



Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

DIEGO ALVES PEIXOTO

**NANOESTRUTURAS DE ZnO PURO E DOPADO COM ÍONS  $\text{Ag}^+$   
OBTIDAS VIA MICRO-ONDAS E ESTUDO DE SUAS  
PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

UBERLÂNDIA

2018

DIEGO ALVES PEIXOTO

**NANOESTRUTURAS DE ZnO PURO E DOPADO COM ÍONS Ag<sup>+</sup>  
OBTIDAS VIA MICRO-ONDAS E ESTUDO DE SUAS  
PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.

**Orientadora:** Profa. Dra. Renata Cristina de Lima.

UBERLÂNDIA

2018

DIEGO ALVES PEIXOTO

**NANOESTRUTURAS DE ZnO PURO E DOPADO COM ÍONS Ag<sup>+</sup>  
OBTIDAS VIA MICRO-ONDAS E ESTUDO DE SUAS  
PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS**

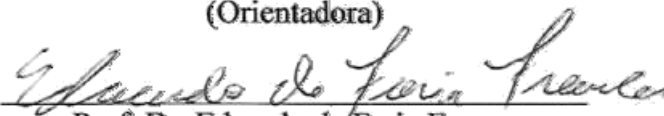
Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de Química da  
Universidade Federal de Uberlândia como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Bacharel em Química Industrial.

Uberlândia, 18 de junho de 2018



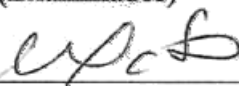
---

Profa. Dra. Renata Cristina de Lima  
(Orientadora)



---

Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca  
(Examinador)



---

Profa. Dra. Margarida Satiê Iamamoto  
(Examinadora)

*Dedico esse trabalho aos meus pais que sempre me apoiaram.*

*“Na vida, não existe nada a temer, mas a entender”.*

*Marie Curie*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Sidnei e Angela, ao meu avô Waldemar e ao meu irmão Lucas pelo apoio e carinho durante todos esses anos.

À Profa. Dra. Renata Cristina de Lima pela orientação, pelos conselhos, amizade e pela confiança depositada e mim.

Aos amigos que fiz durante esses anos de graduação, em especial a galera do fundo da classe, Diego, David, Iury, William, Jhonathan e Leonardo pelos conhecimentos compartilhados, pelas conversas descontraídas e pelos vários momentos de risada.

Às minhas amigas Karoline, Luiza e Yasmim por terem aturado as minhas bobagens durante esses anos de graduação.

À Juliane, Mônica e Samantha pela amizade e ensinamentos durante os anos de iniciação científica e pela ajuda e incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos meus demais colegas do Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados - GQMIN.

À Universidade Federal de Uberlândia, ao Instituto de Química - IQUFU e aos demais técnicos, pelo apoio e oportunidade de realizar este curso de graduação.

Ao Prof. Dr. Antônio Otávio de Toledo Patrocínio, ao seu grupo de pesquisa LAFOT-CM/ IQ-UFU e aos demais colaboradores da *Leibniz Universität Hannover/Institut für Technische Chemie* por terem realizados os ensaios fotocatalíticos.

Ao CNPq pelas bolsas concedidas durante os anos de iniciação científica.

Ao Grupo de Pesquisa em Materiais Inorgânicos do Triângulo (GMIT) e Rede Mineira de Química.

## RESUMO

No presente trabalho, foram obtidas nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) puro e dopado com 2,0; 4,0 e 8,0% em mol de íons prata ( $\text{Ag}^+$ ) pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH). Os materiais foram obtidos à 90 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$  durante 8 min. Os resultados de difração de raios X indicaram a formação da estrutura do tipo wurtzita para as amostras de ZnO. Os resultados de refinamento Rietveld exibiram coeficientes de confiabilidade referentes a um bom refinamento. Os modos ativos no Raman que caracterizam a estrutura hexagonal do ZnO foram observados para todos os materiais. Os espectros Raman também revelaram pequenas distorções locais geradas pela adição dos íons  $\text{Ag}^+$  causando uma desordem a curto alcance na estrutura do ZnO. Os espectros na região do ultravioleta e visível (UV-vis) não revelaram bandas de transferência de carga e a partir dos mesmos foi possível calcular os valores de energia de *gap* para as amostras sintetizadas. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) indicaram a influência do íon dopante sob a morfologia das partículas formadas. Os espectros de EDX confirmaram a presença dos íons  $\text{Ag}^+$  nas amostras dopadas. As amostras dopadas apresentaram atividade fotocatalítica sendo que o catalisador que apresentou melhor desempenho frente à degradação em fase gasosa do acetaldeído foi o ZnO dopado com 4,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$ .

**Palavras-chave:** Óxido de zinco. Íons  $\text{Ag}^+$ . Nanopartículas. Síntese hidrotérmica. Fotocatálise.

## ABSTRACT

In the present work, pure and 2,0; 4,0; 8,0 mol% of  $\text{Ag}^+$  doped nanostructures of zinc oxide (ZnO) were synthesized by hydrothermal microwave assisted method (HM). The powders were obtained at 90 °C with a heating rate of 5 °C  $\text{min}^{-1}$  for 8 min. The X-ray diffraction results indicated the formation of the wurtzite hexagonal structure of ZnO. The Rietveld refinement results exhibited reliability coefficients for good refinement. The Raman active modes that characterize the hexagonal structure of ZnO were observed for all materials. Raman spectra also revealed small local distortions generated by the addition of  $\text{Ag}^+$  ions causing a short range disorder in the structure of ZnO. UV-vis spectra did not reveal charge transfer bands and allowed the obtention of band gap values for the samples. The images of scanning electron microscopy by field emission indicated the doping ion influence on the morphology of the formed particles. EDX spectra confirmed the presence of  $\text{Ag}^+$  ions in the doped samples. The doped samples presented photocatalytic activity and the catalyst with the best performance against the gas phase degradation of acetaldehyde was ZnO doped with 4.0 mol% of  $\text{Ag}^+$ .

**Keywords:** Zinc oxide.  $\text{Ag}^+$  ions. Nanoparticles. Hydrothermal synthesis. Photocatalysis.



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1 Materiais nanoestruturados.....	1
1.2 Óxido de Zinco (ZnO).....	2
1.3 Métodos químicos de síntese de nanomateriais.....	4
1.4 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	5
1.5 Propriedades fotocatalíticas de materiais semicondutores .....	8
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>12</b>
<b>3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>12</b>
3.1 Reagentes.....	13
3.2 Sínteses dos materiais.....	13
3.3 Técnicas de caracterização dos materiais .....	14
3.3.1 Difração de raios X (DRX).....	14
3.3.1.1 Método de Refinamento Rietveld .....	15
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	16
3.3.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível (UV-vis) .....	16
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).....	17
3.4 Ensaio fotocatalítico .....	17
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	<b>31</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>32</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estruturas cristalinas do ZnO: (a) sal rocha (NaCl), (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente.....3
- Figura 2.** Espectro eletromagnético variando das ondas de rádio aos raios  $\gamma$  ..... 6
- Figura 3.** Esquema representativo da direção de fluxo de calor (indicadas pelas setas vermelhas) por (a) aquecimento de convecção convencional e (b) por aquecimento de micro-ondas.....7
- Figura 4.** Imagens do (a) sistema hidrotérmico de micro-ondas e de seus (b) componentes. (1) Parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), (2) reator de teflon, (3) copo de teflon, (4) parafusos de encaixe e aterramento (“borboleta”), (5) borracha para a vedação, (6) fita veda-rosca, (7) ferramentas para vedação do reator..... 8
- Figura 5.** Esquema representativo do mecanismo simplificado de fotoativação de um semicondutor..... 10
- Figura 6.** Fluxograma de obtenção das amostras de ZnO puro e dopado com íons  $\text{Ag}^+$  ..... 14
- Figura 7.** Difratoogramas de raios X para as amostras de ZnO puro e dopado com 2,0% ; 4,0% e 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ , sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. .... 18
- Figura 8.** Região ampliada do pico (101) dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras de ZnO (a) puro e dopado com 2,0; 4,0 e 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ ; (b) ZnO puro e dopado com 2,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ ; (c) ZnO puro e dopado com 4,0% em mol de  $\text{Ag}^+$  e (d) ZnO puro e dopado com 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$  .....20
- Figura 9.** Resultados obtidos por refinamento Rietveld para as amostras de ZnO (a) puro e dopado com (b) 2,0%; (c) 4,0% e (d) 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ . Os padrões de difração experimentais são representados pelas linhas pretas; os padrões de difração calculados são representados pelas linhas vermelhas e a diferença entre os padrões experimentais e calculados é representada pela linha azul.....21
- Figura 10.** Espectros Raman das amostras de ZnO obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....23
- Figura 11.** Espectros UV-vis das amostras de ZnO sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....25

<b>Figura 12.</b> Imagens de MEV-FEG das amostras de ZnO (a) puro e dopado com (b) 2,0%; (c) 4,0% e (d) 8,0% em mol de $\text{Ag}^+$ , sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	27
<b>Figura 13.</b> Espectros de EDX para as amostras de ZnO (a) puro e dopado com (b) 2,0%; (c) 4,0% e (d) 8,0% em mol de $\text{Ag}^+$ , sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	28
<b>Figura 14.</b> Perfil temporal de degradação fotocatalítica em fase gasosa do acetaldeído sobre irradiação UV(A) na presença das amostras de ZnO dopados com (a) 2,0%; (b) 4,0% e (c) 8,0% em mol de íons $\text{Ag}^+$ .....	30

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Reagentes químicos empregados nas sínteses hidrotérmicas dos materiais. ....	13
<b>Tabela 2.</b> Valores de largura a meia altura (FWHM) das amostras de ZnO sintetizadas.....	19
<b>Tabela 3.</b> Valores dos coeficientes de confiabilidade, dos parâmetros de rede e do volume de cela de unitária obtidos no refinamento Rietveld para as amostras de ZnO. ....	22
<b>Tabela 4.</b> Valores de largura à meia altura (FWHM) em relação ao modo $E_{2H}$ em $438\text{ cm}^{-1}$ nos espectros Raman. ....	24
<b>Tabela 5.</b> Valores de <i>band gap</i> calculados para as amostras de ZnO sintetizadas pelo hidrotérmico assistido por micro-ondas. ....	26

## LISTA DE ABREVIACÕES

**BV** – Banda de valência

**BC** – Banda de condução

**COV** – Compostos orgânicos voláteis

**DRX** – Difração de raios X

**EDX** – Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

**FWHM** – *Full width at half-maximum*

**GSAS** – *General Structure Analysis System*

**ICDD** – *International Center for Diffraction Data*

**JCPDS** – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

**MEV-FEG** – Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo

**MH** – Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

**TC** – Tamanho de cristalito

**UV-vis** – Ultravioleta e visível

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Materiais nanoestruturados

A nanotecnologia baseia-se essencialmente na habilidade de se trabalhar em nível atômico, molecular e macromolecular com a finalidade de produzir materiais, dispositivos e sistemas com novas propriedades e maior funcionalidade, ampliando dessa forma suas aplicações. Os materiais nanoestruturados ou nanomateriais são definidos como materiais que apresentam uma de suas dimensões em tamanho nanométrico ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). Em escala nanométrica os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e na condutividade elétrica (FERREIRA e RANGEL, 2009).

Uma das características mais importantes dos nanomateriais é a funcionalidade. A funcionalidade é definida como a capacidade dos nanomateriais de executarem funções específicas, permitindo uma ampla faixa de aplicação (TOMA, 2004). Materiais funcionalizados tais como os nanocristais apresentam potencial de aplicação em catálise, na síntese de colóides, em processos fotoquímicos, no desenvolvimento de sensores e dispositivos eletrônicos, aplicações médicas e no controle ambiental (TANSIL *et al.*, 2006; DANIEL *et al.*, 2004).

A obtenção de nanopartículas cristalinas é atualmente de grande interesse, visto que as propriedades físicas e químicas destes são notadamente diferentes das observadas para os mesmos materiais em dimensões micrométricas. A síntese de materiais com dimensões nanométricas tem sido de grande interesse desde a descoberta de nanotubos de carbono em 1991 (IJIMA *et al.*, 1991) e da descoberta do microscópio eletrônico de varredura de tunelamento por Binning, Rohrer, Gerber e Weibel em 1982 (GARCIA, 1986). A fabricação de nanotubos, nanofios e nanofitas para novos materiais funcionais, tem sido o alvo de intensa pesquisa especialmente devido às suas propriedades únicas (DAI *et al.*, 1995; YU *et al.*, 2004).

As propriedades ópticas, magnéticas, dielétricas e catalíticas desses nanomateriais são fortemente dependentes da forma (morfologia) e do tamanho de suas partículas. Desta forma, os diversos materiais, como óxidos semicondutores, cerâmicas, compósitos e polímeros podem ter suas propriedades modificadas sem que haja alteração de sua composição química

e/ou estrutura, mas somente pelo controle do tamanho e morfologia de suas partículas com o método de síntese (ZARBIN *et al.*, 2007). Diversos óxidos metálicos, como o  $\text{TiO}_2$ , o  $\text{ZnO}$ , o  $\text{CoWO}_3$  e o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  por exemplo, têm recebido grande atenção devido ao uso em dispositivos eletrônicos, ópticos e eletroquímicos produzidos em nanoescala (BESSEKHOUAD *et al.*, 2005; CHEN e LO, 2011; XIANG *et al.*, 2012; KUMAR e KARUPPUCHAMY, 2016).

