

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS
MATERIAIS

JESSICA CRISTINA DA SILVA GUALBERTO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO PELO MÉTODO DE PECHINI PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE

Manaus – AM

2018

JESSICA CRISTINA DA SILVA GUALBERTO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO PELO MÉTODO DE PECHINI PARA
APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE**

Projeto apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Amazonas como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka

Manaus – AM

2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

G899s Gualberto, Jessica Cristina da Silva
Síntese e caracterização de ZnO pelo método de Pechini para aplicação em fotocatalise / Jessica Cristina da Silva Gualberto. 2018
76 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. fotocatalise. 2. método de Pechini. 3. ZnO. 4. azul de metileno.
I. Pocrifka, Leandro Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

Aos meus grandiosos pais: Ana e Jorge

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não seria concluído se não houvesse a ajuda e o suporte de algumas pessoas muito importantes na minha vida. Agradeço principalmente a Deus e aos meus pais Ana e Jorge que desde sempre me incentivaram a almejar meus objetivos e souberam dar excelentes conselhos. Graças a eles, consigo vencer as dificuldades e tenho cada vez mais inspiração e ânimo para deixá-los orgulhosos.

Ao meu noivo Steve que é minha inspiração e meu suporte. Meu grande companheiro de todas as horas que me ouviu e me aconselhou em momentos cruciais deste trabalho. Sempre me deu forças para seguir em frente e me apoiou nas tomadas de decisões.

Ao meu orientador, professor Leandro Pocrifka pela oportunidade e pelos ensinamentos adquiridos ao longo do mestrado.

A todos os integrantes do LEEN e de outros grupos de pesquisas que sempre estavam a postos para auxiliar no que fosse necessário e disponibilizaram toda a infra estrutura necessária.

Ao Daniel que me ajudou na construção da Luzia (fotoreator) e ao professor Rodrigo pelas ideias e suportes fornecidos durante a parte experimental.

Ao LAMESP, especialmente ao José, Ericson e Julie pela paciência e disponibilidade na realização das análises do espectrofotômetro de uv/vis e a professora Cristina por autorizar a utilizar o equipamento.

Aos membros do Instituto de Química da UNICAMP, especialmente: Vera Katic e professor Juliano Bonacin por todo o auxílio na caracterização do ZnO, parte essencial do meu trabalho.

Aos professores Raimundo Passos e Adriano Rabelo por aceitarem fazer parte da banca de mestrado e por todo o suporte e contribuição no trabalho.

Ao PPGCEM pela oportunidade do meu crescimento profissional e científico.

A UFAM por toda a infra estrutura fornecida e pela possibilidade da realização do mestrado.

A FAPEAM pela bolsa concedida.

RESUMO

Nanopartículas de ZnO foram sintetizadas utilizando o método de Pechini e estudou-se o efeito da variação de temperatura na calcinação das amostras em 400 °C e 800 °C com o intuito de avaliar a sua atividade fotocatalítica. As propriedades estruturais e morfológicas das amostras de ZnO foram caracterizadas por meio de análise termogravimétrica (TG), difração de raio-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de refletância difusa (DRS). A técnica de DRX comprovou que todas as amostras obtiveram estrutura cristalina hexagonal wurtzita e a presença de uma única fase de ZnO. Através do MEV observou-se que as morfologias das amostras mudam de quase-esféricas para nanobastões conforme o aumento na temperatura de calcinação. Os ensaios de fotocatalise basearam-se na degradação do corante azul de metileno (AM) a partir de nanopartículas de ZnO e sob o efeito de luz solar natural e luz UV artificial. As nanopartículas de ZnO calcinadas a 400 °C degradaram cerca de 93% do corante azul de metileno (AM) em 120 minutos de irradiação solar, porém o teste de adsorção mostrou bastante relevância na discussão dos dados. O ZnO calcinado a 800°C degradou quase 100% do corante em apenas 15 minutos de irradiação UV. O estudo das propriedades do ZnO foram importantes para entender possíveis mecanismos de degradação do AM e conhecer o efeito da estrutura do semicondutor em processos de fotocatalise.

ABSTRACT

ZnO nanoparticles were synthesized using the Pechini method and studied the effect of the annealing temperature in order to evaluate their photocatalytic activity. The structural and morphological properties of the ZnO samples were characterized by thermogravimetric (TG) analysis, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The XRD technique obtained the wurtzite hexagonal crystal structure and the presence of a single phase of ZnO for all samples. The SEM revealed that the morphologies of the samples change from near-spherical to nanorods with annealing the temperature of calcination. Photocatalysis tests were based on the degradation of the methylene blue (AM) dye from ZnO nanoparticles under the natural sunlight and artificial UV light. ZnO nanoparticles calcined at 400 °C degraded about 93% of the methylene blue dye (AM) in 120 minutes of solar irradiation, but the adsorption test showed a great deal of relevance in the discussion of the data. ZnO calcined at 800°C degraded almost 100% of the dye in only 15 minutes of UV irradiation. The study of the properties of ZnO was important to understand possible mechanisms of degradation of the AM and to know the effect of the structure of the semiconductor in processes of photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1- Contribuições de várias subdisciplinas de química para a fotocatalise | 5 |
| Figura 2- Níveis energéticos em materiais condutores, semicondutores e não condutores | 6 |
| Figura 3-Mecanismo geral da fotocatalise..... | 7 |
| Figura 4-Espectro eletromagnético..... | 9 |
| Figura 5-Espectro ultravioleta e seus comprimentos de ondas..... | 9 |
| Figura 6-Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão | 10 |
| Figura 7-Estrutura do azul de metileno | 11 |
| Figura 8-Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno | 12 |
| Figura 9-Representação das estruturas cristalinas de ZnO: a) fase sal-gema; b)blenda e c) wurtzita. Esferas sombreadas e esferas pretas denotam oxigênio e zinco, respectivamente | 13 |
| Figura 10-Estrutura cristalina do ZnO na forma wurtzita | 14 |
| Figura 11- Esquema de reações do Método dos Precursores Poliméricos | 18 |
| Figura 12-Esquema de um espectrofotômetro UV/Vis | 19 |
| Figura 13-Etapas de preparação das amostras de ZnO por meio do método de Pechini..... | 23 |
| Figura 14-Representação do ensaio fotocatalítico com luz solar | 25 |
| Figura 15-Reator fotocatalítico utilizado nos experimentos | 26 |
| Figura 16-Curva TG e DTG da amostra de ZnO400..... | 28 |
| Figura 17-Difratogramas das amostras de ZnO sintetizadas pelo método de Pechini | 29 |
| Figura 18- Imagens de MEV das nanopartículas de ZnO (a) 400°C e (b) 800 °C..... | 30 |
| Figura 19-Representação dos planos cristalinos de ZnO..... | 31 |
| Figura 20-Espectro de reflectância difusa de ZnO a 800 °C | 33 |
| Figura 21 - Análise do método de Kubelka-Munk para o cálculo de Eg do ZnO a 800 °C | 33 |
| Figura 22 -Espectro de reflectância difusa de ZnO a 400°C | 34 |
| Figura 23- Análise do método de Kubelka Munk para o cálculo de Eg do ZnO a 400°C..... | 34 |
| Figura 24- Ensaio de fotocatalise utilizando luz solar natural..... | 35 |
| Figura 25- Mudança de absorbância da solução de 10 mg.L ⁻¹ de AM sob irradiação de luz solar em diferentes intervalos de tempo para o ZnO400 | 36 |
| Figura 26- Mudança de absorbância da solução de 10 mg.L ⁻¹ de AM sob irradiação de luz solar em diferentes intervalos de tempo para o ZnO800 | 37 |
| Figura 27-Etapas da degradação do azul de metileno utilizando ZnO400 em 0, 30, 60,90 e 120 minutos de irradiação solar..... | 37 |
| Figura 28-Etapas da degradação do azul de metileno utilizando ZnO800 em 0, 30, 60,90 e 120 minutos de irradiação solar..... | 38 |
| Figura 29-Curva de calibração do AM..... | 38 |
| Figura 30-Efeito da fotodegradação do AM sob irradiação solar | 39 |
| Figura 31-Efeito cinético da degradação do AM sob irradiação solar | 41 |
| Figura 32- Diagrama esquemático da geração de espécies oxidativas no estudo de fotocatalise | 42 |
| Figura 33- Diagrama esquemático do processo de sensibilização fundamentada em corantes | 43 |
| Figura 34-Gráfico de ciclo diário de IUUV (índice ultravioleta)..... | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 35 - Esquema do fotoreator utilizado nos experimentos com irradiação UV. Fotoreator a) antes e b) durante os testes de fotocatalise | 47 |
| Figura 36- Mudança de absorbância da solução de 10 mg.L ⁻¹ de AM sob irradiação de UV em diferentes intervalos de tempo para o ZnO400..... | 48 |
| Figura 37- Mudança de absorbância da solução de 10 mg.L ⁻¹ de AM sob irradiação de UV em diferentes intervalos de tempo para o ZnO800..... | 49 |
| Figura 38- Fotodegradação do AM sob irradiação UV | 50 |
| Figura 39-Cinética da degradação do AM sob irradiação UV | 51 |
| Figura 40- Comprimentos de ondas e suas respectivas intensidades emitidos pela lâmpada de vapor de mercúrio | 52 |
| Figura 41- Mecanismo geral da fotocatalise direta na degradação do AM por ZnO800 | 53 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Potencial de redução padrão de vários agentes oxidantes | 4 |
| Tabela 2- Diferentes sistemas de POA's: sistemas homogêneos e heterogêneos | 4 |
| Tabela 3-Principais informações dos reagentes utilizados na síntese de Pechini | 22 |
| Tabela 4-Dados cinéticos da degradação de AM sob irradiação solar | 41 |
| Tabela 5-Dados cinéticos da fotodegradação de AM sob irradiação UV | 50 |
| Tabela 6-Tempos de meia vida de degradação do corante AM | 51 |
| Tabela 7-Resumo de pesquisas relacionadas à fotocatalise..... | 55 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 3 |
| 2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)..... | 3 |
| 2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA | 5 |
| 2.2.1 Fontes de irradiação | 8 |
| 2.2.2 Molécula de estudo: Corante azul de metileno | 11 |
| 2.3 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO | 12 |
| 2.3.1 ZnO aplicado em fotocatalise..... | 15 |
| 2.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICO – PECHINI..... | 17 |
| 2.5 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA UV/VISÍVEL | 18 |
| 3 OBJETIVOS | 21 |
| 3.1 Geral..... | 21 |
| 3.2 Específicos | 21 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 22 |
| 4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO..... | 22 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO | 23 |
| 4.2.1 Difratomia de Raios X | 23 |
| 4.2.2 Análises Térmicas | 24 |
| 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura..... | 24 |
| 4.2.4 Reflectância Difusa | 24 |
| 4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS..... | 24 |
| 4.3.1 Experimentos fotocatalíticos utilizando luz solar | 24 |
| 4.3.2 Experimentos fotocatalíticos utilizando lâmpada com UV..... | 26 |
| 5.RESULTADOS E DISCUSSÃO | 27 |
| 5.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO ZNO | 27 |
| 5.1.1Análise Termogravimétrica (TG)..... | 27 |
| 5.1.2 Difratomia de Raios X (DRX) | 28 |
| 5.1.3Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 30 |
| 5.1.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)..... | 32 |
| 5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA | 35 |
| 5.2.1 Testes fotocatalíticos com irradiação solar | 35 |

| | |
|--|----|
| 5.2.2 Testes fotocatalíticos com irradiação UV | 46 |
| 6.CONCLUSÕES | 56 |
| 6. PERSPECTIVAS | 58 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 59 |

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a água potável de qualidade tornou-se uma grande preocupação em todo o mundo devido ao crescimento da população, aumento da produção industrial e diminuição da disponibilidade desse recurso natural. Por isso, a reutilização e a reciclagem de águas residuais é essencial para a manutenção da atividade humana (1). Dentre os diversos tratamentos avançados disponíveis, o processo de oxidação fotocatalítico heterogêneo tem sido proposto como um método limpo e eficaz para a purificação de: ar, águas residuais industriais, águas subterrâneas, águas potáveis e na produção industrial de química fina. Algumas vantagens de utilizar esse tratamento são: alto rendimento quântico, possibilidade de reutilizar o fotocatalisador, sistema de fácil operação e manutenção, além de uma vasta gama de aplicações à temperatura ambiente (2),(3)

O princípio da fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de luz com comprimentos de onda específicos em um semicondutor na presença de água, gerando radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são capazes de oxidar não seletivamente diversos compostos orgânicos. O ZnO vem sendo utilizado como semicondutor (4),(5),(6) em reações de degradação fotocatalítica pois possui propriedades como: abundância, baixo custo, não toxicidade, alta mobilidade eletrônica, fácil síntese, alta fotosensibilidade e boa estabilidade, além de absorver em uma larga faixa do espectro de UV a partir de 367 nm com band gap (E_g) de 3,37 eV (7), (8).

Sólidos inorgânicos podem ser sintetizados na forma de filmes (9),fibras(10),espumas(11),cerâmicas(12),pós (4), monocristais (13)e nanopartículas(14). Estudos relatam o aumento da eficiência na atividade fotocatalítica utilizando nanopartículas de ZnO, pois possuem maior número de sítios ativos e maior área superficial do que o ZnO bulk (15). Alguns dos métodos de síntese de nanopartículas de ZnO são: precipitação (16), processos hidrotérmicos (17), método de autocombustão (18), método sol-gel (9) e pechini (19).

Este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de ZnO a partir do método de precursores poliméricos ou método de Pechini, avaliando o efeito da temperatura de calcinação nas propriedades finais do material sintetizado .O fotocatalisador foi caracterizado fisicamente a partir de análise termogravimétrica (TG), difratometria de raio-x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de refletância difusa (DRS,

termo em inglês: *Diffuse Reflectance Spectroscopy*). Estudou-se as propriedades fotocatalíticas por irradiação por luz solar e luz UV para a degradação do corante azul de metileno (AM), este representando o poluente orgânico

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

A problemática causada pelos poluentes orgânicos industriais aumenta a necessidade de que as indústrias arquem com as responsabilidades do controle de seus efluentes. O tratamento desses efluentes é baseado em vários processos mecânicos, biológicos, físicos e químicos que necessitam da combinação de várias operações: filtração, floculação, esterilização ou oxidação química dos poluentes orgânicos (20). Após a filtração e eliminação das partículas em suspensão, o uso de tratamento biológico é o processo mais usado por apresentar baixos custos de implantação e operação além da possibilidade de tratar grandes volumes. Porém, tratamentos químicos e biológicos possuem limitações que podem restringir suas eficiências no tratamento de determinadas classes de efluentes com elevada toxicidade e estruturas mais complexas, como: fenóis, fenóis clorados, pesticidas, hidrocarbonetos, corantes e outros compostos de caráter aromático (21).

Os processos oxidativos avançados possuem larga vantagem em relação aos outros tratamentos pois são processos destrutivos, ou seja, o contaminante não é simplesmente transferido de fase como na separação por carvão ativo, filtração e injeção de vapor, mas sim degradado através de uma série de reações químicas (22)

Os POA's baseiam-se principalmente na formação de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que são altamente oxidantes ($E^\circ=2,8 \text{ V}$) e são não seletivos e capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como H_2O , CO_2 e ânions inorgânicos, resumidas pela Equação 1 (23).



Os radicais livres HO_2^\bullet e $\text{O}_2^{\bullet-}$ também podem estar envolvidos nos processos de degradação, mas estes radicais são menos reativos do que os radicais hidroxilas (24). Estes radicais hidroxilas podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) ou óxido de zinco (ZnO) com ou sem radiação ultravioleta (UV). Valores de potenciais de redução de alguns agentes oxidantes estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1- Potencial de redução padrão de vários agentes oxidantes

| Espécie | Potencial em eV |
|-------------------------------|------------------------|
| F ₂ | 3,0 |
| OH | 2,8 |
| O ₃ | 2,1 |
| H ₂ O ₂ | 1,8 |
| KMnO ₄ | 1,7 |
| HClO | 1,5 |
| ClO ₂ | 1,5 |
| Cl ₂ | 1,4 |
| O ₂ | 1,2 |

Fonte: (25)

Os POA's apresentam grande variedade de sistemas combinados e podem ser classificados em dois grandes grupos: sistemas homogêneos e sistemas heterogêneos. Os sistemas são subdivididos conforme a ausência ou presença de semicondutores fotoativos no estado sólido que agem como catalisadores nas reações de degradação do complexo orgânico(26). Alguns desses processos estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2- Diferentes sistemas de POA's: sistemas homogêneos e heterogêneos

| SISTEMAS HOMOGÊNEOS | | SISTEMAS HETEROGÊNEOS | |
|---|--|---|----------------|
| Com irradiação | Sem irradiação | Com irradiação | Sem irradiação |
| O ₃ /UV | O ₃ /OH ⁻ | semicondutor/ O ₃ /UV | Eletro-Fenton |
| H ₂ O ₂ /UV | O ₃ / H ₂ O ₂ | semicondutor/ H ₂ O ₂ /UV | Fenton Anódico |
| H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV | H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ | -- | Eletrooxidação |

Fonte: (26)

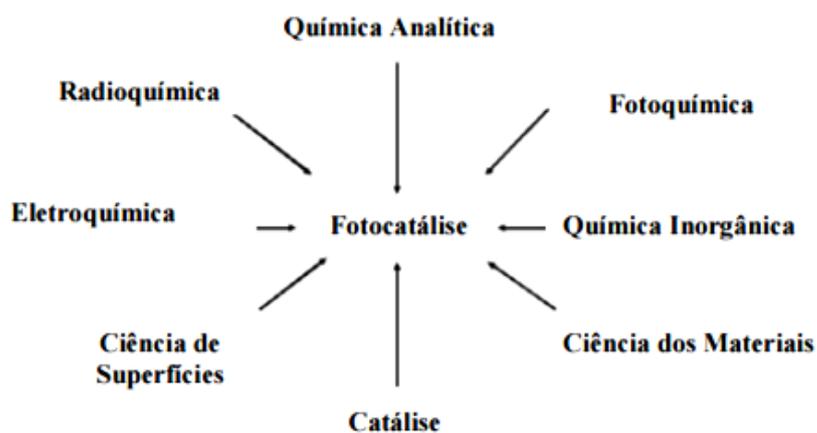
Para este trabalho optou-se por utilizar o sistema heterogêneo tendo o ZnO como semicondutor e luz solar e UV como fontes de irradiação para a degradação do corante azul de metileno. Os tópicos a seguir abordarão com mais detalhes a respeito de cada um desses itens.

2.2 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dentre os diferentes processos avançados de oxidação, a fotocatalise heterogênea têm encontrado grande potencial de aplicação na remediação ambiental, sendo capaz de provocar a degradação de uma grande quantidade de poluentes. O processo de fotocatalise que, por definição da palavra, deriva de *fotoquímica* + *catálise* pertence a um dos subgrupos dos sistemas heterogêneos, pois consiste na reação catalítica por fotoativação de um semicondutor inorgânico (27).

O campo de fotocatalise está sendo bastante explorado na área científica nos últimos anos devido a sua ampla gama de disciplinas correlatas (Figura 1) e sua ótima contribuição nas pesquisas.

