



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

VANESSA ROCHA LIBERATTI

**ÓXIDO DE ZINCO POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO E  
PREPARO DE ELETRODOS PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOELETROCATÁLISE**

---

Londrina  
2019



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA**

---

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS – DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE MESTRADO EM QUÍMICA**

**VANESSA ROCHA LIBERATTI**

**ÓXIDO DE ZINCO POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO E  
PREPARO DE ELETRODOS PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOELETROCATÁLISE**

VANESSA ROCHA LIBERATTI

**ÓXIDO DE ZINCO POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO E  
PREPARO DE ELETRODOS PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOELETROCATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia.

Londrina  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Liberatti, Vanessa Rocha.

Óxido de zinco por síntese de combustão e preparo de eletrodos para aplicação em fotoeletrocatalise / Vanessa Rocha Liberatti. - Londrina, 2019. 75 f. : il.

Orientador: Luiz Henrique Dall'Antonia.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019. Inclui bibliografia.

1. Óxido de zinco, síntese de combustão, nanotubos de carbono, fotoeletrocatalise. - Tese. I. Dall'Antonia, Luiz Henrique. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

VANESSA ROCHA LIBERATTI

**ÓXIDO DE ZINCO POR SÍNTESE DE COMBUSTÃO E  
PREPARO DE ELETRODOS PARA APLICAÇÃO EM  
FOTOELETROCATÁLISE**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientador: Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Roberto de Matos  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Alexandre Urbano  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 22 de janeiro de 2019.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a minha família, meus pais Rosana e Luiz, meu irmão Marcelo e minha tia Ivone, que não mediram esforços para meu crescimento pessoal e profissional e fizeram de tudo para que eu sempre continuasse atrás dos meus objetivos.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia, que possibilitou a realização deste trabalho, com a sua orientação, ajuda profissional, além de paciência e amizade ao longo dos anos.

Aos amigos do Laboratório de Eletroquímica e Materiais, em especial: Adriana Campano Lucilha, Luan Pereira Camargo, Vanildo Souza Leão Neto e Laura Ferreira Rocha, que me ajudaram nas análises, discussão dos resultados e foram grandes companheiros de laboratório.

Ao Paulo Rogério Catarini e Osvaldo Capello pelas análises realizadas nos laboratórios de multiusuário da UEL.

Aos professores do Programa de Mestrado em Química, que contribuíram para a elevação do meu conhecimento, com muita dedicação, atenção e paciência.

Ao Laboratório de Espectroscopia, no qual fui bolsista de apoio técnico durante dois anos ao longo do mestrado, pela aprendizagem fornecida pelos professores responsáveis ao laboratório e companheirismo das amigas Aline Batista, Mayara Galvão e Drielle Castilho.

Aos meus amigos Jessica Scremin, Jéssica Serafim, Eduardo Barbosa, Talitha Germiniano, Camila Valezi e Gustavo Galo, que estão presentes nessa jornada desde a graduação comigo. E Lucas Pasquini, Maria Carolina, Andressa Iop, Adriana Gomes, Leticia Valente e Maiyara Prete, pelos momentos valiosos de descontração e companheirismo.

A toda minha família e amigos que não foram citados, mas de forma direta ou indireta, tornaram possível e me apoiaram nessa caminhada.

Muito Obrigada.

*“Não deve haver limites para o esforço humano. Somos todos diferentes. Por pior do que a vida possa parecer, sempre há algo que podemos fazer em que podemos obter sucesso. Enquanto houver vida, haverá esperança.”*

*Stephen Hawking*

## RESUMO

LIBERATTI, Vanessa Rocha. **Óxido de zinco por síntese de combustão e preparo de eletrodos para aplicação em fotoeletrocatalise**. 2019. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

O ZnO tem sido estudado devido suas propriedades ópticas e eletrônicas. Pode-se sintetizá-lo por combustão, que é eficiente tanto em gastos energéticos, tempo de duração, quanto em formação de partículas de tamanho manométrico. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência dos combustíveis alanina, glicina e ureia na síntese por combustão do ZnO; inserir diferentes porcentagens de nanotubos de carbono na síntese utilizando o combustível glicina; investigar suas propriedades como fotoeletrodo preparado por *Layer by Layer* e sua atividade fotoeletrocatalítica na descoloração azul de metileno. O ZnO foi satisfatoriamente sintetizado por combustão, independente do combustível utilizado, como confirmado nas análises de difração de raios X. O ZnO sintetizado com o combustível glicina obteve o material em menor temperatura, 297 °C, como visto no TGA/DTG; apresentou maior área superficial, de 3,390 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e resultou em materiais mais uniformes e com menor tamanho de partícula, observados no MEV. A atividade fotoeletrocatalítica do material sintetizado com a glicina obteve melhores resultados de  $j_N$ ,  $k_{obs}$  e % de descoloração, de 3,93 μA cm<sup>-2</sup>, 8,37x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> e 79,1%, respectivamente, o que pode ser justificado pelo fato desta condição de síntese ter proporcionado material com maior área superficial disponível. Já para as amostras sintetizadas com 2,0, 5,0 e 10,0% de nanotubos de carbono, a amostra com maior porcentagem de nanotubos (10,0%NTC) apresentou melhores resultados fotoeletrocatalíticos,  $k_{obs} = 4,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e maior porcentagem de descoloração, 42,55% ao ser comparada com as outras amostras. Isso pode também ser justificado por esse material ter apresentado maior área superficial disponível,  $S_{BET}$  de 9,519 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

**Palavras-chave:** Óxido de zinco; síntese de combustão; nanotubos de carbono; fotoeletrocatalise.

## ABSTRACT

LIBERATTI, Vanessa Rocha. **Zinc oxide by combustion synthesis and preparation of electrodes for application in photoelectrocatalysis**. 2019. 75 p. Dissertation in Chemistry – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ZnO has been studied due to its optical and electronic properties. It can be synthesized by combustion, which is efficient in energy expenditure, time duration, and in the formation of nanoparticles. This work aimed to study the influence of fuels alanine, glycine and urea in the synthesis by ZnO combustion; insert different percentages of carbon nanotubes in the synthesis using the glycine as fuel; to investigate its properties as photoelectrode prepared by Layer by Layer and its photoelectrocatalytic activity in the methylene blue discoloration. ZnO was satisfactorily synthesized by combustion, regardless of the fuel used, as confirmed by the X-ray diffraction analysis. ZnO synthesized with the glycine fuel obtained the material at lower temperature, 297 °C, as seen in the TGA/DTG; presented a larger surface area of 3,390 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> and resulted in more uniform materials with smaller particle size observed in SEM. The photoelectrocatalytic activity of the material synthesized with glycine obtained better results of  $j_N$ ,  $k_{obs}$  and % of discoloration, of 3.93 μA cm<sup>-2</sup>, 8.37x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> and 79.1% respectively. It can be justified by the fact that this synthesis condition provided material with the greatest available surface area. For the samples synthesized with 2.0, 5.0 and 10.0% of carbon nanotubes, the sample with the highest percentage of nanotubes (10.0% NTC) presented better photoelectrocatalytic results,  $k_{obs} = 4.29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  and a higher percentage of discoloration, 42.55 % when compared to the other samples. This may also be justified by the fact that this material presented the highest available surface area,  $S_{BET} = 9,519 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Key words:** Zinc oxide; combustion synthesis; carbon nanotubes; photoelectrocatalysis.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> -	Esquema de deposição de filmes por <i>Layer by Layer</i> (LbL).....	21
<b>Figura 2</b> -	Voltamograma cíclico mostrando os picos de oxidação e redução. <sup>[23]</sup> .....	28
<b>Figura 3</b> -	Representação da caixa de madeira e cela eletroquímica utilizadas para as medidas eletroquímicas .....	30
<b>Figura 4</b> -	Esquema do ZnO utilizado como fotoeletrodo em sistema fotoeletrocatalítico .....	30
<b>Figura 5</b> -	Espectro de absorvância vs comprimento de onda do corante azul de metileno. Inserção: estrutura química do azul de metileno.....	31
<b>Figura I.1</b> -	Análise termogravimétrica (TGA) dos géis, obtidos pela condição de síntese I, constituídos por três diferentes combustíveis, (a) alanina, (b) glicina e (c) ureia .....	35
<b>Figura I.2</b> -	Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas de ZnO utilizando diferentes combustíveis (a) alanina, (b) glicina e (c) ureia.....	37
<b>Figura I.3</b> -	Isotermas de adsorção (●) e dessorção (●) das amostras de ZnO sintetizadas por combustão utilizando os combustíveis (a) alanina (b) glicina e (c) ureia .....	40
<b>Fig. I. 4</b> -	Espectros da função de Tauc para as amostras de ZnO sintetizadas por combustão utilizando diferentes combustíveis: alanina, glicina e ureia .....	42
<b>Figura I.5</b> -	Microscopias eletrônicas de varredura dos materiais de ZnO obtidos por combustão com os combustíveis alanina (a) e (d), glicina (b) e (e), e ureia (c) e (f), com aumentos de 50× e 30000× .....	43
<b>Figura I.6</b> -	Perfil fotoeletroquímico do filme ITO/ZnO preparado a partir do combustível glicina, com pulsos de 5 segundos com e sem irradiação da luz UV .....	44
<b>Figura I.7</b> -	Cinética da descoloração do corante azul de metileno utilizando o fotoeletrodo de ZnO produzido por <i>Layer by Layer</i> com os combustíveis: (■) alanina, (●) glicina, (▲) ureia .....	45
<b>Figura II.1</b> -	Difratogramas de raios X (DRX) dos materiais de ZnO obtidos por síntese de combustão em solução em que (a) 2,0% NTC, (b) 5,0% NTC, (c) 10,0% e (d) não há adição de nanotubos de carbono .....	54

<b>Figura II.2</b> - Espectros da função de Tauc para as amostras de ZnO sintetizadas por combustão utilizando diferentes porcentagens de nanotubos de carbono: 2,0, 5,0 e 10,0% NTC .....	58
<b>Figura II.3</b> - Isotermas de adsorção (●) e dessorção (●) das amostras de ZnO sintetizadas com (a) 2,0% NTC, (b) 5,0% NTC e (c) 10,0%.....	59
<b>Figura II.4</b> - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aumento de 30.000× das amostras de ZnO sintetizadas por SC com (a) 2,0%NTC, (b) 5,0%NTC e (c) 10,0%NTC.....	61
<b>Figura II.5</b> - Voltametria cíclica com pulsos de 5 segundos na luz UV e 5 segundos no escuro utilizando o eletrodo de ZnO_2,0%NTC, com velocidade de varredura de 5,0 mV s <sup>-1</sup> , potencial de 0 a +1,0 V e solução eletrolítica de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> .....	63
<b>Figura II.6</b> - Espectros de absorvância do corante azul de metileno no tempo 0 a 120 minutos, submetido ao processo de fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo de ZnO_10%NTC sob potencial de +1,0 V.....	64
<b>Figura II.7</b> - Cinética de descoloração do de azul de metileno 0,01 mmol L <sup>-1</sup> utilizando diferentes eletrodos: (■) ZnO_2%NTC, (●) ZnO_5%NTC, (▲) ZnO_10%NTC. O eletrólito suporte utilizado na fotoeletrocatalise foi Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,1 mol L <sup>-1</sup> sob potencial de +1,0 V.....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela I.1</b> - Parâmetros do refinamento Rietveld para os materiais de ZnO sintetizados por combustão utilizando diferentes combustíveis .....	38
<b>Tabela I.2</b> - Valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e energia de <i>band gap</i> ( $E_g$ ), para os materiais de ZnO sintetizados por combustão, utilizando diferentes combustíveis.....	41
<b>Tabela I.3</b> - Valores de área eletroativa do eletrodo, densidade de corrente e $k_{obs}$ referentes as cinéticas do corante azul de metileno obtidos para os materiais de ZnO sintetizado por SC e diferentes combustíveis.....	46
<b>Tabela II.1</b> - Parâmetros do refinamento de Rietveld para os materiais de ZnO sintetizados por SC e adicionados 2,0, 5,0 e 10,0% NTC .....	55
<b>Tabela II.2</b> - Valores obtidos na análise elementar CHN para as amostras sintetizadas por SC de ZnO, condição 3 .....	56
<b>Tabela II.3</b> - Valores de energia de <i>band gap</i> e comprimentos de onda ( $\lambda$ ) correspondentes das amostras de ZnO sintetizado por síntese de combustão com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono.....	57
<b>Tabela II.4</b> - Valores obtidos de área superficial, volume e raio dos poros dos materiais de ZnO sintetizadas com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono .....	60
<b>Tabela II.5</b> - Valores de densidade de corrente ( $j_N$ ), constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) e porcentagem de descoloração do azul de metileno para os eletrodos sintetizados.....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
SC	Síntese de combustão
DRX	Difração de raios-X
DTG	Análise termogravimétrica derivada
$E_g$	Energia de <i>band gap</i>
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
$j_N$	Densidade de corrente normalizada pela área eletroativa
$k_{obs}$	Constante de velocidade observada
LbL	<i>Layer by Layer</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NTC	Nanotubos de carbono
TGA	Análise termogravimétrica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1</b>	<b>Geral</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2</b>	<b>Específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>19</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese de ZnO obtidos por combustão</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3</b>	<b>Preparo de fotoeletrodos de ZnO por Layer by Layer</b> .....	<b>20</b>
<b>3.4</b>	<b>Caracterização dos materiais</b> .....	<b>21</b>
3.4.1	Análise térmica .....	21
3.4.2	Difração de Raios-X .....	22
3.4.3	Espectroscopia de Refletância Difusa.....	24
3.4.4	Análise Textural.....	25
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	25
3.4.6	Análise Elementar (CHN).....	26
3.4.7	Área Eletroativa .....	27
3.4.8	Voltametria Cíclica .....	27
3.4.9	Medidas Fotoeletrocatalíticas .....	29
	<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>32</b>
<b>I.1</b>	<b>Resumo</b> .....	<b>33</b>
<b>I.2</b>	<b>Introdução</b> .....	<b>34</b>
<b>I.3</b>	<b>Resultados e discussão</b> .....	<b>35</b>
I.3.1	Caracterização dos materiais.....	35
I.3.2	Estudo fotoeletroquímico.....	44
I.3.3	Estudo Fotoeletrocatalítico de ZnO .....	45
<b>I.4</b>	<b>Conclusões</b> .....	<b>47</b>
<b>I.5</b>	<b>Referências bibliográficas</b> .....	<b>48</b>
	<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>50</b>

<b>II.1</b>	<b>Resumo.....</b>	<b>51</b>
<b>II.2</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>52</b>
<b>II.3</b>	<b>Resultados e discussão .....</b>	<b>53</b>
II.3.1	Caracterização dos materiais.....	53
II.3.2	Estudo fotoeletroquímico.....	62
I.3.3	Estudo Fotoeletrocatalítico de ZnO .....	64
<b>II.4</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>67</b>
<b>II.5</b>	<b>Referências bibliográficas .....</b>	<b>68</b>
<b>4</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>70</b>
<b>5</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O ZnO é um semicondutor do tipo-*n* e tem sido investigado ao longo dos anos por ser um material de natureza atóxica, de baixo custo e alta reatividade eletroquímica.<sup>[1]</sup> Além disso, suas características atrativas, como energia de *band gap* de 3,37 eV, alta energia de ligação de éxcitons (60 meV)<sup>[2]</sup>, boas características pizoelétricas, estabilidade química e biocompatibilidade<sup>[3]</sup> fazem com que o material seja muito promissor. Dentre suas principais aplicações, estão sensores químicos<sup>[4]</sup>, células solares<sup>[5]</sup>, fotocatalisadores<sup>[6]</sup> e micro-ondas absorventes.<sup>[7]</sup>

As técnicas mais utilizadas para a síntese de catalisadores são a co-precipitação, impregnação úmida, hidrotermal, precipitação homogênea e a combustão em solução.<sup>[8,9]</sup> A síntese de combustão tem se destacado por ser um método simples, rápido, eficaz e de baixo custo para a produção em escala nanométrica. Este processo se baseia em uma reação redox entre uma solução homogênea de diferentes oxidantes, como os nitratos de metais, sulfatos e carbonatos; e combustíveis orgânicos, como a glicina, sucrose e ureia, que são os redutores da reação.<sup>[10,11,12]</sup> Alguns fatores como pH, tipo de combustível, temperatura de ignição e propriedades ambientais da síntese tem mostrado uma influência significativa nas propriedades do material sintetizado.<sup>[8]</sup>

