



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DO ZnO: CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Carlos Willian Feltrin

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Outubro de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Instituto de Química

Programa de Pós-graduação em Química

Carlos Willian Feltrin

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DO ZnO: CORRELAÇÃO ENTRE PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Prof. Dra. Maria do Carmo Martins Alves
Orientadora

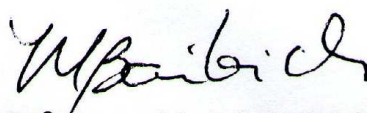
Porto Alegre, Outubro de 2010.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Setembro de 2008 e Setembro de 2010, no Laboratório de Catálise Ziegler Natta da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. Dr^a. Maria do Carmo Martins Alves. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



Prof. Dr^a. Maria do Carmo Martins Alves
Orientadora



Prof. Dr^a. Ione Maluf Baibich
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Sergio Ribeiro Teixeira
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Carlos Willian Feltrin

*O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.
Por isso existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis".*

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e receber oportunidades.

Aos meus pais por me ajudarem nesta etapa importante de vida.

Aos meus irmãos por auxiliarem nos problemas de informática.

A minha orientadora Maria do Carmo Martins Alves por me auxiliar nesse processo e proporcionar experiências.

Ao professor Jonder Moraes por esclarecer dúvidas e propor idéias.

Ao professor Ricardo Rego pela ajuda nos experimentos realizados no IF.

A minha índia pela paciência e colaboração em todas as ocasiões.

Aos colegas do K106, Fabi, Angélica, Silene, Reus, Grasiela, César, Larissa, Arthur, Éverton e Marcéo e aos outros que esqueci.

Ao Rodrigo pela ajuda e companheirismo. Sempre com assuntos pertinentes.

Ao Diego que me ajudou inúmeras vezes e por ser um grande amigo.

Ao Nauro que me ajudou com os cálculos de MME.

Ao Daniel Rampom um grande amigão em todos momentos.

Aos amigos da física Adriana, Fabiano, Alex, Jocenir que sempre me socorreram, com explicações.

A Talita que sempre se dispôs a ajudar e dar várias idéias.

Aos colegas do K202 que me auxiliaram em vários momentos de descontração.

Ao CNPq pela bolsa de pesquisa.

Ao LNLS e ELETTRA pelas análises de EXAFS.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE ESQUEMAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	3
2.2 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO.....	7
2.3 DOPAGEM.....	12
2.3.1 COMBINAÇÃO ENTRE SEMICONDUTORES.....	15
2.4 DETERMINAÇÃO DO VALOR DA ENERGIA DE GAP (Eg).....	16
2.5 ÓXIDO DE ZINCO.....	20
2.5.1 MÉTODOS SINTÉTICOS PARA PRODUÇÃO DE ZnO.....	21
2.5.2 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA A PARTIR DA EQUAÇÃO DE SCHERRER.....	23
2.6 TRATAMENTO DOS DADOS DE EXAFS (EXTRAÇÃO DO SINAL DE EXAFS E CÁLCULO DA TRANSFORMADA DE FOURIER).....	24
3 OBJETIVOS.....	26
3.1 OBJETIVO GERAL.....	26
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	26
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1 SÍNTESE DO ZnO.....	27
4.1.1 ZnO.....	28
4.1.2 ZnONH ₄ OH.....	28
4.1.3 ZnOAg.....	28
4.1.4 ZnOpentanol.....	29
4.1.5 ZnONaOH.....	29
4.1.6 ZnONaOHAg.....	29
4.1.7 TRATAMENTO TÉRMICO.....	30