Figura 1- Contribuições de várias subdisciplinas de química para a fotocatalise



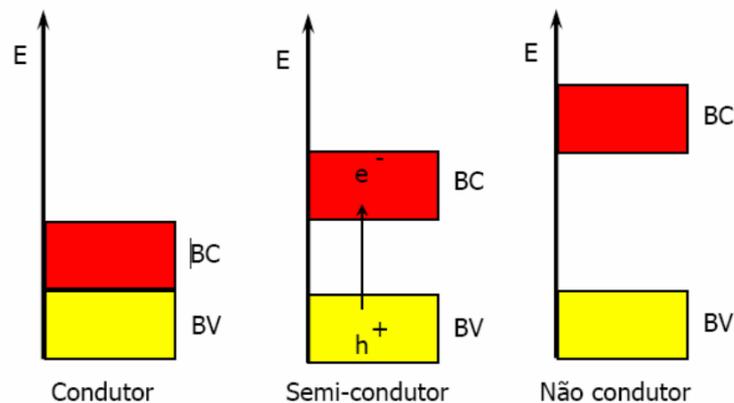
Fonte: (28)

A fotocatalise tem sua origem na década de setenta quando pesquisas em células fotoeletroquímicas começaram a ser desenvolvidas com o objetivo de produzir combustíveis alternativos tendo em vista a crise do petróleo. Em 1972, o trabalho de Fujishima e Honda (29) descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO₂ irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. A partir desta época, muitas pesquisas foram dedicadas ao entendimento de processos fotocatalíticos, pois comparado com outros métodos convencionais de oxidação química, a fotocatalise é mais efetiva porque semicondutores são mais baratos e capazes de mineralizar diversos compostos mais complexos(30).

As principais variáveis que influenciam a degradação em sistemas fotocatalíticos são a superfície do semicondutor e seu nível de dopagem. Além dessas variáveis há uma forte influência da área superficial reativa, da concentração do poluente e dos aceptores de elétrons, da intensidade da luz incidente, do pH e da temperatura (31). Deve ser considerado também, o modo de operação da fotocatalise heterogênea, onde o semicondutor pode estar imobilizado em algum suporte ou em suspensão e, ainda, o sistema de operação, geometria e hidrodinâmica do reator (32).

Materiais semicondutores são utilizados como catalisadores em processos fotocatalíticos devido à sua estrutura eletrônica, formada por uma banda de valência (BV) – maior nível de energia ocupado – e uma banda de condução (BC) – menor estado de energia não ocupado, separadas por uma região livre chamada de energia de band gap (E_g). A Figura 2 ilustra a diferença entre as estruturas de materiais semicondutores, condutores e não condutores.

Figura 2- Níveis energéticos em materiais condutores, semicondutores e não condutores



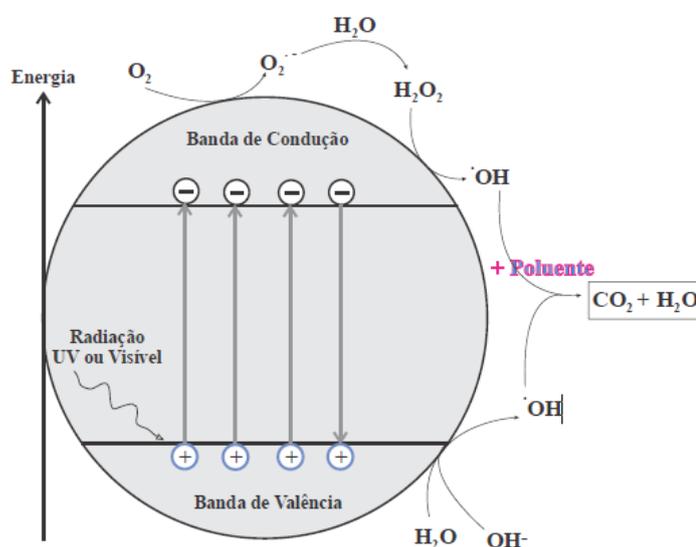
Fonte:(33)

O processo caracteriza-se pela irradiação do fotocatalisador com uma quantidade de energia maior ou igual ao seu bandgap, isto é, a quantidade mínima necessária para promover elétrons da camada de valência (onde são geradas as vacâncias) para a banda de condução (geradora de elétrons) (34). Para que ocorra o processo de fotocatalise com o ZnO é necessário uma irradiação correspondente ao comprimento de onda igual ou maior que 365 nm pois o seu band gap equivale a 3,37 eV. O cálculo de band gap pode ser feito pela Equação 2, onde E_g representa o band gap do material em estudo e λ corresponde ao comprimento de onda incidente no fotocatalisador (35).

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (2)$$

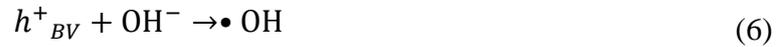
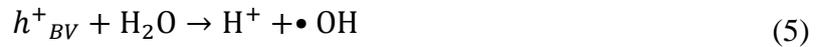
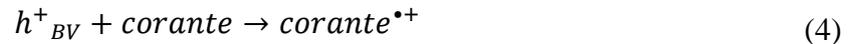
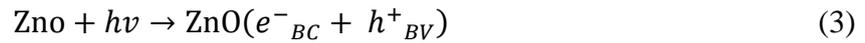
O mecanismo de degradação de corantes a partir de fotocatalisadores foi proposto em alguns trabalhos mas ainda é motivo de discussão entre vários pesquisadores (36), (37), (38). Os mecanismos de fotocatalise dependem tanto da estrutura morfológica e eletrônica do catalisador como do potencial de redução dos adsorbatos e do sistema de equilíbrio entre os compostos envolvidos no processo(34). A Figura 3 exemplifica o mecanismo geral da fotocatalise.

Figura 3-Mecanismo geral da fotocatalise

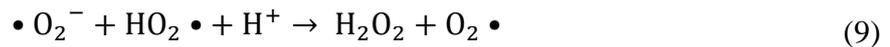
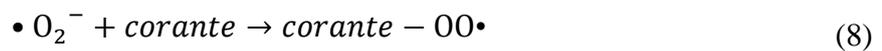


Fonte: (39)

O mecanismo geral de fotocatalise (40) solicita a excitação do semicondutor com fótons, seguido pela formação do par elétron- lacuna (Equação 3). As reações ocorrem em duas frentes: na banda de valência e na banda de condução. Na banda de valência, as lacunas (h^+_{BV}) com alto potencial oxidativo, propiciam a oxidação direta da matéria orgânica (corante) (Equação 4). O radical hidroxila, $\bullet OH$, é formado pela decomposição da água (Equação 5), ou pela relação da lacuna com o ânion OH^- (Equação 6). Este radical é um oxidante extremamente forte não seletivo que decompõe parcial ou completamente diversas moléculas orgânicas.



Na banda de condução, os elétrons (e^-_{BC}) promovem a redução do oxigênio molecular a ânion peróxido (Equação 7). Este radical, na presença de moléculas orgânicas, pode formar peróxidos orgânicos (Equação 8) ou peróxido de hidrogênio (Equação 9).



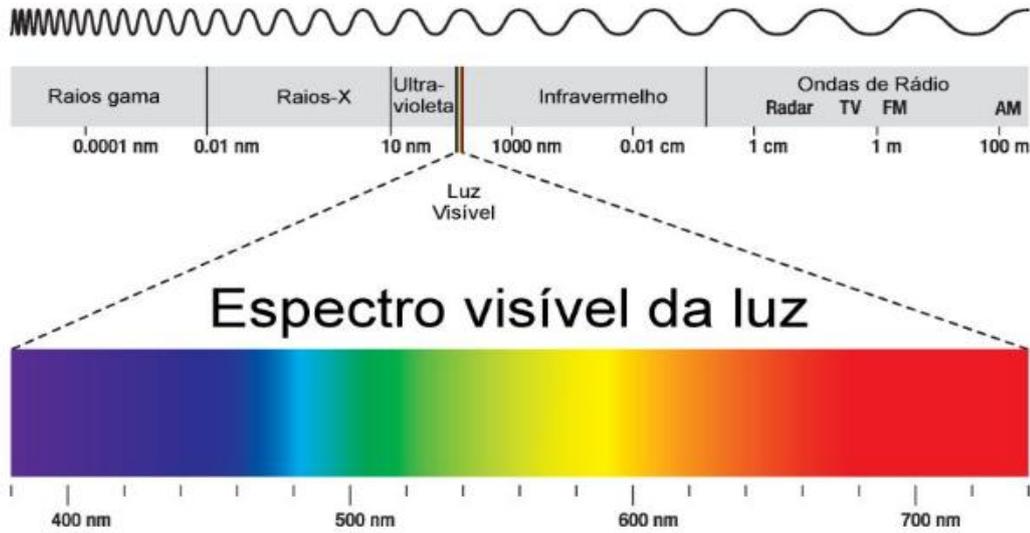
Os elétrons na banda de condução também são responsáveis pela produção de radicais hidroxila, espécies que são indicadas como as causadoras primárias da mineralização da matéria orgânica (Equação 10). O mecanismo geral é apresentado na Figura 3.



2.2.1 Fontes de irradiação

A luz, ou radiação eletromagnética, pode ser observada sob diferentes formas, ou seja, em diferentes faixas espectrais: visível, infravermelho, ultravioleta, ondas rádio e etc. O espectro eletromagnético na chamada faixa do visível cobre comprimentos de onda desde o violeta: 3900Å (1Å = 10⁻⁸ cm = 0,1nm) até o vermelho: 7200Å, a qual corresponde à radiação da luz solar, que pode ser decomposta em diferentes frequências. Nota-se que a porção visível do espectro na faixa de 400 – 700 nm é mais estreita comparada a outras regiões espectrais e situa-se entre a radiação infravermelha e ultravioleta, conforme apresentado na Figura 4 (41).

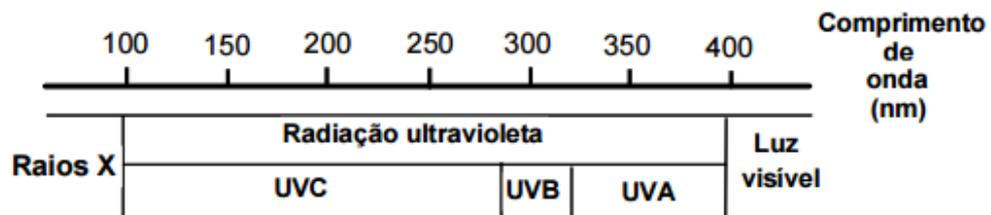
Figura 4-Espectro eletromagnético



Fonte: (42)

A radiação ultravioleta é emitida pelo sol e por lâmpadas são classificadas em UVA, UVB e UVC de acordo com seu comprimento de onda e esquematizado na Figura 5. Os raios UVA são aqueles de comprimento de onda entre 320 e 400 nanômetros, os raios UVB são os de comprimento entre 320-280 nanômetros e os UVC, comprimento entre 280 e 100 nanômetros (43).

Figura 5-Espectro ultravioleta e seus comprimentos de ondas



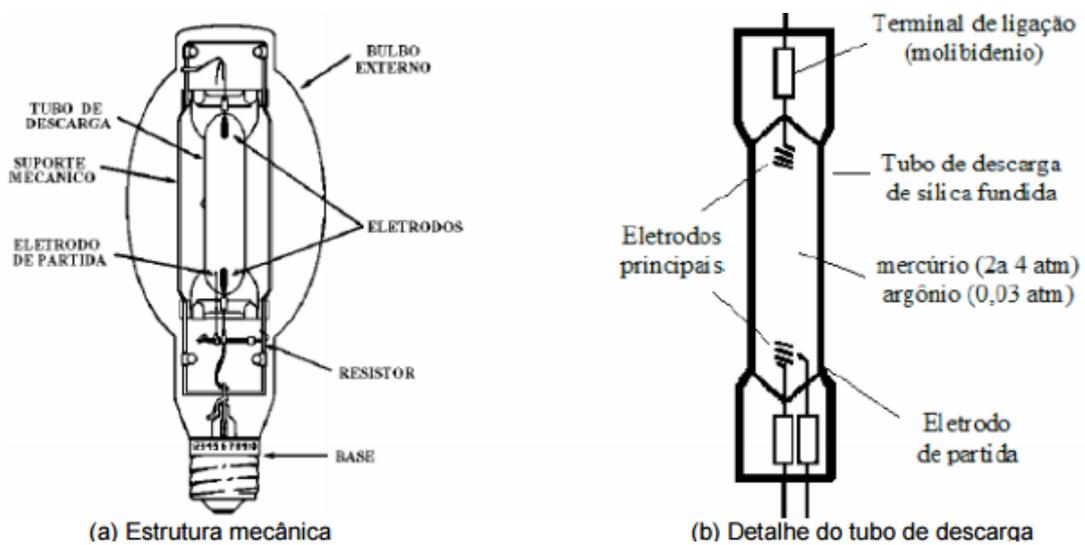
Fonte: (43)

Existem diversos tipos de lâmpadas que emitem radiação na região do UV, como por exemplo: as lâmpadas de luz negra, lâmpadas germicidas, lâmpadas UV LED e as lâmpadas UV utilizadas para oxidação são feitas de quartzo e vapor de mercúrio (44)

A lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão HPM (High Pressure Mercury), é constituída de um tubo de descarga transparente, de dimensões reduzidas inserido em um

bulbo de vidro, revestido internamente com uma camada de "fósforo" para correção do índice de reprodução de cor. O tubo de descarga contém vapor de mercúrio à pressão de 2 a 4 atmosferas e argônio a 0.03 atmosferas. O bulbo de vidro transparente, com formato ovóide, contém nitrogênio, formando uma atmosfera protetora para: reduzir a oxidação de partes metálicas, limitar a intensidade da radiação ultravioleta que atinge o revestimento de "fósforo" e melhorar as características de isolamento térmica (44). O esquema da lâmpada de mercúrio de alta pressão é mostrado na Figura 6.

Figura 6-Lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão



Fonte: (44)

O estudo de fotodegradação com luz solar é interessante pois trata-se de uma técnica mais barata e limpa, além de utilizar uma fonte natural de irradiação. Então, a busca de fotocatalisadores que atendam a essas características são importantes para o avanço de tecnologias voltadas a degradação de poluentes e áreas afins.

Para realizar o estudo de fotocatalise com nanopartículas de ZnO, escolheu-se dois tipos de irradiação: luz solar e irradiação na faixa do UV emitida por lâmpada de vapor de mercúrio.

2.2.2 Molécula de estudo: Corante azul de metileno

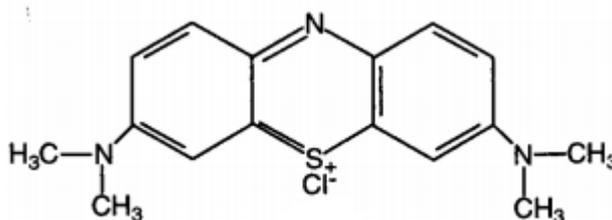
Corantes orgânicos sintéticos constituem uma importante classe de compostos químicos. Na indústria, são largamente utilizados nos mais variados setores, tais como, têxtil, impressão, farmacêutica, cosmética, etc. O despejo de efluentes contendo corantes nos ambientes aquáticos é uma considerável fonte de poluição estética e de eutrofização, podendo originar subprodutos perigosos através de reações de oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas ocorridas na fase aquosa (45).

Os corantes são divididos em dois grandes grupos: os naturais e os sintéticos, existindo diversas maneiras para classificá-los, por exemplo, de acordo com a sua constituição química, sua aplicação, solidez em geral, tipo de excitação eletrônica quando exposto à luz, dentre outros. Esses corantes possuem estruturas aromáticas complexas e apresentam propriedades xenobióticas (46).

Uma das características fundamentais dos corantes é a estabilidade de suas moléculas. Essa propriedade é importante para a permanência das cores nos tecidos e tem relação com a sua estrutura complexa e origem sintética. Essa classe de compostos orgânicos pode ser classificada de acordo com sua estrutura química em seis diferentes classes: azo, antraquinonas, sulfurosos, índigoides, trifenilmetanos e triftalocianinas, sendo em torno de 70% de todos os corantes reativos, do tipo azo (46).

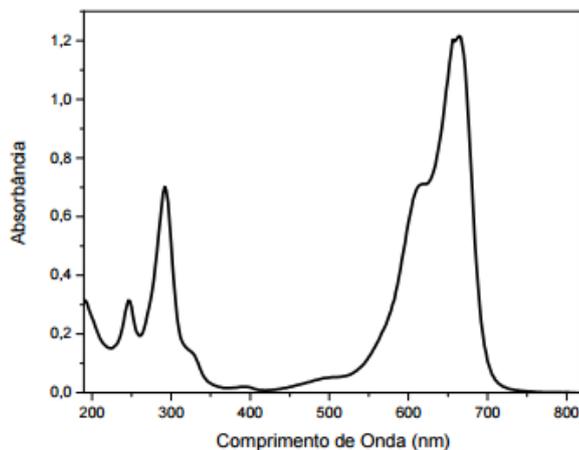
O corante azul de metileno é um composto aromático heterocíclico de massa molar igual a $373,86 \text{ g mol}^{-1}$. Sua fórmula molecular é $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e sua absorção máxima é em 664 nm (47), conforme mostra a Figura 7 e Figura 8.

Figura 7-Estrutura do azul de metileno



Fonte: (47)

Figura 8-Espectro de absorção no UV-Vis do azul de metileno



Fonte: (46)

O azul de metileno é considerado um corante básico e uma de suas características é ser solúvel em água e produzir cátions coloridos em solução, desta forma também são reconhecidos como corantes catiônicos. Soluções com este corante são azuis quando em um ambiente oxidante, mas tornam-se incolores quando expostas a um agente redutor (48).

Possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado no tingimento de algodão, lã, papel e tinturas temporárias para cabelos. Devido à sua forte adsorção em suportes sólidos, o azul de metileno, muitas vezes, serve como um composto modelo para a remoção de corantes e de contaminantes orgânicos a partir de soluções aquosas (47).

2.3 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO

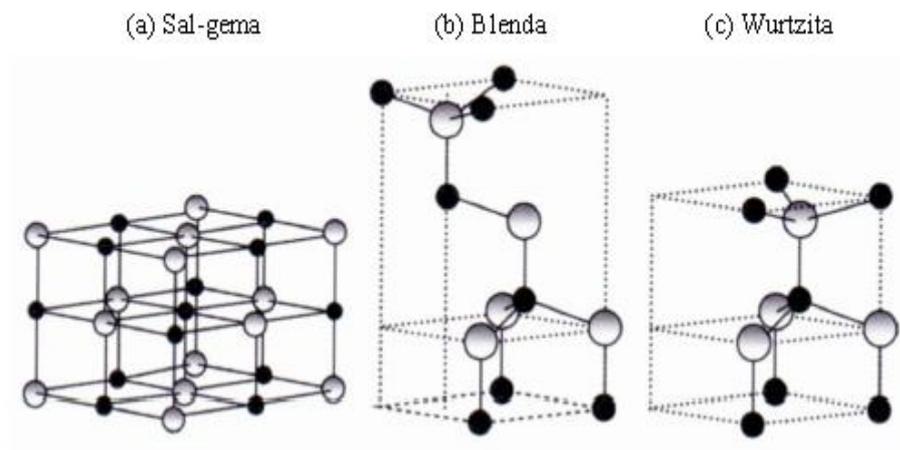
O ZnO é um pó fino, amorfo, de coloração branca e com densidade igual a $5,6 \text{ g cm}^{-3}$, é uma molécula covalente, com hibridização sp^3 e apresenta caráter anfótero. Ele se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K, apresenta atividade óptica, elétrica, físicas e mecânicas. 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 (49).

O óxido de zinco é um semicondutor intrínseco do tipo n , encontrado naturalmente no mineral chamado zincita e está na classe dos óxidos condutores transparentes (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor. O ZnO possui estrutura

hexagonal, do tipo wurtzita e possui amplo band gap de 3,37 eV e energia de ligação excitônica de 60 meV (49).

Sua estrutura cristalina pode ser do tipo sal-gema,blenda ou wurtzita,como mostra a Figura 9. Em condição ambiente, a fase wurtzita é a mais estável, já a fase blenda pode ser estabilizada pelo crescimento em substratos cúbicos e a sal-gema pode ser obtida a altas pressões da ordem de 5 GPa (39).

