



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

MAIKON RANGEL ALVES ALEXANDRE

ESTUDO DO EFEITO DA PRATA NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO

UBERLÂNDIA

2024

MAIKON RANGEL ALVES ALEXANDRE

ESTUDO DO EFEITO DA PRATA NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO

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: Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima

UBERLÂNDIA

2024

MAIKON RANGEL ALVES ALEXANDRE

ESTUDO DO EFEITO DA PRATA NAS PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO

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, 25 de abril de 2024.

Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima
(Orientadora)

Prof.^a Dra. Juliane Zacour Marinho
(Examinadora)

Prof. Dr. Edson Nossol
(Examinador)

Dedico este trabalho à minha mãe, Edinaria

À minha querida irmã, Letícia

À minha melhor amiga, Nathalia

Ao meu amoroso irmão, Igor (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha mãe, Edinaria, que sempre foi muito mais que mãe, mas também minha melhor amiga e a mais importante das minhas companheiras, que não hesita em abdicar do que tem para garantir que eu viva meus sonhos. Sempre foi inabalável a sua confiança em mim e sua convicção de que eu passaria pelos processos que, em vários deles, eu mesmo acreditei que não conseguiria, ou que não teria bom resultado. Agradeço pelo carinho, amor, dedicação, força, pela responsabilidade que teve comigo, pelo exemplo, pelo apoio, pelos choros e alegrias. Essa conquista também é sua.

Ao meu pai, Rangel, por sempre ter garantido que eu teria condições de me dedicar exclusivamente aos meus estudos, que foi muito importante para o meu crescimento.

À minha irmã, Letícia, pelo companheirismo, por sempre ser e estar presente, e pela admiração que sempre deixou explícita que sente por mim.

Ao meu irmão, Igor, que foi o melhor professor de tive sobre o significado da palavra “amor”. Igor, por mais cedo que você tenha partido, você me ensinou que o amor não vai a lugar algum. Tenho certeza disso tanto quanto de qualquer outra coisa.

À minha amiga de muitos anos, Nathalia, que cresceu junto comigo. Acompanhamos o amadurecimento e as conquistas um do outro, sempre presentes nos momentos mais célebres e nos mais difíceis. Agradeço por ter sido ouvinte em cada desabafo, pelas risadas, pela torcida e pelos conselhos. Aos meus amigos, Marcos e Emerson, que também acompanharam de perto vários momentos deste processo e nunca deixaram de me proporcionar sinceras risadas e imenso apoio.

À Prof.^a Dra. Renata Cristina de Lima, não apenas pelos ensinamentos, orientação e confiança depositada em mim durante esses anos trabalhando juntos, mas pelo apoio, amparo e compreensão em momentos que foram difíceis. Agradeço pelo exemplo de que a gentileza e acolhimento, além dos ensinamentos, também formam o aluno.

Aos demais professores, desde a minha educação básica até o ensino superior, técnicos e alunos de pós-graduação, que me auxiliaram no desenvolvimento do meu trabalho. Aos meus colegas de curso, pelos momentos proveitosos, pelas parcerias e trocas ao longo das disciplinas.

Ao Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM) e à Rede de Laboratórios Multiusuário (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia, por fornecerem os equipamentos e suporte técnico para a realização dos experimentos.

À Universidade Federal de Uberlândia e ao Instituto de Química, pela infraestrutura e pela disponibilidade de recursos, às instituições de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq, pelo financiamento, apoio e incentivo ao desenvolvimento da pesquisa.

“Existe somente uma idade para a gente ser feliz, somente uma época em que é possível criar e recriar a vida à nossa semelhança, sorrir e cantar, dançar e brincar, e vestir-se com todas as cores, entregar-se a todos os amores... essa idade, tão fugaz na vida da gente, chama-se presente, e tem apenas a duração do tempo que passa.”

– Geraldo Eustáquio de Souza

RESUMO

A incorporação de diferentes íons e metais na rede dos óxidos, associada ao controle dos parâmetros de síntese como pH, tempo de reação, temperatura e uso de precursores, são estratégias eficazes para o controle e melhoria das suas propriedades semicondutoras. Neste trabalho, investigou-se a influência da incorporação de diferentes quantidades de prata metálica (Ag) (2,0, 4,0 e 8,0% em mol de Ag) bem como do tempo de reação (2 e 8 minutos) nas propriedades estruturais do óxido de zinco (ZnO) e dos nanocompósitos de ZnO/Ag obtidos, elucidando como esses parâmetros afetam na organização estrutural do óxido. Os materiais foram obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM), um método de síntese simples e ecológico, que proporciona vantagens como aquecimento rápido e homogêneo. Pelos difratogramas de raios X das amostras de ZnO, confirmou-se a formação de uma única fase cristalina, correspondente à estrutura wurtzita do ZnO, sendo que as amostras de ZnO/Ag obtidas no tempo de síntese de 8 minutos apresentaram picos adicionais, relacionadas à formação da fase cúbica de Ag na rede do óxido. Os espectros Raman das amostras exibiram bandas características da estrutura wurtzita do ZnO e uma diminuição na intensidade das bandas para as amostras contendo Ag. As imagens de MEV revelaram a formação de aglomerados de formato e tamanho irregulares. A aplicação destes materiais como eletrocatalisadores para a redução de CO₂ demonstrou que as amostras são seletivas para a formação de CO e que a presença de prata metálica melhorou as propriedades eletrônicas do material, exibindo valores promissores de densidade de corrente elétrica, sendo que a amostra de ZnO/8% Ag obtida em 8 minutos se mostrou a mais promissora.

Palavras-chave: ZnO; Ag; micro-ondas; eletrocatalise; redução de CO₂.

ABSTRACT

The incorporation of different ions and metals in the oxide lattice, as well as, the control of synthesis parameters as pH, reaction time, temperature and used precursors are efficient strategies to increase and control semiconductor properties. In this work, it was investigated the effect of different amounts of metallic silver (Ag) (2,0, 4,0 and 8,0 mol% Ag) as well as the reaction time (2 and 8 minutes) in the structural properties of zinc oxide (ZnO) and the obtained ZnO/Ag nanocomposites, demonstrating the influence of these parameters in the oxide structural organization. These materials were obtained under microwave-hydrothermal conditions, a simple and ecological method that offers advantages such as fast and homogeneous heating. The X-ray diffractograms of pure ZnO samples confirmed the formation of a single crystalline phase corresponding to the wurtzite structure of ZnO and ZnO/Ag samples obtained in 8 minutes of synthesis showed additional peaks related to the cubic phase of Ag in the oxide lattice. The Raman spectra of the samples showed characteristic peaks of the wurtzite ZnO structure and a decrease in intensity of these peaks in the silver samples. SEM images revealed clusters of nanostructures with irregular sizes and shapes. Experiments on the electrochemical reduction of CO₂ to carbon monoxide demonstrated the selectivity of the samples for CO formation and the improvement in the electrical properties due to the presence of silver, exhibiting promising current density values, and ZnO/8% Ag sample obtained in 8 minutes demonstrated most promising results.

Keywords: ZnO; Ag; microwave; electrocatalysis; CO₂ reduction.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 Nanomateriais e nanopartículas de óxidos metálicos	19
1.2 Óxido de zinco (ZnO).....	21
1.3 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM).....	25
1.4 Atividade catalítica do ZnO para a redução eletroquímica de CO ₂	27
2. OBJETIVOS	29
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
3.1 Reagentes.....	30
3.2 Preparação dos materiais	30
3.3 Método de síntese	33
3.3 Técnicas de caracterização	34
3.3.1 Difração de raios X (DRX).....	34
3.3.2 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	35
3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
3.4 Testes para a redução eletroquímica de CO ₂	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Reações envolvidas na síntese dos nanomateriais.....	38
4.2 Estudo estrutural e morfológico dos nanomateriais	39
4.3 Aplicação como eletrocatalisador para redução de CO ₂ em CO.....	48
5. CONCLUSÕES	54
6. PERSPECTIVAS	55
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação em modelo de esferas e varetas das estruturas cristalinas do ZnO: (a) cúbica de face centrada, (b) cúbica de blenda de zinco e (c) hexagonal do tipo wurtzita.....	21
Figura 2 – Célula unitária da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO e ilustração da geometria tetraédrica para ambos os átomos de Zn (esferas cinzas) e O (esferas amarelas). ..	22
Figura 3 – Representação esquemática dos intervalos entre as bandas de valência e de condução em materiais isolantes, semicondutores e condutores.	23
Figura 4 – Ilustração do mecanismo de aquecimento por polarização dipolar induzido pelas micro-ondas.	26
Figura 5 – Representação do perfil de aquecimento e da direção do fluxo de calor nos métodos HM (a) e HC (b).	27
Figura 6 – Pós obtidos dos materiais de ZnO e nanocompósitos de ZnO/Ag pelo método hidrotérmico de micro-ondas em diferentes tempos de síntese (a) 2 minutos (b) 8 minutos...	32
Figura 7 – Fluxograma de síntese para a obtenção dos nanocompósitos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.	32
Figura 8 – Aparatos e componentes do sistema hidrotérmico de micro-ondas. (1) Manômetro e válvula de segurança do reator; (2) recipiente de teflon; (3) reator de teflon; (4) parafusos e roscas de encaixe; (5) fita veda-rosca; (6) borracha de vedação; (7) parafuso de aterramento; (8) ferramentas para vedação do reator.	33
Figura 9 – Sistema hidrotérmico de micro-ondas aplicado na obtenção do ZnO e dos nanocompósitos de ZnO/Ag.	34
Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental para a construção do eletrodo de trabalho para redução eletroquímica.....	36
Figura 11 – Vista lateral (a) e frontal (b) da célula de fluxo utilizada para a redução eletroquímica de CO ₂	37
Figura 12 – Difratomogramas de raios X das amostras obtidas na série I, no tempo de síntese de 2 minutos.	40
Figura 13 – Ampliação na região do pico (101) dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras da série I	41
Figura 14 – Difratomogramas de raios X para as amostras obtidas na série II, no tempo de síntese de 8 minutos.	42
Figura 15 – Ampliação na região do pico (101) dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras da série II.	43

Figura 16 – Espectros Raman das amostras de ZnO e de ZnO/Ag obtidas na série I.	46
Figura 17 – Espectros Raman das amostras de ZnO e ZnO/Ag obtidas na série II.	47
Figura 18 – Imagens de MEV das amostras de ZnO puro (a) e ZnO/8% Ag (b). EDS da amostra ZnO/8% Ag (c) (a imagem inserida inserção em (c) representa o mapeamento elementar da amostra de ZnO/8% Ag).	48
Figura 19 – Curvas de densidade de corrente aplicadas em diferentes potenciais para os materiais de ZnO puro, ZnO/2% Ag e ZnO/8% Ag da série II.	50
Figura 20 – Eficiência Faradática de CO (FE_{CO}) obtida pelas amostras de ZnO puro, ZnO/2% Ag e ZnO/8% Ag da série II.	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados na obtenção dos materiais de ZnO e ZnO/Ag	30
Tabela 2 – Parâmetros de síntese para a obtenção de ZnO e ZnO/Ag em meio contendo NaOH.	31
Tabela 3 – Valores de largura à meia altura das amostras obtidas nas séries I e II referentes ao pico (101) da fase hexagonal do tipo wurtzita do ZnO.	44
Tabela 4 – Densidade parcial de corrente para a produção de CO obtida pelas amostras de ZnO puro, ZnO/2% Ag e ZnO/8% Ag da série II.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HM	Hidrotérmico assistido por micro-ondas
HC	Hidrotérmico convencional
FE	Eficiência Faradáica
u.a	Unidade arbitrária
DRX	Difração de raios X
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FWHM	Largura à meia altura, do inglês, “ <i>Full width at half maximum</i> ”
EDS	Espectroscopia por dispersão de elétrons
pH	Potencial hidrogeniônico
M	Concentração molar, em mol L ⁻¹
g	Gramas
mL	Mililitros
nm	Nanômetros
μL	Microlitros
λ	Comprimento de onda
Å	Angstrom
JCPDS	<i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>
V	Volts
eV	Eletron-volts
mA.cm ⁻²	Unidade de corrente elétrica por área

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nanomateriais e nanopartículas de óxidos metálicos

A partir da aplicação da nanotecnologia na ciência dos materiais, a obtenção dos nanocompósitos ou materiais nanoestruturados e a investigação das suas propriedades e aplicações vêm sendo desenvolvidas nas últimas décadas. Os nanomateriais são classificados como compostos que apresentam tamanho de partícula de 1-100 nm e uma variedade de formas e morfologias, conferindo-os propriedades físicas, químicas e elétricas únicas quando comparados com materiais de dimensões maiores (SIENGCHIN *et al.*, 2023).

Óxidos metálicos desempenham um papel importante em diversas áreas da química, física e ciências de materiais, visto que adotam diferentes estruturas que podem conferi-los caráter semicondutor ou isolante. Os autores Sáenz-Trevizo *et. al* (2018) destacam que essas propriedades eletrônicas são influenciadas pelo tamanho das partículas que, à medida em que diminui, ocorre a reorganização das bandas de energia, assumindo níveis mais discretos em materiais de escala nanométrica, promovendo o aumento do *band gap*. Ademais, Fernández-García e Rodríguez (2007) destacam os óxidos metálicos nanoestruturados como materiais promissores para aplicações tecnológicas e industriais, como na fabricação de circuitos microeletrônicos, sensores, dispositivos piezoelétricos, células de energia, catalisadores para a redução de poluentes ambientais em hidrocarbonetos e produção de H₂, exemplificando que a maioria dos catalisadores utilizados em aplicações industriais envolvem um óxido como fase ativa.

Nos últimos anos, as propriedades eletrônicas promissoras dos óxidos metálicos nanoestruturados têm ganhado interesse para aplicações biológicas e biomédicas, como modificadores nas superfícies de biossensores, devido à larga área de superfície ativa desses materiais, podendo promover uma atividade química e biocompatibilidade mais efetivas, aperfeiçoando as propriedades eletroquímicas, a seletividade, sensibilidade e eficiência destes dispositivos para a detecção de analitos biológicos (LIU B. & LIU J., 2019; KUMAR *et al.*, 2024). Sadanandan *et. al* (2024) destacam aplicações biomédicas de nanopartículas de óxidos de zinco, prata, cobre, alumínio, ferro, ouro e titânio como agentes antibacterianos e antifúngicos para o tratamento de alergias. Borges Rosa de Moura (2022) e colaboradores verificaram que as propriedades antimicrobianas demonstradas por estes materiais podem acelerar a cicatrização de ferimentos, por promoverem a prevenção/tratamento de infecções bacterianas.

Harish *et. al* (2022) apontam que as diferentes classificações destes nanomateriais e as diversas modificações possíveis relacionadas à composição química, estrutura, morfologia e tamanho de partícula podem promover diferentes interações biológicas e uma maior variedade de aplicações biomédicas. Os autores exemplificam destacando o uso de nanomateriais fluorescentes para a obtenção de bioimagens para o diagnóstico não invasivo de doenças e monitoração de progressos/respostas a tratamentos terapêuticos; o uso de nanomateriais mesoporosos, especialmente nanopartículas de óxido de silício, como vetores para o transporte de medicamentos; o uso de óxidos metálicos de transição, especialmente nanopartículas de óxido de prata, como agentes antimicrobianos, por promoverem a formação de espécies reativas de oxigênio e, por sua vez, um ambiente tóxico para microrganismos.

