



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---



ADRIANA CAMPANO LUCILHA

**NANOCRISTAIS DE ZNO E AG-AG<sub>2</sub>O-ZNO: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

---

Londrina  
2011

ADRIANA CAMPANO LUCILHA

**NANOCRISTAIS DE ZNO E AG-AG<sub>2</sub>O-ZNO: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Keiko Takashima

Londrina  
2011

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca  
Central da Universidade Estadual de Londrina**

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**

L937n Lucilha, Adriana Campano.

Nanocristais de ZnO e Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO: síntese, caracterização e fotocatalise heterogênea / Adriana Campano Lucilha. – Londrina, 2011.  
69 f.: il.

Orientador: Keiko Takashima.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011

Inclui bibliografia.

1. Fotocatálise – Teses. 2. Catálise heterogênea – Teses. 3. Óxido de zinco – Teses. 4. Corantes – Teses. I. Takashima, Keiko. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 541.183

ADRIANA CAMPANO LUCILHA

**NANOCRISTAIS DE ZNO E AG-AG<sub>2</sub>O-ZNO: SÍNTESE,  
CARACTERIZAÇÃO E FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Orientadora: Profa. Dra. Keiko Takashima

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profa. Dra. Keiko Takashima (orientadora)  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall' Antonia  
UEL – Londrina – PR

---

Prof. Dr. Rômulo Augusto Ando  
USP – São Paulo – PR

Londrina, 23 de fevereiro de 2011.

- A Deus, por sempre me iluminar nos momentos fáceis e difíceis, pelas pessoas que colocou em minha vida e pela minha saúde;
- Aos meus pais, João Carlos e Antonia, exemplos de determinação, amor, luta... pelas muitas vezes que abdicaram de seus planos em favor dos meus e dos meus irmãos e não mediram esforços para o meu crescimento pessoal e profissional;
- Aos meus irmãos, João Ricardo, Alessandra e Carlos Henrique, e sobrinhos Junior e Rafaela por existirem; Ao meu eterno namorado Fabrício, pelo amor, dedicação, companheirismo, amizade, apoio, muita paciência e principalmente pela sua vida que torna a minha cada dia mais feliz.

## AGRADECIMENTOS

- À Dra. Keiko Takashima pela orientação que possibilitou a realização deste trabalho, mas acima de tudo pela dedicação, paciência e amizade construída;
- Ao Professor Dr. Wagner José Barreto pelas valiosas discussões e sugestões que contribuíram no desenvolvimento do meu trabalho desde a graduação;
- Aos professores Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia e Dr. Bernard Joseph Louis Gardes pela atenção, discussões e sugestões;
- Ao Marcelo Rodrigues da Silva pelas análises e importantíssimas discussões;
- Ao Rômulo A. Ando, Osvaldo Capello, Eriza G. de Castro e Sibebe B. C. Pergher pelas análises realizadas;
- Aos professores do Programa de Mestrado em Química, que contribuíram para a elevação do meu conhecimento, com muita dedicação e atenção;
- A todos os funcionários e técnicos do Departamento, e em especial a Ivanira, pela colaboração indispensável no meu desenvolvimento no laboratório desde a graduação;
- Aos colegas de pesquisa Luiz Fernando e Natália;
- Aos companheiros e amigos de mestrado Sabrina, Elaine, Renata, Edmar, Thiago e Raquel;
- Aos meus queridos sogros Ana e Humberto por todo carinho e apoio nos momentos de necessidade;
- Aos meus cunhados Aline, Leandro, Ana Raquel, Richard e Cesar pelas conversas e momentos de descontração;
- Aos meus eternos amigos Fabiana, Márjore, Alini, Erika e Ricardo, pelos valiosos momentos de descontração e companheirismo;
- Aos meus mais novos amigos Julia e Gabriel, pelos momentos de descontração, conversas e risadas durante os finais de semana;
- A toda minha família;
- À Melzinha que me ajudou muito emocionalmente durante a realização deste trabalho;
- A todas as pessoas que não foram citadas, mas de forma direta ou indireta, tornaram possível e menos dolorosa minha caminhada;
- À Capes pelo apoio financeiro.

Muito Obrigada.

*O mais importante de tudo é nunca deixar de se perguntar.  
A curiosidade tem sua própria razão de existir.  
Albert Einstein (1879-1955)*

LUCILHA, Adriana Campano. **Nanocristais de ZnO e Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO**: síntese, caracterização e fotocatalise heterogênea. 69 f. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011.

## RESUMO

Dentre os processos de oxidação avançados (POAs), a fotocatalise heterogênea mediada por óxidos semicondutores como ZnO e TiO<sub>2</sub> tem sido muito efetiva na remoção de cor com baixo nível de contaminante. As caracterizações estruturais e morfológicas dos fotocatalisadores utilizados neste processo são importantes, pois o conhecimento da composição da camada superficial do sólido, viabiliza a compreensão da capacidade de adsorção e de fotocatalise. Este trabalho tem como objetivo sintetizar e caracterizar nanocristais de ZnO e Ag<sub>2</sub>O-ZnO obtidos em diferentes temperaturas e aplicar na fotocatalise do diazocorante direct red 23. A síntese de ZnO a partir de oxalato de zinco ocorre em temperatura de calcinação superior a 400°C. Por outro lado, o oxalato misto de prata e zinco (Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) calcinado a 400°C produziu Ag, Ag<sub>2</sub>O e ZnO. A atividade fotocatalítica das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de calcinação foi investigada pela degradação do diazo corante direct red 23 (DR23), mantendo-se constante a concentração de corante 0,75x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> e utilizando-se 2,0 g L<sup>-1</sup> do fotocatalisador a 30°C. O ZnO calcinado a 600°C apresentou o melhor *k<sub>obs</sub>*, sendo este, 3 vezes maior que ZnO calcinado a 800°C. Com relação às amostras de ZnO sintetizadas na presença de Ag e Ag<sub>2</sub>O, o melhor valor de *k<sub>obs</sub>* foi observado para a amostra calcinada em 400°C, sendo este 3,6 vezes maior que em 600°C. A capacidade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi prejudicada com a elevação da temperatura de calcinação, pois ocorre obstrução dos poros dos fotocatalisadores diminuindo, portanto, a área superficial específica. Assim, a mistura dos entre ZnO e Ag<sub>2</sub>O resulta em síntese viável para aplicação em fotocatalise heterogênea, pois a capacidade fotocatalítica de descoloração do diazocorante DR23 foi maior quando se utilizou este fotocatalisador quando comparado ao ZnO puro.

**Palavras-chaves:** Fotocatalise. Azocorante. ZnO. Caracterização de superfície.

Lucilha, Adriana Campano. **ZnO and Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO nanocrystals**: synthesis, characterization, and heterogeneous photocatalysis. 69 p. 2011. Dissertation (Master's degree in Chemistry – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2011).

## ABSTRACT

Among the advanced oxidation processes, AOPs, used for the color removal with low level of contaminant, the heterogeneous photocatalysis mediated by semiconductor oxides as ZnO and TiO<sub>2</sub> have been very effective. The structural and morphological characterizations of the samples resulting of the syntheses are important, because the composition knowledge of the solid surface layer, it makes feasible the interaction comprehension with the substrate and consequently of the adsorption and photocatalysis capacities. The characterizations were performed by X-ray diffraction, TGA/DTA thermal analysis, Raman scattering, X-ray dispersive energy spectrometry (EDX), scanning electronic microscopy (SEM), and textural analysis. This work has as the objective to synthesize and to characterize ZnO and Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO nanocrystals, obtained in different temperatures and apply to the direct red 23 diazodye photocatalysis. The ZnO synthesis from the zinc oxalate occurs in calcinations temperature higher than 400°C. On the other hand, the mixed oxalate of silver and zinc (Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) calcinated at 400°C produced Ag, Ag<sub>2</sub>O, and ZnO. The photocatalytic activity of the synthesized samples at different calcination temperatures was investigated by the direct red 23 diazodye (DR23), maintaining constant the azo dye concentration (0.75x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) and using photocatalyst (2.0 g L<sup>-1</sup>) at 30°C. The calcinated ZnO at 600° C presented the best kobs, that is, three-fold larger than calcinated ZnO at 800°C. With the respect to the ZnO samples synthesized in the presence of Ag and Ag<sub>2</sub>O, the best value of the rate constant was observed to the calcinated sample at 400°C, being this 3.6 fold larger than at 600°C. The photocatalytic capacity of the synthesized materials was prejudiced with the calcinations temperature elevation, because the obstruction occurs in the photocatalyst pores and decreasing, the specific surface area. So, the mixture between ZnO and Ag<sub>2</sub>O is a viable synthesis for application in heterogeneous photocatalysis, because DR23 azodye decolorization using this photocatalyst was higher when compared to pure ZnO.

**Keywords:** Photocatalysis. Azodye. ZnO. Surface characterization

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Parâmetros de rede das amostras sintetizadas de ZnO calcinadas (12 h) em diferentes temperaturas, assim como, de ZnO comercial .....	38
<b>Tabela 2</b> – Tamanho de cristalito calculado através da equação de Scherrer para os fotocatalisadores puros e sintetizados em diferentes temperaturas de calcinação .....	42
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros obtidos a partir do termograma da Figura 13 .....	44
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros obtidos a partir do termograma da Figura 14 .....	45
<b>Tabela 5</b> – Análise textural dos fotocatalisadores sintetizados em diferentes temperaturas com relação ao ZnO comercial .....	58
<b>Tabela 6</b> – Constante de velocidade de descoloração, $k_{obs}$ , de direct red 23 ( $7,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) na presença de ZnO, comercial e sintetizado (2,0 g L <sup>-1</sup> ) a 30°C .....	58
<b>Tabela 7</b> – Constante de velocidade de descoloração, $k_{obs}$ , de direct red 23 ( $7,5 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> ) na presença dos fotocatalisadores, comercial e sintetizado (2,0 g L <sup>-1</sup> ) a 30°C .....	60

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Partícula do fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores .....	15
<b>Figura 2</b> – (a) Estrutura wurtzita de ZnO, (b) Defeito por excesso de metal causado por cátions intersticiais em AX e (c) Diagrama de energia das bandas em semicondutor do tipo <i>n</i> .....	17
<b>Figura 3</b> – (a) Estrutura cúbica de Ag <sub>2</sub> O (b) exemplo de defeito por deficiência de metal causado por cátions ausentes e (c) Diagrama de energia das bandas em semicondutor do tipo- <i>p</i> .....	18
<b>Figura 4</b> – (a) Variação das concentrações de buracos e elétrons através da junção <i>p-n</i> . (b) Formação da região de depleção na junção <i>p-n</i> , devido à perda de elétrons e buracos na região de recombinação. Apenas íons permanecem nesta região, ocupando posições na estrutura cristalina. (c) Potencial eletrostático produzido pelos aceitadores (-) e doadores (+) ionizados na junção .....	19
<b>Figura 5</b> – Modelo ilustrativo de um cristal na dedução da equação de Scherrer (Cullity, 1956).....	22
<b>Figura 6</b> – Curvas de difração em cristal: (a) caso real, (b) caso hipotético (Cullity, 1956).....	23
<b>Figura 7</b> – Estrutura química (a) e estrutura eletrônica (b) do diazo corante Direct Red 23.....	30
<b>Figura 8</b> – Câmara de irradiação: (1) reator de vidro borossilicato, (2) banho termostático com refrigeração, (3) agitador magnético, (4) lâmpada de vapor de Hg e (5) seringa plástica de 5 mL. ....	35
<b>Figura 9</b> – Difratogramas de raios-X do oxalato de zinco puro e calcinado a 200°C por 12 h.....	37
<b>Figura 10</b> – Difratogramas de raios-X do ZnO comercial e das amostras sintetizadas de ZnO calcinadas em diferentes temperaturas (400, 600, 800, 1000 e 1200°C) por 12 h.....	39
<b>Figura 11</b> – Difratograma de raios-X Ag <sub>2</sub> O, ZnO comercial, oxalato misto sintetizado (oxalato de Zn e oxalato de Ag) e calcinado em diferentes temperaturas (400, 600 e 1000°C) por 12 h.....	40

<b>Figura 12</b> – Difratoograma de raios-X de Ag <sub>2</sub> O.....	41
<b>Figura 13</b> – Curva TG/DTA da amostra sintetizada de ZnC <sub>2</sub> O.....	43
<b>Figura 14</b> – Curva TG/DTA da amostra sintetizada de ZnC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e Ag <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	45
<b>Figura 15</b> – Espectros Raman (a) oxalato de zinco e amostra sintetizada de ZnO calcinada por 12h em 200°C e (b) ZnO comercial e amostras sintetizadas de ZnO calcinadas em diferentes temperaturas (400, 600, 800, 1000 e 1200°C) por 12h .....	46
<b>Figura 16</b> – Espectros Raman de Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO sintetizado em diferentes temperaturas (400, 600 e 1000°C) por 12h .....	47
<b>Figura 17</b> – Distribuição dos elementos nas amostras de (a) Oxalato de zinco, amostras calcinadas em (b) 600°C e (c) 1200°C por 12 h; (d) ZnO comercial .....	48
<b>Figura 18</b> – Distribuição dos elementos nas amostras calcinadas por 12 h em (a) 400°C, (b) 600°C I, (c) 600°C II e (d) 1000°C; (e) Ag <sub>2</sub> O.....	50
<b>Figura 19</b> – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (a) Oxalato de zinco, amostras calcinadas por 12 h em (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 600°C, (e) 800°C, (f) 1000°C e (g) 1200°C; (h) ZnO comercial .....	52
<b>Figura 20</b> – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (A) Oxalato de zinco e prata, amostras calcinadas por 12 h em (B) 400°C, (C) 600°C e (D) 1000°C; (E) Ag <sub>2</sub> O .....	56
<b>Figura 21</b> – Variações espectrais na descoloração e degradação de direct red 23 (7,5x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ) em suspensão aquosa de ZnO sintetizado e calcinado a 600°C (2,0 g L <sup>-1</sup> ) em função do tempo de irradiação a 30°C .....	59
<b>Figura 22</b> – Variações espectrais na descoloração e degradação de direct red 23 (7,5x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup> ) em suspensão aquosa de Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO sintetizado e calcinado a 400°C (2,0 g L <sup>-1</sup> ) em função do tempo de irradiação a 30°C .....	61

## LISTA DE SIGLAS

<b>POAs</b>	Processos Oxidativos Avançados
<b>DRX</b>	Difração de raios-X
<b>TG</b>	Análise Termogravimétrica
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>EDX</b>	Espectrometria de energia Dispersiva de raios-X
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>BET</b>	Isoterma de Etephen Brunauer, Paul Emmet e Edward Teller

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	14
1.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	20
1.1.1	Difração de raios-X	20
1.1.1.1	Equação de Scherrer	21
1.1.2	Análise térmica	24
1.1.2.1	Análise Termogravimétrica (TG)	25
1.1.2.2	Análise Térmica Diferencial (DTA)	25
1.1.3	Espalhamento Raman	26
1.1.4	Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDX)	27
1.1.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
1.1.6	Análise Textural	29
1.2	DIRECT RED 23 COMO SUBSTRATO	29
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	31
2.1	GERAL	31
2.2	ESPECÍFICOS	31
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	32
3.1	MATERIAIS	32
3.2	SÍNTESE	32
3.2.1	Óxido de zinco	32
3.2.2	Mistura do óxido de zinco e óxido de prata	33
3.3	CARACTERIZAÇÃO	33
3.4	FOTOCATÁLISE	34
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	37
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	37
4.1.1	Difração de raios-X	37
4.1.1.1	ZnO	37
4.1.1.2	Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO	39
4.1.2	Análise Térmica (TG/DTA)	43
4.1.2.1	ZnO	43

4.1.2.2 Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO.....	43
4.1.3 Espalhamento Raman.....	45
4.1.3.1 ZnO.....	45
4.1.3.2 Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO.....	47
4.1.4 Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDX) .....	48
4.1.4.1 ZnO.....	48
4.1.4.2 Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO.....	49
4.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	51
4.1.5.1 ZnO.....	51
4.1.5.2 Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO.....	54
4.1.6 Análise Textural dos materiais (método BET) .....	57
4.2 FOTOCATÁLISE .....	58
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>63</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>64</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A maior parte dos impactos ambientais, gerados pela sociedade contemporânea de países desenvolvidos ou em desenvolvimento, tem sua origem no setor industrial. Este setor é grande consumidor de recursos naturais e grande produtor de dejetos que, geralmente são descartados no meio ambiente, em especial nos ecossistemas aquáticos.<sup>1</sup>

As indústrias têxteis são consideradas as representantes do extraordinário potencial poluidor do segmento industrial. Como os processos de tingimento consomem grandes quantidades de água, geram expressivas quantidades de efluentes líquidos e resíduos sólidos. Estes efluentes apresentam coloração intensa, pois aproximadamente 20% da produção total são perdidos para o meio ambiente durante a etapa de tingimento de fibras.<sup>2</sup> A liberação desses poluentes coloridos no ecossistema é uma fonte dramática de poluição estética e interferência na vida aquática.<sup>3</sup>

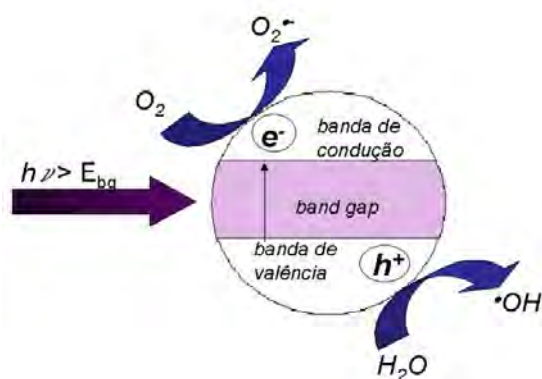
Cerca de 60% dos corantes utilizados em indústrias têxteis são azo corantes, caracterizados por um ou mais grupos azo ( $-N=N-$ )<sup>4</sup> ligados aos átomos de carbono  $sp^2$  como anéis benzênicos ou naftalênicos. De acordo com o número destes grupos são classificados como mono, di, tri, tetra azo corantes. Embora os corantes azo estejam presentes em pequenas quantidades nos efluentes, a investigação sobre estes compostos é muito importante por diversas razões. Entre estas, por não serem facilmente removíveis através dos processos tradicionais, e por possuírem efeitos mutagênicos e/ou carcinogênicos.<sup>5</sup>

A cor, pelo menos, do ponto de vista estético é o primeiro parâmetro considerado em tratamento de efluentes. A necessidade de desenvolvimento

de processos para remoção de cor que garantam baixo nível de contaminante, tem proporcionado inúmeras pesquisas e publicações.<sup>4</sup>

Os Processos de Oxidação Avançados (POAs) são métodos baseados na produção *in situ* de radical hidroxila através da energia química e/ou outras formas de energia, que vêm atraindo grande interesse para oxidação de matéria orgânica, pois em condições adequadas, as espécies são removidas e convertidas completamente em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais minerais inócuos. Dentre estes, a fotocatalise heterogênea mediada por óxidos semicondutores como ZnO e TiO<sub>2</sub> é muito efetiva no tratamento de poluentes tanto em fase gasosa quanto em líquida.<sup>6,7</sup> Os processos de redução e oxidação que envolvem esta técnica ocorrem na superfície ou imediação da partícula de semicondutor fotoexcitada.

