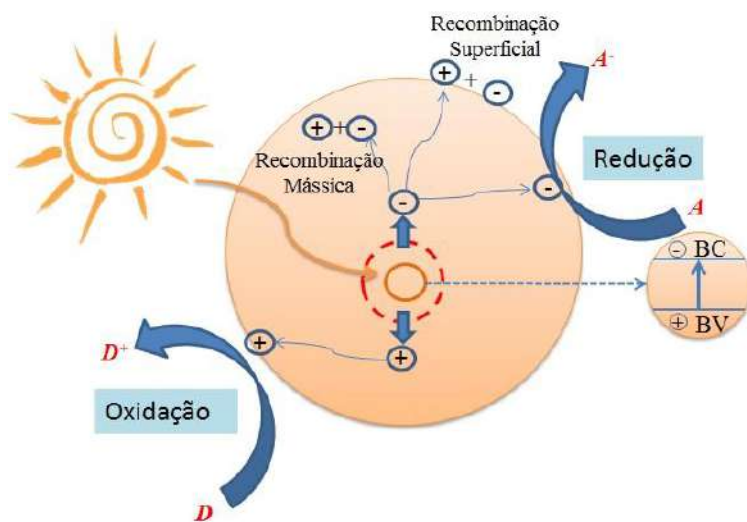


Figura 2.3 - Esquema simplificado do processo fotocatalítico. (Adaptado de LINSEBIGLER *et al.* (1995))

A fotocatalise subdivide-se em algumas etapas: primeiro ocorre a absorção de fótons de energia equivalente ou maior que seu bandgap. A absorção de luz provoca a excitação de elétrons ( $e^-$ ) da BV do semicondutor à BC e, conseqüentemente, gerando lacunas ( $h^+$ ) na BV. Posteriormente os elétrons e lacunas são transportados pelo semicondutor até sua superfície sendo aprisionados ou sofrendo recombinação radiativa

ou não radiativa para as bandas de origem. A recombinação do par  $e^-/h^+$ , que ocorre no volume do fotocatalisador ou em sua superfície, impede que as cargas sejam transferidas aos compostos adsorvidos e, por isso, representa a principal causa das baixas taxas de reação em reações fotocatalíticas. As reações ocorrem quanto à transferência de carga às espécies adsorvidas na superfície do fotocatalisador, onde os elétrons e as lacunas são transferidos para as espécies adsorvidas aceptoras (A) e doadoras (D) de  $e^-$ , respectivamente. A taxa de transferência de carga vai depender das posições das bandas do fotocatalisador e do potencial redox das espécies adsorvidas (LIU *et al.*, 2012).

Há também algumas situações que podem interferir no processo fotocatalítico, tais como:

- o modo como a molécula se conectará à superfície do fotocatalisador o que influencia sua estrutura eletrônica e, conseqüentemente, as propriedades redox;
- a formação de produtos sofrerá influência da interação e relação com a transferência do par  $e^-/h^+$  com os diversos grupos funcionais envolvidos nas reações de fotorredução e fotooxidação.

A estrutura cristalográfica e as propriedades texturais do material fotoativo influenciam o processo fotocatalítico, bem como sua morfologia.

#### **2.4.1 Principais aplicações da fotocatalise**

A fotocatalise pode ser utilizada com diferentes objetivos e aplicada como etapa única ou etapa complementar a algum processo, isso é possível devido a presença de sítios ativos tanto para redução quanto para oxidação.

Mediante o cenário energético atual, as tecnologias voltadas para fontes alternativas de energia tem despertado o interesse da comunidade científica. O processo de fotocatalise voltado para síntese, tanto para produção de hidrogênio ( $H_2$ ) por meio da fotooxidação da água ou pela fotorredução de  $CO_2$  estão mostrando-se promissoras por apresentarem aplicação industrial. Porém, tais processos ainda carecem de estudos mais detalhados relacionados aos mecanismos de reação, o que permitiria aumentar a eficiência quântica e a taxa de reação dos fotocatalisadores.

As aplicações que envolvem a fotocatalise abrangem as mais diversas áreas, sendo a principal aplicação voltada para a área ambiental.

Há pesquisas para o tratamento contra o câncer que mostram que procedimentos endoscópicos poderiam ser utilizados para iluminar um fotocatalisador com fibras óticas criando espécies de oxigênio reativas para matar células cancerígenas (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

Os processos fotocatalíticos de tratamento de água compõem os POA's (Processos Oxidativos Avançados), que abrangem uma variedade de métodos de geração de radicais hidroxila e outras espécies reativas de oxigênio e que são uma promessa no campo da purificação e do tratamento de água, dada a potencialidade de aplicação em pequena escala e de forma barata em comparação com sistemas convencionais como ultra e nanofiltração e osmose reversa (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

Fotooxidação da água para geração de  $H_2$  e a fotorredução catalítica de  $CO_2$ , para produção de compostos de maior teor energético como metano e metanol, são as principais aplicações no campo do armazenamento de energia solar em energia química.

Materiais fotocatalíticos podem apresentar superfícies com propriedades auto-limpantes, auto-esterilizantes, auto-degradantes ou anti-embaçamento, úteis em hospitais e nas indústrias de construção e automotivas, principalmente (HERNÁNDEZ-ALONSO, PORTELA e CORONADO, 2013).

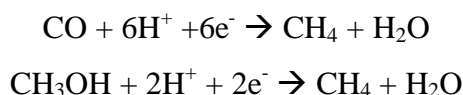
A purificação de ar por fotocatalise pode ser prevista para ambientes fechados, desde residências a fábricas, ou abertos, como concreto para rodovias, paredes de túneis e edifícios. Cada ambiente possui poluentes específicos a serem tratados com concentrações e fluxos diferentes (IBHADON e FITZPATRICK, 2013).

Em se tratando de combustíveis renováveis, a produção de hidrogênio tem sido debatida como solução para questões ambientais e energéticas. E tem recebido muita atenção por motivos que vão desde a não emissão de  $CO_2$  durante seu processo de combustão até sua capacidade de armazenar maiores quantidades de energia por massa que a gasolina e o gás natural, por exemplo (MA *et al.*, 2014).

A fotorredução do  $CO_2$  pode fornecer inúmeros produtos, apresentados de forma resumida na Tabela 2.1. O monóxido de carbono (CO) é o produto mais comum, uma vez que a reação precisa apenas de dois prótons e dois elétrons. O ácido fórmico (HCOOH) também é um produto comum, que consome a mesma quantidade de prótons e elétrons, mas requer potencial de redução ligeiramente mais elevado do que para a



formação de CO (WANG, SOULIS e YANG, 2014). Outros produtos são geralmente mais difíceis de serem formados em sistemas gás-sólido uma vez que precisam de mais elétrons e mais prótons mesmo que as reações sejam termodinamicamente favoráveis. Da mesma forma um mesmo produto pode ser formado por diferentes reações como, por exemplo, o metano:



As reações dispostas na Tabela 2.1 são exemplos de formação de produtos cujos mecanismos apresentam complexidade e em alguns casos precisam de múltiplas etapas reacionais para serem formados (HABISREUTINGER *et al.*, 2013; FERREIRA NETO, 2015).

Tabela 2.1 – Possíveis reações de fotorredução de CO<sub>2</sub> com potenciais de redução (INOUE *et al.*, 1979; SUTIN, CREUTZ e FUJITA, 1997; FUJITA 1999; USUBHARATANA *et al.*, 2006; INDRAKANTI *et al.*, 2009).

<b>Formação de:</b>	<b>Reação de fotorredução</b>	<b>E<sup>o</sup><sub>redox</sub></b>
H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	-0,41
Radical CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → CO <sub>2</sub> •	-1,90
Acido fórmico	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → HCO <sub>2</sub> H	-0,61
Monóxido de carbono	CO <sub>2</sub> + 2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → CO + H <sub>2</sub> O	-0,53
Formaldeído	CO <sub>2</sub> + 4H <sup>+</sup> + 4e <sup>-</sup> → HCHO + H <sub>2</sub> O	-0,48
Metanol	CO <sub>2</sub> + 6H <sup>+</sup> + 6e <sup>-</sup> → CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O	-0,38
Metano	CO <sub>2</sub> + 8H <sup>+</sup> + 8e <sup>-</sup> → CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O	-0,24
Etanol	2CO <sub>2</sub> + 12H <sup>+</sup> + 12e <sup>-</sup> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O	-0,16

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata de descrever as técnicas utilizadas para a síntese das amostras nanoestruturadas a base de óxido de zinco juntamente com as técnicas de análise empregadas em suas caracterizações.

A Tabela 3.1 apresenta um resumo das condições de síntese utilizadas no trabalho, contendo os reagentes utilizados, temperatura e tempo de reação, temperatura de calcinação e os surfactante utilizados na síntese.

As amostras foram preparadas empregando-se métodos de via úmida e diferentes variáveis de processo tais com o sal precursor, natureza química do agente precipitante, concentração do agente precipitante, temperatura da síntese e o uso dos surfactantes CTAB (brometo de cetiltrimetilamônio) e PEG (polietilenoglicol), de modo a se obter materiais com diferentes características morfológicas, estruturais e ópticas.

Em sequência são descritos os métodos de caracterização: adsorção de nitrogênio a 77K (BET), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis (DRS), espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Finalmente é descrita a unidade e procedimento experimental adotada para testar a reatividade de três amostras sintetizadas na fotorredução do CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>.

As etapas referentes à síntese dos nanomateriais foram realizadas no Laboratório do Grupo Interdisciplinar de Fenômenos de Interface (GRIFIT) enquanto as caracterizações foram realizadas no Núcleo de Catálise (NUCAT), ambos do programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

Tabela 3.1 – Amostras sintetizadas e condições de síntese utilizadas.

Amostra	Método	Sal Precursor	Ag. Precipit.	Temperatura e tempo de reação	Tratamento térmico	Temp. de calcinação	Surfactante
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-0,5M</sub>	Precipitação direta	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	60°/5h	Mufla	500°C/1h	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-2M</sub>	Precipitação direta	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	60°/5h	Mufla	500°C/1h	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-2M*</sub>	Precipitação direta	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	60°/5h	Calcinador	500°C/1h	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-4M</sub>	Precipitação direta	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	60°/5h	Mufla	500°C/1h	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-4M*</sub>	Precipitação direta	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	60°/5h	Calcinador	500°C/1h	-
ZnO <sub>NH3-AcZn-PEG</sub>	Sol-gel	Ac. Zinco	NH <sub>4</sub> OH	40°/2h	Calcinador	500°C/1h	PEG
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>	Precipitação direta	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OH	70°/1h	Calcinador	500°C/1h	CTAB
ZnO <sub>Na2CO3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>	Precipitação inversa	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70°	Calcinador	350°C/2h	CTAB
ZnO <sub>Na2CO3-Zn(NO3)2</sub>	Precipitação direta	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70°	Calcinador	350°C/2h	-
ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub>	Coprecipitação	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70°	Calcinador	350°C/2h	-
ZnO <sub>NaOH-Zn(NO3)2</sub>	Precipitação direta	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaOH	70°/3h		500°C/1h	-

### 3.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

Todas as sínteses foram realizadas em um balão de aquecimento tri-tubulado, acoplado a um sistema de resfriamento de temperatura controlada. Na Figura 3.1 está representado um esquema geral do aparato utilizado.

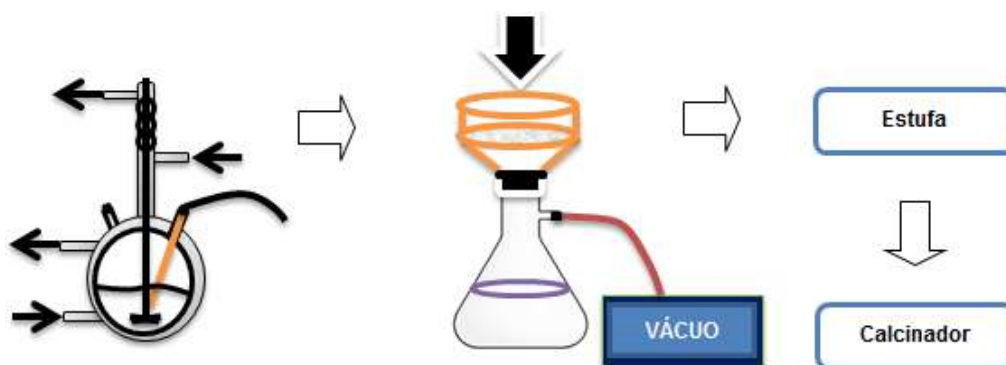


Figura 3.1 - Etapas realizadas nos processos de síntese.

As amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-0,5M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-2M}^*}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-2M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-4M}^*}$  e  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-4M}}$ , foram obtidas através da reação do nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) com hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$  0,5M; 2M e 4M), segundo a metodologia descrita por WANG *et al.* (2013). O  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi adicionado lentamente a solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,5M sob constante agitação e aquecimento de 60°C. A adição do agente precipitante foi interrompida quando o sistema atingiu pH 8,5 ( $\pm 0,5$ ), deixando-se a suspensão nas mesmas condições de aquecimento e agitação por 5h. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada e álcool diversas vezes, seco a 80°C por 5h e então calcinado a 500°C/1h (taxa de aquecimento 10°C/min) em atmosfera inerte (10mL  $\text{N}_2/\text{min}^*$ ) e em mufla (2M e 4M). A Figura 3.2 apresenta um fluxograma com as condições de síntese utilizadas.

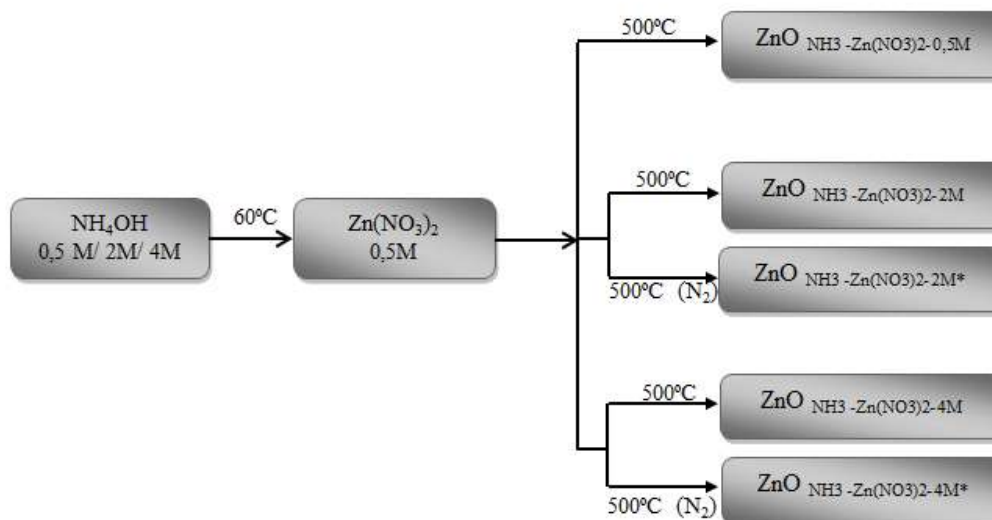


Figura 3.2 - Fluxograma da síntese das amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}0,5\text{M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}2\text{M}^*}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}2\text{M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}4\text{M}^*}$  e  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}4\text{M}}$ .

A síntese da amostra  $\text{ZnO}_{\text{NaOH-NO}_3}$  foi realizada através da reação de 100 mL de hidróxido de sódio 4M (NaOH) adicionados a 100mL de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,2M, aquecidos a 70°C sob constante agitação por 3 horas conforme descrita por SEPULVEDA-GUZMAN (2009). Utilizou-se ácido nítrico 2M para correção do pH, resultando em pH 11. Após seco, o material foi calcinado a 500°C por 1h (taxa de aquecimento 10°C/min) em atmosfera inerte (10mL  $\text{N}_2$ /min). Na Figura 3.3 estão ilustradas as etapas referentes ao processo de síntese.

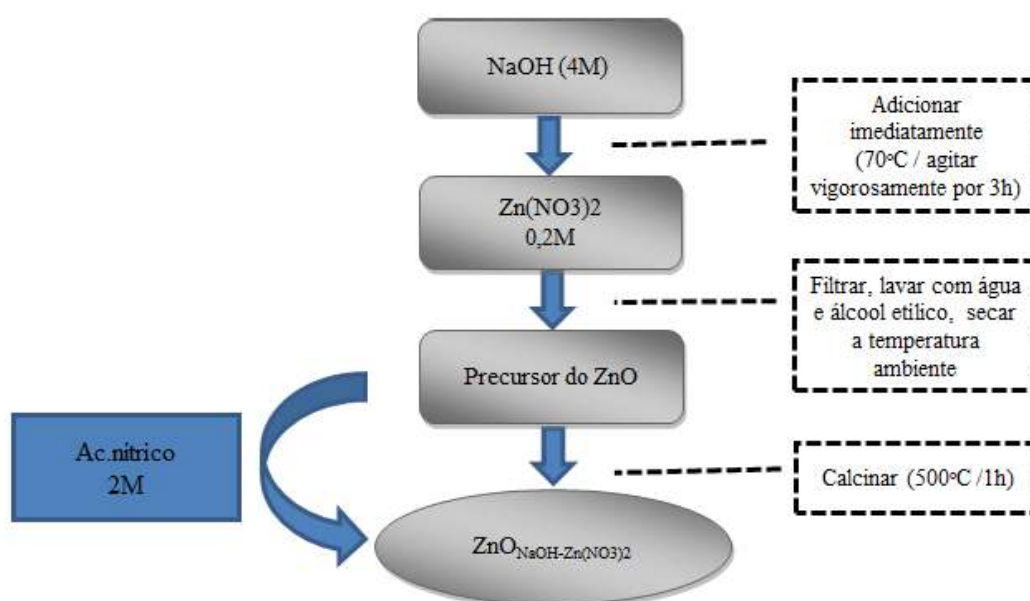


Figura 3.3 - Fluxograma com as etapas da síntese da amostra  $\text{ZnO}_{\text{NaOH-Zn}(\text{NO}_3)_2}$ .

As amostras  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  e  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  foram obtidas pelo método descrito por LE VALANT *et al.* (2015) com algumas modificações. A amostra  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  foi obtido pela coprecipitação da mistura de uma solução de nitrato de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) 0,7M com nitrato de cobre 0,3M ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) mantida sob constante agitação e aquecimento de 70°C, na qual foi adicionado lentamente carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 4M, até que fosse atingido um pH 8 ( $\pm 0,5$ ). O precipitado obtido foi lavado com água e álcool etílico, seco a 100°C por uma noite e então calcinado em  $\text{N}_2$  à 350°C por 2h. A maior percentagens de cobre adotada, quando comparada com as usadas para os fotocatalisadores de  $\text{TiO}_2$ , que ficam na faixa de 0,6 a 6% (TSENG *et al.*, 2002), 0,5 - 10% (SLAMET *et al.*, 2005) e 2-8% (FERREIRA NETO, 2015), tem como objetivo a formação de uma fase precursora mista que propicie a dispersão homogênea do cobre, sem formação de fase segregada e sem recobrimento da matriz de ZnO.

A amostra  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2}$  foi obtida pela adição lenta de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4M em 50mL de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  1M até que se atingisse pH 8 ( $\pm 0,5$ ). O sistema reacional foi mantido a 70°C e constante agitação. Após a obtenção do precipitado, seguiu-se os mesmos procedimentos descritos anteriormente.

Para a síntese da amostra  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  foi feita uma solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4M (50 mL) acrescida de 1,82g de CTAB. Essa solução foi gotejada a uma solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  1M até que fosse atingido pH 8 ( $\pm 0,5$ ). Esse sistema foi mantido sob constante agitação e aquecimento de 70°C. O precipitado obtido foi lavado com água e álcool etílico, seco a 100°C por uma noite e então calcinado em  $\text{N}_2$  a 350°C por 2h (taxa de aquecimento 10°C/min). A Figura 3.4 ilustra as etapas referentes aos processos de síntese.

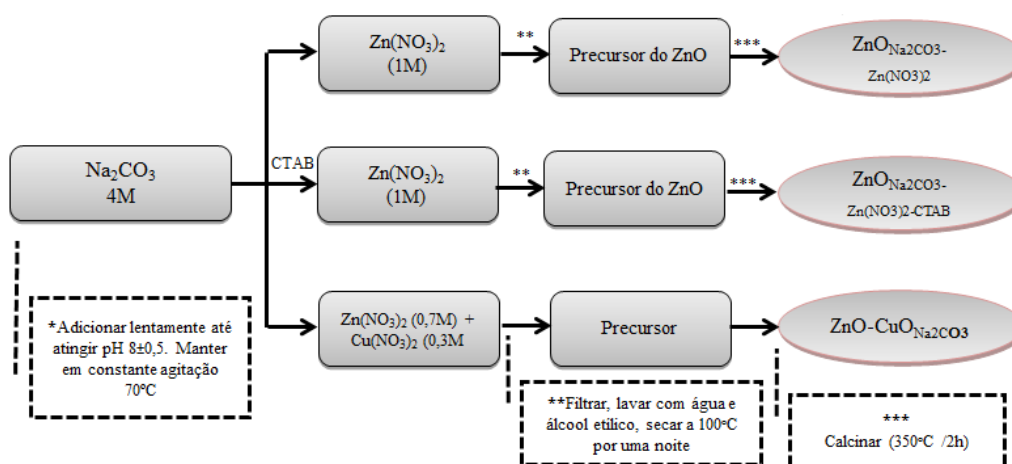


Figura 3.4 – Fluxograma das etapas de síntese das amostras  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}$  e  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ .

As nanopartículas codificadas em  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}$  foram obtidas pelo procedimento descrito por SUWANBOON, AMORNPITOKSUK e MUENSIT (2011). Foi utilizado 100 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  0,04M acrescida de 7,28g de CTAB, agitada por 1h para garantir a homogeneidade. Posteriormente, adicionou-se lentamente 100mL de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,02M, afim de iniciar o processo de precipitação. O sistema foi mantido por 1h a  $70^\circ\text{C}$  sob constante agitação. O precipitado obtido foi lavado diversas vezes com etanol e água destilada, centrifugado e colocado para secar a temperatura ambiente por 24h e então calcinado a  $500^\circ\text{C}$  por 1h em atmosfera inerte ( $10\text{mL N}_2/\text{min}$ ). A Figura 3.5 apresenta o fluxograma referente às etapas utilizadas no processo.

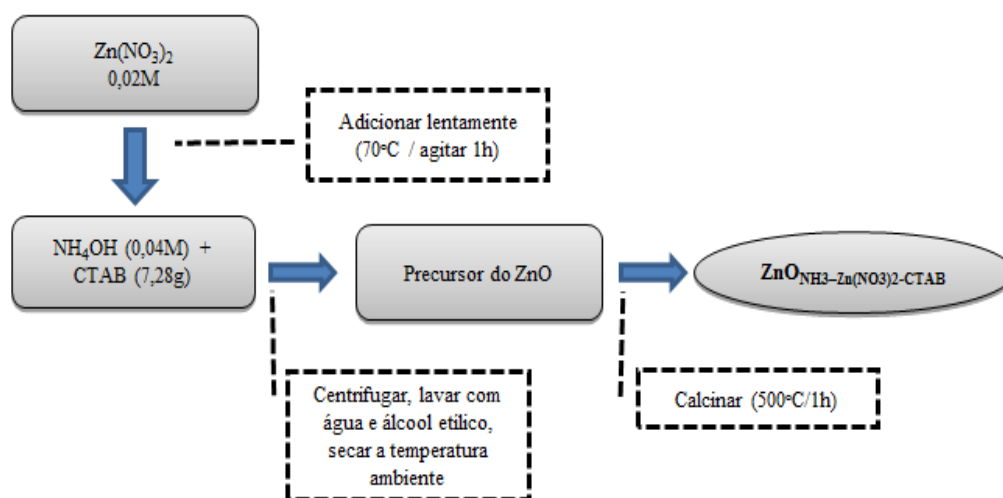


Figura 3.5- Fluxograma das etapas de síntese da amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}$ .

A síntese da amostra  $ZnO_{PEG-AcZn-NH_3}$  foi realizada segundo a metodologia utilizada por RAZA, HAQUE e MUNEEER (2014). Foi utilizado 10g de acetato de zinco e 5mL de polietileno glicol (PEG). Os dois reagentes foram dissolvidos em 100mL de água destilada e a solução foi agitada por 45 minutos, sob aquecimento de 40°C. Posteriormente, 100ml de uma solução de  $NH_4OH$  0,2M foi adicionada lentamente a solução de acetato de zinco com PEG. O sistema foi agitado continuamente por 2h e aquecido a 40°C. O precipitado formado foi filtrado, lavado com água destilada e álcool etílico, seco a 100°C por uma noite e posteriormente calcinado a 500° por 1h (taxa de aquecimento 10°C/min) em atmosfera inerte ( $N_2$  - 10mL/mim). A Figura 3.6 apresenta o fluxograma referente às etapas utilizadas no processo.