Nanotubos de carbono (NTC) são compostos tubulares de escala nanométrica considerados um dos materiais unidimensionais mais promissores, que proporcionam excelentes propriedades, como grande área superficial, alta condutividade eletrônica e térmica, boas propriedades mecânicas e estabilidade química.<sup>[13]</sup> De acordo com o número de camadas de tubos, eles podem ser considerados de uma camada (single-walled/SWCNT) ou multicamadas (multi-walled/MWCNT).<sup>[14]</sup> A combinação de materiais de carbono, como grafeno reduzido (rGO) e nanotubo de carbono, com óxidos metálicos é propício para alcançar novos nanocompósitos com propriedades eletroquímicas capacitivas para aplicações de armazenamento de energia.<sup>[15,16]</sup>

O procedimento da fotocatalise é baseado na irradiação do fotocatalisador, cuja energia do fóton ( $h\nu$ ) deve ser maior ou igual à energia de *band gap* ( $E_g$ ) do semicondutor. Quando

o fóton é absorvido, o elétron da banda de valência é promovido para banda de condução,  $e_{bc}^-$ , deixando uma lacuna,  $h_{bv}^+$ . O par elétron ( $e_{bc}^-$ )/ lacuna ( $h_{bv}^+$ ) gerado é o responsável pela oxidação ( $h_{bv}^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+$ ) dos compostos orgânicos em  $CO_2$  e  $H_2O$ , e simultaneamente, pela redução ( $O_2 + e_{bc}^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$ ) dos metais dissolvidos ou outras espécies presentes.<sup>[17,18]</sup> Os processos de redução e oxidação ocorrem na superfície ou imediações da partícula de semiconductor fotoexcitada.<sup>[19]</sup>

Uma das limitações da fotocatalise heterogênea é o processo de recombinação dos pares elétron-buraco. Uma alternativa para tentar diminuir esta recombinação é a fotoeletrocatalise. Esta diminuição do processo de recombinação é bastante útil para aumentar a eficiência de um sistema e evitar a recombinação do par elétron ( $e_{bc}^-$ )/ lacuna ( $h_{bv}^+$ ) fotogerado. Dentro desse contexto, a técnica conhecida como fotoeletrocatalise tem sido aplicada com o intuito de aumentar a eficiência de processos fotocatalíticos pela combinação das vantagens da fotocatalise com as da eletrocatalise.<sup>[19]</sup>

Dentre a grande variedade de técnicas de deposição, as mais conhecidas são eletrodeposição, casting, dip-coating, entre outros.<sup>[20]</sup> O método de *Layer by Layer* (LbL) é um método de fabricação de filmes multicamadas que explora a interação eletrostática entre as espécies químicas em solução. Quando um substrato de superfície carregada é imerso numa solução contendo espécies opostamente carregadas (tais como coloides, polieletrólitos, ou moléculas), as espécies solúveis adsorvem sobre a superfície do substrato revertendo a carga na superfície do substrato. Assim, a deposição alternativa de espécies carregadas positivamente e negativamente sobre o substrato produz uma película fina de camadas múltiplas.<sup>[21,22]</sup>

Este trabalho tem como objetivo investigar e influência de diferentes combustíveis na síntese de combustão do óxido de zinco e verificar sua modificação com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono, a fim de aumentar a área superficial e condutividade eletrônica frente ao óxido semiconductor sem modificação, caracterizá-los e averiguar a eficiência fotoeletrocatalítica dos

eletrodos destes materiais preparados por *Layer by Layer* para a descoloração do corante azul de metileno.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. GERAL

Sintetizar por combustão o ZnO com diferentes combustíveis e compósitos de ZnO com nanotubos de carbono; preparar eletrodos destes materiais por *Layer by Layer*, caracterizá-los e aplicá-los na fotoeletrocatalise do corante azul de metileno (AM).

### 2.2. ESPECÍFICOS

2.2.1. Sintetizar por combustão ZnO com os combustíveis alanina, glicina e ureia.

2.2.2. Sintetizar por combustão compósitos de ZnO com 2,0%, 5,0% e 10,0% de nanotubos de carbono, utilizando o combustível glicina.

2.2.3. Preparar fotoeletrodos desses materiais por *Layer by Layer*.

2.2.4. Caracterizar estes eletrodos eletroquimicamente.

2.2.5. Caracterizar a estrutura e a morfologia da superfície dos materiais sintetizados por:

- Difractometria de raios X (DRX).
- Análise termogravimétrica diferencial (TGA).
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Análise textural pelo método Brunauer, Emmet, Teller (BET).
- Análise elementar CHN.
- Espectroscopia UV-Vis de refletância difusa.

2.2.6. Acompanhar a eficiência dos materiais sintetizados na descoloração do corante azul de metileno por fotoeletrocatalise.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS

O corante azul de metileno ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ , Reagen, 98,0%,  $\epsilon_{664nm} = 39.29 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , C. I. 52015) foi utilizado sem purificação prévia. Todos os outros reagentes como nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Synth, 99,4%),  $\alpha$ -alanina ( $C_3H_7NO_2$ , Sigma, >99,0%), glicina ( $C_2H_5NO_2$ , Vetec, 98,5-101,5%), ureia ( $NH_2CONH_2$ , Nuclear, 99,0%) hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ , Biotec, 28,0-30,0%), sulfato de sódio anidro ( $Na_2SO_4$ , Biotec, 99,0%) e polieletrólito aniônico PSS - poli(4-estirenosulfonato de sódio) ( $[-CH_2CH(C_6H_4SO_3Na)-]_n$ , Sigma-Aldrich), hexacianoferrato (III) de potássio ( $K_3[Fe(CN)_6]$ , Fmaia, 99,0%), cloreto de potássio (KCl, Fmaia, 99,0%) nanotubos de carbono (diâmetro de 10-40 nm e comprimento de 5-20  $\mu\text{m}$ , CNT Co. Ltda, 93,0%) foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água ultrapura Milli-Q<sup>®</sup>. A estufa Brasdonto Modelo 5 foi utilizada para a secagem das amostras e formação dos géis. O forno mufla (EDG Equipamentos EDGCON 1P) foi utilizado para combustão das amostras e tratamento térmico.

#### 3.2. SÍNTESE DE ZNO OBTIDOS POR COMBUSTÃO

Para a síntese de combustão do óxido de zinco, foram feitas uma solução de 0,10 mol L<sup>-1</sup> com cada combustível: alanina, glicina e ureia e três soluções do oxidante nitrato de zinco 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Cada solução do combustível (100 mL) foi misturada e homogeneizadas com uma solução do oxidante (100 mL) em agitador magnético a temperatura ambiente, mantendo a razão combustível/cátion igual a unidade, igualando as cargas à zero.<sup>[03]</sup>  $NH_4OH$  concentrado foi adicionado até que se atingisse pH 7,00 (Mettler Toledo). Cada solução resultante foi deixada na estufa a 80 °C

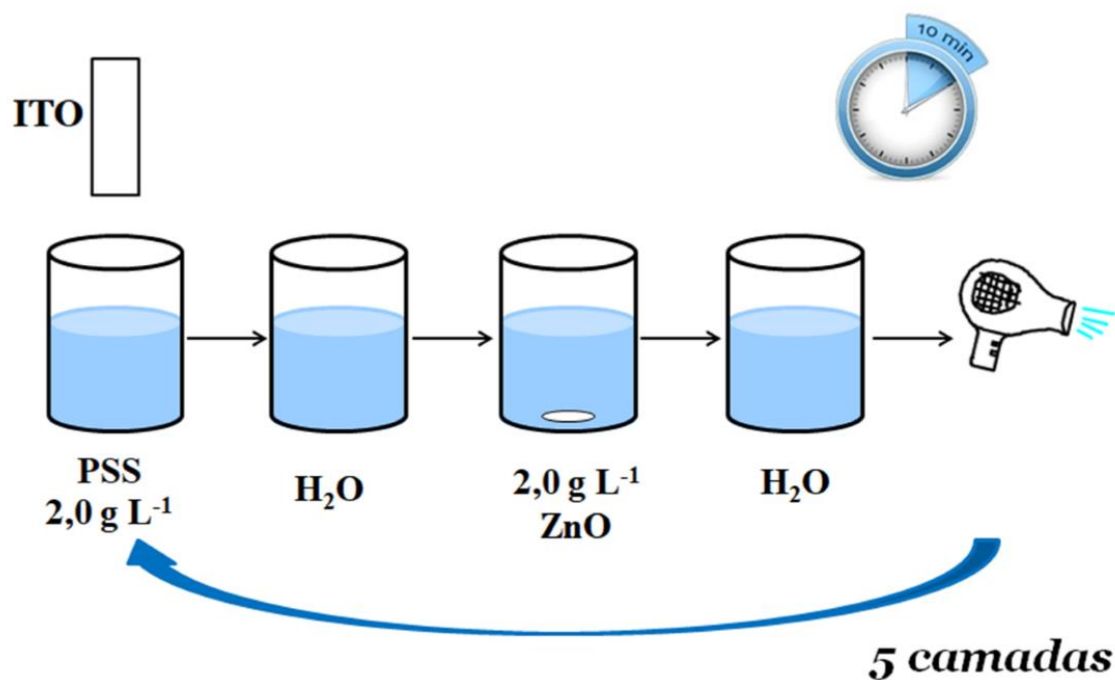
por 20 h para que se obtivesse um gel (condição 1). Após formada a condição 1, o gel foi tratado termicamente a 600 °C por 1 h em forno mufla para a obtenção final do ZnO (condição 2).

Para o segundo capítulo deste trabalho, após a condição 1, utilizando o combustível na síntese, em cada gel foram adicionados 2,0; 5,0 e 10,0 de nanotubos de carbono (NTC) em relação a massa de zinco da solução inicial, o qual também foi tratado termicamente a 600 °C por 1h em forno mufla para a obtenção do compósito de ZnO-NTC (condição 3).

### 3.3. PREPARO DE FOTOELETRODOS DE ZNO POR LAYER BY LAYER

Para o preparo dos fotoeletrodos, foi utilizado o substrato de ITO (óxido de estanho dopado com índio). Em um primeiro frasco (1), o substrato foi mergulhado em 5,0 mL de poli(4-estirenosulfonato de sódio) (PSS) 2,0 g L<sup>-1</sup> como polieletrólito aniônico, devido ao ZnO ter carga positiva. Em um segundo frasco (2) com água Milli-Q<sup>®</sup> para a limpeza do excesso de carga. Em um terceiro frasco (3), foram pesados os 10,0 mg do material sintetizado em 5,0 mL de água Milli-Q<sup>®</sup> (2,0 g L<sup>-1</sup>) e deixados sob agitação magnética durante a imersão do substrato. Um quarto frasco (4) com água Milli-Q<sup>®</sup> foi utilizado para a limpeza do excesso de material depositado. Após essa sequência, a primeira camada de filme fino formada em cima do substrato ITO foi secada com um jato de ar (temperatura ambiente). Com cada material sintetizado por combustão em solução, foram feitas 5 camadas de filme fino. A escolha de 5 camadas para a obtenção dos filmes finos, deve-se a outro trabalho realizado pelo grupo com os materiais de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e BiVO<sub>4</sub>, no qual foram analisadas diferentes camadas de deposição do material, utilizando 1, 3, 5, 10 e 15 camadas, no qual os eletrodos com 5 camadas apresentaram melhor resposta eletroquímica. O substrato de ITO usado no preparo dos eletrodos eram de tamanho 1,5 x 1,0 cm e tempo de imersão de 10 minutos nos frascos 1 e 3 e 3 minutos de imersão nos frascos 2 e 4, Figura 1.

**Figura 2.** Esquema de deposição de filmes por *Layer by Layer* (LbL).



### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 3.4.1. ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica consiste em um conjunto de técnicas na qual uma propriedade física específica de uma substância é medida em função da variação da temperatura controlada e programada, sob atmosfera controlada.<sup>[23]</sup> Dentre os métodos térmicos utilizados neste trabalho, estão a Análise Termogravimétrica (TGA) e a Análise Termogravimétrica Derivada (DTG). Na termogravimetria, a variação de massa da amostra é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo (TGA). Já a termogravimetria derivada (DTG) é o arranjo matemático no qual a derivada da variação da massa em relação ao tempo é registrada em função da temperatura ou tempo, ou seja, a DTG é a derivada primeira da TGA.<sup>[23]</sup>

Os instrumentos comerciais modernos para a termogravimetria consistem de balança analítica sensível, forno, sistema de gás purga (fornece atmosfera inerte ou reativa) e microcomputador/microprocessador para controle de instrumento e para a aquisição e apresentação dos dados. [23]

Alguns fatores durante o experimento podem afetar nos termogramas obtidos, por isso, alguns cuidados devem ser tomados na realização dos experimentos termogravimétricos, como a vazão do gás, adsorção do gás na superfície da amostra, entre outros. Assim, os métodos termogravimétricos estão limitados a reações de decomposição, oxidação e desidratação. [24,25]

No presente trabalho, foi realizada as análises térmicas dos géis dos materiais sintetizados por combustão (condição 1) do capítulo I, utilizando o equipamento PerkinElmer TGA 4000, em atmosfera de N<sub>2</sub> com aquecimento de 30 °C até 600 °C a 25 °C min<sup>-1</sup> e condição isotérmica por 1 hora e aquecimento de 600 °C a 1000 °C a 10°C min<sup>-1</sup>. A alumina foi utilizada como substância de referência em todas as análises realizadas.

### 3.4.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios X (DRX) é muito utilizada na identificação de elementos químicos de amostras sólidas e cristalinas. A DRX consiste na incidência da radiação na amostra e na detecção dos fótons difratados que constituem o feixe difratado. [23,26] Em uma estrutura cristalina, os átomos estão ordenados e periodicamente arranjados no espaço, no qual o fenômeno da difração da radiação incidente (ondas de raios X) ocorre somente se a Lei de Bragg for satisfeita:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Equação 1}$$

Em que  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  o ângulo de incidência dos raios sobre o plano,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente e  $n$  é a ordem de difração correspondendo um número inteiro do comprimento de onda,  $\lambda$ . [23,26]

Através do método de refinamento de Rietveld, é possível fazer um ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico, permitindo extrair informações da estrutura cristalina e informação analítica dos materiais. O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser considerado como um conjunto de picos individuais, no qual algumas características dos picos, como altura, posição, largura, forma e área, são dependentes dos tipos de átomos presentes no material e de sua posição no agrupamento atômico repetitivo que forma um cristal.

As medidas de difração de raios-X realizadas no presente trabalho, foram obtidas em um difratômetro da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, com fonte de radiação Cu-K $\alpha$ , na técnica conhecida como  $\theta$ -2 $\theta$ . A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2 $\theta$  utilizado foi de 5 a 80° com passo angular de 0,04°. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 s. Para poder desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo.

Os ajustes nos difratogramas das amostras, quando necessários, foram realizados pelo refinamento de Rietveld, utilizando o software GSAS-EXPGUI. A qualidade dos refinamentos foi aferida utilizando dois parâmetros de controle  $\chi^2$  e o  $R_p$ , Equações 2 e 3, respectivamente, os quais são testes estatísticos que mostram quão próximos os parâmetros cristalinos estão do real.

$$\chi^2 = \sum_i w_{oi} (y_{oi} - y_{ci})^2 \quad \text{Equação 2}$$

$$R_p = \frac{\sum |y_{io} - y_{ic}|}{y_{io}} \quad \text{Equação 3}$$

Em que,  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  é a intensidade medida no  $i$ -ésimo ponto e  $y_{ci}$  é a intensidade calculada (teórica) no  $i$ -ésimo ponto. Os índices  $o$  e  $c$  indicam observado e calculado, respectivamente.

### 3.4.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA

A espectroscopia de Refletância Difusa é método ótico, utilizado nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho, no qual podem-se obter informações espectroscópicas de diferentes moléculas. A técnica se fundamenta na detecção de uma fração de energia que um objeto emite ao ser irradiado por uma dada fonte de luz, em um determinado comprimento de onda. Quando a radiação atinge a superfície de um material, pode-se notar quatro efeitos possíveis: absorção, transmissão, reflexão e espalhamento. A reflexão, técnica utilizada neste trabalho, pode ocorrer de forma especular ou difusa, sendo que na reflexão especular, a radiação é refletida sob a amostra no mesmo ângulo da radiação incidente, enquanto que a reflexão difusa requer que a distribuição angular da radiação refletida seja independente do ângulo da radiação incidente. Assim, o espectro de refletância para uma amostra apresenta a radiação eletromagnética refletida em sua superfície, em função da frequência ( $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ ) ou comprimento de onda ( $\lambda$ , em nm). [23,27,28]

A espectroscopia de refletância difusa UV-Vis pode ser utilizada no cálculo da energia de *band gap* de semicondutores. Os métodos utilizados com maior frequência são os propostos por de Kubelka-Monk e Wood e Tauc, que considera a energia de *band gap* associada com a absorbância e com a energia dos fótons, através da Equação 4:

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^n \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência do fóton incidente,  $C$  é a constante para a transição eletrônica e  $n$  é a constante associada ao tipo de transição eletrônica. O valor de  $n$  pode variar dependendo do tipo de transição que o material apresenta, podendo ser do tipo permitida direta, proibida direta, permitida indireta e proibida indireta. Para o óxido de zinco, o tipo de transição que ocorre é do tipo permitida indireta com  $n$  igual a  $\frac{1}{2}$  na expressão acima.<sup>[29]</sup> Assim, a energia de *band gap* pode ser obtida a partir da extrapolação da região decrescente linear do gráfico de  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  em função de  $E_g$ .<sup>[27,28]</sup> Para a determinação da energia de *band gap*, calculada para todos

materiais sintetizados, foi utilizado o espectrômetro UV-Vis de refletância difusa da Shimadzu UV-3101 PC e o Shimadzu UV-2600.