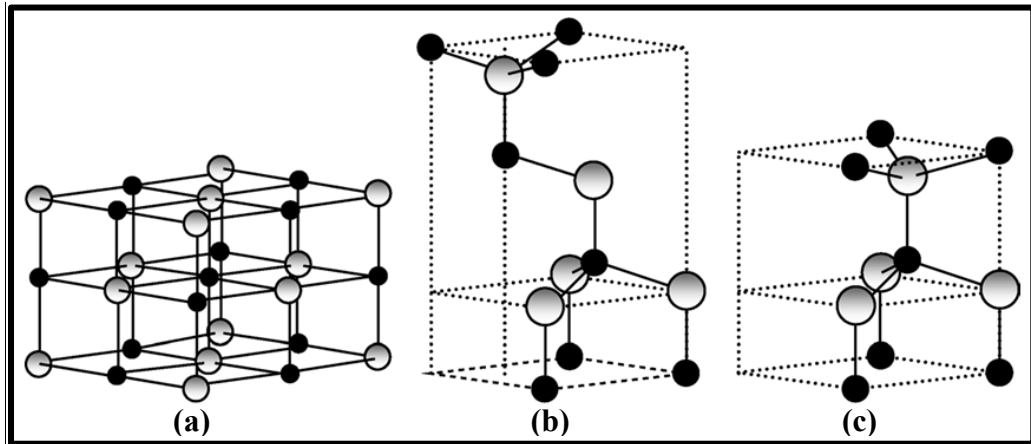
Como vantagem, a utilização de nanomateriais possibilita a miniaturização de dispositivos eletrônicos, além de permitir a alteração das propriedades do material sem a modificação de sua composição química (MEHTA, 2002; RAO *et al.*, 2001). O uso de nanomateriais também possibilita a obtenção de produtos finais mais leves, eficientes, flexíveis e de baixo custo. Porém, o tamanho nanométrico apresenta desvantagens relacionadas à sua elevada permeabilidade e área superficial, o que pode contribuir para o seu efeito tóxico em organismos vivos. Por esse motivo, existe uma preocupação em relação essa desvantagem, uma vez que a produção desses materiais em larga escala possibilita o alcance de seus efeitos negativos a diversas esferas ambientais (FERREIRA e RANGEL, 2009; PASCHOALINO, MARCONE e JARSIM, 2010).

## 1.2 Óxido de Zinco (ZnO)

Dentre as diversas áreas que a nanotecnologia abrange, observa-se que a síntese e caracterização de óxidos semicondutores, dentre eles o óxido de zinco, tem atraído atenção devido ao seu uso como componente em dispositivos eletrônicos, ópticos e eletroquímicos produzidos em nanoescala (CHEN e LO, 2011).

O óxido de zinco pertence à classe de semicondutores do grupo II-VI e pode cristalizar-se, assim como a maioria dos compostos binários deste grupo, tanto em uma estrutura cúbica (blenda de zinco e sal rocha) quanto em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita, apresentando cada ânion cercado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro e vice-versa. Esta coordenação tetraédrica é característica de uma ligação  $\text{sp}^3$  covalente, mas estes semicondutores também exibem um caráter substancial iônico, tendendo a aumentar a energia de *band gap* (OZGUR *et al.*, 2005; JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007; LIMA *et al.*, 2008; SU *et al.*, 2015; SAMADI *et al.*, 2016). As estruturas nas quais o  $\text{ZnO}$  se cristaliza estão ilustradas na Figura 1.

**Figura 1.** Estruturas cristalinas do ZnO: (a) sal rocha (NaCl), (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente.



**Fonte:** Adaptado (OZGUR *et al.*, 2005).

A estrutura do tipo wurtzita, dentre as três estruturas citadas, é a única termodinamicamente estável a temperatura ambiente, sendo que as demais estruturas são obtidas somente em condições especiais de síntese. A estrutura blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos e a estrutura sal rocha (NaCl) pode ser obtida somente a uma pressão relativamente alta (OZGUR *et al.*, 2005; MORKOÇ e OZGUR, 2009)

Na fase wurtzita, o ZnO apresenta uma estrutura hexagonal, com parâmetros de rede  $a = b \neq c$ , com razão  $\frac{c}{a} = 1,633$  e ângulos  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . Além disso, o ZnO é considerado um semicondutor não estequiométrico caracterizado por exibir metal em excesso ( $Zn_{1+x}O$ ) ou deficiência em oxigênio ( $ZnO_{1-x}$ ). Este metal em excesso incorpora-se na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais ( $Zn_i$ ), formando vacâncias de oxigênio. Estes defeitos doam elétrons para a banda de condução ao se ionizarem, tornando o material um semicondutor intrínseco do tipo-*n* com *band gap* direto em torno de 3,37 eV em temperatura ambiente e grande energia de excitação (60 meV) (MARINHO, 2017; ROMEIRO, 2014).

Outra característica relevante sobre o ZnO é que sua estrutura é relativamente aberta e pouco compacta. Essa característica se dá devido ao fato dos átomos de zinco e oxigênio não ocuparem mais que 40% do volume de cela unitária e somente a metade dos sítios tetraédricos



estar ocupado pelos cátions, deixando espaços livres. Dessa forma é relativamente fácil incorporar impurezas ou dopantes na cela unitária do ZnO (MARINHO, 2017).

As propriedades de um semiconductor como o ZnO, que apresenta *band gap* largo, podem ser modificadas por meio da inserção de um íon de metal de transição em sua rede. Ao inserir esses íons metálicos na matriz de ZnO, altera-se as propriedades de emissão por meio da formação de novos níveis de recombinação para os elétrons (ROMEIRO, 2014).

A dopagem de nanopartículas de ZnO com íons prata ( $\text{Ag}^+$ ) têm se destacado na área de Química do Estado Sólido, pelo fato da prata mostrar-se como um dopante promissor e melhorar significativamente as propriedades elétricas e fotocatalíticas do ZnO, agindo como um dissipador de elétrons da banda de condução do óxido de zinco, criando vacâncias e defeitos na estrutura de seus cristais, que permitem a formação de radicais hidroxila, que atuarão na degradação de espécies orgânicas (AMORNPIKOSUK *et al.*, 2012; YLDIRIM *et al.*, 2013).

### 1.3 Métodos químicos de síntese de nanomateriais

É notável como as propriedades dos materiais são dependentes do método de obtenção dos mesmos. Manter um controle rigoroso de variáveis tais como pH do meio racional, temperatura de calcinação e a dispersão das espécies químicas de interesse, é considerado crucial, particularmente quando se considera o controle do tamanho da partícula (CORDETE *et al.*, 2001).

Dentre os vários métodos utilizados na preparação de nanomateriais destacam-se os métodos de deposição eletroquímica, sol-gel (LIMA *et al.*, 2007), aquecimento por micro-ondas (TSAI *et al.*, 2012), hidrotérmico convencional (CAVALCANTE *et al.*, 2012) e hidrotérmico assistido por micro-ondas (TSENG *et al.*, 2012; MENDES *et al.*, 2012; DE MOURA *et al.*, 2010).

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH), utilizado no presente trabalho, tem se mostrado vantajoso por se tratar de uma tecnologia limpa e de baixo custo, apresentando um processo de reação simplificado, que ocorre a baixas temperaturas e possibilita uma distribuição uniforme no tamanho das partículas (MARINHO *et al.*, 2013; DOS SANTOS *et al.*, 2008). A seguir, serão abordados seus principais fundamentos.

#### 1.4 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

Entre os métodos de síntese de nanomateriais, o método hidrotérmico convencional é um processo viável para a obtenção de óxidos metálicos (VOLANTI *et al.* 2008; GODINHO *et al.* 2008) e normalmente envolve baixo custo de processo, formação de pós altamente cristalinos sob controle de temperatura e pressão e partículas com tamanho e formas controlados (LIMA *et al.* 2008).

No sistema hidrotérmico convencional, o solvente é aquecido de forma indireta por transmissão de calor. O reator é aquecido por uma fonte externa de calor, e, por conseguinte aquece a solução. As regiões da solução em contato com as paredes do reator são aquecidas primeiro, gerando assim gradientes de temperatura (LIENHARD, 2013). Neste caso, o material começa a aquecer a partir da sua superfície que transfere energia térmica para o óxido a ser processado hidrotérmicamente.

Os óxidos de cobre (CuO), níquel (NiO), titânio (TiO<sub>2</sub>) e zinco (ZnO) são exemplos de nanomateriais que têm sido obtidos por síntese hidrotérmica convencional em temperaturas amenas, na ordem de 90°C a 200°C, com tempos longos que podem variar entre 12 a 120 horas (PRATHAP *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2012; THAPA *et al.*, 2012).

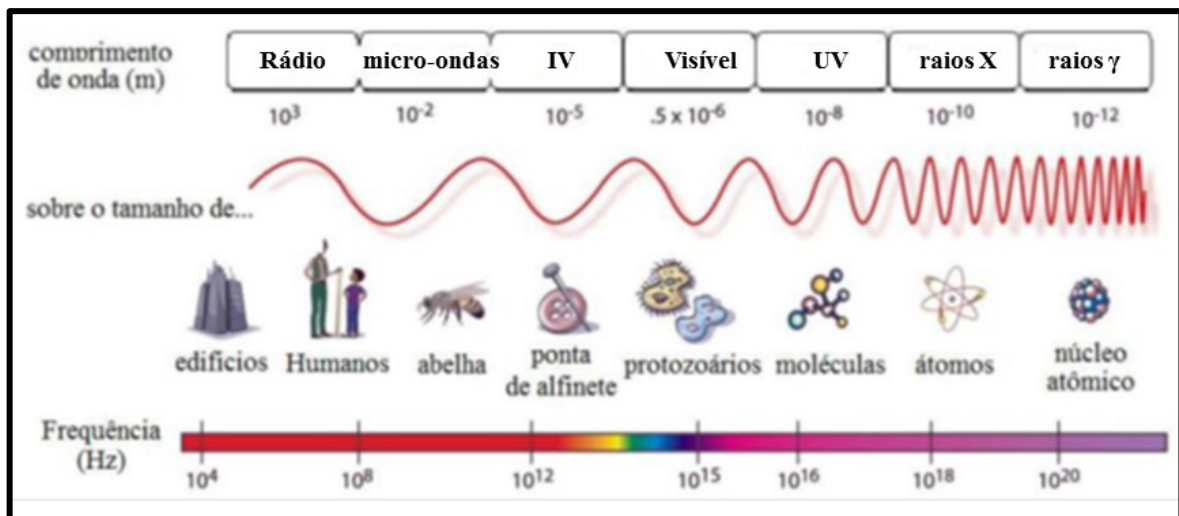
Com o decorrer dos anos, o forno de micro-ondas tornou-se um aparelho indispensável na culinária devido aos seus benefícios, tais como tempos de cozimento mais rápidos e economia de energia em relação aos métodos de cozimento convencionais. Embora o uso de micro-ondas para cozinhar tenha sido popularizado, a aplicação desta tecnologia para o processamento de materiais é relativamente nova. A utilização da energia das micro-ondas para o processamento de materiais tem o potencial de oferecer vantagens similares, tais como tempos de processamento reduzidos e economia de energia (THOSTENSON *et al.*, 1999).

S. Komarneni *et al* (1992), com a finalidade de solucionar a questão do gradiente de temperatura e da baixa velocidade de reação, associaram a tecnologia de micro-ondas ao sistema hidrotérmico na síntese de pós cerâmicos. O uso da energia de micro-ondas associada ao sistema hidrotérmico para a síntese de materiais proporciona vantagens em relação à redução do tempo de processamento, economia de energia e baixa poluição atmosférica (KOMARNENI e KATSUKI, 2002; WU *et al.*, 2012).

Por definição, as micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes que apresentam região no espectro eletromagnético situada na faixa de comprimento de onda entre 1 mm e 1 m, com frequências de 30 GHz a 300 MHz, localizando-se entre a radiação do

infravermelho e as frequências de radio, conforme o espectro eletromagnético ilustrado na Figura 2 (OLIVEIRA, A. L. M., 2009). A energia associada a estas radiações eletromagnéticas é muito baixa, diferentemente do que é observado para a radiação ultravioleta, na qual é principalmente utilizada em processos fotoquímicos (SOUZA e MIRANDA, 2011).

**Figura 2.** Espectro eletromagnético variando das ondas de rádio aos raios  $\gamma$ .

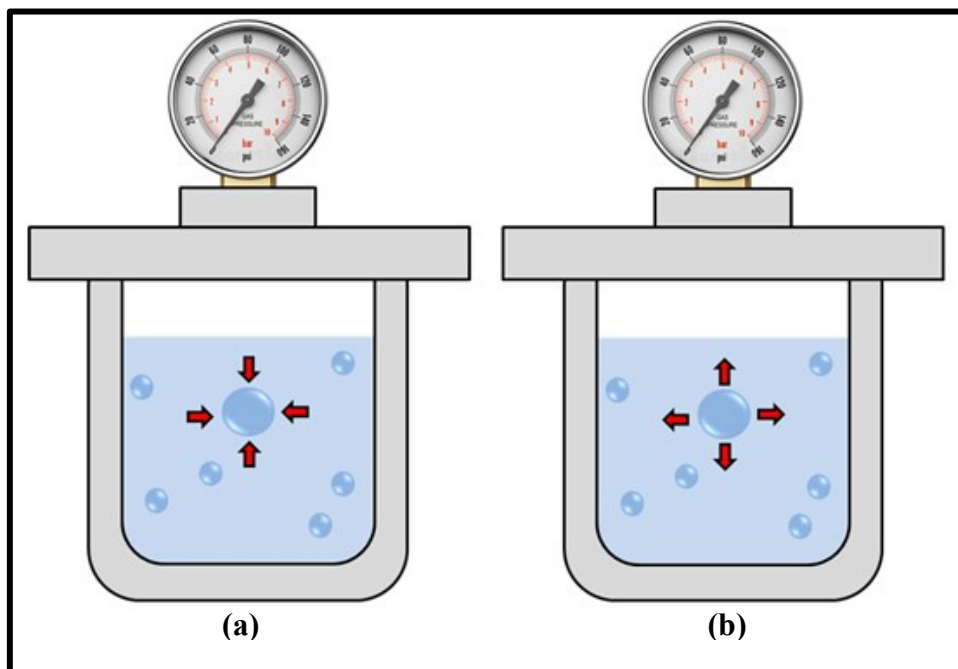


**Fonte:** Adaptado (OLIVEIRA, A. L. M., 2009).

As duas frequências mais utilizadas para processos que utilizam aquecimento por micro-ondas são de 0,915 e 2,45 GHz, contudo, já existem aparelhos de micro-ondas emissores de frequências de 0,900 a 18 GHz desenvolvidos para o processamento de materiais. Nesse método, as substâncias utilizam a variação do campo magnético produzido pelo aparelho emissor de micro-ondas, convertendo a energia eletromagnética gerada em energia térmica. (THOSTENSON *et al.*, 1999).

No sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (MH), o aquecimento da solução ocorre de forma direta e homogênea. O aquecimento ocorre no interior do material, sendo transferido por toda vizinhança, praticamente eliminando o gradiente térmico. Dessa forma, é possível observar uma nucleação homogênea e um crescimento uniforme de partículas (VOLANTI *et al.*, 2007). Na Figura 3, estão ilustrados os dois processos de aquecimento, o convencional e o MH.

**Figura 3.** Esquema representativo da direção de fluxo de calor (indicadas pelas setas vermelhas) por (a) aquecimento de convecção convencional e (b) por aquecimento de micro-ondas.



**Fonte:** O autor.

Neste trabalho, o sistema hidrotérmico utilizado (Figura 4(a)) foi desenvolvido pela modificação de um forno doméstico de micro-ondas (Panasonic – 2,45GHz, 800W). Os equipamentos metálicos, empregados no sistema, foram aterrados para evitar qualquer formação de arcos voltaicos que pudessem causar danos ao aparelho. A célula reacional utilizada (Figura 4 (b)) é de Teflon, pelo fato de este não reagir com as espécies químicas utilizadas e, além disso, ser um isolante térmico e suportar altas temperaturas.

**Figura 4.** Imagens do (a) sistema hidrotérmico de micro-ondas e de seus (b) componentes. (1) Parte superior do reator (manômetro e válvula de segurança), (2) reator de teflon, (3) copo de teflon, (4) parafusos de encaixe e aterramento (“borboleta”), (5) borracha para a vedação, (6) fita veda-rosca, (7) ferramentas para vedação do reator.



**Fonte:** Marinho (2013).

### 1.5 Propriedades fotocatalíticas de materiais semicondutores

Os níveis de poluição atmosférica aumentaram significativamente nos últimos 20 anos devido ao aumento populacional, maior urbanização, industrialização e disseminação do uso do automóvel. Dentre os poluentes atmosféricos, destacam-se o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO), material particulado e os compostos orgânicos voláteis (COV). Estes COV representam uma ameaça para os seres vivos de um modo geral. Diversas destas substâncias exercem efeitos narcóticos e/ou tóxicos e/ou carcinogênicos, sendo que os efeitos tóxicos mais comuns desencadeados por elas envolvem irritação da mucosa, dores de garganta, problemas renais, hepáticos, no sistema nervoso, imunológico e reprodutor (PONCZEK, 2014).

O acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) ou etanal é um contaminante tóxico da classe COV, é irritante e um provável carcinogênico. Este composto é resultado de processos de combustão, como exaustão de veículos, fumaça de tabaco e queima de madeira. Suas principais fontes residenciais incluem materiais de construção, como laminados, madeira envernizada, pisos de cortiça/pinho, tintas plásticas à base de água e emulsão fosca, além de móveis de madeira,

aglomerados, compensados e aglomerados. Também é criado pela degradação térmica de polímeros na indústria de processamento de plásticos (MISSIA *et al.*; 2010).

Em virtude dessas características, é necessário um tratamento deste composto e de outros COV. Uma boa alternativa é a fotodegradação oxidativa, que são sistemas promissores que podem decompor baixas concentrações de COV de modo eficiente e em condições ambientes (EINAGA *et al.*, 2004; PONCZEK, 2014). A fotocatalise heterogênea utilizando o semicondutor  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, vem sendo estudada na fotodegradação de compostos COV (BANERJEE *et al.*, 2014; DAGHRIR *et al.*, 2010; PATROCÍNIO *et al.*, 2014).

O  $\text{TiO}_2$  tem sido o semicondutor mais investigado por apresentar alta eficiência fotocatalítica, estabilidade fotoquímica e natureza não tóxica (DANESHVAR *et al.*, 2004; AKYOL *et al.*, 2004). Apesar das vantagens ao uso deste material frente aos processos catalíticos, algumas alternativas têm sido buscadas, como por exemplo, a utilização do  $\text{ZnO}$ . Este óxido apresenta atividade análoga a do  $\text{TiO}_2$  e energia de *gap* aproximada, além de ser um material mais barato (MARINHO, 2017).

O potencial fotocatalítico de materiais semicondutores está principalmente relacionado à geração de um par de cargas (elétrons e buracos) que se estabelecem quando a partícula é submetida à incidência de luz, com energia apropriada, gerando desse modo radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Estas cargas geradas e radicais formados desencadeiam uma série de reações na superfície da partícula, causando assim a degradação de contaminantes orgânicos (DANESHVAR *et al.*, 2004). Acredita-se que esta característica seja altamente beneficiada quando as dimensões são reduzidas a ponto de mudar as propriedades do material. Em escala nanométrica, os materiais possuem mais sítios ativos devido à elevada superfície de exposição e a alta concentração de defeitos, sendo, portanto, quimicamente muito reativos e instáveis (ANJOS *et al.*, 2006).

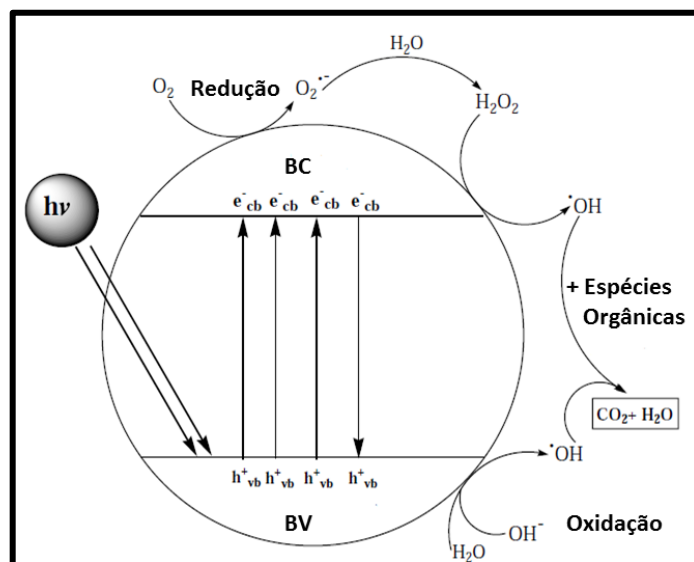
De forma resumida, os métodos de fotocatalise fazem parte dos processos oxidativos avançados (POAs). Os POAs utilizam como fonte de degradação radicais hidroxilas ( $\cdot\text{OH}$ ) os quais, são altamente oxidantes e não seletivos capazes de reagir com quase todas as classes de compostos orgânicos (HOFFMANN *et al.*, 1995; HOUAS *et al.*, 2001; HERRMANN *et al.*, 2007; MACHADO *et al.*, 2008). Estes radicais são gerados nos POAs por meio da radiação ultravioleta, podendo ocorrer em meio homogêneo através da fotodecomposição de um agente oxidante como peróxido de hidrogênio e o ozônio (DANESHVAR *et al.*, 2003; DANESHVAR *et al.*, 2004) ou em meio heterogêneo pela absorção de luz por um

semicondutor (AKYOL *et al.*, 2004; CHAKRABARTI *et al.*, 2004; BEHNAJADY *et al.*, 2006).

O mecanismo de fotocatalise heterogênea não é totalmente compreendido, mas sabe-se que este processo inicia-se com a ativação do semicondutor. Os semicondutores caracterizam-se por serem sólidos cristalinos que apresentam duas regiões energéticas, conhecidas como banda de valência (BV) preenchida e banda de condução (BC) não preenchida (ATKINS *et al.*, 2002). Quando estes materiais são irradiados com energia igual ou superior que a energia de *gap*, os elétrons da BV são excitados à BC levando a um processo de separação de cargas, entre elétrons ( $e_{BC}^-$ ) e buracos ( $h_{BV}^+$ ) (HOFFMANN *et al.*, 1995; KUMAR e DEVI, 2011).

O buraco gerado na BV apresentará um potencial elevado e suficientemente positivo para incitar a geração de  $\cdot\text{OH}$  a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor (Figura 5), os quais podem em seguida oxidar os compostos orgânico até a completa mineralização (MACHADO *et al.*, 2008; JANITABAR-DARZI, 2014; PAN, 2016).

**Figura 5.** Esquema representativo do mecanismo simplificado de fotoativação de um semicondutor.



**Fonte:** Adaptado (DANESHVAR *et al.*, 2004)

O elétron da banda de condução é capturado pelo oxigênio, obtendo radicais superóxido, que podem também provocar a oxidação de compostos orgânicos. A fotoativação

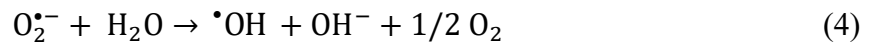
da partícula do semicondutor (SC) inicia-se a partir da absorção de luz (NOGUEIRA e JARDIM, 1998), de acordo com a Equação (1).



Estes pares podem se recombinar e dissipar a energia como calor, ou migrar à superfície do semicondutor e participar das reações de oxidação-redução interfaciais com a formação de  $\cdot\text{OH}$  e do ânion radical superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), conforme demonstrado nas Equações (2) e (3) (OLIVEIRA, D. F. M. *et al.*, 2012; PAPOULIS *et al.*, 2013; PAN, 2016).



O ânion radical superóxido na presença de  $\text{H}_2\text{O}$  é convertido em radical hidroxila (Equação 4) que degrada as espécies orgânicas presentes no meio (NOGUEIRA e JARDIM, 1998).



Todas as espécies orgânicas do meio serão oxidadas devido a não seletividade do radical hidroxila. Esta não seletividade possibilita a aplicação da fotocatalise nos efluentes gerados pela indústria têxtil, de papel, entre outras. Estes efluentes possuem, além de outros contaminantes, corantes que apresentam potencial tóxico e carcinogênico que podem causar diversos problemas ambientais (DANESHVAR *et al.*, 2003).

O ZnO é considerado um fotocatalisador promissor devido a sua não toxicidade e o seu baixo custo, entretanto, o seu *band gap* largo e a sua alta taxa de recombinação do par elétron-buraco fotogerado limitaram sua aplicação nos processos de fotocatalise (LU *et al.*, 2014). Dessa forma, a dopagem com cátions metálicos ou ânions não metálicos tem sido amplamente utilizada para a modificação deste semicondutor a fim de melhorar a sua atividade fotocatalítica ou para prolongar a sua absorção de luz na região visível. Sabe-se, que, a dopagem com íon metálico pode alterar as propriedades de superfície deste óxido, que dificultam a recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, e aumenta a quantidade de



sítios ativos (AHMAD *et al.*, 2013; ACHOURI *et al.*, 2016; KUMAR *et al.*, 2016; SAMADI *et al.*, 2016)

A dopagem do ZnO com íons prata ( $\text{Ag}^+$ ), por exemplo, é de grande interesse, pois produz nanoestruturas de ZnO/Ag com alto desempenho fotocatalítico. Na literatura, já existem trabalhos explorando a propriedades fotocatalíticas do ZnO dopado com íons  $\text{Ag}^+$ . Zhang *et al.* (2012) relataram um método fácil e sem modelo para a síntese controlável de compostos de ZnO/Ag com estruturas acopladas ocas, que aumentaram a eficiência da fotodegradação e das atividades eletrocatalíticas. Saravanan *et al.* (2013) encontraram ZnO modificado por Ag que pode ser usado como fotocatalisador eficaz para a degradação de azul de metileno e alaranjado de metila sob irradiação de luz visível. Sun *et al.* (2012) obtiveram nanocristais de heteroestruturas ZnO/Ag com desempenho fotocatalítico aprimorado por um novo método usando glicose como agente redutor.

Dentro desse contexto, no presente trabalho, foi desenvolvido um estudo a respeito do método de obtenção do óxido semicondutor ZnO e da investigação do efeito dos íons  $\text{Ag}^+$  na estrutura cristalina e eletrônica do óxido em questão.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como finalidade a síntese de amostras de ZnO puro e dopado com 2,0; 4,0 e 8,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$ , utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, além da avaliação da atividade fotocatalítica dos materiais obtidos frente à degradação do composto acetaldeído em fase gasosa.

A caracterização das amostras sintetizadas foi realizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do UV-vis, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

## 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados nas sínteses hidrotérmicas assim como seus respectivos graus de pureza e as empresas fornecedoras estão listados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Reagentes químicos empregados nas sínteses hidrotérmicas dos materiais.