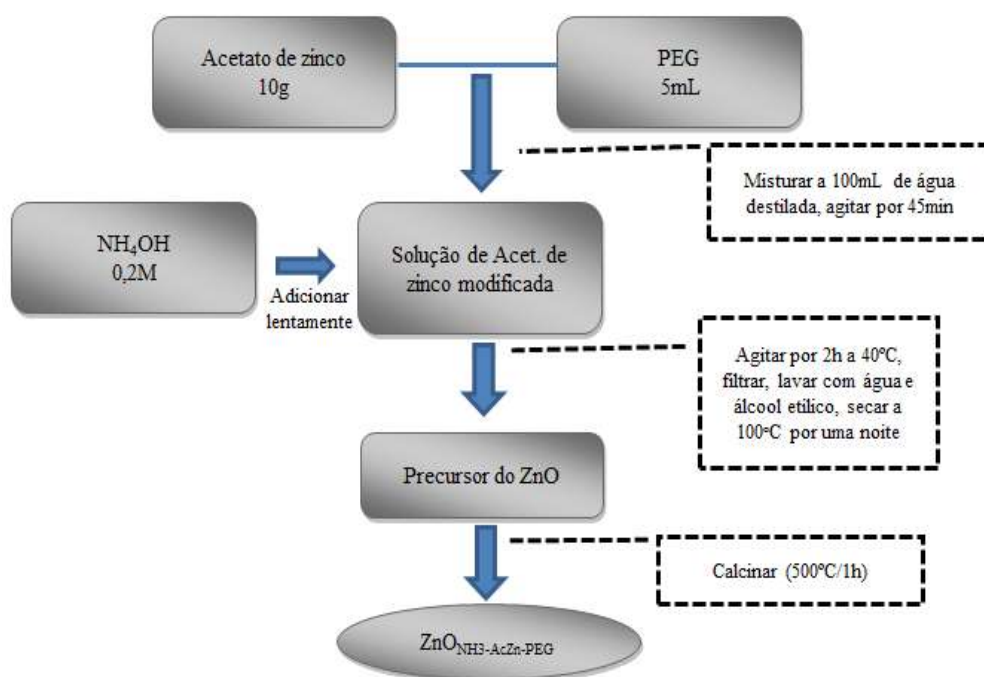


Figura 3.6 - Fluxograma das etapas de síntese da amostra  $ZnO_{NH_3-AcZn-PEG}$

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram caracterizadas quanto às propriedades texturais, composição química, morfológicas, ópticas, estruturais e reatividade perante a redução de  $CO_2$  com  $H_2$ .



### 3.2.1 Adsorção Física de N<sub>2</sub>

Para a caracterização textural dos materiais produzidos, foram determinadas a superfície específica (método BET), volume de poros (método BJH, entre 17 e 3000 Å) e tamanho médio de poro (4V/A pelo método BET) através da adsorção física de N<sub>2</sub> a 77K, utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2010. Primeiramente, as amostras foram pré-tratadas sob vácuo à 300°C, durante 12 horas, seguida de resfriamento, pesagem e posterior etapa de adsorção.

### 3.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Neste trabalho, os difratogramas foram obtidos em um aparelho Rigaku modelo Miniflex com radiação de cobre ( $\text{CuK}\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Os valores de  $2\theta$  variaram de 10° a 90° com uma taxa de 2°/min, passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo. Através da análise dos difratogramas, foi possível avaliar as fases cristalinas presentes no material e a existência de possíveis fases segregadas dos óxidos, sendo elas identificadas com auxílio do *software* JADE 5.0, comparando os dados obtidos com o banco de dados PC-PDF (Powder Diffraction File – PDF para PC). O programa JADE também possibilitou o cálculo do tamanho médio do cristalito das fases de interesse.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Para quantificação das fases presentes na amostra ZnO-CuO<sub>Nas2CO3</sub> foi utilizado o *software* “*FullProof*”, o qual consiste em estimar cada estrutura presente sendo necessário fornecer ao programa os parâmetros de rede de cada estrutura identificada qualitativamente no difratograma de raios X.

### 3.2.3 Refinamento pelo método de Rietveld

O método de Rietveld, utilizando o *software* “*FullProof*” foi aplicado para identificação e quantificação das fases cristalinas assim como para determinação do tamanho do cristalito da amostra ZnO-CuO<sub>Nas2CO3</sub>.

O objetivo principal do Método de Rietveld é o refinamento das estruturas cristalinas com os dados da difração da amostra por meio de modelos teóricos usando o método dos mínimos quadrados. O padrão calculado é obtido pela introdução dos dados cristalográficos como grupo espacial, parâmetros de rede, posições atômicas, entre outras e ajustado ao padrão observado no difratograma, fornecendo os parâmetros estruturais da amostra e parâmetros do perfil da difração.

### **3.2.4 Espectroscopia de Fluorescência de raios X (FRX)**

As amostras foram submetidas à análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) onde foi utilizado um aparelho Rigaku modelo RIX 3100 a fim de detectar possíveis impurezas provenientes dos métodos de preparação, visto que algumas amostras foram sintetizadas com reagentes que continham sódio (Na). As pastilhas foram preparadas em uma prensa da Perkin Elmer, utilizando aproximadamente 300mg de material, prensados em 4 toneladas e obtendo-se pastilhas com diâmetro de 18 mm.

### **3.2.5 Espectroscopia de reflectância Difusa no UV-Vis (DRS)**

Para a obtenção dos espectros eletrônicos de reflectância difusa UV-Vis, utilizou-se um espectrofotômetro Varian Cary modelo 5 UV-Vis-NIR. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, sendo utilizado o sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) como padrão de referência. A faixa espectral estudada foi de 200 a 800 nm.

A espectroscopia UV-vis baseia-se na absorção de energia no ultravioleta (UV) e na faixa visível da radiação eletromagnética. A absorção induz uma excitação de um elétron de um menor para um maior nível atômico ou molecular de energia. Quando a luz incide sobre uma amostra sólida utilizando um espectrofotômetro de reflectância, pode ocorrer reflexão especular, quando a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, onde ela é refletida em diferentes direções. E a reflexão difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (na forma de pó). A intensidade da luz espalhada no material é comparada a uma referência que não absorve e a razão entre a luz espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda (NOWAK *et al.*, 2009).

O espectro proveniente do DRS pode ser utilizado para a obtenção do bandgap do material. Para isso, o espectro obtido “Absorbância x Comprimento de Onda” é transformado em Função de Kubelka Munk modificada  $(F(R)hv)^n \times E$ , ( $n = 1/2, 3/2, 2$  ou  $3$ ), conhecido como gráfico de Tauc. Para o cálculo do bandgap dos materiais foi considerado uma transição permitida direta, em que o valor de  $n = 1/2$ .

O bandgap é a energia necessária para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução, sendo o comprimento de onda ( $\lambda$ ) inversamente proporcional ao seu valor. A Equação 3.1 fornece o valor das energias para cada comprimento de onda obtido.

$$E = \frac{1239,8}{\lambda} \text{ [eV]} \quad (3.1)$$

Para a obtenção do bandgap é necessário primeiramente a obtenção da função Kubelka Munk “F(R)” (Equação 3.2) que relaciona os espectros de reflectância difusa com a concentração de cada molécula presente na amostra.

$$f(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.2)$$

Sendo  $R_{\infty} = \frac{1}{10 \text{absorbância}}$  a reflectância difusa. Com o espectro resultante calcula-se a energia de bandgap a partir da interseção da extrapolação linear do espectro com a abscissa.

### 3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para o estudo da morfologia dos sólidos sintetizados. As análises foram realizadas no laboratório do núcleo de catálise da UFRJ (NUCAT) e no laboratório de caracterização de sólidos do Instituto Militar de Engenharia (IME), ambos fabricados pela FEI Company, modelo Quanta 400 e 250, respectivamente. A tensão utilizada para a maior parte das análises dos materiais estudados foi de 20kV para a análise realizada no NUCAT e 30kV para as análises realizadas no IME. Resolução nominal de 1,2 nm em alto vácuo e elétrons secundários

(SE). As ampliações variaram de 5000x a 200 000x. Todas as amostras necessitaram de recobrimento para realização da análise por não serem condutoras. E os detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de "spot" e distância de trabalho (WD), bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias.

### 3.3 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO POR DRIFTS E ESPECTRO DE MASSAS

De todos os materiais sintetizados, foram selecionados três amostras, ZnO-CuO<sub>Na2Co3</sub>, ZnO<sub>Na2Co3</sub>- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e ZnO<sub>NH3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2m\*, consideradas as mais representativas devido às diferenças do tamanho de cristalito, superfície específica e bandgap do material.

A Figura 3.7 apresenta um fluxograma destacando as principais etapas realizadas na análise. Os testes de reatividade foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Perkin Elmer e modelo Spectrum 100 FTIR, equipado com acessório de refletância difusa com geometria Praying Mantis da marca Harricks, câmara de aquecimento, detector MCT (HgCdTe) resfriado com nitrogênio líquido e janela de ZnSe (Figura 3.7) contendo um espectrofotômetro de massas quadrupolar QMS 200 (Omnistar, Pfeiffer Vacuum) com detector de Chanitron acoplado ao sistema.

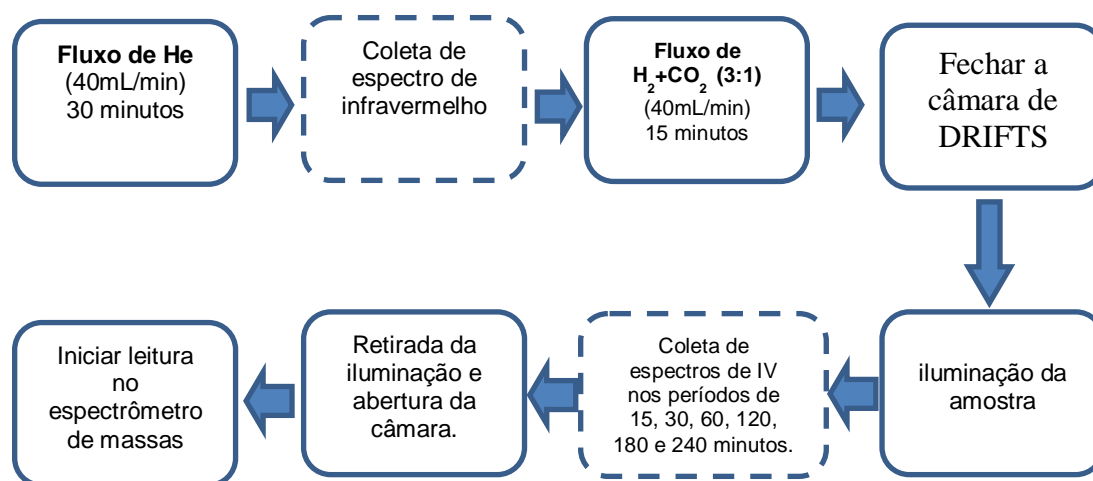


Figura 3.7 - Fluxograma com as etapas realizadas na análise de DRIFTS.



Figura 3.8- Unidade de DRIFTS utilizada no experimento.

Os espectros de IV foram obtidos com um número de varredura de 150 scans e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , com faixa de análise de  $4000 - 500\text{ cm}^{-1}$ . Para iluminação UV da amostra, foi utilizada uma lâmpada de mercúrio de 100 W com filtro para 365 nm da EXFO (OmniCure Series 1000).

As medidas de espectroscopia de massas (MS) foram realizadas ao final da análise de DRIFTS. A análise consistiu em uma medida qualitativa iniciada com a liberação dos gases armazenados na câmara de DRIFTS ao longo da análise. Os gases foram arrastados para o espectro de massas por meio de um fluxo contínuo de hélio acionado imediatamente com a abertura da câmara de DRIFTS para passagem dos gases, onde foram monitorados continuamente através de um computador acoplado.

A análise foi realizada conforme os seguintes passos (Figura 3.9):

- a) Foi realizado um pré-tratamento das amostras com fluxo de hélio (He) a 40 mL/min durante 30 minutos a 70°C na câmara do DRIFTS (5); Foi mantido paralelamente um fluxo de He para o MS a fim de garantir a limpeza do ducto (1);
- b) Em seguida foi feita uma leitura da amostra (background) coletando-se um espectro de infravermelho;
- c) Iniciou-se a passagem de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> a 40 mL/min na proporção 3:1 (30 mL/min de CO<sub>2</sub> e 10 mL/min de H<sub>2</sub>) durante 15 min a 70°C (2). Nos 5 primeiros minutos foi realizada uma nova leitura da amostra;
- d) Terminado os 15 minutos, fechou-se a saída dos gases na câmara de DRIFTS (3), mantendo a entrada da mistura reacional por mais 2 minutos para então a entrada da câmara também ser fechada (4);
- e) Por conseguinte, deu-se início a etapa de iluminação por um período de 4 horas, com espectros de infravermelho coletados nos períodos de 15, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos;
- f) Passado os 240 minutos de análise em DRIFTS, interrompeu-se o fornecimento de iluminação para o sistema e abriu-se entrada dos gases armazenados na câmara para o espectrômetro de massas sob um fluxo de hélio a 40mL/min; O fluxo de He enviado diretamente para o MS foi interrompido sendo enviado para um exaustor (6).

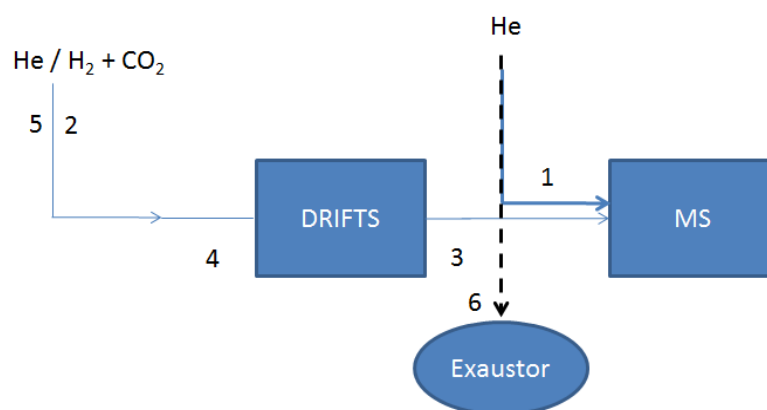


Figura 3.9 - Fluxograma do processo de análise de DRIFTS.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes à preparação das amostras de óxido de zinco nanoestruturado, codificadas em  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-0,5M}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M^*}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M^*}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ ,  $ZnO_{NH_3-AcZn-PEG}$ ,  $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ ,  $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2}$  e  $ZnO_{NaOH-Zn(NO_3)_2}$ , e do óxido misto de Cu/Zn codificada em  $ZnO-CuO_{Na_2CO_3}$ . As amostras foram codificadas de acordo com as características do método de síntese. Os índices se referem ao sal precursor, agente precipitante utilizado, concentração do agente precipitante e surfactante.

Como registrado anteriormente, as amostras foram preparadas por métodos de via úmida empregando-se diferentes variáveis de processo tais com o sal precursor, natureza química do agente precipitante, concentração do agente precipitante, temperatura da síntese, uso dos surfactantes CTAB e PEG, de modo a se obter materiais com diferentes características morfológicas, estruturais e ópticas.

A síntese de nanoestruturas por técnicas de precipitação e coprecipitação depende, fundamentalmente, do controle da velocidade de nucleação e crescimento dos cristais assim como de dissolução e reprecipitação ou crescimento por nucleação heterogênea (LIU e GAO, 2015). Neste sentido é importante o controle e avaliação da influência de inúmeros parâmetros que influenciam estes fenômenos de interface tais como: grau de supersaturação, concentração e natureza dos sais, temperatura, concentração, ordem e velocidade de adição dos reagentes e tempo de envelhecimento, entre outros. Da mesma forma o desenvolvimento e sistematização de métodos de síntese exige a identificação e correlação da influência destes parâmetros nas propriedades físico-químicas dos materiais sintetizados.

Todas as amostras foram preparadas no Laboratório do Grupo de Fenômenos de Interface (GRIFIT) e os testes de caracterização, assim como de avaliação da reatividade fotocatalítica foram realizados no Laboratório do Núcleo de Catálise (NUCAT).

## 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As técnicas de caracterização foram utilizadas para avaliar as propriedades físico-químicas dos materiais preparados tais como, composição química, morfologia, estrutura, pureza e reatividade fotocatalítica dos materiais sintetizados.

### 4.1.1 Determinação da composição química

Resultados da análise de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) estão compilados na Tabela 4.1 que apresenta os teores dos óxidos de zinco, cobre e de contaminantes. A análise da amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  não foi realizada devido a baixa quantidade de amostra produzida.

Tabela 4.1 – Teores reais dos óxidos presentes nas amostras sintetizadas.

<b>Amostra</b>	<b>ZnO</b> (%m/m)	<b>SiO<sub>2</sub></b> (%m/m)	<b>SO<sub>3</sub></b> (%m/m)	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> (%m/m)	<b>CuO</b> (%m/m)
<b>ZnO</b> <sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0,5M</sub>	98,39	0,92	0,31	0,21	-
<b>ZnO</b> <sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2M</sub>	99,19	0,38	0,17	0,14	-
<b>ZnO</b> <sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2M*</sub>	99,03	0,69	0,19	0,04	-
<b>ZnO</b> <sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4M</sub>	99,14	0,46	0,17	0,13	-
<b>ZnO</b> <sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4M*</sub>	98,90	0,31	0,14	0,32	-
<b>ZnO</b> <sub>NH<sub>3</sub>-AcZn-PEG</sub>	98,25	-	0,29	-	-
<b>ZnO</b> <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CTAB</sub>	96,15	2,53	1,07	0,09	-
<b>ZnO</b> <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>	96,48	2,17	1,00	0,15	-
<b>ZnO</b> <sub>NaOH-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>	99,68	-	0,19	-	-
<b>ZnO-CuO</b> <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>	69,32	-	-	-	30,78

\* amostra calcinada com fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Os resultados mostram que a porcentagem de ZnO está na faixa de 96,15 – 99,68 % indicando a obtenção de óxidos com elevada pureza. Registra-se que a porcentagem de impurezas, tais como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0,13 – 0,32%), SO<sub>3</sub> (0,14 – 1%), SiO<sub>2</sub> (0,31 – 2,53%), pode ser proveniente do sal precursor e/ou devido a contaminação durante a preparação da pastilha. O óxido misto possui uma quantidade de ZnO igual a



69,32%<sub>m/m</sub> e de CuO de 30,78%<sub>m/m</sub>, não sendo identificado a presença de contaminantes.

#### 4.1.2 Propriedades texturais

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de superfície específica, volume e diâmetro médio de poros obtidos pela análise de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77K. Esta técnica permitiu obter informações das propriedades texturais dos nanomateriais sintetizados.

Tabela 4.2 - Caracterização das propriedades texturais dos materiais sintetizados.

Amostra	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro do Poro (Å)
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-0,5M</sub>	3 ± (0,3)	0,02**	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-2M</sub>	2 ± (0,2)	0,02**	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-2M*</sub>	5,7 ± (0,5)	0,04**	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-4M</sub>	2,67 ± (0,3)	0,01**	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-4M*</sub>	2 ± (0,2)	0,02**	-
ZnO <sub>NH3-AcZn-PEG</sub>	13,6 (0,1)	0,06**	-
ZnO <sub>NH3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>	27,9 ± (0,3)	0,17	239,21
ZnO <sub>Na2CO3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>	51,57 ± (0,5)	0,28	214,42
ZnO <sub>Na2CO3-Zn(NO3)2</sub>	58,5 ± (0,6)	0,31	213,47
ZnO <sub>NaOH-Zn(NO3)2</sub>	9,0 ± (0,9)	0,04**	-
ZnO-CuO <sub>Na2CO3</sub>	86,5 ± (0,9)	0,49	224,82

\*amostra calcinada com fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

\*\*abaixo do limite de detecção.

Para a superfície específica foram obtidos valores na faixa 2 - 86m<sup>2</sup>/g e baixa porosidade para a grande maioria dos materiais sintetizados. Estes resultados são coerentes com a literatura (Tabela 4.3) que relatam resultados de ZnO nanoestruturados com superfície específica na faixa de 1,92 - 26,49 m<sup>2</sup>/g (SHINGANGE *et al.*, 2017), 2,49 – 21,55 m<sup>2</sup>/g (CAO *et al.*, 2017), 6,7 – 34 m<sup>2</sup>/g (WANG *et al.*, 2016) dentre outros e para trabalhos anteriores relacionados a óxidos mistos de Cu/Zn podemos citar os

valores de superfície específica em torno de 6 m<sup>2</sup>/g (YOO *et al.*, 2017) e 20,8 – 31,1 m<sup>2</sup>/g (JEONG *et al.*, 2015).

Tabela 4.3 – Dados de área BET da literatura.

<b>Material</b>	<b>Área BET - m<sup>2</sup>/g (Literatura)</b>	<b>Referência</b>
ZnO nanoestruturado	1,92 - 26,49	SHINGANGE <i>et al.</i> , 2017
ZnO nanoestruturado	2,49 – 21,55	CAO <i>et al.</i> , 2017
ZnO nanoestruturado	6,7 – 34	WANG <i>et al.</i> , 2016
ZnO nanoestruturado	8 – 46	BO ZHONG <i>et al.</i> , 2011
ZnO nanoestruturado	69,01	KARNAN e SELVAKUMAR, 2016
ZnO nanoestruturado	413	SOTO-VÁZQUEZ <i>et al.</i> , 2017
Óxido misto: ZnO/CuO	6	YOO <i>et al.</i> , 2017
Óxido misto: ZnO/CuO	20,8 – 31,1	JEONG <i>et al.</i> , 2015

Como pode ser observado os resultados obtidos para as amostras ZnO<sub>NH3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>, ZnO<sub>Na2CO3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>, ZnO<sub>Na2CO3-Zn(NO3)2</sub> e ZnO-CuO<sub>Na2CO3</sub> de 27,9 m<sup>2</sup>/g, 51,57 m<sup>2</sup>/g, 58,5 m<sup>2</sup>/g e 86,5 m<sup>2</sup>/g, respectivamente, são mais elevados do que a grande maioria dos resultados relatados na literatura. Observa-se também que o aumento da superfície específica está relacionado a um aumento de volume de poro e com a alteração da textura para aquela típica de materiais mesoporosos, conforme registrado na Tabela 4.2 e Figura 4.1.

A Figura 4.1 apresenta as isotermas de adsorção das amostras ZnO<sub>NH3-Zn(NO3)2-4M</sub>, ZnO<sub>Na2CO3-Zn(NO3)2</sub>, ZnO<sub>NH3-Zn(NO3)2-CTAB</sub> e ZnO-CuO<sub>Na2CO3</sub> as quais foram selecionadas devido aos materiais apresentarem diferentes propriedades texturais entre si, sendo as demais figuras apresentadas no Apêndice A.

A análise qualitativa da Figura 4.1 permite classificar as isotermas como tipo II, típica de materiais mesoporosos com superfície específica externa.

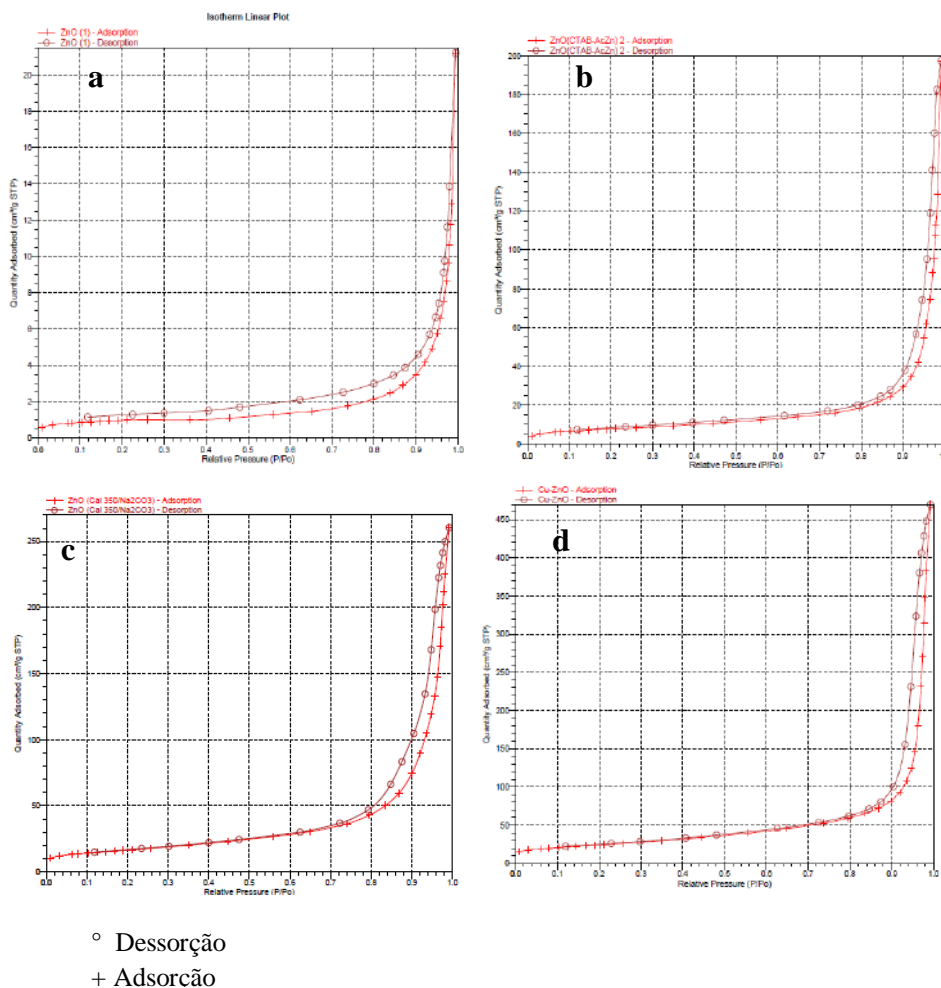


Figura 4.1 – Isothermas de adsorção das amostras (a) ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4M</sub>, (b) ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CTAB</sub>, (c) ZnO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub> e (d) ZnO-CuO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>

Esse tipo de isoterma se caracteriza por crescimento assintótico para pressões elevadas, típico da condensação de multicamadas na superfície externa. Para os materiais que apresentam porosidade representativa da ordem de 200 Å, as amostras classificam-se como de materiais mesoporosos (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Importante observar que para as amostras preparadas usando os precursores Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e NH<sub>4</sub>OH resultaram em superfícies específicas na faixa de 2 a 5,7 m<sup>2</sup>/g. O uso dos surfactantes polietilenoglicol (PEG) e brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) proporcionou um aumento significativo na superfície específica das amostras sintetizadas, de 2 para 13 m<sup>2</sup>/g e 27 m<sup>2</sup>/g.