Os semicondutores são caracterizados por banda de valência (bv) completa e banda de condução (bc) vazia. Quando um fóton com energia  $h\nu$  igual ou maior que a de *band-gap* do semicondutor é absorvido, o elétron,  $e_{bc}^-$ , da banda de valência (banda s) é promovido para a banda de condução (banda p), deixando a lacuna,  $h_{bv}^+$ , Figura 1. No processo fotocatalítico, a separação e a recombinação dos portadores de cargas são caminhos competitivos e a atividade fotocatalítica é eficaz quando a recombinação entre eles é impedida.



**Figura 1.** Partícula do fotocatalisador e os processos oxidativos e redutores.

Em suspensões aquosas aeradas,<sup>8</sup> o oxigênio é reduzido ao íon superóxido,  $O_2^{\bullet-}$  (1) e a protonação deste forma o radical hidroperoxila,  $HO_2^{\bullet}$  (2):



Deste modo, a recombinação elétron-lacuna pode ser efetivamente evitada e o tempo de vida das lacunas prolongado. O  $HO_2^{\bullet}$  pode conduzir à formação de  $H_2O_2$ , (3) e (4):



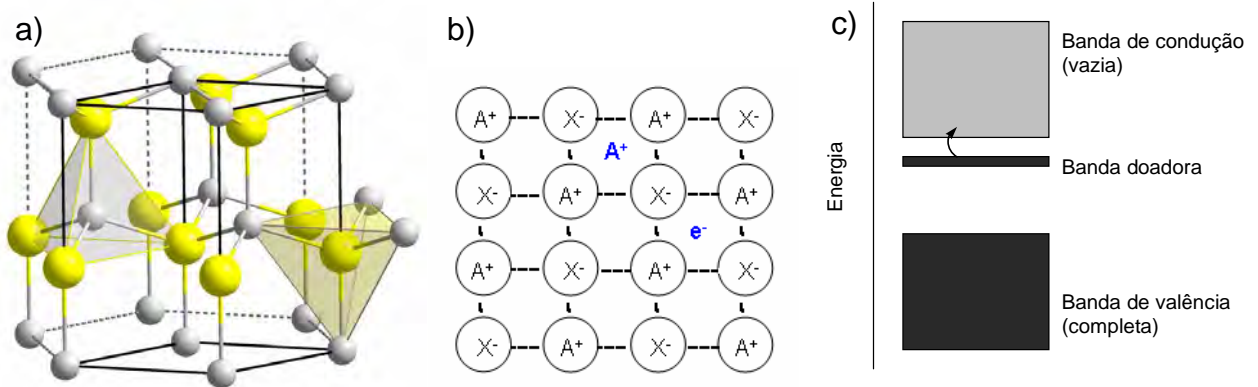
Por outro lado, as lacunas fotogeradas podem reagir com as moléculas de água adsorvidas (ou ânions hidróxido) para gerar o radical hidroxila,  $HO^{\bullet}$  (5):



O radical hidroxila, considerado agente oxidante extremamente forte com potencial redox padrão de +2,8 V,<sup>7</sup> pode oxidar a maioria dos azocorantes promovendo total mineralização para compostos inócuos.

O óxido de zinco, semiconductor do tipo wurtzita mostrado na Figura 2 (a) possui *band-gap* de 3,37 eV, energia de ligação dos excitons de 60 meV, alta mobilidade eletrônica, boa transparência, etc.<sup>9-12</sup> O ZnO é um composto não estequiométrico, pois a relação entre o número de átomos não é exatamente expressa por números inteiros na fórmula química. Dessa forma, deve ser representado pela fórmula geral  $Zn_{1+\delta}O$ , devido ao excesso de íons positivos que ocupam as posições intersticiais do retículo assim como à manutenção da

neutralidade elétrica pela presença de elétrons adicionais.<sup>13</sup> A Figura 2 (b) apresenta o exemplo deste defeito para um composto genérico AX.

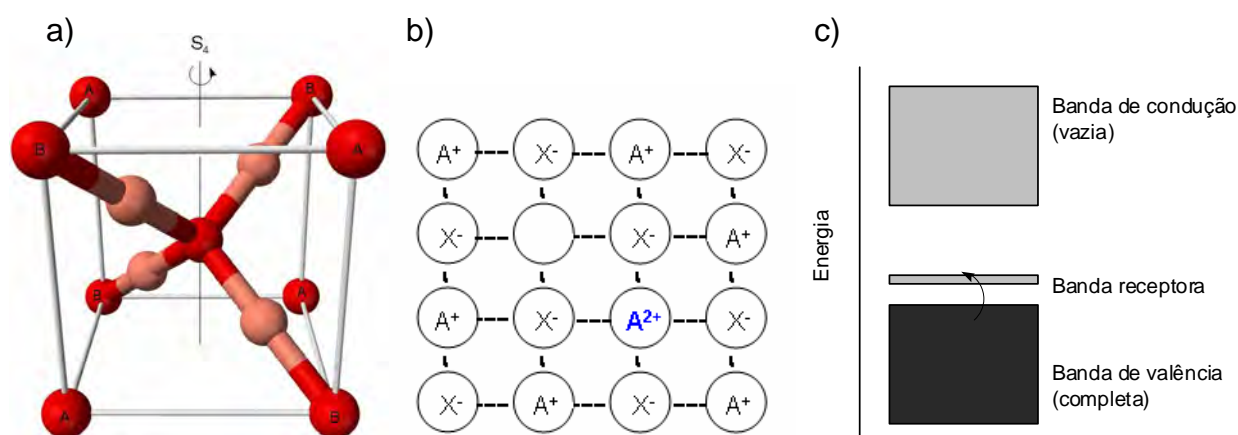


**Figura 2:** (a) Estrutura wurtzita de ZnO, (b) Defeito por excesso de metal causado por cátions intersticiais em AX e (c) Diagrama de energia das bandas em semiconductor do tipo-*n*.

Assim, os elétrons adicionais nos cristais de ZnO estão livres e formam uma banda estreita que pode fornecer elétrons à banda vazia ou de condução, Figura 2 (c). Estes elétrons são móveis e caracterizam o óxido de zinco como semiconductor do tipo-*n*, em que *n* mostra que os portadores de carga são negativos.<sup>13,14</sup>

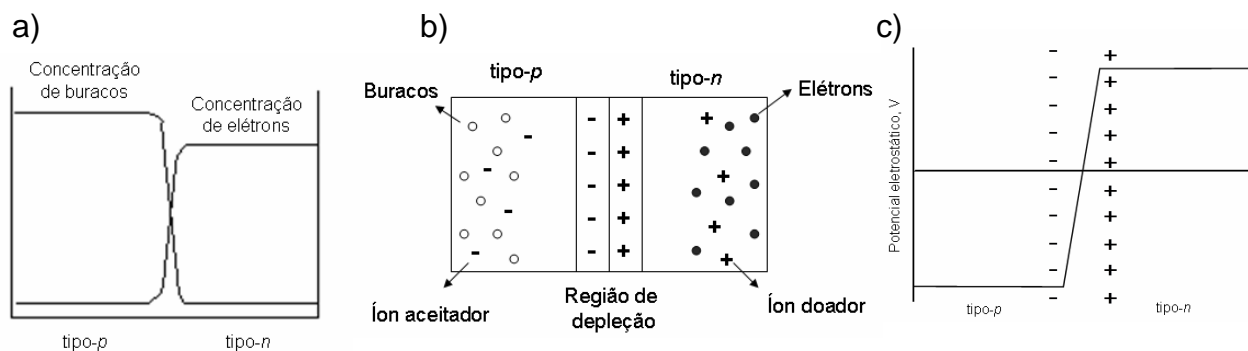
O ZnO cristalino é termocrômico, passando de branco para amarelo quando aquecido e voltando para branco na temperatura ambiente. Isto pode ser explicado pelo fato desses compostos possuírem a camada *d* completa e a cor não estar relacionada à transição *d-d*, mas à excitação dos elétrons livres para níveis energéticos superiores, provocando o aparecimento de bandas de absorção na região visível.<sup>13</sup> Além desta característica, o ZnO perde quantidade muito pequena de oxigênio quando aquecido.<sup>14</sup> Recentemente o óxido de zinco tem sido bastante utilizado, principalmente pela possibilidade de síntese simples de estruturas nanométricas e ampla aplicação.<sup>9-12;14</sup>

O óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) é isomorfo, com estrutura incomum e energia de band-gap de  $1,3 (\pm 0,3 \text{ eV})$ , determinada experimentalmente.<sup>15</sup> Os átomos do metal possui duas ligações colineares com os oxigênios, formando ligações tetraédricas como mostrada na Figura 3 (a).<sup>13</sup> Considerando-se um dos três eixos de rotação-reflexão  $S_4$ , verifica-se que os átomos de oxigênio se deslocam das posições B para A formando a estrutura cúbica. O  $\text{Ag}_2\text{O}$  é também um composto não-estequiométrico, mas caracterizado pela deficiência de metais e por isso, é representado pela fórmula geral  $\text{Ag}_{2-\delta}\text{O}$ . Isto infere que a transferência de um elétron do íon  $\text{Ag}^+$  para  $\text{Ag}^{2+}$  gera lacunas na estrutura. A Figura 3 (b) apresenta o exemplo deste defeito para um composto genérico AX. Isto permite o aparecimento de buracos com energia maior, formando uma banda estreita que recebe elétrons da banda de condução ( $\text{Ag}^{2+} + e^- \longrightarrow \text{Ag}^+$ ) como observado na Figura 3 (c).<sup>13</sup> Este comportamento dá origem à semicondutividade do tipo  $p$ , em que o  $p$  indica que os buracos são positivos em relação aos elétrons da banda.<sup>16</sup>



**Figura 3:** (a) Estrutura cúbica de  $\text{Ag}_2\text{O}$  (b) exemplo de defeito por deficiência de metal causado por cátions ausentes e (c) Diagrama de energia das bandas em semicondutor do tipo- $p$ .

Quando um semiconductor do tipo- $p$  for colocado em contato com um do tipo- $n$ , uma dupla camada de carga é formada na junção, como mostrado na Figura 4.<sup>16-18</sup> A junção  $p-n$  é a base dos diodos bem como das junções integrantes da grande maioria dos dispositivos semicondutores. Os buracos, localizados em sua maioria do lado  $p$  da junção, migram para o lado  $n$ , enquanto os elétrons do lado  $n$  para o lado  $p$ , Figura 4 (a). Esta migração perturba a neutralidade elétrica local do sistema e não dura indefinidamente, porque cada elétron que sai do semiconductor  $n$  deixa uma carga positiva e cada buraco preenchido por elétron deixa uma carga negativa, formando uma camada de cargas positivas no semiconductor  $n$  e outra negativa no  $p$ , Figura 4 (b). Esta dupla camada impede o prosseguimento da difusão, isto é, da passagem dos elétrons para a região  $p$  e dos buracos para a região  $n$ , e faz com que o potencial eletrostático do cristal seja diferente dos dois lados da junção, Figura 4 (c). Na interface da junção, é formada uma região com falta de portadores, denominada região de depleção, Figura 4 (b), a qual constitui um obstáculo ao movimento dos elétrons e buracos, inviabilizando a recombinação destes.<sup>16-18</sup>



**Figura 4:** (a) Variação das concentrações de buracos e elétrons através da junção  $p-n$ . (b) Formação da região de depleção na junção  $p-n$ , devido à perda de elétrons e buracos na região de recombinação. Apenas íons permanecem nesta região, ocupando posições na estrutura cristalina. (c) Potencial

eletrostático produzido pelos aceitadores (-) e doadores (+) ionizados na junção.

O aumento da atividade fotocatalítica promovido pela junção *p-n*, obtido pela mistura de óxidos semicondutores, pode ser justificado pela não recombinação dos elétrons ( $e^-$ ) e buracos ( $h^+$ ), reduzindo e oxidando simultaneamente os compostos orgânicos.

## **1. 1. Caracterização dos materiais**

As caracterizações estruturais e morfológicas das amostras resultantes das sínteses têm sido realizadas e relatadas em diversos trabalhos.<sup>19,22-25</sup> Em geral, a superfície do sólido em contato com a fase líquida ou gasosa difere substancialmente do interior do sólido, tanto em composição química quanto em propriedades físicas. A caracterização dessas propriedades é importante, pois o conhecimento da composição da camada superficial do sólido,<sup>26</sup> viabiliza a compreensão da interação com o substrato e conseqüentemente da capacidade de adsorção e de fotocatalise.

### **1.1.1. Difração de raios-X**

Os átomos e moléculas de cristal estão arranjados em estruturas ordenadas de tal maneira que as celas unitárias têm a mesma ordem de comprimento de onda de raios-X. A difração da radiação incidente em cristal ocorre somente se a equação de Bragg for satisfeita:  $2d\sin\theta = n\lambda$ , em que  $d$  é a distância interplanar,  $\theta$  o ângulo de incidência dos raios sobre o plano e  $n$  representa um múltiplo inteiro do comprimento de onda,  $\lambda$ , dos raios-X.<sup>28</sup>

A difração de raios-X tem sido importante fonte de informação para a ciência e a indústria, pois a maior parte do que é conhecido sobre

espaçamento e arranjo dos átomos em materiais cristalinos foi determinada diretamente por difração. Além disso, esses estudos auxiliam o entendimento das propriedades físicas dos metais, dos materiais poliméricos e de outros sólidos.

A difração de raios-X também fornece meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios-X usando amostra policristalina, ou método de pó, é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes na amostra sólida.<sup>29</sup>

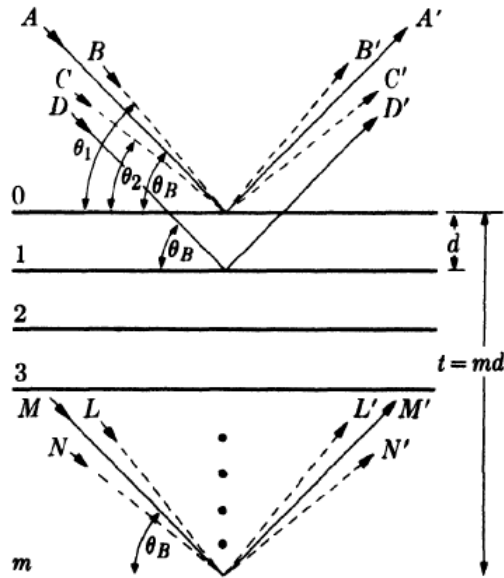
O método de pó está baseado no fato de o padrão de difração de raios-X ser único para cada substância cristalina. Assim, se for encontrada a concordância exata entre o padrão da amostra desconhecida e o da amostra conhecida, pode ser atribuída a identidade química da amostra desconhecida.<sup>29</sup>

#### 1.1.1.1 Equação de Scherrer

A equação de Scherrer é a forma mais comumente utilizada para determinar o tamanho de cristalito através do seu padrão de difração de raios-X. Esta equação é deduzida com base na largura dos picos de difração de raios-X.<sup>30</sup>

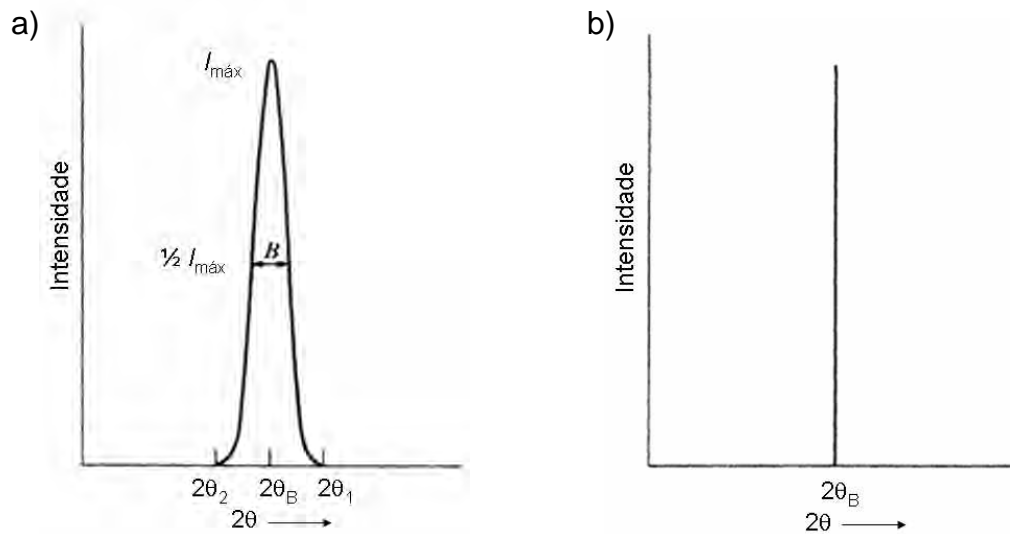
Considerando um cristal com  $(m + 1)$  planos sua espessura pode ser medida por  $t = md$ , na direção perpendicular aos planos cristalinos, em que  $d$  é a distância entre os planos, Figura 5. Nesta figura, os raios **A**, **D** e **M** formam o ângulo de Bragg  $\theta_B$  com os planos cristalinos. Considerando-se a lei de Bragg, observa-se que o raio **D'**, refletido pelo primeiro plano abaixo da superfície, é  $1\lambda$  fora de fase com o raio **A'** e o raio **M'**, refletido pelo  $m$ -ésimo plano abaixo

da superfície é  $m\lambda$  fora de fase com  $A'$ . Portanto, para o ângulo de difração  $2\theta_B$ ,  $A'$ ,  $D'$  e  $M'$  irão interferir construtivamente, resultando em feixe com intensidade máxima.



**Figura 5:** Modelo ilustrativo de um cristal na dedução da equação de Scherrer.

O raio  $B$ , no entanto, faz um ângulo  $\theta_1$  com o plano da superfície maior que  $\theta_B$ , sendo que o raio  $L'$  é  $(m + 1)\lambda$  fora de fase com  $B'$ . Isso significa que na metade do caminho entre  $B'$  e  $L'$  haverá um plano que espalhará um raio  $(n + 1/2)\lambda$  fora de fase com  $B'$ , em que  $n$  é inteiro, e estes raios se cancelarão. O mesmo acontecerá com o raio  $C$ , que faz um ângulo  $\theta_2$  com a superfície, em que  $\theta_2$  é menor do que  $\theta_B$ , sendo o raio  $N'$   $(m - 1)\lambda$  fora de fase com  $C'$ . Portanto, a intensidade dos raios difratados no ângulo  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$  será zero e daqueles difratados entre os ângulos  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$ , próximos a  $2\theta_B$ , intermediária à máxima e zero. A curva da intensidade de difração em relação ao ângulo de difração  $2\theta$  terá a forma como mostrada na Figura 6 (a), em contraste com a curva para caso hipotético em que as difrações ocorrem exatamente no ângulo de Bragg, mostrado na Figura 6 (b).