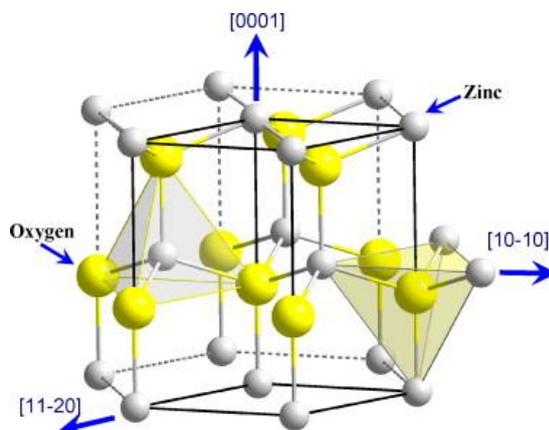
Figura 9-Representação das estruturas cristalinas de ZnO: a) fase sal-gema; b)blenda e c) wurtzita. Esferas sombreadas e esferas pretas denotam oxigênio e zinco, respectivamente



Fonte:(39)

Sua estrutura cristalina na forma hexagonal (wurtzita) apresenta parâmetros de rede: $a=b= 0,3249$ nm e $c = 0,5206$ nm, e é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente camada por camada ao longo do eixo c, com superfícies polares com cargas iguais e opostas de $+(0001)$ para Zn^{+2} e $-(0001)$ para O^{-2} (50) , conforme apresentado na Figura 10.

Figura 10-Estrutura cristalina do ZnO na forma wurtzita



Fonte: (51)

Devido a estrutura ser relativamente aberta, o ZnO oferece a possibilidade de incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, que acabam ocasionando defeitos e conseqüentemente à redução da recombinação dos pares e^-/h^+ , o que torna o processo de fotocatalise mais eficiente (52).

Na utilização de óxidos metálicos semicondutores, suas interações com espécies doadoras e acceptoras de elétrons devem ser determinadas pela química superficial intrínseca dessas classes de compostos. . O ponto de carga zero ou pH do ponto de carga zero (PCZ) é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra e tem papel fundamental nos processos adsorptivos (53).

No caso do ZnO, o $pH_{pcz}=9,0$ indicando que a sua superfície fica negativamente para valores de pH acima do ponto de carga zero (pcz) e carregada positivamente para valores abaixo do PCZ . Então, a escolha do poluente a ser degradado deve atender às características de PCZ do ZnO para garantir maior adsorção entre poluente e catalisador (54) .

Se o corante a ser degradado e o óxido tiverem cargas opostas, ou um deles tiver carga neutra, a possibilidade de interação por adsorção se torna maior. Dessa forma, a radiação incidente ainda que de menor energia (ex: radiação solar) pode excitar elétrons do corante adsorvido, podendo os elétrons excitados decair para a camada de condução do corante (53).

Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução, sendo o ZnO indicado para a remoção de corantes catiônicos como o azul de metileno. Neste trabalho foi escolhido o corante AM para ser o poluente na degradação por fotocatalise utilizando o ZnO como catalisador.

2.3.1 ZnO aplicado em fotocatalise

As características desejadas em um semicondutor para aplicação em fotocatalise são: alta estabilidade química, alta eficiência quântica; alta área específica; baixo custo; atóxicos e que a fonte de excitação para a criação do par elétron-buraco (e^-/h^+) seja luz solar (55).

Vários semicondutores como TiO_2 ($E_g = 3.2$ eV), ZnO ($E_g = 3.4$ eV), ZnS ($E_g = 3.6$ eV), WO_3 ($E_g = 2.8$ eV) e $SrTiO_3$ ($E_g = 3.2$ eV) são amplamente utilizados como candidatos promissores para reações de degradação fotocatalítica devido à estrutura eletrônica dos átomos metálicos e à combinação química, caracterizada pela distribuição de elétrons na banda de valência e banda de condução (15),(56).

Muitos dos semicondutores utilizados possuem amplo valor de band gap que podem ser excitados somente sob irradiação de luz UV, enquanto que estudos mostram efetiva atividade do ZnO para a fotodegradação de poluentes orgânicos utilizando luz solar. Sakthivel et al.(7) estudaram a fotodegradação por luz solar do corante Ácido Brown 14, obtendo uma completa degradação do corante em 360 e 420 minutos de irradiação solar utilizando ZnO e TiO_2 , respectivamente.

Pardeshi e Patil (8) observaram que houve 100% de degradação da solução de fenol com concentração de 75 ppm sob 8 horas de irradiação solar utilizando $2,5$ $g.L^{-1}$ de ZnO . No entanto, quando a luz solar foi substituída por luz visível a partir de uma lâmpada xenon 1000 W, houve apenas 47 % de fotodegradação e com 9 horas de irradiação não houve a degradação completa do fenol. Assim, os autores confirmaram que a degradação do fenol foi mais eficiente quando utilizou luz solar ao invés de irradiação com lâmpada de luz visível artificial.

Shibin et al. (57) estudaram a fotodegradação de 50 $mg.L^{-1}$ de herbicida diquat na presença de $0,6$ $g.L^{-1}$ de ZnO e utilizaram luz solar. Os resultados iniciais mostraram que na presença de pH igual a 5,6 houve aproximadamente 58% de degradação com 5 horas de irradiação solar. Comprovou-se que houve a mineralização dos produtos intermediários durante o processo de degradação, indicando uma potencial aplicação da energia solar para remover os poluentes tóxicos da água na presença do ZnO como catalisador.

Nanopartículas de ZnO com diversas morfologias foram obtidas pelo método de coprecipitação por Akir et al. (58) para degradar o corante Rodamina B utilizando irradiação de luz visível. Obteve-se um valor de band gap inferior ao valor teórico, em torno de 3.21–3.26 eV que foi atribuído pelas vacâncias de oxigênio. As estruturas observadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de emissão e transmissão foram de nanopartículas esféricas,

hexagonais em forma de prisma e nanoestruturas bidimensionais, sendo as nanopartículas esféricas as que apresentaram maior atividade fotocatalítica.

Sanna et al. (54) estudaram a síntese de nanopartículas de ZnO pelo método de precipitação para degradar o corante metil Orange sob exposição de luz solar simulada. A mudança na concentração do corante e do fotocatalisador foi analisada, assim como o pH da solução. A melhor condição foi quando o pH da solução ficou igual ao ponto de carga zero do ZnO (pH= 9), pois essa interação favorece a formação de $\text{OH}\cdot$ e a atividade fotocatalítica torna-se mais eficiente.

Nanoestruturas de ZnO com várias morfologias incluindo, nanobastões, nanoesferas e nanofolhas, foram sintetizadas pelo método de pirólise no trabalho de Huang et al. (36) . A performance fotocatalítica das amostras foram avaliadas pela degradação do corante catiônico rodamina e pelo corante aniônico metil Orange por luz visível e irradiação UV. Boa cristalinidade, vacância de oxigênio, orientação cristalina uniforme e estruturas com crescimento preferencial em (001), foram características básicas para que o ZnO em forma de nanobastão tivesse melhor eficiência fotocatalítica comparado às outras morfologias.

Miao et al.(59) utilizaram a síntese hidrotermal para sintetizar nanopartículas de ZnO em duas diferentes estruturas do tipo flor em 3D com o intuito de degradar o corante Rodamina B. Os resultados mostraram que ambas as estruturas apresentaram alta performance fotocatalítica e boa estabilidade cíclica, sendo o corante degradado em quase 25 minutos sob irradiação UV. Os autores atribuíram os ótimos resultados à nanoestrutura única do material, boa estabilidade e tamanho de partículas uniforme, além da sua alta área superficial.

Sangari et al. (60) optaram pelo método de precipitação química assistida por ultrasonicação e estudaram a influência do pH no crescimento dos nanobastões de ZnO e seu mecanismo de crescimento com o objetivo de degradar o corante metil Orange com iluminação ultravioleta. Os autores afirmaram que a boa atividade fotocatalítica obtida deve-se aos defeitos de superfície, como as vacâncias de oxigênio, e morfologia do material além do tamanho de partícula e área superficial específica.

Rezapour e Talebian (52) sintetizaram ZnO com alta cristalinidade e analisaram os efeitos de utilizar diferentes solventes na síntese solvotermal e método sol-gel para estudar a degradação do fenol a partir de irradiação UV. A atividade fotocatalítica mostrou-se mais eficiente quando utilizou o método sol-gel e o etanol como solvente para ambos os métodos. Observou-se que utilizar diferentes rotas de sínteses afeta a morfologia e propriedades do ZnO e por conseguinte, as partículas menores e a sua provável alta área superficial contribuem para a melhor atividade fotocatalítica.

Partindo da revisão bibliográfica, percebeu-se a necessidade de realizar um trabalho para comparar os efeitos do uso de dois tipos de irradiação (UV e visível) no mecanismo de fotocatalise. Escolheu-se o método de Pechini para a síntese de ZnO, visto que é uma síntese simples e barata e é pouco explorada na área de fotocatalise.

2.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICO – PECHINI

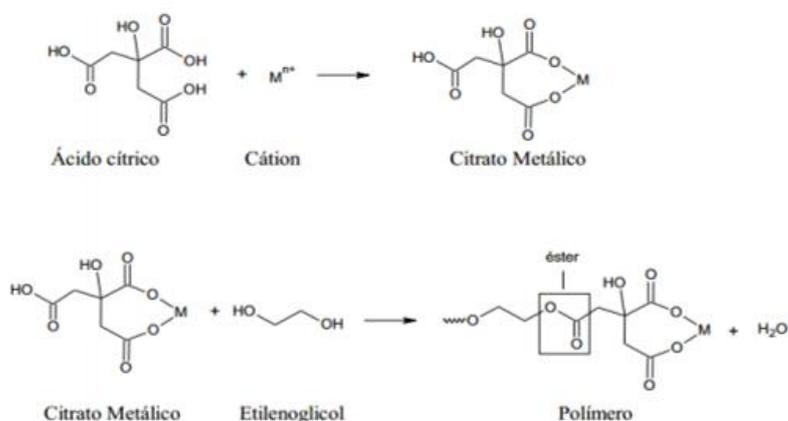
Os materiais nanométricos apresentam propriedades químicas e físicas diferentes do material bulk. Quando usadas como catalisadores, a atividade catalítica é reforçada por causa da sua maior área superficial, e também devido às alterações da superfície, como alta concentração de defeitos e a efeitos de confinamento quântico (15). Devido a essas propriedades, estudos recentes utilizam síntese de materiais nanométricos para obter resultados mais eficientes.

O método dos precursores poliméricos é uma variante do processo sol-gel e se destaca por seu custo-benefício, simplicidade, qualidade cristalina, além de obter alta homogeneidade e controle exato de estequiometria na síntese de filmes finos e partículas de tamanho nanométrico (61). Este método consiste na formação da rede polimérica a partir do poliálcool e poliácido carboxílico, com cátions metálicos distribuídos de forma homogênea por toda a rede (61),(62).

Este método consiste primeiramente na formação de um complexo entre um ácido hidroxicarboxílico (usualmente o ácido cítrico) e cátions dissolvidos como sais em uma solução aquosa. O complexo formado é misturado a um poliálcool (geralmente etilenoglicol) sendo levemente aquecido (80-110 °C) até a obtenção de uma solução geralmente transparente. Um novo aquecimento (150-250 °C) causa a reação de condensação com formação de uma molécula de água e se o aquecimento persistir, acontece a poliesterificação e o excesso de água é removido resultando em uma resina polimérica sólida. Uma vez formada a resina polimérica, esta é calcinada e ocorre a quebra de ligações poliméricas onde surge uma expansão da resina pelo aprisionamento dos gases como vapor de H₂O, CO₂ e CO. Após a decomposição da matéria orgânica forma-se uma resina expandida (“puff”). Esta consiste em um material semicarbonizado, preto e frágil semelhante a uma espuma. Através da maceração pode-se desagregá-lo e, quando calcinado produz óxidos particulados finos e com boa estequiometria (61), (62).

A ideia central do método é distribuir os cátions por toda a estrutura polimérica. Um tratamento térmico em temperaturas mais altas (a partir de 400 ° C) causa a liberação da matéria orgânica e a formação dos cristalitos devidamente ordenados. Este resultado é particularmente interessante quando se deseja a obtenção de materiais com alta cristalinidade e controlada distribuição dos constituintes na rede cristalina (61), (62). A Figura 11 ilustra as reações envolvidas na síntese de Pechini.

Figura 11- Esquema de reações do Método dos Precursores Poliméricos



Fonte: (63)

2.5 TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA UV/VISÍVEL

A técnica da espectrofotometria de UV-vis é adequada para avaliar a alteração de cor, assim é possível utilizá-la para avaliar a remoção de cor (corante) de um efluente aquoso. Nesta técnica, um espectro entre os comprimentos de onda 190 – 800 nm é obtido, sendo que a parte principal responsável pela cor encontra-se na faixa de 400 – 800 nm (região visível). No espectro UV-vis são encontradas quatro transições diferentes, sendo estas relacionadas com a estrutura eletrônica da molécula. Estas transições são características de grupos e comprimentos de onda específicos (64).

A absorção da radiação eletromagnética na região do UV/Vis transfere uma determinada quantidade de energia para as moléculas, o que possibilita as transições entre níveis eletrônicos de energia. Como resultado, os elétrons passam do estado fundamental para um estado excitado, isso se a energia do fóton corresponder àquela essa transição (41).

A informação de absorção de uma determinada amostra pode ser obtida ao inseri-la no caminho óptico de um aparelho. Quando a luz UV/Vis atravessa a amostra, a quantidade de luz absorvida é a diferente entre a radiação incidente, I_o , e a radiação transmitida, I_t . Esse valor pode ser expresso em transmitância, T , dada pela Equação 11 (65).

$$T = \frac{I_t}{I_o} \quad (11)$$

ou como absorbância A , dada pela Equação 12 (65).

$$A = -\log T \quad (12)$$

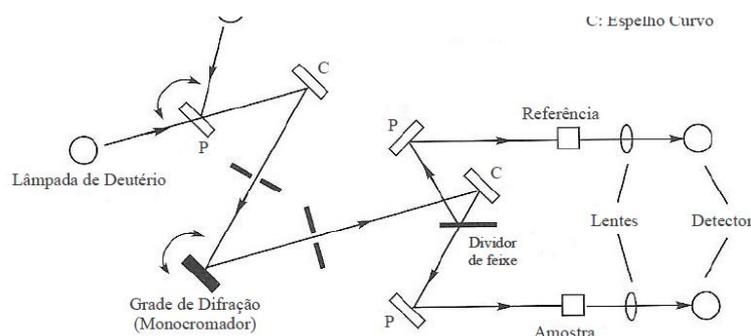
A absorção de radiação de um analito está linearmente relacionada com a sua concentração, como determina a lei de Beer, mostrada na Equação 13 (65).

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_o} = \epsilon bc \quad (13)$$

Onde ϵ é a absorvitividade molar, b , o caminho óptico em cm , e c , a concentração do analito.

O equipamento utilizado na análise de uma amostra por espectroscopia UV/Vis é o espectrofotômetro UV/Vis. Esse pode operar pelo princípio de duplo feixe, com um feixe passando através da amostra e o outro passando através de uma célula de referência, como pode ser visualizado na Figura 12 (41).

Figura 12-Esquema de um espectrofotômetro UV/Vis



Fonte: Adaptado de (41)

As fontes de radiação são duas lâmpadas, emitindo na faixa do ultravioleta e outra no visível, para cobrir toda a faixa de trabalho do equipamento. Observando a Figura 12, a luz emitida passa por uma grade de difração (monocromador) que a separa em diferentes comprimentos de onda, atuando como um prisma. Esta luz é dividida por espelhos em dois feixes de mesma intensidade, sendo que um deles atravessa a amostra e o outro a célula de referência, contendo o solvente puro. Em seguida, cada feixe é focado em um detector que mede a razão da intensidade dos dois feixes e como resultado a absorbância é obtida (64).

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Sintetizar nanopartículas de ZnO pelo método de Pechini variando a temperatura de calcinação e caracterizar os materiais obtidos por diferentes técnicas, com o intuito de investigar a aplicação em fotocatalise heterogênea utilizando luz solar natural e luz UV na degradação do corante azul de metileno.

3.2 Específicos

- Sintetizar nanopartículas de ZnO através do método de Pechini, utilizando as temperaturas de calcinação de 400°C e 800°C;
- Caracterizar fisicamente as nanopartículas de ZnO pelas técnicas de DRX, TG, MEV e DRS para estudar suas propriedades físicas e estruturais;
- Avaliar a atividade fotocatalítica das nanopartículas de ZnO a partir da degradação do corante azul de metileno com a luz solar natural;
- Desenvolver um fotoreator com uma lâmpada de vapor de mercúrio que emita irradiação na faixa do UV e realizar testes fotocatalíticos com as nanopartículas de ZnO para degradação do corante azul de metileno;
- Verificar a cinética de reação por meio de ensaios fotocatalíticos;
- Correlacionar a atividade fotocatalítica com as propriedades obtidas para os materiais sintetizados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO

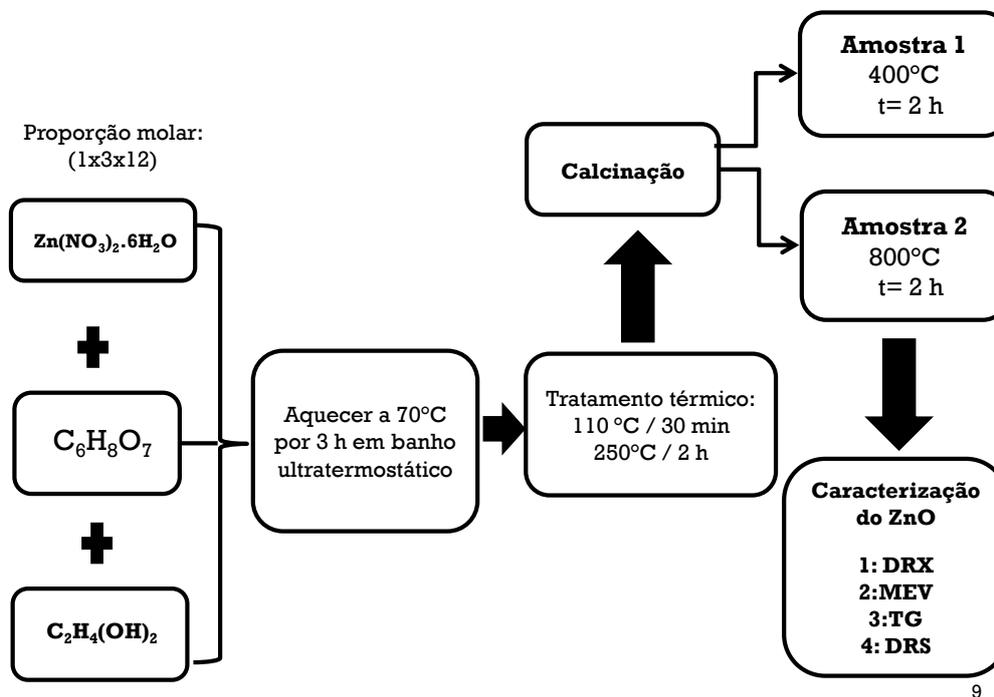
Nanopartículas de ZnO foram sintetizadas através do método de Pechini no Laboratório de Eletroquímica e Energia da UFAM. Primeiramente, o nitrato de zinco hexahidratado e o ácido cítrico foram misturados e depois o etilenoglicol foi adicionado e homogeneizado em uma proporção molar de 1:3:12, por meio de agitação magnética em banho termostático a 70°C por 3 horas. As resinas recém-preparadas foram submetidas a tratamento térmico, sendo estas secas em estufa a 110°C por 30 minutos e em seguida calcinadas em muflas a temperatura de 250°C por 2 horas. Finalmente, os fotocatalisadores foram obtidos por meio de calcinação em duas temperaturas diferentes: 400 °C e 800 °C. A Tabela 3 mostra os principais dados dos reagentes que foram utilizados e a Figura 13 esquematiza o procedimento realizado na preparação das amostras de ZnO.