#### 3.4.4. ANÁLISE TEXTURAL

As medidas de área superficial de diversos materiais podem ser calculadas pelo método BET (Brunauer-Emmet-Teller), que equivale a taxa de condensação de uma monocamada de adsorbato à taxa de dessorção da cobertura prévia de monocamada na superfície dos materiais.<sup>[30]</sup> A etapa de pré-tratamento (desgaseificação), onde a amostra é mantida sob baixa pressão e sob aquecimento por um tempo determinado a fim de que se remova todos os vapores e gases indesejados adsorvidos na amostra, uma vez que a água pode influenciar nos processos de adsorção e dessorção do gás empregado na análise e resultar em áreas superficiais e volumes de poros menores que o esperado. <sup>[31,32,33]</sup>

Para estudo da área superficial específica e o volume de poros dos materiais sintetizados, condição 2 e 3, foi utilizado porta amostra de 9 mm com bulbo. As medidas obtidas de volume de poro, raio de poro e área superficial foram realizados pelo método adsorção e dessorção de Brunauer-Emmett-Teller (BET), utilizando  $N_{2(g)}$  como gás de adsorção, com o software 10.01 Quantachrome NovaWin, no equipamento modelo NOVA 1200e. Todas as amostras foram pré-tratadas a 120 °C em vácuo durante 2 horas.

#### 3.4.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é a ampliação e resolução da imagem do material, podendo chegar a um aumento de 300.000×. Isso só é possível graças a utilização de um feixe de elétrons finamente focalizado, no qual, como fonte de elétrons, geralmente é empregado um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando em tensões de 1 a 50 kV. Após a geração dos

elétrons, estes são guiados pelo equipamento sob vácuo, e direcionados sobre a amostra, de modo que toda a superfície seja explorada ponto a ponto. Durante este processo, a amostra irradiada pelo feixe de elétrons primários, produz diferentes tipos de sinais, incluindo os elétrons espalhados, secundários e *Auger*, além de fótons de fluorescência de raios-X (característicos para cada elemento químico) e outros fótons de energias variadas. Assim, de forma simples, o equipamento é programado para detectar algum destes sinais, que é recebido e convertido dentro do computador na forma de imagens. Os sinais mais comuns para geração de imagens são os provindos dos elétrons secundários e os retroespalhados. O primeiro deles, fornece imagens da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução, enquanto que os elétrons retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. [34]

A morfologia e a organização estrutural dos pós sintetizados pela condição 2 e 3, utilizados para o preparo de filmes por LbL, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, (Philips FEI Quanta 200), com tensão de 25 kV com aumento de 30.000×.

#### 3.4.6. ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)

A Análise elementar é uma técnica para determinação das porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio em uma amostra. Seu funcionamento é baseado no método de Pregl-Dumas, em que as amostras são sujeitas à combustão em uma atmosfera de oxigênio puro, e os gases resultantes dessa combustão são quantificados em um detector TCD (detector de condutividade térmica). [35]

Suas principais aplicações envolvem o estudo de amostras líquidas e sólidas, resultantes de sínteses orgânicas e formação de complexos, síntese de polímeros, amostras geológicas, ambientais e derivados de petróleo, entre outras. [35]

A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada para as amostras na condição de síntese 3, pelo Analisador Elementar Perkin Elmer 2400 series ii, na Central Analítica do IQ-USP.

#### 3.4.7. ÁREA ELETROATIVA

O estudo da área eletroativa dos eletrodos foi realizado por voltametria cíclica em presença de hexacianoferrato (III) de potássio  $K_3[Fe(CN)_6]$   $6,6 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com variação da velocidade de varredura de potencial (5, 10, 20, 30, 40, 50, 75 e 100 mV s<sup>-1</sup>), empregando-se a equação de Randles-Sevcik, Equação 2:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 A D^{\frac{1}{2}} n^{\frac{3}{2}} v^{\frac{1}{2}} C \quad \text{Equação 2}$$

No qual  $I_p$  corresponde a corrente máxima obtida,  $A$  é a área eletroativa (cm<sup>2</sup>),  $D$  coeficiente de difusão do ânion em solução,  $n$  número de elétrons envolvidos na reação redox,  $v$  a velocidade de varredura da janela de potencial (V s<sup>-1</sup>) e  $C$  concentração do ânion em solução (mol cm<sup>-3</sup>). [23]

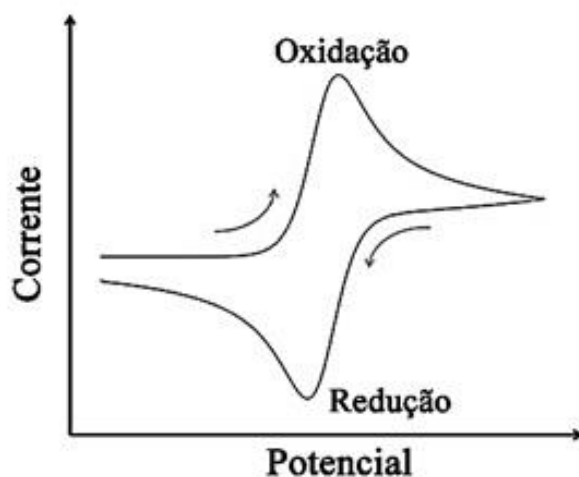
Ao substituir os valores na Equação 2, é possível verificar uma dependência linear entre os valores da corrente de pico anódica (corrente máxima obtida)  $I_p$ , em função da raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial  $v^{\frac{1}{2}}$ , no qual é possível determinar a área eletroativa do eletrodo estudado pelo valor do coeficiente angular da reta. [23]

#### 3.4.8. VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria é um conjunto de técnicas eletroanalíticas, no qual pode ser obtido informações de um analito a partir da medida de corrente faradáica gerada em função do potencial aplicado. Dentre as principais técnicas que utilizam estes conceitos, se destaca a voltametria de onda quadrada, de redissolução e a voltametria cíclica, utilizada neste trabalho. [23]

Na voltametria cíclica o potencial programado tem sua direção invertida ao final da primeira varredura, obtendo assim um sistema cíclico. Além disso, esta técnica torna possível que o produto de reações redox seja reavaliado na direção inversa da varredura, obtendo-se assim dois picos característicos no voltamograma, um deles associados a oxidação e outra a redução da espécie química (Figura 2). A partir destes picos, sua altura, posição, etc., torna-se possível obter importantes informações sobre o analito, como por exemplo, o potencial formal dos pares redox, determinar processos químicos que precedem ou sucedem reações eletroquímicas, avaliar a cinética de transferência eletrônica, investigar a reatividade química das mais diferentes espécies, dentre outras aplicações. [23]

**Figura 2.** Voltamograma cíclico mostrando os picos de oxidação e redução.[23]



As medidas eletroquímicas e fotoeletroquímicas dos eletrodos foram realizadas por voltametria cíclica, com velocidade de varredura de  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ , através do potenciostato/galvanostato AUTOLAB (128N) acoplado a três eletrodos, sendo o de referência Ag/AgCl, o contra-eletródo fio de platina e os filmes obtidos por *Layer by Layer* como eletrodos de trabalho. A cela eletrolítica utilizada foi de quartzo, com solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte (Figura 3).

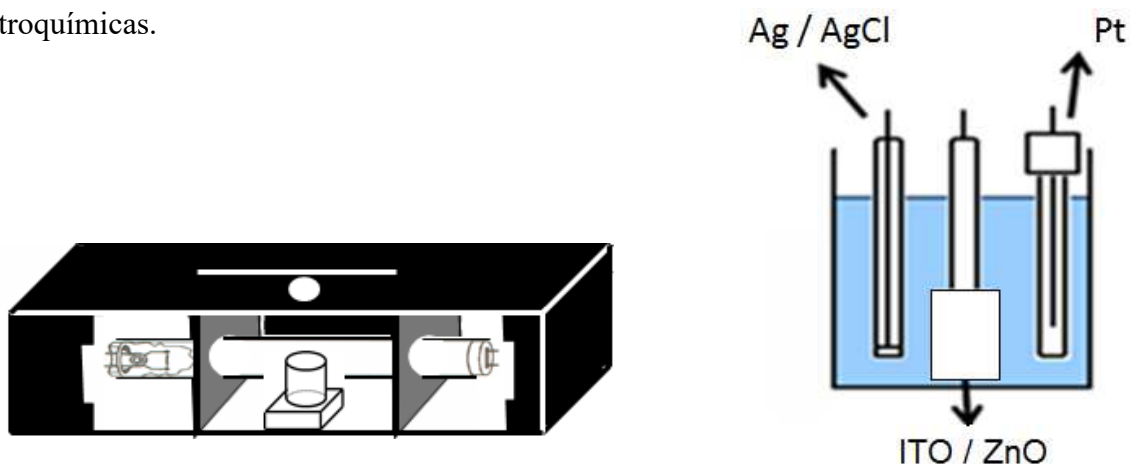
### 3.4.9. MEDIDAS FOTOELECTROCATÁLICAS

O princípio da fotoeletrocatalise se baseia na irradiação do fotocatalisador, cuja energia do fóton ( $h\nu$ ) deve ser maior ou igual à energia de *band gap* ( $E_g$ ) do semiconductor. Quando o fóton é absorvido, o elétron da banda de valência migra-se para banda de condução,  $e_{bc}^-$ , deixando uma lacuna,  $h_{bv}^+$ . O par elétron ( $e_{bc}^-$ )/ lacuna ( $h_{bv}^+$ ) gerado é o responsável pela oxidação ( $h_{bv}^+ + H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^+$ ) dos compostos orgânicos em  $CO_2$  e  $H_2O$ , e simultaneamente, pela redução ( $O_2 + e_{bc}^- \rightarrow O_2^{\bullet-}$ ) dos metais dissolvidos ou outras espécies presentes, como mostrado na Figura 4<sup>[17,18]</sup> Os processos de redução e oxidação ocorrem na superfície ou imediações da partícula de semiconductor fotoexcitada. Uma grande vantagem deste processo é sua natureza destrutiva inerente: não envolve transferência de massa, pode ser executado sob condições ambientais, não requer adição de produtos químicos além de promover a despoluição em curto espaço de tempo.<sup>[19]</sup>

A fotoeletrocatalise tem sido aplicada com o intuito de aumentar a eficiência de processos fotocatalíticos pela combinação das vantagens da fotocatalise com as da eletrocatalise. Esta técnica se diferencia da fotocatalise, pois há uma diminuição do processo de recombinação e este é bastante útil para aumentar a eficiência de um sistema e evitar a recombinação do par elétron ( $e_{bc}^-$ )/ lacuna ( $h_{bv}^+$ ) fotogerado.<sup>[19]</sup>

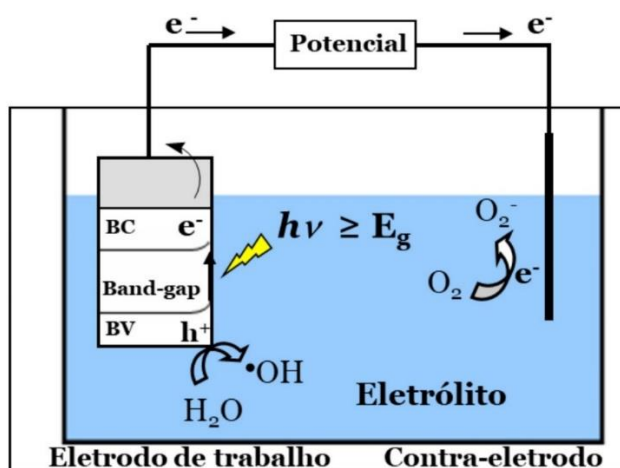
Para a realização da fotoeletrocatalise, foi utilizada uma caixa de madeira ( $13 \times 14 \times 7 \text{ cm}^3$ ), Figura 2, forrada internamente com papel alumínio para a reflexão da luz, usando-se como fonte de irradiação UV lâmpada de vapor de Hg de 15 W, posicionada horizontalmente a 2,0 cm da cela eletrolítica. O espectro de emissão da luz UV utilizada possui irradiância correspondente a  $40 \mu\text{W cm}^{-2}$  (Instrutherm MRU-201).

**Figura 3.** Representação da caixa de madeira e cela eletroquímica utilizadas para as medidas eletroquímicas.



A cronoamperometria foi utilizada para descoloração de 10,0 mL de corante azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) sob potencial de + 1,0 V em intervalos de tempo pré-determinados (0; 10; 20; 40; 60; 90 e 120 min).

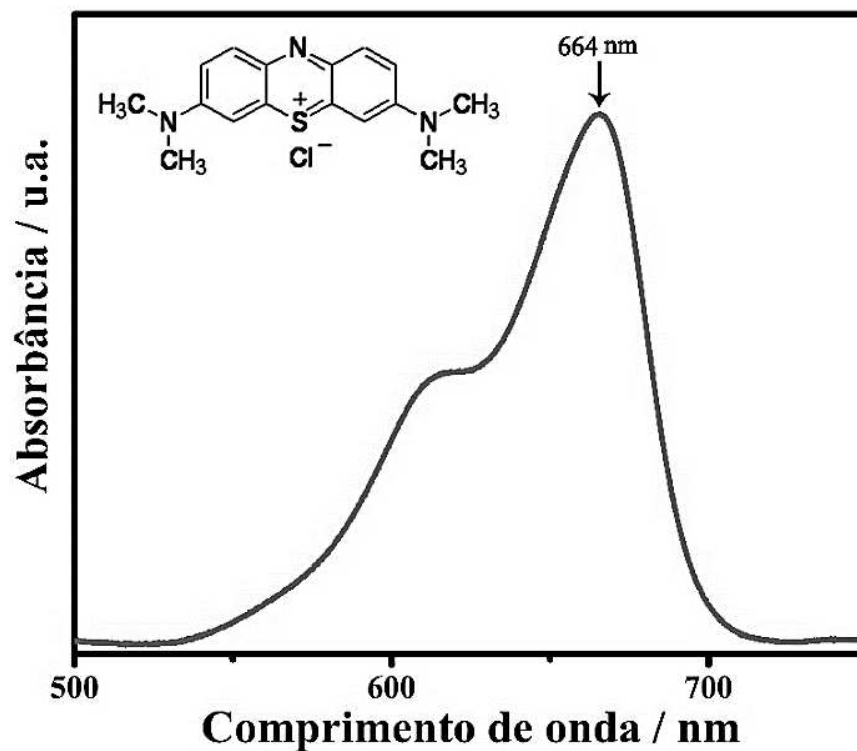
**Figura 4.** Esquema do ZnO utilizado como fotoeletrodo em sistema fotoeletrocatalítico.



A descoloração foi analisada por espectrofotometria UV-Vis, de 200 a 900 nm (Ocean Optics USB4000), em 664 nm para o azul de metileno; e as constantes de velocidade de

descoloração,  $k_{\text{obs}}$ , foram determinadas graficamente sob condição de pseudo-primeira ordem<sup>[36]</sup>. O corante azul de metileno apresenta estrutura química e espectro eletrônico simples, Figura 5 por isso, foi utilizado neste trabalho como moléculas modelo para verificar a aplicabilidade dos fotoeletrodos obtidos.

**Figura 5.** Espectro de absorvância vs comprimento de onda do corante azul de metileno. Inserção: estrutura química do azul de metileno.