Os avanços nos estudos dos óxidos metálicos nanoestruturados contribuíram para que as aplicações destes materiais se abrangessem para a área de tratamento ambiental, especialmente os óxidos semicondutores. Devido às suas propriedades de transporte de elétrons e absorção de luz, a atividade fotoquímica destes materiais é investigada na redução fotocatalítica de gás CO₂ e no tratamento de água pela degradação de poluentes, como corantes e antibióticos (BETHI *et al.*, 2016; DISHA, K., 2023; INAMDAR *et al.*, 2023). O processo fotocatalítico para o tratamento de água ocorre, geralmente, pela formação de radicais hidroxila no ambiente aquoso, provenientes da oxidação da água adsorvida na superfície do nanomaterial semicondutor. Os radicais hidroxila são capazes de oxidar contaminantes orgânicos em CO₂, sais minerais e H₂O (KHODABANDELOO *et al.*, 2023).

Devido ao acúmulo de CO₂ na atmosfera e sua contribuição para o aquecimento global, a redução deste gás poluente é uma alternativa promissora para a reciclagem do CO₂ atmosférico em moléculas orgânicas como metano, ácido fórmico, etileno e outros hidrocarbonetos. Portanto, Torres *et. al* (2020) sugeriram o uso de nanopartículas de TiO₂/MgO como catalisadores para a fotorredução de CO₂ e avaliaram o desempenho destes materiais na aplicação proposta. Os autores concluíram que os nanomateriais destes óxidos contribuíram para a formação de CH₄ e CO em fase gasosa, enquanto que em fase líquida foi promovida a formação de ácido fórmico e ácido acético.

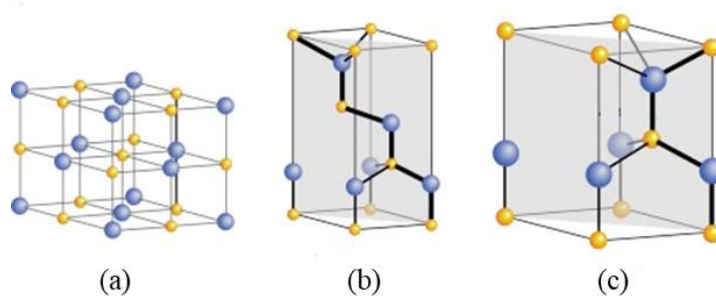
Por fim, para a obtenção de óxidos metálicos nanoestruturados eficientes e seguros, trabalhos científicos e estudos a respeito das propriedades, aplicações e rotas de síntese são fundamentais para o desenvolvimento e avanço desta área da nanotecnologia. Shojaee *et. al* (2010) e Lima *et. al* (2008) compararam diferentes métodos de síntese e obtenção de nanopartículas de óxido de zinco e avaliaram a influência dos métodos na morfologia e estrutura dos materiais obtidos. Considerando que o controle dos parâmetros de tempo e temperatura de

reação, agentes modificadores e precursores adequados influenciam na morfologia e propriedades químicas, ópticas e eletrônicas dos nanomateriais, a adoção de um método de síntese adequado é essencial para a obtenção de nanomateriais funcionais.

1.2 Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um óxido de transição da família II-VI, de composição binária, isto é, substância que apresenta fórmula geral M_xO_y constituída de metais (M), geralmente metais de transição, associados ao oxigênio (O). Os materiais de ZnO podem se cristalizar em três tipos de estruturas: cúbica de face centrada, cúbica de blenda de zinco e estrutura wurtzita hexagonal. As três estruturas cristalinas são ilustradas na Figura 1, em um modelo de esferas e varetas, na qual as esferas amarelas e azuis representam os átomos de zinco e oxigênio, respectivamente. A estrutura cúbica sal de rocha é obtida por meio de uma transição da estrutura wurtzita para a estrutura sal de rocha em elevadas pressões. Nas estruturas do tipo blenda de zinco e hexagonal wurtzita, os centros de zinco e oxigênio são tetraédricos. A estrutura termodinamicamente mais estável e a de maior interesse tecnológico é a hexagonal do tipo wurtzita, na qual cada átomo de oxigênio é rodeado por quatro átomos de zinco nos vértices de um tetraedro e vice-versa, correspondendo a ligações do tipo sp^3 (ÖZGÜR *et. al.*, 2018).

Figura 1 – Representação em modelo de esferas e varetas das estruturas cristalinas do ZnO: (a) cúbica de face centrada, (b) cúbica de blenda de zinco e (c) hexagonal do tipo wurtzita.

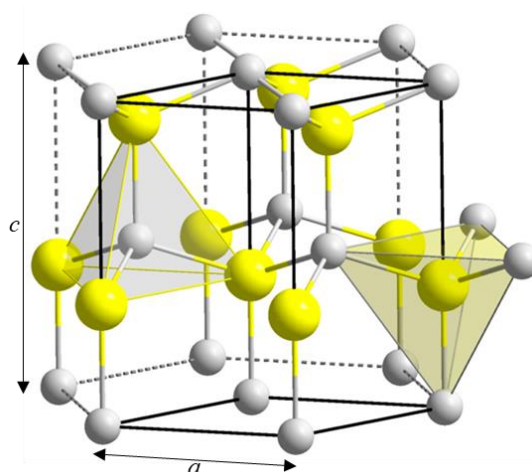


Fonte: Adaptado de Özgür *et. al.*, (2018).

A estrutura wurtzita do ZnO apresenta uma célula unitária hexagonal, como ilustrado na Figura 2, definida por parâmetros de rede $a = 3,25 \text{ \AA}$ (plano basal) e $c = 5,2 \text{ \AA}$ (plano uniaxial), resultando em uma razão $\frac{c}{a} = 1,633$ na estrutura ideal. A rede do material é composta

por duas sub-redes hexagonais compactas e interpenetrantes de Zn e O, arranjadas de modo que cada íon Zn^{2+} é coordenado por quatro íons O^{2-} em um tetraedro e, de maneira análoga, cada íon O^{2-} é coordenado por quatro íons de Zn^{2+} do mesmo modo. Em especial, essa estrutura do ZnO demonstra uma forte polarização piezoeletrônica no material, tornando viável a aplicação deste material para o desenvolvimento de dispositivos piezoeletricos (ÖZGÜR *et. al.*, 2018; BORYSIEWICZ, M., 2019).

Figura 2 – Célula unitária da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO e ilustração da geometria tetraédrica para ambos os átomos de Zn (esferas cinzas) e O (esferas amarelas).



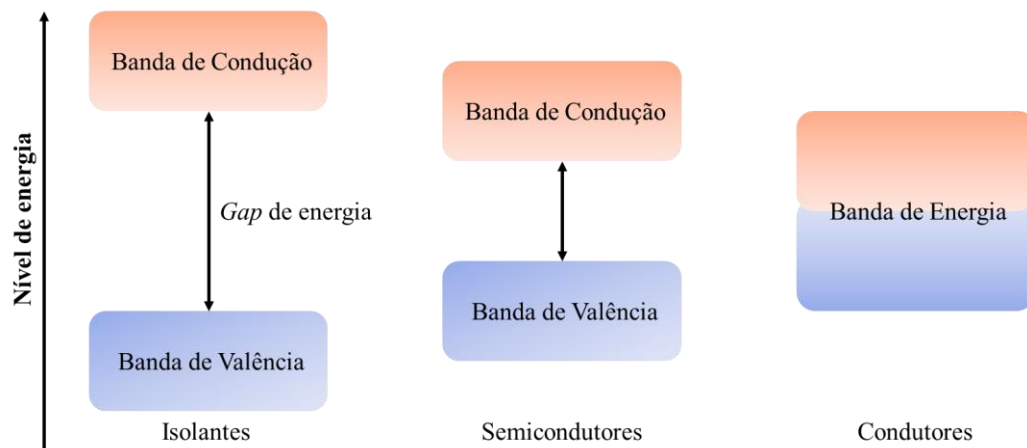
Fonte: Adaptado de Borysiewicz (2019).

No que se refere às propriedades eletrônicas do óxido de zinco, é relevante destacar que este material apresenta características semicondutoras. Isso significa que o intervalo que separa a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) é suficientemente pequeno para que o ZnO apresente características intermediárias entre materiais condutores e materiais isolantes, como esquematizado pela Figura 3. Este intervalo se consiste num valor mínimo de energia necessário para que os elétrons sejam promovidos da BV para a BC e é denominado *gap* de energia ou *band gap*. Nota-se, pela Figura 3, que os elétrons na BV de materiais isolantes são separados da BC por um alto valor de *gap* de energia e que em materiais condutores, como metais, as bandas se sobrepõem. O ZnO apresenta alta ionicidade, fator que promove o valor de *band gap* além do que se espera para ligações de caráter covalente (ÖZGÜR *et al.*, 2018).

Mais especificamente, a estrutura wurtzita do ZnO demonstra dois principais defeitos intrínsecos em sua estrutura: vacâncias de oxigênio e a presença de Zn intersticiais. Estes defeitos, especialmente as vacâncias de oxigênio, foram destacados por Fischer *et. al* (2023)

como contribuintes significativos para uma melhor mobilidade eletrônica no material e melhor desempenho como semicondutor. O óxido de zinco é classificado como um semicondutor intrínseco do tipo-*n*, uma vez que apresenta maior quantidade de cargas negativas em sua estrutura, e seu *band gap* direto de 3,37 eV o torna um material promissor para aplicações tecnológicas como fotocatalisadores, diodos emissores de luz (LED), dispositivos optoeletrônicos e piezoeletrônicos, sensores eletroquímicos, biossensores, armazenamento e conversão de energia (JANOTTI & VAN DE WALLE, 2009; ÖZGÜR *et al.*, 2018; BORYSIEWICZ, M., 2019; RAHMAN *et al.*, 2022).

Figura 3 – Representação esquemática dos intervalos entre as bandas de valência e de condução em materiais isolantes, semicondutores e condutores.



Fonte: O autor (2024).

As propriedades eletrônicas do ZnO vêm ganhando interesse inclusive na área de tratamento de efluentes, como catalisador para a degradação de poluentes orgânicos. Os desempenhos de nanopartículas de ZnO e de ZnO modificadas com uréia e melamina foram investigados como catalisadores para a fotodegradação do corante azul de metileno e do antibiótico etianoamida por Carvalho (2017) e colaboradores. Os autores constataram eficiente atividade fotocatalítica para a degradação dos poluentes avaliados, especialmente com os materiais modificados, devido à maior quantidade de grupos hidroxila, incorporação de nitrogênio na rede do ZnO e melhor superfície de contato com os materiais.

Outro desempenho relevante deste óxido, agora relacionado à interação do material com espécies biológicas, vem sendo relatado na literatura: como agente antimicrobiano. Devido à capacidade oxidativa do ZnO e de promover um ambiente nocivo a microrganismos por meio

de perturbações nas membranas celulares provocadas pelo surgimento de espécies reativas de oxigênio, Gusmão *et. al* (2021) avaliaram a atividade antifúngica de nanopartículas de ZnO e de ZnO modificados com Ag⁺ e Ag para *Saccharomyces cerevisiae*. Os autores realizaram caracterizações estruturais e morfológicas dos materiais obtidos e constataram que as amostras de ZnO com estruturas morfológicas do tipo flores, obtidas por uma das rotas de síntese, demonstraram melhor potencial para a promoção de espécies reativas de oxigênio e, portanto, interações mais efetivas com as paredes celulares dos microrganismos. A incorporação de prata metálica foi essencial para contribuir com uma atividade antifúngica mais efetiva e na inibição do crescimento microbiano.

Stanković (2013) e colaboradores avaliaram especificamente a influência do tamanho de partícula e morfologia do óxido de zinco nas propriedades antimicrobianas do material sintetizado e compararam com o óxido de zinco comercial. Os autores constataram que as partículas sintetizadas com morfologias esféricas de diâmetro médio de 30 nm apresentaram os melhores efeitos antibacterianos e resultaram em uma redução de células bacterianas 10% maior que o ZnO comercial, que apresentava estruturas prismáticas.

Os trabalhos citados reforçam, portanto, a relevância do controle dos parâmetros de síntese e da influência de agentes modificadores nos nanomateriais de óxido de zinco para diferentes tipos de aplicações do material e como essas modificações podem aperfeiçoar suas propriedades de acordo com a aplicação de interesse. Neste sentido, a incorporação de agentes modificadores, especialmente de metais, na rede do ZnO vem sendo investigada como alternativa para o aperfeiçoamento das propriedades do material. A incorporação de metais, de modo geral, pode melhorar o desempenho catalítico dos semicondutores, por favorecerem a diminuição da energia de *band gap* e reduzirem os processos de recombinação de elétrons.

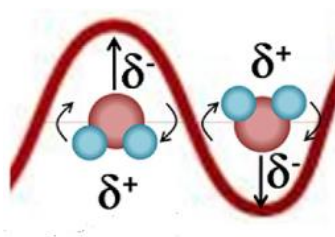
Considerando isso, a incorporação de prata, dentre os outros metais, na rede do ZnO é uma estratégia que vem sendo avaliada para melhorar as propriedades fotocatalíticas, eletroquímicas e antimicrobianas do óxido por meio de modificações na estrutura, morfologia e na energia de *band gap*. Para alcançar este resultado, a concentração do agente modificador deve ser controlada, para que não ocorra a descaracterização do material original, mas sim o aperfeiçoamento de suas propriedades (ASHPAK *et al.*, 2023). Para a obtenção destes materiais e das características de interesse, diversas metodologias de síntese desses óxidos nanoparticulados e da incorporação de agentes modificadores em suas redes são relatadas na literatura, como método sol-gel (HAN *et al.*, 2023), hidrotérmico convencional (LIMA *et al.*, 2008) e hidrotérmico assistido por micro-ondas (GUSMÃO *et al.*, 2021).

1.3 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM)

Diante das possibilidades de características relacionadas às diferentes organizações estruturais a curto e a longo alcances das nanopartículas, e ao modo como estas influenciam nas aplicações dos nanomateriais que foram discutidas, vê-se a necessidade de adoção de um método de síntese adequado, que promova o controle e estabilidade de uma nucleação homogênea das partículas, para a obtenção de morfologias e estruturas desejadas. Dentre os métodos previamente citados, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas vem ganhado interesse como alternativa para a obtenção de óxidos nanoestruturados, uma vez que se constitui de um sistema ecologicamente sustentável para a síntese do material em curtos tempos de síntese e baixas temperaturas de reação e promove um meio reacional homogêneo para a distribuição uniforme no tamanho e morfologia das partículas (MARINHO, J., 2013; SÁ *et al.*, 2024; GUSMÃO *et al.*, 2021).

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas registradas entre as frequências de 0,3 a 300 GHz, com comprimentos de onda $1 \text{ mm} < \lambda < 1000 \text{ mm}$, compreendidas entre o infravermelho e ondas de rádio. O uso das micro-ondas associado ao método de síntese hidrotérmico consiste-se em uma alternativa aos métodos tradicionais e promove a redução de etapas de síntese, redução de tempo de processamento, economia de energia e baixa poluição ambiental. Como o meio reacional, essencialmente aquoso, é composto de substâncias polares, as micro-ondas irradiadas no meio interferem no movimento e na interação entre as moléculas. Na Figura 4 segue ilustrado o mecanismo de aquecimento por polarização dipolar, que se consiste na conversão de energia eletromagnética em energia térmica, provocando o aumento de temperatura do meio reacional devido à energia térmica resultante da rotação, fricção e colisão entre as moléculas polares quando sofrem a irradiação das micro-ondas, visto que os dipolos das moléculas tendem a se alinhar com o campo eletromagnético aplicado. Devido à oscilação constante do campo eletromagnético, a energia absorvida pelas moléculas é dissipada na forma de calor ao voltarem ao seu estado desordenado, quando o campo é removido (MARINHO, J., 2013; SOUSA *et al.*, 2015; SÁ *et al.*, 2024).