Tabela 3-Principais informações dos reagentes utilizados na síntese de Pechini

| Reagente | Fórmula química | Marca | Grau de pureza |
|--------------------------------|--------------------------|---------------|----------------|
| Nitrato de zinco hexahidratado | $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Sigma-Aldrick | > 99% |
| Ácido cítrico | $C_6H_8O_7$ | Nuclear | > 99% |
| Etilenoglicol | $C_2H_4(OH)_2$ | Merck | >99,5% |

Fonte: própria

Figura 13-Etapas de preparação das amostras de ZnO por meio do método de Pechini



Fonte:própria

4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DAS NANOPARTÍCULAS DE ZnO

Foram realizadas todas as caracterizações físicas de nanopartículas de ZnO no Laboratório de Nanotecnologia Molecular do Instituto de Química da UNICAMP. A seguir serão detalhados os detalhes de cada técnica.

4.2.1 Difratomia de Raios X

A técnica de difração de raio-x (DRX) foi realizada em temperatura ambiente no difratômetro de pó Shimadzu, modelo XRD-7000. A radiação utilizada foi de $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å), tensão igual a 40,0 kV e corrente no valor de 30,0 mA. A taxa de varredura foi de $2^\circ \theta \text{ min}^{-1}$ e a variação angular empregada foi de 20° a 80° .

4.2.2 Análises Térmicas

As análises térmicas das amostras foram estudadas por curvas termogravimétricas e realizadas em atmosfera oxidante no equipamento TGA/DTA Seiko EXSTAR 6000, em um intervalo de temperatura de 25 °C a 900°C. e taxa de aquecimento de $2,5 \cdot 10^{-3}$ °C.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias dos fotocatalisadores foram obtidas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o equipamento da marca Jeol, modelo JMS 6360-Lv.

4.2.4 Reflectância Difusa

A espectrofotometria de reflectância difusa (DRS) das amostras foram feitas em um equipamento NIR Cary 5000 Varian/Agilent na faixa de 190 – 2500 nm .

4.3 TESTES FOTOCATALÍTICOS

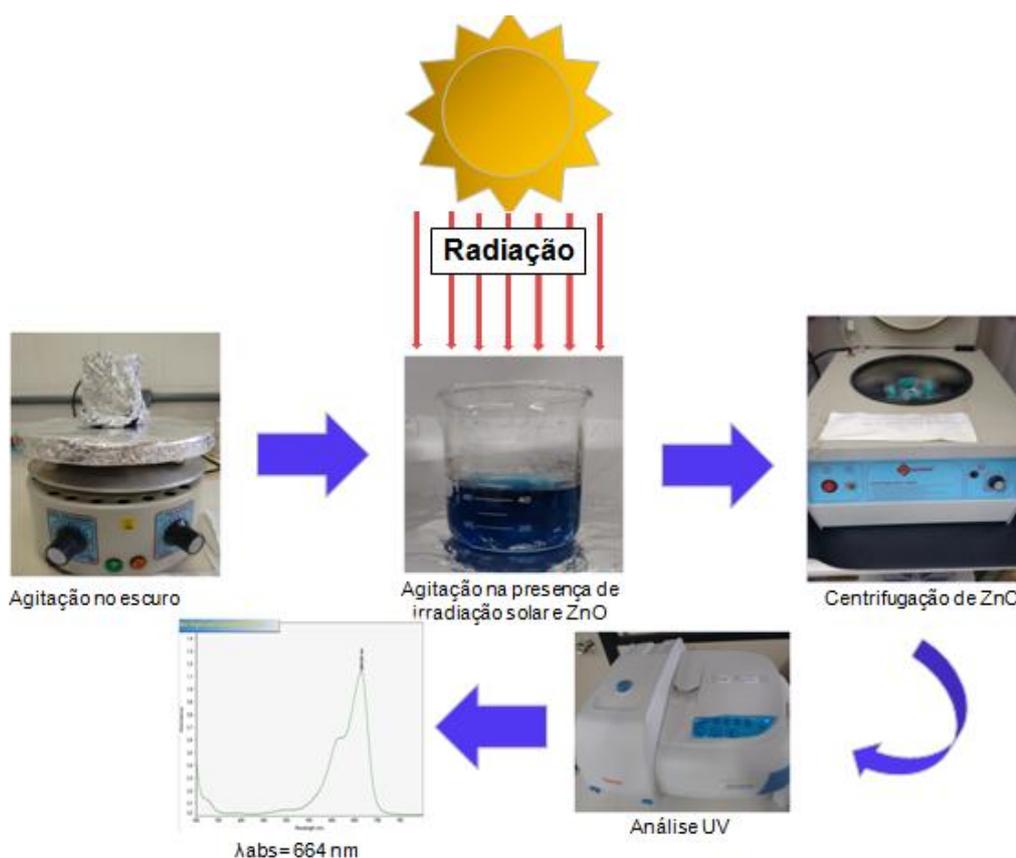
4.3.1 Experimentos fotocatalíticos utilizando luz solar

O estudo da atividade fotocatalítica das nanopartículas de ZnO foi baseado na degradação do corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}N_3ClS \cdot H_2O$, Marca: Nuclear) sob irradiação de luz solar. Foi preparada uma solução de $10 \text{ mg} \cdot L^{-1}$ do corante azul de metileno e a massa de ZnO utilizada no teste de fotocatalise foi de 50 mg.

Antes do início dos testes, o fotocatalisador foi adicionado na solução de AM durante 30 minutos e foi agitado no escuro para haver o equilíbrio adsorção-dessorção do corante AM na superfície do catalisador. Todos os experimentos foram realizados em bancada de laboratório próximo a janela com máxima exposição solar e no horário onde a irradiação solar era mais incidente - entre 10:00 a.m e 14:00 p.m . As amostras foram coletadas no intervalo de 30 em 30 minutos no tempo total de 2 horas de exposição solar e em seguida foram agitadas em centrífuga durante 5 minutos para retirar o catalisador.

A solução residual de corante foi analisada no espectrofotômetro de UV ThermoScientific – Evolution 220 do Laboratório de Métodos Espectroscópicos (LAMESP) no comprimento de onda de 664 nm, correspondente à absorção do corante AM no visível. O esquema da parte experimental está representado pela Figura 14.

Figura 14-Representação do ensaio fotocatalítico com luz solar



Fonte: própria

Foi possível calcular as concentrações das amostras de AM dos testes fotocatalíticos a partir da curva de calibração de soluções conhecidas de AM. A eficiência de degradação do corante AM (X%) foi calculada em função do tempo e dada em porcentagem conforme mostra a Equação 14 onde C_0 representa a concentração inicial da solução de AM e C_f representa a concentração da solução de AM após determinado tempo de irradiação solar.

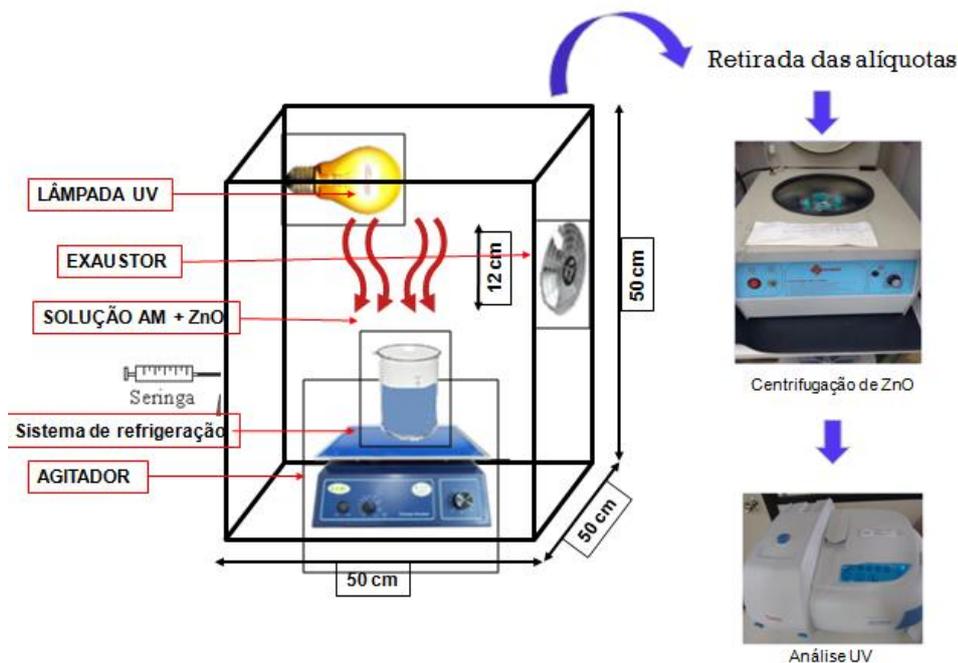
$$X \% = \left[\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right] \times 100\% \quad (14)$$

4.3.2 Experimentos fotocatalíticos utilizando lâmpada com irradiação UV

O mesmo processo foi realizado para estudar o comportamento das nanopartículas de ZnO e verificar se há mudanças na eficiência da fotocatalise trocando o tipo de fonte de irradiação. Para isso foi necessária a construção de um fotoreator em escala laboratorial em sistema batelada, cujas dimensões foram de 50x50x50 cm. O sistema constituiu-se por: um béquer de 100 mL , um agitador magnético para homogeneizar a solução, banho ultratermostático para garantir a temperatura ambiente na solução , coletor de amostra, dois exaustores e uma lâmpada de vapor de mercúrio.

O agitador magnético foi posicionado no interior de uma caixa de madeira equipada com uma fonte de radiação UV emitida por uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W sem bulbo com emissão máxima de $\lambda=365$ nm. A lâmpada foi fixada na parte superior a cerca de 12 cm de distância da solução. A Figura 15 mostra a representação do fotoreator utilizado nos experimentos com luz UV.

Figura 15-Reator fotocatalítico utilizado nos experimentos



Fonte: própria

O estudo cinético foi realizado para os testes de fotocatalise e será detalhado no tópico de Resultados e Discussão.

5.RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO DO ZNO

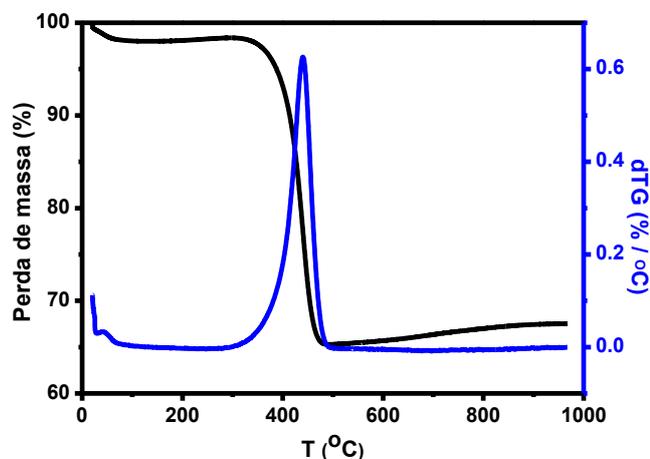
Ensaio físicos e morfológicos foram realizados com o intuito de conhecer a influência da temperatura de calcinação nos materiais de ZnO400 e ZnO800 sintetizados pelo método de Pechini. A seguir serão explanadas as discussões dos resultados das técnicas de termogravimetria (TG), difratometria de raios x (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de reflectância difusa (DRS).

5.1.1 Análise Termogravimétrica (TG)

Por meio das análises de termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG), apresentada na Figura 16, foi possível estudar e calcular as perdas de massas ocorridas no intervalo de 25-900 °C da amostra de ZnO calcinada a 400 °C. A Figura 16 mostra a curva TG e é possível notar que ocorreu uma perda de aproximadamente 1,54 % de massa da amostra devido à evaporação de água adsorvida na superfície das nanopartículas de ZnO, lembrando que houve maior perda de massa antes da amostra ser calcinada a 400 °C.

A Figura 16 mostra também a curva DTG da amostra e um forte pico exotérmico em torno de 430°C que é atribuído à oxidação e volatilização do resíduo orgânico presente na amostra e calculou-se 30,52% de perda de massa ao final deste último processo.(66). As curvas TG-DTG mostram que em temperaturas acima de 450 °C não há mais consumo da amostra pois acaba o processo de combustão da matéria orgânica.

Figura 16-Curva TG e DTG da amostra de ZnO400



Fonte: Própria

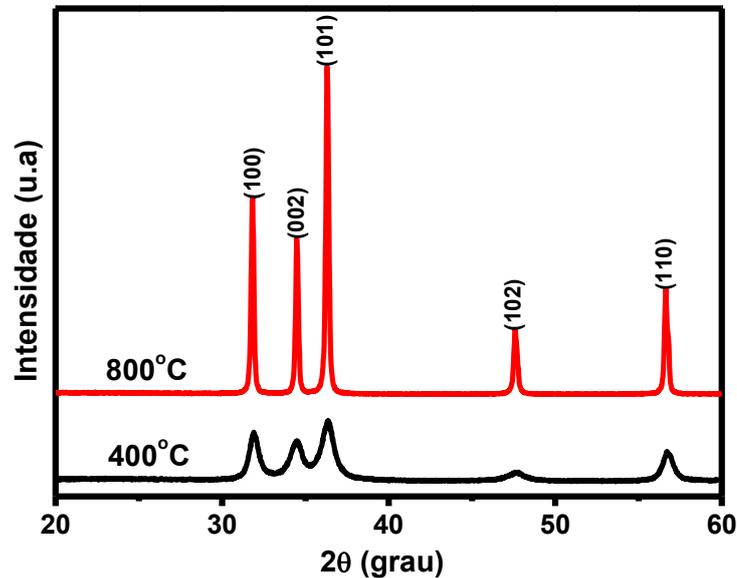
5.1.2 Difratometria de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raio-x (DRX) foi utilizada para estudar a natureza cristalina das nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método de Pechini. Os picos dos difratogramas das amostras de ZnO calcinadas a 400°C e 800 °C e os índices de Miller estão de acordo com a base de dados Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS), cartão de número: 79-0205 e são mostrados na Figura 17.

A base de dados corresponde a fase cristalina de ZnO na forma hexagonal com estrutura cristalina do tipo wurtzita, parâmetros de rede $a=0,3242$ nm e $c=0,5188$ nm e grupo espacial $P6_3mc$. Não observou-se picos correspondentes a intermediários como $Zn(OH)_2$ ou outras fases de ZnO (66). Estes resultados mostram que o método de Pechini empregado neste trabalho foi eficaz na síntese de nanopartículas de ZnO contendo apenas uma fase.

Na Figura 17, notou-se que os picos das amostras a 400°C são menos intensos e mais largos devido à presença de matéria orgânica constatada na análise de TG e observou-se picos mais intensos e estreitos na temperatura de 800 °C, comprovando que há aumento de cristalinidade das nanopartículas de ZnO conforme o aumento na temperatura de calcinação. Houve um crescimento preferencial na direção (101) para ambas as amostras.

Figura 17-Difratogramas das amostras de ZnO sintetizadas pelo método de Pechini



Fonte: Própria

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da equação de Debye-Scherrer - Equação 15 (67).

$$d_{(hkl)} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (15)$$

Onde:

$d_{(hkl)}$ é o tamanho de cristalito e h,k e l representam os índices de miller;

$\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda da difração de raio-x do equipamento;

β é a largura a meia-altura do pico de difração (FWHM) ;

θ é o ângulo de difração em graus.

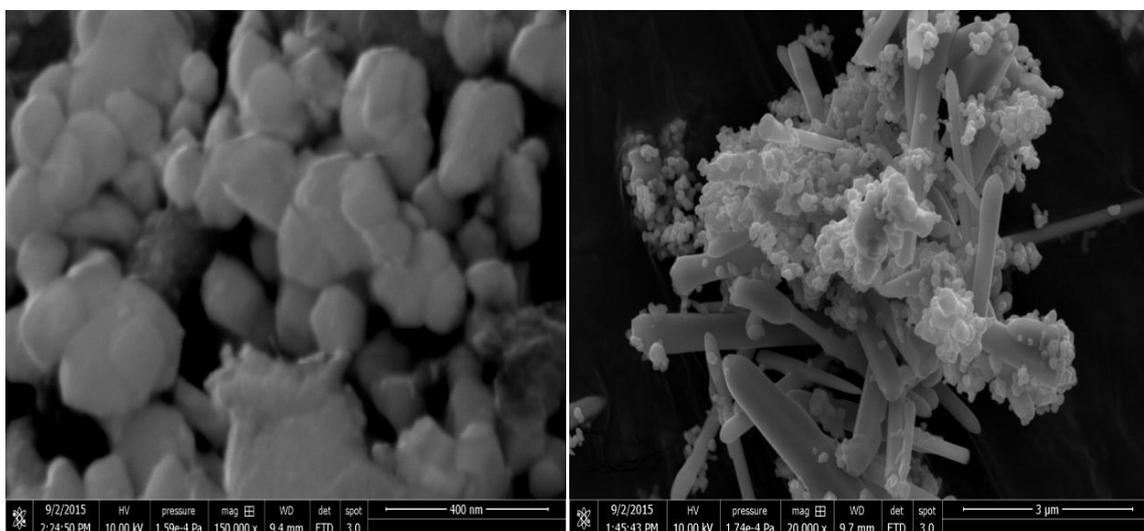
Utilizou-se os valores β e θ dos picos de difrações mais intensos: (001), (002), (101), através do software Origin 8.0 e pela função Lorentziana. Os valores obtidos de tamanho médio de cristalito foram de 11,18 nm e 49,24 nm para as amostras de 400 °C e 800 °C, respectivamente. O aumento do tamanho de grão com o aumento de temperatura é reportado na literatura (68), (69) e ocorre devido ao crescimento das nanopartículas de ZnO desencadeado pela energia termal proveniente da síntese dos nanocristais.

5.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio do funcionamento da técnica de MEV consiste em utilizar um feixe de pequeno diâmetro de elétrons para explorar a superfície da amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. O feixe de elétrons é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Esse feixe interage com a amostra e produz elétrons e fótons, que podem ser coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo (70).

Através da análise de MEV foi possível verificar as diferenças estruturais das nanopartículas de ZnO. As imagens da Figura 18 mostram que a morfologia mudou do formato quase-esférico – Figura 18 (a) para nanobastões – Figura 18 (b). Como visto no tópico da análise de DRX, o aumento na temperatura resulta na indução de um diâmetro maior e também na agregação das nanopartículas de ZnO (68), (69).

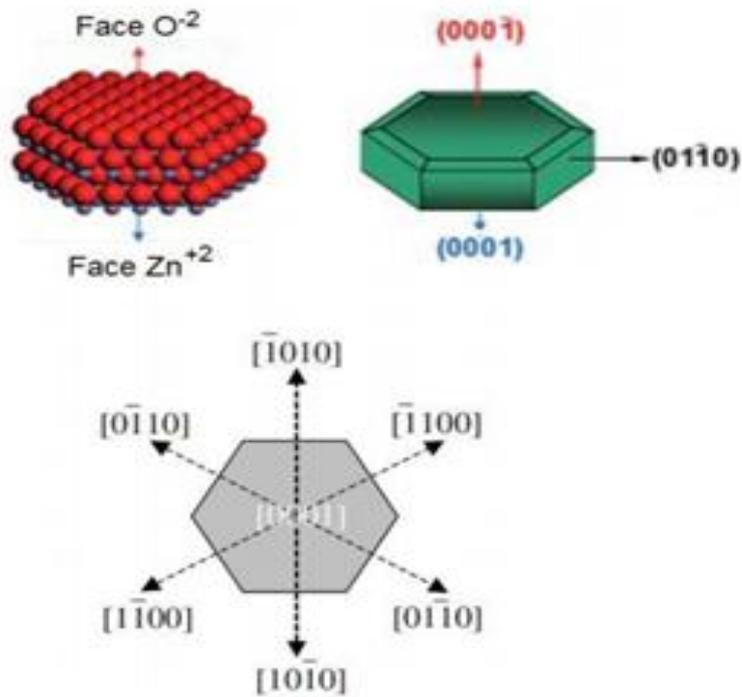
Figura 18- Imagens de MEV das nanopartículas de ZnO (a) 400°C e (b) 800 °C



Fonte: própria

Na estrutura de coordenação do ZnO, cada íon Zn^{2+} é cercado por 4 íons O_2 e a orientação preferencial é na direção $\langle 001 \rangle$ porque o plano (001) (terminado com Zn) do ZnO tem a máxima energia superficial, enquanto o plano (00-1) (terminado com O) tem a energia superficial mínima. A velocidade de crescimento de cristais de ZnO é apresentada na Figura 19.