**Figura 6:** Curvas de difração em cristal: (a) caso real, (b) caso hipotético.

A largura à meia altura do pico,  $B$ , pode ser escrita pela metade da diferença entre  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$  (Equação 6):

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2 \quad (6)$$

A diferença de caminho para estes dois ângulos será

$$2t \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda \quad (7)$$

$$2t \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda$$

Subtraindo as equações, teremos

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda \quad (8)$$

Substituindo a relação trigonométrica

$$\sin \theta_1 - \sin \theta_2 = 2 \cos \left( \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \sin \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right)$$

na Equação 8 teremos

$$2t \cos \left( \frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \sin \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \lambda \quad (9)$$

Como  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são muito próximos de  $\theta_B$ , podemos considerar que

$$\theta_1 + \theta_2 \cong 2\theta_B$$

e

$$\text{sen} \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cong \frac{\theta_1 - \theta_2}{2}$$

Portanto,

$$2t \left( \frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cos \theta_B \cong \lambda$$

$$t \cong \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \tag{10}$$

Em que  $K$  é constante de proporcionalidade relacionada ao formato da partícula. A Equação 10 é conhecida como equação de Scherrer.

Em trabalhos recentes, a técnica de difração de raios-X tem sido utilizada para observar mudanças na estrutura cristalina das amostras preparadas de ZnO,<sup>31-34</sup> alterações na superfície<sup>24,27,35,36</sup> assim como, calcular o tamanho médio das partículas<sup>37,38</sup> que, vem permitindo o avanço dos estudos com este tipo de semicondutor.

### 1.1.2. Análise Térmica

Análise térmica abrange um grupo de técnicas nas quais a propriedade física ou química da substância e/ou produtos de reação é medida em função da variação de temperatura controlada e programada<sup>29</sup> sob atmosfera específica. Os métodos térmicos dependem das propriedades medidas e dos

programas de temperatura.<sup>29,39</sup> Dentre os métodos conhecidos, os mais utilizados para o estudo de superfícies são a análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA).

#### **1.1.2.1. Análise Termogravimétrica (TG)**

Na termogravimetria a massa da amostra em atmosfera controlada é registrada continuamente em função da temperatura ou do tempo à medida em que a temperatura da amostra é aumentada. O gráfico da massa ou do percentual de massa em função do tempo é chamado termograma ou curva de decomposição térmica.<sup>29,38</sup>

Os instrumentos comerciais modernos para termogravimetria consistem de: balança analítica sensível, forno, sistema de gás de purga (fornece atmosfera inerte ou reativa) e microcomputador/microprocessador para controle do instrumento e para aquisição e apresentação de dados. Além disso, para aplicações nas quais o gás de purga deve ser variado durante o experimento, o instrumento pode comportar um sistema de chaveamento de gás.<sup>29</sup>

Os termogramas podem ser afetados por fatores instrumentais e/ou da amostra, motivos pelos quais alguns cuidados devem ser tomados na realização dos experimentos.<sup>39,40</sup> Consequentemente, os métodos termogravimétricos estão limitados a reações de decomposição, oxidação e processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção.<sup>29</sup>

#### **1.1.2.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)**

Técnica na qual a diferença na temperatura entre a substância e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência ficam sujeitos ao gradiente de temperatura controlada.

Geralmente, este gradiente envolve aquecimento da amostra e do material de referência de tal modo que a temperatura da amostra  $T_s$  cresce linearmente com o tempo. A diferença na temperatura  $\Delta T$  da amostra e da referência  $T_r$  ( $\Delta T = T_r - T_s$ ) é então monitorada e colocada em gráfico contra a temperatura da amostra para proporcionar um termograma diferencial. O material de referência é inerte, como alumina, carvão de silício ou pérolas de vidro.<sup>29</sup>

As técnicas TG/DTA têm sido utilizadas por vários pesquisadores para a investigação da estabilidade térmica de diversos tipos de semicondutores.<sup>35,41-</sup>

43

### 1.1.3. Espalhamento Raman

Em 1928, o físico indiano C. V. Raman descobriu que o comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação espalhada por certas moléculas difere do feixe incidente e que, os deslocamentos de comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento.<sup>29</sup>

Os espectros Raman são obtidos irradiando-se uma amostra com fonte laser de radiação monocromática no visível ou no infravermelho próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido em certo ângulo (frequentemente  $90^\circ$ ) com espectrômetro apropriado. As intensidades das linhas Raman são quando muito, 0,001% da intensidade da fonte. A instrumentação para a espectroscopia Raman consiste de três componentes: fonte laser, sistema de iluminação da amostra e espectrômetro apropriado.<sup>29</sup>

O espalhamento Raman é obtido a partir de alterações vibracionais, associadas com a absorção no infravermelho. Assim, a diferença de

comprimento de onda entre a radiação visível incidente e a espalhada corresponde a comprimentos de onda na região do infravermelho médio.<sup>29,44,45</sup>

A técnica Raman é frequentemente superior ao infravermelho para investigação de sistemas inorgânicos, pois as energias vibracionais da ligação metal-ligante estão geralmente na região de 100 a 700  $\text{cm}^{-1}$ , difícil de ser estudada experimentalmente. Estas vibrações são frequentemente ativas no Raman e as frequências facilmente observadas. Estudos de Raman são fontes de informação potencialmente úteis para composição, estrutura e estabilidade de compostos.<sup>46</sup>

A espectroscopia Raman tem sido satisfatoriamente aplicada em análises qualitativas e quantitativas de semicondutores<sup>22,47-50</sup> e corantes, assim como de amostras resultantes da adsorção.<sup>26</sup>

#### **1.1.4. Espectrometria de Energia Dispersiva de raios-X (EDX)**

A microanálise é uma das mais importantes técnicas para a análise química de materiais inorgânicos e orgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, é possível determinar a composição do material e a distribuição dos elementos constituintes. Na espectroscopia por energia dispersiva, os raios-X são distribuídos no espectro por ordem de energia e de número atômico. Este tipo de detector é acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.<sup>29</sup>

#### **1.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Atualmente, informações sobre superfícies com considerável resolução são obtidas por técnicas como microscopia eletrônica.<sup>29</sup> Para se obter a imagem

por esta técnica, a superfície da amostra sólida é varrida, com feixe de elétrons finamente focalizado ou com sonda apropriada. O rastreamento é padrão de varredura, semelhante ao usado em tubo de raios catódicos ou televisão, no qual o feixe de elétrons é deslocado sobre a superfície em linha reta (direção-x), retornado à posição inicial e deslocado para baixo (direção-y) com incremento padrão. Esse processo é repetido até a área desejada da superfície ter sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido sobre a superfície (direção-z) e armazenado em computador, no qual é convertido em imagem.<sup>29</sup>

Vários tipos de sinais são produzidos pela superfície neste processo, incluindo os elétrons espalhados, secundários e Auger, fótons de fluorescência de raios-X e fótons de várias energias. Os sinais de maior interesse para formação da imagem são os elétrons secundários e os espalhados. À medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra, os sinais sofrem alterações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, enquanto os espalhados fornecem imagem característica de variação de composição.

A microscopia eletrônica fornece informação morfológica<sup>31,36,53-55</sup> e topográfica<sup>32,35,41,53</sup> sobre as superfícies dos sólidos, necessárias para entender seu comportamento. Assim, a análise através de microscopia eletrônica representa o primeiro passo no estudo das propriedades de superfície.<sup>29</sup>

### 1.1.6. Análise Textural

Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas na caracterização de materiais destacam-se as análises através de isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> e área BET, na qual se obtém informações relativas às áreas superficiais, volume e diâmetro de poro.<sup>54</sup>

Ao se colocar o sólido finamente dividido em contato com gás, ocorre diminuição progressiva da pressão parcial do gás e aumento da massa do sólido. Este fenômeno, denominado adsorção, ocorre em função de interações físicas e/ou químicas existentes entre o gás e o sólido. A partir de isotermas de adsorção, determinam-se as propriedades texturais dos sólidos.<sup>55</sup> Medidas de adsorção de gases são amplamente utilizadas para determinação da área superficial e distribuição dos poros de grande variedade de materiais como adsorventes, catalisadores, pigmentos, cerâmicas e materiais de construção.<sup>54</sup>

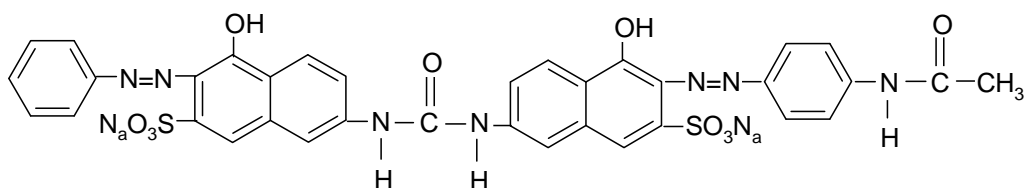
A caracterização físico-química microestrutural é fundamental para compreender o comportamento de adsorção no sólido.<sup>56</sup> Estes dados são importantes uma vez que a fotocatalise heterogênea é um fenômeno superficial e, portanto, altamente correlato à medida de área superficial específica.

### 1.2. Direct Red 23 como substrato

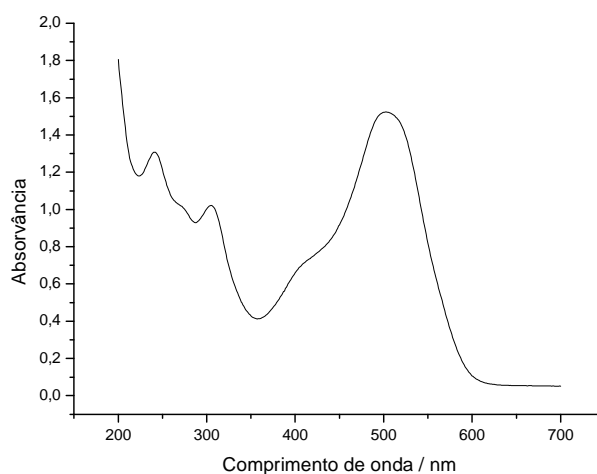
O corante Direct Red 23, DR23, com Colour Index (C.I.) 29160, é um diazo corante utilizado na indústria têxtil e outras. A estrutura do DR23, Fig. 7 (a), é denominada segundo o CAS como ácido 3-[[[4-(acetilamino)fenil]azo]-4-hidroxi-7-[[[[5-hidroxi-6-(fenilazo)-7-sulfo-2-naftalenil]-amino]carbo-nil]amino]-2-naftalenosulfonato de sódio, com fórmula molecular C<sub>35</sub>H<sub>27</sub>N<sub>7</sub>O<sub>10</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> e massa molecular 815,73 g mol<sup>-1</sup>. Apresenta coloração vermelha e absorção máxima

em 503 nm com absorvidade molar,  $\epsilon$ , igual a  $2,54 \times 10^4 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $r = 0,999$ ) em meio aquoso.<sup>57</sup> Além disso, possui duas bandas em 243 e 305 nm correspondentes aos grupos aromáticos, como mostra o espectro eletrônico na Figura 7 (b).

(a)



(b)



**Figura 7.** Estrutura química (a) e estrutura eletrônica (b) do diazo corante Direct Red 23.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Geral

Este trabalho tem como objetivo estudar a formação de nanopartículas do semicondutor ZnO (tipo-*n*) puro e misturado com Ag<sub>2</sub>O (tipo-*p*) em diferentes temperaturas, dando continuidade à investigação sobre a capacidade fotocatalítica de descoloração do diazo corante direct red 23 em função da adsorção deste na superfície do material sintetizado.

### 2.2. Específicos

- ✓ Investigar o efeito da temperatura na síntese das nanopartículas de ZnO puro e misturado com Ag<sub>2</sub>O;
- ✓ Caracterizar a estrutura e a morfologia da superfície dos materiais sintetizados por:
  - Difractometria de raios-X (DRX).
  - Análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA).
  - Espalhamento Raman.
  - Espectrometria de energia dispersiva de raios-X.
  - Microscopia eletrônica de varredura.
  - Análise textural.
- ✓ Investigar a eficiência fotocatalítica através da determinação da constante de velocidade de descoloração do azo corante por espectrofotometria UV-Vis em função da concentração do material sintetizado em diferentes temperaturas.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Materiais

O diazo corante direct red 23 ( $C_{35}H_{27}N_7S_2O_{10}Na_2$ ), C. I. 29160 ( $\epsilon = 2,54 \times 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ )<sup>22</sup> foi gentilmente cedido pela empresa Chemical S.A. O óxido de zinco, ZnO (Nuclear, PA), denominado no presente trabalho como comercial, foi usado como semicondutor e adsorvente. Ambos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia. Todos os outros reagentes como nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Synth, 99,4%), ácido oxálico dihidratado ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , A.C.S., 99,5%) e nitrato de prata ( $AgNO_3$ , Nuclear, 99,8%), foram de grau analítico. As soluções foram preparadas usando água ultrapura obtida através do ultrapurificador (Elga modelo USF CE). O forno mufla (Marconi MA385) foi utilizado para calcinação e sinterização das amostras.

#### 3.2. Síntese

##### 3.2.1. Óxido de zinco

Soluções de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$   $0,40 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido oxálico anidro  $0,60 \text{ mol L}^{-1}$  em água deionizada (MilliQ) de igual volume foram levadas isoladamente até ebulição. Nesta temperatura, a solução de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  foi imediatamente adicionada ao ácido oxálico e o aquecimento interrompido. A mistura resultante foi mantida, sob agitação (300 rpm – Fisatom 752), até temperatura ambiente. O precipitado formado foi filtrado a vácuo (Schleicher & Schuell, diâmetro  $47 \pm 0,5 \text{ mm}$ , poro  $0,2 \mu\text{m}$ ) e lavado por diversas vezes com água destilada, secado ao ar por uma noite e a  $100^\circ\text{C}$  (Biopar S150SD) por 3 h.<sup>27</sup> Cerca de 2,0 g do composto formado foi introduzido na mufla (Marconi MA385), aquecido na

faixa de 5 a 10°C por minuto até atingir a temperatura de calcinação desejada. A calcinação foi realizada em diferentes temperaturas (200, 400, 600, 800, 1000 e 1200°C) por 12h para verificar as diferentes estruturas de ZnO.

### **3.2.2. Mistura de óxido de zinco e óxido de prata**

O procedimento utilizado para a síntese de óxido de zinco foi repetido para a síntese de óxido de zinco misturado com óxido de prata. Além de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,40 mol L<sup>-1</sup>) e  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (0,60 mol L<sup>-1</sup>) foi adicionado igual volume de  $\text{AgNO}_3$  (0,40 mol L<sup>-1</sup>). As calcinações foram realizadas por 12h em 400, 600 e 1000°C.

### **3.3. Caracterização**

Os estudos sobre a influência da temperatura de calcinação na estrutura cristalina das amostras sintetizadas de ZnO puro e misturado com óxido de prata ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), assim como a existência de fases secundárias na composição do produto final, foram realizados por difração de raios-X (DRX). As medidas de difração de raios-X foram obtidas pelo método do pó, utilizando o equipamento da Rigaku RINT 2000 Diffractometer com fonte de radiação  $\text{Cu-K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,5418$  Å). Os difratogramas foram coletados com média de 3 varreduras sucessivas a velocidade de 1°/min.

Análises térmicas medidas por termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas, utilizando-se o equipamento SEIKO 6300 em atmosfera de ar de 30°C a 1200°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. A alumina foi utilizada como substância de referência para determinar a perda de massa do material com elevação de temperatura.

Os modos vibracionais do material preparado foram obtidos pelos espectros de espalhamento Raman no espectrômetro Bruker FT – Raman RFS 100. A excitação em 1064 nm foi obtida através do laser de Nd/YAG com potência do feixe de 200 mW. Utilizou-se o sistema de varredura com acúmulo de 256 scans e resolução espectral de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

A determinação qualitativa e quantitativa da composição da amostra foi realizada por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (Philips FEI Quanta 200). A morfologia e a organização estrutural das amostras preparadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, MEV, (Philips FEI Quanta 200).

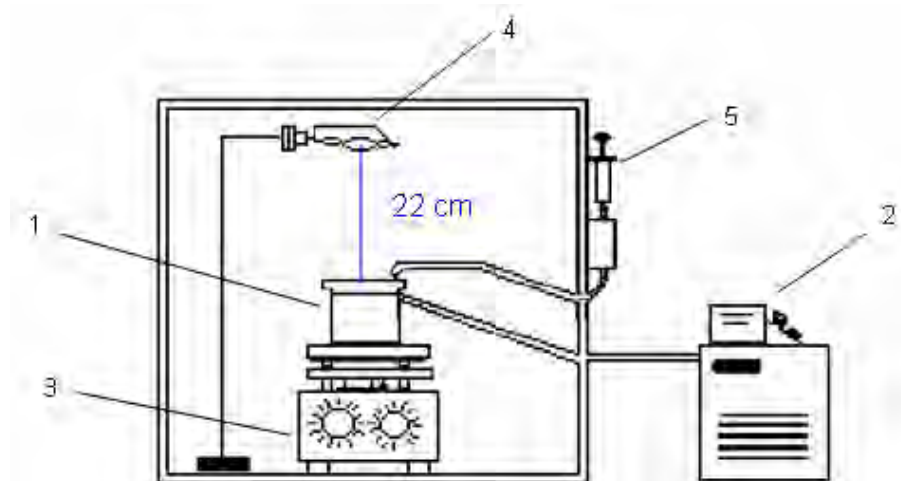
A análise textural dos materiais foi realizada utilizando-se o equipamento Quantachrome NovaWin version 10.01. As amostras foram pré-tratadas a  $300^{\circ}\text{C}$ , durante 3 h sob vácuo para medir os parâmetros texturais como área superficial, volume dos poros e raio dos poros.

### **3.4. Fotocatálise**

As irradiações das amostras foram realizadas no interior de uma câmara de madeira com dimensões iguais a  $50\times 50\times 50\text{ cm}$ , forrada internamente com papel alumínio, Figura 8. O diazo corante DR23 foi adsorvido na superfície do material sintetizado em reator de vidro borossilicato (200 mL), aberto à atmosfera (1), com parede dupla para circulação de água proveniente do banho termostático com refrigeração (Microquímica MQ8TC) (2), mantendo-se a temperatura fixa em  $30,0\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

150 mL da suspensão formada por  $0,75\times 10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$  de DR23 e  $2,0\text{ g L}^{-1}$  do fotocatalisador foi agitada a 600 rpm (Fisatom 752) (3) por 60 min no escuro

para atingir o equilíbrio de adsorção-dessorção. A irradiação da suspensão foi realizada no mesmo reator usando-se a lâmpada de vapor de Hg sem bulbo de 125 W (4), posicionada horizontalmente a 22 cm do reator. A irradiância ( $1600,0 \pm 20,0 \mu\text{W cm}^{-2}$ ) foi medida através do radiômetro (Topcon UVR-2). Alíquotas (1,1 mL) de DR23 descolorido foram removidas (5) em intervalos regulares pré-determinados (0; 5; 10; 15; 20; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 210 e 240 min) filtradas (Millipore –  $0,22 \mu\text{m}$ ) e imediatamente analisadas por espectrofotometria UV-Vis de 200 a 900 nm (Ocean Optics USB4000) em 503 nm. O pH (Marte MB10) das alíquotas foi determinado após a medida da absorvância.