Figura 4 – Ilustração do mecanismo de aquecimento por polarização dipolar induzido pelas micro-ondas.

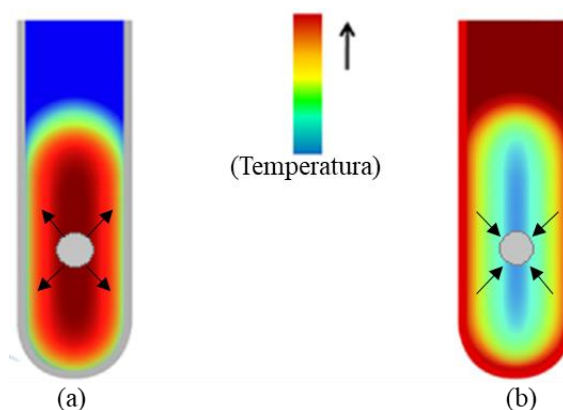


Fonte: Adaptado de Sousa *et. al.*, (2015).

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM) é, portanto, uma alternativa promissora como método para a obtenção de materiais nanoparticulados. Entretanto, é relevante destacar que o método hidrotérmico convencional (HC) também é comumente empregado e citado na literatura. Romeiro *et al.* (2020) e Lemos *et al.* (2019) demonstram que o método HM, que se consiste na modificação do método HC, promove o aquecimento direto e uniforme do material em curtos períodos de tempo, podendo diminuir a temperatura de síntese e levando à obtenção de produtos altamente cristalinos, com elevada pureza e com morfologias variadas e menos aglomeradas.

Mais especificamente, o aquecimento no método HM é realizado no interior do material a ser processado hidrotérmicamente, não havendo a ocorrência de um gradiente de temperatura, devido ao aquecimento direto promovido pelas micro-ondas, favorecendo uma nucleação homogênea e o crescimento de partículas com tamanhos e morfologias uniformes, processo ilustrado pela Figura 5 (a). Semelhante ao método HM, o meio reacional do método HC é essencialmente aquoso. Contudo, por não haver interferência das micro-ondas, o aquecimento do meio reacional no método HC ocorre indiretamente, ou seja, por transmissão de calor, no qual o reator é aquecido primeiro e, em seguida, ocorre o aquecimento da solução a partir da superfície que transfere energia térmica para o material a ser processado hidrotérmicamente, ilustrado na Figura 5 (b), havendo, por consequência, um gradiente de temperatura no meio reacional (MARINHO, J., 2013; SOUSA *et al.*, 2015).

Figura 5 – Representação do perfil de aquecimento e da direção do fluxo de calor nos métodos HM (a) e HC (b).



Fonte: Adaptado de Sousa *et. al.*, (2015).

Diante das vantagens que o sistema HM proporciona frente ao HC, este método de síntese vem sendo empregado em diversos trabalhos na literatura para a obtenção dos óxidos nanoestruturados. Portanto, as discussões realizadas acerca das propriedades dos nanocompósitos de ZnO e da influência dos métodos de preparação na obtenção desses nanomateriais em suas aplicações de interesse, enfatizam a relevância científica do presente trabalho para a obtenção, avaliação e aplicação de nanopartículas eficazes e funcionais de ZnO via método hidrotérmico assistido por micro-ondas, a fim de se controlar a morfologia e tamanho das partículas obtidas de maneira ecologicamente sustentável, econômica e energeticamente viável.

1.4 Atividade catalítica do ZnO para a redução eletroquímica de CO₂

O nível de emissões de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera aumenta dramaticamente com o desenvolvimento de indústrias, alta demanda por energia e intenso uso de combustíveis fósseis, levando à ocorrência de problemas ambientais, como aquecimento global e mudanças climáticas atípicas (WANG, H *et al.*, 2024). Portanto, diversas estratégias vêm sendo desenvolvidas para reduzir os níveis de CO₂ atmosférico, como os métodos termoquímicos, fotoquímicos e eletroquímicos. Dentre eles, os processos eletroquímicos ganham maior atenção, devido ao seu baixo custo, alta seletividade e potencial ampliação para escalas industriais. De modo geral, os processos eletroquímicos para a redução de CO₂ envolvem múltiplas transferências de elétrons, onde o CO₂ capturado é reduzido na superfície do

eletrocatalisador, no cátodo, e convertido em substâncias de valor agregado, como o monóxido de carbono (CO) (SUBHASH, R *et al.*, 2024).

Contudo, como destacado por Bhalothia (2023) e colaboradores, a ocorrência de reações de evolução de hidrogênio como uma reação secundária na redução eletroquímica de CO₂ são um impasse. Essas reações ocorrem em um menor potencial aplicado em solução aquosa e influenciam na eficiência Faradáica dos eletrocatalisadores. Portanto, o desenvolvimento de novos materiais mais seletivos para a formação de CO é necessário para se obter eletrocatalisadores mais eficientes e seletivos.

O uso de eletrocatalisadores baseados em nanocompósitos de ZnO, bem como a avaliação estrutural e morfológica destes materiais, para promover a redução eletroquímica de CO₂ é reportado na literatura, principalmente devido às propriedades e características já discutidas a respeito do óxido e à potencial melhoria em tais propriedades que a incorporação de agentes metálicos podem promover. De acordo com a literatura, o ZnO promove a formação de CO como produto majoritário e a associação deste óxido com um metal condutor, como Ag, promove o transporte de elétrons na superfície do catalisador, bem como a transferência de cargas no eletrodo e/ou na interface eletrolítica. Adicionalmente, a organização estrutural e tamanho de partícula destes materiais são fatores importantes para favorecer suas propriedades eletrocatalíticas (ZONG *et al.*, 2022; WANG, H *et al.*, 2024; BHALOTHIA, D *et al.*, 2023).

Deste modo, a associação de Ag às nanopartículas de óxido de zinco (ZnO/Ag), a adoção do método HM para a síntese desses materiais e o estudo do efeito dos parâmetros de síntese às propriedades desses nanocompósitos, pode resultar no desenvolvimento de um nanocatalisador com estrutura e morfologia que conferem eficiência e seletividade eletrocatalítica para a formação de CO na redução eletroquímica de CO₂.

2. OBJETIVOS

Apresentadas as perspectivas do ZnO como material ativo em novas aplicações e nas possibilidades de melhorias nas suas propriedades a partir de modificações na estrutura, morfologia e condutividade, às quais podem ser atribuídas ao controle dos parâmetros de síntese e modificações na rede pela incorporação e formação de outras substâncias, o presente trabalho teve como objetivos a obtenção de nanopartículas de óxido de zinco puro e de seus nanocompósitos contendo diferentes concentrações de prata metálica incorporadas na rede do óxido em curtos tempos de reação e baixas temperaturas, e a avaliação dos nanomateriais obtidos em aplicações eletroquímicas. Mais especificamente, os objetivos se consistem em:

- Sintetizar nanomateriais cristalinos de óxido de zinco pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas e nanocompósitos de óxido de zinco contendo diferentes concentrações de prata metálica formadas na rede do óxido;
- Estudar o efeito da variação dos parâmetros de síntese, tais como o tempo de reação e a concentração de precursor de prata na formação de prata metálica na estrutura do óxido de zinco pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas;
- Caracterizar estrutural e morfológicamente as amostras de ZnO e de ZnO contendo concentrações de 2,0, 4,0 e 8,0% em mol de Ag (ZnO/Ag), obtidas nos tempos de síntese de 2 e 8 minutos, e estudar o efeito da prata metálica na estrutura e nas propriedades morfológicas do óxido;
- Avaliar o desempenho como eletrocatalisadores e a seletividade dos nanomateriais de ZnO puro e dos nanocompósitos de ZnO/Ag, obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, na redução eletroquímica de CO₂ em CO.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos experimentais executados para a obtenção dos materiais de óxido de zinco e de seus nanocompósitos com prata metálica, para a avaliação dos nanomateriais na redução eletroquímica de CO₂ em CO e as técnicas de caracterização utilizadas para os nanomateriais são descritos na seção 3, juntamente com os reagentes, seus fornecedores e especificações, soluções e equipamentos utilizados no preparo dos materiais obtidos, e a aplicação do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Todos os equipamentos, reagentes e aparatos para o método de síntese, bem como os próprios materiais sintetizados, foram obtidos no laboratório de pesquisa de Química Inorgânica do Grupo de Química de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN), do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia e os experimentos de redução eletroquímica foram realizados no Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM), do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.1 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados para síntese dos materiais de ZnO e dos compósitos ZnO/Ag estão listados na Tabela 1.

Tabela 1 – Reagentes químicos utilizados na obtenção dos materiais de ZnO e ZnO/Ag

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fornecedor
Acetato de Zinco diidratado	Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	99,0	<i>Sigma-Aldrich</i>
Ácool Etilico	C ₂ H ₅ OH	99,8	<i>Synth</i>
Hidróxido de Sódio	NaOH	98,0	<i>Panreac</i>
Nitrato de Prata	AgNO ₃	99,0	<i>Sigma-Aldrich</i>

Fonte: O autor (2024).

3.2 Preparação dos materiais

Para a síntese dos materiais, o procedimento experimental seguido por Gusmão (2021) foi adaptado para este trabalho. Utilizou-se uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH)

3,0 mol L⁻¹, que foi preparada para um volume de 50,0 mL, por meio da dissolução de 6,0 g de NaOH 98,0% em 50,0 mL de água destilada, no balão volumétrico de 50,0 mL.

Os materiais obtidos foram seccionados em duas séries, cada uma contendo quatro amostras, sendo uma correspondendo ao ZnO puro e outras três correspondendo aos nanocompósitos de ZnO/Ag. As séries apresentam diferenças nos parâmetros de síntese de tempo de reação e concentração de precursor de prata. Na Tabela 2, são apresentadas as especificações de cada série e os materiais que foram obtidos.

Tabela 2 – Parâmetros de síntese para a obtenção de ZnO e ZnO/Ag em meio contendo NaOH.

Séries de amostras	Tempo de síntese (minutos)	% (mol) Ag	Temperatura (°C)	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)
I	2	0,0	90	5,0
		2,0		
		4,0		
		8,0		
II	8	0,0	90	5,0
		2,0		
		4,0		
		8,0		

Fonte: O autor (2024).

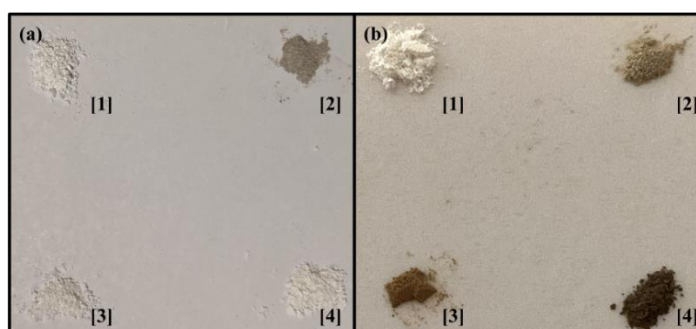
Para a síntese de ZnO, dissolveu-se 2,3910⁻³ mol de acetato de zinco diidratado em 40,0 mL de água destilada, sob agitação constante. Após completa dissolução, corrigiu-se o pH da solução até que se atingisse pH = 10 com a solução de NaOH 3 mol L⁻¹ previamente preparada.

Para os nanocompósitos contendo prata, foram dissolvidos, em 20,0 mL de água destilada e sob agitação constante, 4,83.10⁻⁵, 9,56.10⁻⁵ e 1,92.10⁻⁴ mol de AgNO₃ referentes à 2,0, 4,0 e 8,0% em mol, respectivamente. A mesma quantidade em mol de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O foi dissolvida para cada amostra em outros 20,0 mL de água destilada e adicionada às soluções contendo precursor de prata. O pH de cada solução foi corrigido para pH = 10 com a solução de NaOH 3 mol L⁻¹.

Após a correção de pH, as suspensões resultantes foram transferidas e seladas para um recipiente de politetrafluoretileno (Teflon®), a fim de se evitar contaminações e promover o isolamento térmico, e submetidas ao tratamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, à

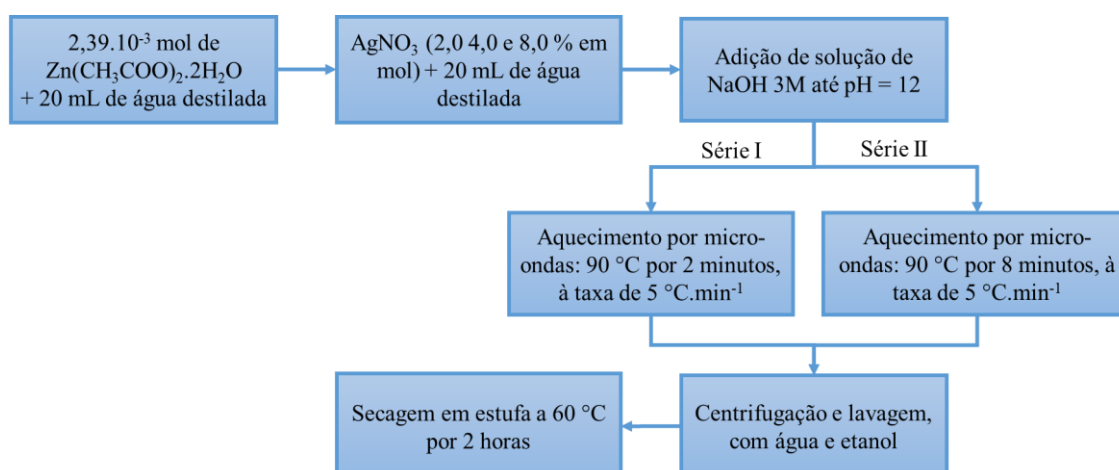
temperatura de 90 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, durante os tempos de reação de 2 e 8 minutos, para as amostras obtidas nas séries I e II, respectivamente. Os sólidos obtidos após o término do tempo de reação e resfriamento do reator foram centrifugados e lavados três vezes com água destilada e duas vezes com etanol, a fim de se remover impurezas, e secos em uma estufa a 60 °C por 2 horas. Na Figura 6 (a-b) são apresentados os materiais obtidos pelas séries I e II, respectivamente, após a secagem em estufa, e numerados: [1] ZnO puro, [2] ZnO com 2,0% em mol de Ag, [3] ZnO com 4,0% em mol de Ag e [4] ZnO com 8,0% em mol de Ag. Na Figura 6, nota-se que as amostras de ZnO puro são brancas e os materiais contendo prata apresentam coloração marrom e cinza, que se intensifica à medida em que a concentração de Ag aumenta. O fluxograma que descreve as sínteses dos nanocompósitos de ZnO/Ag é ilustrado na Figura 7.

Figura 6 – Pós obtidos dos materiais de ZnO e nanocompósitos de ZnO/Ag pelo método hidrotérmico de micro-ondas em diferentes tempos de síntese (a) 2 minutos (b) 8 minutos.



Fonte: O autor (2024).

Figura 7 – Fluxograma de síntese para a obtenção dos nanocompósitos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.