Figura 19-Representação dos planos cristalinos de ZnO



Fonte:(71)

Pudukudy et al.(72) utilizaram as temperaturas de: 100 °C,300 °C, 400 °C,500 °C e 600 °C para sintetizar nanoestruturas de ZnO síntese de precipitação e estudaram as morfologias obtidas pelas técnicas de MEV e microscopia eletrônica de transmissão.Observaram a mudança de formato quase esférico para nanocápsulas de ZnO, conforme o aumento na temperatura de síntese. Concluíram que os planos cristalinos do ZnO foram afetados pela mudança de temperatura e consequentemente,a morfologia também foi modificada. Então, a orientação preferencial de crescimento dos cristais na direção $\{0\ 0\ 0\ 1\}$ contribuiu para que as nanopartículas de formato quase-esférico sejam convertidas em cristais no formato de nanobastões com o aumento de temperatura ,com base na lei de Gibbs-Thomson [50]. [51],[52] ,[53] .

5.1.4 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa é uma importante ferramenta para caracterizar os estados eletrônicos em materiais ópticos. A teoria de Kubelka Munk é baseada no pressuposto de que a reflectância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento da luz por uma superfície. Os autores Kubelka e Munk, desenvolveram uma expressão simples que transforma os dados de reflectância difusa em absorbância, representada pela Equação (16) (73)(74).

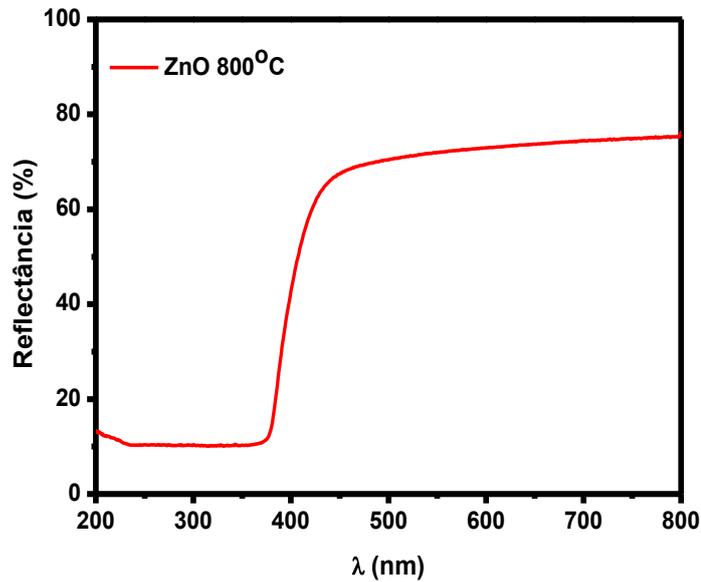
$$F(R) = \left[\frac{(1-R)^2}{2R} x hv \right]^1 \quad (16)$$

Onde R é a reflectância absoluta da amostra e F(R) é a função de Kubelka-Munk. Conhecer o valor de band gap do material em estudo é de suma importância para entender as suas propriedades fotocatalíticas e o modelo de Kubelka-Munk auxilia no cálculo do Eg. Os dados de Eg utilizados para plotar os gráficos das Figuras 20 e 21, foram calculados a partir da Equação 2, onde λ é o comprimento de onda dos dados obtidos na técnica de DRS. (75).

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (2)$$

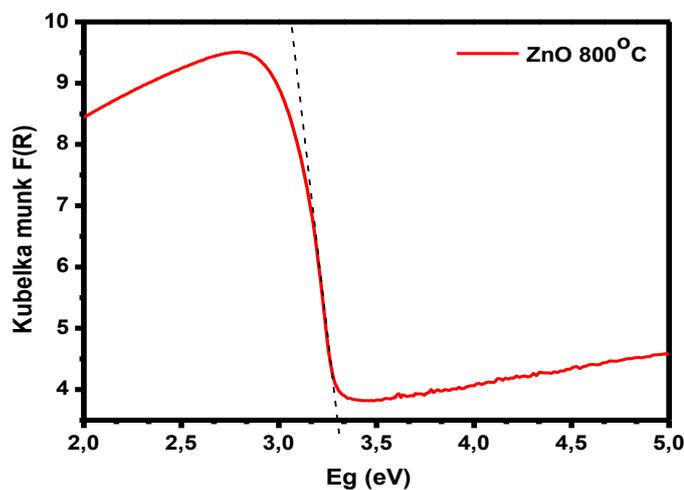
O valor experimental de Eg do ZnO foi estimado a partir da extrapolação de uma reta tangente no gráfico de F(R) versus Eg. O espectro de reflectância da Figura 20 é caracterizado por uma queda abrupta na reflectância em torno de 400 nm devido à absorção da radiação UV pelo ZnO. Esse fenômeno está associado à transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução no semiconductor onde é possível fornecer o valor de band gap do material. O valor estimado de Eg para a amostra de 800 °C, Figura 21, foi de aproximadamente 3,4 eV e o valor está aproximado ao valor teórico de ZnO cristalino (3,37 eV) (15),(49). Segundo a Equação 2, pôde-se calcular também o comprimento de onda associado à energia de transição dos elétrons nas bandas de condução e valência, sendo obtido o valor de $\lambda = 365$ nm para o ZnO a 800 °C.

Figura 20-Espectro de reflectância difusa de ZnO a 800 °C



Fonte: Própria

Figura 21 - Análise do método de Kubelka-Munk para o cálculo de E_g do ZnO a 800 °C

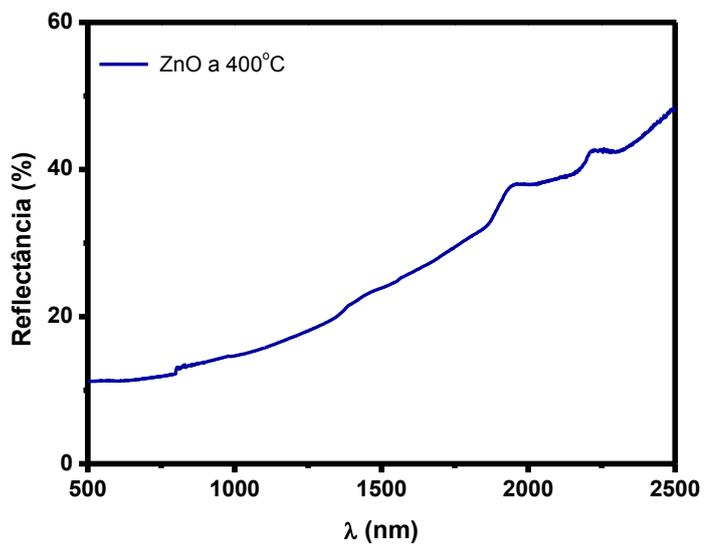


Fonte: própria

No gráfico do espectro de DRS para as nanopartículas de ZnO a 400 °C, Figura 22, não observou-se banda de absorção característica de ZnO e nenhuma queda abrupta na reflectância. A ausência de bandas de absorção perceptíveis nos espectros de reflectância e o comportamento com tendência linear indicam que o material tem indícios de fase amorfa (76), visto que a temperatura ideal para a retirada de toda matéria orgânica é em torno de

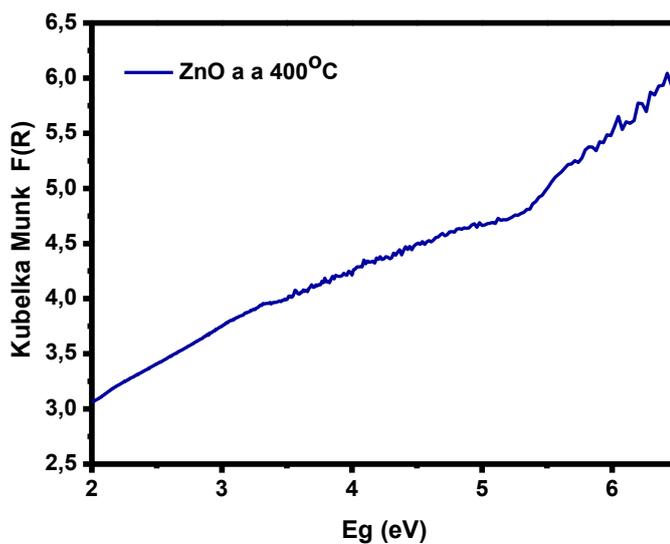
450°C, conforme a análise de TG. Não foi possível então, calcular o valor de band gap para as amostras calcinadas a 400°C, como mostra o gráfico da Figura 23.

Figura 22 -Espectro de reflectância difusa de ZnO a 400°C



Fonte: Própria

Figura 23- Análise do método de Kubelka Munk para o cálculo de E_g do ZnO a 400°C



Fonte: Própria

5.2 AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Investigou-se a atividade fotocatalítica das nanopartículas de ZnO sob luz solar natural e luz artificial na faixa do UV a partir da degradação do corante azul de metileno (AM). Realizou-se também a fotólise, processo que estuda a degradação do corante sob irradiação na ausência do fotocatalisador. Posteriormente, os resultados obtidos para os diferentes tipos de irradiação foram comparados e discutidos conforme os dados de caracterização física e morfológica, tendo como base os referenciais bibliográficos.

5.2.1 Testes fotocatalíticos com irradiação solar

Os experimentos com irradiação solar foram realizados sempre nos horários onde a incidência solar era maior (entre 12:00 às 14:00) e em bancada no ANEXO do Laboratório de Eletroquímica e Energia no prédio de Geotecnia- Localização via GPS: Manaus-AM-Brazil (3°05'20.7"S 59°57'53.7"W, e altitude > 70 m). O acompanhamento da luminosidade foi acompanhada com o auxílio do aplicativo- *lux meter* e obteve-se valores em torno de 200 lúmen/m². Uma solução aquosa de AM de 10 mg.L⁻¹ foi irradiada com luz solar natural durante 120 minutos com a finalidade de estudar a fotodegradação desse corante na presença de nanopartículas de ZnO. A Figura 24 mostra o ensaio de fotocatalise com a irradiação solar.

Figura 24- Ensaio de fotocatalise utilizando luz solar natural

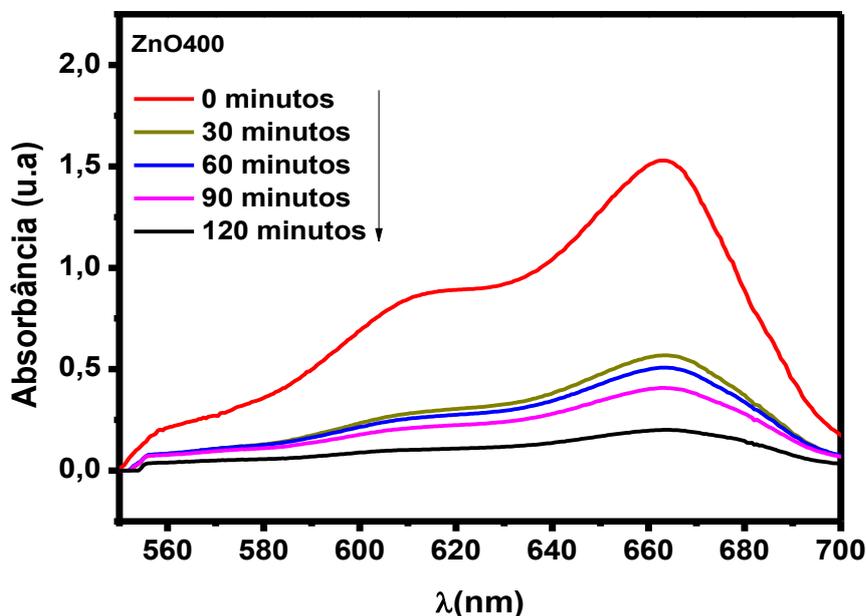


Fonte: Própria

A fim de conhecer melhor o processo da fotocatalise, utilizou-se duas temperaturas de síntese em 400° C (ZnO400) e 800° C (ZnO800) e 50 mg de ZnO nos testes de fotodegradação. As Figuras 25 e 26 mostram os espectros de absorção do corante na faixa do Ultravioleta e Visível em função do tempo de irradiação solar . Por meio das Figuras 25 e 26 é possível observar que em todos os espectros de absorbância houve diminuição do pico característico do AM ($\lambda_{\text{max}}=664$) conforme aumenta o tempo de irradiação solar, característica atribuída à quebra do sistema π - conjugado da cadeia do corante AM em todos os testes fotocatalíticos.

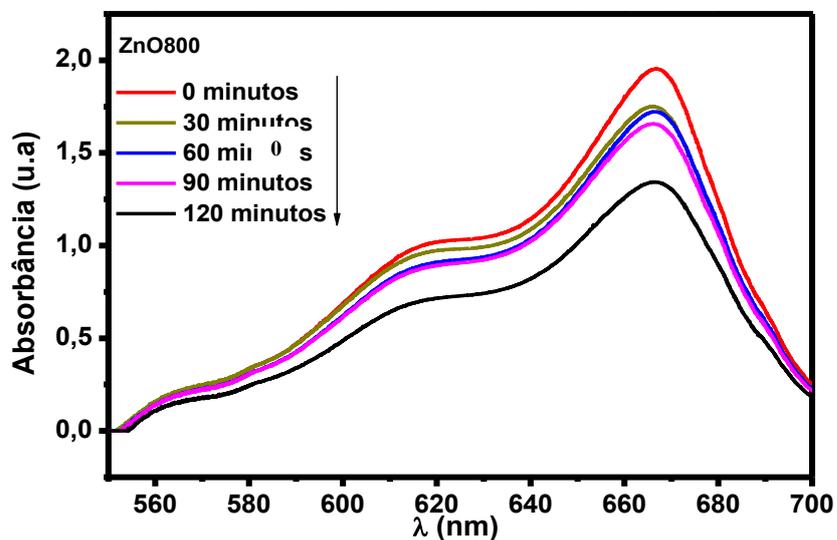
Na Figura 25 correspondente ao ZnO400, a curva de absorção do AM decresce rapidamente enquanto que na Figura 26 referente ao ZnO800 , não houve diminuição expressiva da absorção de AM nos 120 minutos de irradiação. Portanto, as amostras de ZnO 400 apresentaram melhores resultados de fotodegradação de acordo com a análise de UV-vis.

Figura 25- Mudança de absorbância da solução de 10 mg.L⁻¹ de AM sob irradiação de luz solar em diferentes intervalos de tempo para o ZnO400



Fonte: Própria

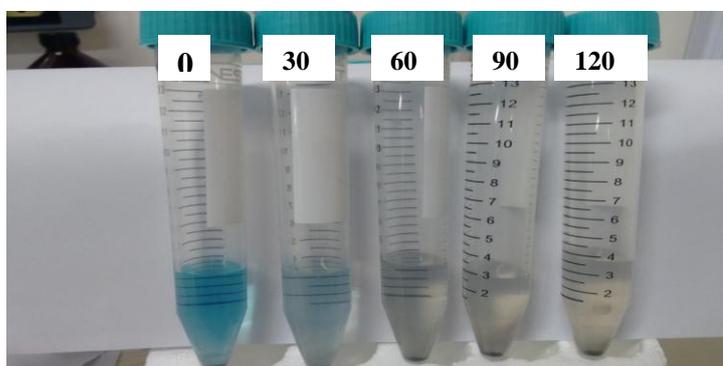
Figura 26- Mudança de absorvância da solução de 10 mg.L⁻¹ de AM sob irradiação de luz solar em diferentes intervalos de tempo para o ZnO800



Fonte: Própria

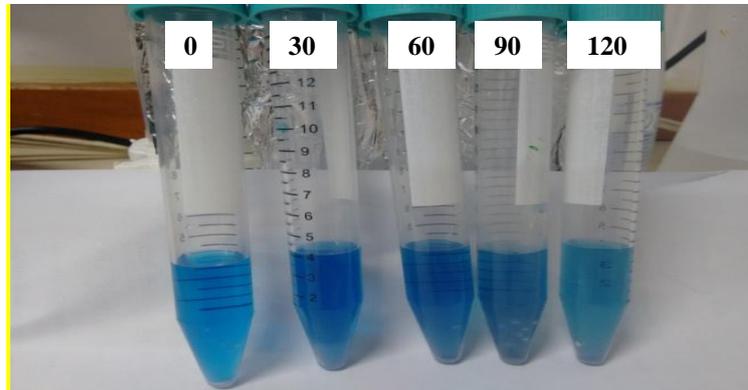
Comprovou-se visualmente a diminuição da intensidade da cor azul na solução de AM até tornar-se uma solução incolor após os 120 minutos de irradiação solar com o ZnO400, conforme mostra a Figura 27. Não houve mudança de cor perceptível do AM utilizando as amostras de ZnO800, este visualizado na Figura 28.

Figura 27-Etapas da degradação do azul de metileno utilizando ZnO400 em 0, 30, 60,90 e 120 minutos de irradiação solar



Fonte: Própria

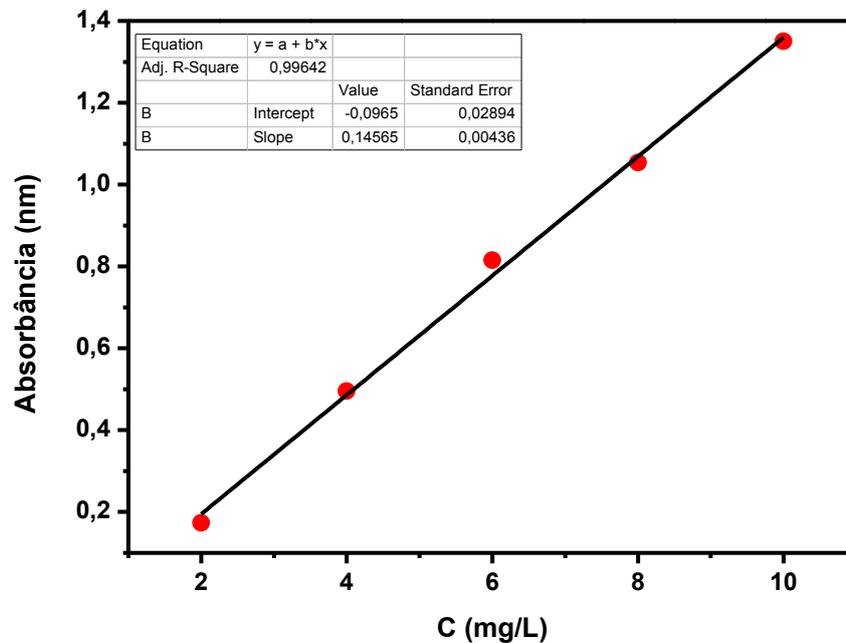
Figura 28-Etapas da degradação do azul de metileno utilizando ZnO800 em 0, 30, 60,90 e 120 minutos de irradiação solar



Fonte: própria

A Figura 29 mostra a curva de calibração do corante AM. A equação da reta $y = 0,1456x - 0,0965$ foi obtida com a finalidade de calcular as concentrações reais de AM, a partir da conversão do valor de absorbância no seu comprimento de onda.