5	<i>CARACTERIZAÇÃO DO ZnO</i>	31
5.1	DRX	31
5.2	MEV	31
5.3	MET	31
5.4	UV-Vis	32
5.5	EXAFS.....	32
5.6	ANÁLISE POROSIMÉTRICA POR ADSORÇÃO DE N ₂ PELO MÉTODO BET E BJH.....	32
5.7	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	32
6	<i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	35
6.1	DRX	35
6.2	MEV	39
6.3	MET	42
6.4	UV-Vis	43
6.5	EXAFS.....	46
6.6	ANÁLISE POROSIMÉTRICA POR ADSORÇÃO DE N ₂ PELO MÉTODO BET 54	
6.7	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	55
6.7.1	TRATAMENTO TÉRMICO	56
6.7.2	DEGRADAÇÃO COM LUZ SOLAR	59
7	<i>CONCLUSÕES</i>	61
8	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de emissão dos principais tipos de lâmpadas	6
Figura 2. Mecanismo geral da fotocatalise..	8
Figura 3. Energia de gap em função do parâmetro de rede a temperatura ambiente de elementos comuns e sistemas binários.....	10
Figura 4. Detalhamento do espectro da luz visível	13
Figura 5. Diagrama esquemático da criação do par elétron/buraco em uma partícula de TiO ₂ dopada com Ag.	15
Figura 6. Combinação entre diferentes semicondutores.	15
Figura 7. Espectro de UV-Vis-DRS do ZnO.	16
Figura 8. Raio da nanopartícula em função do valor da borda de absorção λ_c , calculado a partir do modelo de massa efetiva.....	18
Figura 9. Energia de gap em função do raio da nanopartícula, calculado a partir do modelo de massa efetiva.....	18
Figura 10. Modelo de orbitais moleculares para o crescimento de partículas de N unidades monoméricas. O espaçamento dos níveis de energia (estados de densidade) varia de acordo com o sistema.	19
Figura 11. Estrutura cristalina do ZnO	20
Figura 12. Espectro bruto da borda K do Zn de uma amostra de ZnO comercial obtido neste estudo.	24
Figura 13. Etapas do tratamento de dados de EXAFS. (a) Espectro bruto da borda K do Zn de uma amostra de ZnO comercial. (b) Extrapolação da região linear antes da borda de absorção, simulação da absorção atômica. (c) Sinal de EXAFS $\chi(k)$ extraído.(d) Transformada de Fourier do sinal de EXAFS.....	25
Figura 14. Reator fotocatalítico tipo batelada.	33
Figura 15. Difratogramas das amostras sintetizadas em comparação com o difratograma de uma amostra de ZnO comercial.	35
Figura 16. Difratogramas das amostras de ZnO sintetizadas com prata em comparação com a amostra de ZnO comercial.	36
Figura 17. Imagens de MEV para os diferentes sistemas: (a) ZnOref, (b) ZnO. (c) ZnONH ₄ OH. (d) ZnOAg.(e) ZnONaOH. (f) ZnONaOHAg. (g) ZnOpentanol.	40

Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de emissão de Raios X por dispersão de energia (MEV-EDX), (a) imagem da amostra ZnONaOHAg; (b) distribuição do Zn na amostra; (c) Distribuição da Ag na amostra.	41
Figura 19. Imagens obtidas por MET da amostra ZnOpentanol: (a) visão global de um aglomerado de partículas nanométricas (b) imagem apresentada em ampliação (c) partícula micrométrica.	42
Figura 20. Espectro de UV-Vis das amostras sintetizadas em comparação com ZnOref.	43
Figura 21. Espectro de UV-Vis-DRS para amostra ZnOpentanol e amostras de ZnO com prata.....	44
Figura 22. Espectros de EXAFS obtidos a temperatura ambiente das amostras de ZnO sintetizadas.....	46
Figura 23. Transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS na borda K do Zn das amostras sintéticas em comparação com o ZnO comercial a T ambiente.....	47
Figura 24. Espectros de EXAFS obtidos para amostra de prata em comparação com ZnO e ZnOref a temperatura ambiente.	48
Figura 25. Transformada de Fourier de EXAFS da amostra com prata em comparação com o ZnO e ZnOref a temperatura ambiente.	48
Figura 26. Espectros de EXAFS obtidos para amostra ZnOpentanol em comparação com ZnOref a temperatura ambiente.....	49
Figura 27. Transformada de Fourier do sinal de EXAFS da amostra ZnOpentanol em comparação com o ZnOref a temperatura ambiente.	50
Figura 28. Espectros de EXAFS medidos na temperatura de 20 K das amostras sintetizadas na presença de Ag.....	51
Figura 29. Transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS das amostras com Ag a temperatura de 20 K.....	51
Figura 30. Espectro de EXAFS medido na borda K da Ag da amostra ZnOAg em comparação com o espectro de uma folha de Ag ⁰ padrão.	52
Figura 31. Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS medidos na borda K da Ag.	53
Figura 32. Atividade fotocatalítica frente à decomposição do azul de metileno das diferentes amostras.	55