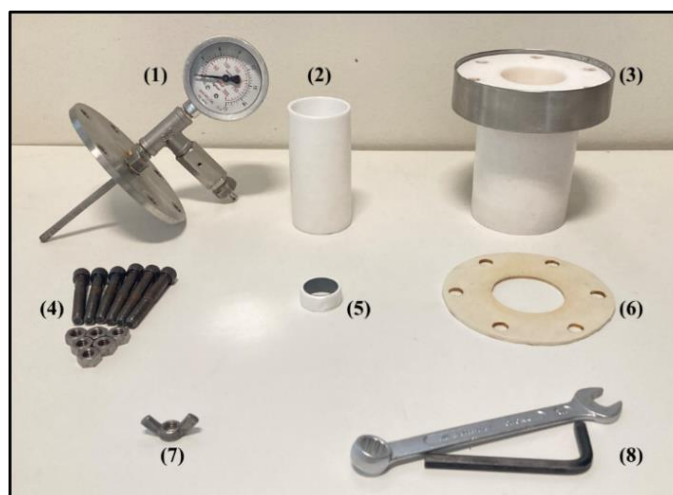
Fonte: O autor (2024).

3.3 Método de síntese

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas adotado neste trabalho consiste na modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Parasonic – 2,45 GHz, 800 W), que comporta o reator e o recipiente de Teflon, e emite a radiação micro-ondas para o meio reacional, promovendo o aquecimento. Com o auxílio de seis parafusos, uma tampa de aço inoxidável, contendo um manômetro e uma válvula de segurança, sela o recipiente de Teflon contendo o meio reacional. A fim de se evitar a ocorrência de danos elétricos ao equipamento, todo o sistema foi aterrado.

O sistema que comporta o meio reacional, ou seja, o reator e o recipiente de Teflon, bem como os demais aparatos que compõem a célula reacional e auxiliam na selagem são apresentados na Figura 8. O sistema hidrotérmico completo, com painel externo com controlador de temperatura segue na Figura 9.

Figura 8 – Aparatos e componentes do sistema hidrotérmico de micro-ondas. (1) Manômetro e válvula de segurança do reator; (2) recipiente de teflon; (3) reator de teflon; (4) parafusos e roscas de encaixe; (5) fita veda-rosca; (6) borracha de vedação; (7) parafuso de aterramento; (8) ferramentas para vedação do reator.



Fonte: O autor (2024).

Figura 9 – Sistema hidrotérmico de micro-ondas aplicado na obtenção do ZnO e dos nanocompósitos de ZnO/Ag.



Fonte: O autor (2024).

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

Uma das principais técnicas de caracterização utilizadas para a identificação de materiais cristalinos, isto é, materiais cujas estruturas se repetem de maneira periódica e tridimensional, é a difração de raios X (DRX). Trata-se de um método de caracterização não destrutivo, baseado na incidência de um feixe de raios X em ângulos variáveis em uma amostra que se deseja caracterizar. Obtém-se, então, um padrão de difração único para cada tipo de cristal, sendo possível verificar a composição de materiais por meio da difração de raios X. É possível obter, por meio desta técnica, informações a respeito das fases cristalinas formadas no material pela incorporação de outros elementos, como metais, e da influência dessas fases na estrutura do material inicial (BLEICHER & SASAKI, 2000; PATEL & PARSANIA, 2018).

Os difratogramas de raios X para a caracterização dos nanomateriais de ZnO e nanocompósitos de ZnO/Ag sintetizados neste trabalho foram obtidos em um difratômetro da marca Shimadzu XRD 6000, que opera com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), tensão 40 kV e corrente 30 mA, da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia. O intervalo angular dos dados obtidos foi de 20 a 80° no modo 2 θ . Os difratogramas obtidos foram analisados e comparados com suas respectivas fichas cristalográficas padrão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

3.3.2 Espectroscopia de espalhamento Raman

Outro método comumente aplicado à caracterização e identificação de materiais orgânicos e inorgânicos é a espectroscopia de espalhamento Raman. Trata-se de uma técnica de caracterização a curto alcance, não destrutiva, que provoca a vibração dos átomos que compõem a substância e se baseia na incidência de um feixe de radiação por um laser de baixa potência na amostra a ser analisada. Ao ser incidida na amostra, a radiação sofre espalhamento e atua na nuvem eletrônica dos átomos, polarizando-a e criando um dipolo induzido, que oscila na mesma frequência da radiação incidida. A vibração dos átomos faz com que a magnitude do dipolo induzido varie com a mesma frequência da vibração, gerando uma banda no espectro Raman. As bandas obtidas pelos espectros Raman permitem a identificação de compostos e podem indicar a presença de diferentes elementos incorporados em materiais cristalinos (KLOPROGGE, 2017; MARTINIS & OLIVEIRA, 2016; WOLFGONG, 2016).

Os espectros de espalhamento Raman para a caracterização do ZnO e dos nanocompósitos sintetizados neste trabalho foram obtidos em um espectrômetro de modelo LabRAM HR Evolution – HORIBA que opera com um laser de argônio de comprimento de onda $\lambda = 532$ nm, da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia. O intervalo do deslocamento Raman (número de onda, cm^{-1}) variou de 100 a 700 cm^{-1} .

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para a caracterização de materiais de escala nanométrica, a microscopia eletrônica de varredura é um método que se destaca, pois a técnica fornece imagens de microscopias que permitem a visualização da morfologia, organização e tamanho das partículas. A técnica se consiste na incidência de um feixe de elétrons na amostra, que emite diferentes sinais a cada região em que o feixe é incidido e a intensidade do sinal é usada para modular os pixels da imagem correspondente à topografia da superfície da amostra. Os sinais coletados em série são combinados para formar a imagem (BRODUSH *et al.*, 2021; INKSON, 2016).

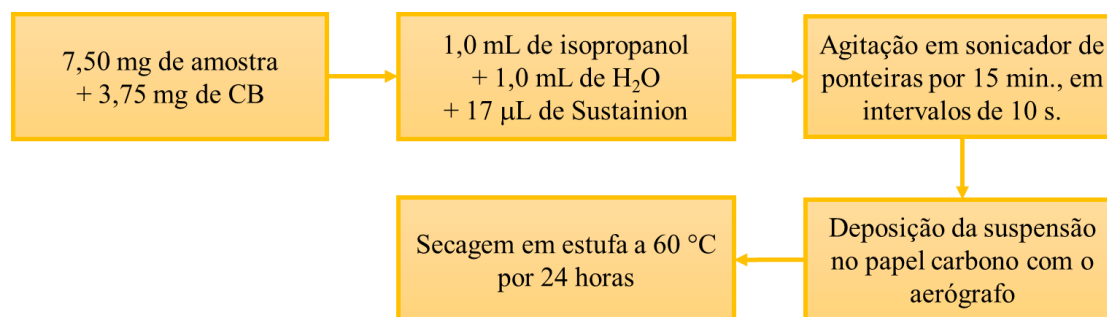
As imagens de microscopias deste trabalho foram obtidas pelo microscópio eletrônico de varredura de modelo VEGA 3 LMU da marca Tescan, da Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM/PROPP) da Universidade Federal de Uberlândia. O equipamento foi operado a 10 kV e a 30 kV, com ampliações de 30.000x.

3.4 Testes para a redução eletroquímica de CO₂

Para a aplicação dos nanocompósitos como eletrocatalisadores para promover a formação de CO pela redução de CO₂, utilizou-se o método eletroquímico por célula de fluxo, cujo procedimento experimental se divide em duas principais etapas: etapa de deposição do nanocompósito na superfície de carbono, para a construção do eletrodo de trabalho, e etapa de montagem e execução da célula eletroquímica.

Na etapa de deposição do material na superfície de carbono, foi preparada, para cada amostra a ser submetida aos testes, uma suspensão contendo 7,50 mg da amostra, 3,75 mg de *carbon black* (CB), 1,0 mL de álcool isopropílico, 1,0 mL de água destilada e $17,0 \cdot 10^{-3}$ mL de Sustainion®. A suspensão obtida foi misturada e agitada em um sonicador de ponteiros por 15 minutos, com intervalos de 10 segundos. Para a obtenção do eletrodo de trabalho, com o auxílio de um aerógrafo, a suspensão já homogeneizada foi depositada na superfície de um papel carbono de área igual 4 cm² e seco em estufa a 60 °C por 24 horas. Na Figura 10, é ilustrado, por meio de fluxograma, o procedimento experimental descrito.

Figura 10 – Fluxograma do procedimento experimental para a construção do eletrodo de trabalho para redução eletroquímica.

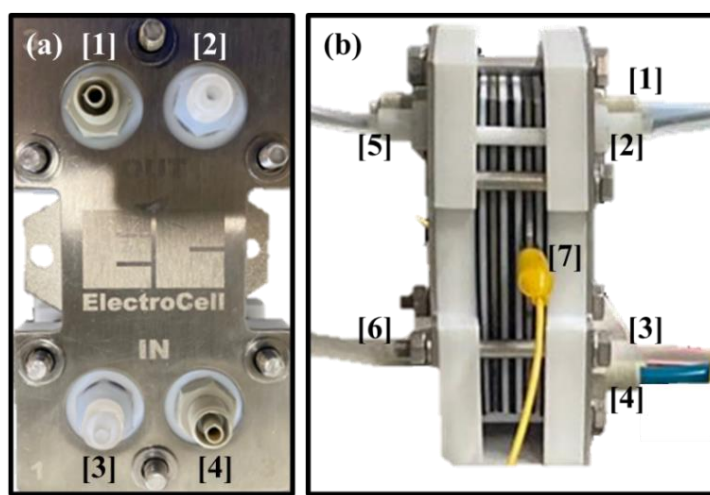


Fonte: O autor (2024).

A segunda etapa do procedimento experimental se consistiu na construção da célula de fluxo. Para isso, os eletrodos anteriormente preparados foram cortados em dimensões de 1 cm² (dimensão do suporte do cátodo na célula eletroquímica), realizou-se a montagem da célula com o eletrodo de trabalho e utilizou-se como solução eletrolítica uma solução de KOH 1,0 mol L⁻¹, bombeada para a célula com vazão de 0,60 mL min⁻¹. Na Figura 11 (a-b), está ilustrada a vista lateral e frontal, respectivamente, da célula de fluxo, com as entradas e saídas de gases e de solução eletrolítica no eletrodo de trabalho (cátodo) numeradas: [1] saída de gases

produzidos na reação eletroquímica, [2] saída de solução eletrolítica, [3] entrada de solução eletrolítica e [4] entrada de CO₂. Na Figura 11 (b), temos: [5] entrada de solução eletrolítica no ânodo, [6] saída de solução eletrolítica do ânodo e [7] garra jacaré para permitir passagem de corrente elétrica.

Figura 11 – Vista lateral (a) e frontal (b) da célula de fluxo utilizada para a redução eletroquímica de CO₂.



Fonte: O autor (2024).

Após a montagem da célula, fez-se a curva de polarização em potenciais que variaram de -1,2 a -2,2 V, em intervalos de 0,2 V, durante 100 segundos para cada potencial aplicado. Em seguida, para a execução da reação de redução eletroquímica, introduziu-se à célula um fluxo de 30 mL.min⁻¹ de CO₂ e aplicou-se os potenciais de -0,8V, -1,0 V e -1,2 V, durante o tempo de reação de 1200 segundos para cada um dos três potenciais aplicados. O produto formado ao final de cada reação foi coletado em uma *bag* conectada à saída de gases do eletrodo de trabalho e uma alíquota de 500 μL desses gases coletados foi injetada em um cromatógrafo gasoso TCD (*Thermal Conductivity Detector*), a fim se verificar a formação de CO em cada potencial aplicado. O testes foram realizados no Laboratório de Fotoquímica e Ciências dos Materiais (LAFOT-CM), da Universidade Federal de Uberlândia.

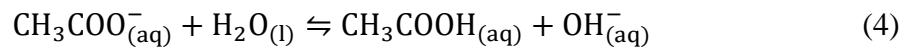
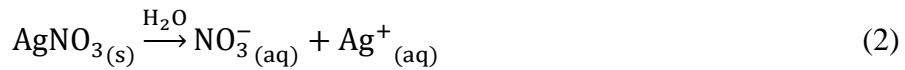
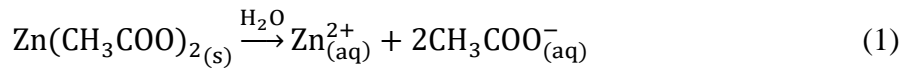
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção 4, são apresentados os difratogramas de raios X (DRX), espectros de espalhamento Raman e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras

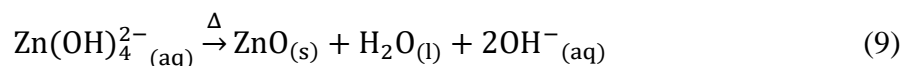
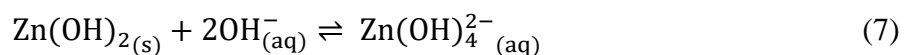
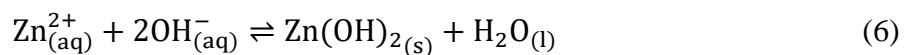
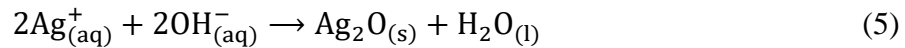
obtidas para caracterização estrutural e morfológica dos materiais. Por meio desses resultados, são discutidos os efeitos do tempo de síntese na formação da prata metálica e das diferentes quantidades de Ag na estrutura do óxido.

4.1 Reações envolvidas na síntese dos nanomateriais

Durante a síntese dos materiais de ZnO puro e ZnO/Ag, destaca-se, nesta primeira etapa, os íons presentes no meio reacional referentes aos precursores utilizados, conforme apresentado nas equações de 1 a 4.



Ao adicionar gota-a-gota a solução de NaOH na solução aquosa contendo as espécies Zn^{2+} e Ag^+ , observou-se a formação de um precipitado marrom referente ao óxido de prata (Ag_2O), conforme apresentado na equação 5. Com a adição contínua de precursor de OH^- , ocorre a formação de hidróxido de zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) e do íon complexo solúvel $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, conforme equações 6 e 7, respectivamente. Após o tratamento hidrotérmico, o precipitado de Ag_2O se decompõe, levando à formação de Ag^0 e de oxigênio molecular (equação 8), como observado por Liu (2024) e colaboradores. Concomitantemente, durante o tratamento hidrotérmico de micro-ondas no reator, além da formação de Ag^0 , ocorre a formação dos núcleos de ZnO, conforme apresentado na equação 9.