Figura 29-Curva de calibração do AM



Fonte: própria

Conhecendo os valores de concentrações de AM , é possível calcular a degradação do AM de acordo com a Equação 17.

$$X \% = \left[\frac{C_0 - C_f}{C_0} \right] \times 100 \quad (17)$$

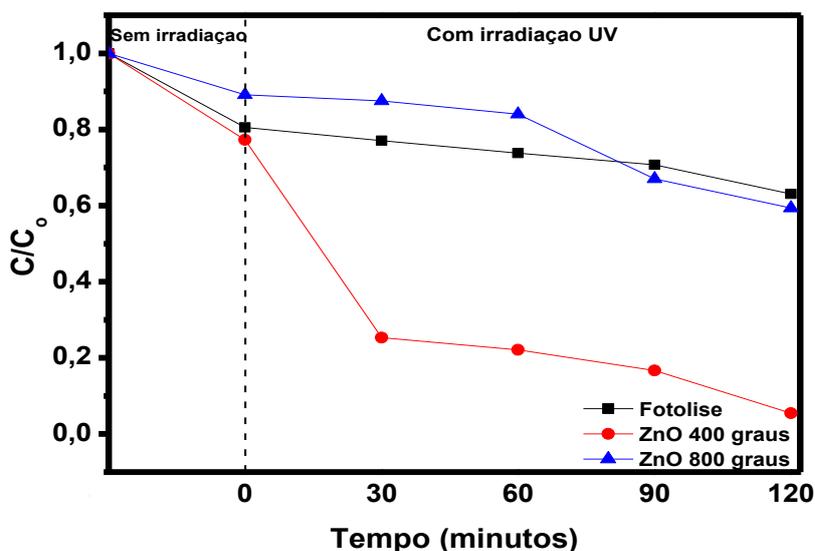
Onde X é o valor de degradação do corante em forma de percentagem; C_0 e C_f são as concentrações iniciais e finais do AM após a exposição à irradiação solar, respectivamente.

A fotólise é definida como a decomposição ou dissociação de compostos químicos causada somente pela absorção de radiação e o seu estudo é de grande importância para saber se a degradação é ocasionada exclusivamente pela irradiação ou se outros fatores interferem nos testes de fotocatalise, como por exemplo: a adsorção.

Nos testes de fotocatalise, primeiramente a solução de AM + ZnO foi previamente agitada no escuro durante o intervalo de 30 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção-desorção entre o fotocatalisador e o corante. A concentração da solução de AM após este equilíbrio foi tomada como a concentração inicial do AM para os estudos de degradação.

Na Figura 30 é apresentada os valores de degradação do AM para os fotocatalisadores sintetizados com respeito ao tempo de irradiação solar, assim como a fotólise e adsorção no início do experimento.

Figura 30-Efeito da fotodegradação do AM sob irradiação solar



Fonte: própria

De acordo com os resultados extraídos da Figura 30 pôde-se constatar que a fotólise exerceu pouca influência durante o processo de fotodegradação, portanto somente a irradiação não foi capaz de degradar o corante AM sendo necessário o uso de um fotocatalisador para este objetivo. Observou-se também que houve maior diminuição na concentração do AM durante o tempo de reação no escuro para o ZnO400, mostrando que deve-se considerar a contribuição da adsorção no processo de fotodegradação. A adsorção não foi significativa para o ZnO800 mostrando que 30 minutos foi suficiente para atingir o equilíbrio adsorção-dessorção da solução.

Excelente valor de eficiência ao final dos 120 minutos de irradiação foi calculado, sendo alcançado 92,89% de degradação utilizando o ZnO400. Entretanto, obteve-se apenas 32,98 % de eficiência com o ZnO800 ao final do teste fotocatalítico.

5.2.1.1 Estudo cinético para o processo de fotocatalise utilizando luz solar

O estudo cinético do processo fotocatalítico pode ser realizado assumindo que a reação entre os radicais hidroxila e o poluente é o passo determinante da taxa de degradação. Assim, assumindo que a concentração instantânea de $\bullet\text{OH}$ é uma constante, a degradação do corante segue o modelo de Langmuir Hinshelwood (L-H) e são expressas pelas Equações 18 e 19 (77),(78),(79).

$$-\frac{dC}{dt} = k \times C_{\bullet\text{OH}} \times C = k_{ap} k \times C \rightarrow \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} \times t \quad (18)$$

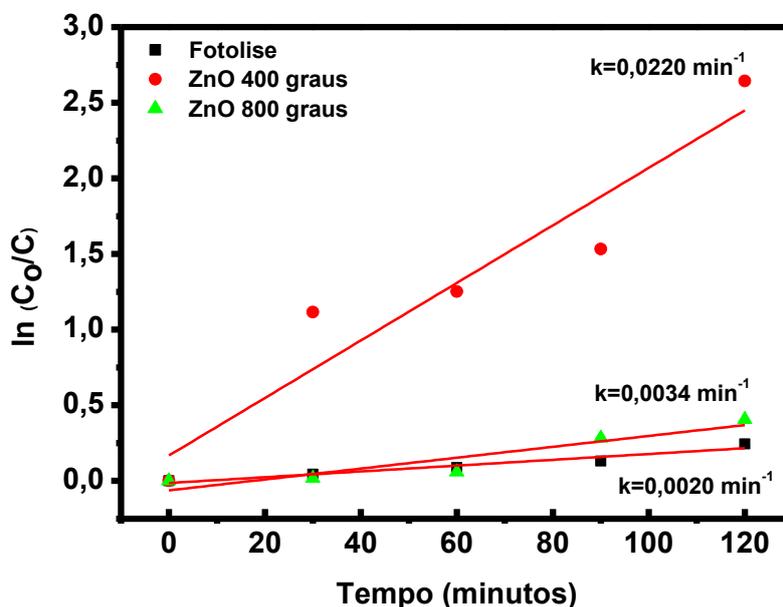
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap} \times t \quad (19)$$

Onde C_0 e C são as concentrações iniciais e finais do AM ,mg.L⁻¹, t é o tempo de irradiação em minutos, k é a constante de velocidade de reação e k_{ap} é a constante de velocidade aparente em min⁻¹.

Considera-se que quando a concentração do corante é muito elevada, $k_{ap} \gg 1$, a Equação 19 será de ordem zero, enquanto que em concentrações muito baixas, $k_{ap} \ll 1$ (como é o caso do presente trabalho), a equação será de pseudo-primeira ordem (79).

A relação entre $\ln(C_0/C)$ com o tempo de exposição solar foi plotada na Figura 31 e a partir do coeficiente angular da reta, foi possível obter os valores de k_{ap} .

Figura 31-Efeito cinético da degradação do AM sob irradiação solar



Fonte: própria

A Tabela 4 mostra as constantes de velocidades de degradação do AM em ordem crescente: $0,0020 \text{ min}^{-1}$, $0,0034 \text{ min}^{-1}$ e $0,0220 \text{ min}^{-1}$ para as análises de fotolise e para o ZnO a 800 e 400 graus, respectivamente.

Tabela 4-Dados cinéticos da degradação de AM sob irradiação solar

| Amostra | Constante de velocidade $k_{ap} (\text{min}^{-1})$ | Coefficiente de correlação (R^2) |
|----------|---|---|
| Fotolise | 0,0020 | 0,9239 |
| ZnO800 | 0,0034 | 0,8769 |
| ZnO400 | 0,0220 | 0,8432 |

Fonte: Própria

O teste de fotodegradação com o ZnO400 obteve o maior valor de constante de cinética, onde alcançou uma cinética 6 vezes maior do que o teste de fotodegradação utilizando o ZnO800. Estes resultados são compatíveis com os dados obtidos através da análise de espectrofotômetro UV discutidos no tópico anterior. O melhor ajuste do gráfico correspondeu ao teste de fotolise, visto que obteve-se o maior valor de R^2 igual a 0,92386.

Após a obtenção dos valores de k_{ap} , foi possível calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para sistemas com cinética de pseudo-primeira, conforme mostra a Equação 20.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ap}} \quad (20)$$

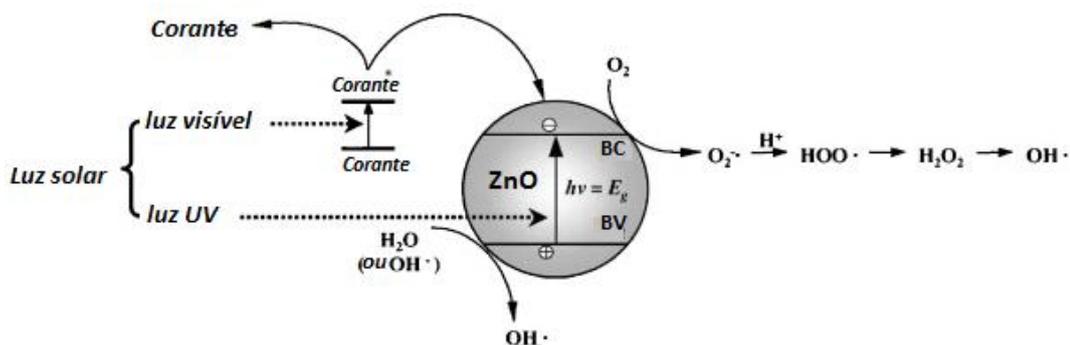
O tempo de irradiação solar necessária para que a solução do corante apresentasse cerca de 50% de degradação foi de 31 e 204 minutos para o ZnO400 e ZnO800, respectivamente. Os cálculos de tempo de meia vida são similares aos resultados obtidos experimentalmente, comprovando que o estudo cinético desenvolvido é confiável e que o ZnO400 apresentou melhor desempenho com a luz solar.

5.2.1.2 Estudo da fotocatalise heterogênea utilizando luz solar com nanopartículas de ZnO400 e ZnO800

Os ensaios de fotocatalise empregando ZnO400 tiveram melhor eficiência comparados aos testes com as amostras de ZnO800. Neste tópico serão abordados alguns dos fatores que influenciaram no desempenho fotocatalítico de cada material e será proposto também um mecanismo de reação para a degradação do corante.

A Figura 32 mostra todas as formas de geração de espécies oxidativas em processos que utilizam a luz solar como fonte de energia. O diagrama da Figura 32 mostra que existem duas rotas possíveis para a geração de espécies oxidativas: mecanismo de oxidação fotosensibilizada e mecanismo de oxidação direta.

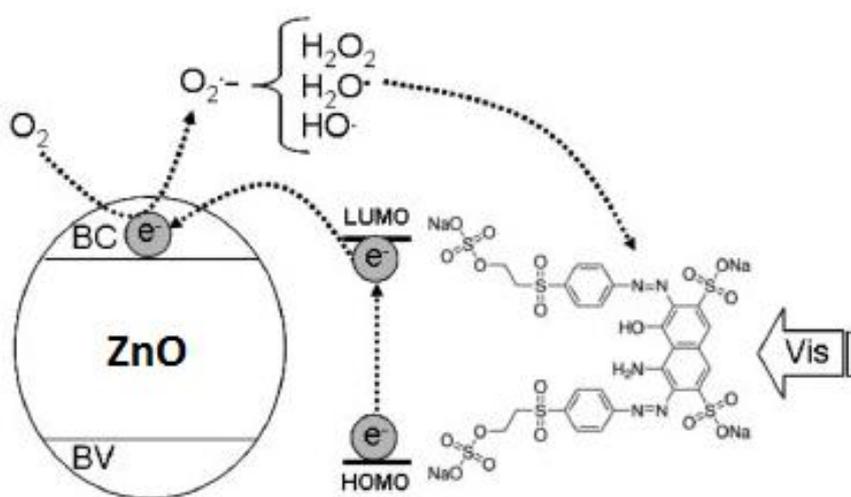
Figura 32- Diagrama esquemático da geração de espécies oxidativas no estudo de fotocatalise



Fonte: adaptado de (37)

Conforme observado no trabalho de Sanna et al.(54),o corante orgânico é primeiramente adsorvido na superfície das nanopartículas de ZnO e depois degradado por meio da irradiação solar. Esta característica foi relevante para a escolha do mecanismo de reação ideal, visto que a adsorção teve relevância para os testes com o ZnO400.Portanto, o mecanismo de fotocatalise sensibilizada foi proposto para o ZnO400 (representado pela Figura 33).

Figura 33- Diagrama esquemático do processo de sensibilização fundamentada em corantes



Fonte: adaptado de (80)

O mecanismo da oxidação fotosensibilizada por radiação visível ($\lambda > 420$ nm) é diferente do mecanismo deduzido para radiação UV. No mecanismo de fotocatalise sensibilizada, o poluente se adsorve na superfície do semiconductor e é promovido a um estado excitado pela injeção de radiação visível, a qual apresenta uma energia inferior ao do “band gap” do semiconductor, não sendo suficiente para excitá-lo. Esta molécula no estado excitado pode, então, injetar um elétron na banda de condução do semiconductor, considerando que o corante é convertido para radicais catiônicos (corante $\bullet+$), o qual sofre degradação. A seguir, o oxigênio dissolvido sequestra o elétron na banda de condução do fotocatalisador gerando ânion radical superóxido e, a partir deste, várias formas reativas podem participar na degradação do corante, incluindo radical hidroxila. Tais reações são mostradas nas Equações 21-24 (81)



O tamanho de cristalito e/ou morfologia do fotocatalisador de ZnO está diretamente ligada à área superficial, planos polares e vacâncias de oxigênio. De acordo com os dados de DRX, obteve-se o menor tamanho de cristalito para o ZnO400 e observou-se partículas menores e semi-esféricas nas imagens de MEV. Os defeitos do ZnO400 causam o aumento no número de sítios ativos na superfície do fotocatalisador, o que reduz a recombinação elétron-buraco e favorece os processos de adsorção sobre a superfície do ZnO (14) ,(82),(83),(84).

Foram analisados somente os trabalhos que tinham variáveis similares ao nosso trabalho como: a concentração de AM e a massa do fotocatalisador. Foi possível concluir que as nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método de Pechini têm melhor eficiência fotocatalítica com luz solar comparado a alguns trabalhos reportados na literatura que utilizam compósitos e/ou luz artificial.

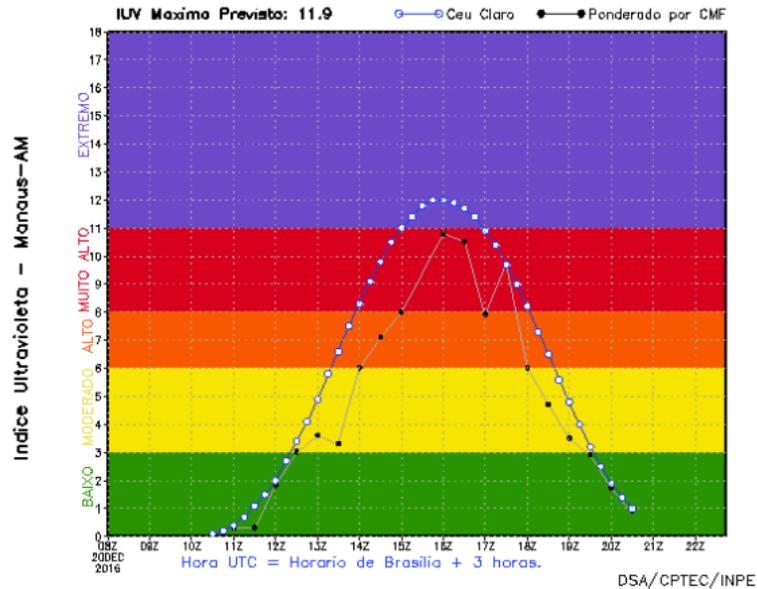
Xua et al (85) e Eskizeybeka et al (86) sintetizaram compósitos de ZnO e pôde-se observar que o tempo de irradiação solar para degradar quase 100% do corante foi maior do que o presente trabalho.

Nos trabalhos de Lv et al (87) e Xing et al (88), os autores utilizaram compósitos de ZnO e o tempo de irradiação por lâmpadas artificiais foi maior que o nosso para degradar menos de 92% do corante AM. Lv et al. (87) testou a fotodegradação do ZnO puro por meio da síntese direta assistida de microondas e obteve apenas 68% de degradação do AM, utilizando mais que o dobro de irradiação e metade da concentração de AM do nosso trabalho.

Os valores de irradiação ultravioleta na região Norte é praticamente constante durante o ano inteiro, graças à proximidade da linha do equador .A região amazônica, por se encontrar localizada no cinturão equatorial recebe grande quantidade de radiação solar, conseqüentemente maior quantidade de radiação ultravioleta (UV) (89).

A Figura 34 mostra o gráfico de ciclo diário de IUV (índice ultravioleta), segundo a fonte do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

Figura 34-Gráfico de ciclo diário de IUUV (índice ultravioleta)



Fonte: (89)

De acordo com o gráfico do INPE, o índice de radiação UV em Manaus – AM ficou em torno de alto ou muito alto para o período de Fevereiro a Abril de 2016 (período de realização dos testes).

A menor eficiência do ZnO800 é atribuída à baixa absorção de irradiação na faixa do visível. A radiação UV se subdivide em UVA (400-320nm), UVB (320-280nm) e UVC (280-100nm), das quais a UVA e a UVB são as que atingem em maior proporção a superfície terrestre (43).

O band gap calculado do ZnO800 foi de 3,30 eV, então ele é capaz de gerar pares de elétrons buracos através da absorção de comprimento de onda maior ou igual a 375 nm, compreendido na faixa UVA do espectro solar. Imagens das amostras de ZnO800 no MEV apresentaram morfologia de nanobastões formadas a partir da aglomeração das nanopartículas de ZnO.

O objetivo do trabalho de Pardeshi et al . foi sintetizar o ZnO a partir da variação de temperatura de calcinação de 400 a 900°C a fim de degradar o composto químico resorcinol (C₆H₆O₂) sob irradiação solar. O tamanho de cristalito do ZnO aumentou proporcionalmente à temperatura de calcinação e alcançou-se 100 % de eficiência de degradação para as amostras de 400 °C e somente 10% para a amostra de 900 °C . Concluíram que as aglomerações reduziram a área superficial, logo a atividade fotocatalítica foi menor devido à diminuição dos sítios ativos na superfície do catalisador.

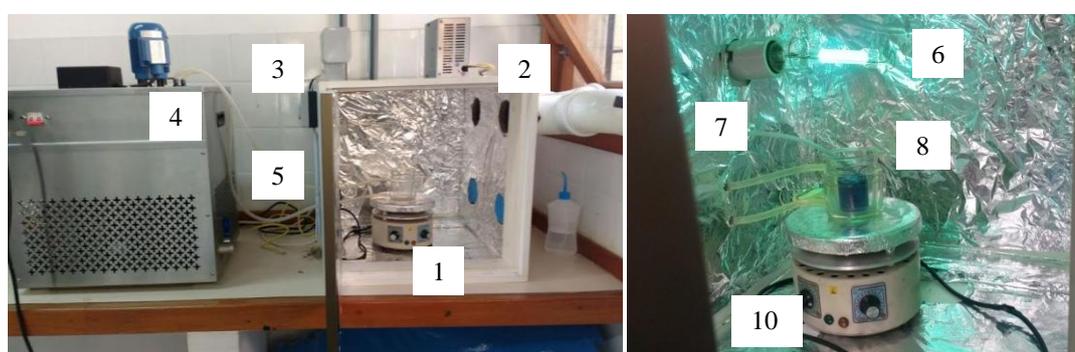
5.2.2 Testes fotocatalíticos com irradiação UV

Para estudar o efeito causado na fotodegradação do corante AM através de irradiação UV, montou-se o fotoreator com o intuito de realizar os experimentos fotocatalíticos e analisar as propriedades e eficiências do ZnO400 e ZnO800. A proposta de montagem do fotoreator baseou-se em:

- ✓ **Montar a caixa de forma correta:** as dimensões e geometria da caixa foram definidas com a intenção de tornar os experimentos mais simples e versáteis, tendo a possibilidade de incrementar otimizações em futuros ensaios. O interior da caixa foi revestido por papel alumínio para aumentar a incidência da radiação UV na solução;
- ✓ **Instalar a lâmpada de forma mais eficiente:** fixou-se a lâmpada perpendicular ao béquer, com o intuito de fornecer emissão de fótons para toda a solução de AM e ZnO. Para a venda comercial, a luz ultravioleta da lâmpada é produzida como resultado de fluxo de corrente através do vapor de mercúrio entre os eletrodos da lâmpada. com vidro, construída com camada interna de fósforo que converte a luz UV para luz visível, servindo como uma espécie de filtro. Então foi necessária a retirada do bulbo contendo esta camada de fósforo para garantir a irradiação na faixa do UV na amostra de ZnO + AM durante os experimentos;
- ✓ **Otimizar o contato entre corante e fotocatalisador:** utilizou-se um agitador magnético para manter a agitação constante e garantir que o fotocatalisador estivesse em contato com toda a solução de corante;
- ✓ **Evitar que outras variáveis afetem o sistema:** dois exaustores foram instalados nas paredes laterais da caixa para minimizar o aquecimento causado pela lâmpada e retirar o ozônio produzido durante o processo. Acoplou-se um banho ultratermostático ao fotoreator para manter a temperatura ambiente constante e evitar a influência da temperatura no processo de fotocatalise;

- ✓ **Garantir a segurança por parte do operador** : a lâmpada de vapor de mercúrio sem o bulbo emite irradiação em toda a faixa do UV, então torna-se importante tomar alguns cuidados com o seu uso. Para evitar a exposição direta da lâmpada com o operador, instalou-se uma mangueira plástica e uma seringa acoplada a ela para facilitar a coleta das alíquotas . A Figura 35 mostra todos os itens do fotoreator.