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de zinco dihidratado	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	100	<i>Sigma-Aldrich</i>
Hidróxido de amônio	$NH_4OH$	27	<i>Synth</i>
Nitrato de prata	$AgNO_3$	99	<i>Sigma-Aldrich</i>
Álcool etílico P.A.	$C_2H_5OH$	99	<i>Dinâmica</i>

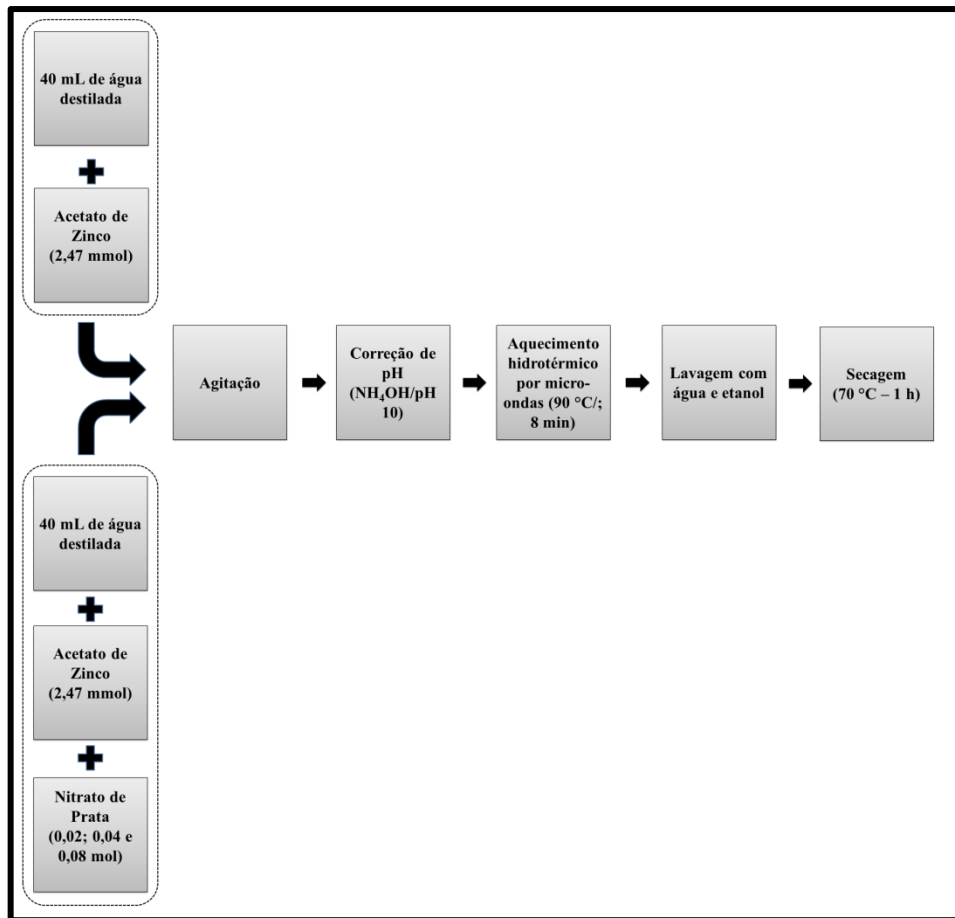
**Fonte:** O autor.

### 3.2 Sínteses dos materiais

No presente trabalho, os íons  $Ag^+$  foram utilizados como dopante. Variou-se a concentração do mesmo, mantendo os parâmetros de síntese, tais como tempo, temperatura e taxa de aquecimento para todas as amostras. Para a síntese da amostra de ZnO puro, foram adicionados inicialmente 2,47 mmol de  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  à 40 ml de água destilada. Esta solução foi colocada sob agitação constante até a total dissolução do sal. Em seguida, o pH da solução foi elevado a aproximadamente 10 pela adição de  $NH_4OH$ . As amostras dopadas com 2,0; 4,0 e 8,0% em mol de  $Ag^+$  foram obtidas pela adição estequiométrica de  $AgNO_3$  a solução de acetato de zinco, com posterior correção do pH.

As suspensões coloidais obtidas foram transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno (Teflon) que foi introduzido no reator, com posterior fechamento do mesmo. Em seguida, o sistema reacional foi submetido ao aquecimento hidrotérmico por micro-ondas a uma temperatura de 90 °C, tempo de síntese 8 minutos e taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Os precipitados obtidos foram centrifugados, lavados repetidas vezes com água e etanol e posteriormente secos em uma estufa a 70 °C durante 1 hora. Na Figura 6 é apresentado o fluxograma do processo de síntese das amostras obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

**Figura 6.** Fluxograma de obtenção das amostras de ZnO puro e dopado com íons  $\text{Ag}^+$ .



Fonte: O autor

### 3.3 Técnicas de caracterização dos materiais

#### 3.3.1 Difração de raios X (DRX)

Para o estudo do comportamento da estrutura e o grau de cristalinidade das amostras sintetizadas de ZnO puro e dopado com íons  $\text{Ag}^+$ , medidas de difratometria de raios X foram obtidas em um difratômetro modelo Shimadzu XRD 6000, usando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com tensão 20 kV e 10 mA em um intervalo de 20 a 70° no modo  $2\theta$ , com passo de 0,02° e com acumulação de 1s/ponto. Estas medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com suas fichas cristalográficas padrão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), disponibilizadas pelo ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

### 3.3.1.1 Método de Refinamento Rietveld

O método de Rietveld é uma ferramenta de análise estrutural para interpretação dos padrões de difração de raios X. Este método tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico. Isto permite extrair informações relacionadas a estrutura cristalina do material analisado, tais como, determinação de fases cristalográficas, dos parâmetros de rede (dimensão de cela unitária), volume da cela unitária e posições atômicas (SAKATA e COOPER, 1979).

O processo de refinamento consiste no ajuste dos parâmetros utilizados na geração do padrão calculado para que este seja o mais próximo do experimental, considerando a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições da radiação de fundo (*background*). É válido ressaltar que um refinamento considerado satisfatório apresenta o difratograma calculado sobreposto ao difratograma observado, da melhor forma possível, com uma linha de diferença correspondente a uma reta (ROMEIRO, 2014).

Para verificar a qualidade do refinamento, alguns indicadores de confiabilidade executados no método de Rietveld devem ser analisados, sendo que os mais utilizados são os índices  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_{Bragg}$  e  $\chi^2$ :

- $R_{wp}$ : índice que indica a qualidade do refinamento, sendo descrito em função dos pontos do perfil do gráfico, como uma função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais e deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo.
- $R_{exp}$ : refere-se ao valor estatisticamente esperado para o  $R_{wp}$  relacionando-se com o número de parâmetros refinados.
- $R_{Bragg}$ : é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, sendo descrito como uma função das intensidades integradas (intensidade integrada relacionada com a estrutura cristalina).
- $\chi^2$ : definido como fator de convergência ou precisão do ajuste, sendo determinado pela razão entre  $R_{wp}$  e  $R_{exp}$  (JANSEN *et al.*, 1994).

Os difratogramas utilizados no refinamento foram obtidos em rotinas mais longas, permitindo assim maior detalhamento na varredura passo a passo ao longo de  $\Delta 2\theta$ . Os refinamentos foram realizados com o programa GSAS (*General Structure Analysis System*) com a interface EXPGUI.

### 3.3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização das estruturas obtidas das amostras de ZnO puro e dopado com os íons  $\text{Ag}^+$  para a identificação dos tipos de ligações e obtenção de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina à curto alcance. Esta técnica permite a observação dos modos vibracionais e das bandas características do sistema analisado, além do ordenamento a curta distância das ligações.

As medidas foram realizadas à temperatura ambiente com um espectrômetro portátil *Ocean Optics* equipado com laser de  $\lambda = 785$  nm, operando em 499 mW, localizado no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores - LNMIS do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.3.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta e visível (UV-vis)

Nas análises do comportamento óptico e eletrônico dos materiais sintetizados foi utilizada a espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta e visível, com auxílio de um equipamento modelo UVPC 2501 Shimadzu com esfera de reflectância difusa em um comprimento de onda na extensão de 200-800 nm. O sulfato de bário ( $\text{BaSO}_4$ ) foi utilizado como material de referência durante as análises.

Esta técnica de caracterização apresenta como resposta um espectro de reflectância *versus* o comprimento de onda na faixa do ultravioleta e/ou visível e permite o cálculo do valor da energia de *gap* das amostras sintetizadas.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Fotoquímica e Química de Lignocelulósicos (LFQL) do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).

A caracterização morfológica das partículas foi realizada diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras de ZnO pura e dopadas foram adquiridos em um equipamento microscópio Vega 3 TESCAN operado a 20 kV usando um detector de elétrons secundários. A análise elementar qualitativa das amostras foi realizada utilizando a espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), sistema OXFORD *Instruments*. O equipamento utilizado tanto nas medidas de MEV-FEG quanto na análise elementar qualitativa está locado no Laboratório Multiusuário (LMIQ – UFU) do Instituto de química da Universidade Federal de Uberlândia.

### 3.4 Ensaio Fotocatalítico

Os ensaios de fotocatalise gasosa foram realizados em parceria com o professor Dr. Antonio Otavio T. Patrocínio em *Leibniz Universität Hannover, Institut für Technische Chemie*, Hannover – Alemanha.

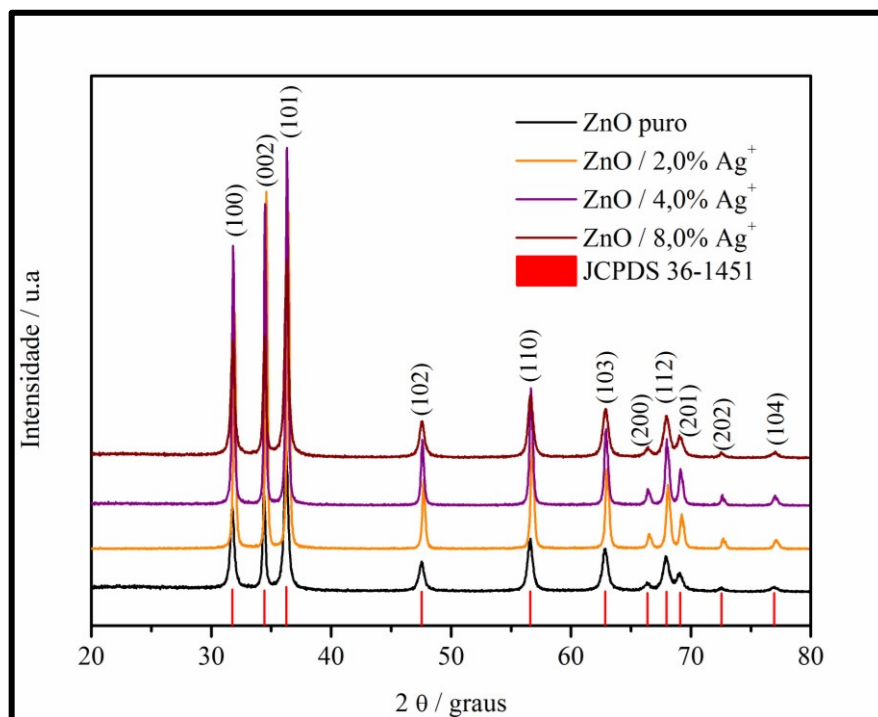
Nos ensaios de fotocatalise, a foto-oxidação do acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO}$ ) foi realizada em um arranjo experimental composto por um suprimento de gás, três controladores de fluxo de massa, um umidificador, um fotorreator de polimetacrilato de metila (PMMA) coberto com um vidro borossilicato e um cromatógrafo gasoso Syntech Spectras GC 955. As amostras de ZnO apresentaram área ativa de  $5 \text{ cm}^2$ . As amostras de ZnO dopados com 2,0; 4,0 e 8,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$  foram pré-purificadas sob irradiação UV ( $10 \text{ W/m}^2$ , 365 nm) antes dos testes fotocatalíticos. A mistura reacional gasosa foi preparada por mistura de correntes de ar seco ( $500 \text{ mL min}^{-1}$ ), ar úmido ( $500 \text{ mL min}^{-1}$ , umidade relativa de 50%) e 10 ou 50% de mistura de  $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{N}_2$  (aproximadamente  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) para obter uma concentração final de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  a 297 K de 1 ppm, respectivamente. O fotorreator foi irradiado por quatro lâmpadas UVA (Philips CLEO 15 W) a  $1 \text{ mW cm}^{-2}$ . Antes do início dos testes fotocatalíticos, o fotorreator foi purgado com a mistura  $\text{CH}_3\text{CHO}$ /vapor de água/ar sem iluminação até que uma concentração estável de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  fosse alcançada na saída. No final, as amostras de ZnO foram irradiadas em tempos que variaram de aproximadamente 200 a 400 min.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e analisados os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização para as amostras de ZnO puro e dopado nas quantidades de 2,0; 4,0 e 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ , e ao final, são discutidos os resultados dos ensaios de fotodegradação em fase gasosa do acetaldeído.

Com a finalidade de investigar a estrutura cristalina, os parâmetros de rede e o volume de cela unitária, foi utilizada como técnica de caracterização estrutural a difração de raios X. Essa técnica de caracterização é muito utilizada para análises referentes à ordem estrutural a longo alcance de compostos inorgânicos, em particular, os óxidos. Os difratogramas de raios X para as amostras de ZnO sintetizadas são apresentados na Figura 7. Os picos de difração referentes à estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO são (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201) (202) e (104). A ausência de picos adicionais nos difratogramas confirma que não houve formação de fase secundária, indicando que as amostras sintetizadas apresentam elevado grau de pureza.

**Figura 7.** Difratogramas de raios X para as amostras de ZnO puro e dopado com 2,0% ; 4,0% e 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ , sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: O autor

Analisando os difratogramas observa-se que todas as amostras apresentam picos de difração definidos e estreitos característicos da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO. Esses picos foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451, indicando um bom ordenamento cristalino a longo alcance. As amostras dopadas com íons  $\text{Ag}^+$  apresentaram maior grau de cristalinidade em relação a amostra de ZnO puro. Isso pode ser evidenciado pelos menores valores de largura à meia altura (FWHM) apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Valores de largura a meia altura (FWHM) das amostras de ZnO sintetizadas.