**Figura 8.** Câmara de irradiação: (1) reator de vidro borossilicato, (2) banho termostático com refrigeração, (3) agitador magnético, (4) lâmpada de vapor de Hg e (5) seringa plástica de 5 mL.

As constantes de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , foram determinadas graficamente a partir da inclinação da reta entre o logaritmo natural da absorvância de DR23 em função do tempo de irradiação sob condição de pseudo-primeira ordem,<sup>24</sup> ou seja, mantendo-se a concentração do semicondutor muito maior que a do corante, segundo a equação (11).

$$\ln[A]_t = -k_{obs}t + \ln[A]_0 \quad (11)$$

Nesta equação,  $[A]_t$  representa a absorvância ou concentração do diazo corante no tempo  $t$  e  $[A]_0$ , no tempo zero.

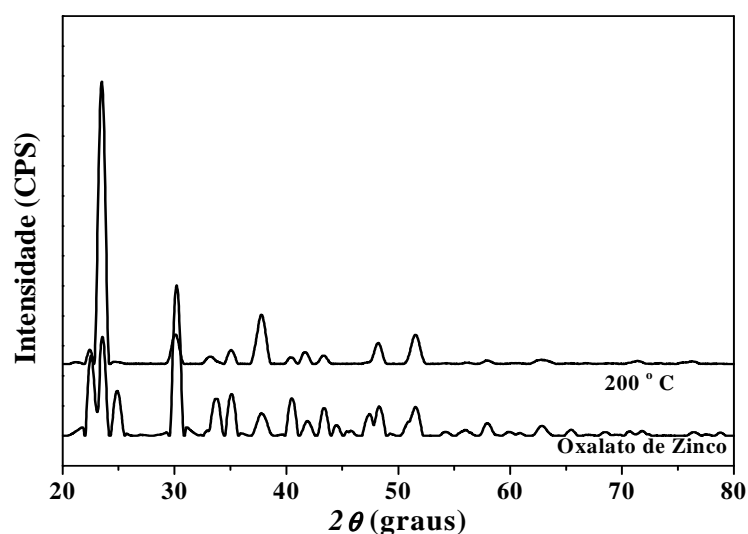
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização dos materiais

#### 4.1.1. Difração de raios-X

##### 4.1.1.1 ZnO

O difratograma da amostra resultante da síntese de ZnO indicou que o material obtido foi o oxalato de zinco ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ ). Comparando-se os difratogramas da Figura 9, observa-se que os picos de difração do oxalato de zinco tratado a 200°C coincidem com os picos de difração do oxalato de zinco sintetizado. Portanto, esta temperatura não é suficiente para obtenção de ZnO.



**Figura 9:** Difratogramas de raios-X do oxalato de zinco puro e calcinado a 200°C por 12 h.

Através de comparações com resultados da literatura e banco de dados JCPDFWIN (versão 2003), ficha cristalográfica 13-7586, verificou-se que as amostras de ZnO sintetizadas e calcinadas a 400, 600, 800, 1000 e 1200°C pertencem ao sistema hexagonal  $P6_3mc$  (186). A comparação entre os

parâmetros de rede das amostras e os da ficha de comparação ( $a=3,2427 \text{ \AA}$  e  $c= 5,1948 \text{ \AA}$ ) foi realizada utilizando-se as equações (12) e (13):

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3}\text{sen}\theta} \sqrt{h^2 + hk + k^2} \quad (12)$$

$$c = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta} l \quad (13)$$

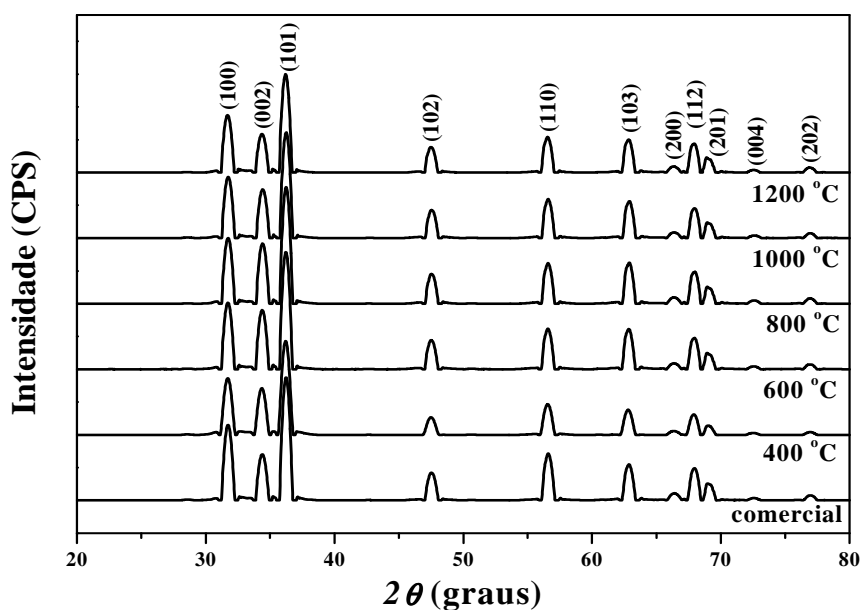
em que  $\lambda$  é o comprimento de onda do feixe incidente,  $\theta$  o ângulo de incidência com a superfície e  $h$ ,  $k$  e  $l$  os índices dos planos.

Para simetria hexagonal os parâmetros de rede são  $a = b \neq c$  e os ângulos entre estes parâmetros,  $\alpha = \beta \neq \gamma$ . Os resultados ilustrados na Tabela 1 mostram que não ocorreram variações significativas, ou seja, erro menor que 1%.

**Tabela 1:** Parâmetros de rede das amostras sintetizadas de ZnO calcinadas (12 h) em diferentes temperaturas, assim como, de ZnO comercial.

ZnO	Parâmetros de rede (Å)	
	a	c
Comercial	3,2562	5,2105
400 °C	3,2562	5,2282
600 °C	3,2562	5,2105
800 °C	3,2562	5,2105
1000 °C	3,2562	5,2105
1200 °C	3,2562	5,2105

Através dos dados da Tabela 1 e dos difratogramas ilustrados na Figura 10, pode ser observada que a interconversão do oxalato de zinco para ZnO ocorre a partir de 400°C, verificada através da comparação com ZnO comercial. A partir desta temperatura de calcinação observa-se a total transformação da fase oxalato de zinco para ZnO.



**Figura 10:** Difratogramas de raios-X do ZnO comercial e das amostras sintetizadas de ZnO calcinadas em diferentes temperaturas (400, 600, 800, 1000 e 1200°C) por 12 h.

#### 4.1.1.2 Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO

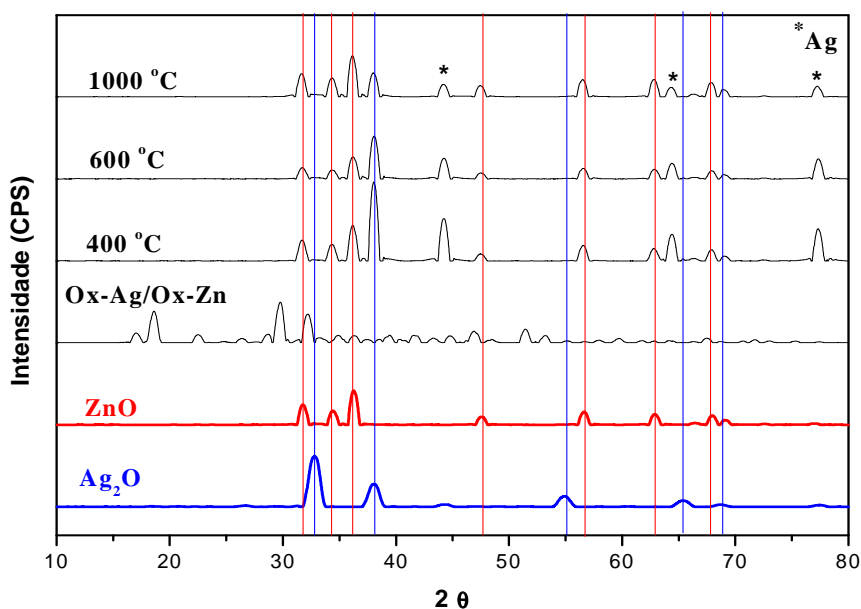
Com relação à síntese da amostra não calcinada de ZnO, sintetizada e misturada com óxido de prata, Figura 11, a comparação através do banco de dados mostra que, existe mistura de duas fases: oxalato de prata e oxalato de zinco ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{ZnC}_2\text{O}_4$ ). A maioria dos picos de difração pertence ao oxalato de prata, o qual através da ficha de comparação (n° 22-1335) apresenta sistema cristalino monoclinico primitivo, grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{n}$  (14) e parâmetros de rede  $a = 9,368 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,203 \text{ \AA}$  e  $c = 3,455 \text{ \AA}$ .

Os difratogramas das amostras calcinadas mostram que a 400°C ocorre a conversão do oxalato misto ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{ZnC}_2\text{O}_4$ ) em ZnO, Ag<sub>2</sub>O e Ag, os quais permanecem em 600°C e 1000°C. Por outro lado, observou-se o aparecimento de um pico de difração de Ag, em aproximadamente 64,44° associado ao plano

(220), o qual não apareceu no difratograma de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , Figura 12. Este pico pode ser relacionado à outra fase de Ag resultante da decomposição de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , quando aquecido em meio de ZnO entre 200 e 250°C,<sup>14</sup> equação 14:



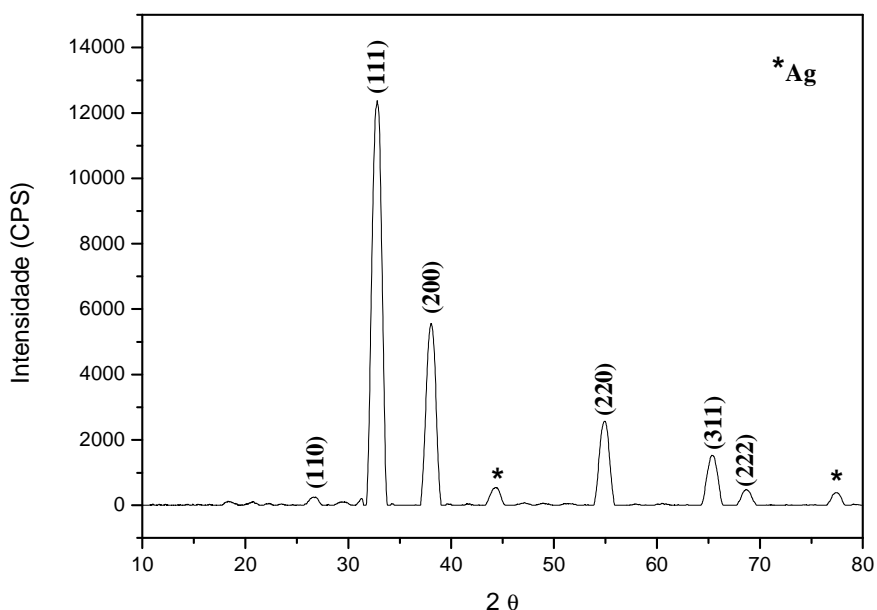
Esta reação de decomposição justifica a diminuição da intensidade do pico de difração de  $\text{Ag}_2\text{O}$  nas amostras calcinadas com a elevação da temperatura, Figura 11.



**Figura 11:** Difratograma de raios-X  $\text{Ag}_2\text{O}$ , ZnO comercial, oxalato misto sintetizado (oxalato de Zn e oxalato de Ag) e calcinado em diferentes temperaturas (400, 600 e 1000°C) por 12 h.

Como não foram observadas variações nas posições dos picos característicos de difração de ZnO, atribui-se que ocorra apenas formação da mistura de ZnO,  $\text{Ag}_2\text{O}$  e Ag com aglomeração de Ag e  $\text{Ag}_2\text{O}$  na superfície de

ZnO. Isto justifica as alterações nas intensidades dos picos nos difratogramas correspondentes às fases Ag e ZnO.



**Figura 12:** Difratograma de raios-X de  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

A diminuição gradual da intensidade dos picos característicos assim como da quantidade de Ag com elevação da temperatura (600 e 1000°C) podem ser representadas pelas equações (15) e (16). Estas representam respectivamente a perda de prata do sistema devido à aglomeração de Ag em ZnO entre 350°C e 957°C e o processo de fusão de Ag em 957°C.



A diminuição observada na intensidade dos picos correspondentes ao ZnO em 400 e 600°C, assim como o pequeno aumento em 1000°C indicam respectivamente diminuição e aumento da quantidade de ZnO na amostra, os quais também podem ser justificados pelas equações (15) e (16). A

aglomeração de Ag e Ag<sub>2</sub>O em ZnO diminui a quantidade da fase pura no sistema entre 350°C e 957°C. Por outro lado, o pequeno aumento da intensidade do pico de ZnO em 1000°C pode ser justificado considerando-se a sinterização de Ag e Ag<sub>2</sub>O.

A Tabela 2 apresenta valores médios para o tamanho de cristalito estimados pela equação de Scherrer para as amostras puras e misturadas de semicondutores em diferentes temperaturas de calcinação. A partir destes resultados pode-se verificar que o tamanho médio de cristalito diminui com o aumento da temperatura de calcinação.

**Tabela 2:** Tamanho de cristalito calculado através da equação de Scherrer para os fotocatalisadores puros e sintetizados em diferentes temperaturas de calcinação.

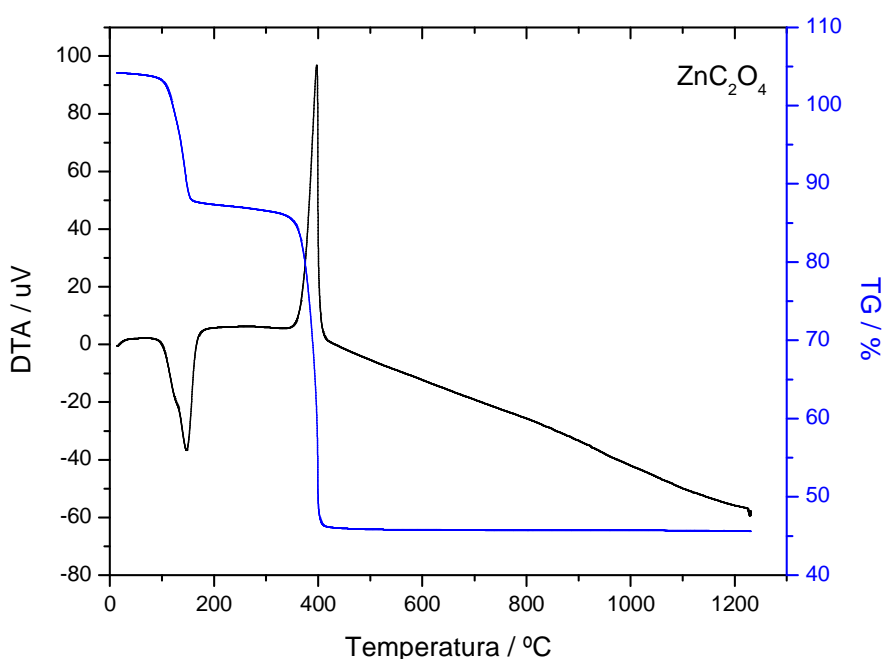
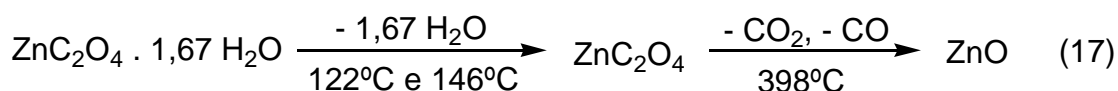
Tamanho de Cristalito (nm)		
Fotocatalisador	ZnO comercial	11,030
	ZnO 600°C	10,985
	ZnO 800°C	10,963
	ZnO 1000°C	10,956
	ZnO 1200°C	10,925
	Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 400°C	10,950
	Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 600°C	10,837
	Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 1000°C	10,752

Os resultados por difração de raios-X foram importantes para interpretação dos termogramas TG/DTA assim como para compreensão do comportamento dos oxalatos sintetizados com elevação da temperatura de calcinação.

## 4.1.2. Análise térmica TG/DTA

### 4.1.2.1. ZnO

As curvas TG/DTA em atmosfera de ar para oxalato de zinco hidratado ( $m_{\text{amostra}} 10,419 \text{ mg}$ ), Figura 13, mostra que a decomposição térmica do composto ocorre em duas etapas bem definidas, Tabela 3. A perda inicial (16,4 %) é um processo endotérmico e corresponde a dois tipos de água. A primeira é relativa à umidade do material e ocorreu em 11,8 min a 122 °C, enquanto a segunda à água de hidratação em 14,4 min a 146 °C. A segunda perda de massa (39,5 %) está relacionada à decomposição exotérmica do oxalato de zinco em 35,87 min a 398 °C. A partir desta temperatura não houve perda significativa de massa, o que indica a formação de ZnO, equação (17):



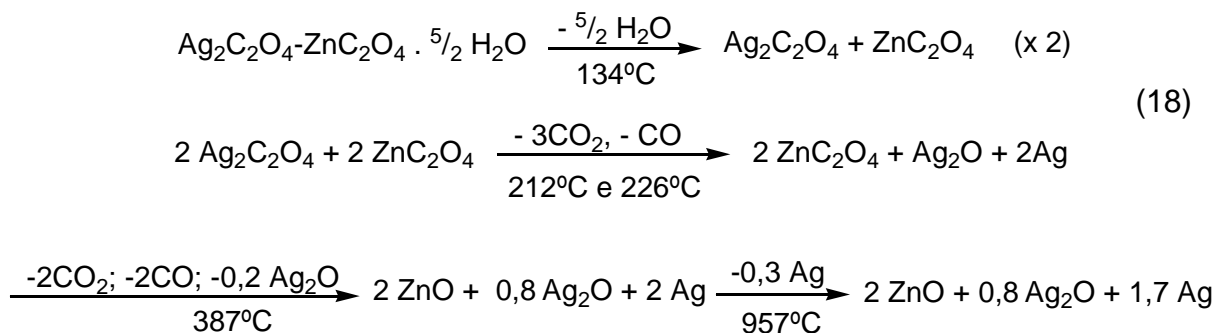
**Figura 13:** Curva TG/DTA da amostra sintetizada de  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ .

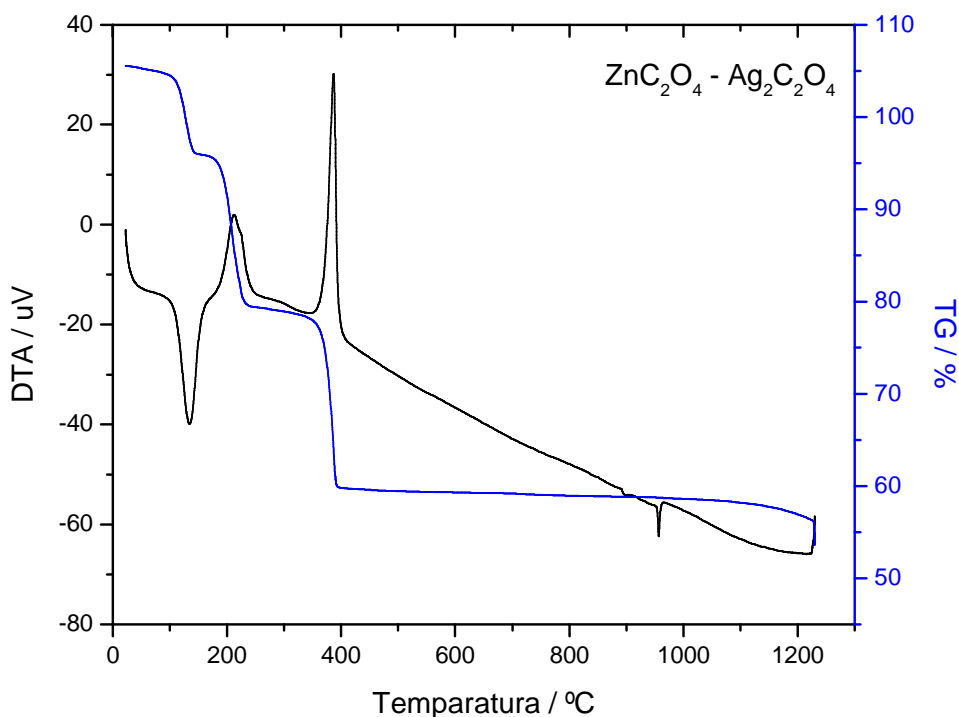
**Tabela 3:** Parâmetros obtidos a partir do termograma da Figura 13.

Etapa	Perda de massa / %		Temperatura / °C	Tempo / min	$\Delta H$
	observada	calculada			
1	16,4	16,39	122	11,8	> 0
			146	14,4	
2	39,5	39,25	398	35,87	< 0

#### 4.1.2.2. Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO

A curva termogravimétrica do oxalato misto de zinco e prata (Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) em atmosfera de ar ( $m_{amostra}$  10,555 mg), Figura 14, mostra que sua decomposição térmica ocorre através de quatro etapas, Tabela 4. A perda inicial, 9,1 %, em 12,93 min a 134 °C é um processo endotérmico de desidratação correspondente à liberação de  $5/2$  mol de água. A segunda perda, 16,0 %, em 212°C e 226°C está relacionada à decomposição exotérmica do Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> em Ag<sub>2</sub>O e Ag. A terceira perda, de 18,6 %, em 35,35 min e 387 °C corresponde à decomposição exotérmica total de ZnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e parcial de Ag<sub>2</sub>O. A última perda, de 3,1%, indicada pelo DTA em 90,38 min a 957 °C corresponde à fusão da prata metálica (P.F.<sub>teórico</sub> 961,78°C). O processo é endotérmico e está relacionado à perda de 0,3 mol de prata metálica. De 957°C a 1200°C, a diminuição gradativa da massa da amostra foi atribuída à decomposição total da prata metálica e de Ag<sub>2</sub>O, como mostrado na equação (18):





**Figura 14:** Curva TG/DTA da amostra sintetizada de  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$  e  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

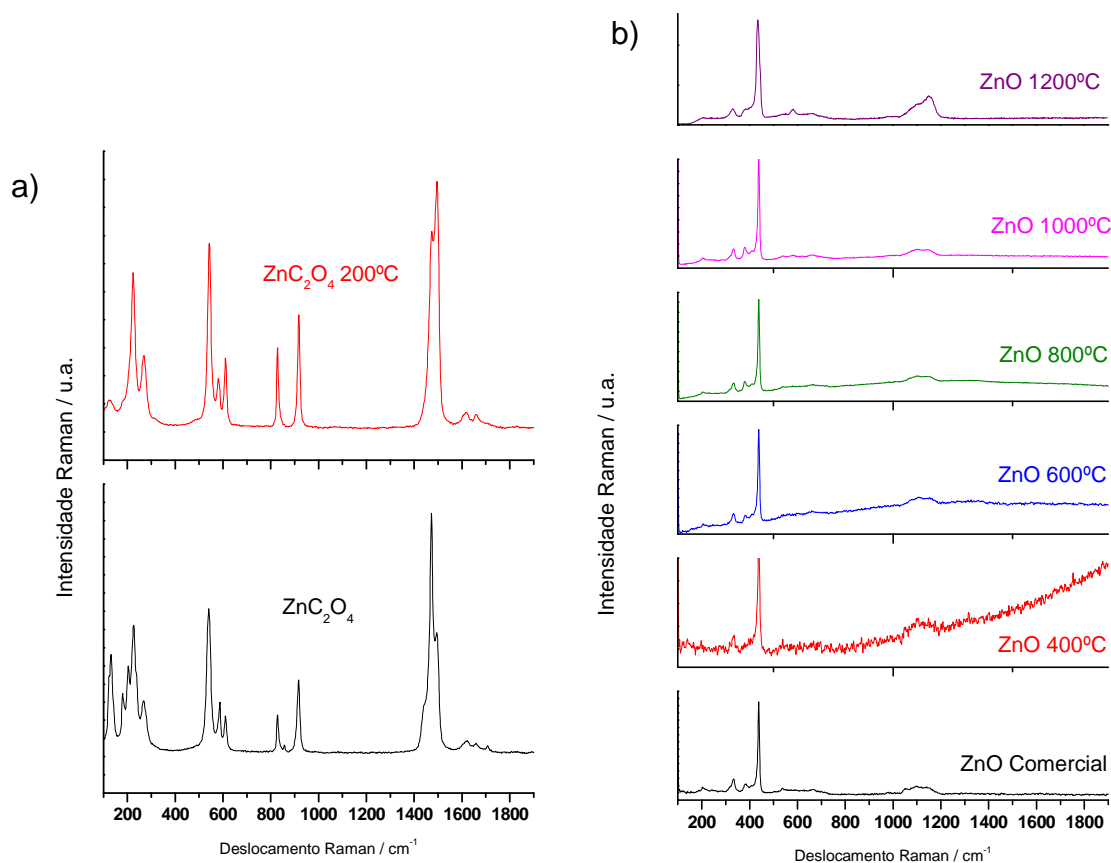
**Tabela 4:** Parâmetros obtidos a partir do termograma da Figura 14.

Etapa	Perda de massa / %		Temperatura / °C	Tempo / min	$\Delta H$
	observada	calculada			
1	9,1	8,97	134	12,93	> 0
2	16	15,93	212	19,7	< 0
			226	21,07	
3	18,6	18,96	387	35,35	< 0
4	3,1	3,22	957	90,38	> 0

### 4.1.3. Espalhamento Raman

#### 4.1.3.1. ZnO

Através da análise dos espectros de espalhamento Raman, Figura 15, verificou-se que a calcinação por 12 h de oxalato de zinco em 200°C não foi suficiente para obtenção de ZnO, porque além do espectro ser muito semelhante ao do oxalato de zinco, não há a banda característica de ZnO em  $437\text{ cm}^{-1}$ , como pode ser observado na Figura 15 (a).

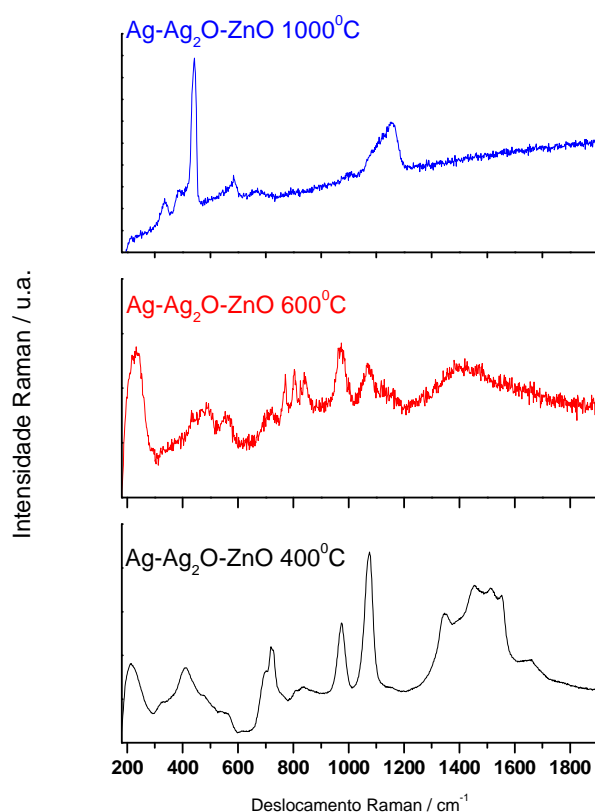


**Figura 15:** Espectros Raman (a) oxalato de zinco puro e mantido por 12h em  $200^\circ\text{C}$  e (b) ZnO comercial e amostras sintetizadas de ZnO calcinadas em diferentes temperaturas (400, 600, 800, 1000 e  $1200^\circ\text{C}$ ) por 12h.

Os espectros de espalhamento Raman das calcinações realizadas em temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$ , Figura 15 (b), mostraram que em  $400^\circ\text{C}$ , o espectro dominante é de ZnO com fluorescência devido às impurezas da queima incompleta do oxalato de zinco. A partir de  $600^\circ\text{C}$  o espectro não apresentou fluorescência e observou-se apenas o estiramento de ZnO  $\sim 437\text{ cm}^{-1}$ . Estes dados são importantes, pois complementam as informações obtidas dos difratogramas e termogramas, de que o material sintetizado e calcinado em  $600^\circ\text{C}$  por 12 h corresponde ao ZnO puro.

#### 4.1.3.2. Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO

Os espectros Raman das amostras de ZnO misturado com Ag e Ag<sub>2</sub>O, Figura 16, mostram que as calcinações realizadas a 400 e 600°C não apresentam o estiramento característico de ZnO em 437cm<sup>-1</sup>. Por outro lado, em 1000°C observa-se que o espectro corresponde ao de ZnO. Isto pode ser justificado através dos resultados de difração de raios-X, os quais mostraram que em temperaturas inferiores, 400°C, os materiais relacionados com prata (Ag e Ag<sub>2</sub>O) ocorrem em maiores concentrações na amostra. Em 600°C, parte de Ag<sub>2</sub>O decompõe-se em Ag e em 1000°C, devido à sinterização tanto de Ag<sub>2</sub>O quanto de Ag, é visualizado apenas o espectro característico de ZnO calcinado.

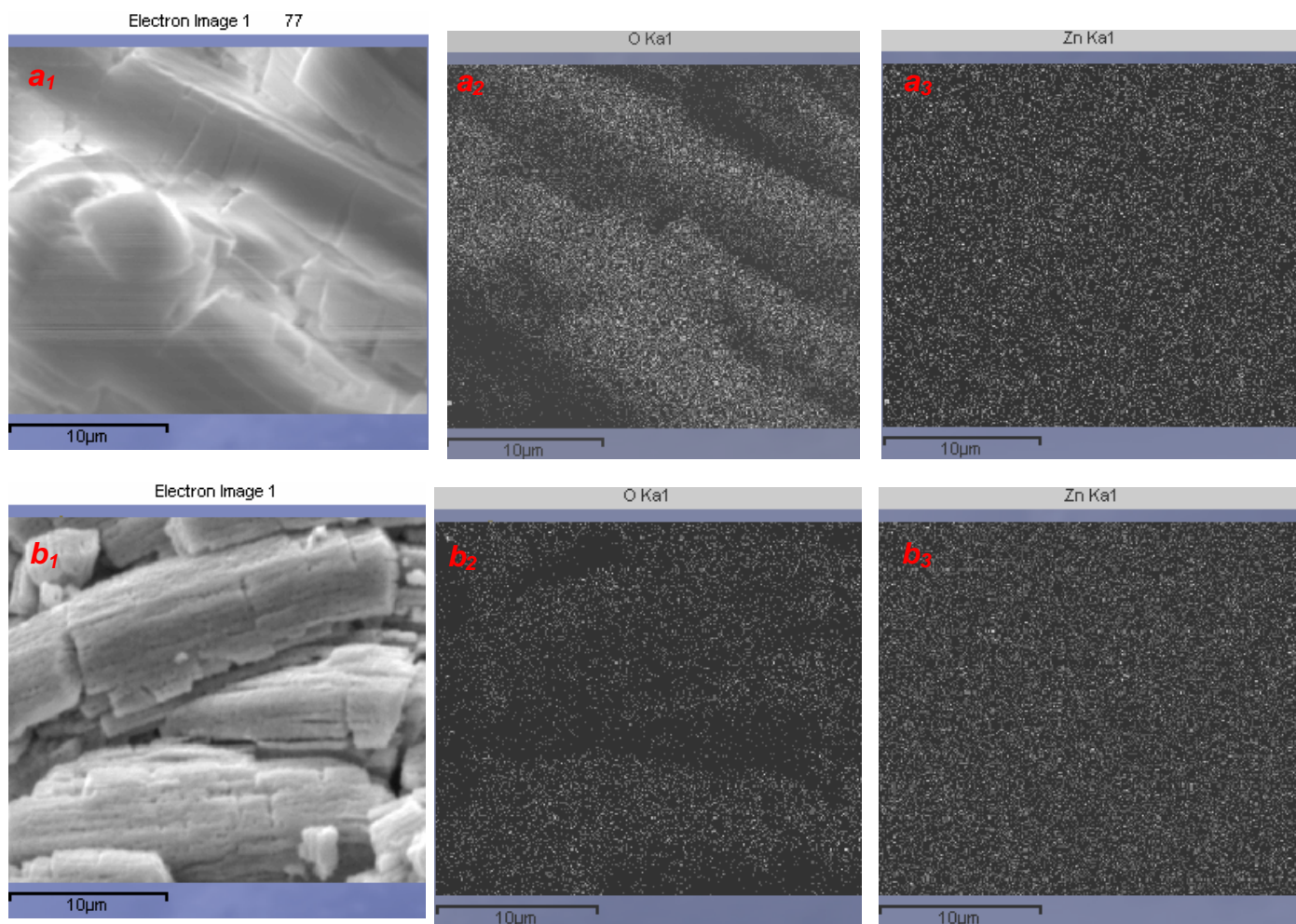


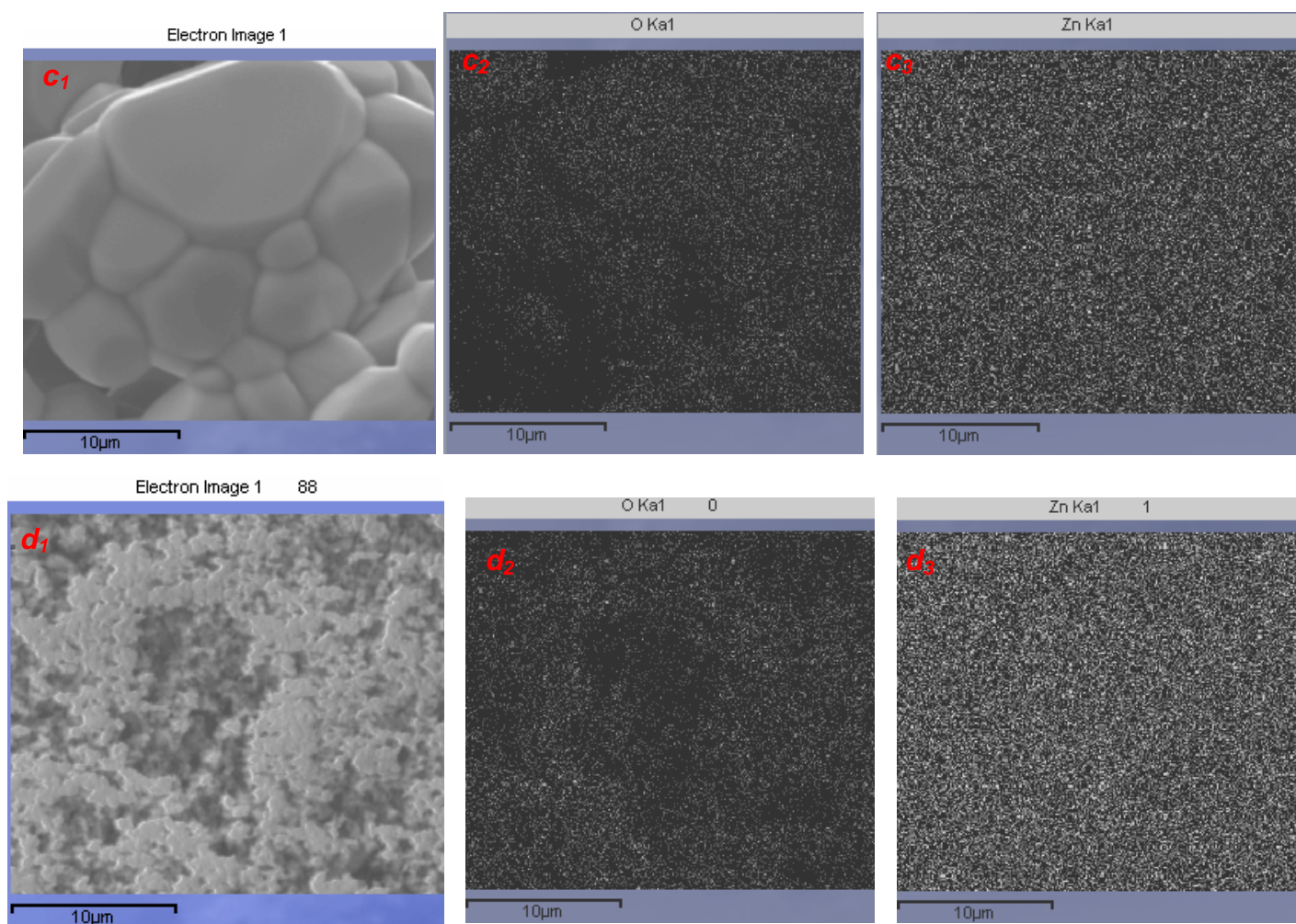
**Figura 16:** Espectros Raman de Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO sintetizado em diferentes temperaturas (400, 600 e 1000°C) por 12h.

#### 4.1.4. Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X

##### 4.1.4.1. ZnO

Imagens EDX foram registradas para indicar os elementos químicos presentes e sua distribuição na amostra. Os EDX da amostra sintetizada de oxalato de zinco ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ ) e resultantes de sua calcinação em 600 e 1200°C, Figura 17, mostraram que o oxigênio está distribuído nos filamentos que formam as estruturas tanto do oxalato quanto do óxido de zinco. Enquanto que o Zn está distribuído por toda a amostra analisada. A imagem EDX do ZnO comercial mostra a distribuição uniforme dos dois elementos por toda a amostra com maior concentração do elemento Zn.