Figura 35 - Esquema do fotoreator utilizado nos experimentos com irradiação UV. Fotoreator a) antes e b) durante os testes de fotocatalise



Fonte: própria

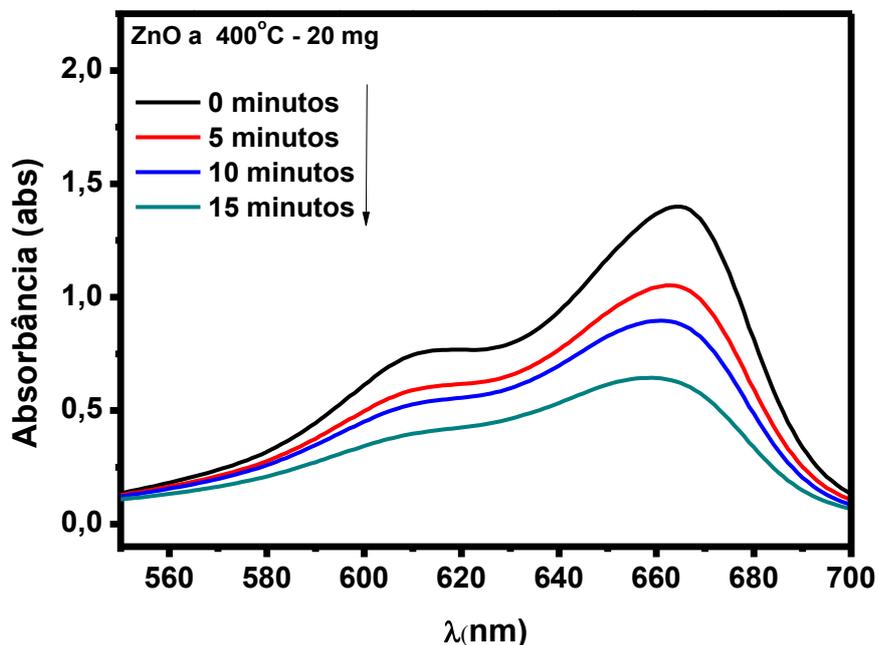
O sistema que compõe o fotoreator foi montado pelos seguintes itens:

- 1 – Caixa revestida com alumínio;
- 2 – Sistema de exaustão;
- 3 – Interruptor e reator da lâmpada de vapor de mercúrio;
- 4 – Banho ultratermostático mantido a 25°C;
- 5 – Mangueiras de entrada e saída de água no Banho ultratermostático;
- 6 – Lâmpada de vapor de mercúrio de 200 W , sem bulbo;
- 7- Sistema coletor de amostra- seringa;
- 8- 1 béquer de 100 mL;
- 9- Solução de corante AM + fotocatalisador;
- 10 – Agitador magnético.

Realizou-se todos os ensaios fotocatalíticos de maneira similar aos testes com luz solar, no entanto, algumas alterações foram necessárias para que atingisse a máxima eficiência de degradação. A massa do fotocatalisador precisou ser alterada de 50 mg para 20 mg e o tempo de irradiação diminuiu de 120 minutos para 15 minutos, porém a concentração do corante continuou sendo 10 mg.L⁻¹.

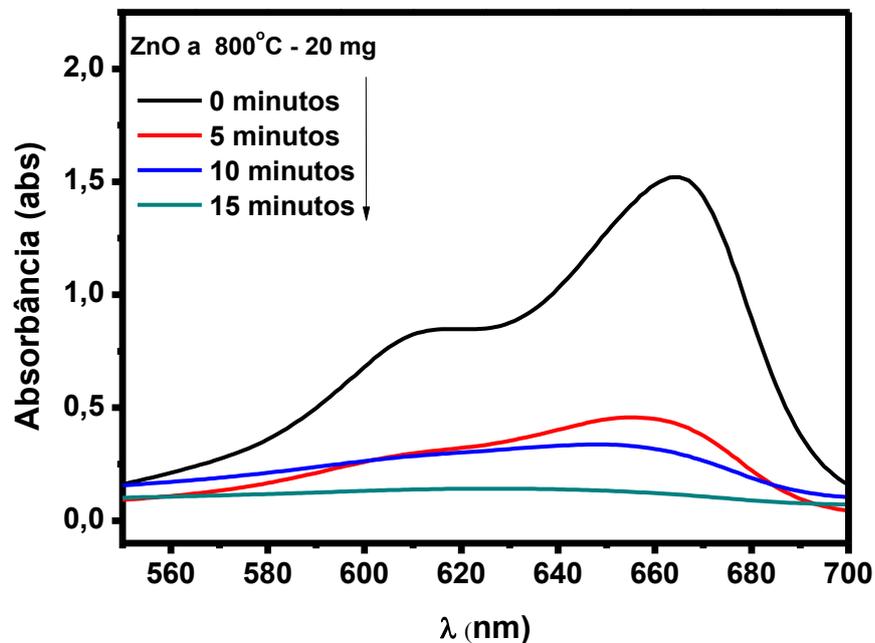
Para que atingisse o equilíbrio da adsorção-dessorção, a amostra de AM + ZnO ficou sob agitação constante no escuro durante 30 minutos. A seguir foram coletadas as amostras de 5 em 5 minutos para análise no espectrofotômetro de UV/VIS. As Figuras 36 e 37 mostram os espectros de absorção do corante em função do tempo de irradiação UV de todos os ensaios para o ZnO400 e ZnO800.

Figura 36- Mudança de absorbância da solução de 10 mg.L⁻¹ de AM sob irradiação de UV em diferentes intervalos de tempo para o ZnO400



Fonte: própria

Figura 37- Mudança de absorbância da solução de 10 mg.L⁻¹ de AM sob irradiação de UV em diferentes intervalos de tempo para o ZnO800

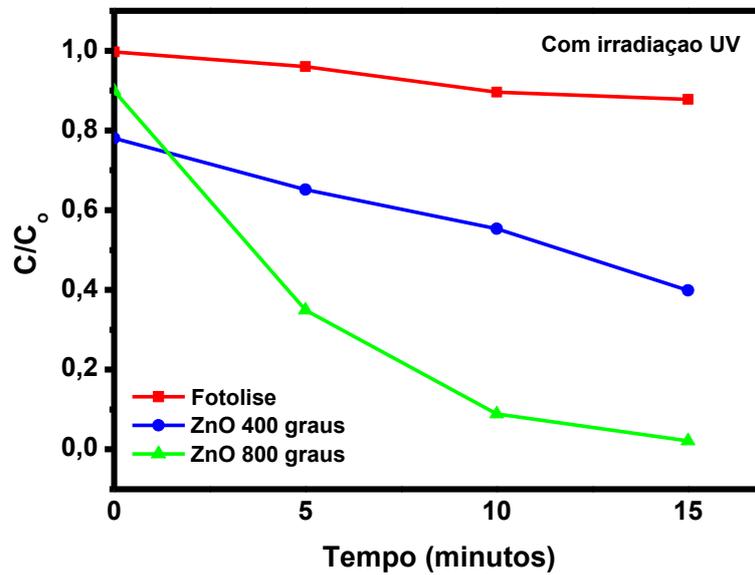


Fonte: própria

Como mostrado nas Figuras 36 e 37, os picos de absorção da solução inicial do azul de metileno são mostrados na região do visível a 665 nm. Tais características também foram observadas nos testes com luz solar, porém alcançou-se maior declive da curva para o ZnO800 com a irradiação UV. O rápido decaimento da banda de absorção a 665 nm pôde ser atribuído a N-desmetilação do AM, corroborando com a clivagem do grupo cromóforo responsável pela coloração do corante. (77),(72).

A Figura 38 mostra os resultados de fotólise e de fotodegradação do AM para as amostras de ZnO400 e ZnO800 a partir dos valores de C/C₀ versus tempo de irradiação UV. Os valores de degradação do corante foram de 49% e 97% para os testes com o ZnO400 e ZnO800 respectivamente. No ensaio de fotólise, apenas 12 % do corante foi degradado.

Figura 38- Fotodegradação do AM sob irradiação UV



Fonte: Própria

5.2.2.1 Estudo cinético para o processo de fotocatalise utilizando irradiação UV

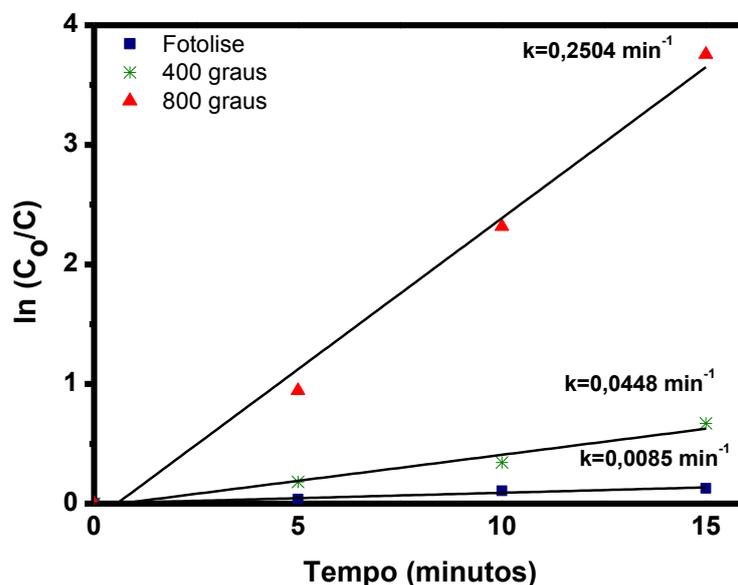
As equações utilizadas para o estudo cinético são as mesmas citadas no tópico de fotocatalise com luz solar. O gráfico da cinética de degradação do corante AM é mostrado na Figura 39, onde mostra a relação de $\ln(C_0/C)$ e tempo de irradiação UV. A Tabela 5 a seguir, detalha todos os dados cinéticos.

Tabela 5-Dados cinéticos da fotodegradação de AM sob irradiação UV

| Amostra | Constante de velocidade $k_{ap} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | Coefficiente de correlação (R^2) |
|----------|---|---------------------------------------|
| Fotolise | 0,0085 | 0,9875 |
| ZnO400 | 0,0448 | 0,9569 |
| ZnO800 | 0,2338 | 0,9430 |

Fonte: própria

Figura 39-Cinética da degradação do AM sob irradiação UV



Fonte: própria

Os gráficos se ajustaram bem ao modelo de Langmuir Hinshelwood de primeira ordem. Todos os coeficientes de correlação apresentaram valores próximos a 1, o que representa ótima confiabilidade nos resultados de cinética. Obteve-se a maior constante de velocidade quanto utilizou-se o ZnO800 com um valor 6 vezes maior que o ZnO400.

Foi possível calcular o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) para os testes de fotocatalise conforme mostrado anteriormente e os dados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6-Tempos de meia vida de degradação do corante AM

| Amostra | $t_{1/2}$ (min) | |
|---------|-----------------|--------|
| | Luz solar | Luz UV |
| ZnO400 | 31 | 15 |
| ZnO800 | 204 | 3 |

Fonte: própria

Obteve-se o tempo de meia vida de 15,5 minutos para o ZnO400 e de 2,8 minutos para o ZnO800 utilizando luz UV como fonte de irradiação. Os dados da Tabela 6 mostram que a degradação de AM por meio do ZnO800 e luz UV foi o mais eficiente de todos os testes de fotocatalise.

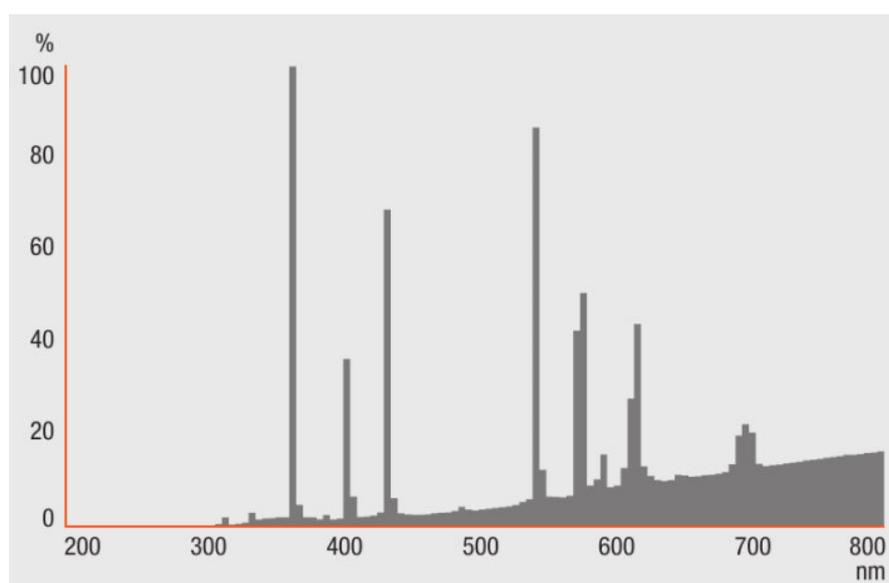
5.2.2.2 Estudo da fotocatalise heterogênea utilizando luz UV com nanopartículas de ZnO400 e ZnO800

O material de ZnO800 apresentou ótimos resultados sob a ativação de irradiação UV e mostrou ser um excelente fotocatalisador quando comparado a alguns trabalhos reportados na literatura. Neste tópico será abordado o estudo do efeito que a luz UV incita nos fotocatalisadores e discutiremos a respeito das propriedades físicas dos materiais para compreender melhor os ensaios de fotocatalise.

O band gap do ZnO800 calculado por Kubelka-Munk através da técnica de DRS foi de 3,4 eV e equivale ao valor reportado na literatura para o ZnO. O ZnO800 é capaz de promover a ativação dos elétrons-buracos a partir de um comprimento de onda a partir de 365 nm. Para saber se o ZnO800 é ativado com a energia mínima necessária para a promoção dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, necessitou-se conhecer as principais faixas de emissões de irradiação e comprimento de onda da lâmpada utilizada nos experimentos.

A Figura 40 mostra os comprimentos de ondas emitidos pela lâmpada e suas intensidades, segundo o fabricante. Percebeu-se que o maior pico de emissão UV está em torno de $\lambda=365$ nm.

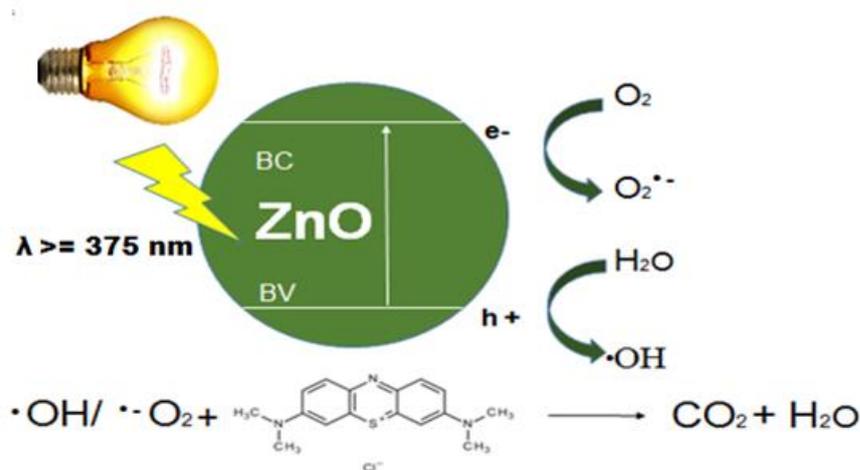
Figura 40- Comprimentos de ondas e suas respectivas intensidades emitidos pela lâmpada de vapor de mercúrio



Fonte: osham

É provável que a degradação do AM tenha ocorrido devido à geração de radicais hidroxila na solução e na transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, através da ativação do band gap. Estes resultados mostram que a degradação do corante não acontece predominantemente na superfície do ZnO800, caracterizando um mecanismo de fotocatalise direta. O mecanismo da reação fotocatalítica para o ZnO800 sob irradiação UV deste trabalho é proposto e explicado conforme a Figura 41 e Equações (25-30) a seguir.

Figura 41- Mecanismo geral da fotocatalise direta na degradação do AM por ZnO800



Fonte: adaptado de (90)

Na fotocatalise direta, os elétrons fotogerados (e^-) na banda de valência (BV) podem ser excitados para a banda de condução (BC), produzindo $e_{cb}^- + h_{vb}^+$ Equação (25). Os buracos e elétrons criados nas bandas de valência e condução migram para a superfície do semicondutor e reagem com a água e oxigênio para criar as espécies de radicais reativos como pela reação redox, Equações (26-27). Estes ânions de radicais superóxido e peróxido de hidrogênio Equações (28-29) contribuem para a formação de radicais hidroxila ($\bullet OH$) que agem como fortes agentes oxidantes e degradam o poluente orgânico, neste caso o corante azul de metileno (AM), em produtos não-tóxicos Equação (30) (14),(90).



A obtenção de fotocatalisadores com boa atividade fotocatalítica em luz UV é geralmente alcançada com materiais de alta cristalinidade e alguns trabalhos comprovam que a morfologia também é essencial para alcançar ótimos resultados de fotocatalise (91),(56),(69). Como visto na sessão de resultados de DRX e TG, as amostras sintetizadas a 800 graus mostraram boa cristalinidade e maior tamanho de partícula comparadas ao ZnO400. Ficou evidente também a morfologia de nanobastões em amostras de ZnO800 na análise de MEV

Verificou-se no trabalho recente de Gupta et al., (91) que mesmo com menores áreas superficiais, obteve-se maior atividade fotocatalítica para a morfologia de nanobastões comparado às nanopartículas esféricas. A presença do número maior de portadores de carga na superfície e a facilidade na transferência de carga através da uni-direção de nanobastões, resultou na menor taxa de recombinação de cargas e conseqüentemente na melhor resposta de fotodegradação.

Pudukudya et al (72) sintetizaram nanoestruturas de ZnO em temperaturas de 100 a 600 °C através do método de precipitação e obtiveram diferentes morfologias. Houve a mudança da forma quase esférica para cápsulas de nanopartículas de ZnO devido ao aumento de temperatura. Foi discutido que a cristalinidade exerceu maior influência na atividade fotocatalítica do que a área superficial específica. A cristalinidade é responsável por mais faces polares expostas para a formação do radical hidroxila, e como já foi visto, este processo é o responsável pela degradação mais eficiente do contaminante por meio do mecanismo de reação direta .