Trabalhos de ZOU *et al.*, 2008a; ZOU *et al.*, 2008b e ZOU *et al.*, 2009 relacionam como principal causa do aumento de superfície específica à formação de porosidade, provocada pela decomposição dos surfactantes. O trabalho realizado mostra

que o uso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agente precipitante é uma rota de síntese alternativa, com bons resultados e sem dificuldades inerentes ao uso de surfactantes. Os resultados apresentados são melhores aos obtidos por LIANG *et al.*, (2016), com valores de superfícies específicas de  $29,6\text{m}^2/\text{g}$  e  $44\text{m}^2/\text{g}$ , a temperaturas de calcinação de  $450$  e  $250\text{ }^\circ\text{C}$  e por WILMER *et al.* (2003) com  $43\text{ m}^2/\text{g}$  de superfície específica.

É importante ressaltar que a incorporação de Cu provocou um aumento expressivo na superfície específica do óxido de zinco. Este resultado pode ser indicativo da formação de óxido misto ou de uma fase segregada de óxido de cobre com propriedades texturais diferenciadas. Os resultados da análise de DRX discutirão a influência de incorporação do cobre na alteração das propriedades texturais do óxido de zinco.

#### 4.1.3 Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada com o objetivo de caracterizar a estrutura e fases cristalinas presentes nas amostras assim como determinar o tamanho médio do cristalito das amostras sintetizadas

##### 4.1.3.1 Determinação da pureza e estrutura das amostras

As Figuras 4.2 a 4.6 apresentam os difratogramas das amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}0,5\text{M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}2\text{M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}2\text{M}^*}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}4\text{M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-}4\text{M}^*}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NaOH-NO}_3}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-AcZn-PEG}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-NO}_3\text{-CTAB}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  e  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ .

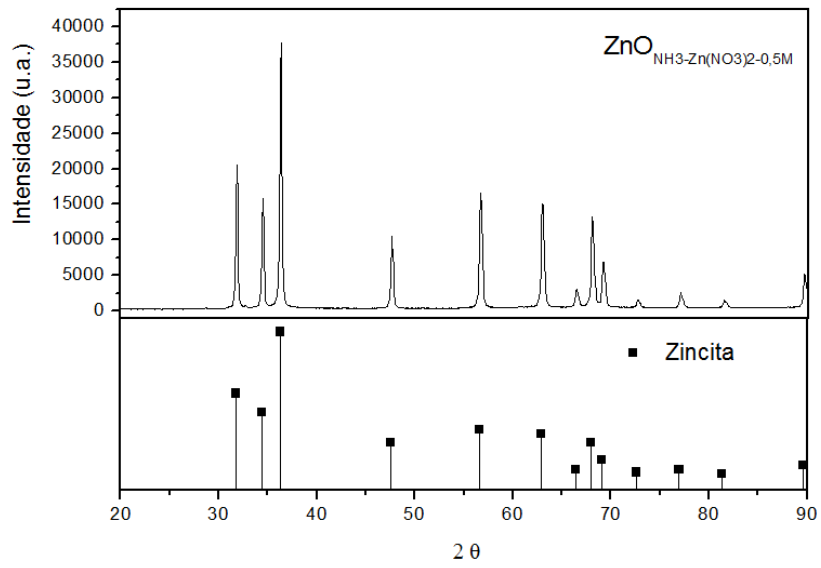


Figura 4.2 - Difratoograma da amostra de  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-0,5M}$ .

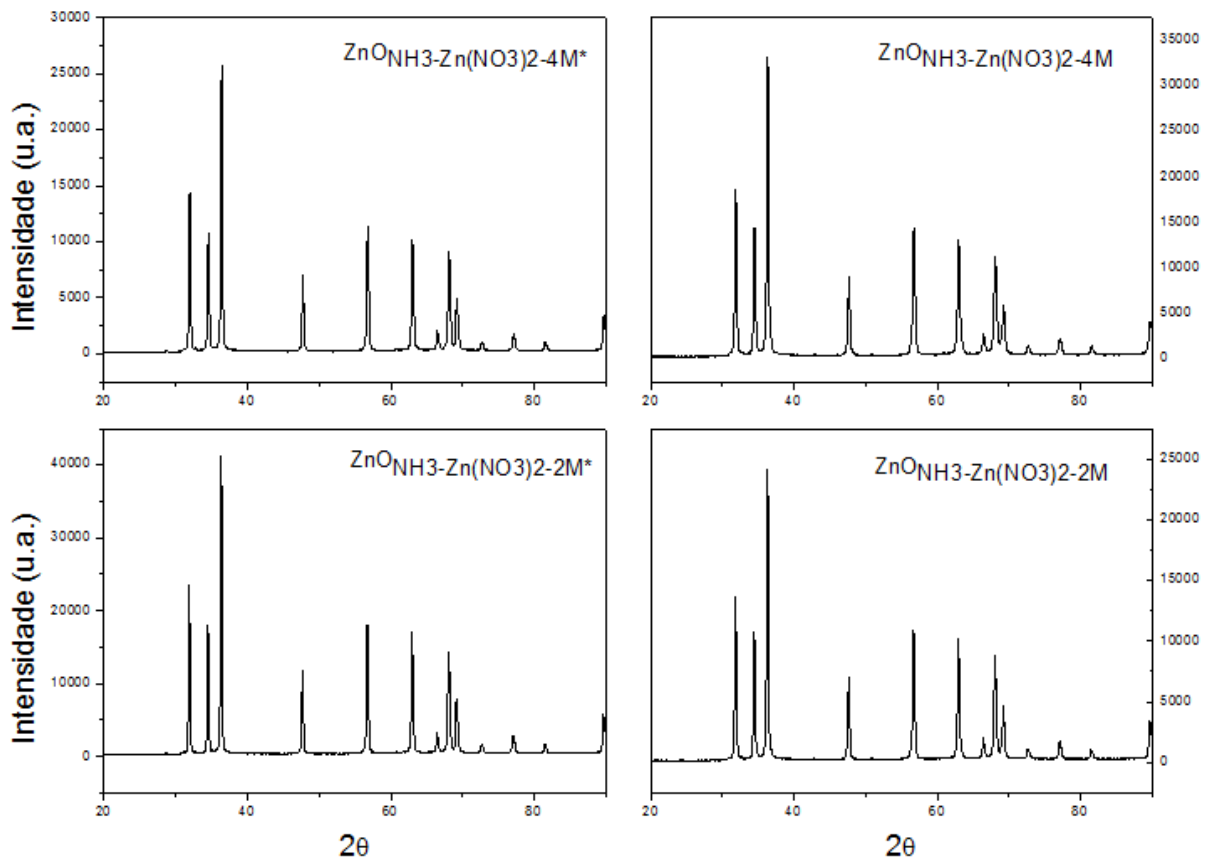


Figura 4.3 - Difratoograma das amostras  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M^*}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M}$  e  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M^*}$ .

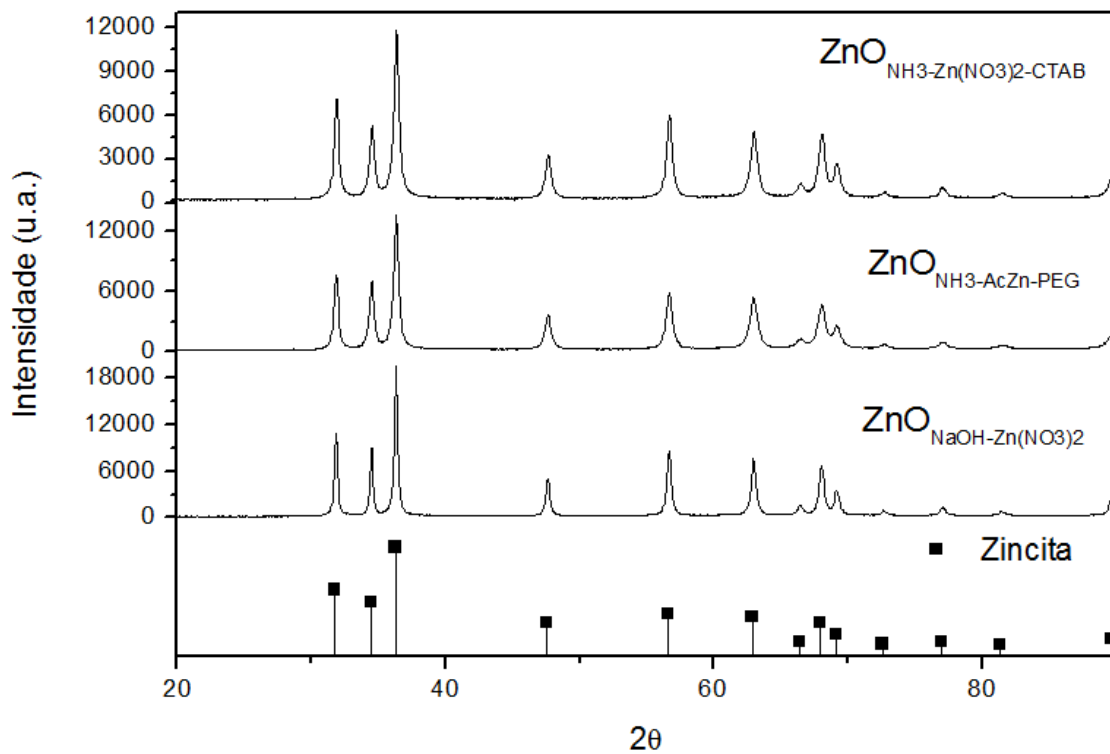


Figura 4.4 - Difratoograma das amostras  $\text{ZnO}_{\text{NaOH-Zn}(\text{NO}_3)_2}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-AcZn-PEG}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$ .

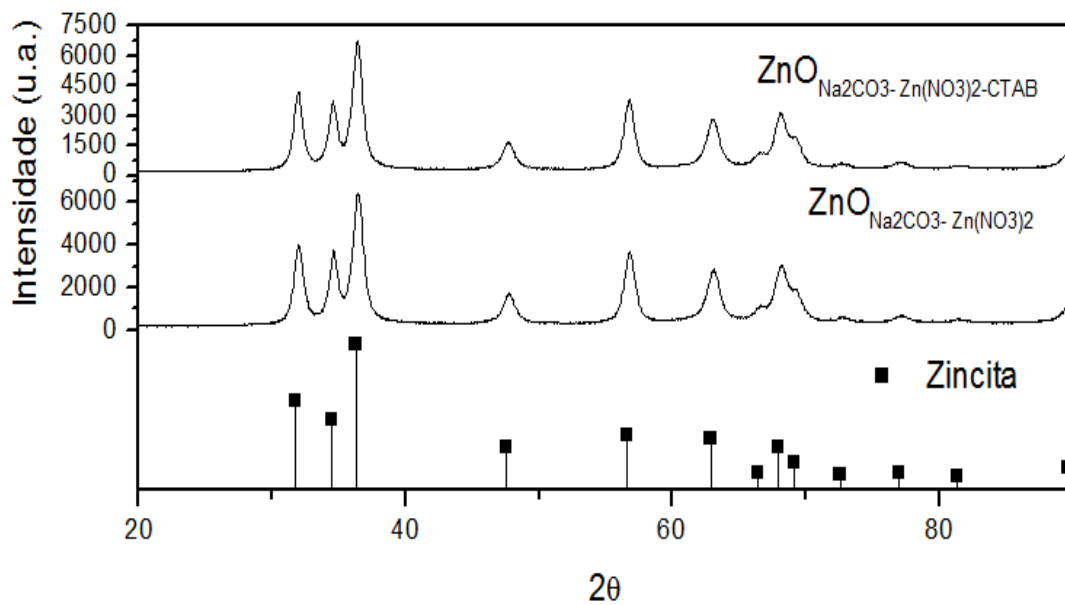


Figura 4.5- Difratoograma da amostra de  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2}$ .

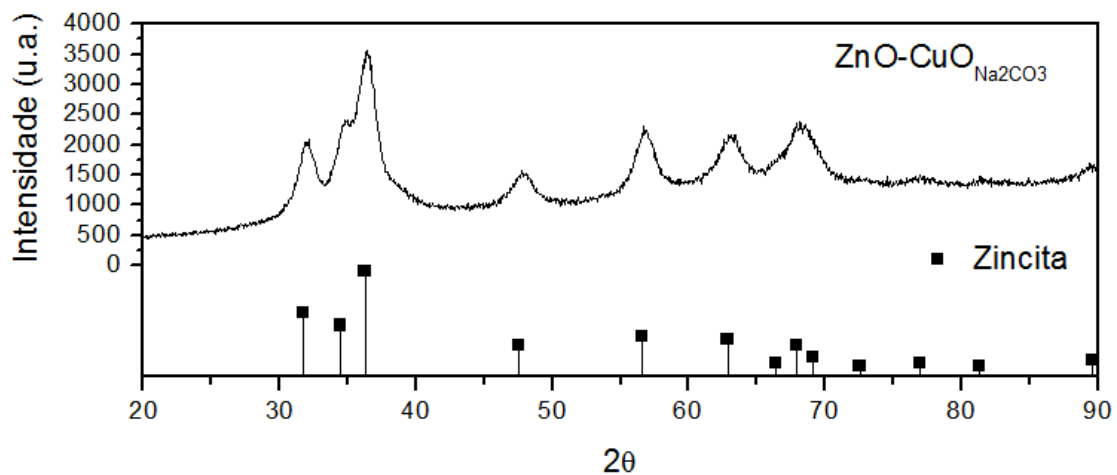


Figura 4.6 - Difratoograma da amostra de  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ .

A análise dos difratogramas apresentados nas Figuras 4.5 e 4.6 mostra uma diminuição da cristalinidade destes materiais em relação às demais amostras. Este resultado é mais expressivo para amostra de  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  preparada por coprecipitação. Para esta amostra a tentativa de identificação de uma fase segregada de cobre fica bastante dificultada pela baixa cristalinidade da amostra. No entanto o ombro em  $2\theta = 35,5^\circ$  e o alargamento na faixa  $38,7$  a  $40^\circ$  e em  $32,5^\circ$  podem ser indicativo da presença de tenorita, de acordo com os dados tabelados em PDF#48-1548.

A análise dos difratogramas das Figuras 4.2 a 4.5 mostra que todos os picos de difração são bem definidos, podendo ser atribuídos a estrutura hexagonal com grupo espacial P63MC (wurtzita) de acordo com os dados padrões do ZnO (PDF#36-1451), com os picos de maior intensidade em  $2\theta = 36,4^\circ$ ,  $2\theta = 31,74^\circ$ , e  $2\theta = 56,7^\circ$ , indicando que a faixa de temperatura entre  $350^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$  foi suficiente para decomposição dos precursores. Como esperado a calcinação em temperaturas mais elevadas propicia a síntese de amostras mais cristalinas como pode ser verificado pela maior intensidade dos picos das amostras calcinadas a  $500^\circ\text{C}$ , quando comparada as amostras calcinadas a  $350^\circ\text{C}$ . A redução de temperatura de calcinação se refletiu na diminuição do tamanho médio dos cristalitos e conseqüentemente na cristalinidade dos materiais, resultado já esperado. A influência da temperatura de calcinação já foi estudada por diferentes pesquisadores que mostram alterações na faixa de  $24,3$  a  $57,7\text{nm}$  e com isso uma menor superfície específica (LIANG *et al.*, 2016; PUDUKUDY, HETIEQA e YAAKOB, 2014; LV, XIANG, e YU, 2011). No caso do trabalho realizado, a mudança do agente

precipitante e alteração da temperatura de calcinação foram determinantes para as alterações texturais e de cristalinidade observados.

A Tabela 4.4 compara os principais planos cristalográficos da amostra  $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2}$  com os planos da zinicita tabelados na ficha cristalográfica PDF3#36-1451, mostrando valores bastante próximos ao padrão catalogado. O difratograma dessa amostra (Figura 4.5) mostra menor cristalinidade e portanto um alargamento e menor intensidade dos picos. No entanto não foram identificados a presença de picos que indicassem a presença de outra fase e alteração na estrutura.

Tabela 4.4 – Comparação dos planos cristalográficos da amostra  $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2}$  com dados tabelados do padrão zinicita.

Plano Cristalino ( <i>h k l</i> )	Amostra preparada		Padrão zinicita	
	2 $\theta$ (°)	Intensidade	2 $\theta$ (°)	Intensidade
<b>100</b>	31,94	54	31,77	57
<b>002</b>	34,59	42,5	34,42	44
<b>101</b>	36,27	100	36,25	100
<b>102</b>	47,56	27,8	47,54	23
<b>110</b>	56,75	43,4	56,60	32
<b>103</b>	62,97	40,4	62,86	29
<b>112</b>	68,17	33,1	67,96	23
<b>201</b>	69,12	16,9	69,09	11

O tamanho médio dos cristalitos das amostras sintetizadas foi calculado para os planos (100) e (002) com o auxílio do *software* JADE 5.0. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.5 e mostram que todas as amostras podem ser consideradas nanoestruturadas segundo o critério mais geral de classificação que exige ser de 1 a 100nm em pelo menos uma dimensão (CAO, 2004).



Tabela 4.5 – Tamanho médio dos cristalititos das amostras sintetizadas para os planos (100) e (002).

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho do Cristalito - nm (100)</b>	<b>Tamanho do Cristalito- nm (002)</b>
<b>ZnO</b> <sub>NH3</sub> - Zn(NO3) <sub>2</sub> -1M	49,8 (±1,1)	53,6 (±0,9)
<b>ZnO</b> <sub>NH3</sub> - Zn(NO3) <sub>2</sub> -2M	42,5 (±0,5)	46,6 (±0,7)
<b>ZnO</b> <sub>NH3</sub> - Zn(NO3) <sub>2</sub> -2M*	57,7 (±0,9)	55,1 (±0,9)
<b>ZnO</b> <sub>NH3</sub> - Zn(NO3) <sub>2</sub> -4M	38,2 (±0,4)	39,2 (±0,8)
<b>ZnO</b> <sub>NH3</sub> - Zn(NO3) <sub>2</sub> -4M*	51,2 (±0,7)	50,9 (±0,7)
<b>ZnO</b> <sub>NH3</sub> -AcZn-PEG	24,3 (±0,3)	22,6 (±0,3)
<b>ZnO</b> <sub>NH3</sub> -Zn(NO3) <sub>2</sub> -CTAB	24,8 (±0,3)	22,1 (±0,4)
<b>ZnO</b> <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO3) <sub>2</sub> -CTAB	11,4 (±0,3)	12,2 (±0,3)
<b>ZnO</b> <sub>Na2CO3</sub> - Zn(NO3) <sub>2</sub>	10,6 (±0,2)	12,4 (±0,3)
<b>ZnO</b> <sub>NaOH</sub> -Zn(NO3) <sub>2</sub>	40,3 (±0,6)	44,2 (±0,8)
<b>ZnO-CuO</b> <sub>Na2CO3</sub>	6,7 (±0,4)	-

\* amostra calcinada com fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

Estes resultados também evidenciam a influência das condições de calcinação. As amostras tratadas termicamente num calcinador com fluxo de N<sub>2</sub> apresentaram maior tamanho do cristalito quando comparadas com as calcinadas em mufla, na presença de ar. As alterações nas condições de calcinação foram realizadas porque o uso de calcinador permite maior homogeneidade de temperatura e arraste dos produtos de decomposição. O uso de N<sub>2</sub>, no entanto, pode ter provocado uma menor estequiometria no óxido e, conseqüentemente menor estabilidade térmica na amostra.

Observa-se também que o uso dos surfactantes proporcionou o resultado desejado, a diminuição do tamanho de cristalito independente da natureza do surfactante.

No entanto, volta-se a registrar que o resultado mais significativo é a influência do agente precipitante e conseqüentemente a diminuição de temperatura de calcinação. O uso do NH<sub>4</sub>OH e NaOH como agente precipitante resultaram em amostras com propriedades texturais e cristalográficas semelhantes, enquanto o uso de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, resultou em uma amostra com o menor tamanho médio de partícula, mesmo quando

comparado as preparadas na presença de surfactantes, sendo 10,6nm (100) o tamanho médio de cristalito o melhor resultado obtido.

Também é importante ressaltar que a síntese por coprecipitação simultânea de cobre e zinco originou uma amostra com uma diminuição acentuada do tamanho do cristalito. A síntese de óxidos mistos de zinco tem sido bastante estudada. LE VALANT *et al.*, (2015) e WITTOON *et al.*, (2013) obtiveram materiais com tamanho médio de partícula com 16nm para o ZnO e 34nm para o CuO. A literatura reporta que a decomposição térmica de precursores com um alto nível de substituição de  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Zn}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$  por  $\text{Cu}^{2+}$  (BEHRENS, 2009) alteram significativamente o tamanho do cristalito devido à formação de um precursor misto.

A caracterização por DRX do precursor da amostra de  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  é apresentada na Figura 4.7 e mostra a formação de mistura de fases hidrozincita ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ) e aurichalcita ( $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ).

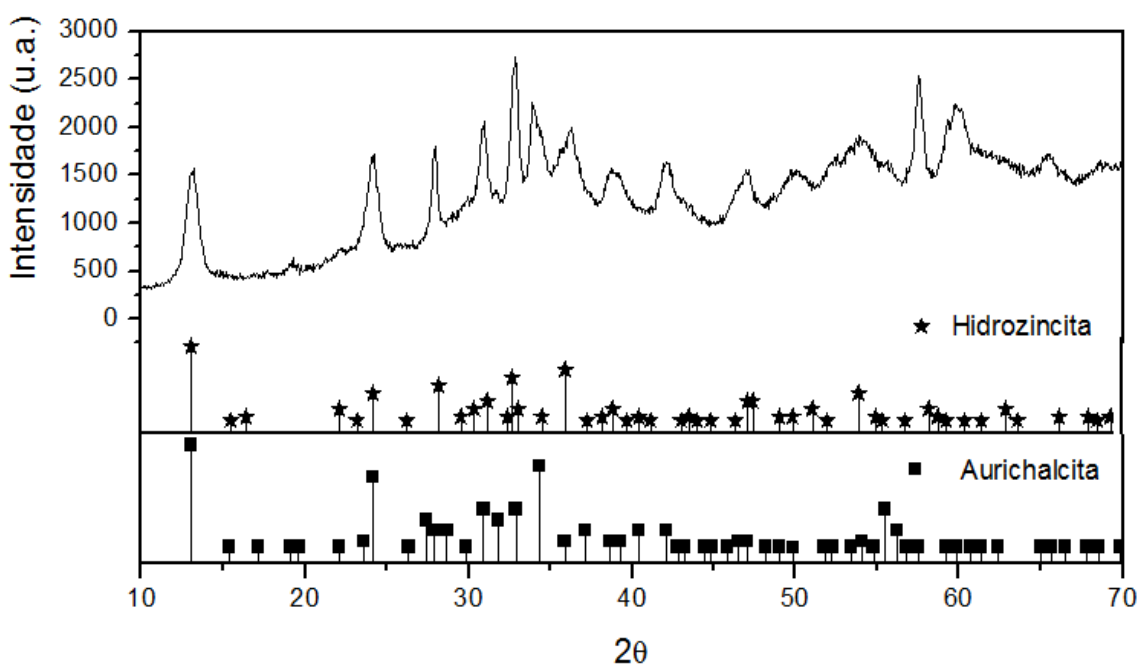


Figura 4.7 - Difratograma comparativo do precursor da amostra  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

Este resultado também foi reportado por JEONG, HYUN E SUH (2015) que atribui a formação deste precursor à obtenção, após a calcinação, de diminutas partículas de CuO, que não podem ser identificadas através de DRX.

Registramos que este resultado, obtido quase ao final do trabalho experimental, mostra que a formação de precursores mistos é uma rota importante a ser mais

explorada e sistematizada para obtenção de óxidos mistos de zinco e cobre nanoestruturados via método de coprecipitação direta.

#### 4.1.3.2 Refinamento dos resultados pelo método de Rietveld - Cálculo do diâmetro de partícula e quantificação de fases

A Figura 4.8 apresenta os resultados para o refinamento de Rietveld feito do material  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ . A partir da análise do difratograma da Figura 4.6 não foi possível identificar visivelmente nenhum pico referente a quaisquer fases de óxido de cobre, tanto na forma de tenorita ( $\text{CuO}$  -  $2\theta = 35,54^\circ$ ) quanto cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$  -  $2\theta = 23,41^\circ$ ). Este resultado indica que o óxido de cobre está bem disperso sobre o  $\text{ZnO}$  o que tornou necessário o refinamento da amostra.