# Capítulo I

*Influência de diferentes combustíveis na síntese por combustão de ZnO: caracterização e aplicação em fotoeletrocatalise*

## I.1. Resumo

O ZnO tem sido estudado devido suas propriedades ópticas e eletrônicas. Pode-se sintetizá-lo por combustão em solução, que é eficiente tanto em gastos energéticos, tempo de duração, quanto em formação de partículas de tamanho manométrico. Este trabalho teve como objetivo estudar a influência dos combustíveis alanina, glicina e ureia na síntese por combustão em solução de ZnO, investigar suas propriedades como fotoeletrodo preparado por *Layer by Layer* e sua atividade fotoeletrocatalítica na descoloração do corante azul de metileno. O óxido de zinco foi satisfatoriamente sintetizado por combustão, independente do combustível utilizado, como confirmado nas análises de difração de raios X. Ao utilizar o combustível glicina na síntese, o ZnO formado apresentou melhores resultados na caracterização dos materiais como na sua aplicação fotoeletrocatalítica. O ZnO sintetizado com o combustível glicina obteve o material em menor temperatura, 297 °C, como visto no TGA/DTG; apresentou maior área superficial, de 3,390 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e resultou em materiais mais uniformes e com menor tamanho de partícula, observados na microscopia eletrônica de varredura. Através dos estudos fotoeletroquímicos, possível verificar o aumento da fotocorrente quando os eletrodos foram expostos à radiação UV e a diminuição da corrente na ausência de luz, o que comprova a eficiência fotoeletroativa de todos materiais obtidos (ZnO com alanina, glicina e ureia). A atividade fotoeletrocatalítica do material sintetizado com a glicina obteve melhores resultados de  $j_N$ ,  $k_{obs}$  e % de descoloração, de 3,93  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $8,37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 79,1%, respectivamente, o que pode ser justificado pelo fato desta condição de síntese ter proporcionado material com maior área superficial disponível, como verificado pela análise superficial.

**Palavras-chave:** óxido de zinco, síntese de combustão, fotoeletrocatalise.

## I.2. Introdução

O óxido de zinco tem utilizado como fotoeletrodo na fotoeletrocatalise de corantes por possuir uma estrutura estável alta mobilidade ótica e eletrônica e boas propriedades físicas.<sup>[1-4]</sup> A síntese de combustão tem atraído a atenção de pesquisadores por ser um método fácil e rápido para produzir compostos cristalinos de óxidos metálicos de tamanho nanométrico.<sup>[5]</sup> Srinatha, 2015 estudou o efeito de combinações dos combustíveis glutamina, leucina e valina para a formação de ZnO por combustão em solução.<sup>[6]</sup> Potti, 2012 utilizou o combustíveis ácido cítrico, dextrose, glicina, ácido oxálico e ureia na síntese de combustão do ZnO, no qual o ácido oxálico apresentou melhor descoloração na aplicação da descoloração do corante alaranjado G<sup>[2]</sup>. Zhao, 2011 estudou diferentes razões entre combustível cátion para a síntese de combustão do ZnO utilizando o combustível glicina.<sup>[7]</sup> A necessidade por fotoeletródos de ZnO tem gerado grande investigação no desenvolvimento de novos materiais, no intuito de melhorar e intensificar suas propriedades eletroquímicas e fotoeletrocatalíticas.<sup>[8]</sup>

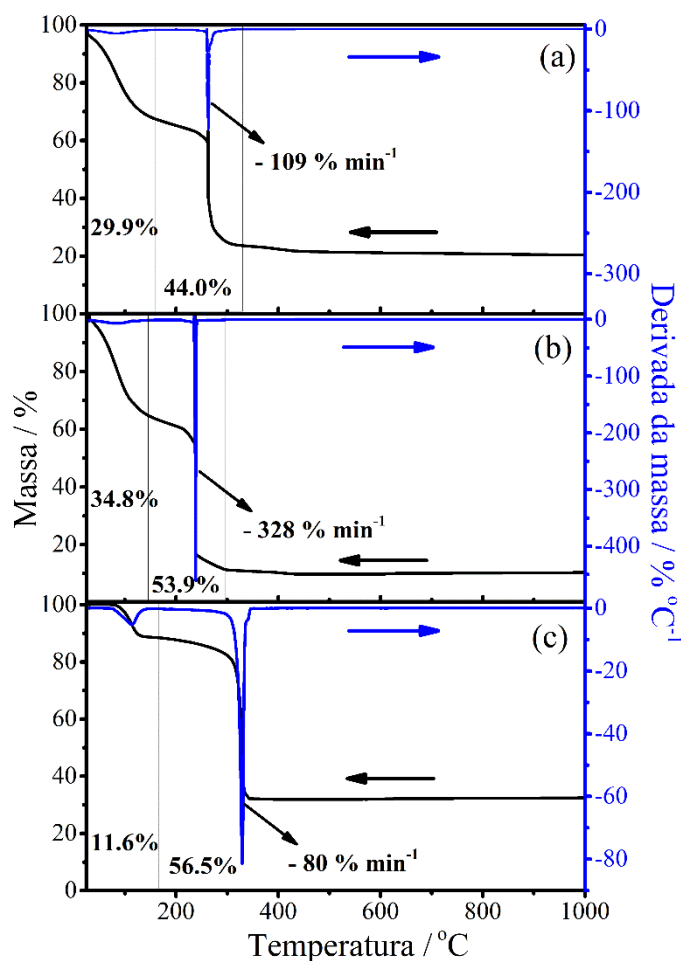
Este trabalho teve como objetivo analisar a diferença dos combustíveis alanina, glicina e ureia na síntese de óxido de zinco por combustão, mantendo a razão combustível/cátion e igualando as cargas à zero, preparar filmes finos destes materiais por *Layer by Layer* utilizando o substrato ITO, caracterizar a superfície desses materiais e analisar suas propriedades como fotoanodo para aplicar na fotoeletrocatalise do corante azul de metileno (AM).

### I.3. Resultados e Discussão

#### I.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os termogramas foram registrados em condição equivalente à de síntese das amostras, ou seja, aquecimento de 25 °C até 600 °C a 25 °C min<sup>-1</sup>, condição isotérmica por 1h e aquecimento de 600 °C até 1000 °C a 10 °C min<sup>-1</sup>. As análises termogravimétricas (TGA) dos géis, obtidos pela condição de síntese 1, contendo três diferentes combustíveis – alanina (m<sub>amostra</sub> 13,9 mg), glicina (m<sub>amostra</sub> 14,5 mg) e ureia (m<sub>amostra</sub> 14,8 mg) - mostraram duas principais perdas de massa, independente do combustível utilizado na síntese, Figura I.1.

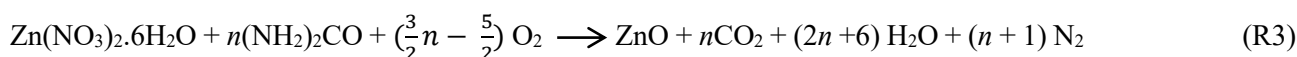
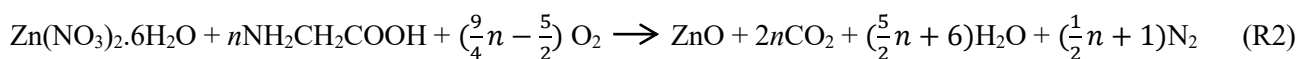
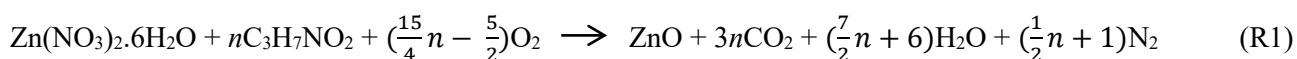
**Figura I.1.** Análise termogravimétrica (TGA) dos géis, obtidos pela condição de síntese 1, constituídos por três diferentes combustíveis, (a) alanina, (b) glicina e (c) ureia.



A primeira perda de massa, entre o intervalo de 25 e 160 °C, é referente à água do material, e a segunda, entre 160 e 335 °C, é relativa ao processo de combustão e formação do óxido de zinco. É interessante comentar que mesmo os diferentes combustíveis tendo proporcionado o mesmo número de perdas de massa, o processo de combustão da amostra com cada um deles foi significativamente diferente, isto com relação à percentagem de massa perdida, temperatura final do evento (e conseqüente formação do óxido) e velocidade de perda de massa em função da temperatura (verificado pelo DTG) – alanina (44,0%; 334 °C e 109 °C min<sup>-1</sup>), glicina (53,9%, 297 °C e 328 °C min<sup>-1</sup>) e ureia (56,5%, 329 °C e 80 °C min<sup>-1</sup>). Estes resultados são interessantes, pois indicam que a glicina é o combustível com maior poder redutor e também é o que proporciona a obtenção de ZnO em menor temperatura (297 °C).

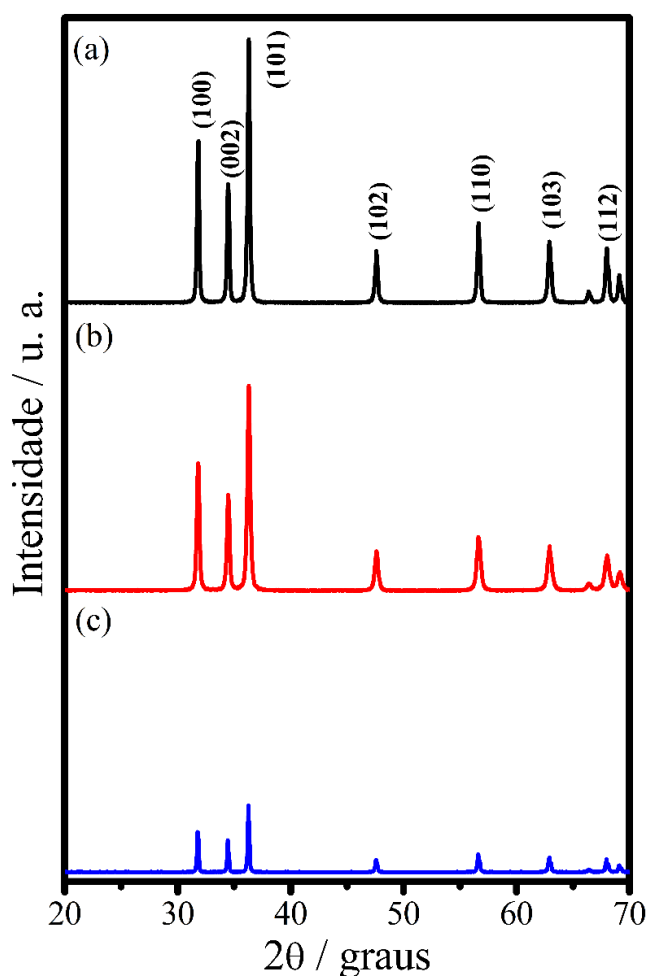
A partir da temperatura final da etapa de combustão até a condição isotérmica (600 °C), as amostras contendo os combustíveis alanina e glicina, apresentaram uma perda de massa de 3,0 e 1,1 %, respectivamente, justificado pela perda gradual de resíduos orgânicos remanescentes da combustão. A partir da condição isotérmica, não foi identificada variação significativa de massa nas amostras até 1000 °C. Isto indica que não houve reação de estado sólido ou transição de fase nas amostras com aquecimento adicional. As percentagens residuais obtidas estão de acordo com os valores esperados, 22,9 % (alanina), 10,1 % (glicina) e 31,9 % (ureia), considerando a quantidade em massa de combustível utilizada em cada síntese e a razão entre elas, assim como com a massa de cada amostra utilizada para a realização das medidas.

As reações globais para as sínteses de ZnO utilizando como combustível alanina, glicina e ureia, podem ser representadas pelas reações abaixo, (R1), (R2) e (R3), respectivamente, em que  $n$  é o número de mols do combustível.



As amostras resultantes da síntese, condição 2, utilizando diferentes combustíveis (alanina, glicina e ureia) apresentaram praticamente o mesmo padrão de difração de raios X, Figura I.2, o qual indicou boa cristalinidade, com picos intensos e definidos, possibilitando o refinamento Rietveld das estruturas cristalinas, a partir de um padrão de ZnO, Código de Referência 01-089-0510.

**Figura I.2.** Difrátogramas de raios X das amostras sintetizadas de ZnO utilizando diferentes combustíveis (a) alanina, (b) glicina e (c) ureia.



A partir desses resultados, foi verificado que os materiais obtidos são predominantemente de cristais de ZnO de estrutura Wurtzita, com os parâmetros de refinamento  $\chi^2 = 2,02$ ;  $R_p = 8,18\%$ , Tabela I.1. Estes tipos de cristais são caracterizados por picos em  $2\theta 31,7^\circ$  (100);

34,4° (002); 36,3° (101); 47,6° (102); 56,6° (110); 62,9° (103); 66,5° (200); 67,9° (112) e 69,1° (201); os quais pertencem ao sistema hexagonal P-6<sub>3</sub>mc (186), classe cristalográfica 6mm, código de referência 01-089-0510. Devido aos baixos valores obtidos para  $\chi^2$  e R<sub>p</sub>, pode-se dizer que os parâmetros cristalinos obtidos pelo refinamento estão bem próximos do real.

**Tabela I.1.** Parâmetros do refinamento Rietveld para os materiais de ZnO sintetizados por combustão utilizando diferentes combustíveis.

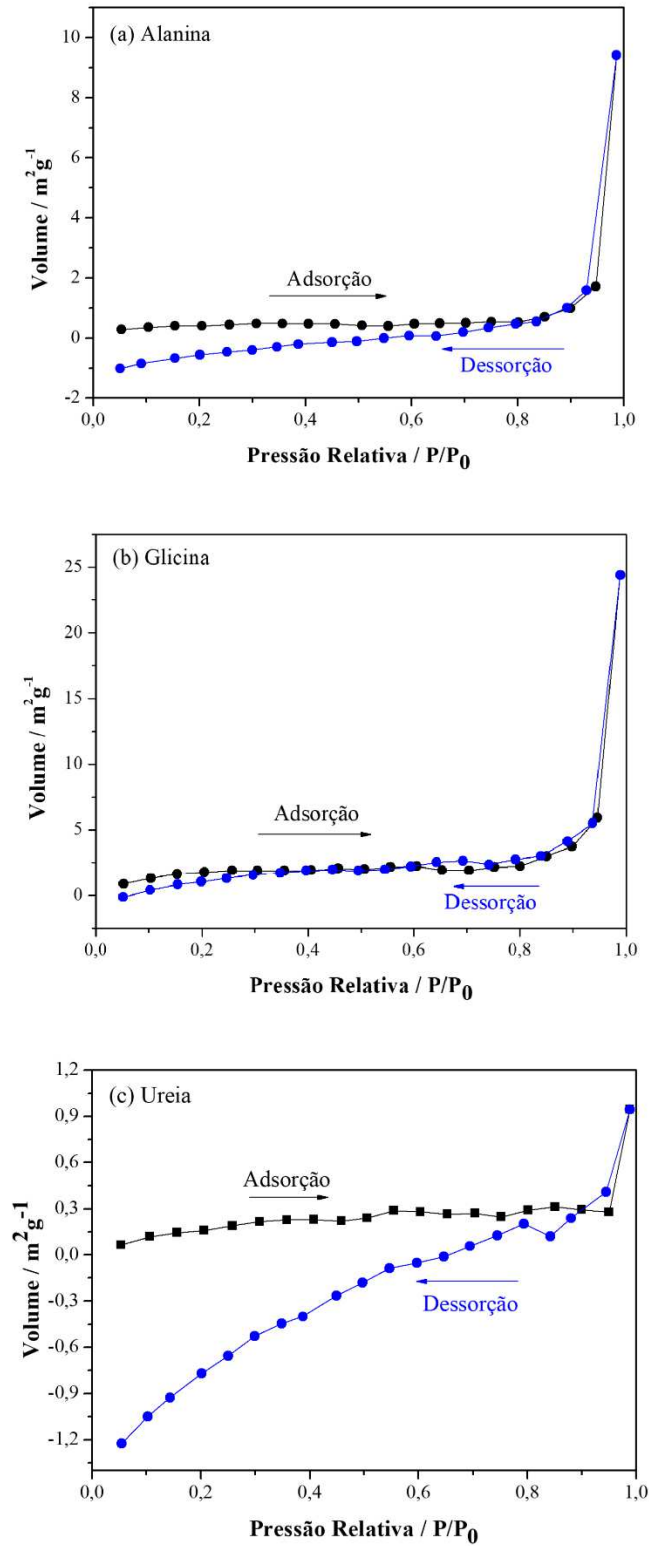
Combustível	Parâmetros de rede / Å				Volume da célula unitária / Å <sup>3</sup>	Tamanho do cristalito / Å	$\chi^2$	R <sub>p</sub> %
	a = b	c	$\alpha = \beta$	$\gamma$				
<b>Alanina</b>	3,2501	5,2046	90	120	47,61	367,8	1,96	6,49
<b>Glicina</b>	3,2499	5,2048	90	120	47,60	353,0	2,31	7,04
<b>Ureia</b>	3,2493	5,2040	90	120	47,58	1017,2	1,78	11,0

Além disso, de acordo com o tamanho do cristalito de cada material sintetizado, Tabela I.1, foi possível verificar que a glicina foi o combustível que proporcionou ZnO com menor tamanho de cristalito, 353,0 Å, sendo este tamanho quase 3× menor quando comparado ao material sintetizado com a ureia, 1017,2 Å. É interessante comentar a expressiva diminuição na intensidade dos picos difratados de ZnO ao utilizar a ureia como combustível da síntese, isto indica uma diminuição na cristalinidade do material obtido ao utilizar este combustível. Os resultados obtidos por difração de raios X são importantes, pois confirmam a influência significativa do tipo de combustível utilizado na obtenção de ZnO.