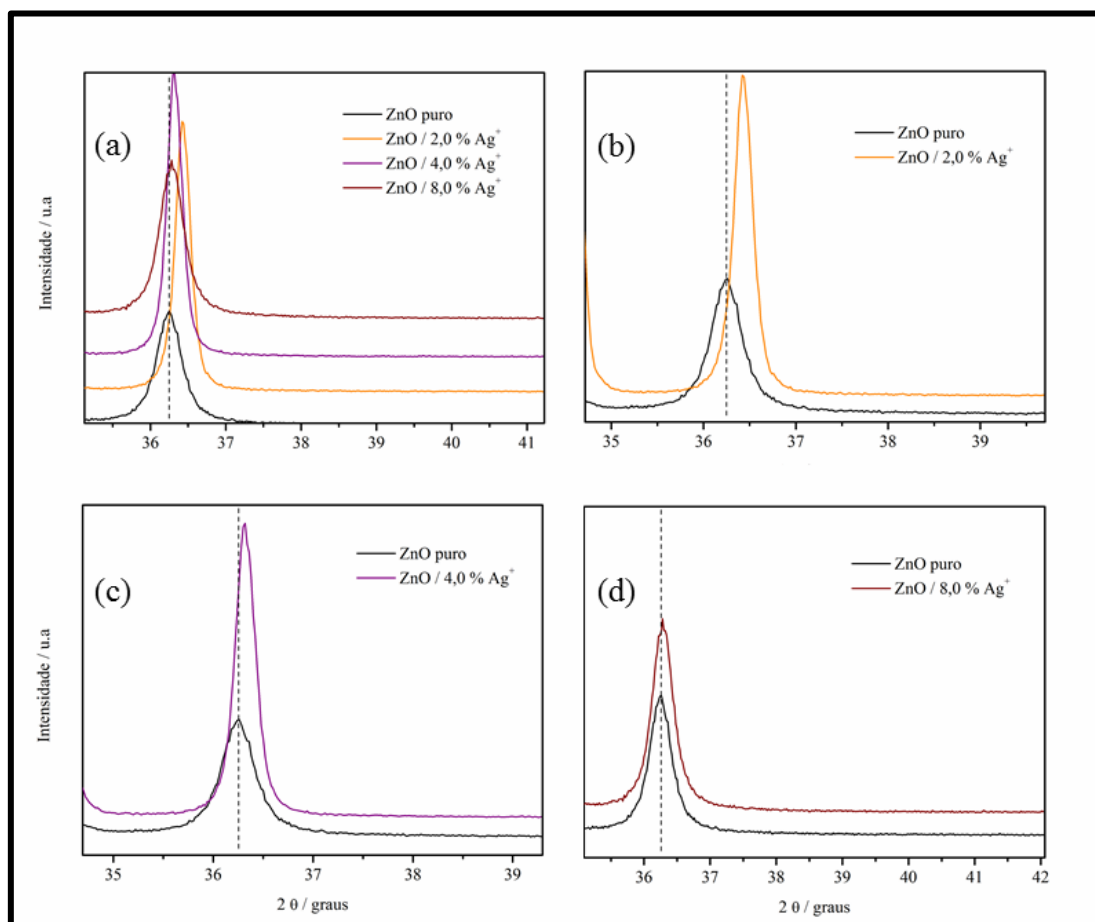
ZnO	FWHM
Puro	0,36
2% $\text{Ag}^+$	0,22
4% $\text{Ag}^+$	0,22
8% $\text{Ag}^+$	0,34

**Fonte:** O autor.

Ao ampliar a região do pico (101) de maior intensidade (Figura 8), observa-se um deslocamento do mesmo para maiores ângulos nos difratogramas das amostras dopadas com 2,0 e 4,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$  em relação à amostra pura. Esse deslocamento indica que houve incorporação intersticial de íons  $\text{Ag}^+$  na matriz do ZnO, sendo que um comportamento semelhante foi reportado por Khosravi-Gandomani (2014), em função da dopagem com íons  $\text{Ag}^+$ . Os autores sugerem que esse deslocamento na posição do pico no difratograma pode ser devido a um caráter anfótero dos íons  $\text{Ag}^+$  como dopante, que apresenta tendência em ocupar tanto sítios substitucionais de  $\text{Zn}^{2+}$  quanto sítios intersticiais. O menor deslocamento do pico (101) observado para as amostras dopadas com 4,0 e 8,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$  pode ser devido a uma ocupação dos íons  $\text{Ag}^+$  em sítios substitucionais de  $\text{Zn}^{2+}$  na matriz do óxido, além da ocupação intersticial.



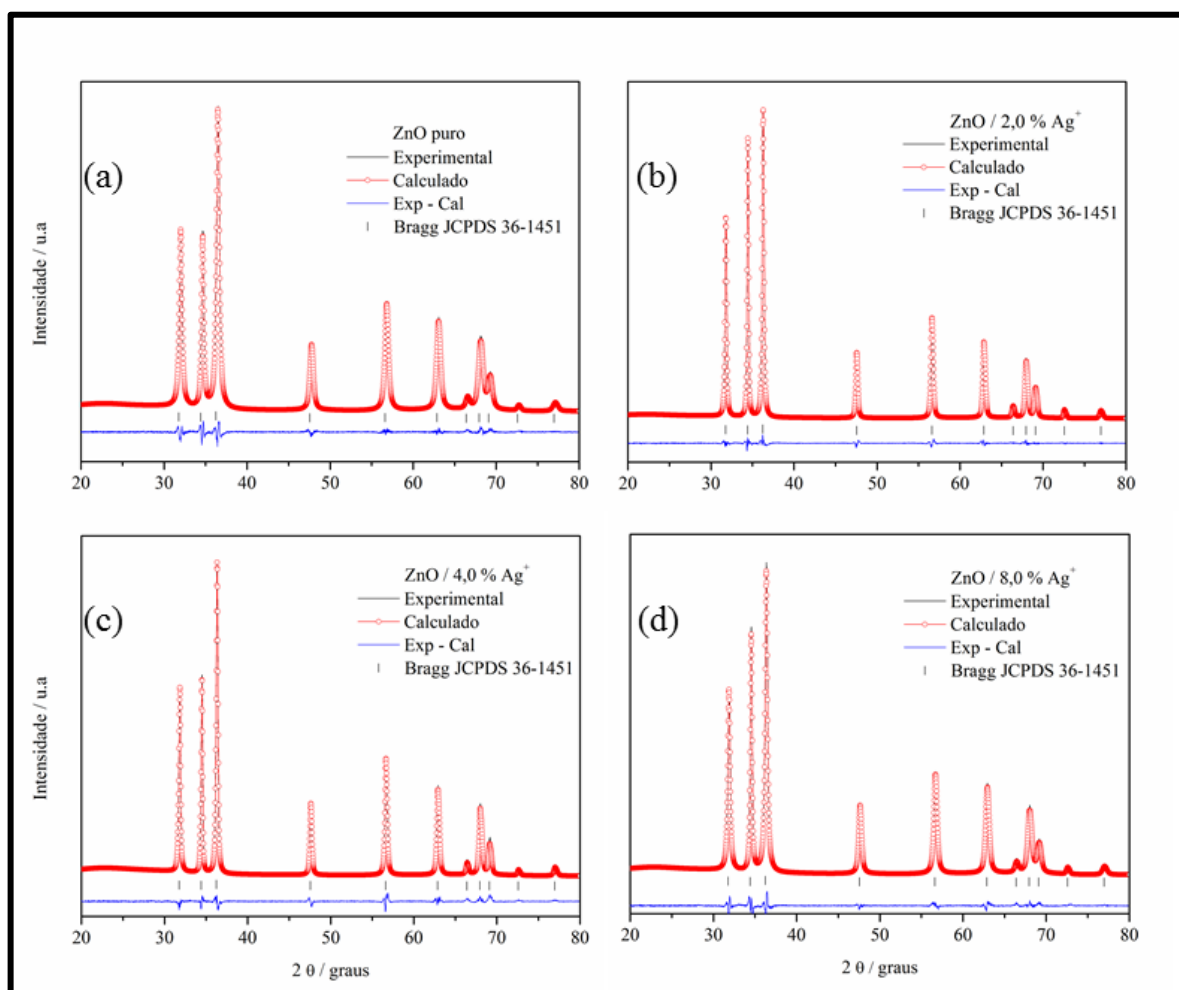
**Figura 8.** Região ampliada do pico (101) dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras de ZnO (a) puro e dopado com 2,0; 4,0 e 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ ; (b) ZnO puro e dopado com 2,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ ; (c) ZnO puro e dopado com 4,0% em mol de  $\text{Ag}^+$  e (d) ZnO puro e dopado com 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ .



**Fonte:** O autor.

Os gráficos obtidos a partir do método de refinamento Rietveld para as amostras de ZnO puro e dopado com os íons  $\text{Ag}^+$  estão ilustrados na Figuras 9. Os gráficos ilustram o perfil de difração calculado, o perfil obtido experimentalmente, a curva residual (diferença entre o perfil calculado e o perfil de difração observado) e as posições cristalográficas de cada fase presente nos materiais (picos de Bragg). Os dados de confiabilidade, os valores dos parâmetros de rede da célula unitária hexagonal do tipo wurtzita do ZnO,  $a$  e  $c$ , e o volume de célula unitária obtidos por meio do refinamento Rietveld estão listados na Tabela 3.

**Figura 9.** Resultados obtidos por refinamento Rietveld para as amostras de ZnO (a) puro e dopado com (b) 2,0%; (c) 4,0% e (d) 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ . Os padrões de difração experimentais são representados pelas linhas pretas; os padrões de difração calculados são representados pelas linhas vermelhas e a diferença entre os padrões experimentais e calculados é representada pela linha azul.



**Fonte:** O autor.

Analisando os gráficos de refinamento de Rietveld apresentados na Figura 9, nota-se uma boa correlação entre os padrões de difração calculados e observados, tal como, entre as intensidades e as posições de cada um dos picos de Bragg. O padrão difratométrico teórico utilizado nos refinamentos foi extraído da ficha cristalográfica padrão JCPDS 36-1451.

Os valores de confiabilidade listados na Tabela 3 ( $R_w$ ,  $R_{\text{Bragg}}$  e  $\chi^2$ ) permanecem dentro dos parâmetros aceitáveis para um bom refinamento (menores que 10%), indicando que o refinamento a partir do método de Rietveld possui boa qualidade. Os valores dos parâmetros

de rede e de cela unitária, apresentados na Tabela 3, foram comparados com os valores teóricos da ficha padrão JCPDS 36-1451, onde  $a = 3.250 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.207 \text{ \AA}$  e  $V = 47,63 \text{ \AA}^3$ .

**Tabela 3.** Valores dos coeficientes de confiabilidade, dos parâmetros de rede e do volume de cela de unitária obtidos no refinamento Rietveld para as amostras de ZnO.

ZnO	$R_{wp}/(\%)$	$R_{Bragg}/(\%)$	$\chi^2$	$a=b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
Puro	5,88	1,82	1,71	3,2525(4)	5,2109(3)	47,740(5)
2,0% $\text{Ag}^+$	6,25	1,84	1,53	3,2525(9)	5,2109(4)	47,741(3)
4,0% $\text{Ag}^+$	6,46	3,66	2,30	3,2533(9)	5,2127(4)	47,781(3)
8,0% $\text{Ag}^+$	5,82	2,12	1,97	3,2522(2)	5,2121(9)	47,744(4)

**Fonte:** O autor.

Analisando resultados obtidos pelo método de refinamento Rietveld, observa-se um ligeiro aumento nos valores dos parâmetros de rede e conseqüentemente, um discreto aumento no volume de cela unitária das amostras dopadas quando comparados com a amostra pura, indicando que os íons  $\text{Ag}^+$  geram distorções na rede cristalina do ZnO. Esse efeito é esperado, pois os íons  $\text{Ag}^+$  (122  $\text{\AA}$ ) apresentam raio iônico maior que o dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74  $\text{\AA}$ ). Dessa forma, os íons  $\text{Ag}^+$  se coordenam em posições tetraédricas e substituem eficientemente os íons  $\text{Zn}^{2+}$  na rede cristalina do ZnO (YLDIRIM *et al.*, 2013).

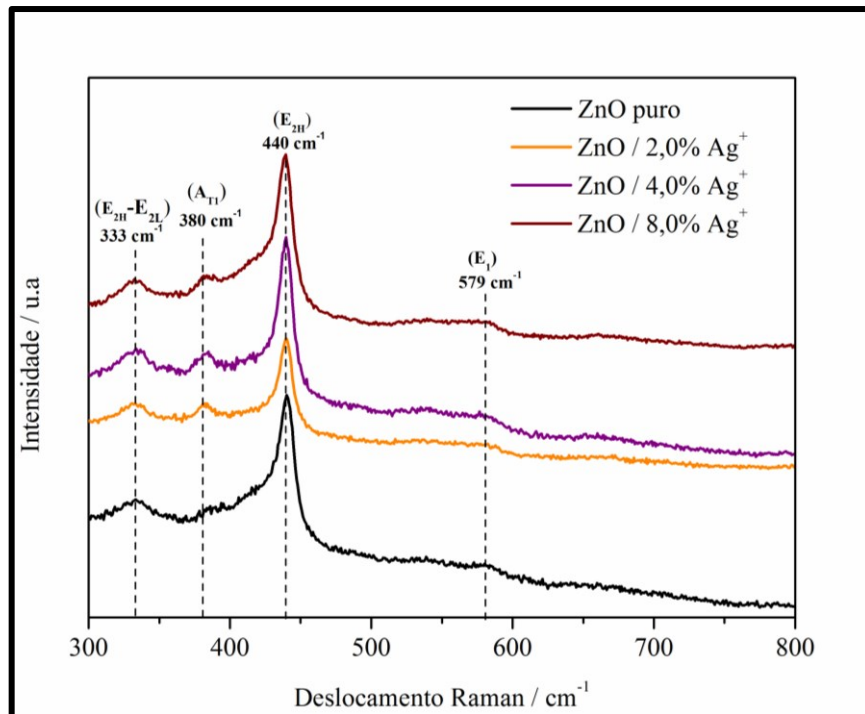
As amostras de ZnO puro e dopado com íons  $\text{Ag}^+$  obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foram analisadas por espectroscopia Raman à temperatura ambiente para a identificação dos modos vibracionais, verificando seu ordenamento a curta distância. Os espectros Raman referentes a essas amostras estão apresentados na Figura 10.

As bandas características do óxido de zinco são observadas em todas as amostras, sendo atribuídas aos modos Raman ativos do monocristal de ZnO do tipo wurtzita, o qual pertence ao grupo espacial  $P6_3mc$  ( $C_{6v}^4$ ). Baseado nos dados de cela unitária e na teoria de grupo, o ZnO apresenta oito conjuntos de modo Raman óticos (modos fônons) no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin no monocristal de ZnO, sendo descrito da seguinte forma pela Equação (5).

$$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 2E_2 \quad (5)$$

Os modos vibracionais  $A_1$  e  $E_1$  (polares) são ativos tanto no Raman quanto no infravermelho, os dois modos  $E_2$  (não polar) são ativos somente no Raman enquanto os modos  $B_1$  são inativos (modos silenciosos). Os modos  $A_1$  e  $E_1$  são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo  $E_2$  possui duas frequências,  $E_{2(H)}$  e  $E_{2(L)}$  que estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco respectivamente (SHARMA *et al.*, 2011).