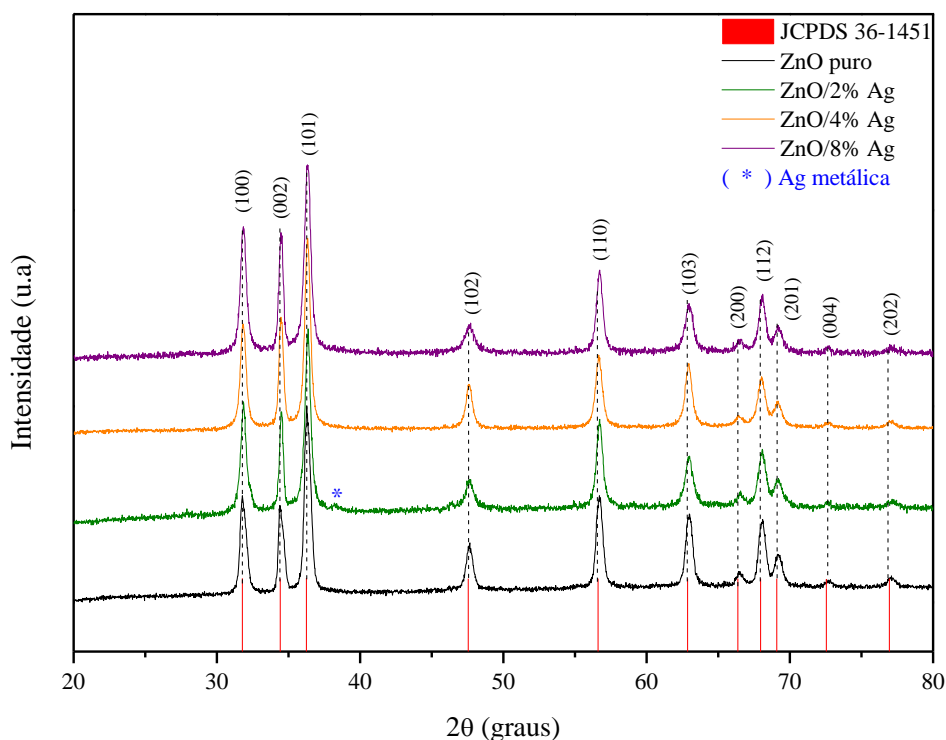


Contudo, conforme reportado na literatura por Jin (2011) e colaboradores, pode ocorrer, simultaneamente aos processos de formação do ZnO, a ocupação de íons Ag^+ nos sítios tetraédricos dos íons Zn^{2+} , levando à substituição de Zn^{2+} por íons Ag^+ na rede do óxido formado.

4.2 Estudo estrutural e morfológico dos nanomateriais

As amostras de ZnO puro e de ZnO/Ag com diferentes quantidades de Ag foram obtidas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Como os materiais cristalinos podem apresentar diferentes graus de cristalinidade, variando de uma estrutura desordenada (baixo grau de cristalinidade) até um padrão de periodicidade de rede bem organizado (cristalino), a técnica de difração de raios X é essencial para a identificação do material formado e de seus aspectos estruturais. Portanto, foram obtidos os difratogramas de raios X das amostras de ZnO puro e dos nanocompósitos de ZnO/Ag com quantidades de 2,0 4,0 e 8,0% em mol de Ag, obtidos nas séries I e II. Nas Figuras 12 e 13, são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras da série I, contudo, a Figura 13 apresenta uma ampliação dos difratogramas das amostras na região do pico de maior intensidade do ZnO, o pico (101) pelos índices de Miller (hkl). Analogamente, nas Figuras 14 e 15, são apresentados os difratogramas obtidos para as amostras da série II, sendo que a Figura 15 apresenta uma ampliação dos difratogramas das amostras na região do pico (101) do ZnO.

Figura 12 – Difratomogramas de raios X das amostras obtidas na série I, no tempo de síntese de 2 minutos.

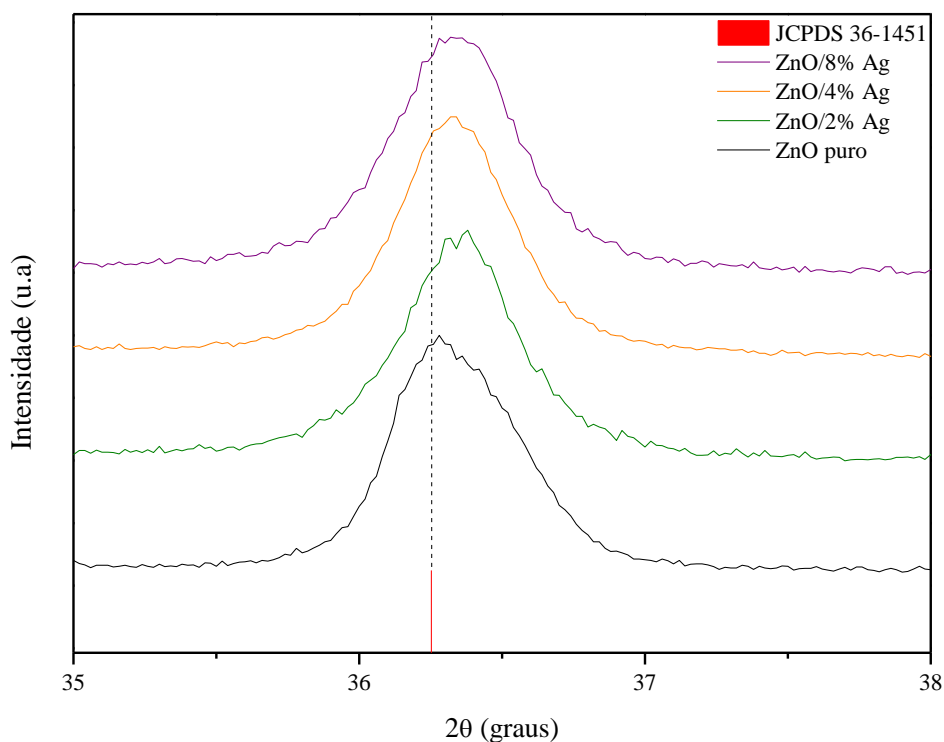


Fonte: O autor (2024).

Na Figura 12, observa-se, apesar da adição de diferentes quantidades de Ag^+ entre as amostras, a partir do precursor AgNO_3 , a formação de materiais cristalinos, apresentando uma ótima correlação dos picos de difração associados aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202), correspondentes à fase hexagonal do tipo wurtzita do ZnO, do grupo espacial $P6_3mc$, com parâmetros de rede $a = b = 3,250 \text{ \AA}$ e $c = 5,207 \text{ \AA}$, indexados à ficha cristalográfica padrão JCPDS 36-1451. Adicionalmente, no padrão de difração da amostra ZnO/2% Ag observa-se um pico a $2\theta = 38,24^\circ$ correspondente ao plano cristalográfico (111) da fase cúbica de prata metálica, indexado à ficha cristalográfica JCPDS 04-0783, conforme observado por Gusmão (2021) e colaboradores.

Picos adicionais associados à fase cúbica de prata metálica nas amostras de ZnO/4% Ag e ZnO/8% Ag não foram observados para o tempo de síntese de 2 minutos, indicando que o tempo de síntese é um fator importante para a formação de prata metálica, quando aumentada a concentração do precursor de Ag^+ .

Figura 13 – Ampliação na região do pico (101) dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras da série I



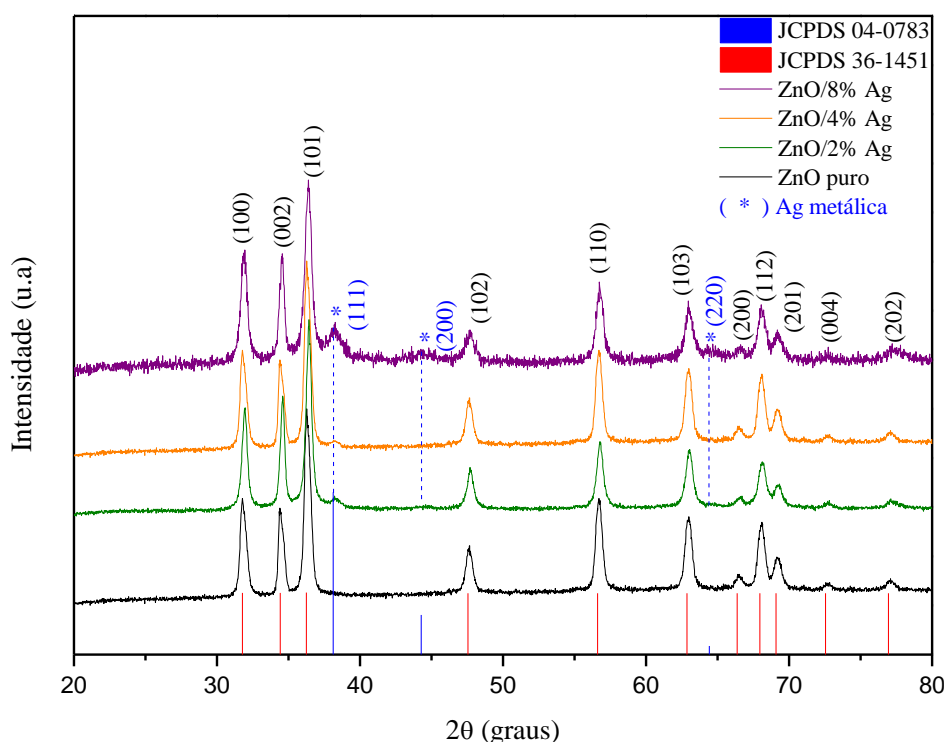
Fonte: O autor (2024).

Na Figura 13, é ilustrada uma ampliação dos difratogramas obtidos para as amostras da série I na região do pico de maior intensidade (101) da fase wurtzita do ZnO. Nota-se que a adição de íons Ag^+ provoca um deslocamento do pico, indicando a ocorrência de uma modificação nos parâmetros de rede do ZnO. Esses resultados sugerem que íons Ag^+ atuam como substituintes dos íons Zn^{2+} na rede do óxido, gerando distorções na estrutura do material, conforme relatado por Gusmão, *et al.* (2021), Renjini (2023) e colabores. Pelo fato do íon Ag^+ possuir maior raio (1,22 Å) em comparação ao íon Zn^{2+} (0,74 Å), a substituição de Zn^{2+} por Ag^+ causa uma expansão da célula unitária, provocando distorções estruturais.

Para as amostras da série II, observa-se a formação dos picos correspondentes aos planos cristalográficos indexados à ficha padrão JCPDS 36-1451, característicos da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO (Figura 14). Contudo, nota-se que no padrão de difração de todas as amostras contendo prata (2,0 4,0 e 8,0% em mol de Ag) estão presentes os picos em $2\theta = 38,24^\circ$, $2\theta = 44,30^\circ$ e $2\theta = 64,40^\circ$, os quais estão associados aos planos cristalográficos

(111), (200) e (220) de prata metálica, respectivamente, de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 04-0783, indicando a formação de uma fase secundária.

Figura 14 – Difratomogramas de raios X para as amostras obtidas na série II, no tempo de síntese de 8 minutos.



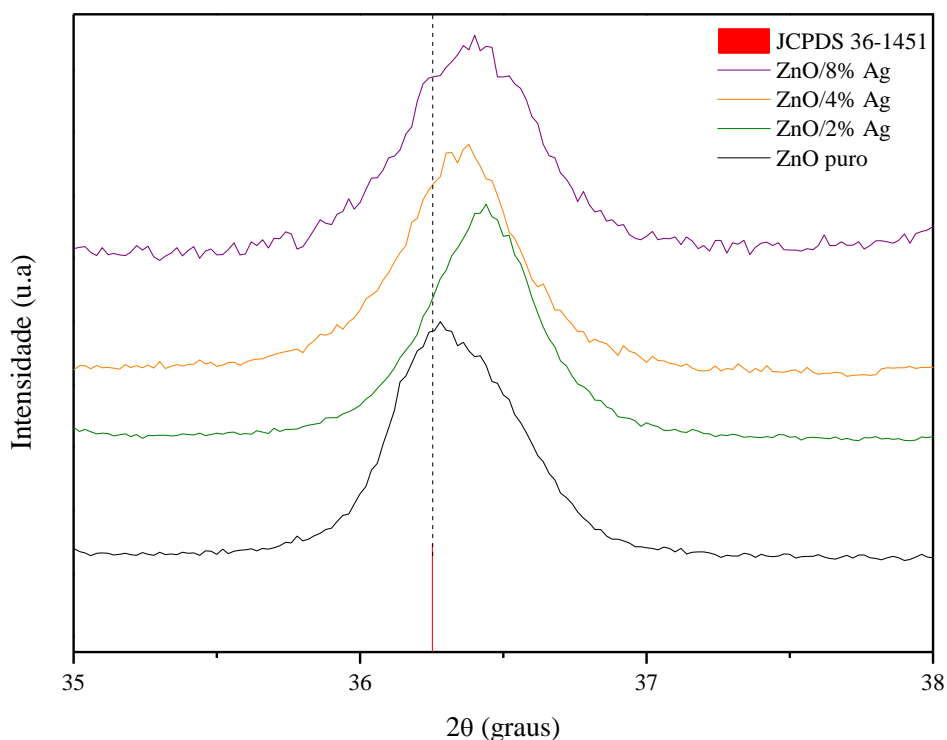
Fonte: O autor (2024).

Ao se comparar os difratogramas apresentados pelas Figuras 12 e 14, sugere-se que no tempo de reação de 2 minutos ocorreu a substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons Ag^+ , enquanto que o tempo de reação de 8 minutos foi suficiente para redução do Ag^+ e formação do Ag^0 , conforme descrito na equação 6, levando à obtenção de nanocompósitos de ZnO/Ag. Observa-se também que o pico 100% da prata metálica, associado ao plano cristalográfico (111), tem maior intensidade para a amostra de ZnO/8% Ag da série II. Renjini, *et al.*, (2021) reportaram comportamento similar relacionado ao aumento da intensidade do pico dos planos (111) e (200) da Ag metálica nas sínteses contendo maiores proporções de Ag.

Uma ampliação dos difratogramas obtidos para as amostras da série II na região do pico associado ao plano cristalográfico (101) do ZnO é apresentada na Figura 15, na qual observa-se o mesmo efeito de deslocamento desses picos para as amostras contendo proporções de Ag, que foi observado na Figura 13. Sugere-se, então, que para as amostras da série II, ocorreu a

redução dos íons Ag^+ para a formação da segunda fase de Ag^0 e a possível substituição parcial dos íons Zn^{2+} pelos íons Ag^+ que não sofreram redução, provocando distorções na rede do óxido.

Figura 15 – Ampliação na região do pico (101) dos difratogramas de raios X obtidos para as amostras da série II.



Fonte: O autor (2024).

Pelos difratogramas analisados (Figuras 12 e 14), observa-se que foram obtidos materiais cristalinos, devido à formação de picos estreitos e bem definidos no padrão de difração de cada amostra, relacionados aos planos cristalográficos das estruturas dos materiais. A avaliação da cristalinidade do material pode ser realizada a partir do parâmetro de largura à meia altura, ou FWHM (*Full Width at Half Maximum*), o qual fornece a relação de que, quanto mais intenso e estreito é um pico do difratograma, menor será o valor de FWHM e maior será a cristalinidade do material. Os valores de FWHM a partir do pico de difração de maior intensidade da fase hexagonal do tipo wurtzita do ZnO, referente ao plano cristalino (101), calculados com o auxílio do software Origin Pro 8.5, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de largura à meia altura das amostras obtidas nas séries I e II referentes ao pico (101) da fase hexagonal do tipo wurtzita do ZnO.

Séries de amostras	% (mol) Ag	FWHM
I	0,0	0,52
	2,0	0,54
	4,0	0,55
	8,0	0,59
II	0,0	0,50
	2,0	0,52
	4,0	0,53
	8,0	0,68

Fonte: O autor (2024).

Analisando os resultados da Tabela 3, observa-se que, para as amostras da série I e II, os valores de FWHM são semelhantes para as amostras de ZnO puro e para os materiais com proporções de 2,0 e 4,0% em mol de Ag. Contudo, observa-se que, mediante o aumento das proporções de Ag, o grau de cristalinidade dos materiais tende a diminuir, o que é mais evidenciado nas amostras de ZnO/8% Ag, especialmente à da série II, reafirmando que a prata metálica formada influencia na organização estrutural e na cristalinidade do óxido.