Considerando os resultados obtidos por DRX, foram realizadas medidas de área superficial (S<sub>BET</sub>) dos materiais sintetizados, por isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, com o objetivo de verificar a influência dos combustíveis utilizados nas propriedades superficiais dos materiais de ZnO sintetizados. A partir desses resultados, mostrados na Tabela I.2, foi possível constatar que a glicina foi o combustível que proporcionou maior valor de área superficial específica,

3,39 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, seguido pela alanina, 1,76 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e ureia, 1,46 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Esses resultados estão de acordo com os verificados pelo refinamento Rietveld, os quais mostraram esta mesma sequência de influência dos combustíveis nos valores de tamanho de cristalitos para os materiais preparados, ou seja, a glicina foi o combustível que proporcionou a obtenção de ZnO com menor tamanho de cristalito, seguido pela alanina e ureia. As três amostras de ZnO sintetizadas por combustão com diferentes combustíveis apresentaram o mesmo perfil, a isoterma típica dos materiais mesoporosos, Figura I.3.

**Figura I.3.** Isotermas de adsorção (●) e dessorção (●) das amostras de ZnO sintetizadas por combustão utilizando os combustíveis (a) alanina (b) glicina e (c) ureia.

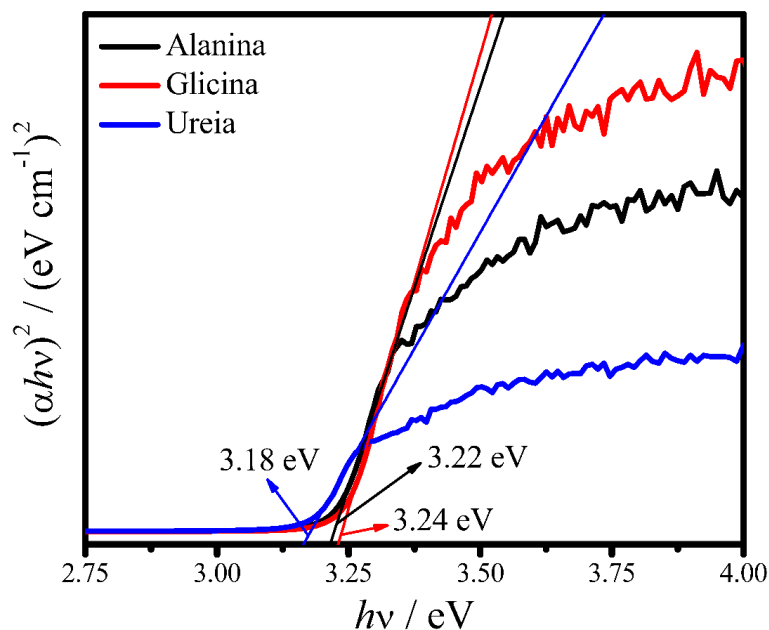


**Tabela I.2.** Valores de área superficial específica ( $S_{BET}$ ) e energia de *band gap* ( $E_g$ ), para os materiais de ZnO sintetizados por combustão, utilizando diferentes combustíveis.

<b>Combustível</b>	<b><math>S_{BET} / m^2 g^{-1}</math></b>	<b><math>E_g / eV</math></b>	<b><math>\lambda / nm</math></b>
<b>Alanina</b>	1,76	3,22	384
<b>Glicina</b>	3,39	3,24	382
<b>Ureia</b>	1,46	3,18	389

Os valores para a energia de *band gap* dos materiais obtidos foram calculados a partir dos espectros UV-Vis de refletância difusa, Figura I.4, utilizando o método proposto por Wood e Tauc,<sup>[9]</sup> o qual considera que a energia de *band gap* está associada com a absorvância e com a energia dos fótons,  $\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^n$ . O óxido de zinco apresenta transição direta com valor de  $n$  igual  $\frac{1}{2}$ . Ao converter os valores de energia de *band gap*, foi possível calcular o comprimento de onda necessário para excitar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) de cada amostra. Os valores obtidos variaram de 382 a 389 nm (amostras de ZnO com glicina e ureia, respectivamente), como mostrado na Tabela I.2.

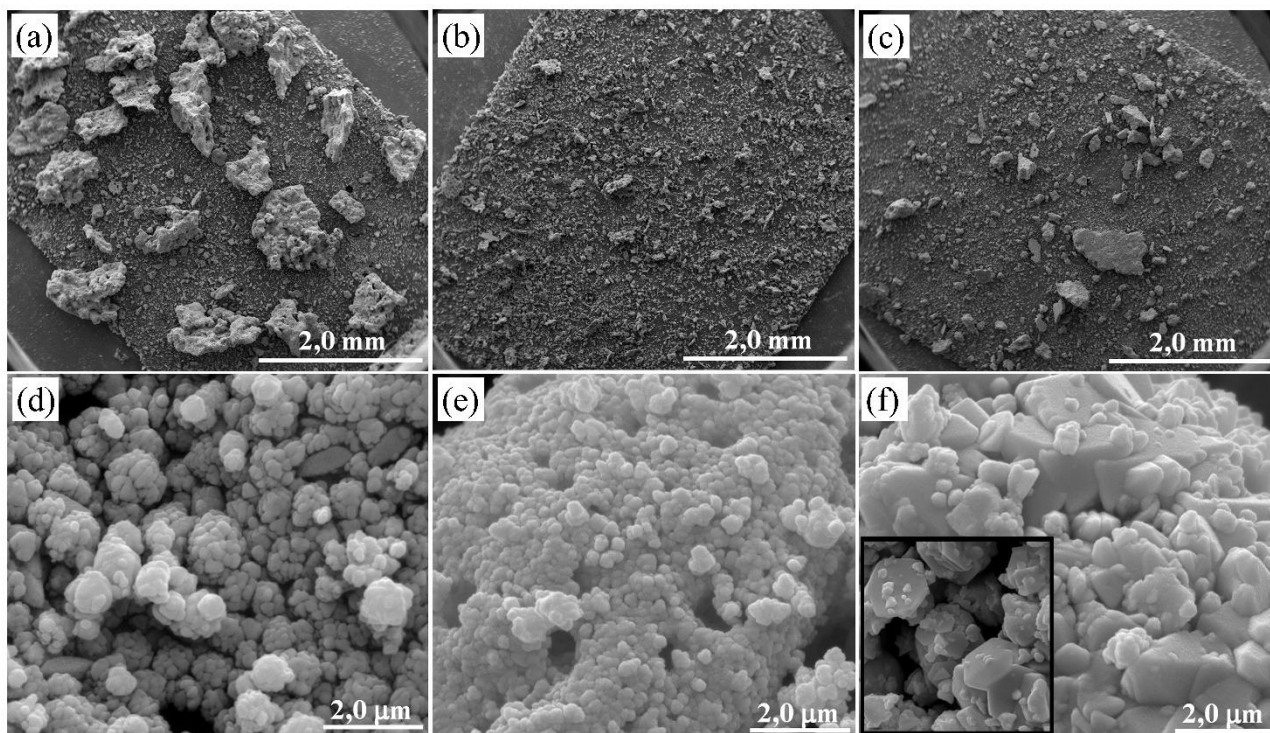
**Figura I.4.** Espectros da função de Tauc para as amostras de ZnO sintetizadas por combustão utilizando diferentes combustíveis: alanina, glicina e ureia.



Os valores para a energia de *band gap* dos materiais sintetizados neste estudo não apresentaram variação significativa ao se utilizar a alanina e a glicina como combustíveis da síntese, 3,22 e 3,24 eV, respectivamente, Tabela I.2. No entanto, ao usar a ureia, a região de absorção dos materiais se deslocou para comprimentos de ondas um pouco maiores, ou seja, a energia de *band gap* diminuiu para 3,18 eV, Tabela I.2. Este comportamento está relacionado ao grau da cristalinidade e tamanho de cristalito dos materiais sintetizados, fatores anteriormente observados pelos difratometria de raios X.

As imagens obtidas por MEV, com aumentos de 50× a 30000×, mostraram alterações tanto na aglomeração das partículas de ZnO, quanto na sua morfologia, respectivamente, ao variar os combustíveis utilizados na síntese (alanina, glicina e ureia), Figura I.5. Analisando os aumentos de 50× dos materiais sintetizados com os combustíveis alanina - Figura I.5 (a), glicina - Figura I.5 (b) e ureia - Figura I.5 (c), foi possível perceber maior uniformidade na amostra sintetizada com glicina. Diferentemente das amostras sintetizados com alanina e ureia, em que foi observado muitos aglomerados com tamanhos variados, principalmente ao utilizar o combustível alanina.

**Figura I.5.** Microscopias eletrônicas de varredura dos materiais de ZnO obtidos por combustão com os combustíveis alanina (a) e (d), glicina (b) e (e), e ureia (c) e (f), com aumentos de 50× e 30000×.



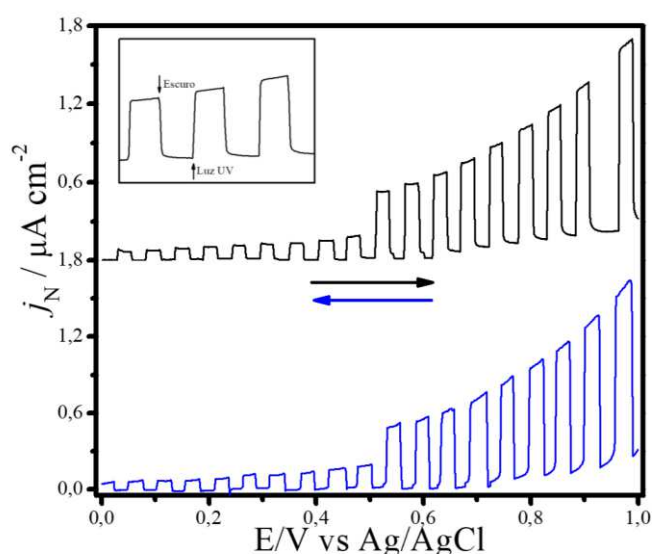
Já com os aumentos de 30000×, alanina - Figura I.4 (d), glicina - Figura I.4 (e) e ureia - Figura I.4 (f), foi possível verificar que os combustíveis alanina e glicina promoveram a formação de partículas esféricas com tamanho médio variando de 100 a 250 nm, e a ureia proporcionou a formação de partículas maiores, com aspecto sinterizado e com formatos variados, inclusive com algumas hexagonais, inserção Figura I.5 (f).

Assim, as análises por microscopia eletrônica de varredura sugerem que, dentre as sínteses de ZnO por combustão, a realizada com o combustível glicina foi a que resultou em materiais mais uniformes e com menor tamanho de partícula, o que sugere disponibilidade maior de sítios para reações em superfície.

### I.3.2. ESTUDO FOTOELETROQUÍMICO.

As propriedades fotoeletroquímicas dos eletrodos de ZnO, preparados por *Layer by Layer*, foram obtidas em compartimento eletroquímico com solução 0,10 mol L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Durante a voltametria cíclica, o eletrodo foi submetido a pulsos de 5 s de irradiação UV e 5 s sem irradiação, Figura I.6. A partir desta técnica foi possível visualizar o aumento da fotocorrente ( $j_N$ ) com a elevação do potencial, característico de semicondutores do tipo-*n*, assim como foi possível verificar o aumento da fotocorrente quando os eletrodos foram expostos à radiação UV e a diminuição da corrente na ausência de luz, o que comprova a eficiência fotoeletroativa dos materiais obtidos. No escuro, foi observado o menor valor de densidade de corrente (menor que 10<sup>-3</sup> μA cm<sup>-2</sup>), para todos os eletrodos, já sob irradiação UV a densidade de corrente aumenta, atingindo valor máximo de 3,93 μA cm<sup>-2</sup> para o eletrodo obtido usando a glicina como combustível. Além disso, o menor valor observado para a fotocorrente (em +1,0 V) sob irradiação UV, foi verificado para os filmes obtidos utilizando a ureia como combustível (2,86 μA cm<sup>-2</sup>), Tabela I.3. Estes resultados estão de acordo com os valores obtidos para a área superficial dos materiais obtidos S<sub>BET</sub>, Tabela I.2.

**Figura I.6.** Perfil fotoeletroquímico do filme ITO/ZnO preparado a partir do combustível glicina, com pulsos de 5 segundos com e sem irradiação da luz UV.

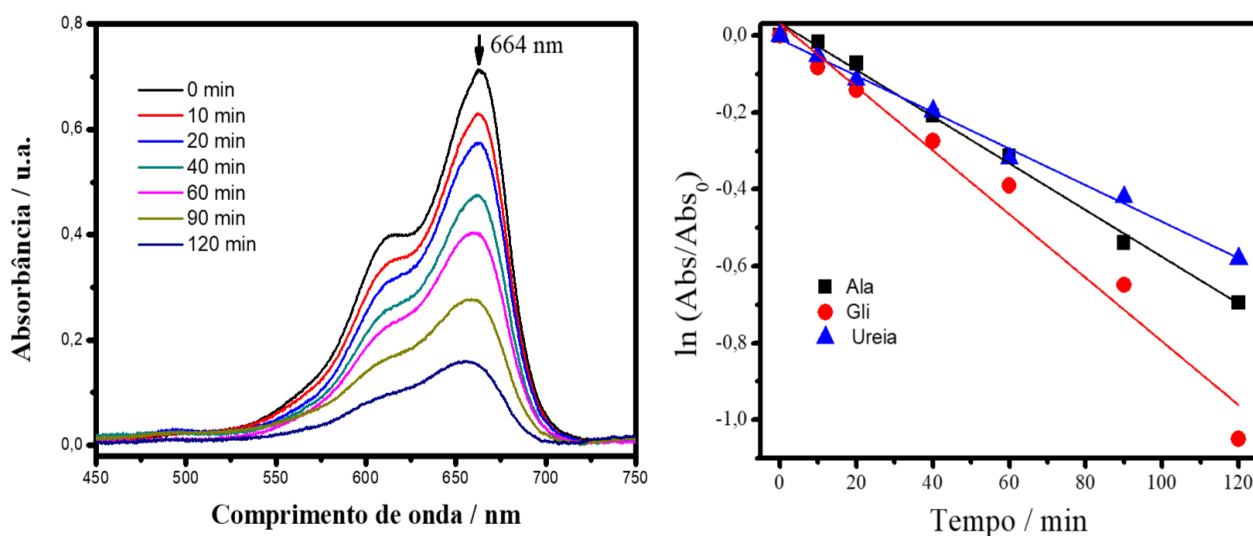


É interessante comentar também que durante os 5s em que os eletrodos ficaram ou submetidos à irradiação UV ou na ausência de irradiação (escuro), não houve variação significativa na densidade de corrente, o que sugere ótima estabilidade dos eletrodos. Na Figura I.6, os voltamogramas mostram apenas o fotoeletrodo ITO/ZnO obtido usando a glicina como combustível. No entanto, o comportamento observado foi o mesmo para todos os fotoeletrodos obtidos.

### I.3.3. ESTUDO FOTOELETROCATALÍTICO DE ZNO

A aplicabilidade dos fotoeletrodos obtidos foi verificada para a descoloração do corante azul de metileno em 664 nm, realizadas por cronoamperometria sob + 1.0 V e irradiação UV contínua. Todas as descolorações seguiram lei cinética de pseudo-primeira ordem<sup>[10]</sup>, Figura I.7, e os valores de  $k_{obs}$  foram normalizados pela área ativa do eletrodo, Tabela I.3.

**Figura I.7.** Cinética da descoloração do corante azul de metileno utilizando o fotoeletrodo de ZnO produzido por *Layer by Layer* com os combustíveis: (■) alanina, (●) glicina, (▲) ureia.



**Tabela I.3.** Valores de área eletroativa do eletrodo, densidade de corrente e  $k_{obs}$  referentes as cinéticas do corante azul de metileno obtidos para os materiais de ZnO sintetizado por SC e diferentes combustíveis.

<b>Combustível</b>	<b>Área eletroativa</b>	<b><math>j_N /</math></b>	<b><math>k_{obs} /</math></b>	<b>r</b>	<b>%</b>
	<b><math>/\text{cm}^{-2}</math></b>	<b><math>\mu\text{A cm}^{-2}</math></b>	<b><math>10^{-3} \text{ min}^{-1}</math></b>		<b>descoloração</b>
Alanina	1,626	3,37	6,09	0,997	67,7
Glicina	1,49	3,93	8,37	0,989	79,1
Ureia	1,944	2,86	4,75	0,998	67,6

Por meio da Tabela I.3, pode-se verificar que a melhor eficiência fotoeletrocatalítica foi obtida com o material de ZnO obtido a partir do combustível glicina. O que pode ser justificado pelo fato desta condição de síntese ter proporcionado material com maior área superficial disponível, como verificado pela análise superficial.