**Figura 10.** Espectros Raman das amostras de ZnO obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.



**Fonte:** O autor.

Analisando os espectros apresentados na Figura 10 observa-se quatro modos vibracionais ativos nas amostras de ZnO. O modo mais intenso nos espectros Raman das amostras de ZnO é o  $E_{2H}$  em  $440\text{ cm}^{-1}$ , característico da fase wurtzita do ZnO, atribuído a vibração de zinco-oxigênio na rede cristalina. A banda de baixa frequência localizada  $333\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao espectro Raman de segunda ordem resultante da zona de fronteira de fônons  $E_{2H}-E_{2L}$  (ŠĆEPANOVIĆ *et al.*, 2010). Os fônons polares  $A_1$  e  $E_1$  são ambos divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo vibracional  $E_1$  (LO) localizado na região compreendida em torno de  $579\text{ cm}^{-1}$ , está relacionado aos defeitos

estruturais formados por vacâncias de oxigênio, sendo que essa intensidade resulta do método de preparação, das condições experimentais, da cristalinidade e da orientação do cristal. A banda em  $380\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao modo  $A_{\text{TI}}$  pode ser atribuída à relação de ordem-desordem na estrutura de ZnO (DONG *et al.*, 2006; WINDISCH JR *et al.*, 2007).

Os valores de FWHM expressam o grau de desordem estrutural a curto alcance. A partir desses valores, que estão apresentados na Tabela 4, é possível analisar o efeito da inserção dos íons  $\text{Ag}^+$  na estrutura do ZnO. As pequenas variações observadas nos valores de FWHM indicam que a adição do dopante na rede do ZnO não causou grandes distorções a curto alcance.

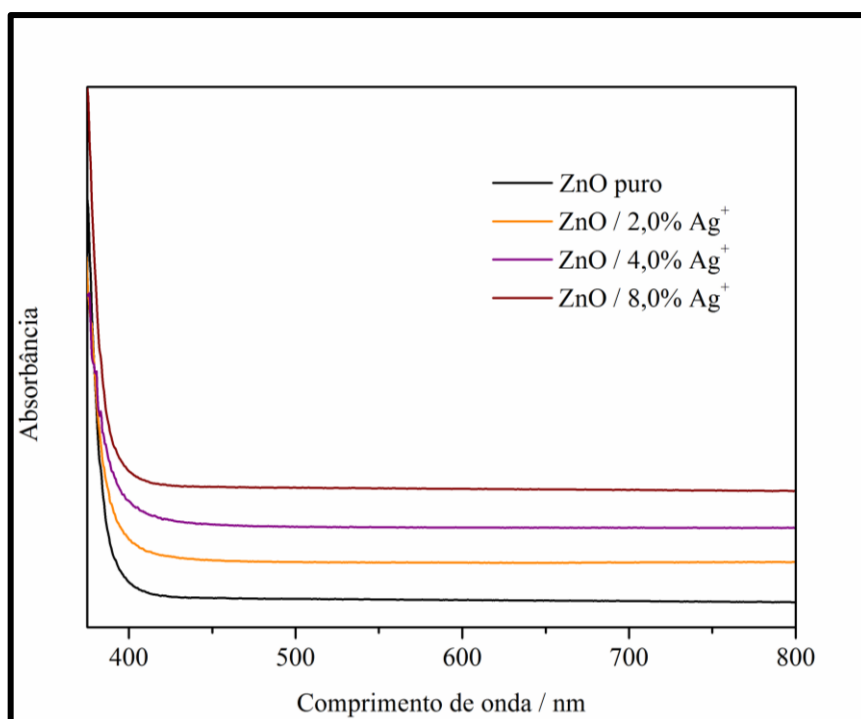
**Tabela 4.** Valores de largura à meia altura (FWHM) em relação ao modo  $E_{2\text{H}}$  em  $438\text{ cm}^{-1}$  nos espectros Raman.

ZnO	FWHM
Puro	8,77
2% $\text{Ag}^+$	7,92
4% $\text{Ag}^+$	8,81
8% $\text{Ag}^+$	8,75

**Fonte:** O autor.

Os espectros de absorvância no UV-vis para as amostras de ZnO puro e dopado estão apresentados na Figura 11. Não foi observada banda de absorção na região do visível. Esse comportamento é esperado para as amostras de ZnO, visto que as mesmas apresentarem coloração branca (CHAUHAN *et al.*, 2011; ZHAO *et al.*, 2014).

**Figura 11.** Espectros UV-vis das amostras de ZnO sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.



**Fonte:** O autor.

A cauda de absorção localizada na região ultravioleta do espectro, em torno de 380 nm, é característica da transição de *band gap* do ZnO.

Para a determinação dos valores de energia de *gap* para as amostras de ZnO sintetizadas foi utilizado o método matemático de Kubelka e Munk (1931), que consiste em um ajuste linear e extrapolação da parte linear da curva das medidas de espectroscopia no UV-vis (YANG e KRUSE, 2004). Esses valores de *gap* estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Valores de *band gap* calculados para as amostras de ZnO sintetizadas pelo hidrotérmico assistido por micro-ondas.

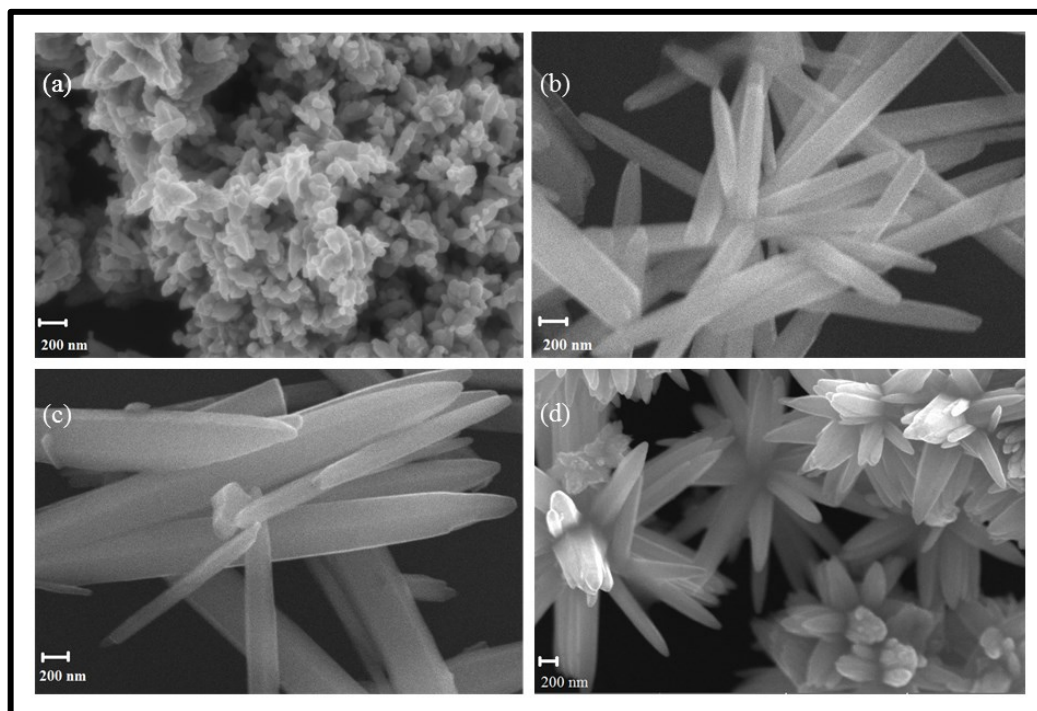
<b>ZnO</b>	<b>Band gap / eV</b>
Puro	3,24
2,0% Ag <sup>+</sup>	3,21
4,0% Ag <sup>+</sup>	3,21
8,0% Ag <sup>+</sup>	3,23

**Fonte:** O autor

A inserção dos íons Ag<sup>+</sup> na estrutura do semicondutor ZnO não promoveu mudanças significativas nos valores de *band gap* dos materiais sintetizados. Os valores de *band gap* dos materiais estão associados com a presença de defeitos estruturais, tais como os defeitos nativos, vacâncias de Zn e O e a criação de novos estados intermediários de energia, com a adição dos dopantes, logo abaixo da banda de condução (HU *et al.*, 2014; AGGARWAL *et al.*, 2016). Seria esperada uma diminuição do *gap* a partir da inserção do dopante na estrutura do semicondutor, devido aos novos estados gerados entre a banda de condução e a banda de valência, por meio da dopagem do tipo-*n*, no entanto, essa variação não foi significativa devido às pequenas concentrações de íons Ag<sup>+</sup> incorporados na rede do ZnO. Os valores experimentais de *band gap* calculados no presente trabalho foram semelhantes ao valor de *band gap* teórico do ZnO citado na literatura (3,37 eV) (OZGUR *et al.*, 2005).

As imagens obtidas por MEV-FEG e os espectros de EDX das amostras de ZnO puro e dopado com os íons Ag<sup>+</sup> estão apresentados nas Figura 12 e 13, respectivamente.

**Figura 12.** Imagens de MEV-FEG das amostras de ZnO (a) puro e dopado com (b) 2,0%; (c) 4,0% e (d) 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ , sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.



**Fonte:** O autor.

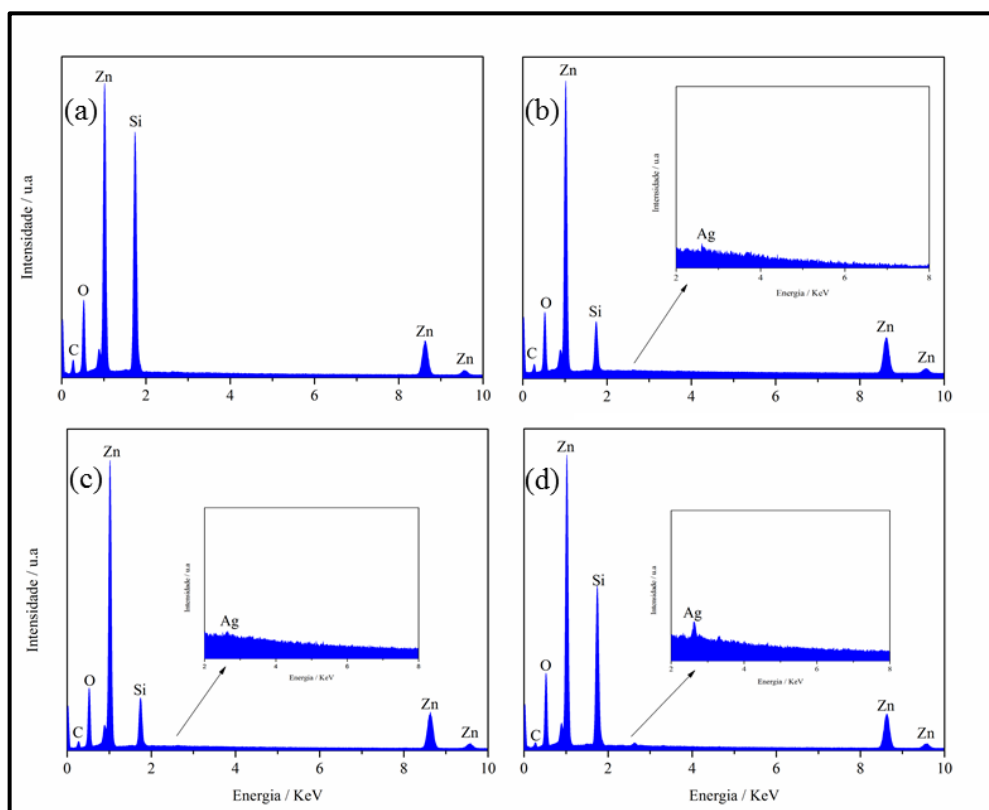
Analisando as imagens de MEV-FEG da Figura 12, observa-se que existem diferenças morfológicas entre as partículas do óxido puro e a partículas dos materiais dopados. A amostra de ZnO puro apresenta uma morfologia menos definida e com partículas aglomeradas. Para as amostras dopadas, a adição de íons  $\text{Ag}^+$  promoveu alterações significativas sobre a morfologia do ZnO, apresentando-se bem definida e homogênea. As amostras dopadas com 2,0% e 4,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$  apresentam formas de bastões, e a amostra dopada com 8,0% de  $\text{Ag}^+$  apresenta estruturas agregadas que cresceram na forma de “flor”, no qual as “pétalas” possuem pontas mais afiadas e uma base mais larga que se assemelham aos bastões formados nas amostras de 2,0% e 4,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$ . Essas “pétalas” cresceram se distanciando de um centro, ou melhor, se encontram unidas em uma só extremidade. Em tal caso, quanto mais sítios ativos concebidos, mais dessas estruturas são formadas (EKTHAMMATHAT *et al.*, 2014; LIMA *et al.*, 2008).

Os espectros EDX apresentados na Figura 13 ilustram a composição das amostras de ZnO sintetizadas, confirmando a presença dos elementos Zn, O e Ag, no caso das amostras



dopadas. O pico de carbono (C) observado nos espectros pode ser contaminação devido à exposição da amostra ao ambiente, sendo comum estar presente na superfície das amostras. O pico de silício (Si) observado nos espectros é o sinal referente ao substrato utilizado durante a medida.