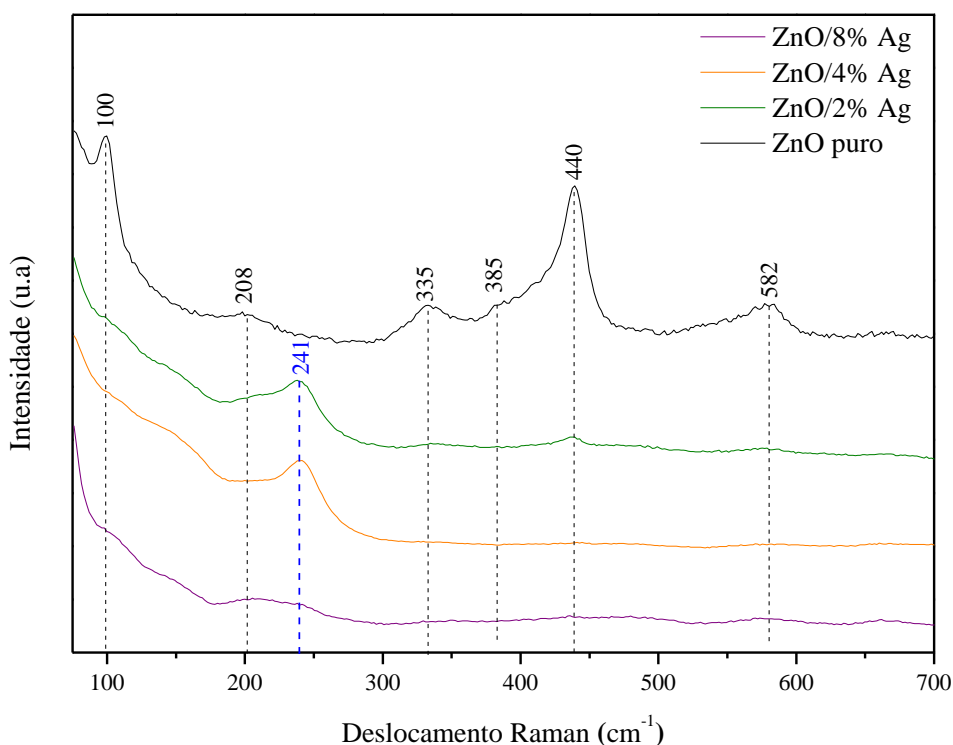
Na literatura, é reportada a obtenção da fase hexagonal do tipo wurtzita do ZnO (padrão JCPDS n° 36-1451) associada à fase cúbica de prata metálica (padrão JCPDS n° 04-0783) por meio de outros métodos de síntese. Renjini (2023) e colaboradores, obtiveram os materiais de ZnO com prata metálica em proporções de 0,5%, 1%, 2%, 3% e 4% em mol de Ag pelo método de coprecipitação à temperatura de 90 °C com tempo de reação de 2 horas. Aplicando o método hidrotérmico convencional como método de síntese, Sudrajat e Babel (2019) obtiveram os compósitos de ZnO/Ag em proporções de 0,2, 0,4 e 0,8% em mol de Ag, à temperatura de 160 °C, durante o tempo de reação de 8 horas.

Destaca-se, então, a aplicação do método hidrotérmico assistido por micro-ondas adotado neste trabalho como um método de síntese viável para a obtenção de ZnO e de nanocompósitos de ZnO/Ag, visto que foi possível a formação de materiais cristalinos, como verificado pelos difratogramas de raios X, à baixa temperatura e curtos tempos de síntese em relação aos materiais reportados na literatura, indicando que o método HM é uma alternativa eficiente, sustentável e econômica, para a obtenção destes materiais.

Analisando os espectros Raman das amostras obtidas da série I, apresentados na Figura 16, pode-se identificar os picos e os modos vibracionais nos intervalos de 100 a 700 cm^{-1} para os pós preparados de ZnO e de ZnO/Ag. Os modos vibracionais observados em 100, 208, 335, 385, 440 e 582 cm^{-1} são característicos da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, sendo os picos em 100 e 440 cm^{-1} intensos na amostra de ZnO puro, atribuídos às vibrações dos átomos de O e Zn, respectivamente. Os picos de baixa intensidade, em 208, 335 e 385 cm^{-1} , são atribuídos aos modos fônons de segunda ordem. O pico em 582 cm^{-1} corresponde a defeitos estruturais à curto alcance, como a presença de vacâncias de oxigênio e de átomos de zinco intersticiais (MAHARDIKA *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2008; MARINHO, 2013).

Observa-se, ainda pela Figura 16, um alargamento dos picos associados aos modos Raman do ZnO e uma diminuição na intensidade do pico em 440 cm^{-1} , o qual caracteriza a estrutura wurtzita do óxido, para as amostras contendo diferentes quantidades de Ag, indicando as perturbações causadas pela substituição de íons Zn^{2+} por íons Ag^+ na estrutura do óxido, em consonância com os difratogramas de raios X apresentados na Figura 13. Ademais, percebe-se a presença de um pico adicional em 241 cm^{-1} que, de acordo com Mosquera *et al.*, (2015) e Bian *et al.*, (2014), pode ser devido a modos vibracionais de átomos de Ag localizados nos sítios de zinco na rede do óxido. Com o aumento da concentração de Ag, percebe-se que os deslocamentos e alargamentos dos picos são ainda mais acentuados, possivelmente devido às distorções locais causadas na rede do óxido (HERZI *et al.*, 2019).

Figura 16 – Espectros Raman das amostras de ZnO e de ZnO/Ag obtidas na série I.

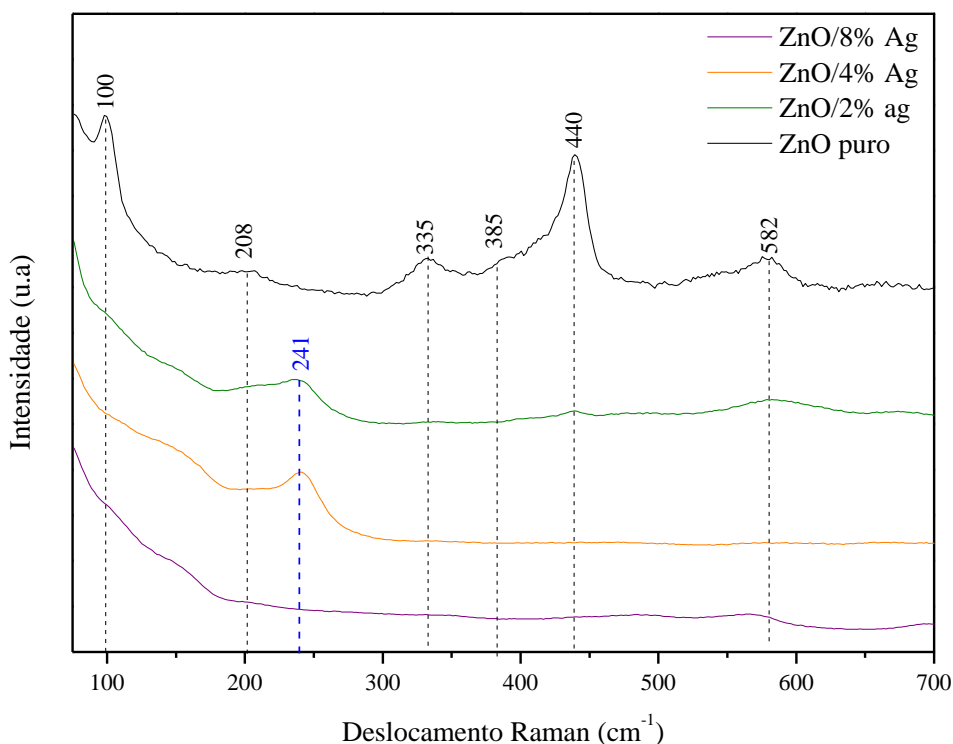


Fonte: O autor (2024).

Os espectros Raman das amostras de ZnO e ZnO/Ag da série II são apresentados na Figura 17. Picos característicos da estrutura do tipo wurtzita do ZnO nos modos vibracionais de 100, 208, 335, 385, 440 e 582 cm^{-1} foram observados para o tempo de síntese 8 minutos para a amostra de ZnO puro e uma diminuição na intensidade dos picos, bem como no alargamento dos mesmos, para as amostras contendo diferentes concentrações de Ag. Percebe-se que, para a amostra de ZnO/8% Ag da série II, todas as bandas relacionadas ao ZnO e a banda em 241 cm^{-1} apresentaram maior alargamento e valores de intensidade ainda menores, quando comparadas às outras proporções de Ag tanto na própria série II quanto na série I.

Conforme discutido para as amostras obtidas na série I (Figura 16), observa-se um pico em 241 cm^{-1} referente a Ag^0 na rede do ZnO (BIAN, *et al.*, 2014; MOSQUERA, *et al.*, 2015), indicando o efeito causado pela incorporação da prata na organização estrutural do óxido de zinco. Devido à maior intensidade do pico (111) associado à fase cúbica de Ag metálica, indexado à ficha padrão JCPDS 04-0783 e à maior desordem local, é possível que na amostra de ZnO/8% Ag, obtida pelo tempo de síntese de 8 minutos, a formação de Ag metálica tenha sido favorecida em relação à ocorrência de íons Ag^+ substituintes.

Figura 17 – Espectros Raman das amostras de ZnO e ZnO/Ag obtidas na série II.

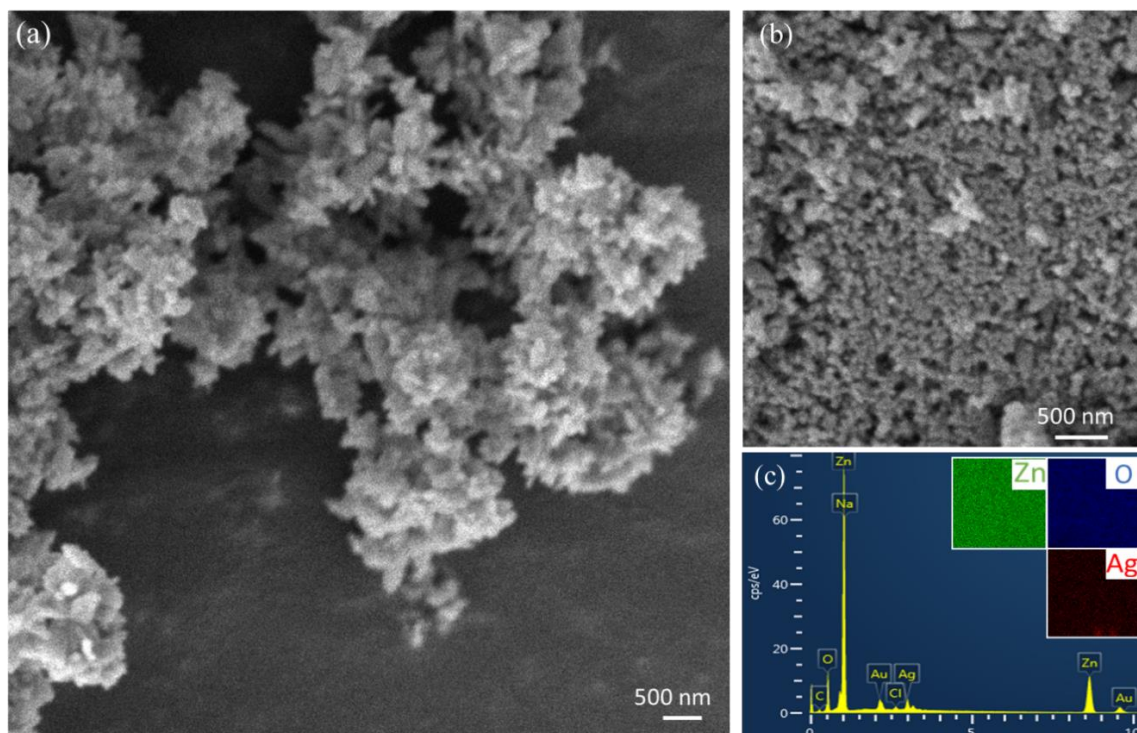


Fonte: O autor (2024).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de ZnO puro e ZnO/8% Ag da série II são apresentadas na Figura 18 (a) e (b), respectivamente, obtidas com ampliação de 30.000x. É possível observar as diferentes morfologias formadas para os materiais ZnO puro e ZnO/8% Ag a partir da aglomeração de nanopartículas de formato e tamanho irregulares.

De acordo com Zhang *et al.*, (2014), a base forte adicionada como precursora na síntese, se dissocia rapidamente e eleva facilmente o pH do meio, favorecendo a formação das espécies $\text{Zn}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, levando a uma rápida nucleação das nanopartículas na solução, interferindo assim na formação de morfologias bem definidas. A imagem de MEV da amostra de ZnO/8% Ag, ilustrada na Figura 18 (b), exibe também a formação de aglomerados disformes. No estudo desenvolvido por Sudrajat e Babel (2019), os autores reportaram a formação de nanopartículas de prata metálica arranjadas como nano-aglomerados.

Figura 18 – Imagens de MEV das amostras de ZnO puro (a) e ZnO/8% Ag (b). EDS da amostra ZnO/8% Ag (c) (a imagem inserida inserção em (c) representa o mapeamento elementar da amostra de ZnO/8% Ag).



Fonte: O autor (2024).

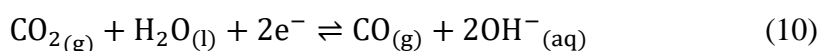
Ray (2015) e colaboradores, reportaram a formação de aglomerados de nanopartículas de ZnO/Ag com morfologias arredondada e com distribuição uniforme de nanopartículas de Ag e nanomateriais com tamanhos de 21 a 41 nm. Mosquera *et al.*, (2019) constataram morfologias similares para os nanomateriais e tamanhos de 28 a 35 nm.

Uma análise semiquantitativa a respeito da composição, do mapeamento elementar e da abundância relativa dos elementos que compõem a amostra de ZnO/8% Ag, por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS), indicou a presença de Ag com distribuições uniformes dos elementos Zn, O e Ag nas nanoestruturas.

4.3 Aplicação como eletrocatalisador para redução de CO₂ em CO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os valores de eficiência Faradáica e as curvas de polarização obtidos pelos testes de redução eletroquímica ao qual os materiais foram aplicados, a fim de se avaliar o efeito da presença de prata metálica nos nanocompósitos de

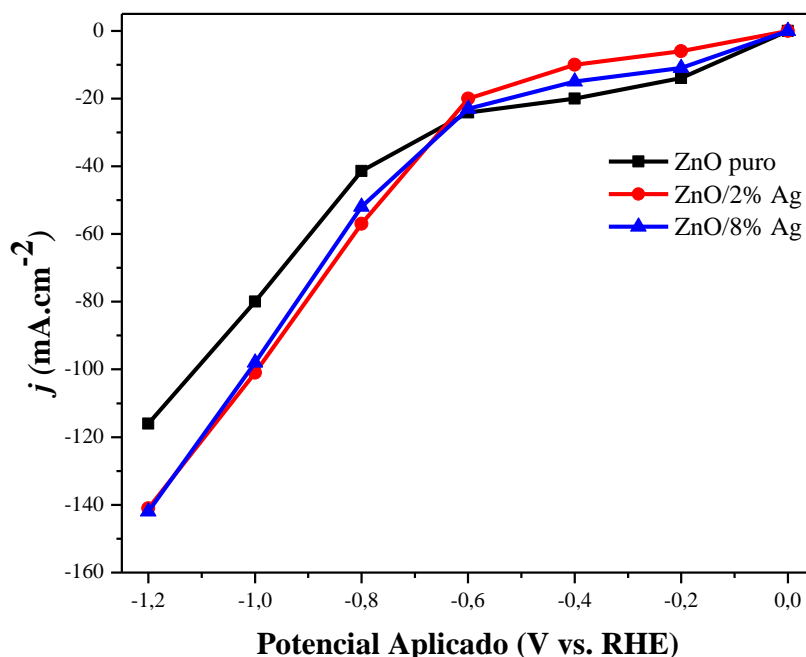
ZnO/Ag para a obtenção de um nanocatalisador com melhores propriedades eletroquímicas e melhor seletividade para a obtenção de CO a partir da redução de CO₂. Inshiki e colaboradores (2023) relatam que, durante o processo da reação eletroquímica, a molécula de CO₂ recebe elétrons para que seja convertida a diferentes produtos. Em meio aquoso e pH neutro, além da formação do produto da redução de CO₂, há a liberação de íons OH⁻, como mostrado na equação 10 para a formação de CO.