#### I.4. Conclusões

Fotoeletródos de ZnO foram satisfatoriamente sintetizados por combustão em solução, possibilitando a investigação da influência do tipo de combustível na sua eficiência fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica. Os combustíveis investigados afetaram as propriedades morfológicas, eletroquímicas e catalíticas dos materiais de ZnO.

Todos os fotoeletródos obtidos por *Layer by Layer* apresentaram baixa atividade eletroquímica na ausência de luz UV. O combustível glicina foi o que proporcionou melhor resposta fotoeletroquímica ( $3,93 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) e fotoeletrocatalítica ( $8,37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) com 79,1% de descoloração do corante azul de metileno.

O ZnO sintetizado com o combustível glicina, obteve menor tamanho da partícula  $353,0 \text{ \AA}$ , maior área superficial específica,  $S_{\text{BET}} 3,39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Estes resultados de tamanho da partícula, área superficial específica e morfologia do visualizadas no MEV foram o determinantes para a eficiência dos fotoeletródos obtidos para a descoloração do azul de metileno.

## I.5. Referências Bibliográficas

- [1] RAJESHWAR, K.; DE TACCONI, N. R. **Chemical Society Review**, v.38, p1984, 2009.
- [2] POTTI, P. R.; SRIVASTAVA, V. C. Comparative Studies on Structural, Optical, and Textural Properties of Combustion Derived ZnO Prepared Using Various Fuels and Their Photocatalytic Activity. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 51, p.7948, 2012.
- [3] DERSOLA, F.A.; VALLAURI, D.; **J Mater Sci**, v.46, p.781, 2011
- [4] HWANG, C-C.; WU, T-Y.; **Mater. Sci. Eng. B**, v.111, p.197, 2004.
- [5] AJAMEIN, H.; HAGHIGHI, M.; ALAEI, S.; MINAEI, S. Ammonium nitrate-enhanced microwave solution combustion fabrication of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen supply. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.245, p.82-93, 2017.
- [6] SRINATHA, N., KUMAR, V. D., NAIR, K. G. M., ANGADI, B. The effect of fuel and fuel-oxidizer combinations on ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion technique. **Advanced Powder Technology**, v. 26, p.1355–1363, 2015.
- [7] ZHAO, J., HAN, Z., LU, H., WANG, X., CHEN, J. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO powder by solution combustion method. **J Mater Sci: Mater Electron**, v. 22, p.1361–1365, 2011.
- [8] LUCILHA, A. C. Fotoeletrodos de ZnO: Métodos de Deposição, Caracterização e Aplicação em Fotoeletrocatalise. Tese de Doutorado, **Universidade Estadual de Londrina**, Londrina, p.187, 2015.
- [9] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails In Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 15, 1972.

[10] ATKINS, P.; DE PAULA, J.; *Físico-Química*, 8<sup>a</sup> ed.; Rio de Janeiro: LTC, 2006.

## Capítulo II

*Síntese, caracterização e aplicação de eletrodos de ZnO com nanotubos de carbono preparado por combustão*

## II.1. Resumo

A combinação de nanotubos de carbono com óxidos metálicos é propícia para obtenção de novos nanocompósitos com propriedades morfológicas diferenciadas, podendo ser aplicado na eletroquímica. O objetivo deste trabalho foi sintetizar, por meio de síntese de combustão, o óxido de zinco utilizando o combustível glicina e adicionando 2,0, 5,0 e 10,0% de nanotubos de carbono em relação a massa de Zn e preparar fotoeletrodos desses materiais por *Layer by Layer*, caracterizá-los e aplica-los na fotoeletrocatalise do corante azul de metileno. Os resultados apresentados por difração de raios X indicaram a formação de 100% da estrutura Wurtzita de ZnO, com tamanho de cristalito variando de 415,9 a 429,2 Å. Todas as amostras sintetizadas se mostraram fotoativas na luz UV, no qual o *band gap* das amostras variou de 3,19 a 3,22 eV. A amostra de ZnO\_10,0% NTC apresentou melhores resultados fotoeletrocatalíticos na aplicação da descoloração do corante azul de metileno,  $k_{obs} = 4,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e maior porcentagem de descoloração, 42,55% ao ser comparada com as outras amostras. Isso pode ser justificado por esse material ter apresentado maior área superficial disponível,  $S_{BET}$  de  $9,519 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

**Palavras-chave:** ZnO, nanotubos de carbono, fotoeletrocatalise.

## II.2. Introdução

A combinação de óxidos metálicos, como o ZnO, com nanotubos de carbono, tem gerado interesse para a formação de novos nanocompósitos com propriedades morfológicas diferenciadas, podendo ser aplicado na eletroquímica.<sup>[1,2]</sup> Zhang, 2009 depositou ZnO em filmes de nanotubos de carbono para aplicar como supercapacitores<sup>[3]</sup>. Majahan, 2018 produziu um compósito de ZnO-rGO-NTC para detecção de gás amônia.<sup>[2]</sup> Nguyen utilizou um compósito de ZnO e óxido de grafeno produzido por síntese hidrotérmal e utilizou na fotocatalise do corante alaranjado de metila, obtendo 95% de descoloração.<sup>[4]</sup> Sunitha, 2015 sintetizou óxido de zinco dopado com cobalto e nanotubos de carbono e obteve nanopáticas de escala manométrica, de 10,53 nm. Ao aplicar na degradação do corante acid blue 113, e obteve quase 100% de descoloração.<sup>[5]</sup>

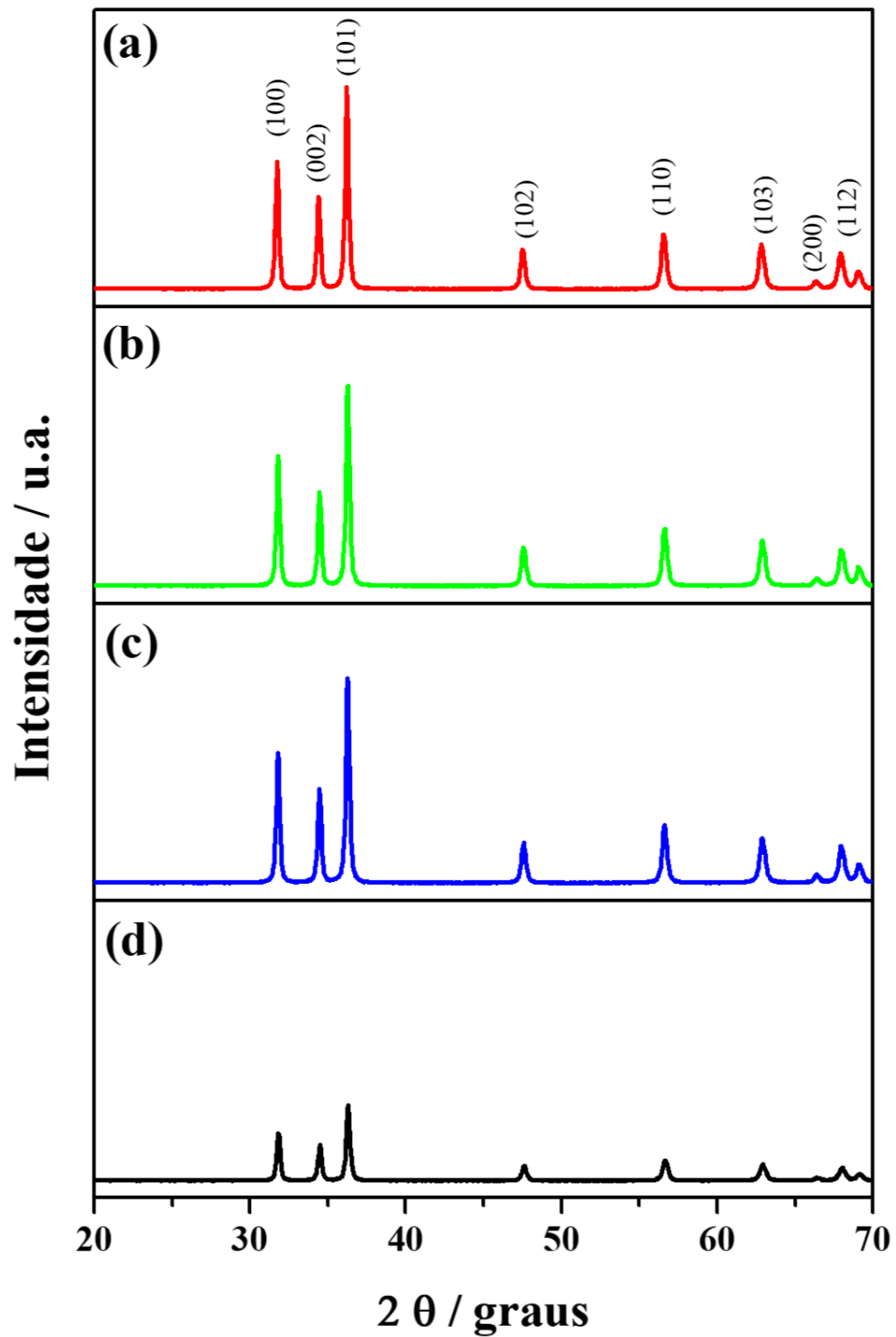
Este capítulo teve como objetivo de sintetizar o ZnO por combustão utilizando o combustível glicina, mantendo a razão combustível/cátion e igualando as cargas à zero, e adicionar diferentes porcentagens de nanotubos de carbono na síntese para melhorar as propriedades do material. Além disso, preparar filmes finos destes materiais por *Layer by Layer* utilizando o substrato ITO, caracterizar a superfície desses materiais e analisar suas propriedades como fotoanodo para aplicar na fotoeletrocatalise do corante azul de metileno (AM).

## II.3. Resultados e Discussão

### II.3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os resultados apresentados baseados na síntese de combustão utilizando o combustível glicina, para a formação de óxido de zinco, e adicionados diferentes percentagens de nanotubos de carbono (2,0%, 5,0% e 10,0%) em tratamento térmico a 600 °C, condição 3, apresentaram difratogramas semelhantes para os resultados de difração de raios X (Figura II.1). Foi possível observar nos difratogramas obtidos, que a adição de nanotubos de carbono na síntese aumenta a cristalinidade do ZnO, quando comparado ao óxido de zinco sintetizado sem nanotubos de carbono utilizando o combustível glicina, Figura II.1 (d), com picos mais intensos, estreitos e bem definidos. Os cristais de óxido de zinco são caracterizados pelos picos em 31,7° (100); 34,4° (002); 36,2° (101); 47,5° (102); 56,6° (110); 62,8° (103); 66,3° (200); 67,9° (112) e 68,9° (201); Código de referência: 01-089-7102. Picos referentes aos nanotubos de carbono não foram identificados, no qual geralmente são caracterizados em 26° (002).<sup>[6]</sup>

**Figura II.1.** Difratoogramas de raios X (DRX) dos materiais de ZnO obtidos por síntese de combustão em solução em que (a) 2,0% NTC, (b) 5,0% NTC, (c) 10,0% e (d) não há adição de nanotubos de carbono.



De acordo com o método de Rietveld de refinamento da estrutura cristalina, todos os materiais sintetizados apresentaram 100% de óxido de zinco e formação da fase cristalográfica Wurtzita (sistema hexagonal), pertencendo ao grupo espacial P-6<sub>3</sub>mc, com parâmetros de refinamento médios de  $\chi^2 = 1,83$  e  $R_p = 5,85$  % (Tabela II.1). Devido aos baixos valores obtidos para  $\chi^2$  e  $R_p$ , pode-se dizer que os parâmetros cristalinos obtidos pelo refinamento estão bem próximos do real. Os valores de tamanho de cristalito obtidos tiveram pouca variação. A amostra sintetizada com 2,0% NTC apresentou menor tamanho de cristalito, de 415,9 Å. A amostra de ZnO\_5,0%NTC apresentou maior tamanho de cristalito, de 429,2 Å. Já a amostra com ZnO\_10,0%NTC obteve o tamanho de cristalito de 419,6 Å. Vale ressaltar que os valores são muito próximos entre si, variando apenas 3,1% o tamanho de cristalito ao comparar as 3 amostras deste capítulo.

**Tabela II.1.** Parâmetros do refinamento de Rietveld para os materiais de ZnO sintetizados por SC e adicionados 2,0, 5,0 e 10,0% NTC.

Amostra ZnO	Parâmetros de cela / Å				Volume de cela unitária / Å <sup>3</sup>	Tamanho do cristalito / Å	$\chi^2$	$R_p$ / %
	a = b	c	$\alpha = \beta$	$\gamma$				
2,0%NTC	3,2505	5,2059	90	120	47,64	415,9	1,83	5,88
5,0%NTC	3,2500	5,2051	90	120	47,61	429,2	1,85	5,91
10,0%NTC	3,2501	5,2049	90	120	47,61	419,6	1,82	5,76

A análise elementar CHN foi realizada com o objetivo de avaliar a presença e porcentagem de carbono na condição 3. Todas as 3 amostras sintetizadas por combustão, independente da adição de nanotubos de carbono na síntese (2,0; 5,0 e 10,0%NTC), apresentaram baixa porcentagem de carbono, indicando que os nanotubos foram decompostos na síntese e na formação final do ZnO (condição 3), os nanotubos já não estão presentes no material. As informações

obtidas sobre a porcentagem dos elementos carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) na composição de cada amostra, são mostrados na Tabela II.2.

**Tabela II.2.** Valores obtidos na análise elementar CHN para as amostras sintetizadas por SC de ZnO, condição 3.

Amostra	%Carbono	%Hidrogênio	%Nitrogênio
ZnO_2,0% NTC	0,25	0,10	0,05
ZnO_5,0% NTC	0,22	0,10	0,07
ZnO_10,0% NTC	0,18	0,02	0,09

Os valores para a energia de *band gap* dos materiais obtidos foram calculados a partir dos espectros UV-Vis de refletância difusa, Figura II.2, utilizando o método proposto por Wood e Tauc,<sup>[7]</sup> utilizando a Equação 1:  $\alpha hv = C (hv - E_g)^n$ .

De acordo com a Tabela II.3, houve pouca variação entre a energia de *band gap* calculada dos materiais de ZnO sintetizado com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono. Foi possível observar que com o aumento da quantidade de nanotubos de carbono adicionada na síntese, maior o valor da energia de *band gap* obtida para cada material. O material sintetizado com 2,0% de nanotubos de carbono apresentou menor Energia de *band gap*, 3,19 eV e o material sintetizado com o com a maior porcentagem de nanotubo de carbono (10,0%) apresentou maior energia de *band-gap*, de 3,22 eV.

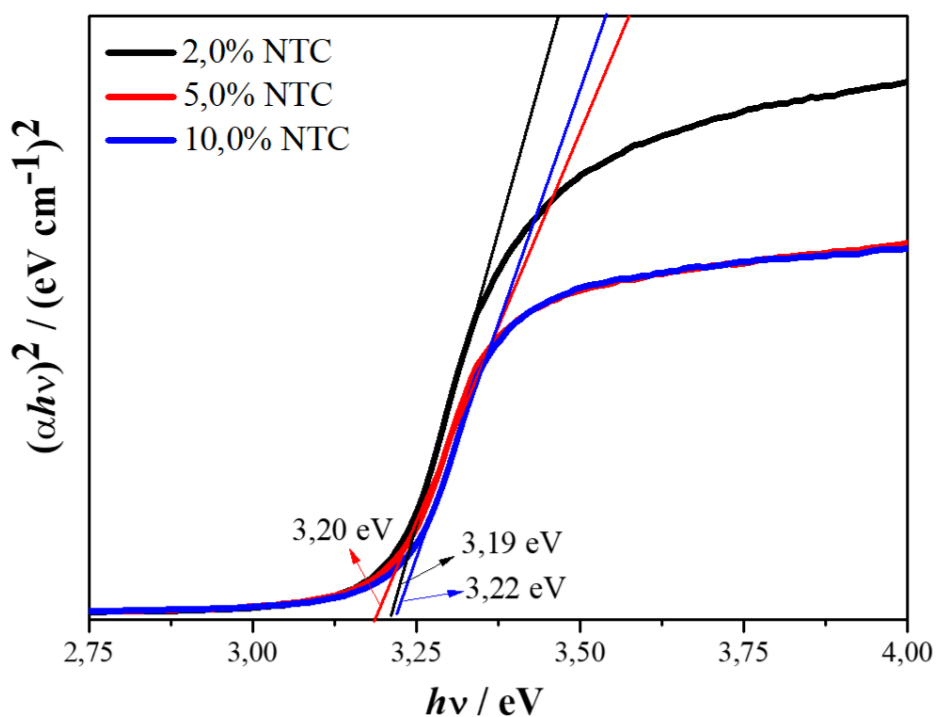
Ao converter os valores de energia de *band gap*, foi possível calcular o comprimento de onda necessário para excitar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) de cada amostra. Os valores obtidos variaram de 384 a 388 nm (amostras de ZnO com 10,0 e 2,0%NTC, respectivamente), como mostrado na Tabela II.3.