**Figura 13.** Espectros de EDX para as amostras de ZnO (a) puro e dopado com (b) 2,0%; (c) 4,0% e (d) 8,0% em mol de  $\text{Ag}^+$ , sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

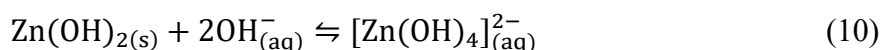
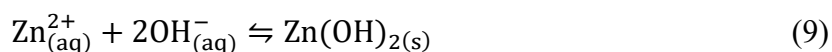
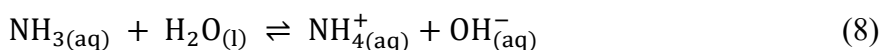
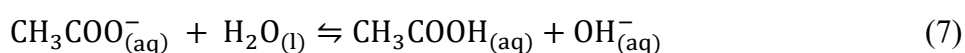


**Fonte:** O autor.

No processo hidrotérmico assistido por micro-ondas, a introdução da radiação de micro-ondas oferece vantagens significativas em relação a outros métodos de síntese. O rápido aquecimento sob condições de temperatura e pressão permite alta mobilidade dos íons dissolvidos e acelera as partículas a altas velocidades, levando à formação de um material com homogênea distribuição em um baixo tempo de síntese (MOURA *et al.*, 2010).

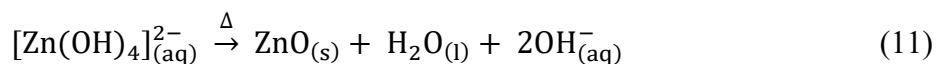
Durante o processo de síntese dos materiais são inicialmente formadas as espécies  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  pela dissolução de acetato de zinco em água. Na presença de meio básico,

pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (pH 10), os íons  $\text{Zn}^{2+}$  reagem com os grupos hidroxilas formando o precipitado  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . Esse precipitado sofre uma dissolução devido ao excesso de íons  $\text{OH}^-$  presentes no meio o que leva a formação do íon complexo  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , estável em soluções alcalinas (WANG *et al.*, 2011; AKIR *et al.*, 2016). As reações que ocorrem durante esse processo inicial de síntese são apresentadas nas Equações (6), (7), (8), (9) e (10).



A formação do hidróxido de zinco apresentada pela Equação (9) é evidenciada experimentalmente pela formação de uma solução de aspecto leitoso após a adição de amônia a solução de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Em valores de pH bem próximos de 10, a solução torna-se límpida novamente devido a formação dos íons  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ , conforme apresentado pela Equação (10) (YANG *et al.*, 2013).

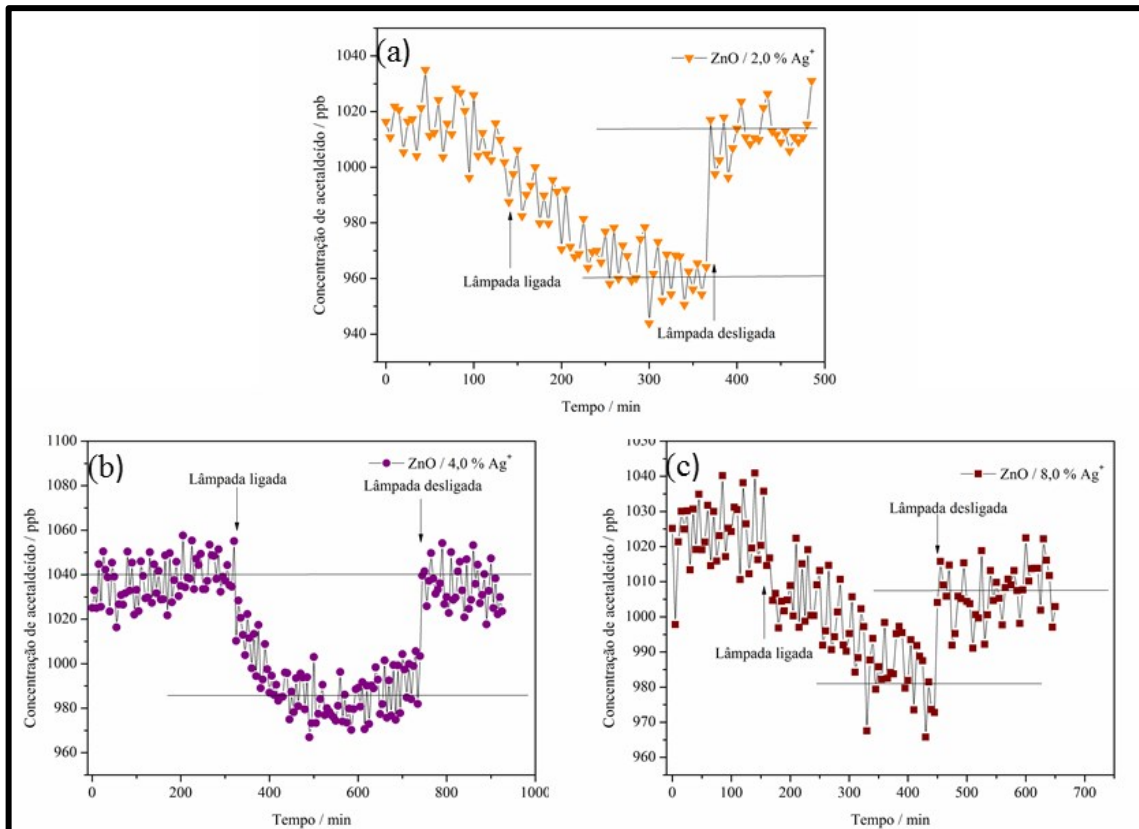
O aquecimento hidrotérmico de micro-ondas promove a desidratação do  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  e os núcleos de  $\text{ZnO}$  começam a ser formados, de acordo com a Equação (11), quando as concentrações de  $\text{Zn}^{2+}$  e de  $\text{OH}^-$  alcançam o ponto de supersaturação. Simultaneamente a estes processos, os íons  $\text{Ag}^+$  podem ocupar os sítios tetraédricos do  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura do  $\text{ZnO}$  (JIN *et al.*, 2011).



A atividade fotocatalítica das amostras dopadas com os íons  $\text{Ag}^+$  sintetizadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas foram avaliadas frente à degradação em fase gasosa de acetaldeído sob radiação UV(A) conforme apresentado na Figura 14. Observa-se que a amostra dopada com 4,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$  apresentou melhor atividade fotocatalítica nos ensaios de fotodegradação, apresentando uma diminuição de aproximadamente 55 ppb na concentração inicial de acetaldeído. Para as amostras dopadas

com 2,0 e 8,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$ , a diminuição na contração inicial de acetaldeído foi de aproximadamente 53 ppb e 27 ppb, respectivamente.

**Figura 14.** Perfil temporal de degradação fotocatalítica em fase gasosa do acetaldeído sobre irradiação UV(A) na presença das amostras de ZnO dopados com (a) 2,0%; (b) 4,0% e (c) 8,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$ .



**Fonte:** O autor.

Sabe-se que a eficiência do processo fotocatalítico é estabelecida pela separação dos pares de elétrons-buracos na superfície do catalisador e a separação desses portadores de carga foto gerados pode ocorrer devido a defeitos na estrutura cristalina do óxido, tal como, os defeitos estruturais e a presença dos íons dopantes incorporados na rede (HERRMANN, 2005b; CHANG e WACLAWIK, 2012; AHMED *et al.*, 2014)

O aumento da concentração de íons  $\text{Ag}^+$  incorporados na rede do ZnO implica em maior quantidade de íons  $\text{Ag}^+$  disponíveis para capturar os elétrons na superfície da banda de condução do ZnO, impedindo assim, a recombinação do par elétron-buraco e aumentando a separação de cargas e como resultado, tem-se uma maior a eficiência fotocatalítica quando

comparada com amostras com menor concentração de  $\text{Ag}^+$  (AHMAD *et al.*, 2013; ZHENG *et al.*, 2008). Analisando os gráficos referentes às amostras dopadas com 2,0% e 8,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$ , observa-se que a concentração de acetaldeído não retorna aos seus valores iniciais quando a lâmpada de radiação UV(A) é desligada. Isto ocorreu provavelmente porque parte do acetaldeído foi adsorvido por essas amostras, implicando nos resultados observados de fotodegradação. Os estudos a respeito das atividades fotocatalise em fase gasosa a partir das amostras de ZnO puro e ZnO/ $\text{Ag}^+$  estão em andamento e portanto, outros testes serão realizados a fim de obter melhores resultados, além da reprodutibilidade dos mesmos.

## 5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, verifica-se que o método de síntese utilizado foi eficiente, uma vez que o aquecimento hidrotérmico por micro-ondas possibilitou rápida e fácil obtenção dos pós de ZnO puro e dopado com alto grau de pureza. Além disso, o método apresenta como vantagens a baixa poluição atmosférica, baixo custo, curto tempo de reação, baixa temperatura de síntese e, fácil manipulação dos equipamentos e reagentes. Os resultados de DRX indicaram que todas as amostras obtidas no trabalho se cristalizaram em uma estrutura hexagonal do ZnO do tipo wurtzita e apresentaram alta cristalinidade, indicando um ordenamento estrutural à longo alcance. Por meio do método de refinamento Rietveld foi possível determinar os parâmetros de rede da estrutura e o volume de cela, mostrando o efeito dos íons  $\text{Ag}^+$  incorporados na rede do óxido. Pela análise dos espectros Raman, as amostras de ZnO puro e dopado com íons  $\text{Ag}^+$  apresentaram o modo  $E_{2H}$  em  $438\text{ cm}^{-1}$  característico da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO. Além disso, os valores de largura à meia altura calculados mostraram que a dopagem origina perturbações na rede cristalina, embora essas perturbações tenham sido pequenas. Os espectros de absorção na região do UV-vis possibilitaram a análise do *band gap* das amostras, o qual foi similar aos valores reportados na literatura, confirmando a formação do óxido de zinco. Os espectros EDX confirmaram a composição das amostras, verificando a presença dos elementos Zn, O e Ag e as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) indicaram diferentes morfologias formadas, de formas irregulares até forma de bastões e pétalas.

A amostra que apresentou melhor resultado na degradação do acetaldeído foi a amostra de ZnO dopada com 4,0% em mol de íons  $\text{Ag}^+$ . As outras amostras dopadas apresentaram resultados inferiores devido a uma provável adsorção de parte do acetaldeído.

Em vista dos argumentos apresentados, constata-se a eficiência do método hidrotérmico assistido micro-ondas na obtenção dos nanomateriais de ZnO puro e ZnO dopado com Ag<sup>+</sup> com propriedades fotocatalíticas, sob condições amenas de temperatura e tempo de reação, quando comparado principalmente com o método hidrotérmico convencional. Além disso, este trabalho mostra que a inserção dos íons prata na estrutura cristalina do óxido de zinco promove modificações nas propriedades estruturais, morfológicas e fotocatalíticas do óxido em questão.

## 6. REFERÊNCIAS

ACHOURI, F.; CORBEL, S.; BALAN, L.; MOZET, K.; GIROT, E.; MEDJAHDI, G.; BEN SAID, M.; GHRABI, A.; SCHNEIDER, R. Porous Mn-doped ZnO nanoparticles for enhanced solar and visible light photocatalysis. **Materials & Design**, v. 101, p. 309-316, 2016.

AGGARWAL, N.; KAUR, K.; VASISHTH, A.; VERMA, N. K. Structural, optical and magnetic properties of Gadolinium-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-6, 2016.

AHMAD, M.; AHMED, E.; HONG, Z. L.; KHALID, N. R.; AHMED, W.; ELHISSI, A. Graphene-Ag/ZnO nanocomposites as high performance photocatalysts under visible light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 577, p. 717-727, 2013.

AHMED, F.; ARSHI, N.; ANWAR, M. S.; DANISH, R.; KOO, B. H. Morphological evolution of ZnO nanostructures and their aspect ratio-induced enhancement in photocatalytic properties. **RSC Advances**, v. 4, p. 29249-29263, 2014.

AKYOL, A.; YAMAZ, H.C.; BAYRAMOGLU, M. Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 54, p. 19-24, 2004.

AMORNPITOKSUK, P. Synthesis, characterization, photocatalytic and antibacterial activities of Ag-doped ZnO powders modified with a diblock copolymer. **Powder Technology**, v. 219, p. 158-164, 2012.

ANJOS, M. A.; TAVARES, E. T. T.; OLIVEIRA, L. M.; MENDES, A. S. Pequeno Glossário de Nanotecnologia. **Ministério da Ciência e Tecnologia, Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, Coordenação-Geral de Micro e Nanotecnologias**, 2006.

BANERJEE, S.; PILLAI, S. C.; FALARAS, P.; O'SHEA, K. E.; BRYNE, J. A.; DIONYSIOU, D. D. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. **The Journal Physical Chemistry Letters**, v. 5, p. 2543–2554, 2014.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of Materials**, v. 133, p. 226-232, 2006.

BESSEKHOUD, Y.; ROBERT, D.; WEBER, J. V. Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunctions. **Catalysis Today**, v. 101, p. 315-321, 2005.

CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J.C.; SIU L., M.; LONGO, E.; VARELA, J.A. β-ZnMoO<sub>4</sub> microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry. Engineering Aspects**, v. 396, p. 346-351, 2012.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B.K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, p. 269–278, 2004.

CHANG, J.; WACLAWIK, E. R. Facet-controlled self-assembly of ZnO nanocrystals by non-hydrolytic aminolysis and their photodegradation activities. **CrystEngComm**, v. 14, p. 4041-4048, 2012.

CHAUHAN, M.; KUMAR, R.; UMAR, A.; CHAUHAN, S.; KUMAR, G.; FAISAL, M.; HWANG, S.; AL-HAJRY, A. Utilization of ZnO nanocones for the photocatalytic degradation of acridine orange. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 11, p. 4061-4066, 2011.

CHEN, Y.-C.; LO, S.-L. Effects of operational conditions of microwave-assisted synthesis on morphology and photocatalytic capability of zinc oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 411-418, 2011.

CORDENTE, N.; TOUSTOU, B.; COLLIÈRE, V.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; VERELST, M.; RESPAUND, M.; BROTO, J.-M. New procedure towards well-dispersed nickel oxide nanoparticles of controlled size. **Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry**, v. 4, p. 143-148, 2001.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P.; ROBERT, D. Modified TiO<sub>2</sub> For Environmental Photocatalytic Applications: A Review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 3581–3599, 2013.