Além da ocorrência da redução eletroquímica de CO₂, são favorecidas as reações de evolução de hidrogênio, uma vez que possuem potencial termodinâmico próximo ao das reações de redução de CO₂ e são cineticamente favorecidas em um eletrólito aquoso, devido à abundante presença de moléculas de água (BHALOTHIA *et al.*, 2023; INSHIKI *et al.*, 2023).

Para a avaliação da atividade catalítica, as amostras de ZnO puro, ZnO/2% Ag e ZnO/8% Ag foram aplicadas como eletrocatalisadores em uma célula de fluxo (Figura 11) e, em um primeiro momento, avaliou-se a densidade de corrente (*j*) para diferentes potenciais aplicados aos materiais, cujos resultados são apresentados na Figura 19. De acordo com Bhalothia *et al.* (2023) e Zong *et al.* (2022), um alto valor de densidade de corrente, além de alta seletividade e eficiência Faradáica, é um dos principais parâmetros que caracteriza um eletrocatalisador para redução de CO₂ como eficiente, uma vez que quanto maior a densidade de corrente comportada pelo material, maior será a energia fornecida para que os elétrons da banda de valência sejam promovidos para a banda de condução, ou seja, o valor de energia de *gap* é atingido mais facilmente, promovendo o transporte de elétrons na superfície do catalisador e a transferência de cargas no eletrodo e/ou na interface eletrolítica, favorecendo a redução de CO₂.

Figura 19 – Curvas de densidade de corrente aplicadas em diferentes potenciais para os materiais de ZnO puro, ZnO/2% Ag e ZnO/8% Ag da série II.



Fonte: O autor (2024).

Verifica-se que a amostra de ZnO puro (Figura 19) atinge o valor de densidade de corrente de -116 mA.cm^{-2} em um potencial aplicado de $-1,2 \text{ V vs. RHE}$. Adicionalmente, percebe-se que ambas as amostras de ZnO/Ag avaliadas apresentaram um valor de densidade de corrente maior que o ZnO puro (-141 mA.cm^{-2}) para o mesmo potencial aplicado. Um valor semelhante para a densidade de corrente do ZnO puro (aproximadamente 115 mA.cm^{-2}) é reportado por Subhash (2024) e colabores, com um potencial aplicado de $-1,4 \text{ V vs. RHE}$. Os autores sintetizaram nanofolhas de ZnO pelo método hidrotérmico convencional, à temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, seguido de recozimento do material à temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Em outro estudo, Kanase (2022) e colaboradores, obtiveram nanopartículas de ZnO e ZnO/Ag pelo método hidrotérmico convencional, à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, e reportaram valores de densidade de corrente de -116 a -120 mA.cm^{-2} para a amostra de ZnO puro, e de -115 a -125 mA.cm^{-2} para as amostras contendo Ag.

Portanto, de acordo com os valores de densidade de corrente apresentados na Figura 19 e com os valores reportados na literatura, constatou-se que a formação da fase de prata metálica melhorou a atividade eletrônica do ZnO e que a aplicação do método HM foi uma alternativa energeticamente mais econômica para a obtenção de nanocompósitos de ZnO/Ag e promoção do transporte de elétrons.

Após a avaliação da densidade de corrente, iniciou-se os testes com a vazão de CO₂ de 30 mL.min⁻¹. As reações foram monitoradas nos potenciais de -0,8, -1,0 e -1,2 V, durante de 20 minutos para cada potencial, e os gases coletados na *bag* foram avaliados no cromatógrafo gasoso TCD para a obtenção da eficiência Faradáica apresentada na Figura 20, a fim de se avaliar a seletividade dos nanocatalisadores para a formação de CO por meio da redução de CO₂. Obteve-se, em seguida, a relação entre a densidade de corrente e a eficiência Faradáica para a produção de CO para as três amostras em cada um dos potenciais aplicados, denominada densidade parcial de corrente para o CO (j_{CO}), apresentada na Tabela 4. Este parâmetro foi calculado por meio da equação 11, e fornece a quantidade de corrente na interface do eletrocatalisador que foi efetivamente aplicada ao processo de formação de CO. Pela própria equação, nota-se que j_{CO} é diretamente proporcional à FE_{CO}, logo, maiores valores de de j_{CO} implicam em uma maior FE_{CO}.

$$j_{CO} = FE_{CO} \cdot \frac{i}{A} \quad (11)$$

Sendo

j_{CO} : densidade parcial de corrente para o CO

FE_{CO}: eficiência Faradáica para a produção de CO

i: corrente elétrica detectada no sistema (mA)

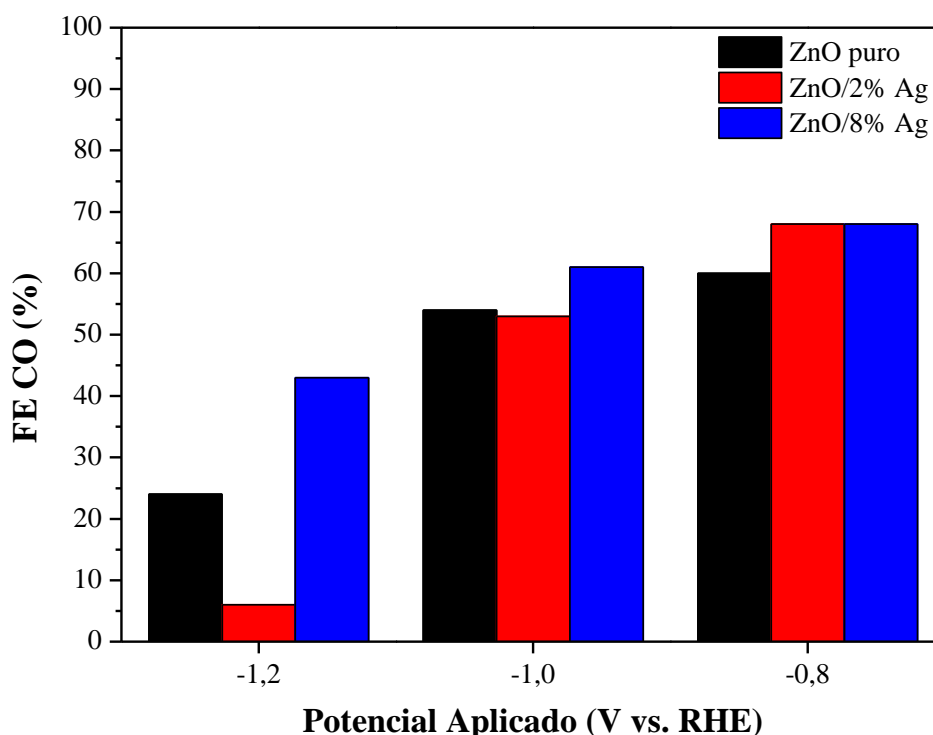
A: área do eletrodo (cm²)

Tabela 4 – Densidade parcial de corrente para a produção de CO obtida pelas amostras de ZnO puro, ZnO/2% Ag e ZnO/8% Ag da série II.

Amostras	j_{CO} em -0,8 V (mA.cm ⁻²)	j_{CO} em -1,0 V (mA.cm ⁻²)	j_{CO} em -1,2 V (mA.cm ⁻²)
ZnO	-25,16	-43,40	-28,11
ZnO/2% Ag	-39,16	-54,20	-8,64
ZnO/8% Ag	-35,06	-60,01	-62,17

Fonte: O autor (2024).

Figura 20 – Eficiência Faradática de CO (FE_{CO}) obtida pelas amostras de ZnO puro, ZnO/2% Ag e ZnO/8% Ag da série II.



Fonte: O autor (2024).

Pela Figura 20, verifica-se que para o potencial de -0,8 V, as amostras de ZnO/Ag de 2% e 8% da série II apresentaram eficiência Faradática para a produção de CO e de H_2 equivalentes (68% e 32%, respectivamente), sendo este valor ligeiramente superior ao apresentado pela amostra de ZnO puro (60% para FE_{CO} e 40% para FE_{H_2}). Contudo, para os potenciais de -1,0 e -1,2 V, a amostra de ZnO/8% Ag se destaca como a mais eficiente, apresentando valores de FE_{CO} de 61% e 43%, respectivamente, e valores de FE_{H_2} de 39% e 57%, respectivamente. Pelos resultados de j_{CO} apresentados pela Tabela 4, percebe-se que a amostra de ZnO/8% Ag correspondeu aos maiores valores nos potenciais de -1,0 e -1,2 V, sendo eles iguais -60 e -62 $mA \cdot cm^{-2}$, respectivamente, enquanto que a amostra de ZnO/2% Ag apresentou um valor de j_{CO} superior (-39 $mA \cdot cm^{-2}$) no potencial de -0,8 V. Apesar de ambas as amostras apresentarem a mesma eficiência Faradática neste potencial, a quantidade de corrente detectada pelo sistema para a amostra ZnO/2% Ag, em potencial aplicado de -0,8 V, foi ligeiramente superior ao da amostra ZnO/8% Ag.

Contudo, a amostra de ZnO/8% Ag, em relação ao ZnO puro e à amostra de ZnO/2% Ag, se destaca tanto para a eficiência Faradática quanto para a densidade de corrente parcial,

sendo ela o nanocompósito mais seletivo para a produção de CO, dentre os demais comparados. Verifica-se, também, que os valores de FE_{CO} e FE_{H_2} seguem, para as três amostras, o perfil: $FE_{CO}(-0,8V) > FE_{CO}(-1,0V) > FE_{CO}(-1,2V)$ e $FE_{H_2}(-0,8V) < FE_{H_2}(-1,0V) < FE_{H_2}(-1,2V)$.

Para nanopartículas de ZnO arranjadas na forma de nano-aglomerados, Zong (2022) e colaboradores, verificaram um valor de j_{CO} aproximadamente igual a -61 mA.cm^{-2} e FE_{CO} igual a 83%. Os autores relatam que a proximidade das partículas nos aglomerados otimiza o processo de transferência de elétrons, favorecendo a conversão de CO_2 em CO.

Kanase *et al.*, (2022) estudaram o desempenho catalítico de nanobastões, nanofolhas e nano-esferas de ZnO modificados com Ag, e mostram que a morfologia de nanobastões apresentou melhor FE_{CO} (68%) e j_{CO} (-80 mA.cm^{-2}) em relação às outras, devido ao crescimento unidirecional das nanopartículas, que promove uma maior área de superfície eletroquímica ativa e um transporte de elétrons mais eficiente do que as outras morfologias, indicando que a presença de Ag, de fato, contribui para a seletividade do ZnO na produção de CO pela redução eletroquímica de CO_2 .

Ao comparar os resultados da aplicação eletroquímica para obtenção de CO obtidos neste trabalho com os resultados reportados na literatura, constata-se que os valores de densidade de corrente apresentados na Tabela 4 são promissores. Contudo, os valores de FE_{CO} e j_{CO} , mesmo para a amostra de ZnO/8% Ag, que resultou em melhor desempenho dentre as outras, indicam que estudos posteriores e novos experimentos eletroquímicos acerca do desempenho desses materiais em termos de eficiência são pertinentes.

5. CONCLUSÕES

Pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas, foram sintetizadas nanoestruturas de ZnO e nanocompósitos de ZnO/Ag nas proporções de 2,0 4,0 e 8,0% em mol de Ag, nos tempos de síntese de 2 e 8 minutos. O método de síntese adotado apresentou vantagens econômicas relacionadas ao baixo gasto energético, curtos tempos de reação, pouca formação de resíduos e fácil manuseio dos reagentes e aparatos.

As estruturas dos materiais sintetizados foram caracterizadas e avaliadas por difração de raios X, que comprovou a formação da fase cristalina hexagonal do tipo wurtzita do ZnO para as amostras puras, com elevada cristalinidade e ordenamento estrutural a longo alcance. Para a obtenção dos nanocompósitos de ZnO/Ag propostos, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas mostrou-se eficiente para formação, não apenas da fase wurtzita do ZnO para todas as amostras, mas também da fase cúbica de prata metálica, no tempo de síntese de 8 minutos, sendo possível a identificação desta segunda fase pelos difratogramas de raios X obtidos. Pelos deslocamentos dos picos principais do ZnO, foi possível avaliar o grau de desordem estrutural a longo alcance causado pela adição de Ag e constatou-se que o tempo de síntese de 8 minutos foi eficiente para a formação de Ag^0 , enquanto que o tempo de síntese de 2 minutos levou à ocorrência de substituição dos íons Zn^{2+} por íons Ag^+ na rede do material.

Em consonância com os difratogramas obtidos, pela análise dos espectros Raman, foi possível observar um grau de desordem estrutural a curto alcance na rede do ZnO, provocado pelas diferentes proporções de Ag e pelos tempos de síntese. Observou-se as bandas características da estrutura hexagonal do tipo wurtzita para as amostras puras e um aumento no grau de desordem em maiores valores de proporção de Ag e no tempo de síntese mais longo, sendo a amostra de ZnO/8% Ag sintetizada a 8 minutos aquela que promoveu maior desordem local na estrutura do ZnO. As imagens de MEV, para o estudo morfológico dos materiais de ZnO e ZnO/8% Ag da série II, exibem a formação de aglomerados para ambas as amostras, de formato e tamanho irregulares e ilustram as dimensões nanométricas dos materiais.

Pelos testes eletroquímicos, foi possível avaliar a seletividade dos nanomateriais de ZnO, ZnO/2% Ag e ZnO/8% Ag da série II como eletrocatalisadores para a formação de CO pela redução eletroquímica de CO_2 . Observou-se que todas as amostras submetidas aos testes promoveram a formação de CO e que se obteve valores promissores de densidade de corrente na superfície catalítica, sendo a amostra de ZnO/8% Ag aquela que apresentou melhor desempenho para j , j_{CO} e FE_{CO} .

6. PERSPECTIVAS

O Grupo de Pesquisa de Materiais Inorgânicos Nanoestruturados (GQMIN), da Universidade Federal de Uberlândia, visa o desenvolvimento de novos nanomateriais, com estruturas e morfologias desejadas, avaliando os parâmetros de síntese que podem influenciar na organização das partículas, a fim de se obter materiais inovadores e eficientes para aplicações tecnológicas. A partir dos resultados obtidos e discutidos neste trabalho, os materiais avaliados são promissores para aplicações eletroquímicas, sendo o ZnO um material seletivo para a formação de CO e a prata um agente promissor para promover melhorias nas propriedades eletrônicas do material.