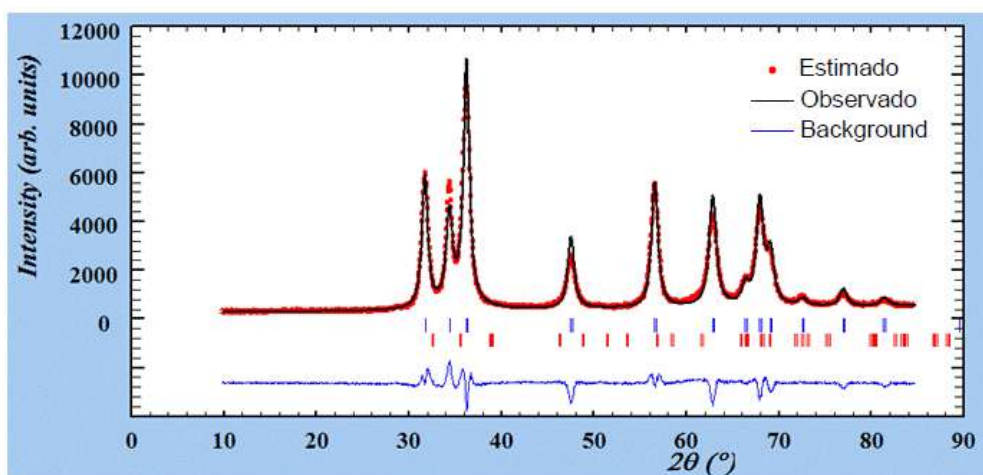


Figura 4.8 – Resultados do refinamento de Rietveld para a amostra  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

A Tabela 4.6 mostra os resultados obtidos registrando a quantificação de cada fase e tamanho de cristalito. O  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  possui 78,71% e 21,29% das fases zincita e tenorita, com tamanho de cristalito 6,54 nm e 3,36 nm, respectivamente. O tamanho de partícula determinado para a fase zincita está de acordo tamanho com o valor obtido pelo software JADE 5.0, sendo de 6,7nm e menores do que os resultados reportados na literatura por MAGESHWARI *et al.*, 2015.

Tabela 4.6 – Tamanho médio do cristalito e quantificação das fases cristalográficas do óxido misto Zn/Cu pelo método de Rietveld.

Amostra	Fase	Tamanho Médio do Cristalito (nm)	Rietveld (% de fase)
<b>ZnO-CuO</b> <sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>	ZnO	6,54	79
	CuO	3,36	21

#### 4.1.4 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS)

A reflectância difusa no UV-vis foi realizada para caracterizar opticamente as amostras de óxido de zinco e avaliar a influência do tamanho de partícula e da adição de cobre, via síntese de um precursor misto. Também foram realizados os cálculos necessários para determinação da energia de bandgap.

A Figura 4.9 apresenta os espectros de absorção do UV-Vis apresentados na forma da função Kubelka - Munk “F(R)” vs comprimento de onda para as amostras ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-0,5M</sub>, ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2M</sub>, ZnO<sub>NH<sub>3</sub>- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2M\*</sub>, ZnO<sub>NH<sub>3</sub>- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4M</sub>, ZnO<sub>NH<sub>3</sub>- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4M\*</sub>, ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CTAB</sub>, ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-AcZn-PEG</sub>, ZnO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CTAB</sub>, ZnO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub> e ZnO<sub>NaOH-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub> sintetizadas neste trabalho.

O espectro do ZnO consiste em uma única banda de absorção ampla e intensa que vai de 400nm a comprimentos de onda mais baixos, normalmente atribuídos ao processo de transferência de carga da banda de valência (formados principalmente por orbitais 2p de óxidos aniônicos) para a banda de condução (formados principalmente por orbitais 3p de cátions Zn<sup>2+</sup>) ( VOGEL, HOYER e WELLER, 1994). Pode ser observado que a maioria das amostras apresenta uma zona de absorção em torno de 385nm na região do UV. As amostras ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-AcZn-PEG</sub>, ZnO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>, ZnO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CTAB</sub>, ZnO<sub>NaOH-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub> e ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CTAB</sub> possuem um leve deslocamento da banda para a região do visível o que pode ser benéfico para futuros trabalhos voltados a área da fotocatalise (ZHANG et al., 2017).

É possível notar também que há um aumento da intensidade de absorbância nas amostras ZnO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CTAB</sub> e ZnO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>, o que pode ser uma primeira indicação de um melhor desempenho fotocatalítico sob irradiação UV (CAO *et al.*, 2017). Essa variação na intensidade pode ser atribuída à morfologia característica de

cada amostra, conforme apresentado por CAO *et al.*, (2017), que relata a variação de absorbância sofrida em diferentes nanoestruturas de ZnO.

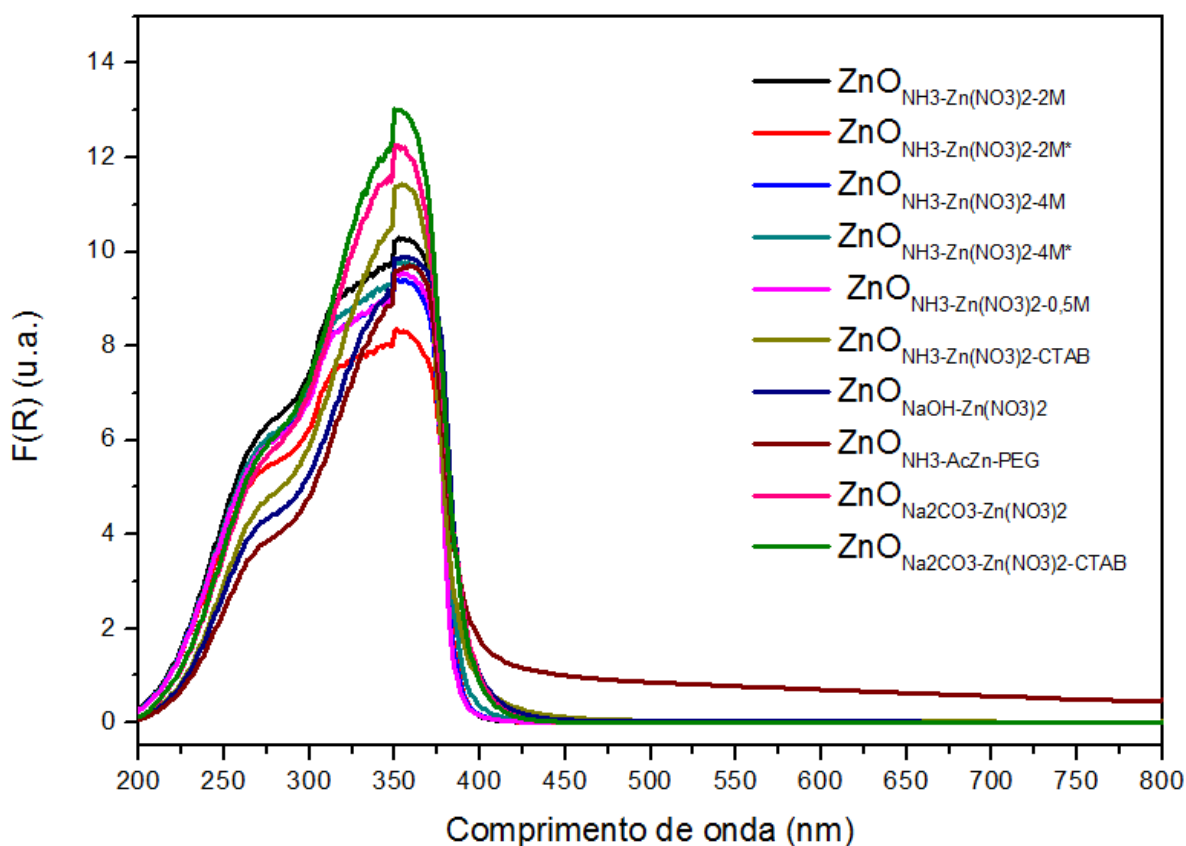


Figura 4.9 - Espectros de DRS UV-Vis para as amostras  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-0,5M}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-2M^*}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-4M^*}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ ,  $ZnO_{NH_3-AcZn-PEG}$ ,  $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$ ,  $ZnO_{Na_2CO_3-Zn(NO_3)_2}$  e  $ZnO_{NaOH-Zn(NO_3)_2}$ .

A Figura 4.10 apresenta o espectro de absorção do UV-Vis da amostra  $ZnO-CuO_{Na_2CO_3}$ , mostrando uma alteração em relação aos espectros anteriores com um máximo de absorção em torno de 250nm enquanto nas amostras anteriores estão na faixa de 350nm. Estas alterações são atribuídas à incorporação de óxido de cobre que apresenta diversas bandas de absorção de irradiação UV-Vis.

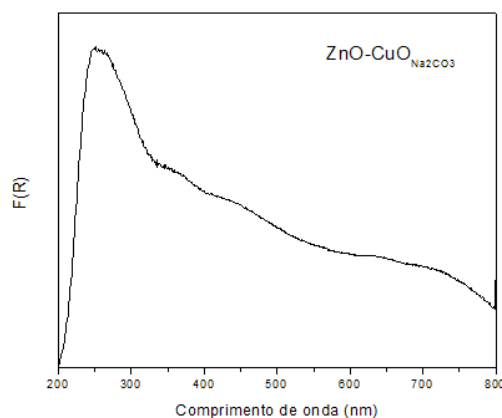


Figura 4.10 - Espectro de DRS UV-Vis da amostra ZnO-CuO<sub>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub>.

O óxido de cobre apresenta diversas bandas de absorção de irradiação UV-vis. De acordo com COLÓN *et al.* (2006), bandas no intervalo de 210 a 270 nm indicam a transição de transferência de carga do ligante para o metal,  $O^{2-}(2p) \rightarrow Cu^{2+}(3d)$ , quando os íons Cu ocupam sítios isolados do suporte. Banda em 350 nm, indica a formação de clusters de  $(Cu-O-Cu)^{2+}$  em um estado altamente disperso. Outra banda, localizada em 400-500 nm, ocorre devido a uma redução parcial da matriz do  $Cu^{2+}$  a clusters tridimensionais de  $Cu^{1+}$ . Também pode ocorrer a transição d-d de íons  $Cu^{2+}$  gerada por íons ligantes ou oxigênio, a qual aparece na faixa do visível e do infravermelho próximo. Bandas de absorção em 600-800 nm e 740-800 nm são atribuídas às transições  $2E_g \rightarrow 2T_{2g}$  de  $Cu^{2+}$  na simetria octaédrica distorcida ou perfeita, respectivamente.

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam os gráficos de Tauc  $(F(R)h\nu)^n \times E(eV)$  necessário para determinação dos valores da largura da “banda proibida” ou bandgap ( $E_g$ ) através do método de Kubelka-Munk, onde “n” é um valor que depende da natureza de transição do material (1/2 para uma transição direta permitida, 2 para transição indireta permitida, 3/2 para transição direta proibida e 3 para transição indireta proibida), sendo utilizado  $n=1/2$  por se tratar de uma material com transição direta permitida (FAROOQI e SRIVASTAVA, 2016). Com isso, o  $E_g$  foi obtido a partir da extrapolação da parte linear da curva de cada material sintetizado. Os resultados obtidos estão compilados na Tabela 4.7. Os valores obtidos estão dentro da faixa de erro e condizentes com os observados na literatura, onde o bandgap comumente obtido para o ZnO é de 3,3 eV (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

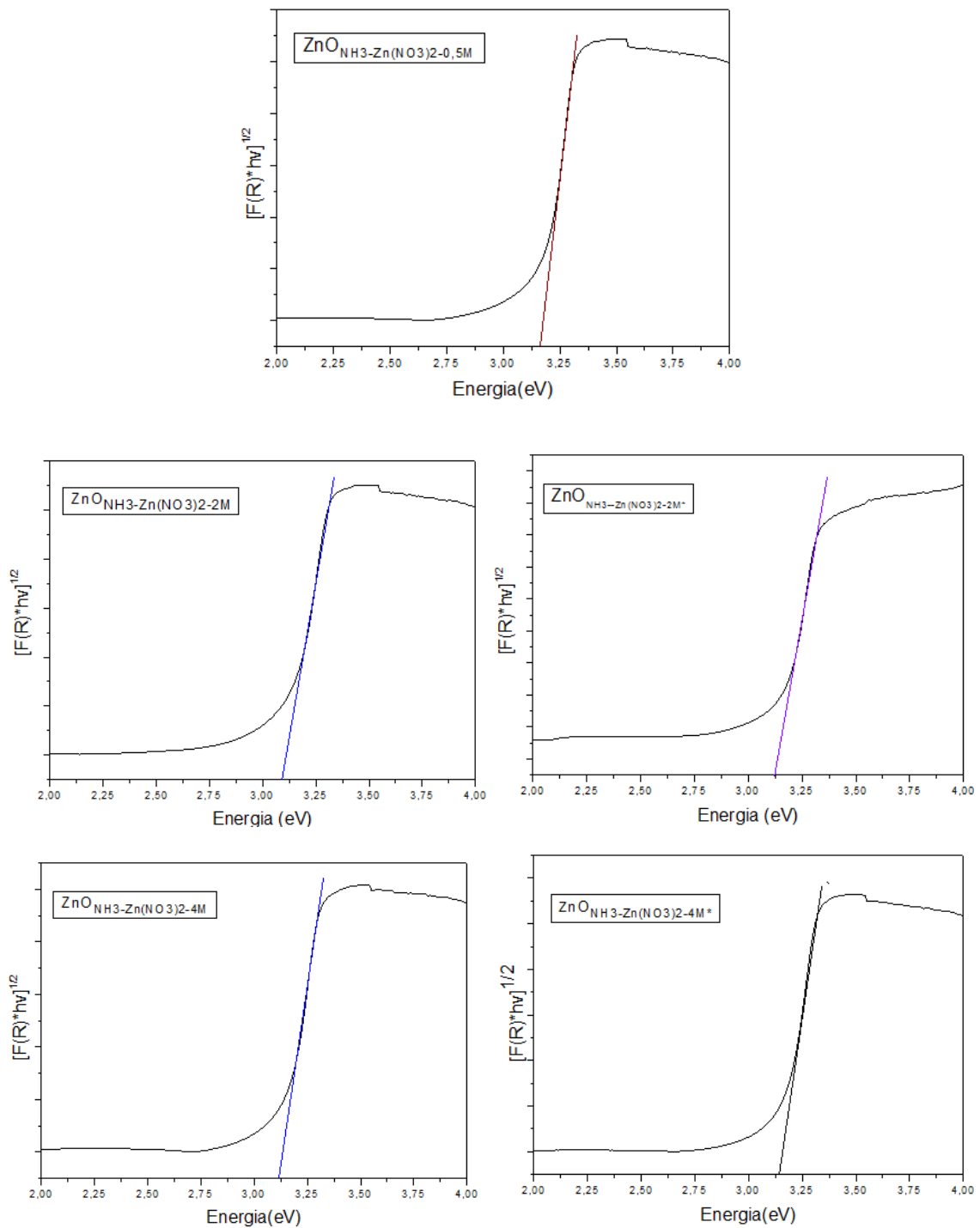


Figura 4.11- Gráficos de Tauc empregados no cálculos de bandgap pelo método da extrapolação linear das amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-0,5M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-2M}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-2M}^*}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-4M}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-4M}^*}$ .

As variações obtidas nos valores de bandgap podem ser atribuídas as diferentes morfologias obtidas em cada amostra. No trabalho realizado SABBAGHAN, FIROOZ E AHMADI (2012) foram obtidas nanopartículas de ZnO, com bandgap que variaram

de 2,91 a 3,17eV, ressaltando a influência da morfologia nas propriedades óticas dos materiais.

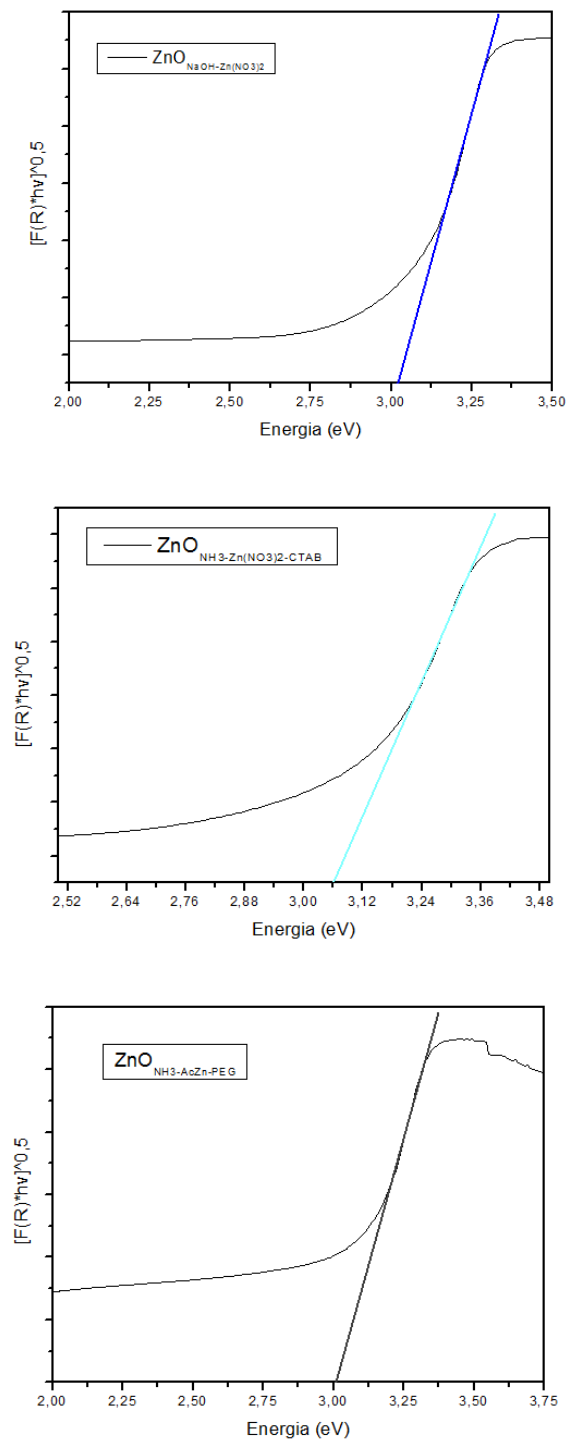


Figura 4.12 – Gráficos de Tauc empregados no cálculos de bandgap pelo método da extrapolação linear das amostras  $ZnO_{NaOH-Zn(NO_3)_2}$ ,  $ZnO_{NH_3-Zn(NO_3)_2-CTAB}$  e  $ZnO_{NH_3-AcZn-PEG}$ .



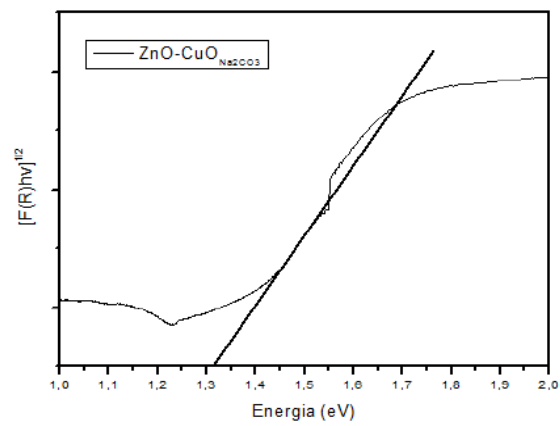
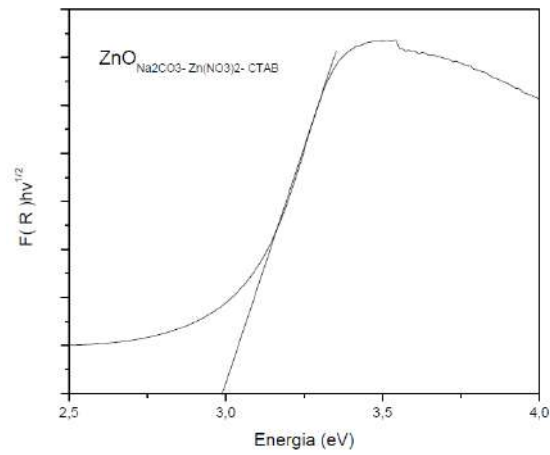
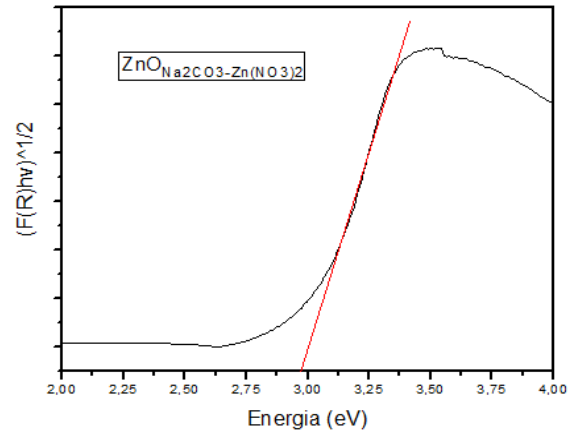


Figura 4.13 – Gráficos de Tauc empregados no cálculos de bandgap pelo método da extrapolação linear das amostras ZnO<sub>Na2CO3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>, ZnO<sub>Na2CO3-Zn(NO3)2</sub> e ZnO-CuO<sub>Na2CO3</sub>.

Tabela 4.7 – Valores de bandgap para as amostra de ZnO.

<b>Fotocatalisadores</b>	<b>Bandgap eV(extrapolação)</b>
<b>ZnO</b> <sub>NH3- Zn(NO3)2-0,5M</sub>	3,16
<b>ZnO</b> <sub>NH3- Zn(NO3)2-2M</sub>	3,09
<b>ZnO</b> <sub>NH3- Zn(NO3)2-2M*</sub>	3,10
<b>ZnO</b> <sub>NH3- Zn(NO3)2-4M</sub>	3,10
<b>ZnO</b> <sub>NH3- Zn(NO3)2-4M*</sub>	3,14
<b>ZnO</b> <sub>NH3-AcZn-PEG</sub>	3,00
<b>ZnO</b> <sub>NH3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>	3,07
<b>ZnO</b> <sub>Na2CO3- Zn(NO3)2-CTAB</sub>	2,99
<b>ZnO</b> <sub>Na2CO3- Zn(NO3)2</sub>	2,96
<b>ZnO</b> <sub>NaOH-Zn(NO3)2</sub>	3,01
<b>ZnO-CuO</b> <sub>Na2CO3</sub>	1,32

\* amostra calcinada com fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

A síntese do nanomaterial ZnO-CuO<sub>Na2CO3</sub> foi realizada com o objetivo, já conhecido, de propiciar a alteração do bandgap para região mais próxima do visível. Segundo a literatura, apesar do grande potencial do ZnO ele apresenta uma rápida recombinação dos elétrons fotogerados (LAM *et al.*, 2014). A adição de CuO é indicada como um caminho eficaz para aumentar o tempo de vida das cargas e melhorar a atividade fotocatalítica. Conforme o esperado, a amostra ZnO-CuO<sub>Na2CO3- Zn(NO3)2</sub> teve um decréscimo do valor de energia de bandgap devido a adição do óxido de cobre. Isso ocorreu devido a baixa energia de bandgap dos óxidos de cobre, em torno de 1,2 eV, sendo o valor de bandgap da amostra 1,32 eV, estando de acordo com valores encontrados em trabalhos anteriores, conforme descrito por MAGESHWARI *et al.*, (2015), onde os valores encontrados foram 1,23 eV, 1,28 eV e 1,30 eV.

#### 4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura é uma técnica apropriada para determinação da influência das condições de síntese na morfologia das partículas. Diferentes registros da literatura discutem a relação entre natureza química do precursor, decomposição térmica e morfologia da nanoestrutura (BO ZHONG *et al.*, 2011).

As imagens das Figuras 4.14 – 4.18 são referentes à síntese utilizando como agente precipitante o hidróxido de amônio nas concentrações de 0,5M, 2M e 4M, após calcinação à 500°C por 1h.

As imagens de MEV obtidas apresentam uma diversidade de formas irregulares e tamanhos variados, não permitindo a atribuição de uma única morfologia a uma determinada preparação. Morfologias na forma nanoesferas, nanobastões, nanofios, nanoflores são identificadas nas imagens.

A Figura 4.14 é referente à amostra obtida a partir dos precursores  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,5M) e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (0,5M) após tratamento térmico em mufla e apresenta imagens em diferentes ampliações da amostra (20.000x; 50.000x e 100.000x). Podem ser visualizados aglomerados constituídos por estruturas com formato aproximadamente esféricos, especialmente nos cristalitos menores, considerados os núcleos formadores das estruturas. Para denominação das estruturas foi usada a mesma aplicada por MAO-HUA WANG *et al.* (2014) e PUDUKUDY, HETIEQA e YAAKOB (2014).