DAI, H. J.; WONG, E. W.; LU, Y. Z.; FAN, S. S.; LIEBER, C. M., Synthesis and Characterization of Carbide Nanorods. **Nature**, v. 375, p. 769-772, 1995.

DANESHVAR , N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo acid red 14 in water: investigation of the effect operational parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 157, p. 111-116, 2003.

DANESHVAR , N.; SALARI, D.; KHATAEE, A.R. Photocatalytic degradation of azo acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, 317–322, 2004.

DANIEL, M-C. Gold. Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 293-346, 2004.

DE MOURA, A. P.; LIMA, R. C.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 775-780, 2010.

DONG, Z. W.; ZHANG, C. F.; DENG, H.; YOU, G. J.; QIAN, S. X. Raman spectra of single micrometer-sized tubular ZnO, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 99, p. 160-163, 2006.

DOS SANTOS, M. L.; LIMA, R. C.; RICARDI, C. S. et al., Preparation and characterization of ceria nanospheres by microwave-hydrothermal method, **Materials Letters** , v. 62, p. 4509-4511, 2008.

EINAGA, H.; IBUSUKI, T.; FUTAMURA, S. Improvement of catalyst durability by deposition of Rh on TiO<sub>2</sub> in photooxidation of aromatic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 285-289, 2004.

EKTHAMMATHAT, N.; THONGTEM, S.; THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A. Characterization and antibacterial activity of nanostructured ZnO thin films synthesized through a hydrothermal method. **Powder Technology**, v. 254, p. 199-205, 2014.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: Aspectos Gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, p. 1860-1870, 2009.

GARCIA, N. Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy - resolution, image and field states, and thin oxide layers. **Ibm Journal of Research and Development**, v. 30, p. 533-542, 1986.

GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles. **Growth & Design**, v. 8, p. 384–386, 2008

HERRMANN, J. M.; DUCHAMP, C.; KARKMAZ, M.; HOAI, B. T.; LACHHEB, H.; PUZENAT, E.; GUILLARD, C. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 624-629, 2007.

HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). **Topics in Catalysis**, v. 34, p. 49-65, 2005b.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.

HOUAS, A.; LACHHEB, H.; KSIBI, M.; ELALOUI, E.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J. M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 31, p. 145-157, 2001.

HU, D.; LIU, X.; DENG, S.; LIU, Y.; FENG, Z.; HAN, B.; WANG, Y.; WANG, Y. Structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanocrystalline thin films with the different dopant concentrations. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 61, p. 14-22, 2014.

IJJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

JANITABAR-DARZI, S. Structural and Photocatalytic Activity of Mesoporous N-Doped TiO<sub>2</sub> with Band-to-Band Visible Light Absorption Ability. **Particulate Science and Technology**, v. 32, p. 506-511, 2014.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, p. 165-202, 2007.

JANSEN, E.; SCHAFFER, W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, p. 492-496, 1994.

KHOSRAVI-GANDOMANI, S.; YOUSEFI, R.; SHEINI-JAMALI, F. HUANG, N.M.; Optical and electrical properties of p-type Ag-doped ZnO nanostructures. **Ceramics International**, Faenza, v. 40, p. 7957-7963, 2014.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q.H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, (s.l.), v. 27, p. 139–1405, 1992.

KOMARNENI, S.; KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 1537-1543, 2002.



KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift fuer technische Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.

KUMAR, R. D.; KARUPPUCHAMY, S. Microwave mediated synthesis of nanostructured Co-WO<sub>3</sub> and CoWO<sub>4</sub> for supercapacitor applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 674, p. 384-391, 2016.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible Light: Selected Results and Related Mechanisms on Interfacial Charge Carrier Transfer Dynamics. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, p. 13211-13241, 2011.

KUMAR, S.; SINGH, V.; TANWAR, A. Structural, morphological, optical and photocatalytic properties of Ag-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 27, p. 2166-2173, 2016.

LIENHARD, J. H. **A Heat Transfer Textbook**. 4<sup>a</sup> Ed. Dover Publications, 2013. 768p.

LIMA, R. C.; MACARIO, L. R.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; DOS SANTOS, M. L.; MOURA, A. P.; PIZANI, P. S.; ANDRES, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 8970-8978, 2008.

LIMA, S. A. M., CREMONA, M., DAVOLOS, M.R., LEGNANI, C., QUIRINO, W. G. Eletroluminescence of zinc oxide thin-films prepared via polymeric precursor and via sol-gel methods, **Thin solid films**, Lausanne, v. 516, p. 165-169, 2007.

LU, J.; WANG, H.; DONG, S.; WANG, F.; DONG, Y. Effect of Ag shapes and surface compositions on the photocatalytic performance of Ag/ZnO nanorods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 617, p. 869-876, 2014.

MACHADO, A. E. H.; FRANCA, M. D.; VELANI, V.; MAGNINO, G. A.; VELANI, H. M. M.; FREITAS, F. S.; MULLER, P. S.; SATTTLER, C.; SCHMUCKER, A. Characterization and evaluation of the efficiency of TiO<sub>2</sub>/zinc phthalocyanine nanocomposites as photocatalysts for wastewater treatment using solar irradiation. **International Journal of Photoenergy**, v. 2008, p. 1-12, 2008.

MARINHO, J. Z. **Estudo Estrutural e Morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidrotérmico**. 2013. 80f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

MARINHO, J. Z. **Influência dos íons Ce<sup>4+</sup>, Sm<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do óxido de zinco**. 2017. 161f. Dissertação (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.

MEHTA, M. D. Nanoscience and nanotechnology: Assessing the nature of innovation in these fields, **Bulletin of Science, technology and society**, University Park, v. 22, n, p. 269–273, 2002.

MENDES, P. G.; MOREIRA, M. L.; TEBCHERANI, S. M.; ORLANDI, M. O.; ANDRES, J.; LI, M. S.; DIAZ-MORA, N.; VARELA, J. A.; LONGO, E. SnO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized by microwave-assisted hydrothermal method: towards a relationship between structural and optical properties. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, p. 750-757, 2012.

MISSIA, D.A.; DEMETRIOU, E.; MICHEAL, N.; TOLIS, E. I.; BARTZIS, J. G. Indoor exposure from building materials: A field study. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4388-4395, 2010.

MOURA, A. P. LIMA, R. C., MOREIRA, M. L., VOLANTI, D.P., ESPINOSA, J. W. M., ORLANDI, M. O., PIZANI, P. S., VARELA, A., LONGO. E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, p. 775–780, 2010.

MORKOÇ, H.; OZGUR, U. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2009. 469.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, A. L. M., **Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo método Hidrotermal de Micro-ondas doméstico**. 2009. 126f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

OLIVEIRA, D. F. M.; BATISTA, P. S.; MULLER JR, P. S.; VELANI, V.; FRANÇA, M. D.; DE SOUZA, D. R.; MACHADO, A. E. H. Evaluating the effectiveness of photocatalysts based on titanium dioxide in the degradation of the dye Ponceau 4R. **Dyes and Pigments**, v. 92, p. 563-572, 2012.

OZGUR, U.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 041301, 2005.

PAN, H. Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 584-601, 2016.

PAPOULIS, D.; KOMARNENI, S.; PANAGIOTARAS, D.; STATHATOS, E.; TOLI, D.; CHRISTOFORIDIS, K. C.; FERNANDEZ-GARCIA, M.; LI, H.; YIN, S.; SATO, T.; KATSUKI, H. Halloysite-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132, p. 416-422, 2013.

PASCHOALINO, M.P.; MARCONE, G.P.S.; JARSIM, W.F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, p. 421-422, 2010.

PATROCÍNIO, A.O.T.; PAULA, L.F.; PANIAGO, R.M.; FREITAG, J.; BAHNEMANN, D.W. Layer-by-Layer TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Thin Films As Efficient Photocatalytic Self-Cleaning Surfaces. **Applied Materials & Interfaces**, v. 19, p. 16859-16866, 2014.

PONCZEK, M. **Degradação de Compostos Orgânicos Voláteis em Fase Gasosa através da Fotocatálise com Luz UV, TiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>/Pt**. 2014. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.

PRATHAP, M. U. A.; KAUR, B.; SRIVASTA, R. Hydrothermal synthesis of CuO micro-/nanostructures and their applications in the oxidative degradation of methylene blue and non-enzymatic sensing of glucose/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 370, p. 144–154, 2012.

RAO, C. N. R.; CHEETMAM, A. K. Science and technology of nanomaterials: current status and future prospects. **Journal of Materials Chemistry**, v. 11, p. 2887-2894, 2001.

ROMEIRO, F.C. **Obtenção de Zn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O (M= Mn<sup>2+</sup> e Co<sup>2+</sup>) pelo método hidrotérmico: estrutura e propriedades ópticas e magnéticas**. 2014. 95f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld refinement method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 12, p. 554-563, 1979.

SAMADI, M.; ZIRAK, M.; NASERI, A.; KHORASHADIZADE, E.; MOSHFEGH, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2-19, 2016.

SARAVANAN, R.; KARTHIKEYAN, N.; GRUPTA, V. K.; THIRUMAL, E.; THAGADURAI, P.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. ZnO/Ag nanocomposite: an efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, p. 2235–2244, 2013.

ŠĆEPANOVIĆ, M.; GRUJIĆ-BROJČIN, M.; VOJISAVLJEVIĆ, K.; BERNIK, S.; SREĆKOVIĆ, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, p. 914-921, 2010.

SHARMA, D.; SHARMA, S.; KAITH, B. S.; RAJPUT, J.; KAUR, M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 9661-9672, 2011.

SOUZA, R. O. M. A.; MIRANDA, L. S. M. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: Uma história de sucesso no Brasil. **Química Nova**, v. 34, p. 497-506, 2011.

SU, Y. L.; ZHANG, Q. Y.; PU, C. Y.; TANG, X.; ZHAO, J. J. First-principles study on the lattice dynamics of the layered ZnO in comparison with the wurtzite structure. **Solid State Communications**, v. 223, p. 19-23, 2015.

SUN, F.; TAN, F.; WANG, W.; QIAO, X.; QIU, X. Facile synthesis of Ag/ZnO heterostructure nanocrystals with enhanced photocatalytic performance. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 3357-3361, 2012.

TANSIL, N. C.; GAO, Z. Nanoparticles in biomolecular detection. **Nano Today**, (s.l.) v. 1, p. 28-37, 2006.

THAPA, R.; MAITI, S.; RANA, T.H.; MAITI, U. N.; CHATTOPADHYAY, K. K. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363–364, p. 223– 229, 2012.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: part A**, Kidlington, v. 30, p. 1055-1071, 1999.

TOMA, H. E.; O Mundo Nanométrico: a dimensão do novo século. Ed. **Oficina de Textos, São Paulo**, 2004.

TSAI, M. K.; HUANG, C. C.; LEE, Y. C.; YANG, C. S.; YU, H. C.; LEE, J. W.; HU, S. Y.; CHEN, C. H. A study on morphology control and optical properties of ZnO nanorods synthesized by microwave heating. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 226-230, 2012.

TSENG, C-C.; CHOU, Y-S.; LIU, C-M.; LIU, Y-M.; GER, M-D.; SHU, Y-Y. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of zinc oxide particles starting from chloride precursor. **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 96-98, 2012.

VOLANTI, D. P.; KEYSON, D.; CAVALCANTE, L.S.; SIMÕES, A.Z.; JOYA, M.R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; SOUZA, A. G. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, p. 537–542, 2008.

VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; MOURA, A. P.; MOREIRA, M. L.; GODINHO, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas, **Metalurgia e Materiais**, v. 63, p. 353-357, 2007.

WINDISCH JR, C. F.; EXARHOS, G. J.; YAO, C.; WANG, L. Q. Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 123711, 2007.

WU, X.; ZHANG, B.; HU, Z. Microwave hydrothermal synthesis of boehmite hollow microspheres. **Materials Letters**, v. 73, p. 169-171, 2012.

XIANG, Q.; YU, J.; JARONIEC, M. Synergetic Effect of MoS<sub>2</sub> and Graphene as Cocatalysts for Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 6575-6578, 2012.

YANG, J.; ZHANG, H.; WANG, X.; MIAO, L.; YANG, Y. Optical properties of Ag doped ZnO nanocrystals prepared by hydrothermal and photodeposition method. **Journal Material Science**, (s.l.), v. 24, p. 3431, 2013.

YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application. **Journal of the Optical Society of America A**, v. 21, p. 1933-1941, 2004.

YLDIRIM, O. A.; UNALAN H. E.; DURUCAN, C. Highly Efficient Room Temperature Synthesis of Silver-Doped Zinc Oxide (ZnO:Ag) Nanoparticles: Structural, Optical, and Photocatalytic Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, p. 766-733, 2013.

YU, J. G.; YU, J. C.; HO, W. K.; WU, L.; WANG, X. C., A simple and general method for the synthesis of multicomponent Na<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub> center dot 3H(2)O single-crystal nanobelts. **Journal of the American Society**, v. 126, p. 3422-3423, 2004.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, D.; LI, J.; CHEN, Y.; WU, Q. J.; DING, Y. P. One-pot preparation and enhanced photocatalytic and electrocatalytic activities of ultralarge Ag/ZnO hollow coupled structures. **CrystEngComm**, v. 14, p. 6738–6743, 2012.

ZHAO, B.; SONG, J.; FANG, T.; LIU, P.; JIAO, Z.; ZHANG, H.; JIANG, Y. Hydrothermal method to prepare porous NiO nanosheet. **Materials Letters**, v. 67, p. 24-27, 2012.

ZHAO, X.; LI, M.; LOU, X. Sol–gel assisted hydrothermal synthesis of ZnO microstructures: Morphology control and photocatalytic activity. **Advanced Powder Technology**, v. 25, p. 372-378, 2014.

ZHENG, Y.; CHEN, C.; ZHAN, Y.; LIN, X.; ZHENG, QI.; WEI, K.; ZHU, J. Photocatalytic Activity of Ag/ZnO Heterostructure Nanocatalyst: Correlation between Structure and Property. **The Journal of Chemistry C**, v. 112, p. 10773–10777, 2008.