**Tabela II.3.** Valores de energia de *band gap* e comprimentos de onda ( $\lambda$ ) correspondentes das amostras de ZnO sintetizado por síntese de combustão com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_g</math> / eV</b>	<b><math>\lambda</math> / nm</b>
<b>ZnO_2,0% NTC</b>	3,19	388
<b>ZnO_5,0% NTC</b>	3,20	386
<b>ZnO_10,0% NTC</b>	3,22	384

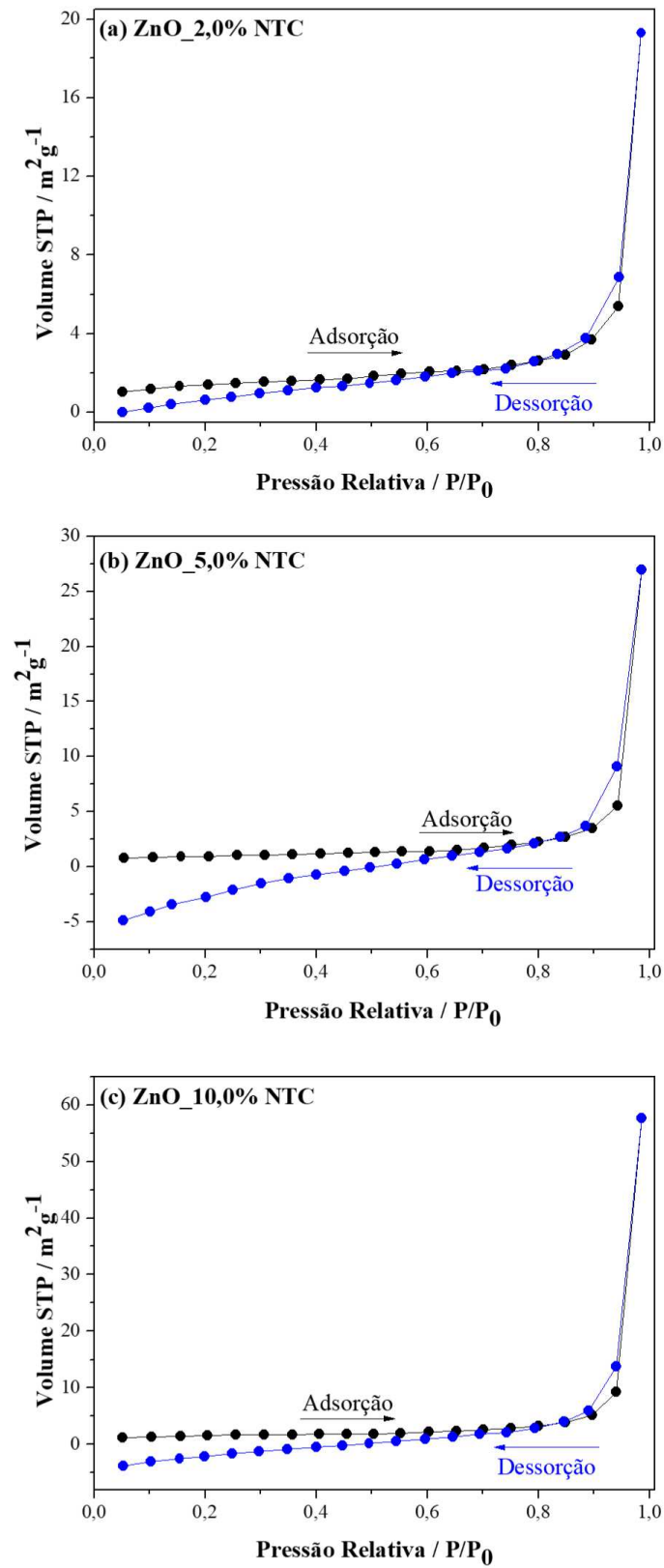
Através da Figura II.2, é possível observar que a região de absorção dos materiais se deslocou para comprimentos de ondas um pouco menores, conforme o aumento de nanotubos de carbono na síntese, ou seja, a energia de *band gap* aumentou para 3,22 eV e o comprimento de onda necessário para excitar o elétron diminuiu para 384 nm para a amostra com 10,0%NTC, 3,20 eV e 386 nm para a amostra com 5,0% NTC e 3,19 eV e 388 nm para a amostra com 2,0%NTC 3,19 eV, Tabela II.3. Este comportamento está relacionado ao grau da cristalinidade dos materiais sintetizados, fatores anteriormente observados pelos difratometria de raios X.

**Figura. II.2.** Espectros da função de Tauc para as amostras de ZnO sintetizadas por combustão utilizando diferentes porcentagens de nanotubos de carbono: 2,0, 5,0 e 10,0% NTC.



As medidas de área superficial dos materiais sintetizados por síntese de combustão em solução foram realizadas pelo método BET, que equivale a taxa de condensação de uma monocamada de adsorbato à taxa de dessorção da cobertura prévia de monocamada na superfície dos materiais.<sup>[8]</sup> A Figura II.3 mostra o diagrama obtido de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras de ZnO sintetizadas com (a) 2,0% NTC, (b) 5,0% NTC e (c) 10,0%. As três amostras de ZnO sintetizadas com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono apresentaram o mesmo perfil, a isoterma típica dos materiais mesoporosos.

**Figura II.3.** Isotermas de adsorção (●) e dessorção (●) das amostras de ZnO sintetizadas com (a) 2,0% NTC, (b) 5,0% NTC e (c) 10,0%.



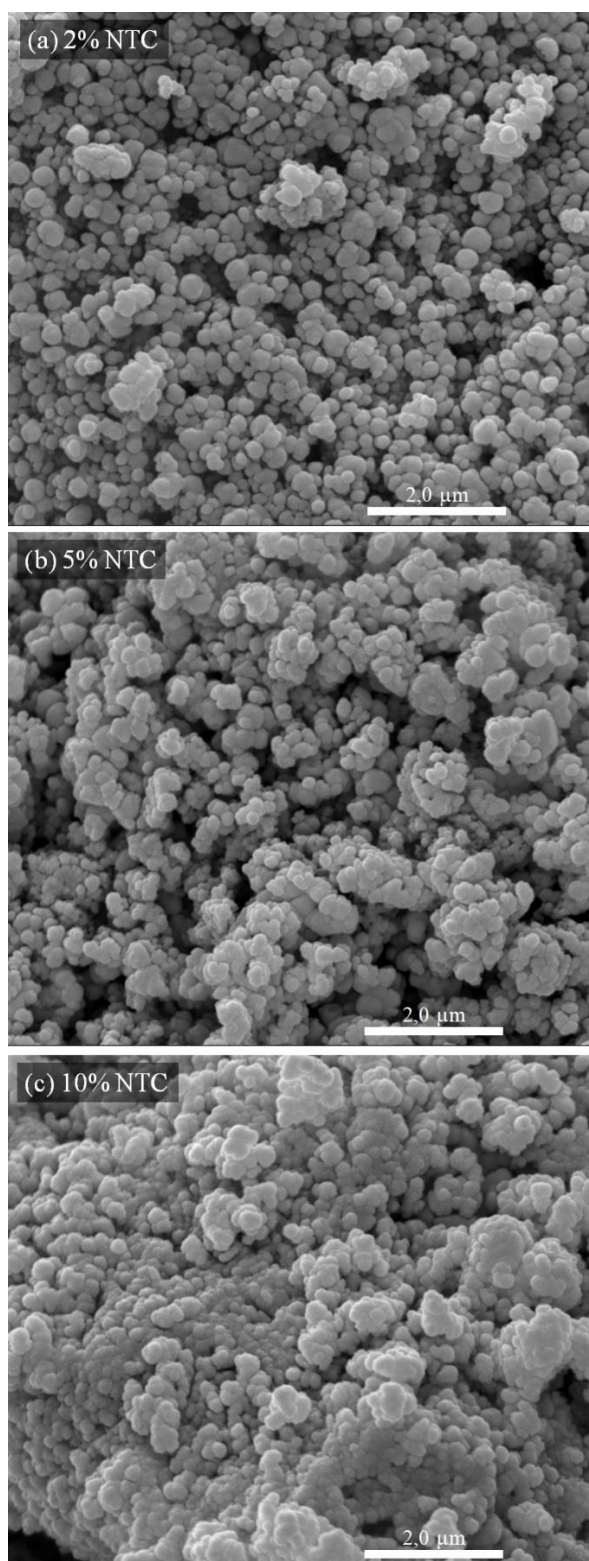
Na Tabela II.4, podemos observar os valores obtidos de área superficial, volume e raio do poro de cada amostra. Foi possível observar, através dos dados obtidos na Tabela II.4, que com o aumento da massa de nanotubos de carbono adicionada, entre 2,0, 5,0 e 10,0%, a área superficial do ZnO é aumentada significativamente, 3,566, 8,329 e 9,519 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectivamente. É interessante destacar que o aumento da área superficial é quase 3× maior da amostra 3,566 para 9,519 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mostrando que a adição dos nanotubos de carbono é importante para o aumento da área superficial do material e melhorar suas características ao ser aplicado posteriormente na descoloração do corante azul de metileno.

**Tabela II.4.** Valores obtidos de área superficial, volume e raio dos poros dos materiais de ZnO sintetizadas com diferentes porcentagens de nanotubos de carbono.

<b>Amostra</b>	<b>Volume do poro / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>	<b>Raio do poro / Å</b>	<b>Área superficial / m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup></b>
<b>ZnO_2,0% NTC</b>	0,030	18,980	3,566
<b>ZnO_5,0% NTC</b>	0,047	15,291	8,329
<b>ZnO_10,0% NTC</b>	0,095	21,249	9,519

A partir das microscopias eletrônicas de varredura (30.000×) preparados pela condição 3, Figura II.4, não foi possível observar alterações significativas na morfologia do ZnO sintetizado com 2,0; 5,0 e 10,0% NTC. As morfologias destes materiais apresentaram-se esferas irregulares, com diâmetro menor que 2,0 μm, Figura II.4 (a-c).

**Figura II.4.** Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com aumento de 30.000x das amostras de ZnO sintetizadas por SC com (a) 2,0%NTC, (b) 5,0%NTC e (c) 10,0%NTC.

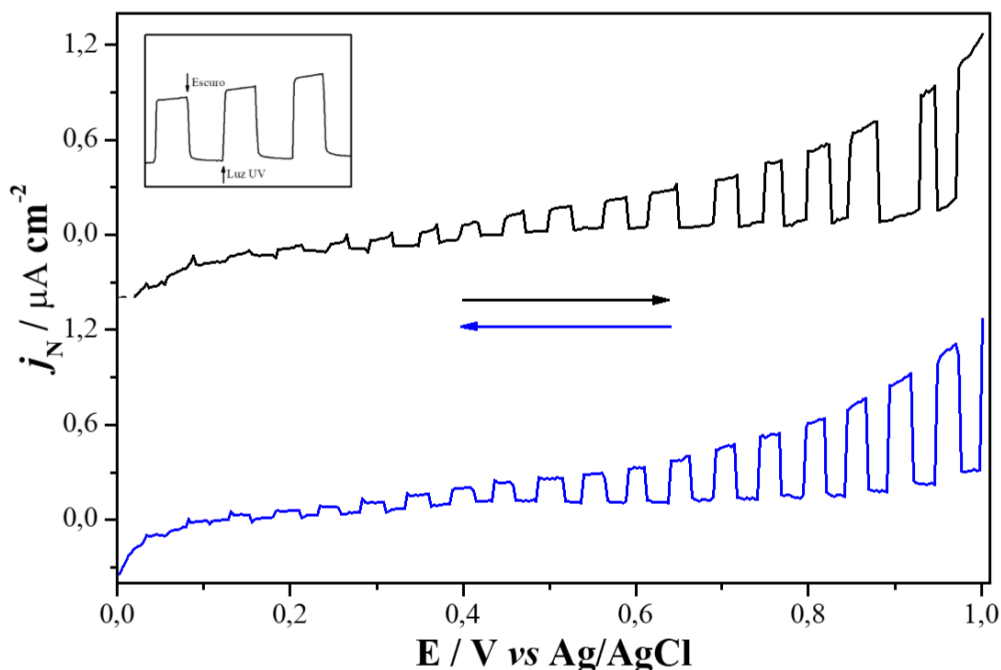


Com cálculos simples, pode-se medir o tamanho médio do diâmetro das esferas, ou seja, o tamanho das partículas. Na amostra ZnO\_2,0%NTC, o diâmetro das partículas variaram de 115 a 200 nm. Já para a amostra ZnO\_5,0%NTC, a variação ocorre entre 116 a 260 nm. A amostra ZnO\_10,0%NTC apresentou menor tamanho de partícula ao comparar com as outras amostras, variando de 87 nm até 200 nm. Portanto, as análises por MEV sugerem que a amostra sintetizada com maior porcentagem de nanotubos de carbono, (10,0%NTC), possui menor variação entre o tamanho de partícula, com materiais mais uniformes e com menor tamanho de partícula, o que sugere disponibilidade maior de sítios para reações em superfície.

### II.3.2. ESTUDO FOTOELETROQUÍMICO.

Foi realizado um voltamograma cíclico com pulsos de 5 segundos de radiação UV e sem luz durante a varredura anódica, Figura II.5. A partir desta técnica foi possível visualizar o aumento da fotocorrente com a elevação do potencial, característico de semicondutores do tipo-*n*. Também foi possível observar o aumento da fotocorrente quando os eletrodos foram expostos à radiação UV e a diminuição da corrente na ausência de luz. Isto sugere que os filmes possuem excelentes propriedades de transporte dos portadores de carga, além de ótima estabilidade. A eficiência fotoeletroativa dos materiais obtidos foi comprovada, pois experimentos realizados na ausência de luz UV não apresentaram resposta significativa.

**Figura II.5.** Voltametria cíclica com pulsos de 5 segundos na luz UV e 5 segundos no escuro utilizando o eletrodo de ZnO\_2,0%NTC, com velocidade de varredura de  $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ , potencial de 0 a  $+1,0 \text{ V}$  e solução eletrolítica de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



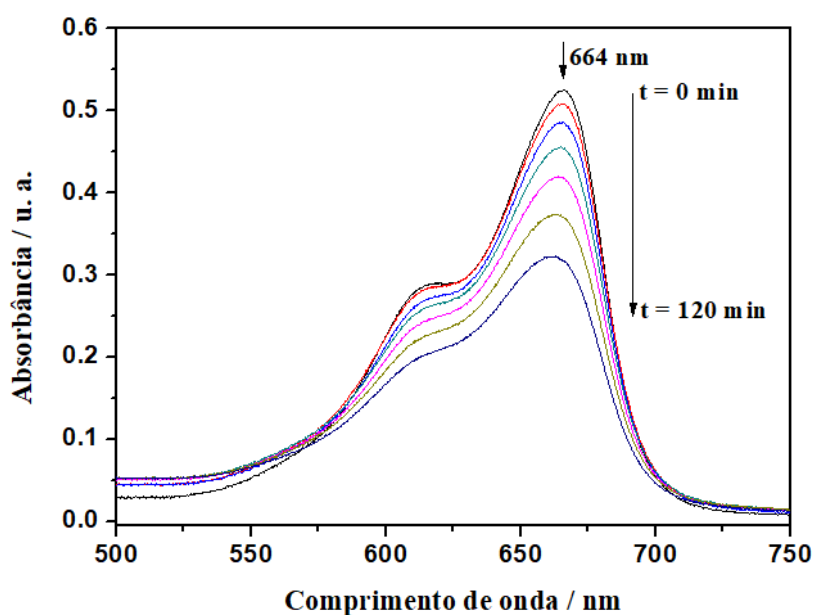
Os resultados obtidos por voltametria cíclica ( $5,0 \text{ mV s}^{-1}$ ), para os fotoeletrodos preparados possibilitaram o cálculo dos valores da densidade de corrente normalizada pela área eletroativa ( $j_N$ ), Tabela II.5. A partir destes valores, foi possível verificar melhor resultado fotoeletroquímico ao utilizar o eletrodo de ZnO preparado com 2,0% de porcentagem de nanotubo de carbono, com  $j_N = 1,50 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Já o eletrodo de ZnO\_5,0%NTC e o eletrodo de ZnO\_10,0%NTC apresentaram valores menores de densidade de corrente, de  $0,65$  e  $0,70 \mu\text{A cm}^{-2}$ , respectivamente. O valor de densidade de corrente apresentado para o material de ZnO\_2,0%NTC é  $2\times$  maior do que o apresentado para os outros dois eletrodos sintetizados.