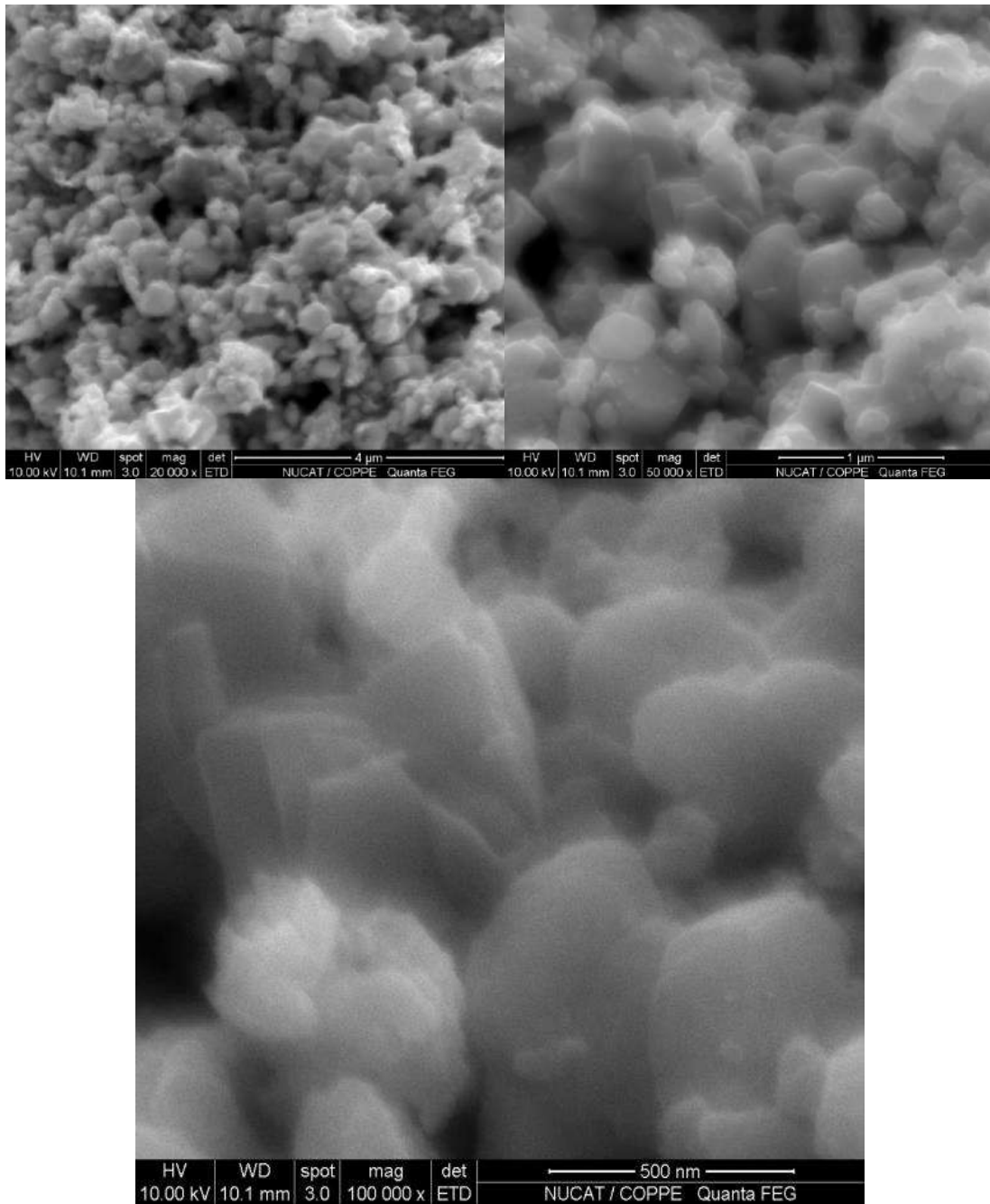


Figura 4.14- Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo em diferentes ampliações da amostra  $ZnO_{NH_3} - Zn(NO_3)_2 - 0,5M$  sintetizadas por precipitação.

A Figura 4.15 apresenta imagens de MEV da amostra  $ZnO_{NH_3} - Zn(NO_3)_2 - 2M^*$  obtida a partir dos precursores  $NH_4OH$  (2M) e  $Zn(NO_3)_2$  (0,5M) após tratamento térmico em calcinador usando atmosfera inerte. A amostra apresenta uma rica variedade de estruturas tais como estruturas tipo folhas, finas folhas ordenadas, tipo bastão e aglomerados de estruturas aproximadamente esféricas.

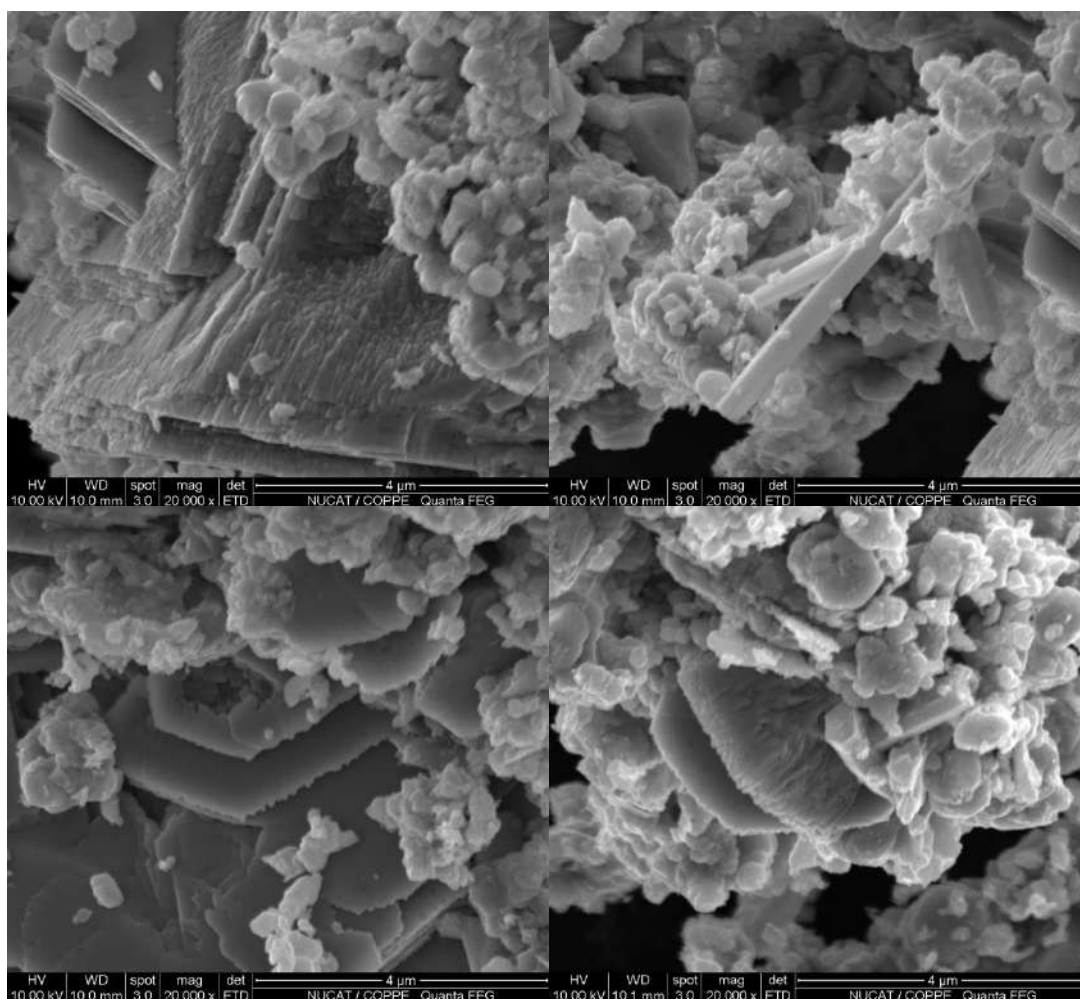


Figura 4.15 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra  $ZnO_{NH_3} - Zn(NO_3)_2-2M^*$ .

As micrografias apresentadas na Figura 4.16 são referentes à amostra  $ZnO_{NH_3} - Zn(NO_3)_2-2M$  e apresentam diferentes ampliações, sendo de 20 000x; 50 000x e 100 000x. A partir da análise das imagens é possível observar a formação de nanoestruturas tipo bastão, de acordo com a denominação usada por WANG et. al., (2013) sendo, no entanto a morfologia preferencial a de estruturas tipo nanocápsulas (PUDUKUDY, HETIEQA e YAAKOB, 2014), assim denominadas por serem um pouco alongadas. A amostra foi obtida a partir dos precursores  $NH_4OH$  e  $Zn(NO_3)_2$  sob as mesmas condições de síntese realizadas para a amostra  $ZnO_{NH_3} - Zn(NO_3)_2-2M^*$ , tendo apenas um diferencial em relação ao tratamento térmico, o qual foi realizado em mufla.

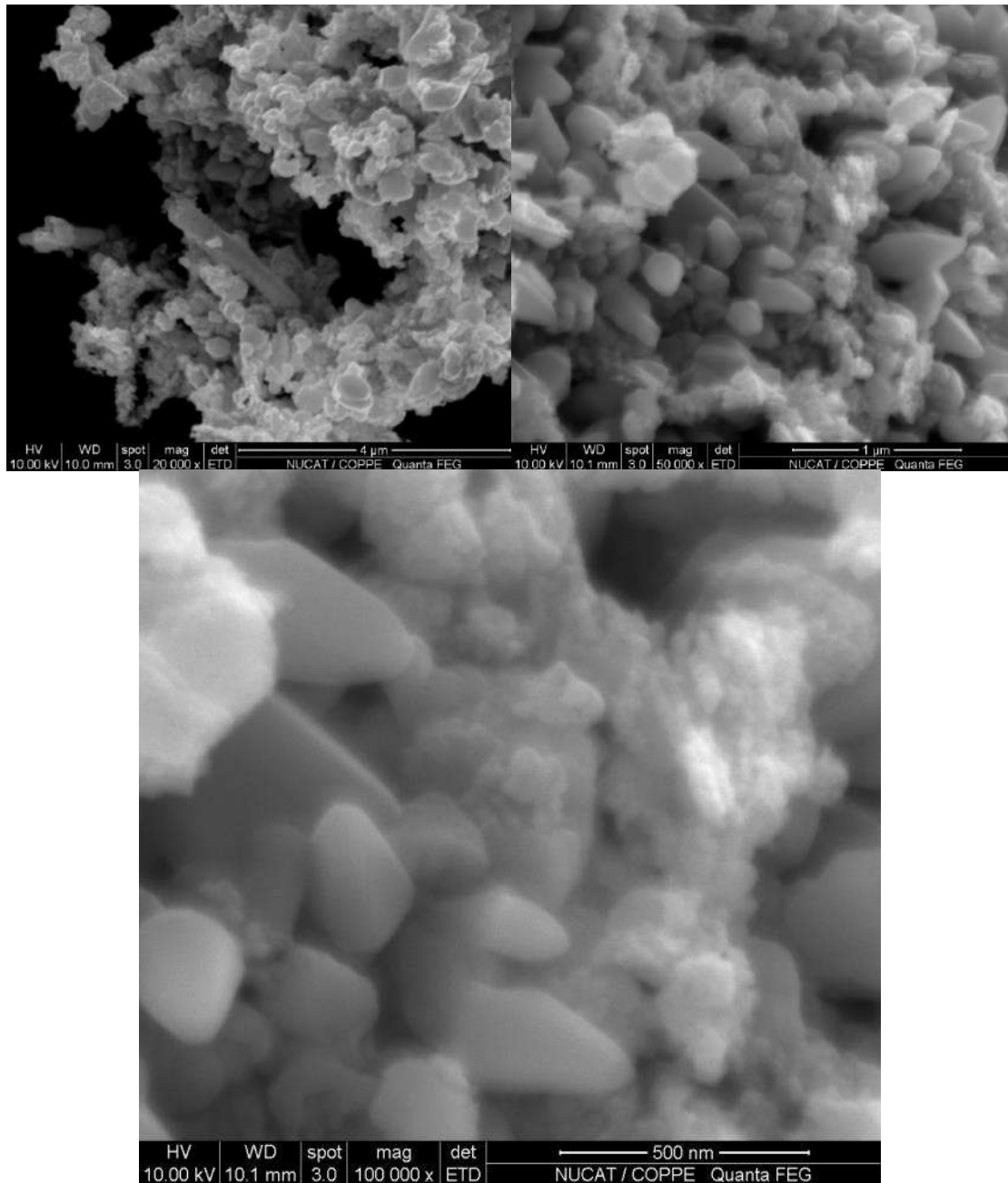


Figura 4.16 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO

NH<sub>3</sub> - Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2M

A micrografia apresentada na Figura 4.17, referente à amostra ZnO<sub>NH<sub>3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-4M\*</sub> foi obtida a partir dos precursores NH<sub>4</sub>OH (4M) e Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,5M), tendo uma maior concentração do agente precipitante em relação as anteriores, e após tratamento térmico em calcinador sob atmosfera inerte. As imagens apresentam a formação de nanoestruturas semelhantes a placas e muitos aglomerados de nanopartículas tipo cápsulas em torno dessas formações de placas.

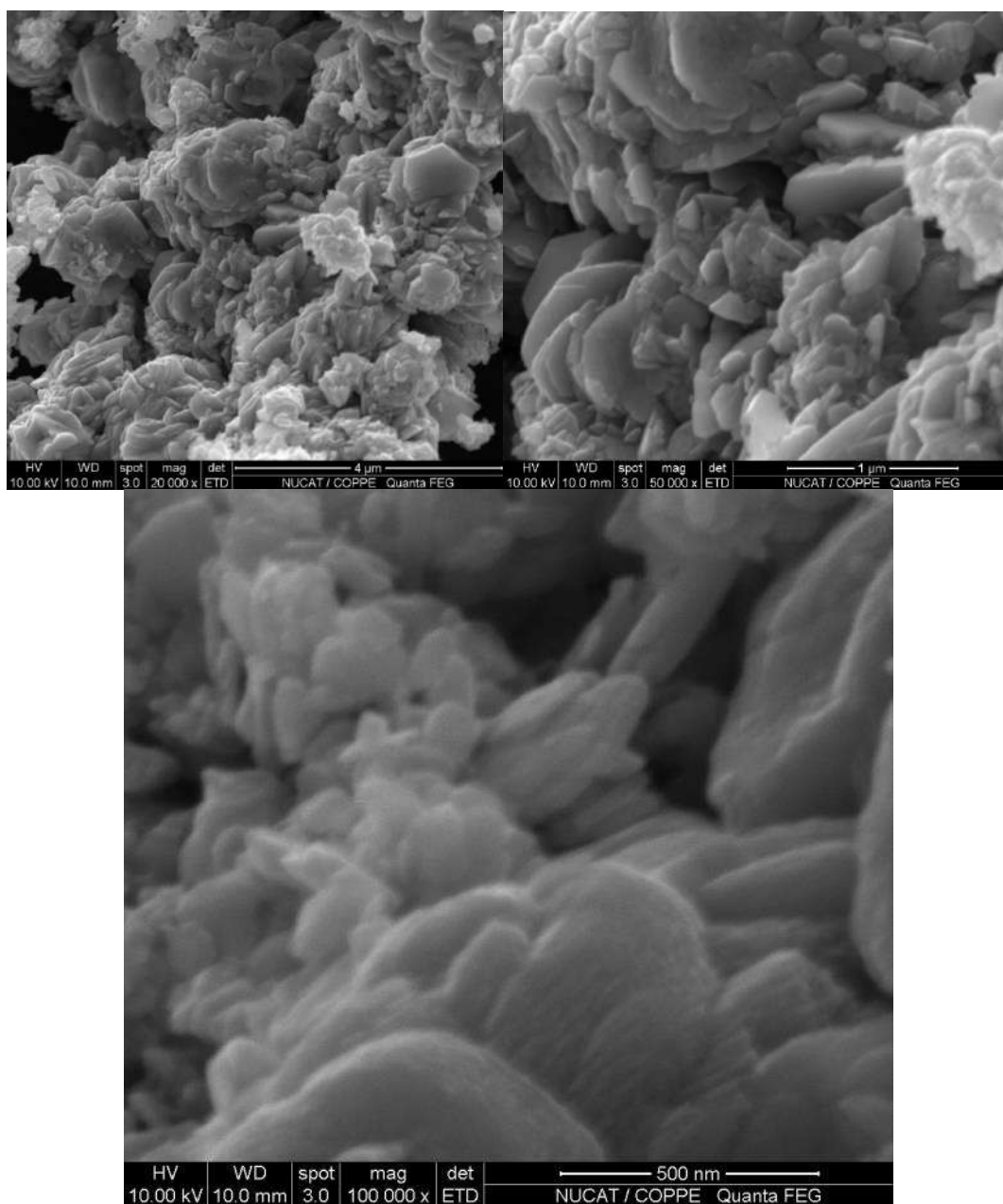
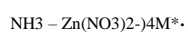


Figura 4.17- Micrografia de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO



Na figura 4.18 referente a amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-4\text{M}}$  observa-se uma semelhança com a morfologia encontrada na Figura 4.21, com uma grande formação de estruturas um pouco mais alongadas, quase esféricas e também a formação de nanoestruturas tipo flores constituídas por placas. Pode-se verificar que o diferente tratamento térmico empregado nessa amostra proporcionou uma significativa influencia

na morfologia quando comparado a amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-4M}^*}$ , visto que possui uma predominância na formação de placas.

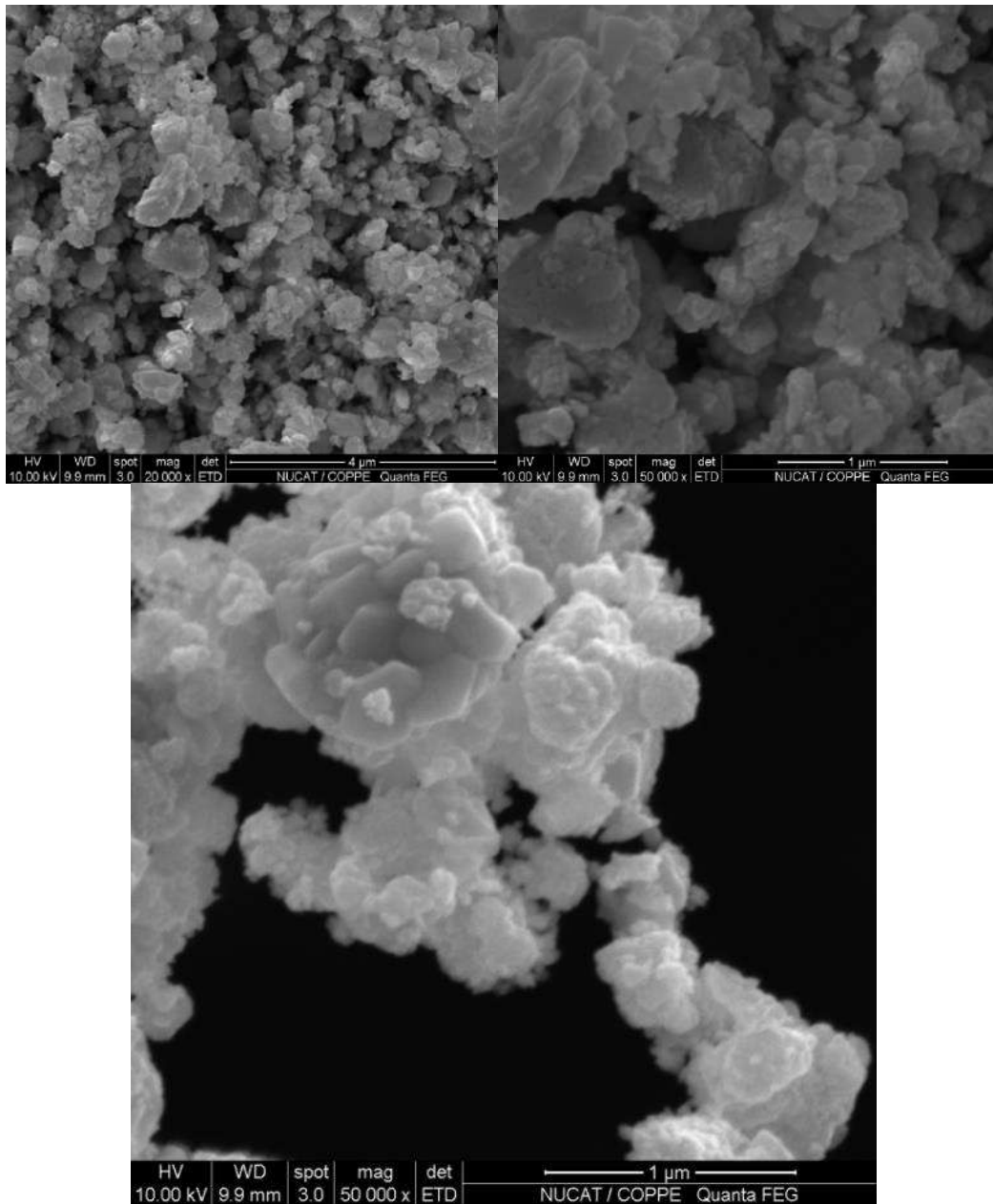


Figura 4.18 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-4M}^*}$ .

A Figura 4.19 apresenta as micrografias das amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-4M}^*}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NaOH-Zn}(\text{NO}_3)_2}$  e  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2}$  em diferentes ampliações para comparação das morfologias obtidas em cada processo de síntese. As amostras foram obtidas a partir de



diferentes agentes precipitantes, os quais foram  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 4M para todas a amostras sintetizadas.

A amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)\text{-4M}^*}$ , conforme apresentado anteriormente, apresenta a formação de nanoestruturas tipo placas tridimensionais e muitos aglomerados de nanoestruturas tipo cápsulas.

Na amostra  $\text{ZnO}_{\text{NaOH-Zn}(\text{NO}_3)_2}$  podem ser facilmente vistas nanoestruturas tipo flor (KANSAL *et al.*, 2011), a partir de uma maior ampliação, pode ser claramente visto que as nanoflores são formadas por estruturas tipo tubos.

A amostra  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)}$  em uma baixa ampliação da imagem apresenta a formação de estruturas *quase* esféricas (XU e WANG, 2011), com tamanhos não muito uniformes, e que apresentam uma estrutura “fofa” (UMAR *et al.*, 2011) independente do seu tamanho. Para uma melhor análise em uma maior aproximação, é possível notar que essas *quase* esferas são constituídas pelo acúmulo de estruturas muito finas tipo folhas (UMAR *et al.*, 2011). O arranjo dessas finas folhas permite a obtenção de morfologias quase esféricas bem definidas.

A influência do uso de surfactantes na preparação pode ser analisado na Figura 4.20 a partir de diferentes ampliações das imagens das amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-AcZn-PEG}}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$ . A amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-AcZn-PEG}}$  apresenta uma superfície irregular, sendo formada por pequenos aglomerados quase esféricos e estruturas semelhantes a discos. É possível notar que as amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  possuem superfícies muito semelhantes, podendo ser resultado do uso do surfactante CTAB, visto que nos processos de síntese dessas amostras foi utilizado esse material. As superfícies são rugosas e irregulares, sem a formação de uma morfologia definida. Apesar das ampliações obtidas das imagens não foi possível determinar uma morfologia específica para as amostras em questão.

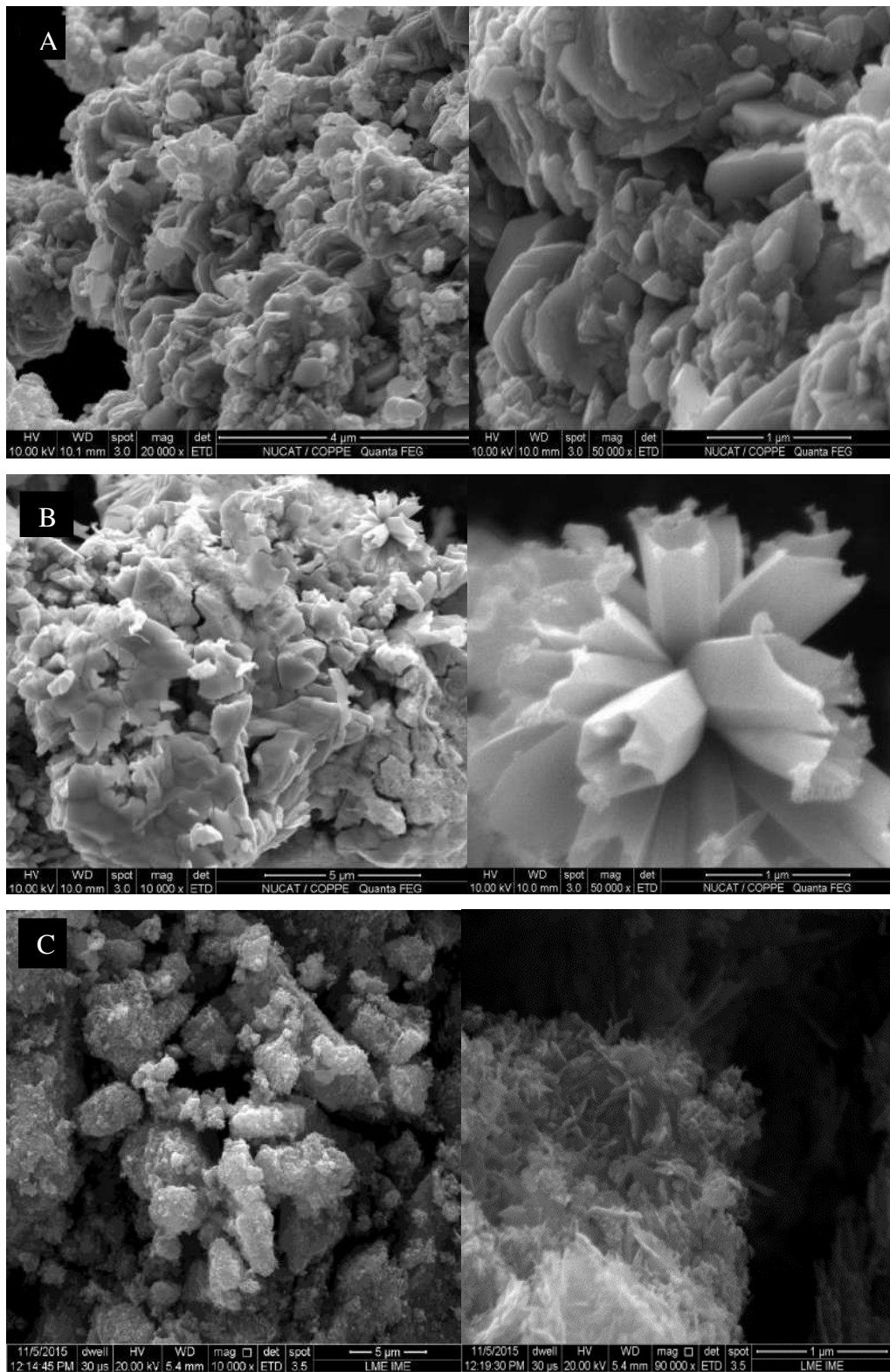


Figura 4.19 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-4M}^*}$  (B)  $\text{ZnO}_{\text{NaOH-Zn}(\text{NO}_3)_2}$  e (C)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2}$ .