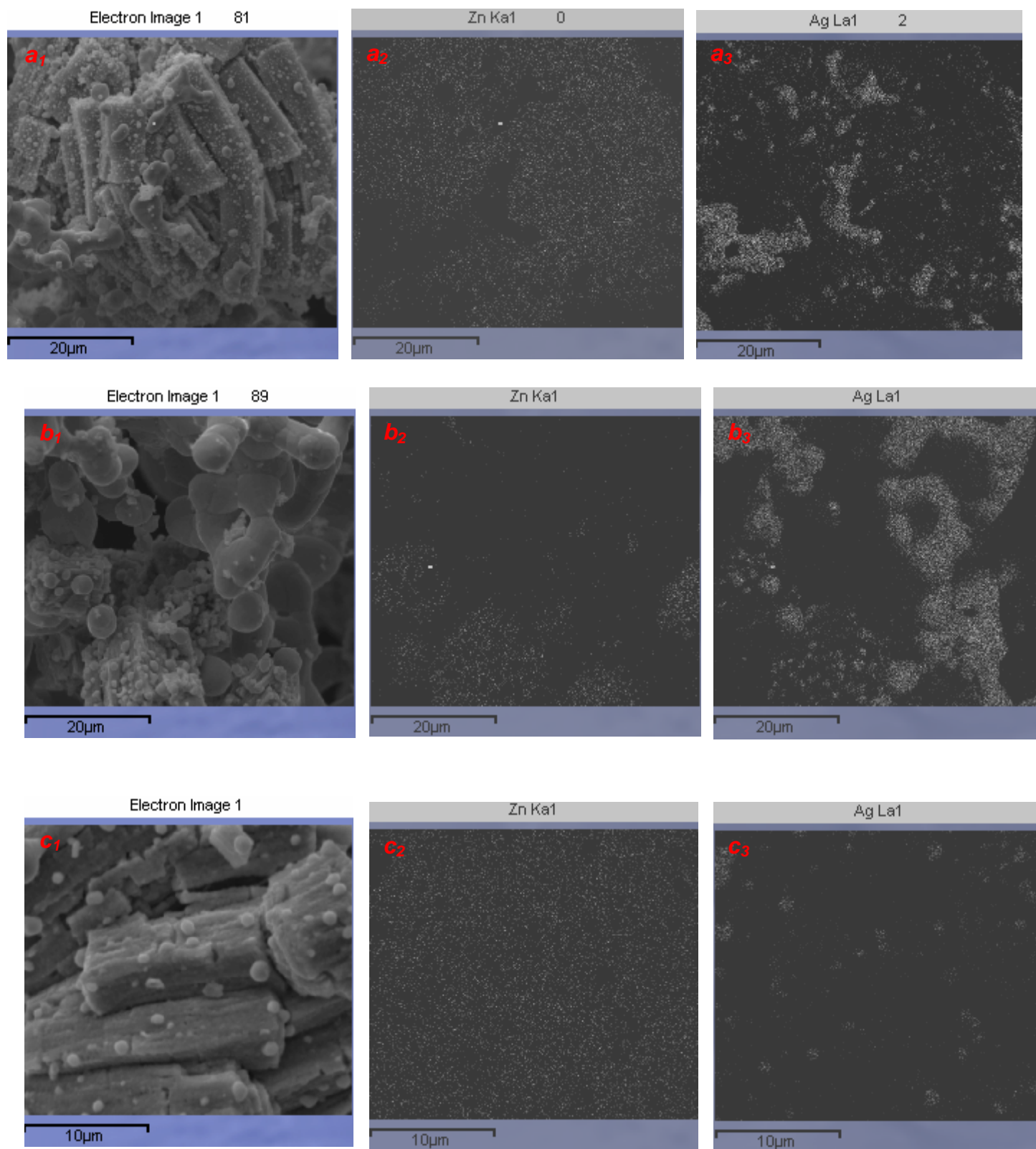


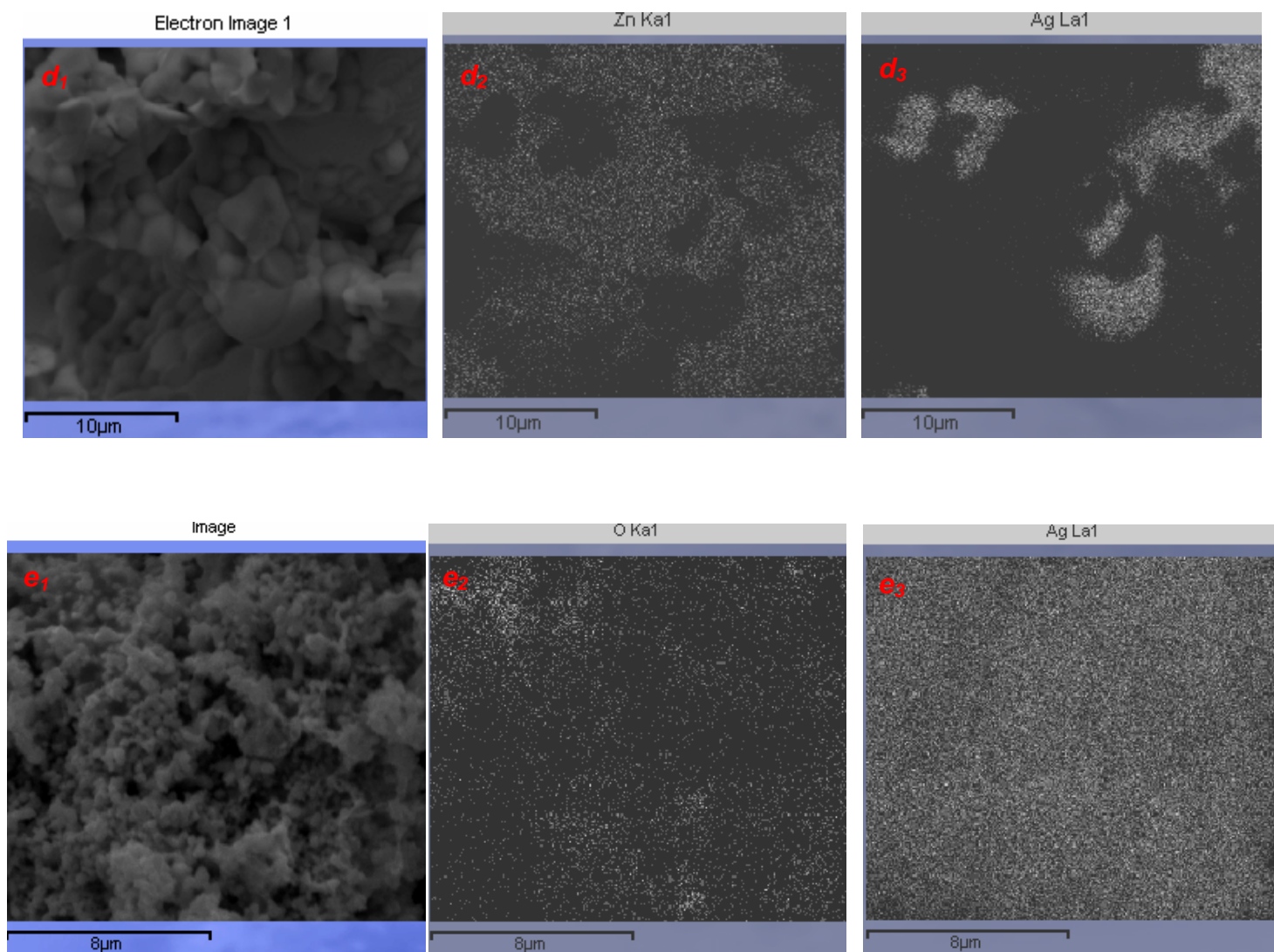
**Figura 17:** Distribuição dos elementos nas amostras de (a) oxalato de zinco, amostras calcinadas em (b) 600°C e (c) 1200°C por 12 h; (d) ZnO comercial.

#### 4.1.4.2. Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO

Com relação à síntese de Ag-A<sub>2</sub>O-ZnO, através da análise da distribuição dos elementos Zn e Ag, Figura 18(a)-(d), foram identificadas as estruturas com estes elementos. As imagens, Figura 18(b) e (c) desses elementos na amostra calcinada a 600°C, foram obtidas de duas regiões diferentes para confirmar que Ag está distribuída na superfície da amostra de maneira não uniforme.

A imagem EDS para Ag<sub>2</sub>O, Figura 18(e), apresenta distribuição mais uniforme dos elementos constituintes na área analisada com maior concentração de Ag.





**Figura 18:** Distribuição dos elementos nas amostras calcinadas por 12 h em (a) 400°C, (b) 600°C I, (c) 600°C II e (d) 1000°C; (e)  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

#### 4.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

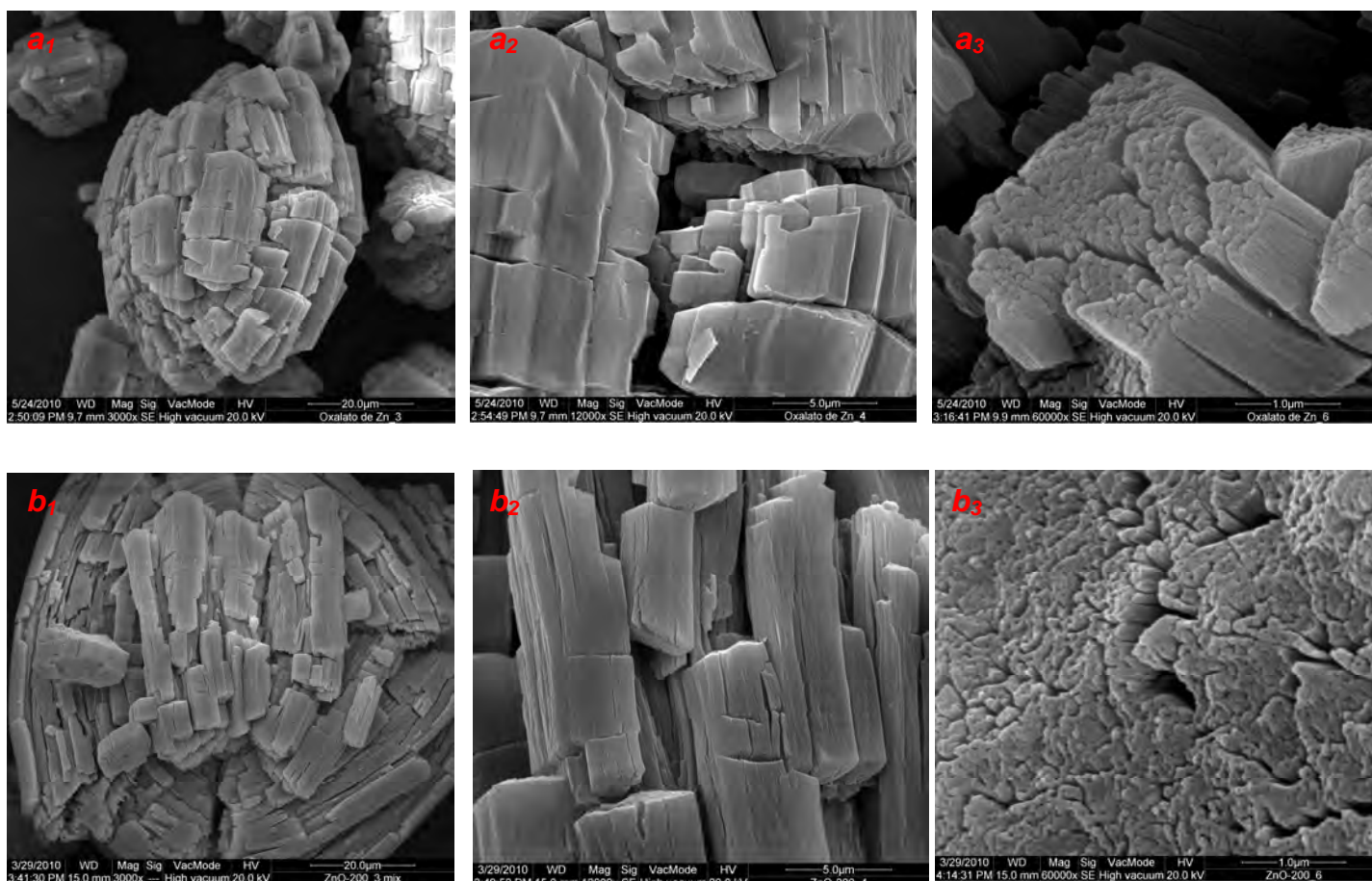
##### 4.1.5.1. ZnO

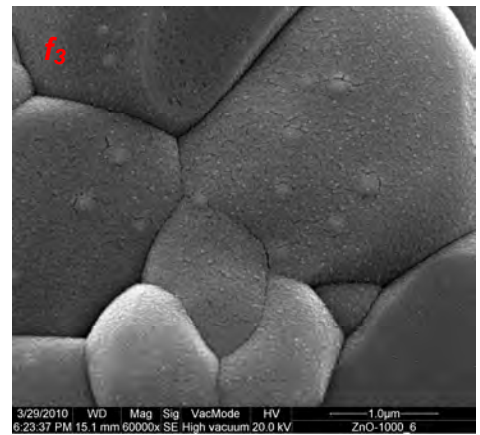
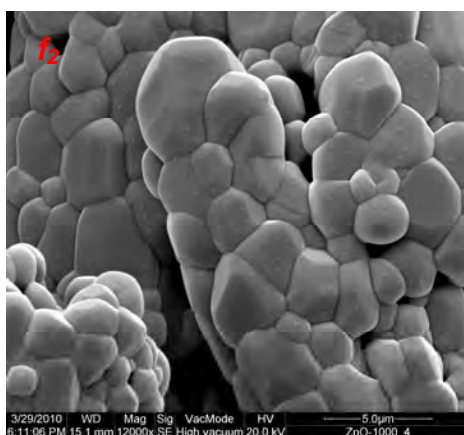
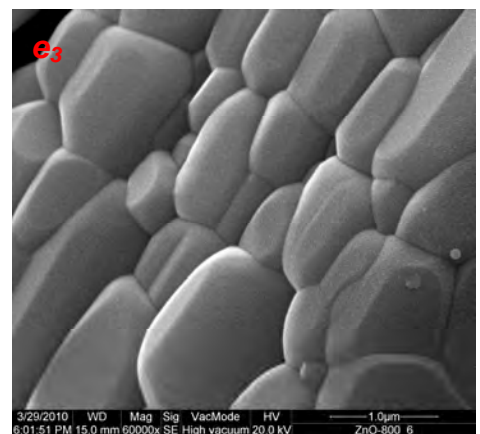
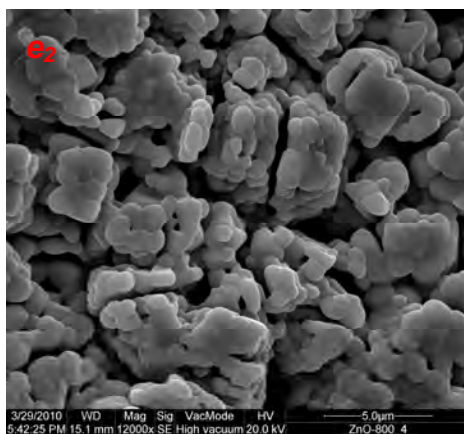
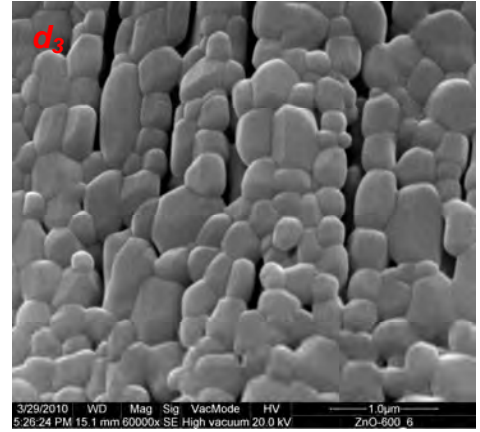
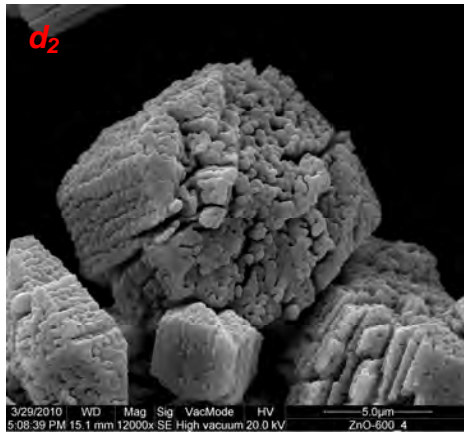
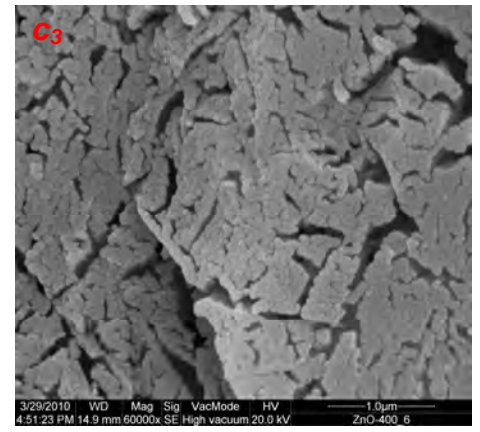
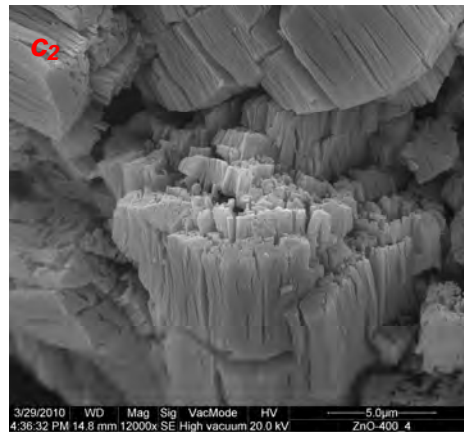
As imagens obtidas por MEV com aumentos de 3000x, 12000x e 60000x confirmaram que a estrutura do material calcinado a 200°C por 12 h mantém as mesmas características morfológicas do oxalato de zinco, Figura 19(a)-(b), ou seja, esta temperatura não foi suficiente para transformar oxalato de zinco em