### I.3.3. ESTUDO FOTOELECTROCATALÍTICO DE ZNO

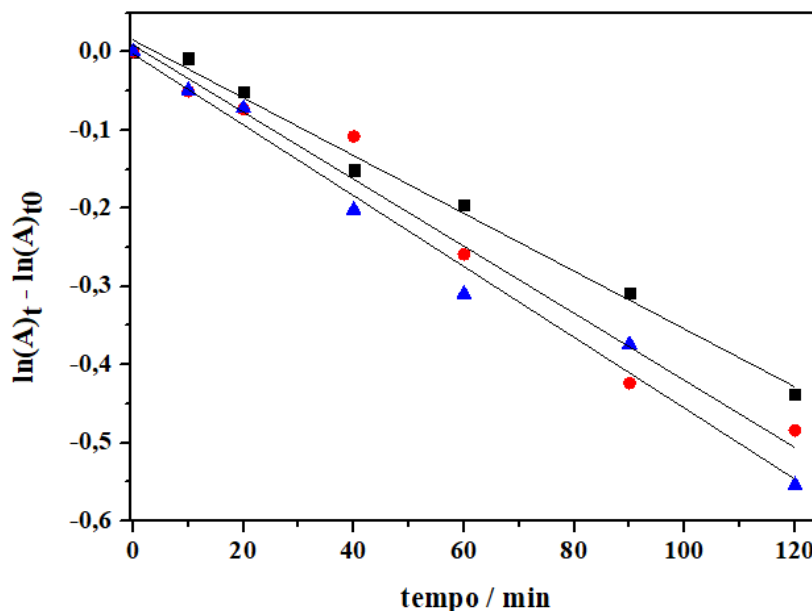
A aplicabilidade dos fotoeletrodos obtidos foi verificada para a descoloração dos corantes azul de metileno ( $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ), no comprimento de onda de 664 nm, realizadas por cronoamperometria sob potencial de + 1,0 V e irradiação UV contínua. Todas as descolorações seguiram lei cinética de pseudo-primeira ordem, devido haver apenas variação na concentração do corante durante a reação.<sup>[9]</sup> Figura II.7. Os valores de  $k_{\text{obs}}$  e porcentagem de descoloração estão apresentados na Tabela II.5. Por meio da Tabela II.5, pode-se verificar que a melhor eficiência fotoeletrocatalítica, foi obtida com o material de ZnO\_10%NTC.

A maior porcentagem de descoloração do corante azul de metileno obtida entre todos os materiais utilizados foi de 42,55%, utilizando o eletrodo de trabalho ZnO\_10%NTC, com  $k_{\text{obs}} = 4,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

**Figura II.7.** Espectros de absorvância do corante azul de metileno no tempo 0 a 120 minutos, submetido ao processo de fotoeletrocatalise utilizando o eletrodo de ZnO\_10%NTC sob potencial de +1,0 V.



**Figura II.8.** Cinética de descoloração do azul de metileno 0,01 mmol L<sup>-1</sup> utilizando diferentes eletrodos: (■) ZnO\_2%NTC, (●) ZnO\_5%NTC, (▲) ZnO\_10%NTC. O eletrólito suporte utilizado na fotoeletrocatalise foi Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> sob potencial de +1,0 V.



**Tabela II.5.** Valores de densidade de corrente ( $j_N$ ), constante de velocidade ( $k_{obs}$ ) e porcentagem de descoloração do azul de metileno para os eletrodos sintetizados.

Amostra	$j_N / \mu A \text{ cm}^{-2}$	$k_{obs} / \text{min}^{-1} 10^{-3}$	Descoloração / %
ZnO_2%NTC	1,50	3,45	35,45
ZnO_5%NTC	0,65	4,23	38,38
ZnO_10%NTC	0,70	4,29	42,55

Com os dados obtidos na Tabela II.5, foi possível verificar que a melhor eficiência fotoeletrocatalítica foi obtida com o material de ZnO obtido com a adição de 10,0% de nanotubos de carbono. O que pode ser justificado pelo fato desta condição de síntese ter proporcionado material com maior área superficial disponível  $S_{BET}$  de 9,519 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, como verificado pela análise superficial. Com a diminuição da área superficial do material, também houve a

diminuição dos valores de  $k_{\text{obs}}$  e % de descoloração do corante. Para a amostra de ZnO sintetizada com 2,0%NTC, no qual a amostra possui menor área superficial,  $S_{\text{BET}}$  3,566 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, houve menor descoloração do corante, com  $k_{\text{obs}}$  de 3,45x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> e descoloração de 35,45 % do corante azul de metileno. O mesmo ocorre para a amostra de ZnO\_5,0%NTC, no qual  $S_{\text{BET}}$  possui o valor de área superficial de 8,329 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, valor intermediário ao comparar com as outras duas amostras, assim como os valores de descoloração e  $k_{\text{obs}}$  também ficaram intermediário entre essas duas amostras, de 38,38% e 4,29x10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, respectivamente.

## II.4. Conclusões

Os eletrodos de óxido de zinco foram obtidos de forma eficiente e simples, aplicando o método de combustão em solução. A inserção de diferentes porcentagens de nanotubos de carbono não influenciaram na estrutura cristalográfica do material, obtendo 100% de ZnO em todas as sínteses. Porém, com a diferente porcentagem de NTC adicionada na síntese, houve uma diferença na área superficial e tamanho de partícula, vistos pelo método BET e pelo MEV. Quando há o aumento de nanotubos de carbono na síntese de combustão do material, há o aumento da área superficial e diminuição de tamanho de partícula.

Como fotoeletrodo preparado por LbL, todos os materiais se mostraram fotoativos em luz ultravioleta. Na aplicação dos materiais como fotoeletrocatalisadores na descoloração do corante azul de metileno, todos obtiveram resultados satisfatórios, com o fotoeletrodo de ZnO\_10,0%NTC apresentando melhor porcentagem de descoloração (42,55%) e atividade fotoeletrocatalítica ( $k_{obs}$  de  $4,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) ao comparar com os outros materiais sintetizados, devido a maior área superficial do material,  $S_{BET}$  de  $9,519 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

## II.5. Referências Bibliográficas

- [1] FÁVERO, V. O.; OLIVEIRA, D. A.; LUTKENHAUS, J. L.; SIQUEIRA-JR, J. R..Layer-by-Layer nanostructured supercapacitor electrodes consisting of ZnO nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Materials and Science**, v. 53, p. 6719–6728, 2018.
- [2] MAHAJAN, C.; CHAUDHARI, P.; MISHRA, S. RGO-MWCNT-ZnO based polypyrrole nanocomposite for ammonia gas sensing. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p. 8039-8048, 2018.
- [3] ZHANG, Y., SUN X., PAN, L., LI, H., SUN, Z., SUN, C., TAY, B. K. Carbon nanotube–ZnO nanocomposite electrodes for supercapacitors. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 1525–1528, 2009.
- [4] NGUYEN, V. N., TRAN, D. T., NGUYEN, M. T., LE, T. T. T., HA, M. N., NGUYEN, M. V., PHAM, T. D. Enhanced photocatalytic degradation of methyl Orange using ZnO/graphene oxide nanocomposites. **Res Chem Intermed**, v.44, p.3081-3095, 2018.
- [5] SUNITHA, S., NAGESWARA RAO, A., KARTHIKEYAN, J. Synthesis of Novel Cobalt Doped Zinc Oxide/carbon Nano Composite for the Photocatalytic Degradation of Acid Blue 113. **Oriental Journal Of Chemistry**, Vol. 31, n. 1, p. 107-112, 2015.
- [6] KALINKE, A. H., ZARBIN, A. J. G. Carbon nanotube/platinum nanoparticle nanocomposites: preparation, characterization and application in electrooxidation of alcohols. **Quimica Nova**, v. 37, n. 8, p.1289-1296, 2014.
- [7] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails In Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 15, 1972.

[8] KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society. Review.** v. 38, p. 253-278, 2009.

[9] ATKINS, P.; DE PAULA, J.; *Físico-Química*, 8<sup>a</sup> ed.; Rio de Janeiro: LTC, 2006.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- Fotoeletródos de ZnO foram satisfatoriamente sintetizados por combustão em solução, possibilitando a investigação da influência do tipo de combustível na sua eficiência fotoeletroquímica e fotoeletrocatalítica;
- Os combustíveis investigados e a inserção de nanotubos de carbono na síntese do ZnO afetaram as propriedades morfológicas, eletroquímicas e catalíticas dos materiais;
- Os fotoeletródos obtidos apresentaram baixa atividade eletroquímica na ausência de luz UV;
- O ZnO sintetizado com o combustível glicina foi o que proporcionou melhor resposta fotoeletroquímica ( $j_N = 3,93 \mu\text{A cm}^{-2}$ ) e fotoeletrocatalítica para a descoloração do corante azul de metileno ( $k_{\text{obs}} = 8,37 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  e 79,1%) devido a formação de material com maior área superficial ( $S_{\text{BET}} 3,39 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ );
- O ZnO sintetizado com 10,0% de nanotubos de carbono proporcionou melhor resposta fotoeletrocatalítica para a descoloração do corante azul de metileno ( $k_{\text{obs}} = 4,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  e 42,55%) devido a formação de material com maior área superficial,  $S_{\text{BET}}$  de  $9,519 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ;
- A área superficial dos materiais foi determinante para a eficiência dos fotoeletródos obtidos para a descoloração dos corantes.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] ELAMIN, N., ELSANOUSI, A. Synthesis of ZnO Nanostructures and their Photocatalytic Activity. **Journal of Applied and Industrial Sciences**, v. 01, n. 01, p. 32-35, 2013.
- [02] CASTRO, T. J., FRANCO, A., PESSONI, H. V. S., RODRIGUES, P. A. M., MORAIS, P. C., DA SILVA, S.W. Investigation of additional Raman modes in ZnO and  $\text{Eu}_{0.01}\text{Zn}_{0.99}\text{O}$  nanoparticles synthesized by the solution combustion method, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691 p. 416–421, 2017.
- [03] KUMAR, V. R., KAVITHA, V. T., WARIAR, P. R. S., NAIR, S. U. K., KOSHY, J. Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline zinc oxide prepared by a citric acid-based combustion route. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 290–293, 2011.
- [04] CHAUDHARY, S., UMAR, A., BHASIN, K. K., BASKOUTAS, S. Chemical Sensing Applications of ZnO Nanomaterials. **Materials**, v.11, p.287, 2018.
- [05] KEIS, K. BAUER, C., BOSCHLOO, G., HAGFELDT, A., WESTERMARK, K. RENSMO, H. SIEGBAHN, H. Nanostructured ZnO electrodes for dye sensitized solar cell applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. V. 148, p. 57-64, 2002.
- [06] LUCILHA, A. C., da SILVA, M. R., ANDO, R. A., DALL'ANTONIA, L.H., TAKASHIMA, K. ZnO and Ag-ZnO Crystals: Synthesis, Characterization and Application in Heterogeneous Photocatalysis. **Química Nova**, v.39, n.4, p.409-414, 2016.
- [07] LIN, C-S.; HWANG, C-C.; LEE, W-H., TONG, W-Y. Preparation of zinc oxide (ZnO) powders with different types of morphology by a combustion synthesis method. **Materials Science and Engineering B**, v. 140, p. 31-37, 2007.

- [08] SAPKAL, R. T.; SHINDE, S. S.; MAHADIK, M.A.; MOHITE, V.S.; WAGHMODE, T. R.; GOVINDWAR, S. P.; RAJPURE, K. Y.; BHOSALE, C. H. Photoelectrocatalytic decolorization and degradation of textile effluent using ZnO thin films. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 114, p. 102–107, 2012.
- [09] AJAMEIN, H.; HAGHIGHI, M.; SHOKRANI, R.; ABDOLLAHIFAR, M. On the solution combustion synthesis of copper based nanocatalysts for steam methanol reforming: Effect of precursor, ultrasound irradiation and urea/nitrate ratio. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 421, p.222-234, 2016.
- [10] LI, F-T.; RAN, J.; JARONIECC, M.; QIAO, S. Z. Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion. **Nanoscale**, v.07, p. 17590-17610, 2015.
- [11] ARUNA, S.T.; MUKASYAN, A. S. Combustion synthesis and nanomaterials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**. v. 12, p. 44–50, 2008.
- [12] LUCILHA, A.C.; AFONSO, R., SILVA, P.R. C., LEPRE, L. F., ANDO, R. A., DALL'ANTONIA, L. H. ZnO Prepared by Solution Combustion Synthesis: Characterization na Application as Photoanode. **Journal Of Brazilian Chemistry Society**, v. 25, n. 06, p.1091-1100, 2014.
- [13] CHEW, J. W.; KHANMIRZAEI, M. H.; NUMAN, A.; OMAR, F. S.; RAMESH, K.; RAMESH, S. Performance studies of ZnO and multi walled carbon nanotubes-based counter electrodes with gel polymer electrolyte for dye-sensitized solar cell. **Materials Science in Semiconductor Processing**. v. 83, p. 144–149, 2018.

- [14] SHARMA, K. A.; SHARMA, R. Fabrication and Characterization of Zinc Oxide/Multi-walled Carbon Nanotube Schottky Barrier Diodes. **Journal Of Electronic Materials**, v. 47, n. 05, p. 3037-3044, 2018.
- [15] FÁVERO, V. O.; OLIVEIRA, D. A.; LUTKENHAUS, J. L.; SIQUEIRA-JR, J. R..Layer-by-Layer nanostructured supercapacitor electrodes consisting of ZnO nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Materials and Science**, v. 53, p. 6719–6728, 2018.
- [16] MAHAJAN, C.; CHAUDHARI, P.; MISHRA, S. RGO-MWCNT-ZnO based polypyrrole nanocomposite for ammonia gas sensing. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, p. 8039-8048, 2018.
- [17] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, p. 671-698, 1993.
- [18] HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. T. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69, 1995.
- [19] KUDO, A.; MISEKI, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. **Chemical Society. Review**. v. 38, p. 253-278, 2009.
- [20] GUTKOWSKI, R.; SCHÄFER, D.;NAGAI AH, T. C.; HERAS, J. E. Y.; BUSSER, W.; MUHLER, M.;SCHUHMANN, W. Efficient Deposition of Semiconductor Powders for Photoelectrocatalysis by Airbrush Spraying. **Electroanalysis**, v. 27, p. 285 – 292, 2015.
- [21] YANAGIDA, S.; KOSAKAI, Y.; YASUMORI, A. Preparation of gold nanoparticle dispersed TiO<sub>2</sub>-polymer composite film by a combined layer-by-layer and photocatalytic deposition method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 456, p.55-61, 2014.

- [22] EITA, M.; LABBAN, E. L.; CRUCIANI, F.; USMAN, A; BEAUJUGE, P. M.; MOHAMMED, O. F. Ambient Layer-by-Layer ZnO Assembly for Highly Efficient Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells. **Advanced Functional. Materials**, v. 25, p.1558–1564, 2015.
- [23] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T.A. *Princípios da análise instrumental*. 5.ed. **Bookman**. Porto Alegre, 2002.
- [24] CAVALHEIRO, E. T. G.; IONASHIRO, M.; BREVIGLIERI, S. T.; MARINO, G.; CHIERICE, G. O. A influência de fatores experimentais nos resultados das análises termogravimétricas. **Química Nova**, v.18, p 305, 1995.
- [25] MATOS, J. R.; IYANO, M. H.; SIQUEIRA, L.; MOURA, M. F. V.; LUIZ J. M. Ilustração da influência da razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria. **Química Nova**, v.23, p. 113, 2000.
- [26] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: **LTC**, 2012.
- [27] MIRABELLA, F. M. *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy*. 1. ed. Nova York: **John Wiley & Sons Inc**, 1998.
- [28] KORTUM, G. *Reflectance Spectroscopy*. 1. ed. New York: **Springer-Verlag**, 1969.
- [29] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails In Amorphous Semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, n. 15, 1972.
- [30] JAMEIN, H.; HAGHIGHI, M.; ALAEI, S.; MINAEI, S. Ammonium nitrate-enhanced microwave solution combustion fabrication of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocatalyst for fuel cell grade hydrogen supply. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 245 p. 82-93, 2017.

- [31] BRUNAUER, S., et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, n. 7, p. 1723–1732, 1940.
- [32] LOWELL, S. et al. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Dordrecht: **Springer Netherlands**, v. 16, 2004.
- [33] SING, K. S. W. et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- [34] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. 1ªed. Porto Alegre: **Edipucrs**, 2007.
- [35] Disponível em: [http://ca.iq.usp.br/novo/paginas\\_view91ab.html?idPagina=7](http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view91ab.html?idPagina=7). Acesso em: 30 de dezembro de 2018.
- [36] ATKINS, P.; DE PAULA, J.; *Físico-Química*, 8ª ed.; Rio de Janeiro: **LTC**, 2006.