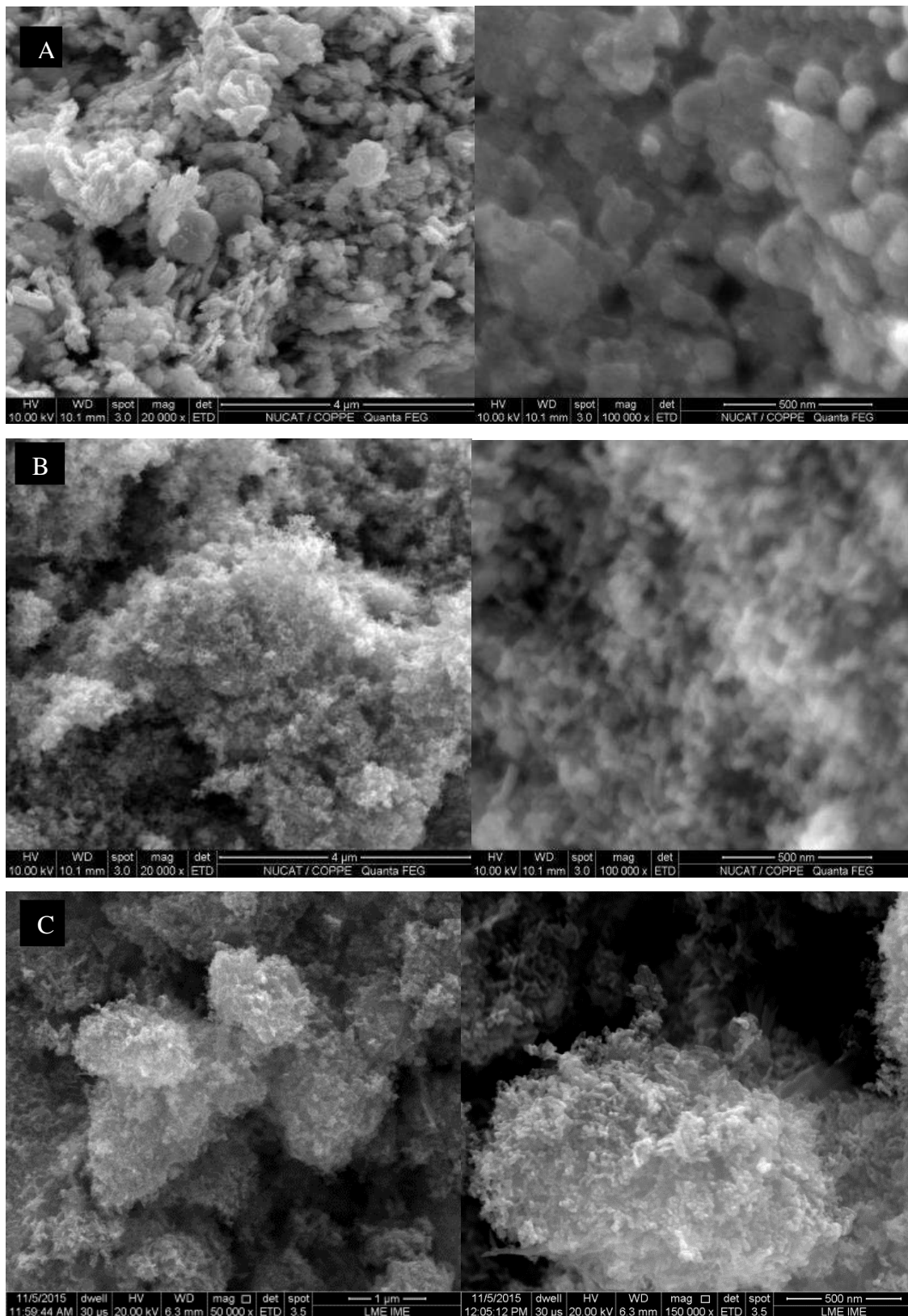


Figura 4.20 – Micrografias de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-AcZn-PEG}}$ , (B)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  e (C)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$ .

A Figura 4.21 e 4.22 correspondem à amostra ZnO-CuO<sub>Na2CO3</sub> obtida por coprecipitação, tendo como precursores o Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. É possível observar a formação de estruturas quase esféricas, denominações atribuídas por XU e WANG (2011) e PUDUKUDY, HETIEQA e YAAKOB (2014).

Em uma maior ampliação da imagem, nota-se que sua superfície é formada por estruturas bem finas, semelhantes a fios entrelaçados, irregularidades que criam a porosidade o que pode resultar em um aumento da superfície específica. SHAHZAD *et al.*, (2017) obtiveram um valor de superfície específica de 19 m<sup>2</sup>/g para nanopartículas de ZnO com morfologia muito semelhantes as das amostras ZnO<sub>Na2CO3-Zn(NO3)2</sub> e ZnO<sub>Na2CO3-Zn(NO3)2-CTAB</sub>, sendo os valores de obtidos de superfície específica para essas amostras, respectivamente, de 58 e 51 m<sup>2</sup>/g.

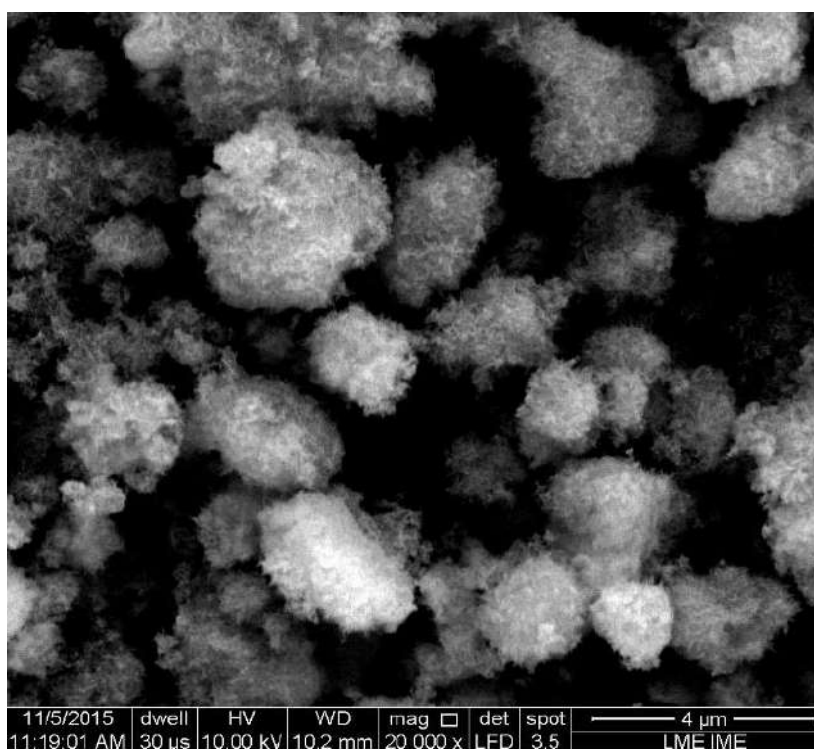


Figura 4.21 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra ZnO-CuO<sub>Na2CO3</sub> (20 000x).

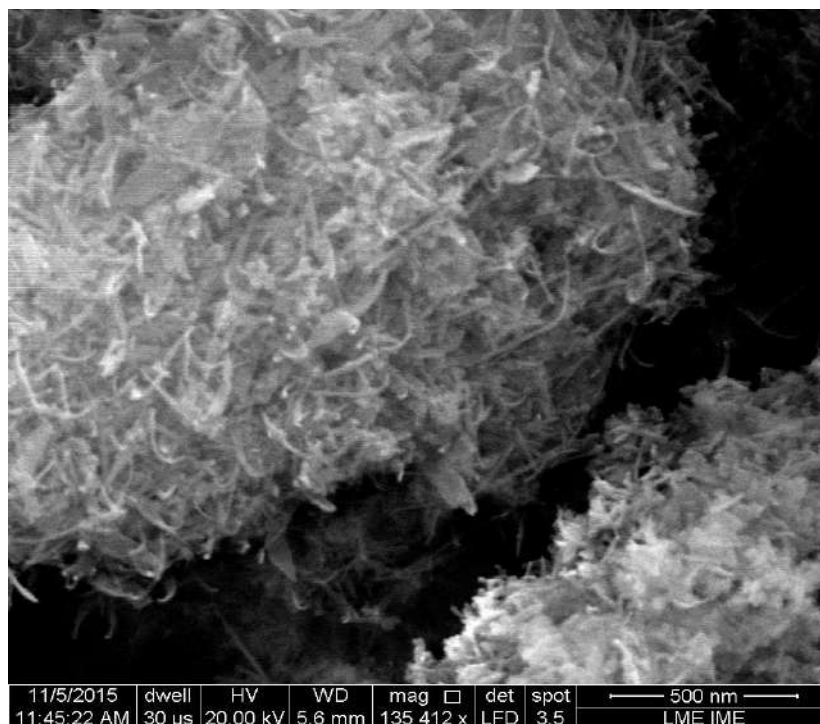


Figura 4.22 - Micrografias de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo da amostra  $ZnO-CuO_{Na_2CO_3}$  (~135000x).

As caracterizações da morfologia por microscopia evidenciaram a influência da concentração e natureza química do agente precipitante assim como do uso de surfactantes. Conforme a concentração do agente precipitante  $NH_4OH$  aumentou, houve um alongamento e um achatamento das partículas, sendo possível verificar tais diferenças nas Figuras 4.14, 4.16 e 4.18. Essas variações são decorrentes da maior supersaturação do meio reacional proporcionando o crescimento orientado através do eixo axial  $c$ .

Em relação ao uso dos agentes precipitantes  $NH_4OH$ ,  $NaOH$  e  $Na_2CO_3$  a 4M, que formam precursores diferentes, é possível observar a formação de diferentes morfologias conforme pode ser verificado para as três amostras apresentadas na Figura 4.19.

O uso do  $Na_2CO_3$  como agente precipitante, proporcionou o melhor resultado no que se refere à síntese de um material nanoestruturado com menor tamanho de cristalito e, conseqüentemente, maior superfície específica, sendo mesmo mais efetivo do que o uso de CTAB, visto que seu uso não acarretou grandes variações na amostra  $ZnO_{Na_2CO_3}$ - $Zn(NO_3)_2$ -CTAB quando comparada a  $ZnO_{Na_2CO_3}$ - $Zn(NO_3)_2$ .

Por sua vez, o uso do surfactante na obtenção das amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-AcZn-PEG}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  promoveu a formação de estruturas com uma aglomeração homogênea, não sendo possível ser atribuída uma morfologia específica.

#### 4.2 AVALIAÇÃO DA REATIVIDADE: TESTE DO DESEMPENHO NA REAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE REDUÇÃO DO $\text{CO}_2$ COM $\text{H}_2$ .

Os testes de desempenho foram realizados com as amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-2M}^*}$ ,  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn(NO}_3)}$  e  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  selecionadas por apresentarem propriedades físico-químicas diferenciadas e tendo como objetivo uma primeira avaliação do seu potencial para reações de fotorredução do  $\text{CO}_2$ .

Os espectros de DRIFTS foram registrados para amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-2M}^*}$  em diferentes tempos de adsorção após o pré-tratamento da amostra e a posterior entrada da mistura de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  para ver as interações dos gases com a superfície do material testado. As atribuições das bandas para espécies adsorvidas foram feitas por analogia com os espectros de compostos conhecidos e por comparação com a literatura publicada.

A Figura 4.23 mostra o espectro de infravermelho (IV) para a amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-2M}^*}$  após a adsorção com  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  e antes da etapa de irradiação com UV. Os espectros de IV para as demais amostras apresentaram-se muito ruidosos, não sendo possível sua análise.

Pode ser observada uma intensa banda de adsorção em  $2400\text{-}2200\text{cm}^{-1}$ , que corresponde ao  $\text{CO}_2$ . E na faixa  $3750\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$  há duas bandas que correspondem a uma combinação de moléculas de  $\text{CO}_2$  adsorvidas e livres (ULAGAPPAN e FREI, 2000).

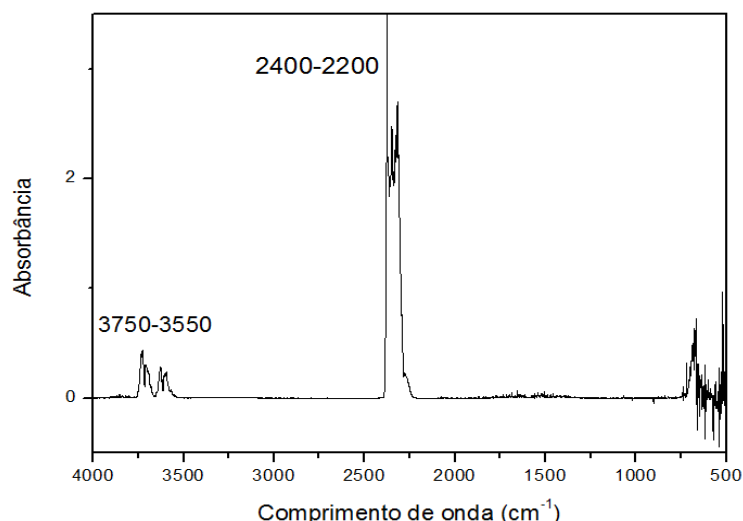


Figura 4.23 - Espectro de IV após 5 minutos do início do fluxo de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  (3:1) da amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-2M}^*}$  – sem iluminação.

Todos os espectros de IV obtidos durante a fotorredução são subtraídos do background para poder se ter uma melhor visualização das mudanças de adsorção com o decorrer do tempo de irradiação UV.

Na Figura 4.24 podem ser visualizados todos os espectros obtidos da amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-2M}^*}$  e uma ampliação da faixa de  $2000\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  para os períodos de irradiação UV. Na região entre  $1800$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$  estão as bandas de adsorção de carbonatos e bicarbonatos, principalmente. Não há grandes variações nessas bandas, indicando que possivelmente não houve consumo desses compostos ao longo da reação. Não foi observada bandas referentes a hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) e  $\text{H}_2\text{O}$  presentes na superfície, localizadas na faixa de  $3800\text{-}2500\text{cm}^{-1}$ .

Os resultados de DRIFTS mostram a formação de carbonatos na superfície proveniente da adsorção de  $\text{CO}_2$  (bandas na região entre  $2000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ ). A banda em torno de  $1630\text{cm}^{-1}$  referente a vibração de  $\text{H}_2\text{O}$  é indicativo da reação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  com formação de  $\text{H}_2\text{O}$  na superfície. A formação de  $\text{H}_2\text{O}$  e carbonatos (bandas em  $1600$ ,  $1400$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ ) na superfície impossibilitam uma melhor visualização das bandas de outras espécies intermediárias adsorvidas na superfície, em menor quantidade, e que são identificadas nesta mesma região do infravermelho. A expressiva formação destas espécies impediu a observação de variações nos espectros após as 4h de iluminação UV e sugere a necessidade de uso de temperaturas mais altas

de desorção para observação e possível identificação de outros intermediários de reação na superfície.

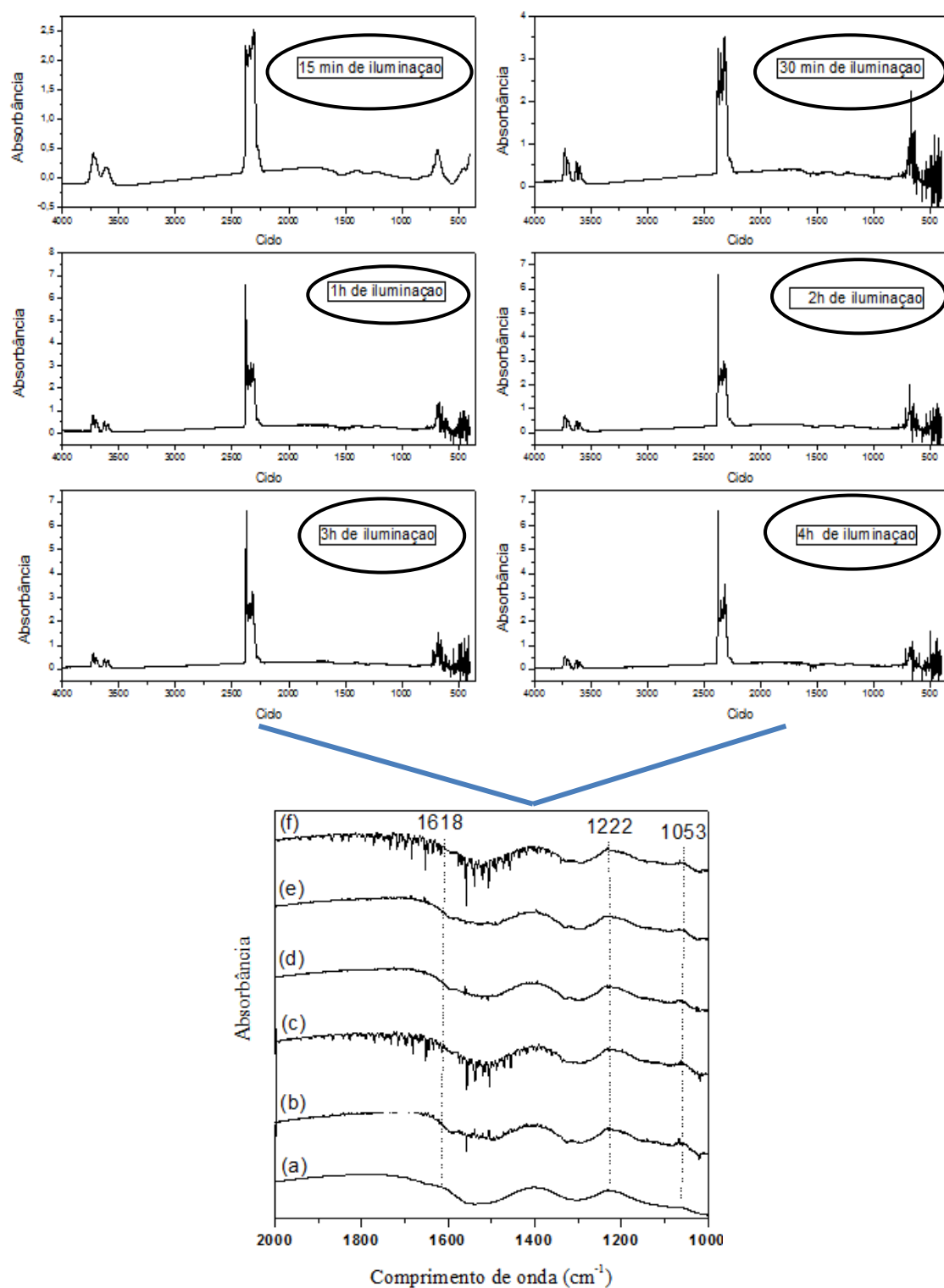


Figura 4.24 – Espectros de IV da fotorredução de CO<sub>2</sub> sob irradiação UV: (a) 15min , (b) 30 min, (c) 1h, (d) 2h, (e) 3h e (f) 4h (região 2000-1000cm<sup>-1</sup>) da amostra ZnO<sub>NH3</sub>-Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-2M\*.



A análise da mistura do gás confinado na câmara de reação por espectroscopia de massas permitiu a identificação de alguns compostos formados ao longo do processo de fotocatalise. Os resultados dos testes de fotoredução são apresentados nas Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 e possibilitam a discriminação dos produtos formados e uma avaliação qualitativa do desempenho das amostras.

Os resultados mostram a formação de  $H_2O$ ,  $CH_3OH$  e  $C_3H_8O$  identificadas nos espectro de massas através da relação a  $m/z= 18, 31$  e  $58$ , sendo os dois primeiros produtos típicos da fotoredução do  $CO_2$ , já a produção de acetona é pouco citada em trabalhos de fotocatalise, mas há um histórico em trabalhos realizados por nosso grupo de pesquisa, como citado por PAULINO (2015).

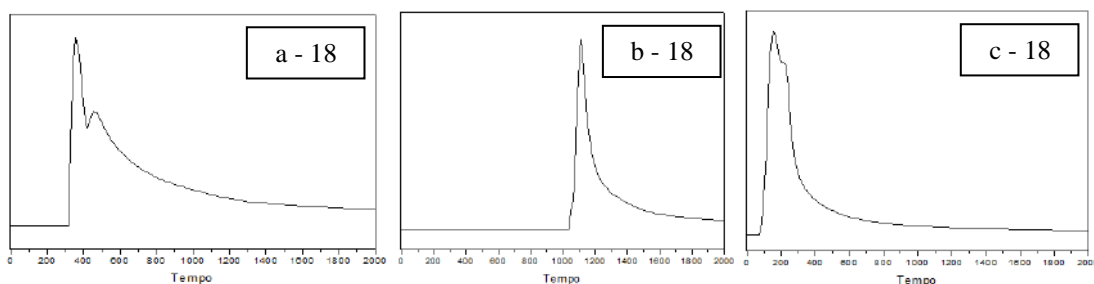


Figura 4.25 – Massa de  $H_2O$  proveniente da reação de fotoredução de  $CO_2$  com  $H_2$  em fase gasosa das amostras (a)  $ZnO_{NH_3} \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 2M^*$ , (b)  $ZnO_{Na_2CO_3} \cdot Zn(NO_3)_2$  e (c)  $ZnO \cdot CuO_{Na_2CO_3}$

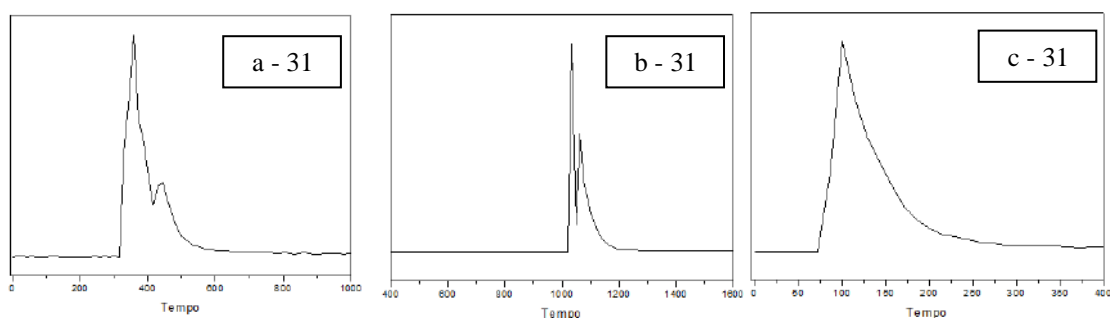


Figura 4.26 - Massa de  $CH_3OH$  proveniente da reação de fotoredução de  $CO_2$  com  $H_2$  em fase gasosa das amostras (a)  $ZnO_{NH_3} \cdot Zn(NO_3)_2 \cdot 2M^*$ , (b)  $ZnO_{Na_2CO_3} \cdot Zn(NO_3)_2$  e (c)  $ZnO \cdot CuO_{Na_2CO_3}$

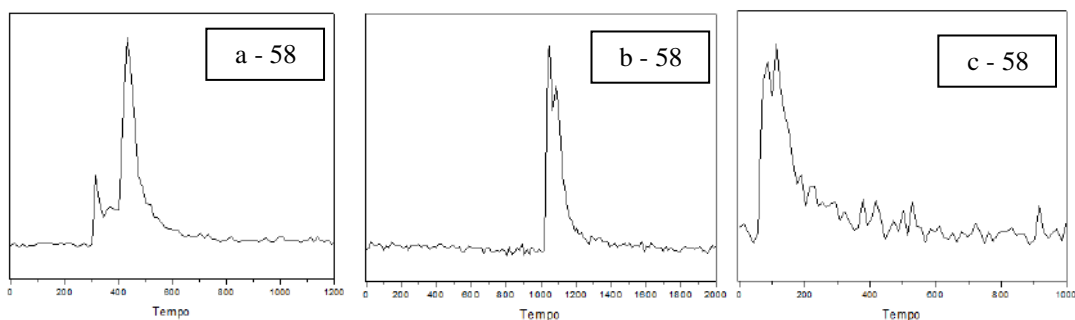


Figura 4.27 - Massa de acetona proveniente da reação de fotorredução de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$  em fase gasosa. Das amostras (a)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -2 $\text{M}^*$ , (b)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e (c)  $\text{ZnO}$ - $\text{CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

Para uma avaliação mais cuidadosa foram realizados testes sem irradiação na ausência de material (branco) e com as amostras testadas na ausência de luz. Estes testes objetivavam determinar uma possível atividade catalítica das amostras nas condições usadas para a fotorredução. Os resultados obtidos estão registrados no histograma na Figura 4.28 que apresenta o consumo de  $\text{H}_2$  a  $70^\circ\text{C}$ . Observa-se que nas condições de reação utilizadas não ocorrem reações catalíticas.

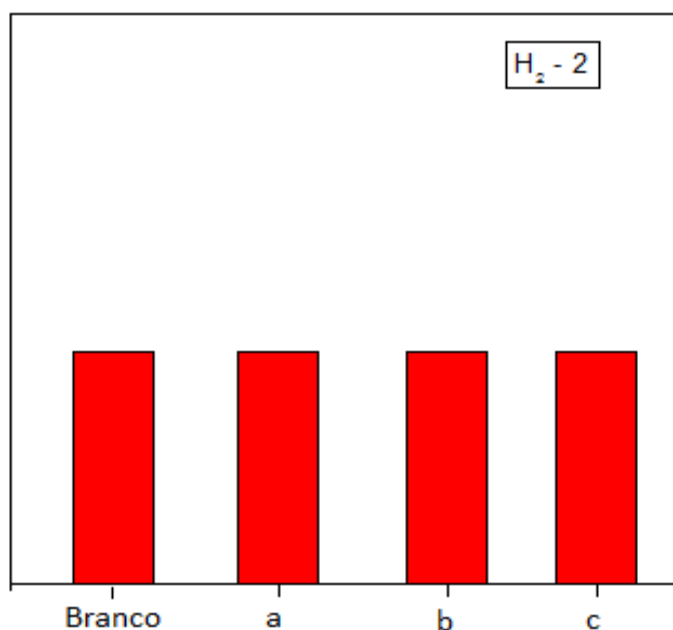


Figura 4.28 - Consumo de  $\text{H}_2$  para as amostras (a)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -2 $\text{M}^*$  (b)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e (c)  $\text{ZnO}$ - $\text{CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  sem irradiação de luz a  $70^\circ\text{C}$ .