Relacionar os resultados obtidos neste trabalho com outras pesquisas disponíveis na literatura é complicado pois o processo de fotocatalise depende de diversos parâmetros como propriedades do semicondutor, tipo de iluminação, intensidade de luz, sistema de fotoreator e concentração inicial de corante. Buscou-se por trabalhos com variáveis similares e portanto, tornou-se possível a comparação entre os resultados (dados na Tabela 7).

Tabela 7-Resumo de pesquisas relacionadas à fotocatalise

| Fotocatalisador | [AM]_{inicial} (mg /L) | [fotocatalisador] (g /L) | Lâmpada (potência) | Tempo de irradiação (min) | Degradação AM(%) | Referência |
|------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------|--|-----------------------------|-------------------|
| ZnO | 10 | 0,5 | 250 W Hg | 15 | 97 | Este trabalho |
| ZnO | 30 | 0,2 | 500 W Hg | 20 | 27 | (92) |
| ZnO | 15 | 1,0 | 16 x 8 W Hg | 50 | 100 | (72) |
| ZnO-rGO | 5 | 1.5 | 500 W Hg | 260 | 88 | (87) |

Fonte: própria

Nota-se por meio da Tabela 7 que as nanopartículas de ZnO sintetizadas pelo método de Pechini neste trabalho possuem propriedades fotocatalíticas muito interessantes e promissoras. Estes resultados podem ser otimizados futuramente de várias formas, como: dopar, mudar reagentes e temperatura de calcinação na síntese, testar valores de pH e concentrações, mudar o tipo de lâmpada e melhorar o fotoreator.

6. CONCLUSÕES

As caracterizações físico-químicas foram importantes para conhecer as propriedades das nanopartículas de ZnO sintetizadas e foi observada que a temperatura de calcinação influenciou diretamente na morfologia e nas propriedades finais do material, o que afetou diretamente os resultados de fotocatalise.

Por meio da análise de DRX ficou evidente a presença da fase de ZnO nas amostras calcinadas a 400 e 800 gras. Algumas características dos difratogramas como largura e altura de picos foram essenciais na análise dos materiais, sendo observada maior cristalinidade no ZnO800 e presença de fase amorfa em ZnO400. Os tamanhos de cristalitos foram calculados pela equação de Debye-Sherrer e os valores obtidos foram de 11,18 e 49,24 nm para o ZnO400 e ZnO800, respectivamente.

As análises termogravimétricas foram importantes para compreender o processo de perda de massa das amostras durante a síntese. Observou-se que a amostra de ZnO400 tinha muita matéria orgânica, o que levou a grandes perdas de massa com o aumento de temperatura. Constatou-se que a temperatura ideal para obter o ZnO puro é em torno de 450°C e que na amostra de ZnO800, não houve mais perda de massa.

A imagens de MEV mostraram que houve diferença na morfologia devido ao aumento de temperatura, sendo observado formato quase esférico nas amostras de ZnO400 e predominância de nanobastões em ZnO800. Correlacionou-se também a interferência termodinâmica na estrutura de coordenação.

O valor de band gap do ZnO foi calculado pela fórmula de Kubelka Munk a partir dos dados fornecidos pela técnica de DRS. Obteve o Eg de 3,4 eV para o ZnO800, sendo este valor aproximado ao ZnO teórico. Não foi possível analisar e calcular o valor de band gap para o ZnO400 devido ao alto teor de matéria orgânica, limitando assim o uso da técnica.

A morfologia do ZnO400 foi responsável por bons resultados de fotocatalise utilizando irradiação solar, visto que as nanopartículas em formato quase-esféricos possuíram menor tamanho de cristalito e conseqüentemente maior área específica. Foi possível constatar que o ZnO400 atua na região do visível e o mecanismo de reação de degradação foi proposto baseado nas características e propriedades do ZnO400.

O ZnO800 teve menor eficiência fotocatalítica comparado ao ZnO400 sob irradiação solar, provavelmente devido a sua capacidade de gerar pares de elétrons buracos através da

absorção na faixa UVA do espectro solar. As análises de cinéticas foram importantes para conhecer a velocidade de reação em cada ensaio.

A montagem do fotoreator foi realizada com sucesso e está sendo utilizado em outros trabalhos de fotocatalise. O mecanismo de reação proposto foi o de fotocatalise direta. A cristalinidade do ZnO800 foi um dos fatores responsáveis para a excelente atividade fotocatalítica com irradiação UV , sendo alcançado quase 100% de degradação em apenas 15 minutos.

O presente estudo comprovou a eficiência da síntese de Pechini na obtenção de nanopartículas de ZnO sem presença de impurezas e com ótimas propriedades estruturais, que o tornam atraentes para aplicação não só em fotocatalise mas também em outras áreas científicas de interesse atualmente.

6. PERSPECTIVAS

O intuito do trabalho foi agregar mais conhecimentos ao campo de fotocatalise e conhecer melhor as propriedades de ZnO por meio da síntese de Pechini. Poucos trabalhos reportam a respeito do comportamento destes materiais frente a dois tipos de irradiação e por meio desta síntese.

- Técnicas como COT (carbono orgânico total) e espectrometria de massas HPLC devem ser realizados a fim de conhecer mais a fundo o mecanismo de reação de degradação e constatar que não forma produtos intermediários nocivos durante o processo de fotocatalise.
- Novos contaminantes podem ser empregados nos ensaios fotocatalíticos em trabalhos futuros;
- Um estudo mais aprofundado de ZnO400 deve ser feito com o uso de irradiação solar simulada para verificar e estudar melhor a eficiência deste material;
- Mudanças na síntese de ZnO em função de reagentes, pH e temperatura de calcinação seriam interessantes para entender a influência destas variáveis no processo de fotocatalise;
- O estudo da área superficial por meio de BET e estudos isolados de adsorção são essenciais para compreender o seu efeito na fotodegradação;
- A otimização do fotoreator pode ser realizado de diversas maneiras com a finalidade de agregar conhecimento à área de fotocatalise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Chiu, W.S.; Khiew, P.S.; et al. Photocatalytic study of two-dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 158, n. 2, p. 345–352, 2010.
- 2 Li, H.; Zhang, W.; et al. Visible light active TiO₂–ZnO composite films by cerium and fluorine codoping for photocatalytic decontamination. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 310–318, 2015.
- 3 Spasiano, D.; Marotta, R.; et al. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170–171, p. 90–123, 2015.
- 4 Wang, J.; Yang, J.; et al. Effect of surfactant on the morphology of ZnO nanopowders and their application for photodegradation of rhodamine B. **Powder Technology**, v. 286, p. 269–275, 2015.
- 5 Hydrothermally grown ZnO nanoparticles for effective photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 138–146, 2017.
- 6 Samadi, M.; Zirak, M.; et al. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2–19, 2016.
- 7 Sakthivel, S.; Neppolian, B.; et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 65–82, 2003.
- 8 Pardeshi, S.K.; Patil, A.B. A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy. **Solar Energy**, v. 82, n. 8, p. 700–705, 2008.
- 9 Periyat, P.; Ullattil, S.G. Sol–gel derived nanocrystalline ZnO photoanode film for dye sensitized solar cells. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 139–146, 2015.
- 10 Deka, B.K.; Hazarika, A.; et al. Multifunctional enhancement of woven carbon fiber/ZnO nanotube-based structural supercapacitor and polyester resin-domain solid-polymer electrolytes. **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 672–680, 2017.
- 11 Men, X.; Wu, Y.; et al. Facile fabrication of TiO₂/Graphene composite foams with enhanced photocatalytic properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 703, p. 251–257, 2017.
- 12 Kato, T.; Okada, G.; et al. Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic and single crystal. **Ceramics International**, v. 42, n. 5, p. 5617–5622, 2016.
- 13 Anis, M.; Baig, M.I.; et al. Monocrystal growth, X-ray diffraction, photoluminescence, thermal and dielectric studies of cadmium thiourea acetate complex doped with l- cystine. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 127, n. 24, p. 12043–12047, 2016.

- 14 Hamdam Momen, M.; Amadeh, A.; et al. Photocatalytic properties of ZnO nanostructures grown via a novel atmospheric pressure solution evaporation method. **Materials Science and Engineering: B**, v. 190, p. 66–74, 2014.
- 15 Jain, N.; Bhargava, A.; et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 549–555, 2014.
- 16 Hong, R.Y.; Li, J.H.; et al. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. **Powder Technology**, v. 189, n. 3, p. 426–432, 2009.
- 17 Tsai, J.-K.; Meen, T.-H.; et al. Morphology and optical properties of ZnO microrods grown by high-temperature hydrothermal method. **Microelectronic Engineering**, v. 148, p. 55–58, 2015.
- 18 Ahmed, F.; Kumar, S.; et al. Doping effects of Co²⁺ ions on structural and magnetic properties of ZnO nanoparticles. **Microelectronic Engineering**, v. 89, p. 129–132, 2012.
- 19 Kong, J.-Z.; Li, A.-D.; et al. Photo-degradation of methylene blue using Ta-doped ZnO nanoparticle. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, n. 6, p. 1359–1364, 2010.
- 20 Malato, S.; Blanco, J.; et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 37, n. 1, p. 1–15, 2002.
- 21 Kositzi, M.; Poulios, I.; et al. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. **Water Research**, v. 38, n. 5, p. 1147–1154, 2004.
- 22 Ayoub, K.; Hullebusch, E.D. van; et al. Application of advanced oxidation processes for TNT removal: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1, p. 10–28, 2010.
- Ribeiro, A.R., Nunes, O.C., Pereira, M.F.R., & Silva, A.M.T. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33–51.
- Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., & Garcia-Calvo, E. (2000). Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Water Research*, 34(2), 366–377.
- SAUER, T. (2002). Degradação Fotocatalítica de Corante de Efluente têxtil. Florianópolis.
- 26 Hashimoto, K.; Irie, H.; et al. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 44, n. 12, p. 8269–8285, 2005.
- 27 Zhang, H.; Choi, J.-H.; et al. Zhang et al. Reply:. **Physical review letters**, v. 107, n. July, p. 19702, 2011.
- Oliveira, A.C. de INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PREPARAÇÃO DO TiO₂-QUITOSANA SOBRE O DESEMPENHO FOTOCATALÍTICO NA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE ETANOL-ÁGUA.
- 29 Fujishima, A.; Honda, K. TiO₂ photoelectrochemistry and photocatalysis. **Nature**, v. 213, n. 1998, p. 8656, 1972.
- 30 Ku, Y.; Leu, R.-M.; et al. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. **Water Research**, v. 30, n. 11, p. 2569–2578, 1996.
- 31 Hoffmann, M.R.; Martin, S.; et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

- 32 Mills, A.; Davies, R.H.; et al. Water purification by semiconductor photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 22, n. 6, p. 417, 1993.
- 33 Kujawski, W.; Warszawski, A.; et al. Removal of phenol from wastewater by different separation techniques. **Desalination**, v. 163, n. 1–3, p. 287–296, 2004.
- 34 Ziolli, R.L.; Jardim, W.F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 319–325, 1998.
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., & Hashib, M.A. (2010). Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments. *Desalination*, 261(1–2), 3–18.
- 36 Huang, N.; Shu, J.; et al. One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 919–929, 2015.
- 37 Rauf, M.A.; Ashraf, S.S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1, p. 10–18, 2009.
- 38 Devi, L.G.; ArunaKumari, M.L.; et al. Photocatalytic evaluation of Hemin (chloro(proto)porphyrinato)iron(III) anchored ZnO hetero-aggregate system under UV/solar light irradiation: A surface modification method. **Surfaces and Interfaces**, v. 1, p. 52–58, 2016.
- Talita, B. Desenvolvimentos de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise.
- 40 Wang, X.; Summers, C.J.; et al. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. **Nano Letters**, v. 4, n. 3, p. 423–426, 2004.
- 41 SKOOG & WEST & HOLLER et al **Fundamentos de Química Analítica**. 1 ed. Cengage learning, 2005.: .
- 42 MICHA, D.N. et al . “Vendo o invisível”: experimentos de visualização do infravermelho feitos com materiais simples e de baixo custo. **Rev. Bras. Ensino Fís., São Paulo**, v. 33, n. 1, p. 01–06.Mar. 2011 ., 2011.
- CARDOZO, K.H.M. Estudos de compostos fotoprotetores da radiação ultravioleta em algas: aminoácidos tipo micoporinas (MAAs).
- Freitas, P.C.F. de Luminotécnica e lâmpadas elétricas.
- 45 K. G. Bhattacharyya, S.S. No Title. **Colloids and Surfaces 191, A:**,
- ALMEIDA, C.A.P. (2005). Caracterização do Lutito Barro Branco e Avaliação de sua Capacidade como Adsorvente de Corantes Usando o Azul de Metileno como Modelo.
- 47 Rauf, M.A.; Meetani, M.A.; et al. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2, p. 373–378, 2010.
- 48 Ghosh, D.; Bhattacharyya, K.G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 6, p. 295–300, 2002.
- 49 Singh, A.K. Synthesis, characterization, electrical and sensing properties of ZnO nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, v. 21, n. 6, p. 609–613, 2010.

- 50 Wang, Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. R829–R858, 2004.
- 51 Y.Q. Fu, J.K. Luo X.Y. Du, A.J. Flewitt, Y. Li, G.H. Markx, A.J. Walton, W.I.M. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 606–619, 2010.
- 52 Rezapour, M.; Talebian, N. Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1–2, p. 249–255, 2011.
- SILVA, F. M.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B; SILVA, H.A.S. Adsorção do Corante Têxtil Azul de Remazol R por Pseudocaule da Bananeira (*Musa sp*).
- 54 Sanna, V.; Pala, N.; et al. ZnO nanoparticles with high degradation efficiency of organic dyes under sunlight irradiation. **Materials Letters**, v. 162, p. 257–260, 2016.
- 55 Pardeshi, S.K.; Patil, A.B. Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 308, n. 1, p. 32–40, 2009.
- 56 Chakrabarti, S.; Dutta, B.K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of hazardous materials**, v. 112, n. 3, p. 269–78, 2004.
- 57 Shibin, O.M.; Yesodharan, S.; et al. Sunlight induced photocatalytic degradation of herbicide diquat in water in presence of ZnO. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1107–1116, 2015.
- 58 Akir, S.; Barras, A.; et al. Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of Rhodamine B. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 10259–10265, 2016.
- 59 Miao, Y.; Zhang, H.; et al. Preparation of flower-like ZnO architectures assembled with nanosheets for enhanced photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 462, p. 9–18, 2016.
- 60 Sangari, N.U.; Jothi, B.; et al. Template free synthesis, characterization and application of nano ZnO rods for the photocatalytic decolourization of methyl orange. **Journal of Water Process Engineering**, v. 12, p. 1–7, 2016.
- 61 Sánchez, C.; Doria, J.; et al. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 17, p. 3679–3684, 2010.
- Pechini, P.M. (1967). No Title. *US Patent*.
- 63 A. N. S. Braga, J. F. Duarte-Neto, R. R. Menezes, H. L. Lira, G.A.N. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.
- 64 Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. p. 5^a ed., ed.LTC.,
- 65 Vinadé, Maria Elisabeth do Canto; Vinadé, E.R. do C. Métodos espectroscópicos de análise quantitativa. n. editora UFSM,
- 66 Mondelaers, D.; Vanhoyland, G.; et al. Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate–citrate gelation method. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 5, p. 901–914, 2002.

- 67 Gondal, M.A.; Drmish, Q.A.; et al. Synthesis of ZnO₂ nanoparticles by laser ablation in liquid and their annealing transformation into ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 1, p. 298–304, 2009.
- 68 Raoufi, D. Synthesis and microstructural properties of ZnO nanoparticles prepared by precipitation method. **Renewable Energy**, v. 50, p. 932–937, 2013.
- 69 Mekasuwandumrong, O.; Pawinrat, P.; et al. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. **Chemical Engineering Journal**, v. 164, n. 1, p. 77–84, 2010.
- MOREIRA, I.M. Síntese e caracterização de fotocatalisadores aplicados a desinfecção do ar de ambientes internos climatizadosle.
- Bagnara, M. Investigação dos efeitos das variáveis de síntese na atividade fotocatalítica de nanobastões de zno e sua aplicação na degradação de compostos orgânicos voláteis.
- 72 Pudukudy, M.; Hetieqa, A.; et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of annealing dependent quasi spherical and capsule like ZnO nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 221–229, 2014.
- 73 Parra, M.R.; Haque, F.Z. Poly (Ethylene Glycol) (PEG)-assisted shape-controlled synthesis of one-dimensional ZnO nanorods. **Optik - International Journal for Light and Electron Optics**, v. 126, n. 18, p. 1562–1566, 2015.
- 74 Kuzhalosai, V.; Subash, B.; et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of SnO₂-ZnO composite under UV-A light. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 115, p. 876–882, 2013.
- 75 Li, S.; Zhou, P.; et al. Effective photocatalytic decolorization of methylene blue utilizing ZnO/rectorite nanocomposite under simulated solar irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 616, p. 227–234, 2014.
- 76 Zhang, Y.; Guo, Y.; et al. Stable TiO₂/rectorite: Preparation, characterization and photocatalytic activity. **Applied Clay Science**, v. 51, n. 3, p. 335–340, 2011.
- 77 Liang, X.; Zhong, Y.; et al. The contribution of vanadium and titanium on improving methylene blue decolorization through heterogeneous UV-Fenton reaction catalyzed by their co-doped magnetite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 199, p. 247–254, 2012.
- 78 Pariente, M.I.; Martínez, F.; et al. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, n. 1, p. 24–32, 2008.
- 79 Ong, S.A.; Min, O.M.; et al. Solar photocatalytic degradation of mono azo methyl orange and diazo reactive green 19 in single and binary dye solutions: Adsorbability vs photodegradation rate. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 5, p. 3405–3413, 2013.
- 80 Nossol, A.B.S.; Rosa, S.M.C.; et al. Degradação fotocatalítica de corante utilizando-se nanocompósito tio₂/óxido de grafeno. v. 39, n. 6, p. 686–690, 2016.
- 81 Dieckmann, M.S.; Gray, K.A. A comparison of the degradation of 4-nitrophenol via direct and sensitized photocatalysis in TiO₂ slurries. **Water Research**, v. 30, n. 5, p. 1169–1183, 1996.
- 82 Chen, D.; Wang, D.; et al. Graphene-wrapped ZnO nanospheres as a photocatalyst for

high performance photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 574, p. 1–9, 2015.

83 Umar, A.; Kumar, R.; et al. Effect of annealing temperature on the properties and photocatalytic efficiencies of ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 46–52, 2015.

84 Pudukudy, M.; Yaakob, Z. Facile solid state synthesis of ZnO hexagonal nanogranules with excellent photocatalytic activity. **Applied Surface Science**, v. 292, p. 520–530, 2014.

85 Xu, S.; Fu, L.; et al. Preparation of ZnO flower/reduced graphene oxide composite with enhanced photocatalytic performance under sunlight. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 4007–4013, 2015.

86 Eskizeybek, V.; Sarı, F.; et al. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 119–120, p. 197–206, 2012.

87 Lv, T.; Pan, L.; et al. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by ZnO-reduced graphene oxide composite synthesized via microwave-assisted reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 41, p. 10086–10091, 2011.

88 Xing, G.; Tang, C.; et al. A highly uniform ZnO/NaTaO₃ nanocomposite: Enhanced self-sensitized degradation of colored pollutants under visible light. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 647, p. 287–294, 2015.

Gráfico de ciclo diário de IUV (índice ultravioleta).

90 Raza, W.; Haque, M.M.; et al. Synthesis of visible light driven ZnO: Characterization and photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 322, p. 215–224, 2014.

91 Gupta, R.; Eswar, N.K.R.; et al. Effect of morphology of zinc oxide in ZnO-CdS-Ag ternary nanocomposite towards photocatalytic inactivation of E. coli under UV and visible light. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 966–980, 2017.

92 Wang, Y.; Yang, Y.; et al. **A simple hydrothermal synthesis of flower-like ZnO microspheres and their improved photocatalytic activity**. 2016.