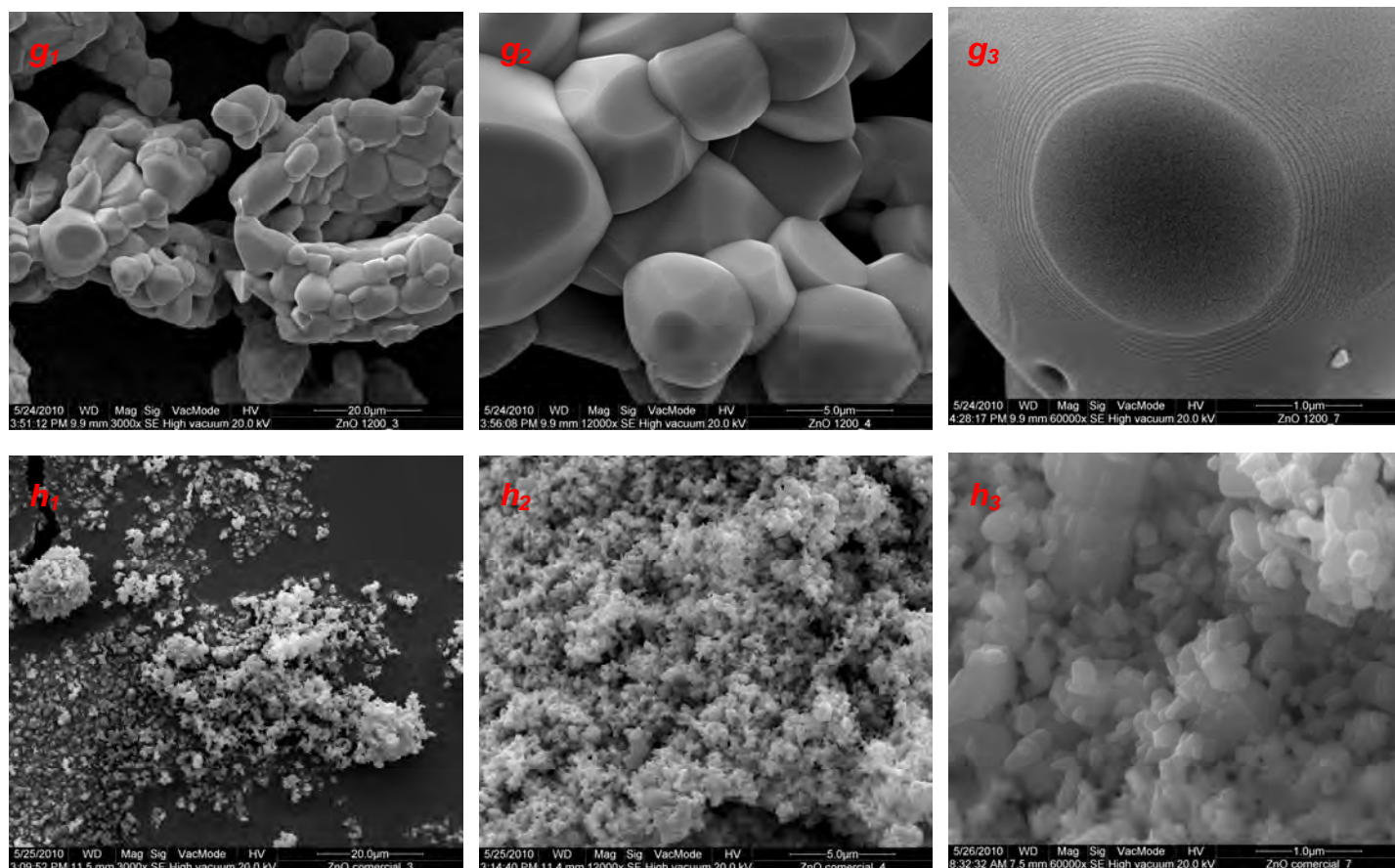
óxido de zinco, como verificado anteriormente pela difração de raios-X, TG/DTA e espalhamento Raman.

O aumento da temperatura de calcinação de 400 a 1200°C altera a morfologia e organização estrutural das partículas de ZnO, Figura 19(c)-(g). Em 400°C uma fenda começa a se formar na partícula, que se torna mais acentuada à medida em que a temperatura é elevada de 600 a 1200°C. A formação de nanopartículas foi observada a partir de 600°C, as quais apresentaram aumento significativo de tamanho e aglomeração com a elevação de temperatura, Figura 19(d)-(g). O aumento de tamanho pode ser justificado pela fusão dos cristalitos ao elevar a temperatura de calcinação.

Através da Figura 19(h), observa-se que a estrutura das partículas de ZnO comercial é totalmente diferente de ZnO sintetizado tanto no tamanho quanto na porosidade.







**Figura 19:** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) Oxalato de zinco, amostras calcinadas por 12 h em (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 600°C, (e) 800°C, (f) 1000°C e (g) 1200°C; (h) ZnO comercial.

#### 4.1.5.2. Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO

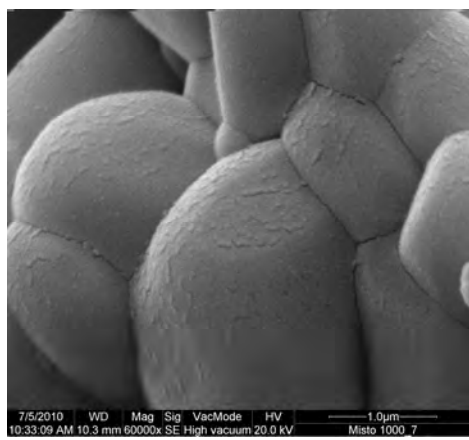
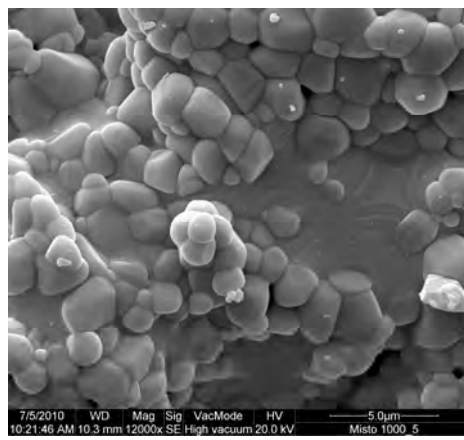
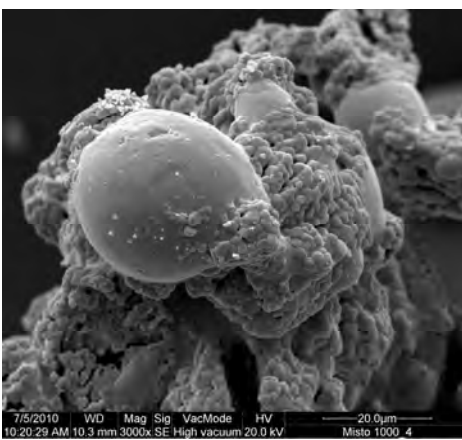
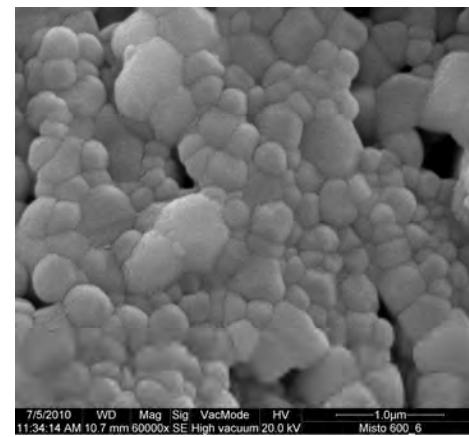
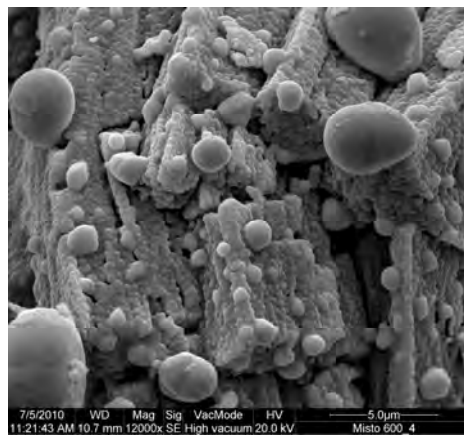
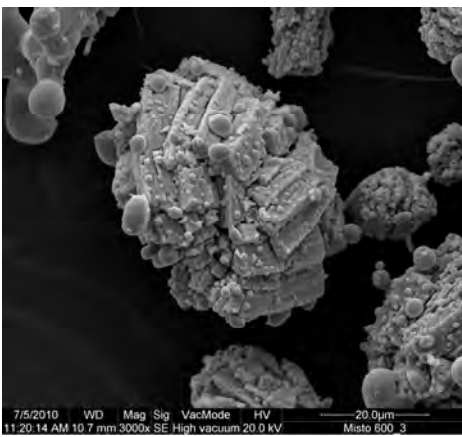
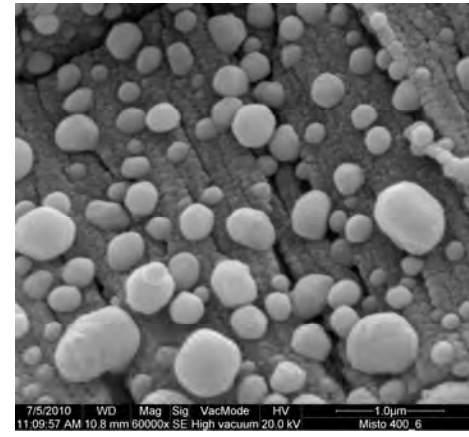
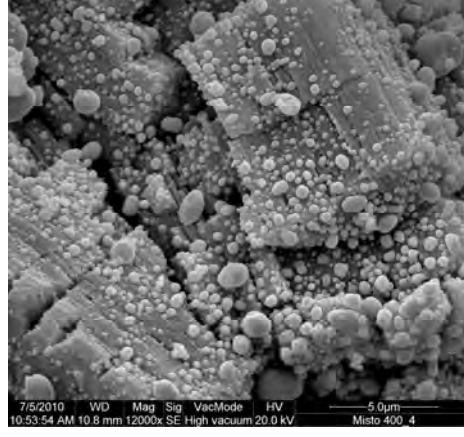
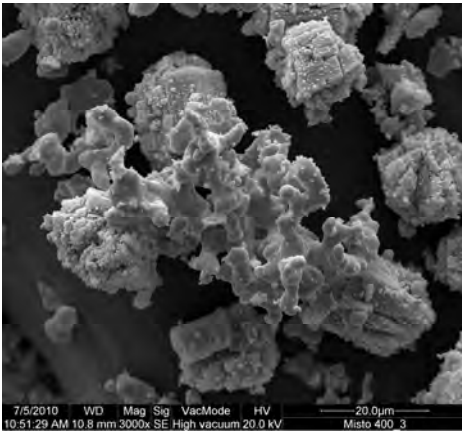
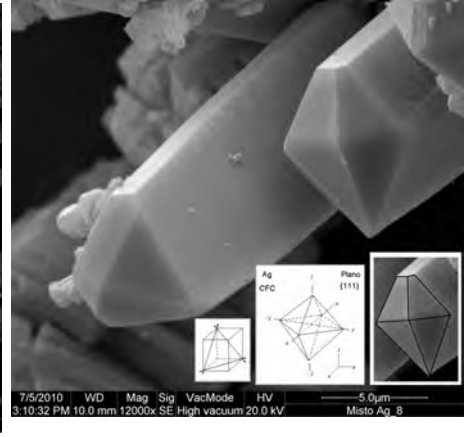
Com relação à síntese de Ag-A<sub>2</sub>O-ZnO, a Figura 20(a) mostra a imagem da mistura oxalato de zinco e oxalato de prata. Ao analisar esta imagem, observa-se que a morfologia e a organização estrutural da partícula no centro da Figura 20(a<sub>1</sub>) são semelhantes às do oxalato de zinco, Figura 19(a<sub>1</sub>). Por outro lado, a partir dos resultados obtidos pela distribuição dos elementos por EDX (Figura 18), sabe-se que o elemento Ag está presente com estrutura morfológicamente diferente e distribuído sobre a superfície do oxalato de zinco, Figura 20(a<sub>2</sub>). Para estes compostos verificou-se a existência de estruturas cristalinas cúbicas

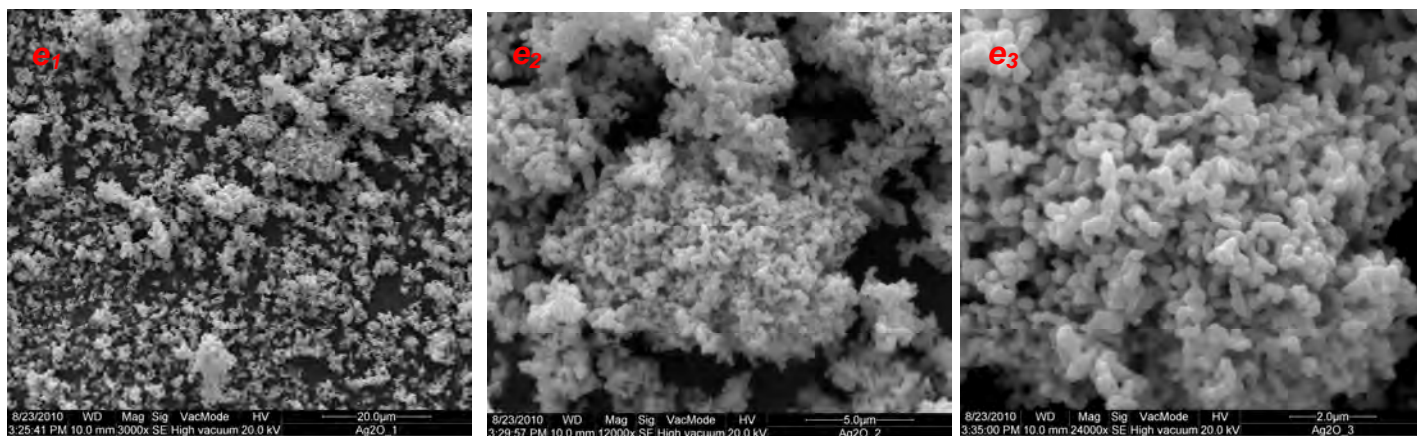
de face centrada (CFC), relacionadas ao plano {111} da prata metálica e observadas na Figura 20(a<sub>3</sub>).

Neste material também verificaram-se alterações na morfologia e organização estrutural das partículas com elevação da temperatura de calcinação de 400 a 1000°C, Figura 20(b)-(d). A partir de 400°C observa-se que as estruturas relacionadas à prata (Ag e Ag<sub>2</sub>O) começam a se decompor, distribuindo-se pela amostra de duas maneiras diferentes: a primeira como arranjo formado por estruturas maiores e a segunda por pequenas estruturas esféricas, Figura 20(b<sub>1</sub>) e (b<sub>3</sub>). A partir desta temperatura verificou-se crescente aglomeração destes arranjos com as estruturas de ZnO, assim como das partículas esféricas sobre a estrutura de ZnO a 600°C, Figura 20(b)-(c) e 1000°C Figura 20(c)-(d).

A abertura de fenda nestes compostos foi mínima nas estruturas a 400°C. Além disso, observou-se aumento no tamanho das fendas com a elevação de temperatura, como ocorreu com ZnO puro. Por outro lado, o aumento da temperatura favoreceu a formação de nanopartículas nestes materiais a partir de 400°C, Figura 20(b<sub>3</sub>), bem como o aumento tanto do tamanho quanto do grau de aglomeração destas nanopartículas.

A partir da Figura 20(e), observa-se que a estrutura das partículas de Ag<sub>2</sub>O é totalmente diferente das estruturas relacionadas com prata no material sintetizado tanto no tamanho quanto na porosidade.





**Figura 20:** Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (A) Oxalato de zinco e prata, amostras calcinadas por 12 h em (B) 400°C, (C) 600°C e (D) 1000°C; (E)  $\text{Ag}_2\text{O}$ .

#### 4.1.6. Análise textural dos materiais (método BET)

A área superficial específica, volume dos poros e raio dos poros dos materiais, obtidos pelo método BET, estão apresentados na Tabela 5. Dentre os fotocatalisadores sintetizados,  $\text{ZnO}$  calcinado a 600°C e  $\text{Ag-Ag}_2\text{O-ZnO}$  a 400°C apresentam os maiores valores das propriedades mencionadas. As nanopartículas de  $\text{Ag-Ag}_2\text{O-ZnO}$  calcinadas a 400°C apresentam valores maiores que as de  $\text{ZnO}$  calcinadas a 600°C. É interessante observar que o aumento da temperatura de calcinação ocasiona obstrução dos poros dos fotocatalisadores, diminuindo a área superficial específica.

Tratamentos térmicos como calcinação e sinterização desempenham papel fundamental nas propriedades morfológicas dos materiais durante a síntese.<sup>16</sup> A calcinação e sinterização facilita o movimento dos átomos ou moléculas,<sup>17</sup> resultando no crescimento das partículas e na diminuição da área superficial específica e volume dos poros disponíveis para a adsorção, o que inviabiliza a eficiência fotocatalítica.

**Tabela 5:** Análise textural dos fotocatalisadores sintetizados em diferentes temperaturas com relação ao ZnO comercial.

Fotocatalisadores	Área superficial específica / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Volume total dos poros / 10 <sup>-2</sup> cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	Raio dos poros / Å
ZnO comercial	6,440	0,839	26,07
ZnO 600°C	5,491	0,518	18,86
ZnO 800°C	1,573	0,102	12,99
ZnO 1000°C	2,201	0,098	8,96
ZnO 1200°C	1,884	0,055	5,84
Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 400°C	10,403	1,950	37,49
Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 600°C	2,601	0,098	7,56
Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 1000°C	2,772	0,032	2,28

## 4.2. Fotocatálise

A descoloração do azo corante DR23 apenas na presença de radiação UV apresentou a constante de velocidade equivalente a  $1,53 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$  ( $r = 0,999$ ) a 30°C. O estudo do comportamento cinético através da adição dos materiais sintetizados, utilizados como fotocatalisadores, foi realizado mantendo-se fixa a concentração de DR23 em suspensão contendo fotocatalisador, Tabela 6.

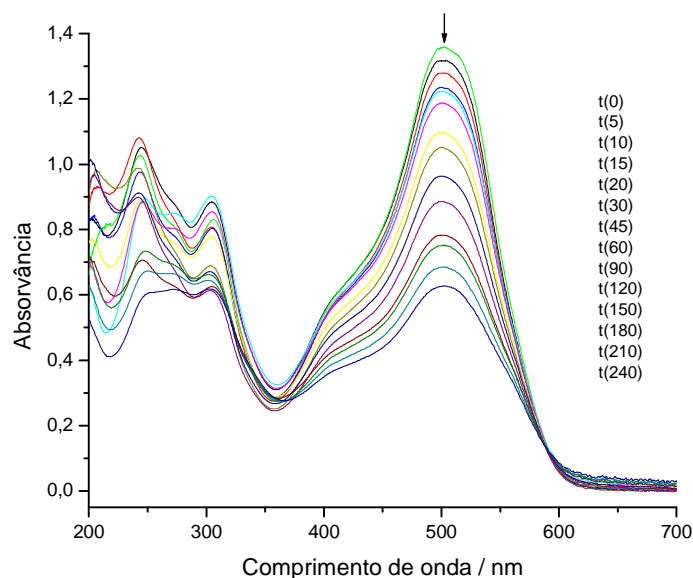
**Tabela 6:** Constante de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , de direct red 23 ( $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) na presença de ZnO, comercial e sintetizado ( $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ) a 30°C.