Os resultados dos testes fotocatalíticos mostram ter atividade promissora dos materiais para produção de compostos oxigenados. As Figuras 4.29 e 4.30 apresentam histogramas referentes à produção de metanol e acetona obtidos a partir da integração das áreas dos sinais correspondentes.

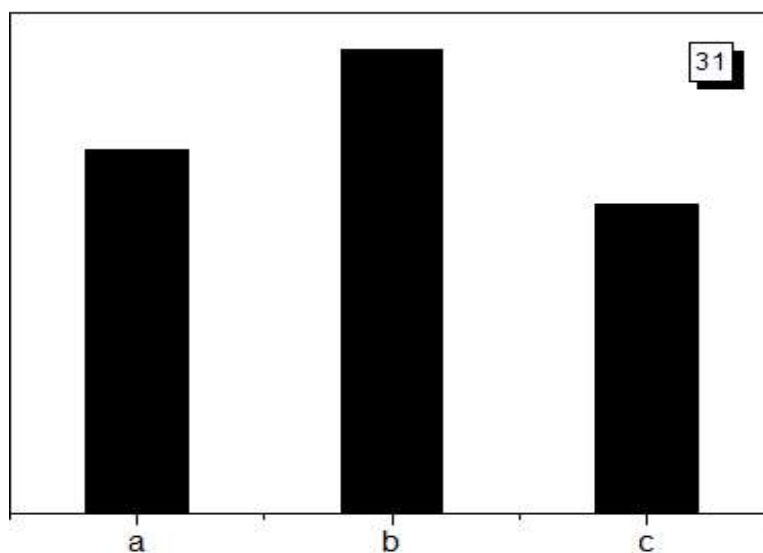


Figura 4.29 - Produção de metanol para as amostras (a)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{M}^*$  (b)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e (c)  $\text{ZnO} - \text{CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  com irradiação de luz a  $70^\circ\text{C}$ .

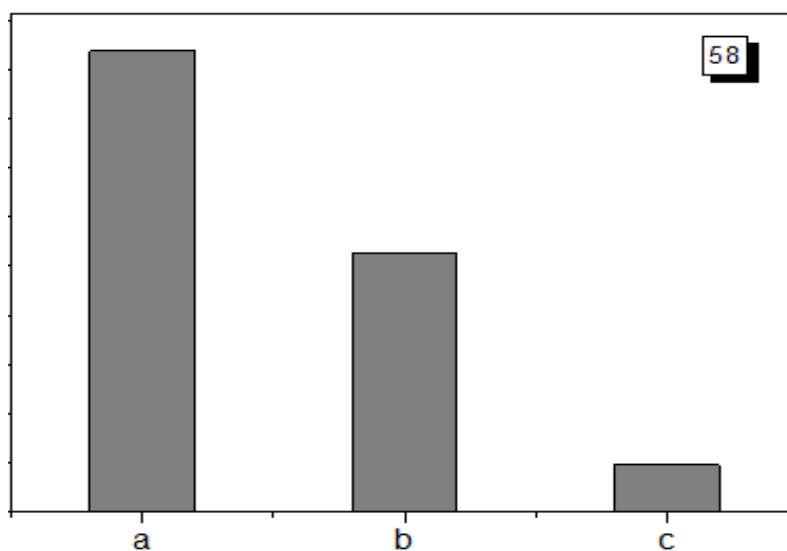


Figura 4.30 - Produção de acetona para as amostras (a)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{M}^*$  (b)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3} - \text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e (c)  $\text{ZnO} - \text{CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  com irradiação de luz a  $70^\circ\text{C}$ .

Os resultados da Figura 4.29 mostram uma maior produção de metanol para a amostra  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn(NO}_3)_2}$  com menor tamanho de cristalito em relação a amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-2M}^*}$ , portanto, com maior superfície específica. Este resultado pode ser uma evidência da relação entre tamanho do cristalito e atividade. A mistura de morfologias não permite considerar que esta é a única propriedade alterada entre as amostras.

Quando este resultado é apresentado normalizado por  $\text{m}^2$  (Figura 4.31) pode-se considerar que a maior superfície específica do  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn(NO}_3)_2}$  influenciou de forma significativa sua fotoatividade.

As Figuras 4.30 e 4.32 apresentam os resultados para produção de acetona. Comparando o histograma da Figura 4.32, que possui dados normalizados pela superfície específica, ao histograma da Figura 4.30, pode-se notar um mesmo perfil, onde a amostra  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-2M}^*}$  é a que produz mais acetona, indicando que a reatividade para a produção desse composto está relacionada, provavelmente a um menor número de defeitos estruturais e/ou vacâncias de oxigênio, já que esta amostra apresenta maior cristalinidade. Os resultados obtidos mostram que a alta dispersão de óxido de cobre na matriz de ZnO não conferiu uma maior atividade ao material.

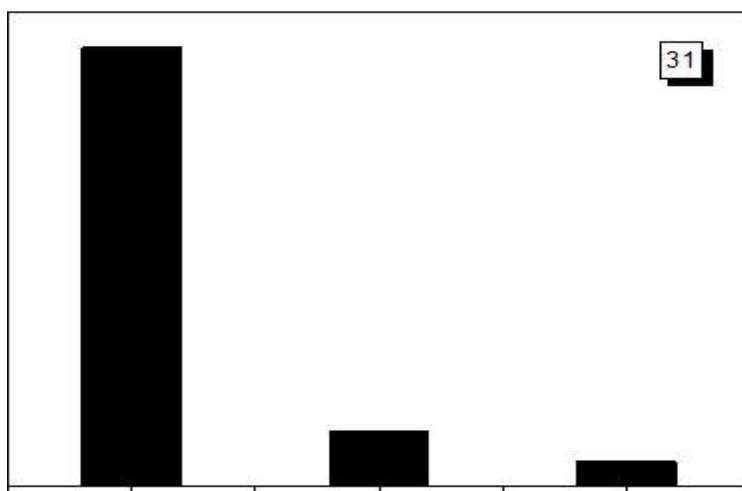


Figura 4.31 - Formação de metanol normalizado pela superfície específica para as amostras (a)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3\text{-Zn(NO}_3)_2\text{-2M}^*}$  (b)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn(NO}_3)_2}$  e (c)  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$  na presença de luz a  $70^\circ\text{C}$ .

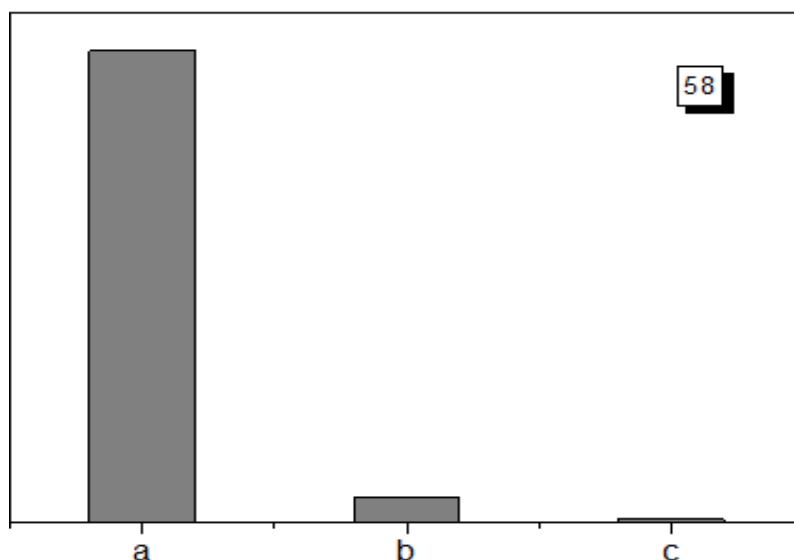


Figura 4.32 - Formação de acetona normalizado pela superfície específica para as amostras (a)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-2M}^*$  (b)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2$  e (c)  $\text{ZnO-CuO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$

O alto teor de cobre utilizado, adequado para formação de precursores mistos hidrozincita ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ) e auricalcita ( $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ), proporcionou um material com alta superfície específica e alta dispersão de cobre, porém não lhe conferiu uma maior fotoatividade ao material. Este resultado mostra a necessidade de continuidade de estudos nesta linha para determinação do teor de cobre adequado para formação de precursores mistos e atividade do fotocatalisador sintetizado.

Os resultados apresentados indicam a potencialidade das amostras  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-2M}^*$  e  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2$  como fotocatalisadores para redução de  $\text{CO}_2$  e evidenciam a influência da superfície específica na fotoatividade e, portanto a importância do desenvolvimento de métodos de síntese que produzam óxidos de zinco nanoestruturados, tema central dessa discussão.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados semicondutores nanoestruturados por via úmida a base de óxido de zinco. Os resultados apresentados mostram que estes métodos de síntese são capazes de produzir materiais com diferentes propriedades físico-químicas, que podem ser alteradas com a mudança de agente precipitante e formação de óxidos mistos. A estratégia de formação de um precursor misto é bastante versátil e tem potencial para produção de óxidos mistos nanoestruturados onde o cobre está altamente disperso na matriz do zinco conferindo homogeneidade e alta dispersão.

As condições de síntese utilizadas não permitiram a obtenção de uma única morfologia, sendo observado em todas as preparações distintas estruturas como bastões, esferas, flores, placas.

O uso do surfactante CTAB nas condições testadas foi menos efetivo do que o uso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para formação de materiais com menor tamanho de cristalito, como observado através dos resultados comparativos das propriedades das amostras  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2\text{-CTAB}}$  e  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Zn}(\text{NO}_3)_2}$ .

Os resultados de desempenho fotocatalítico mostram o potencial dos materiais sintetizados para produção de metanol e acetona mostrando um potencial para aplicação na fotorredução de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2$ .

Quanto às propriedades físico-químicas dos materiais preparados podemos concluir que:

- Todas as amostras são materiais com baixa porosidade, apresentando isotermas do tipo II característica de materiais mesoporosos;
- Em todas as amostras, com exceção do óxido misto, foi identificada somente a fase zincita, apresentando uma pureza de fase cristalina;
- Nos resultados de DRS UV-Vis fica evidente como a adição de  $\text{CuO}$  na estrutura do  $\text{ZnO}$  modifica os perfis de absorção aumentando a região de absorção e deslocando a banda para o visível. Sendo obtido um valor de 1,32 eV de bandgap.

O trabalho realizado mostra que a síntese usando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como agente precipitante possibilita a formação de materiais com alta superfície específica sendo considerado o método mais efetivo entre todas as sínteses realizadas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar a estratégia de preparação via óxido misto que objetivem o desenvolvimento de fotocatalisadores mais ativos no espectro visível;
- Estudar a síntese com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  usando planejamento estatístico experimental (PEE) para avaliar a influência do grau de supersturação, temperatura de calcinação e tempo de envelhecimento nas propriedades físico-químicas dos materiais;
- Aprofundar os testes em DRIFTS e espectroscopia de massas aos demais fotocatalisadores sintetizados no trabalho e comparar os produtos obtidos;
- Realizar um estudo voltado para o melhoramento do desempenho do fotocatalisador e seletividade da reação à produção de um produto específico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANPO, M., TAKEUCHI, M., 2003, “The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation”. *Journal Catal.* v. 216, pp. 505-516.
- AOKI, T., HATANAKA, Y., LOOK, D.C., 2000, “ZnO diode fabricated by excimer-laser doping”, *Appl. Phys. Lett.*, v. 76, pp.3257–3258.
- ATES, E.S., UNALAN, H.E., 2012, “Zinc oxide nanowire enhanced multifunctional coatings for cotton fabrics”, *Thin Solid Films*, v.520, pp.4658–4661.
- BANERJEE, D., LAO, J.Y., WANG, D.Z., HUANG, J.Y., REN, Z.F., STEEVES, D., KIMBALL, B., SENNETT, M., 2003, “Large-quantity free-standing ZnO nanowires”, *Appl. Phys. Lett.*, v. 83, pp. 2061–2063.
- BARUAH, S., DUTTA, J., 2009, “pH-dependent growth of zinc oxide nanorods”. *J. Cryst. Growth*, v.311, pp. 2549–2554.
- BEHRENS, M., 2009, “Meso-and nano-structuring of industrial Cu/ZnO/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 267, n. 1, pp. 24-29.
- BINNIG, G., QUATE, C.F., GERBER, CH., 1986, “Atomic Force Microscope”, *Physical Review Letters*. v.56, pp. 930-933.
- BINNIG, G., ROHRER, H., GERBER, C., WEIBEL, E., 1982, “**Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy**”, *Phys. Rev. Lett.* v.49, pp. 57.
- BITENC, M., OREL, Z.C., 2009, “Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide”, *Mater. Res. Bull.*, v.44, pp. 381–387.
- BIZARRO, M., 2010, “High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis”, *Appl. Catal. B Environ.*, v. 97, pp.198–203.
- BO ZHONG, J., XU, B., FENG, F. M., YANG HE, X., ZHANG LI, J., 2011, “Fabrication and photocatalytic activity of ZnO prepared by different



- precipitants using parallel flow precipitation method”. *Materials Letters*, v. 65, n. 12, pp. 1995-1997.
- BOZ, İ., KALUZA, S., BOROGLU, M.S., MUHLER, M., 2012, “Synthesis of high surface area ZnO powder by continuous precipitation”. *Materials Research Bulletin*, v. 47, n. 5, pp. 1185-1190.
- CAO, G., 2004, *Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications*, World Scientific.
- CAO, M., WANG, F., ZHU, J., ZHANG, X., QIN, Y., & WANG, L., 2017, “Shape-controlled synthesis of flower-like ZnO microstructures and their enhanced photocatalytic properties”. *Materials Letters*, v. 192, pp. 1-4.
- CHAKRABORTY, S., KOLE, A. K., KUMBHAKAR, P., 2012, “Room temperature chemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures”. *Materials Letters*, v. 67, n. 1, pp. 362-364.
- CHIANG, T. C., FANG C. H., SHANG W. K., YANG F. C., 2011, “The effect of C60 on the ZnO-nanorod surface in organic-inorganic hybrid photovoltaics”. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v.95, p.740.
- CHIUA, W.S., KHIEW, P.S., CLOKEA, M., ISAA, D., TANA, T.K., RADIMANB, S., ABD-SHUKORB, R., ABD-HAMID, M.A., HUANGC, N.M., LIMD, H.N., et al., 2010, “Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue”, *Chem. Eng. J.*, v.158, pp.345–352.
- CHOOPUN, S., VISPUTE, R. D., YANG, W., SHARMA, R.P., VENKATESAN, T., SHEN, H., 2002, “Realization of band gap above 5eV in metastable cubic-phase  $Mg_xZn_{1-x}O$  alloy films”, *Applied Physics Letters*, v.80, pp. 1529.
- CROSS, S.E., INNES, B., ROBERTS, M.S., TSUZUKI, T., ROBERTSON, T.A., MCCORMICK, P., 2007, “Human skin penetration of sunscreen nanoparticles: In vitro assessment of novel micronized zinc oxide formulation”. *Skin Pharmacol.*, v.20, pp.148–154.

- CUI, J., 2012, "Zinc oxide nanowires", *Mater. Charact.*, v.64, pp.43–52.
- CUSHING, B. L., KOLESNICHENKO, V. L. O'Connor, C. J., 2004, "Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles". *Chemical Reviews*, 104(9), 3893-3946.
- DANIEL, M. C., ASTRUC, D., 2004, "Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology". *Chemical reviews*, v. 104, n. 1, pp. 293-346.
- DEMIANETS, L. N., KOSTOMAROV, D. V., KUZ'MINA, I. P., PUSHKO, S. V., 2002, "Mechanism of growth of ZnO single crystals from hydrothermal alkali solutions", *Crystallogr. Rep.* V.47, pp. 86–98.
- FAROOQI, M. M. H., SRIVASTAVA, R. K., 2016, "Enhanced UV–vis photoconductivity and photoluminescence by doping of samarium in ZnO nanostructures synthesized by solid state reaction method". *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, v. 127, n. 8, pp. 3991-3998.
- FERREIRA NETO, VIRGÍLIO JOSÉ MARTINS, 2015, *Processo fotocatalítico aplicado à geração de energia – redução fotocatalítica de dióxido de carbono*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FRADE, T., JORGE, M.E.M., GOMES, A., 2002, "One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticles", *Mater. Lett*, v.82, pp.13–15.
- FUJITA, E., 1999, "Photochemical carbon dioxide reduction with metal complexes" *Coordination chemistry reviews*, v. 185, pp. 373-384.
- GAO, P. X., WANG, Z. L., 2004, "Nanopropeller arrays of zinc oxide", *Applied physics letters*, v. 84, n. 15, p. 2883-2885.
- GONÇALVES, A. D., LIMA, S. A. M., DAVOLOS, M. R., ANTONIO, S. G, PAIVA-SANTOS, C. D. O., 2006, "The effects of ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formation on structural and

- optical properties of ZnO:Ga powders”, *Journal of Solid State Chemistry*, v.179, n.5, pp. 1330-1334.
- GORLA, C.R., EMANETOGLU, N.W., LIANG, S., MAYO, W.E., LU, Y., WRABACK, M., SHEN, H., 1999, “Structural, optical and surface acoustic wave properties of epitaxial ZnO films grown on (011 over-bar 2) sapphire by metalorganic chemical vapor deposition”, *J. Appl. Phys.* v.85, pp.2595–2602.
- GOUVEIA, P. S., ESCOTE, M. T., LONGO, E., LEITE, E. R., CARREÑO, N. L., FONSECA, F. C., DE F.JARDIM, R., 2005, "Síntese e caracterização de nanocompósitos Ni:SiO<sub>2</sub> processados na forma de filmes finos". *Química Nova*, v. 28, pp. 842–846.
- GUNARATNE, K.D., BERKDEMIR, C., HARMON, C.L., CASTELMAN, A.W., Jr., 2012, “Investigating the relative stabilities and electronic properties of small zinc oxide clusters”. *J. Phys. Chem. A*, v.116, pp.12429–12437.
- GUO, L., JI, Y. L., XU, H. B., SIMON, P., WU, Z. Y., 2002, “Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure”, *J. Am. Chem. Soc.*, v.124, pp. 14864– 14865.
- HABERZETTL, C. A., 2002, “Nanomedicine: destination or journey?”, *Nanotechnology*, v. 13, n. 4, pp. R9.
- HABISREUTINGER, S. N., SCHMIDT-MENDE, L., STOLARCZYK, J. K., 2013, “Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> and other semiconductors”. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 52, n. 29, pp. 7372–408.
- HAHN, Y.B., 2011, “Zinc oxide nanostructures and their applications”, *Korean J. Chem. Eng.*, v.28, pp.1797–1813.
- HARIHARAN, C., 2006, “Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited”. *Applied Catalysis A: General*, v.304, pp. 55–61.

- HEIGHT, M. J., PRATSINIS, S. E. MEKASUWANDUMRONG, O., PRASERTHDAM, P., 2006, "Ag-ZnO catalysts for UV-photodegradation of methylene blue", *Applied Catalysis B: Environmental*, v.63, pp. 305-312.
- HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D., PORTELA, R., CORONADO, J. M., 2013, "Turning Sunlight into Fuels: Photocatalytic for Energy", *In Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*, pp. 67-84, London: Springer-Verlag.
- HSU, N. F., CHANG, M., HSU, K. T., 2014, "Rapid synthesis of ZnO dandelion-like nanostructures and their applications in humidity sensing and photocatalysis", *Materials Science in Semiconductor Processing*, v.21, pp.200-205.
- HUANG, Y., HE, J., ZHANG, Y., DAI, Y., GU, Y., WANG, S., ZHOU, C., 2006, "Morphology, structures and properties of ZnO nanobelts fabricated by Zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature", *J. Mater. Sci.*, v. 41, pp.3057–3062.
- IBHADON, A. O., FITZPATRICK, P., 2013, "Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications", *Catalysts*, v. 3, n. 1, pp. 189-218.
- IJIMA, S., 1991, "Helical microtubes of graphitic carbon", *Nature*, v.354, pp. 56-58.
- INDRAKANTI, V.P., KUBICKI, J.D., E SCHOBERT, H.H., 2009, "Photoinduced Activation of CO<sub>2</sub> on Ti-based Heterogeneous Catalysts: Current State, Chemical Physicsbased Insights and Outlook", *Energy Environ. Sci.* 2(7), pp. 745– 758.
- INOUE, T., FUJISHIMA, A., KONISHI, S., HONDA, K., 1979, "Photoelectrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide in Aqueous Suspensions of Semiconductor Powders" *Nature*, 277, pp. 637-638.
- IRIE, H., WATANABE, Y., HASHIMOTO, K., 2003, "Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-x Nx powders", *The Journal of Physical Chemistry B*, v.107, n.23, pp.5483-5486.

- JAIN, N., BHARGAVA, A., PANWAR, J., 2014, “Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles”, *Chem. Eng. J.*, v. 243, pp.549–555.
- JEONG, C., HYUN, M. J., SUH, Y. W., 2015, “Activity of coprecipitated CuO/ZnO catalysts in the decomposition of dimethylhexane-1, 6-dicarbamate”. *Catalysis Communications*, v. 70, pp. 34-39.
- JEONG, Y., KIM, I., KANG, J. Y., JEONG, H., PARK, J. K., PARK, J. H., & JUNG, J. C., 2015, “Alcohol-assisted low temperature methanol synthesis from syngas over Cu/ZnO catalysts: Effect of pH value in the co-precipitation step”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 400, pp. 132–138.
- JIN, Z., FUKUMURA, T., KAWASAKI, M., ANDO, K., SAITO, H., SCKIGUCHI, T., YOO, Y. Z., MURAKAMI, M., MATSUMOTO, Y., HASEGAWA, T., KOINUMA, H., 2001, “High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties”. *Applied Physics Letters*, 78, pp. 3824.
- JO, S.H., LAO, J.Y., REN, Z.F., FARRER, R.A., BALDACCHINI, T., FOURKAS, J.T., 2003, “Field-emission studies on thin films of zinc oxides nanowires”, *Appl. Phys. Lett.*, v.83, pp.4821–4823.
- JOSE-YACAMAN, M., GUTIERREZ-WING, C., MIKI, M., YANG, D.Q., PIYAKIS, K.N., SACHER, E., 2005, “Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles”, *J. Phys. Chem. B*, v.109, pp.9703–9711.
- KAHOULI, M., BARHOUMI, A., BOUZID, A., AL-HAJRY, A., GUERMAZ, S., 2015, “Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method”, *Superlattices Microstruct.*, 85, pp. 7–23.
- KANSAL, S. K., ALI, A. H., KAPOOR, S., & BAHNEMANN, D. W., 2011, “Synthesis of flower like zinc oxide nanostructure and its application as a photocatalyst”. *Separation and purification technology*, v. 80, n. 1, pp. 125-130.

- KARNAN, T., SELVAKUMAR, S. A. S., 2016, "Biosynthesis of ZnO nanoparticles using rambutan (*Nephelium lappaceum*L.) peel extract and their photocatalytic activity on methyl orange dye". *Journal of Molecular Structure*, v. 1125, pp. 358-365.
- KHRANOVSKYY, V., LAZORENKO, V., LASHKAREV, G., YAKIMOVA, R., 2012, "Luminescence anisotropy of ZnO microrods", *J. Lumin.*, v. 132, pp. 2643–2647.
- KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., JESIONOWSKI, T., 2014, "Zinc oxide—from synthesis to application: a review", *Materials*, v. 7, n. 4, p. 2833-2881.
- KONG, X., DING, Y., YANG, R., WANG, Z.L., 2004, "Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar-nanobelts", *Science*, v. 303, pp1348–1351.
- KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E., 1985 "C 60: buckminsterfullerene". *Nature*, v. 318, n. 6042, pp. 162-163.
- KUO, S. Y., CHEN, W. C., LAI, F. I., CHENG, C. P., KUO, H. C., WANG, S. C., HSIEH, W. F., 2006, "Effects of doping concentration and annealing temperature on properties of highly-oriented Al-doped ZnO films". *Journal of Crystal Growth*, 287, n.1, pp. 78-84.
- KURTZ, M., STRUNK, J., HINRICHSSEN, O., MUHLER, M., FINK, K., MEYER, B., WOLL, C., 2005, "Active sites on oxide surfaces: ZnO catalyzed synthesis of methanol from CO and H<sub>2</sub>". *Angew.Chem. Int. Ed.*, 44, pp. 2790–2794.
- LAM, S. M., SIN, J. C., ABDULLAH, A. Z., MOHAMED, A. R., 2014, "Transition metal oxide loaded ZnO nanorods: Preparation, characterization and their UV–Vis photocatalytic activities". *Separation and Purification Technology*, v. 132, pp. 378-387.
- LAM, S.M., SIN, J.C., ABDULLAH, A.Z., MOHAMED, A.R., 2012, "Degradation of wastewaters containing organic dyes photocatalyzed by zinc oxide: A review", *Desalin. Water Treat.*,v.41, pp.131–169.