Adicionalmente, outros testes eletroquímicos e outras caracterizações para os materiais obtidos devem ser realizados, como ensaios de área superficial (BET); microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), a fim de se avaliar e estimar mais precisamente a morfologia e tamanho das partículas obtidas. Essas técnicas devem contribuir para uma avaliação com maior propriedade a respeito da influência dos parâmetros de síntese e a respeito da aplicação do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Portanto, as diversas propriedades dos nanocompósitos, bem como as possibilidades de causar melhorias nestas propriedades, são indicativos para a obtenção de materiais com alto desempenho para diversas aplicações. Avaliação sobre o desempenho desses materiais em termos de redução, eficiência e estabilidade estão em constante estudo dentro do grupo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADOR, M. S. H., AHMED, F., ADIL, S., SAHA, B., SHUVO, Z., RAHMAN, M. Z. Nanomaterials for sensors and other applications. **Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, v. 34, p. 10005, jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-96020-5.00263-6>.

ASHPAK SHAIKH, A., RAJENDRA, P., SONU, J., ASHOK, A. Synthesis and characterization of Ag doped ZnO nanomaterial as an effective photocatalyst for photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye and antimicrobial agent. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 151, p. 110570, maio 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.110570>.

BETHI, B. SONAWANE, S., BHANVASE, B., GUMFEKAR, S. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 109, p. 178–189, nov. 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>.

BHALOTHIA, D., LEE D., JHAO G., LIU H., JIA Y., DAI S., WANG K., CHEN T. Reaction pathways for the highly selective and durable electrochemical CO₂ to CO conversion on ZnO supported Ag nanoparticles in KCl electrolyte. **Applied Surface Science**, v. 608, p. 155224, jan. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155224>.

BIAN, H. Q., MA, S., ZHANG, Z., GAO, J., ZHU, H. Microstructure and Raman scattering of Ag-doping ZnO films deposited on buffer layers. **Journal of Crystal Growth**, v. 394, p. 132–136, maio 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2014.02.036>.

BLEICHER, L., SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000.

BORGES ROSA DE MOURA, F., FERREIRA, B., MUNIZ, E., JUSTINO, A., SILVA, A., RIBEIRO, R., DANTAS, N., RIBEIRO, D., ARAÚJO, F., ESPINDOLA, F., SILVA, A., TOMIOSSO T. Antioxidant, anti-inflammatory, and wound healing effects of topical silver-

doped zinc oxide and silver oxide nanocomposites. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 617, p. 121620, abr. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2022.121620>.

BORYSIEWICZ, M. A. ZnO as a Functional Material, a Review. **Crystals**, v. 9, p. 505, 28 set. 2019. DOI: <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>.

BRODUSCH, N., BRODUSCH, N., BRAHIMI, S., BARBOSA DE MELO, E., SONG, J., YUE, S., PICHÉ, N., GAUVIN, R. Scanning Electron Microscopy versus Transmission Electron Microscopy for Material Characterization: A Comparative Study on High-Strength Steels. **Scanning**, v. 2021, p. 1–19, maio 2021. DOI: <https://doi.org/10.1155/2021/5511618>.

CAÑAS-CARRELL, E. LI, S., PARRA, A. S., HRESTHA, B. Metal oxide nanomaterials: health and environmental effects. **Health and Environmental Safety of Nanomaterials**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 200–221. DOI: <https://doi.org/10.1533/9780857096678.3.200>.

DA SILVA, G., CARVALHO, K., LOPES, O., GOMES, E., MALAGUTTI, A., MASTELARO, V., RIBEIRO, C., MOURÃO, H. Synthesis of ZnO Nanoparticles Assisted by N Sources and their Application in the Photodegradation of Organic Contaminants. **ChemCatChem**, v. 9, n. 19, p. 3795–3804, out. 2017. DOI: <https://doi.org/10.1002/cctc.201700756>.

DISHA., KUMAR, M. Metal oxide nanomaterials for photocatalytic degradation of antibiotics. **Materials Today: Proceedings**, abr. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.422>.

FISCHER, D.; ZAGORAC, D.; SCHÖN, J. C. Fundamental insight into the formation of the zinc oxide crystal structure. **Thin Solid Films**, v. 782, p. 140017, out. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.140017>.

FULTZ, B.; HOWE, J. Diffraction and the X-Ray Powder Diffractometer. **Transmission Eletron Microscopy and Diffractometry of Materials**. 4^a ed, Heidelberg: Springer-Berlin, v.1, p. 1–57, 2013. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-29761-8_1.

GUSMÃO, L. PEIXOTO, D., MARINHO, J., ROMEIRO, F., GONÇALVES, R., LONGO, E., DE OLIVEIRA, C., LIMA, R.C. Alkali influence on ZnO and Ag-doped ZnO nanostructures

formation using the microwave-assisted hydrothermal method for fungicidal inhibition. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 158, nov. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2021.110234>.

HAN, Y. GUO, J., LUO, Q., MA, C. Solution-Processable Zinc Oxide for Printed Photovoltaics: Progress, Challenges, and Prospect. **Advanced Energy and Sustainability Research**, v. 4, out. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/aesr.202200179>.

HARISH, V. TEWARI, D., GAUR, M., YADAV, A., SWAROOP, S., BECHELANY, M., BARHOUM, A. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: Bioimaging, Biosensing, Drug Delivery, Tissue Engineering, Antimicrobial, and Agro-Food Applications. **Nanomaterials**, v. 12, p. 457, jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano12030457>.

HERZI, A. SEBAIS M., BOUDINE, B., HALIMI, O., RAHAL, B., GUERBOUS, L. Fabrication and Characterization of Highly Textured Thin Films of Undoped and Ag-Doped ZnO. **Acta Physica Polonica A**, v. 135, p. 526–531, mar. 2019. DOI: <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.135.526>.

INAMDAR, A. K. RAJENIMBALKAR, R., HULSURE, N., KADAM, A., SHINDE, B., PATOLE, S., SHELKE, S., INAMDAR, S. A review on environmental applications of metal oxide nanoparticles through waste water treatment. **Materials Today: Proceedings**, v. 80, p. 1701–3916, jun. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.527>.

INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In: **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods**, v. 1, p. 17–43, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.

ISHIKI, N. A.; LIMA, F. H. B.; TICIANELLI, E. A. Redução Eletroquímica de CO₂: Refazendo Nossas Pegadas de Carbono. **Química Nova na Escola**, v. 45, maio 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160323>.

JAGADEESH, P., RANGAPPA, S. M.; SIENGCHIN, S. Advanced characterization techniques for nanostructured materials in biomedical applications. **Advanced Industrial and**

Engineering Polymer Research, v. 7, p. 122-143, mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.03.002>.

JANOTTI, A., VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, p. 126501, dez. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.

JIN, Y., CUI, Q., WANG, K., HAO, J., WANG, Q., ZHANG, J. Investigation of photoluminescence in undoped and Ag-doped ZnO flowerlike nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 109, mar. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3549826>.

KANASE, R. S. ARUNACHALAM M., BADIGER, J., DAS, P., KANG, S. Highly Selective and Durable CO Production via Effective Morphology and Surface Engineering of ZnO Electrocatalysts. **ACS Applied Energy Materials**, v. 5, p. 13913–13927, nov. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02553>.

KHODABANDELOO, F. SHAHSAVARIFAR, S., NAYEBI, B., NIAVOL, K., NAYEBI, B., VARMA, R., CHA, J., JANG, H., KIM, D., SHOKOUHIMEHR, M. Applications of nanostructured semiconductor photocatalysts for the decontamination of assorted pollutants from wastewater. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 157, p. 111357, nov. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111357>.

KUMAR, P. RAJAN, R., UPADHYAYA, K., BEHL, G., XIANG, X., HUO, P., LIU, B. Metal oxide nanomaterials based electrochemical and optical biosensors for biomedical applications: Recent advances and future perspectives. **Environmental Research**, v. 247, p. 118002, abr. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.118002>.

LEMOS, S. C. S., NOSSOL, E., FERRARI, J. L., GOMES, E. O., ANDRES, J., GRACIA, L., SORRIBES, I., LIMA, R. C. Joint Theoretical and Experimental Study on the La Doping Process in In₂O₃: Phase Transition and Electrocatalytic Activity. **Inorganic Chemistry**, v. 58, p. 11738-11750, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01728>.

LIMA, R. C. MACARIO, L., ESPINOSA, J., LONGO, V., ERLO, R., MARANA, N., SAMBRANO, J., DOS SANTOS, M., MOURA, A., PIZANI, P., ANDRÉS, J., LONGO, E., VARELA, J. Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 8970–8978, set. 2008. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp8022474>.

LIU, B.; LIU, J. Sensors and biosensors based on metal oxide nanomaterials. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 121, p. 115690, dez. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115690>.

LIU, H. WANG, S., LI, Z., ZHUO, R., ZHAO, J., DUAN, Y., LIU, L., YANG, J. Experimental study on the preparation of monodisperse nano-silver by hydrothermal synthesis. **Materials Chemistry and Physics**, v. 314, p. 128902, fev. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.128902>.

MAHARDIKA, T. PUTRI, N., PUTRI, A., FAUZIA, V., ROZA, L., SUGIHARTONO, I., HERBANI, Y. Rapid and low temperature synthesis of Ag nanoparticles on the ZnO nanorods for photocatalytic activity improvement. **Results in Physics**, v. 13, p. 102209, jun. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102209>.

MARINHO, J. Estudo Estrutural e Morfológico do Óxido de Zinco Preparado pelo Método Hidrotérmico. **Dissertação (Mestrado em Química)** – Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2013.

MARTINIS, B., OLIVEIRA, M. **Química Forense Experimental** . 1ª ed. [s.l.] Editora Cengage, p. 117-119, v. 1, 2016.

MOSQUERA, E. ROJAS-MICHEA, C., MOREL, M., GRACIA, F., FUENZALIDA, V., ZÁRATE, R. Zinc oxide nanoparticles with incorporated silver: Structural, morphological, optical and vibrational properties. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 561–568, ago. 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.148>

ÖZGÜR, Ü., AVRUTIN, V., MORKOÇ, H. Zinc Oxide Materials and Devices Grown by Molecular Beam Epitaxy. **Molecular Beam Epitaxy**. [s.l.] Elsevier, v. 1, p. 343–375, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812136-8.00016-5>.

RAHMAN, M. KAMRUZZAMAN, M., ZAPIEN, J., AFROSE, R., ANAM, T., LITON, M., HELAL, M., KHAN, M. Conversion of n-type to p-type conductivity in ZnO by incorporation of Ag and Ag-Li. **Materials Today Communications**, v. 33, p. 104278, dez. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104278>.

RAY, S., VISWANATH, K. Investigation of physicochemical properties of Ag doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. **Applied Science Letters**, v. 1, p. 8–13, jan. 2015.

RENJINI, T. N. SUMAYYA M., NAZRIN, F., GEORGE, V., SREEJA, C., SREEJA, S. Green synthesis and characterization of silver doped ZnO particles. **Materials Today: Proceedings**, v. 80, p. 1701–3916, nov. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.11.100>.

RODRÍGUEZ, A. J., FERNANDEZ-GARCÍA, M. **Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials**. 1. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., v. 2, 2007.

ROMEIRO, F. C., SILVA, S. C., NOSSOL, E., LIMA, R. C. One step microwave-hydrothermal synthesis of rGO-TiO₂ nanocomposites for enhanced electrochemical oxygen evolution reaction. **New Journal Of Chemistry**, v. 44, p. 6825-6832, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0NJ01475C>.

SÁ, F. G. SILVA M., SIERRA, D., IVANOV, M., TKACH, A., VILARINHO, P., FERREIRA, P. Comparative microwave- and conventional oven-assisted hydrothermal syntheses of BaTiO₃ nanoparticles for improved electroceramics. **Ceramics International**, v. 50, p. 9096–9104, mar. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.223>.

SADANANDAN, B. KRISHNA, P., KUMARI, M., VIJAYALAKSHMI, V., NAGABHUSHANA, B., VANGALA, S., SINGH, H., SWAROOPA, B., MEGALA, V. Zinc Oxide Nanoparticles Exhibit Anti-Cancer Activity Against Human Cell Lines. **Journal of Molecular Structure**, v. 1305, p. 137723, jun. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2024.137723>.

SÁENZ-TREVIZO, A. AMÉZAGA-MADRID, P., PIZÁ-RUIZ, P., MONÁRREZ-CORDERO, B., HERNÁNDEZ-SALCEDO, P., ANTÚNEZ-FLORES, W., ORNELAS-GUTIÉRREZ, C., SOLÍS-CANTO, O., LEYVA-PORRAS, C., MIKI-YOSHIDA, M. Functional nanostructured oxides: synthesis, properties, and applications. **Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures**, v. 1, p. 29–69, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00002-6>.

SHOJAEE, N., EBADZADEH, T., AGHAEI, A. Effect of concentration and heating conditions on microwave-assisted hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. **Materials Characterization**, v. 61, p. 1418–1423, dez. 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.08.006>.

SOUSA FILHO, P. C. DE; SERRA, O. A. Liquid phase synthesis methodologies for the obtainment of rare earth-based inorganic nanomaterials. **Química Nova**, v. 38, p. 679–696, abr. 2015. DOI: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150049>.

STANKOVIĆ, A.; DIMITRIJEVIĆ, S.; USKOKOVIĆ, D. Influence of size scale and morphology on antibacterial properties of ZnO powders hydrothemally synthesized using different surface stabilizing agents. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 102, p. 21–28, fev. 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.07.033>.

SUBHASH KANASE, R. MULUALEM, G., ARUNACHALAM, M., BADIGER, J., ABDELFAHATTAH, S., AHN, K., HA, J., SIM, U., SHIN, H., HYUNG KANG, S. Surface engineering of ZnO electrocatalyst by N doping towards electrochemical CO₂ reduction. **Journal of Energy Chemistry**, v. 88, p. 71–81, jan. 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.007>.

SUDRAJAT, H., BABEL, S. Loading of metallic silver onto ZnO for enhancement of electron population and photocatalytic activity. **Optik**, v. 183, p. 472–482, abr. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.007>.

THEO KLOPROGGE, J. Infrared and Raman Spectroscopy of Minerals and Inorganic Materials. **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**, v. 1, p. 267–281, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12154-7>.

TORRES, J. A. NOGUEIRA, A., DA SILVA, G., LOPES, O., WANG, Y., HE, T., RIBEIRO, C. Enhancing TiO₂ activity for CO₂ photoreduction through MgO decoration. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 35, p. 106–114, jan. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.008>.

WANG, H. XIAO, Y., QI, Y., ZHANG, A., DU, J., LI, J., GUO, T. Fabrication of ZnO nanosheets self-assembled by nanoparticles for accelerated electrocatalytic reduction of CO₂ to CO. **Fuel**, v. 333, p. 126431, fev. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126431>

WOLFGONG, W. J. Chemical analysis techniques for failure analysis. **Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Aerospace and Automotive Industries**, v. 1, p. 279–307, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800950-5.00014-4>.

ZHANG, L. XU, S., YU, X., TAN, L., WANG, Q., YANG, L. Shape-Controlled Synthesis of ZnO Microstructures: The Effects of Inorganic Shape Directing and pH Altering Agents. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 14, p. 5415–5420, 1 jul. 2014. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8674>.

ZONG, X. JIN, Y., LI, Y., ZHANG, X., ZHANG, S., XIE, H., ZHANG, J., XIONG, Y. Morphology-controllable ZnO catalysts enriched with oxygen-vacancies for boosting CO₂ electroreduction to CO. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 61, p. 102051, jul. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102051>.