Fotocatalisador	$k_{obs} / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	r
ZnO comercial	9,7	0,937
ZnO 600°C	3,07	0,997
ZnO 800°C	0,96	0,944
ZnO 1000°C	0,55	0,841
ZnO 1200°C	0,25	0,720

Através da Tabela 6, o ZnO puro sintetizado e calcinado em diferentes temperaturas (600, 800, 1000 e 1200 °C) apresentam constantes de velocidade inferiores ao ZnO comercial ( $9,7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Das amostras calcinadas a maior

constante de velocidade ( $3,07 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) foi verificada a  $600^\circ\text{C}$ . Isto pode ser justificado pelo tamanho e propriedades texturais desses óxidos. A partir da análise das imagens obtidas por MEV, Figura 19, constata-se que as partículas sintetizadas são maiores que as de ZnO comercial e que, aumenta com elevação da temperatura de calcinação, provocando aglomeração das nanopartículas. Isto conduz à diminuição da área superficial específica e do volume dos poros do fotocatalisador, Tabela 5, disponível para adsorção do substrato e absorção de luz e, conseqüentemente a diminuição da capacidade fotocatalítica.

A Figura 21 mostra o espectro de absorção de fotodescoloração do DR23 ( $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ), utilizando-se o semicondutor ZnO  $600^\circ\text{C}$  ( $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ) por 240 min. A descoloração foi comprovada pela diminuição da absorvância máxima de 1,316 a 0,628 em 503 nm e a degradação, pela diminuição das bandas em 243 e 305 nm relacionadas aos grupos aromáticos.



**Figura 21:** Variações espectrais na descoloração e degradação de direct red 23 ( $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) em suspensão aquosa de ZnO sintetizado e calcinado a  $600^\circ\text{C}$  ( $2,0 \text{ g L}^{-1}$ ) em função do tempo de irradiação a  $30^\circ\text{C}$ .

Através das Tabelas 5 e 7, foi verificado que o fotocatalisador Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO calcinado a 400°C apresenta valores de área superficial específica e volume dos poros maiores que ZnO comercial e constante de velocidade menor. A existência de grande quantidade de estruturas esféricas relacionadas à prata neste material, Figura 20 (b) parece aumentar a área superficial específica. No entanto, a alta concentração dos compostos de prata (Ag<sub>2</sub>O e Ag), permite agregação ao ZnO e sedimentação, impedindo a penetração de luz e espalhando a mesma, o que justifica o menor valor de  $k_{obs}$ .

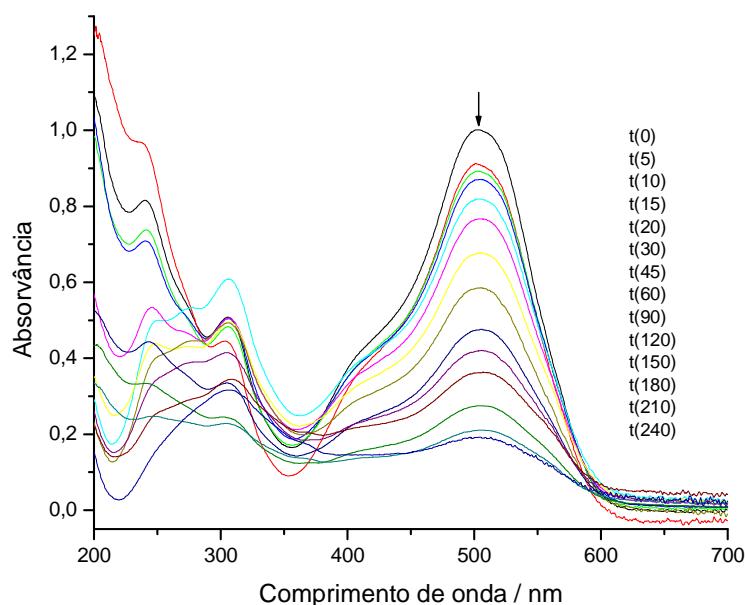
**Tabela 7:** Constante de velocidade de descoloração,  $k_{obs}$ , de direct red 23 ( $7,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) na presença dos fotocatalisadores, comercial e sintetizado (2,0 g L<sup>-1</sup>) a 30°C.

Fotocatalisador	$k_{obs} / 10^{-3} \text{ min}^{-1}$	r
Ag <sub>2</sub> O	8,34	0,974
Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 400°C	6,87	0,997
Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 600°C	1,93	0,993
Ag-Ag <sub>2</sub> O-ZnO 1000°C	1,09	0,949

A amostra calcinada a 400°C de Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO, Tabela 7, apresenta o maior valor de  $k_{obs}$  ( $6,87 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), cujo valor é menor que Ag<sub>2</sub>O ( $8,34 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ). Em temperaturas de calcinação mais elevadas (600 e 1000°C) a capacidade fotocatalítica dos materiais diminui. Isso ocorre porque, como foi previamente mencionado na análise das imagens, a elevação da temperatura de síntese aumenta o tamanho das partículas e diminui a área superficial específica disponível para adsorção do substrato.

A Figura 22 mostra o espectro de absorção de descoloração fotocatalítica do DR23 ( $7,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) durante 240 min, utilizando-se como semicondutor Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO 400°C (2,0 g L<sup>-1</sup>). A descoloração foi comprovada pela diminuição da absorvância máxima de 1,001 a 0,192 em 503 nm e a

degradação, pela diminuição das bandas em 243 e 305 nm relacionadas aos grupos aromáticos. A eficiência fotocatalítica de ZnO na presença de Ag<sub>2</sub>O foi maior, quando comparado ao ZnO puro, indicando a interação entre os semicondutores favorece a descoloração e degradação do diazo corante DR23.



**Figura 22:** Variações espectrais na descoloração e degradação de direct red 23 ( $7,5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>) em suspensão aquosa de Ag-Ag<sub>2</sub>O-ZnO sintetizado e calcinado a 400°C (2,0 g L<sup>-1</sup>) em função do tempo de irradiação a 30°C.

O objetivo da síntese de mistura dos óxidos semicondutores está na capacidade destes de alterar indiretamente os processos de transferência interfacial de carga, intensificando ou melhorando as propriedades catalíticas do semicondutor. Conforme apresentado na Tabela 7, a capacidade fotocatalítica de ZnO sintetizado na presença de óxido de prata é maior que ZnO puro. Isto pode ser justificado pelo sinergismo que ocorre na associação de ZnO (3.37 eV),<sup>15</sup> semicondutor do tipo-*n*, com Ag<sub>2</sub>O (1,30±0,30 eV),<sup>54</sup> semicondutor do tipo-*p*. Este processo inibe a recombinação do par elétron (e<sup>-</sup>)

/buraco ( $h^+$ ) favorecendo a degradação dos poluentes adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Além disso, a prata metálica (Ag), presente no sistema, pode atuar como receptor de elétrons, impedindo a recombinação de portadores de carga.<sup>15</sup>

## 5. CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que a síntese de ZnO a partir de oxalato de zinco ocorre em temperatura de calcinação superior a 400°C. Por outro lado, o oxalato misto de prata e zinco ( $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{ZnC}_2\text{O}_4$ ) calcinado a 400°C produziu a mistura de Ag,  $\text{Ag}_2\text{O}$  e ZnO.

O ZnO calcinado a 600°C apresentou a constante de velocidade mais elevada, ou seja, 3 vezes maior que ZnO calcinado a 800°C. Com relação às amostras de ZnO sintetizadas na presença de Ag e  $\text{Ag}_2\text{O}$ , o maior valor foi observado para a amostra calcinada em 400°C, sendo este 3,6 vezes mais rápida que em 600°C.

A capacidade fotocatalítica destes óxidos foi prejudicada com a elevação da temperatura de calcinação, devido à redução da área superficial específica e volume dos poros necessários para que ocorra o processo de adsorção e fotocatalise.

Os materiais de ZnO sintetizados e calcinados em meio de prata, apresentaram maiores valores de  $k_{obs}$  devido à presença de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , que atua como fotocatalisador e contribui ao ZnO nos processos de transferência eletrônica, gerando radical hidroxila. Além disso, a Ag impede a recombinação dos portadores de carga no ZnO por ser considerada um eficaz removedor e armazenador de elétrons.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jordão, C. P.; da Silva, A. C.; Brune, W. Contaminação por crômio de águas de rios provenientes de curtumes em Minas Gerais. *Química Nova*. **1999** 22 47.
2. Guaratini, C. C. I.; Zanoni, M. V. B. Corantes Têxteis. *Química Nova*. **2000** 23 71.
3. Herrmann, J. M.; Vautier, M.; Guillard, C. *Journal of Catalysis*. **2001** 201 46.
4. Kunz, A.; Peralta-Zamoura, P.; Gomes de Moraes, S.; Duran, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Química Nova*. **2002** 25 78.
5. Zollinger, H.; *Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2<sup>nd</sup> ed. Rev., VCH: Weinheim, **1991**.
6. Legrini, O.; Oliveros, E.; Braun, A. M. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Reviews*. **1993** 93 671.
7. Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D.T. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*. **1995** 95 69.
8. Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations – a review. *Applied Catalysis B*. **2004** 49 1.
9. Kang, H. S.; Ahn, B. D.; Kim, J. H.; Kim, G. H.; Lim, S. H.; Chang, H. W.; Lee, S. Y. Structural, electrical, and optical properties of *p*-type ZnO thin films with Ag dopant. *Applied Physics Letters*. **2006** 88 202108.
10. Cho, S.; Jung, S. H.; Lee, K. Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures. *Journal of Physical Chemistry C*. **2008** 112 12769.
11. Fang, Y.; Wang, Y.; Wan, Y.; Wang, Z.; Sha, J. Detailed Study on Photoluminescence Property and Growth Mechanism of ZnO Nanowire Arrays Grown by Thermal Evaporation. *Journal of Physical Chemistry C*. **2010** 114 12469.

12. Jayawardena, K. D. G. I.; Fryar, J.; Silva, S. R. P.; Henley, S. J. Morphology Control of Zinc Oxide Nanocrystals via Hybrid Laser/Hydrothermal Synthesis. *Journal of Physical Chemistry C*. **2010** 114 12931.
13. Lee, J. D. *Química Inorgânica não tão concisa*. 5ª ed., Edgar Blucher, **1999**.
14. Ahn, B. D.; Kang, H. S.; Kim, J. H.; Kim, G. H.; Chang, H. W.; Lee, S. Y. Synthesis and analysis of Ag-doped ZnO. *Journal of Applied Physics*. **2006** 100 093701.
15. Ida, Y.; Watase, S.; Shinagawa, T.; Watanabe, M.; Chigane, M.; Inaba, M.; Tasaka, A.; Izaki, M. Direct Electrodeposition of 1.46 eV Bandgap Silver(I) Oxide Semiconductor Films by Electrogenerated Acid. *Chemistry of Materials*. **2008** 20 1254.
16. Atkins, P.; de Paula, J.; *Physical Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed., Oxford: Oxford, **2006**.
17. Alberty, R. A.; Silbey, R. J. *Physical Chemistry*. 5ª ed., John Wiley & Sons, Inc, **1992**.
18. Kittel, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 8ª ed., LTC, **2006**.
19. Georgekutty, R.; Seery, M. K.; Pillai, S. C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*. **2008** 112 13563.
20. Aslam, M.; Chaudhary, V. A.; Mulla, I. S.; Sainkar, S. R.; Mandale, A. B.; Belhekar, A. A.; Vijaymohanan, K. A highly selective ammonia gas sensor using surface-ruthenated zinc oxide. *Sensors and Actuators A*. **1999** 75 162.
21. Singh, R. C.; Singh, O.; Singh, M. P.; Chandi, P. S. Synthesis of zinc oxide nanorods and nanoparticles by chemical route and their comparative study as ethanol sensors. *Sensors and Actuators B*. **2008** 135 352–357.
22. Lucilha, A. C.; Bonancêa, C. E.; Barreto, W. J.; Takashima, K. Adsorption of the direct red 23 diazo dye on the zinc oxide surface: a spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A*. **2010** 75 389.
23. Lu, H.; Wang, Y.; Lin, X. Structures, varistor properties, and electrical stability of ZnO thin films. *Materials Letters*. **2009** 63 2321.

24. Wang, N.; Cao, X.; Wu, Q.; Zhang, R.; Wang, L.; Yin, P.; Guo, L. Hexagonal ZnO Bipyramids: Synthesis, Morphological Evolution, and Optical Properties. *Journal of Physical Chemistry C*. **2009** 113 21471.
25. Long, T.; Yin, S.; Takabatake, K.; Zhnag, P.; Sato, T. Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods and Nanodisks from Zinc Chloride Aqueous Solution. *Nanoscale Research Letters*. **2009** 4 247.
26. Hasnat, M. A.; Uddin, M. M.; Samedia, A. J. F.; Alama, S. S.; Hossain, S. Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO<sub>2</sub> and ZnO surfaces. *Journal of Hazardous Materials*. **2007** 147 471.
27. Muruganandham, M.; Chen, I. S.; Wu, J. J. Effect of temperature on the formation of macroporous ZnO bundles and its application in photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*. **2009** 172 700.
28. Jenkins, R.; Snyder, R. L. "Introduction to X-Ray Powder Diffractometry". John Wiley & Sons, Inc., New York, V. 138 **1996**.
29. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Bookman. Porto Alegre, **2002**.
30. Cullity, B. D., *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Publishin Company, Inc., Massachusetts, USA **1956**.
31. Anas, S.; Mangalaraja, R.V.; Ananthakumar, S. Studies on the evolution of ZnO morphologies in a thermohydrolysis technique and evaluation of their functional properties. *Journal of Hazardous Materials*. **2010** 175 889.
32. Cai, K. F.; He, X. R.; Zhang, L. C. Fabrication, properties and sintering of ZnO nanopowder. *Materials e Letters*. **2008** 62 1223.
33. Yan, Z.; Zhu, K.; Chen, W. Fabrication and sintering of mesocrystalline ZnO disks. *Materials Letters*. **2009** 63 486.

34. Jiao, Y.; Zhu, H. J.; Zhou, M. J.; Wang, X. F.; Li, Q. Suppression of Green Emission in ZnO Nanorods: A Discussion on Surface and Interior Structural Quality Manipulation. *Journal of Physical Chemistry C*. **2010** 114 208.
35. Choudhary, B.; Chawla S.; Jayanthi K.; Sood, K.N.; Singh, S. Synthesis and surface modification of ZnO:Cu nanoparticles by silica and PMMA. *Current Applied Physics*. **2010** 10 807.
36. Mondelaers, D.; Vanhoyland, G.; Van Der Rul, H.; D'Haen, J.; Van Bael, M. K.; Mullens, J.; Van Poucke, L. C. Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method. *Materials Research Bulletin*. **2002** 37 901.
37. Vaezi, M. R.; Sadrnezhad, S. K. Nanopowder synthesis of zinc oxide via sol-chemical processing. *Materials and Design*. **2007** 28 515.
38. Moghaddam, F. M.; Saeidian, H. Controlled microwave-assisted synthesis of ZnO nanopowder and its catalytic activity for O-acylation of alcohol and phenol. *Materials Science and Engineering B*. **2007** 139 265.
39. Cavalheiro, E. T. G.; Ionashiro, M.; Breviglieri, S. T.; Marino, G.; Chierice, G. O. A influência de Fatores Experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas. *Química Nova*. **1995** 18 305.
40. Matos, J. R.; Miyano, M. H.; Siqueira, L.; Moura, M. F. V.; Luiz, J.M. Ilustração da Influência da Razão de Aquecimento nos Resultados de Termogravimetria. *Química Nova*. **2000** 23. 113.
41. Sun, J. H.; Dong, S. Y.; Wang, Y. K; Sun, S. P. Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell-shaped ZnO microcrystal photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. **2009** 172 1520.
42. Esposito, S.; Turco, M.; Bagnasco, G.; Cammarano, C.; Pernice, P.; Aronne, A. Highly dispersed sol-gel synthesized Cu-ZrO<sub>2</sub> materials as catalysts for oxidative steam reforming of methanol. *Applied Catalysis A: General*. **2010** 372 48.

43. Mahmoud, W. E.; Al-Ghamdi A.A.; Al-Heniti S., Al-Ameer S. The influence of temperature on the structure of Cd-doped ZnO nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*. **2010** 491 742.
44. Ferraro J. R.; Nakamoto, K. *Introductory Raman Spectroscopy*. New York: Academic Press, **1994**.
45. Grasselli, J. G.; Bulkin, B. J. *Analytical Raman Spectroscopy*. New York: Wiley, **1991**.
46. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5<sup>th</sup> ed. New York: Wiley, **1996**.
47. Zhao, J.; Yan, X.; Yang, Y.; Huang, Y.; Zhang, Y. Raman spectra and photoluminescence properties of In-doped ZnO nanostructures. *Materials Letters*. **2010** 64 569.
48. Wermelinger, T.; Mornaghini, F.C.F.; Hinderling, C.; Spolenak, R. Correlation between the defect structure and the residual stress distribution in ZnO visualized by TEM and Raman microscopy. *Materials Letters*. **2010** 64 28.
49. Yu, Q. et al. Fabrication and Optical Properties of Large-Scale ZnO Nanotube Bundles via a Simple Solution Route. *Journal of Physical Chemistry C*. **2007** 111 17521.
50. Niu, H.; Yang, Q.; Yu, F.; Tang, K.; Xie, Y. Formation of mushroom-like ZnO microcrystals through a solution calcination process. *Materials Letters*. **2007** 61 137.
51. Li, G. R.; Hu, T.; Pan, G. L.; Yan, T. Y.; Gao, X. P.; Zhu, H. Y. Morphology-Function Relationship of ZnO: Polar Planes, Oxygen Vacancies, and Activity. *Journal of Physical Chemistry C*. **2008** 112 11859.
52. Xu, C.; Shin, P.; Cao, L.; Gao, D. Preferential Growth of Long ZnO Nanowire Array and Its Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Journal of Physical Chemistry C*. **2010** 114 125.

53. Ueno N., T. Maruo, N.; Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama. Low-temperature synthesis of ZnO nanorods using a seed layer of zinc acetate/sodium dodecyle sulfate nanocomposite. *Materials Letters*. **2010** 64 513.
54. Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerl, J.; Siemieniowska, T. Reporting Physisorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*. **1985** 57 603.
55. Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. Análise textural de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. *Cerâmica*. **1993** 39 11.
56. Haber, J. Manual on catalyst characterization. *Pure and Applied Chemistry*. **1991** 63 1227.
57. Zheng, Y.; Zhan, Y.; Lin, X.; Zheng, Qi; Wei, K. Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization and Photocatalysis. *Inorganic Chemistry*. **2007** 46 6980.