- LAO, J. Y.; WEN, J. G., REN, Z. F., 2002, "Hierarchical ZnO nanostructures", *Nano Letters*, v. 2, n. 11, p. 1287-1291.
- LARBI, T., OUNI, B., BOUKACHEM, A., BOUBAKER, K., AMLOUK, M., 2014, "Electrical measurements of dielectric properties of molybdenum-doped zinc oxide thin films", *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, v. 22, pp. 50–58.
- LAUDISE, R. A., BALLMAN, A. A., 1960, "Hydrothermal synthesis of zinc oxide and zinc sulfide". *J. Phys. Chem.*, 64, pp. 688–691.
- LE VALANT, A., COMMINGES, C., TISSERAUD, C., CANAFF, C., PINARD, L., POUILLOUX, Y., 2015, "The Cu–ZnO synergy in methanol synthesis from CO<sub>2</sub>, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu+ ZnO mechanical mixtures", *Journal of Catalysis*, v. 324, pp. 41-49.
- LI, C. C., LIN, R. J., LIN, H. P., LIN, Y. K., LIN, Y. G., CHANG, C. C., CHEN, L. C., CHEN, K. H., 2011, "Catalytic performance of plate-type Cu/Fe nanocomposites on ZnO nanorods for oxidative steam reforming of methanol". *Chem. Commun.*, 47, pp. 1473–1475.
- LI, Q., BIAN, J., SUN, J., WANG, J., LUO, Y., SUN, K., YU, D., 2010, "Controllable growth of wellaligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method", *Appl. Surf. Sci.* 256, pp. 1698–1702.
- LI, W. J., SHI, E. W., ZHONG, W. Z., YIN, Z. W., 1999, "Growth mechanism and growth habit of oxide crystals". *J. Cryst. Growth*, 203, pp. 186–196.
- LI, T. et al., 2010, "Structural and magnetic studies of Cu-doped ZnO films synthesized via a hydrothermal route", *Journal of Materials Chemistry*, v. 20, n. 27, p. 5756-5762.
- LIANG, G., WANG, A., ZHAO, X., LEI, N., & ZHANG, T., 2016, "Selective aldol condensation of biomass-derived levulinic acid and furfural in aqueous-phase over MgO and ZnO", *Green Chemistry*, v. 18, n. 11, pp. 3430-3438.

- LIN, C.J., LU, Y.T., HSIEH, C.H., CHIEN, S.H., 2009, "Surface modification of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for efficient photoelectrocatalytic water splitting", *Appl. Phys. Lett.*, v.94, pp.113102–113104.
- LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES JR, J. T., 1995, "Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results". *Chemical reviews*, v. 95, n. 3, p. 735-758.
- LIU, B., ZENG, H. C., 2004, "Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures". *Langmuir*, 20, pp. 4196–4204.
- LIU, G., HOIVIK, N., WANG, K., JAKOBSEN, H., 2012, "Engineering TiO<sub>2</sub> nanomaterials for CO<sub>2</sub> conversion/solar fuels". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 105, pp. 53-68.
- LIU, H., YANG, D., YANG, H., ZHANG, H., ZHANG, W., FANG, Y., LIU, Z., TIAN, L., LIN, B., YAN, J., et al., 2013, "Comparative study of respiratory tract immune toxicity induced by three sterilization nanoparticles: Silver, zinc oxide and titanium oxide", *J. Hazard. Mater.*, v.248, pp.478–486.
- LIU, J. P., HUANG, X. T., LI, Y. Y., JI, X. X., LI, Z. K., HE, X., SUN, F. L., 2007, "Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission", *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(13), pp. 4990-4997.
- LIU, J., HUANG, X., LI, Y., SULIEMAN, K.M., SUN, F., HE, X., 2006, "Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures", *Scr. Mater.*, v.55, pp.795–798.
- LIU, L., FU, L., LIU, Y., LIU, Y. L., JIANG, P., LIU, S. Q., GAO, M. Y., TANG, Z. Y., 2009, "Bioinspired synthesis of vertically aligned ZnO nanorod arrays: Toward greener chemistry", *Cryst. Growth Des.*, v.9, pp.4793–4796.



- LIU, Y., GAO, W., 2015, "Growth process, crystal size and alignment of ZnO nanorods synthesized under neutral and acid conditions", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 629, pp. 84-91.
- LU, F., CAI, W. P., ZHANG, Y. G., 2008, "ZnO hierarchical micro/nanoarchitectures: Solvothermal synthesis and structurally enhanced photocatalytic performance". *Adv. Funct. Mater.*, 18, pp. 1047–1056.
- LV, K., XIANG, Q., YU, J., 2011, "Effect of calcination temperature on morphology and photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed {001} facets", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 104, n. 3, pp. 275-281.
- MA, C. L., SUN, X. D., 2002, "Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method", *Inorganic Chemistry Communications*, v. 5, n. 10, p. 751-755.
- MA, Y., WANG, X., JIA, Y., CHEN, X., HAN, H., LI, C., 2014, "Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations", *Chemical reviews*, v. 114, n. 19, pp. 9987-10043.
- MAGESHWARI, K., NATARAJ, D., PAL, T., SATHYAMOORTHY, R., PARK, J., 2015, "Improved photocatalytic activity of ZnO coupled CuO nanocomposites synthesized by reflux condensation method", *Journal of Alloys and Compounds*, v. 625, pp. 362-370.
- MAHATO, T.H., PRASAD, G.K., ACHARYA, B.S.J., SRIVASTAVA, A.R., VIJAYARAGHAVAN, R., 2009, "Nanocrystalline zinc oxide for the decontamination of sarin". *J. Hazard. Mater.*, v.165, pp.928–932.
- MANSOURI, S., BOURGUIGA, R., YAKUPHANOGLU, F., 2012, "Analytic model for ZnO-thin film transistor under dark and UV illumination", *Curr. Appl. Phys.*, v.12, pp.1619–1623.
- MASON, P., 2006, "Physiological and medicinal zinc", *Pharm. J.*, v.276, pp.271–274.

- MCLAREN, A., VALDES-SOLIS, T., LI, G. Q., TSANG, S. C., 2009, "Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity". *J. Am. Chem. Soc.*, 131, pp. 12540–12541.
- MIRHOSSEINI, M., FIROUZABADI, F., 2012, "Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticle suspensions on food-borne pathogens", *Int. J. Dairy Technol.*, v.65, pp.1–5.
- MO, M.; YU, J. C.; ZHANG, L. Z.; LI, S. K. A., 2005, "Selfassembly of ZnO nanorods and nanosheets into hollow microhemispheres and microspheres", *Adv. Mater.*, 17,756–760.
- MOURÃO, H. A. J. L., MENDONÇA, V. R. D., MALAGUTTI, A. R., RIBEIRO, C., 2009, "Nanostructures in photocatalysis: a review about synthesis strategies of photocatalysts in nanometric size", *Química Nova*, v. 32, n. 8, pp. 2181–2190.
- NEAȚU, S., MACIÁ-AGULLÓ, J. A., CONCEPCIÓN, P., GARCIA, H., 2014, "Gold–copper nanoalloys supported on TiO<sub>2</sub> as photocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction by water", *Journal of the American Chemical Society*, v. 136, n. 45, pp. 15969–15976.
- NEWMAN, M.D., STOTLAND, M., ELLIS, J.I., 2009, "The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens", *J. Am. Acad. Dermatol.*, v.61, pp. 685–692.
- NIKOBAKHT, B., WANG, X., HERZING, A., SHI, J., 2013, "Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials", *Chem. Soc. Rev.*, v.42, pp.342–365.
- NOWAK, M., KAUCH, B., SZPEKLICH, P., 2009, "Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy", *Review of scientific instruments*, 80(4), pp. 046107.
- OHNO, T., MITSUI, T., MATSUMURA, M., 2003, "Photocatalytic Activity of S-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst under Visible Light". *Chemistry Letters*, v.32, n. 4, pp. 364-365.

- OHTANI, B., 2013, *New and Future Developments in Catalysis: Chapter 5. Principle of Photocatalysis and Design of Active Photocatalysts*. Elsevier Inc. Chapters.
- ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, YA. I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S.-J., MORKOÇ, H., 2005, “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal of Applied Physics*, V. 98, Issue 4, pp. 11.
- PAN, Z.W., DAI, Z.R., WANG, Z.L., 2001, “Nanobelts of semiconducting oxides”, *Science*, v.291, pp.1947–1949.
- PAULINO, P. N., 2015, Fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub>: desenvolvimento de fotocatalisadores seletivos para produção de álcoois, Tese de D.Sc., Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa – COPPE-UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PAULINO, PRISCILLA NOGUEIRA, 2011, *Fotorredução catalítica de CO<sub>2</sub> para geração de produtos de alto valor energético*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PIROT, F., MILLET, J., KALIA, Y.N., HUMBERT, P., 1996, “In vitro study of percutaneous absorption, cutaneous bioavailability and bioequivalence of zinc and copper from five topical formulations”, *Skin Pharmacol.*, v.9, pp.10–20.
- POLSHETTIWAR, V., BARUWATI, B., VARMA, R.S., 2009, “Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis”, *ACS Nano*, v.3, pp.728–736.
- PUDUKUDY, M., HETIEQA, A., YAAKOB, Z., 2014, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of annealing dependent quasi spherical and capsule like ZnO nanostructures”, *Applied Surface Science*, v. 319, pp. 221-229.
- PURICA, M., BUDIANU, E., RUSU, E., 2001, “ZnO thin films on semiconductors substrate for large area photo-detector applications”, *Thin Solid Films*, v.383, pp. 284–286.

- PURICA, M., BUDIANU, E., RUSU, E., DANILA, M., GAVRILA, R., 2002, “Optical and structural investigation of ZnO films prepared by chemical vapor deposition (CVD)”, *Thin Solid Films*, 403, pp. 485–488.
- RAOUFI, D., 2013, “Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles”, *Journal of luminescence*, v. 134, p. 213-219.
- RAZA, W., HAQUE, M. M., MUNEER, M., 2014, “Synthesis of visible light driven ZnO: characterization and photocatalytic performance”, *Applied Surface Science*, v. 322, p. 215-224.
- REED, M.A., ZHOU, C., MULLER, C.J., BURGIN, T.P., TOUR, J.M., 1997, “Conductance of a molecular junction”, *Science*, v.278, n. 5336, pp. 252-254.
- ROCO, MIHAIL C., 2001, “From vision to the implementation of the US National Nanotechnology Initiative”, *Journal of Nanoparticle Research*, v. 3, n. 1, pp. 5-11.
- RODRIGUEZ-PAEZ, J. E., CABALLERO, A. C., VILLEGAS, M., MOURE, C., DURAN, P., FERNANDEZ, J. F., 2001, “Controlled precipitation methods: formation mechanism of ZnO nanoparticles”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 7, pp. 925-930.
- ROY, S., BASU, S., 2002, “Improved zinc oxide films for gas sensor applications”, *Bull. Mater. Sci.*, v. 25, pp. 513–515.
- SABBAGHAN, M., FIROOZ, A. A., AHMADI, V. J., 2012, “The effect of template on morphology, optical and photocatalytic properties of ZnO nanostructures”, *Journal of Molecular Liquids*, v. 175, pp. 135-140.
- SAMARASEKARA, P., YAPA, N., KUMARA, N., PERERA, M., 2007, “CO<sub>2</sub> gas sensitivity of sputtered zinc oxide thin films”, *Bull. Mater. Sci.*, v. 30, pp. 113–116.
- SCHMIDT-MESNDE, L., MACMANUS-DRISCOLL, J. L., 2007, “ZnO – Nanostructures, defectes and devices”, *Materials Today*, V.10., n.5, pp. 40-48.

- SCHÖN, J. H., MENG, H., BAO, Zhenan., 2001, “Field-effect modulation of the conductance of single molecules”, *Science*, v. 294, n. 5549, p. 2138-2140.
- SENOUSSAOUI, N., KRAUSE, M., MÜLLER, J., BUNTE, E., BRAMMER, T., STIEBIG, H., 2004, “Thin-film solar cells with periodic grating coupler”, *Thin Solid Films*, v.397, pp. 451–452.
- SEPULVEDA-GUZMAN, S., REEJA-JAYAN, B., DE LA ROSA, E., TORRES-CASTRO, A., GONZALEZ-GONZALEZ, V., JOSE-YACAMAN, M., 2009, “Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 115, n. 1, p. 172-178.
- SHAHZAD, N., PUGLIESE, D., CAUDA, V., SHAHZAD, M. I., SHAH, Z., BAIG, M. A., TRESSO, E., 2017, “Comparative spectroscopic approach for the dye loading optimization of sheet-like ZnO photoanodes for dye-sensitized solar cells”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 337, pp. 192-197.
- SHINGANGE, K., TSHABALALA, Z. P., DHONGE, B. P., NTWAEABORWA, O. M., MOTAUNG, D. E., & MHLONGO, G. H., 2017, “0D to 3D ZnO nanostructures and their luminescence, magnetic and sensing properties: Influence of pH and annealing”, *Materials Research Bulletin*, v.85, pp.52-63.
- SIRELKHATIM, A., MAHMUD, S., SEENI, A., KAUS, N. H. M., ANN, L. C., BAKHORI, S. K. M., MOHAMAD, D., 2015, “Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism”, *Nano-Micro Letters*, v. 7, n. 3, pp. 219-242.
- SLAMET, A. et al. Photocatalytic reduction of CO on copper-doped Titania catalysts prepared by improved-impregnation method. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 5, p. 313–319, maio 2005.
- SOTO-VÁZQUEZ, L., COTTO, M., MORANT, C., DUCONGE, J., MÁRQUEZ, F., 2017, “Facile synthesis of ZnO nanoparticles and its photocatalytic activity in the degradation of 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 332, pp. 331-336.

- SRIKANT, V., CLARKE, D. R., 1998, "On the optical band gap of zinc oxide", *Journal of Applied Physics*, v.83, n.10, pp.5447-5451.
- SUNTAKO, R., 2015, "Effect of synthesized ZnO nanograins using a precipitation method for the enhanced cushion rubber properties", *Materials Letters*, v. 158, pp. 399-402.
- SUTIN, N., CREUTZ, C., FUJITA, E., 1997, "Photo-induced Generation of Dihydrogen and Reduction of Carbon Dioxide Using Transition Metal Complexes", *Comments Inorg. Chem.* 19, pp. 67–92.
- SUWANBOON, S., AMORNPITOKSUK, P., MUENSIT, N., 2011, "Dependence of photocatalytic activity on structural and optical properties of nanocrystalline ZnO powders", *Ceramics International*, vol.37, pp. 2247-2253.
- SWART, J. W., 2008, *Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações*, 1 ed., Editora da UNICAMP: Campinas.
- TANSIL, N. C., GAO, Z., 2006, "Nanoparticles in biomolecular detection", *Nano Today*, v. 1, n. 1, pp. 28-37.
- TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S., 2001, "Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno", *Química Nova*, vol. 24, pp. 808-818.
- TOMA, H. E., 2005, "Interfaces e organização da pesquisa no brasil: da química à nanotecnologia", *Química Nova*, v. 28, pp. 48–51.
- TSENG, I.-H.; CHANG, W.-C.; WU, J. C. S. Photoreduction of CO<sub>2</sub> using sol-gel derived titania and titania-supported copper catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 37, n. 1, p. 37–48, abr. 2002.
- TSONOS, C., KANAPITSAS, A., TRIANTIS, D., ANASTASIADIS, C., STAVRAKAS, I., PISSIS, P., NEAGU, E., 2011, "Interface states and MWS polarization contributions to the dielectric response of low voltage ZnO varistor", *Ceram. Int.*, v. 37, pp. 207–214.

- TU, Y., HE, J., WANG, Q., LIU, M., XU, G., DING, L., 2010, "Measurement of thermally stimulated current in ZnO varistor", *Proc. CSEE*, v. 30, pp. 116–121.
- TURKEVICH, J., 1985, "Colloidal gold. Part I", *Gold Bulletin*, v.18, pp. 86-91.
- UDDIN, M.J., CESANO, F., SCARANO, D., BONINO, F., AGOSTINI, G., SPOTO, G., BORDIGA, S., ZECCHINA, A., 2008, "Tailoring the activity of Ti-based photocatalysts by playing with surface morphology and silver doping", *J. Photochem. Photobiol.*, v.199, pp.64–72.
- ULAGAPPAN N, FREI H., 200, "Mechanistic Study of CO<sub>2</sub> Photoreduction in Ti silicalite molecular sieve by FT-IR spectroscopy". *J Phys Chem A*, v. 104, n. 33: pp. 7834 – 7839.
- UNGULA, J., DEJENE, B. F., 2016, "Effect of solvent medium on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by the sol–gel method", *Physica B: Condensed Matter*, v. 480, pp. 26-30.
- USKOKOVIĆ, V., 2007, "Nanotechnologies: What we do not know", *Technology in society*, v. 29, n. 1, pp. 43-61.
- USUBHARATANA, P., MCMARTIN, D., VEAWAB, A. E TONTIWACHWUTHIKUL, P., 2006, "Photocatalytic Process for CO<sub>2</sub> Emission Reduction from Industrial Flue Gas Streams", *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, pp. 2558–2568.
- USUI, H., 2009, "The effect of surfactants on the morphology and optical properties of precipitated wurtzite ZnO", *Materials Letters*, v. 63, n. 17, pp. 1489-1492.
- VENKATESH, P. S., JEGANATHAN, K., 2013, "Investigations on the growth and characterization of vertically aligned zinc oxide nanowires by radio frequency magnetron sputtering", *J. Solid State Chem.*, v.200, pp. 84–89.
- VISWANATHA, R., AMENITSCH, H., SARMA, D. D., 2007, "Growth kinetics of ZnO nanocrystals: a few surprises", *Journal of the American Chemical Society*, v.129, n.14, pp.4470-4475.

- VOGEL, R., HOYER, P., WELLER, H., 1994, "Quantum-sized PbS, CdS, Ag<sub>2</sub>S, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors", *J. Phys. chem*, v. 98, n. 12, pp. 3183-3185.
- WAHAB, R., ANSARI, S.G., KIM, Y.S., SEO, H.K., SHIN, H.S., 2007, "Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method", *Appl. Surf. Sci.*, v.253, pp.7622–7626.
- WANG, H., LI, C., ZHAO, H., LIU, J., 2013, "Preparation of nano-sized flower-like ZnO bunches by a direct precipitation method". *Advanced Powder Technology*, v.24, n.3, pp. 599-604.
- WANG, J., XIA, Y., DONG, Y., CHEN, R., XIANG, L., KOMARNENI, S., 2016, "Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 192, pp. 8-16.
- WANG, M. H., MA, X. Y., JIANG, W., ZHOU, F., 2014, "Synthesis of doped ZnO nanopowders in alcohol–water solvent for varistors applications". *Materials Letters*, v. 121, p. 149-151.
- WANG, M., WANG, X., 2008, "Electrodeposition zinc-oxide inverse opal and its application in hybrid photovoltaics", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 92, pp. 357–362.
- WANG, W.-N., SOULIS, J., YANG, Y. J., 2014, "Comparison of CO<sub>2</sub> Photoreduction Systems: A Review", *Aerosol and Air Quality Research*, v.14, pp.533–549.
- WANG, Y., MA, C., SUN, X., LI, H., 2002, "Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method", *Inorg. Chem. Commun.*, v.5, pp.751–755.
- WANG, Y., ZHANG, X.L., WANG, A.J., LI, X., WANG, G., ZHAO, L., 2014, "Synthesis of ZnO nanoparticles from microemulsions in a flow type microreactor", *Chem. Eng. J.*, v.235, pp. 191–197.



- WATER, W., CHEN, S.E., MEEN, T.H., JI, L.W., 2012, "ZnO thin film with nanorod arrays applied to fluid sensor", *Ultrasonics*, v.52, pp. 747–752.
- WILMER, H., KURTZ, M., KLEMENTIEV, K. V., TKACHENKO, O. P., GRÜNERT, W., HINRICHSEN, O., WÖLL, C., 2003, "Methanol synthesis over ZnO: A structure-sensitive reaction?", *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 20, pp. 4736-4742.
- WITTOON, T., PERMSIRIVANICH, T., DONPHAI, W., JAREE, A., CHAREONPANICH, M., 2013, "CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO nanocatalysts prepared via a chitosan-assisted co-precipitation method", *Fuel processing technology*, v. 116, pp. 72-78.
- WITTOON, T., PERMSIRIVANICH, T., CHAREONPANICH, M. "Chitosan-assisted combustion synthesis of CuO–ZnO nanocomposites: effect of pH and chitosan concentration", *Ceramics International*, v. 39, n. 3, p. 3371-3375, 2013.
- WU, J.J., LIU, S.C., WU, C.T., CHEN, K.H., CHENM, L.C., 2002, "Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes". *Appl. Phys. Lett.*, v.81, pp.1312–1314.
- WU, Q., CHEN, X., ZHANG, P., HAN, Y., CHEN, X., YAN, Y., LI, S., 2008, "Amino acid-assisted synthesis of ZnO hierarchical architectures and their novel photocatalytic activities". *Cryst. Growth Des.*, v. 8, pp. 3010–3018.
- XIE, Q., DAI, Z., LIANG, J., XU, L., YU, W., QIAN, Y., 2005, "Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties", *Solid State Commun.* v.136, pp.304–307.
- XU, S., WANG, Z. L., 2011, "One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties", *Nano Research*, v. 4, n. 11, pp. 1013-1098.
- XU, Y. J., ZHUANG, Y., FU, X., 2010, " New insight for enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by doping carbon nanotubes: a case study on degradation of benzene and methyl Orange", *The Journal of Physical Chemistry C*, v.114, n.6, pp.2669-2676.

- YADAV, A., PRASAD, V., KATHE, A.A., RAJ, S., YADAV, D., SUNDARAMOORTHY, C., VIGNESHWARAN, N., 2006, "Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles", *Bull. Mater. Sci.* v.29, pp.641–645.
- YAN, H.Q., HE, R.R., JOHNSON, J., LAW, M., SAYKALLY, R.J., YANG, P., 2003, "Dendritic nanowire ultraviolet laser array", *J. Am. Chem. Soc.*, v.125, pp. 4728–4729.
- YANG, Y., CHEN, H., ZHAO, B., BAO, X., 2004, "Size control of ZnO nanoparticles via thermal decomposition of zinc acetate coated on organic additives", *J.Cryst.Growth*, v. 263, pp. 447–453.
- YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; WANG, N., 2002, "Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation". *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 4, p. 757-759.
- YING, J. Y., 1997, "Preface to the special issue: Sol-gel derived materials", *Chemistry of Materials*, v. 9, n. 11, pp. 2247-2248.
- YOO, R., YOO, S., LEE, D., KIM, J., CHO, S., & LEE, W., 2017, "Highly selective detection of dimethyl methylphosphonate (DMMP) using CuO nanoparticles/ZnO flowers heterojunction", *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 240, pp. 1099-1105.
- YU, A., QIAN, J., PAN, H., CUI, Y., XU, M., TU, L., CHAI, Q., ZHOU, X., 2011, "Microlotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets: preparation, characterization and gas sensing property", *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 158, pp. 9–16.
- ZANG, J. F., LI, C. M., CUI, X. Q., WANG, J. X., SUN, X. W., DONG, H., SUN, C. Q., 2007, "Tailoring zinc oxide nanowires for high performance amperometric glucose sensor". *Electroanal.*, v. 19, pp. 1008–1014.

- ZHANG, X., QIN, J., XUE, Y., YU, P., ZHANG, B., WANG, L., LIU, R., 2014, “Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods”, *Scientific reports*, v.4, pp.4596.
- ZHANG, X., WANG, Y., HOU, F., LI, H., YANG, Y., ZHANG, X., WANG, Y., 2017, “Effects of Ag loading on structural and photocatalytic properties of flower-like ZnO microspheres”, *Applied Surface Science*, v. 391, pp. 476-483.
- ZHAO H., NING Y., 2000, “Techniques used for the preparation and application of gold powder in ancient China”, *Gold Bulletin.*, v. 33, pp.103-105.
- ZHONG, K., 2013, “Photoluminescence from zinc oxide quantum dots embedded in silicon dioxide matrices”, *Spectrosc. Lett.*, v. 46, pp. 160–164.
- ZHOU, S. M., ZHANG, X. H., MENG, X. M., ZOU, K., FAN, X., WU, S. K., LEE, S. T., 2004, “The fabrication and optical properties of highly crystalline ultra-long Cu-doped ZnO nanowires”, *Nanotechnology*, v.15, n.9, p.1152.
- ZOU, Z.Q., MENG, M., LI, Q., ZHA, Y.Q., 2008b, “Surfactants-assisted synthesis and characterizations of multicomponent mesoporous materials Co-Ce-Zr-O and Pd/Co-Ce-Zr-O used for low-temperature CO oxidation”, *Mater. Chem. Phys.*, v. 109, pp. 373–380.
- ZOU, Z.Q., MENG, M., LI, Q., ZHA, Y.Q., 2009, “The effect of dopant Cu, Fe, Ni or La on the structures and properties of mesoporous Co-Ce-O compound catalysts”, *J. Alloys Compd.*, v. 470, pp. 96–106.
- ZOU, Z.Q., MENG, M., LI, Q., ZHA, Y.Q., LIU, Y., 2008a, “Dual templates assisted preparation and characterization of highly thermostable multicomponent mesoporous material La-Ce-Co-Zr-O used for low-temperature CO oxidation”, *J. Mater. Sci.*, v. 43, pp. 1958–1965.

## APÊNDICE A

Isoterma das amostras (a)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}$ -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -0,5M, (b)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}$ -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -4M\*, (c)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}$ -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -2M\*, (d)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}$ -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -2M, (e)  $\text{ZnO}_{\text{NH}_3}$ -AcZn-PEG, (f)  $\text{ZnO}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ -  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -CTAB, e (g)  $\text{ZnO}_{\text{NaOH}}$ - $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