Figura 33. Comparativo da atividade fotocatalítica das amostras com prata tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	57
Figura 34. Comparativo da atividade fotocatalítica das amostras com prata tratadas termicamente em diferentes temperaturas.	58
Figura 35. Gráfico comparativo da degradação do azul de metileno com ZnO.	58
Figura 36. Degradação do azul de metileno. (a) solução de azul de metileno com fotocatalisador. (b) após 8h de exposição ao sol.....	59

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 2.1	7
Esquema 2.2	8
Esquema 2.3	8
Esquema 2.4	9
Esquema 2.5	9
Esquema 2.6	9
Esquema 2.7	9
Esquema 2.8	9
Esquema 2.9	16
Esquema 2.10	17
Esquema 2.11	22
Esquema 2.12	22
Esquema 2.13	23
Esquema 2.14	23
Esquema 5.1	33

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Classificação dos POAs	4
Tabela II. Exemplos de compostos parcialmente ou totalmente decompostos com determinado fotocatalisador e fonte de irradiação	5
Tabela III. Valores de energia de gap e comprimento de onda associado à transição eletrônica da BV para a BC para alguns semicondutores.	11
Tabela IV. Lista de reagentes utilizados.	27
Tabela V. Intensidades relativas e posição dos três picos característicos do ZnO nos difratogramas.....	38
Tabela VI. Valores do tamanho das partículas de prata obtidos através da equação de Scherrer.....	38
Tabela VII. Valores do comprimento de onda associado à transição (BV → BC) e o valor calculado da energia de gap.....	45
Tabela VIII. Valores de BET obtidos para as amostras.....	54

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DQO – Demanda Química de Oxigênio.

POA – Processo Oxidativo Avançado.

UV – Ultravioleta.

PM – Peso Molecular.

PAM – Poliacrilamida.

HMT - Hexametenotetramina

•OH – Radical hidroxila

$O_2^{\bullet-}$ - Radical superóxido.

$H_2O\bullet$ - Radical Peroxíla.

BV – Banda de Valência

BC – Banda de Condução

E_g – Energia de gap.

MO – Matéria orgânica.

•MO⁺ – Matéria Orgânica oxidada.

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

λ_c – Borda de absorção.

DRX – Difração de raios-X.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MET – Microscopia de Transmissão.

EXAFS – do inglês Extended X-ray Absorption Fine Structure.

HMT – Hexametenotetramina.

DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa.

EDX – Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão em Energia.

E^* = valor da energia de gap obtida experimentalmente.

E_g^{bulk} – energia de gap do ZnO massivo = 3,37 eV.

\hbar – constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J·s).

r – raio da partícula (nm).

e – carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C).

m_e – massa efetiva do elétron (0,26).

ε – permissividade relativa do ZnO (8,5).

ε_0 – permissividade no espaço livre ($8,854 \times 10^{-14}$ F·cm⁻¹).

m_h – massa efetiva do buraco (0,59).

m_0 – massa do elétron livre ($9,110 \times 10^{-31}$ kg).

BET – Método que determina o volume adsorvido a partir das isotermas de adsorção

Å – Angstrom.

DP – Desvio Padrão

e^-/h^+ - Formação do par elétron/buraco

RESUMO

O objetivo deste estudo é desenvolver e caracterizar as propriedades eletrônicas, estruturais e fotocatalíticas do ZnO micro e nano estruturado. As amostras foram preparadas pela reação de hidrólise do Zn^{2+} em meio aquoso ou em n-pentanol. Foi investigado o efeito do tratamento térmico e da introdução de Ag na atividade fotocatalítica do ZnO frente à degradação do azul de metileno. Foram utilizadas as técnicas de DRX (Difração de raios-X), MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), MET (microscopia Eletrônica de Transmissão) e EXAFS (do inglês: Extended X-ray Absorption Fine Structure) como técnicas de caracterização. O método BET também foi utilizado para caracterizar a área específica das amostras. Foi observado que a morfologia e o tamanho das partículas de ZnO são bastante afetados pelas condições de síntese. A prata não exerceu influência na atividade fotocatalítica do ZnO. A atividade fotocatalítica foi influenciada pela área específica das amostras de ZnO. O tratamento térmico das amostras conduziu a um aumento da atividade fotocatalítica das amostras que foram sintetizadas com poliacrilamida.

ABSTRACT

The aim of this study is to develop and characterize the electronic, structural and photocatalytic properties of micro and nanostructured ZnO. The samples were prepared by the Zn^{+2} hydrolysis reaction in aqueous or in n-pentanol medium. The effect of thermal annealing and the Ag introduction in ZnO was investigated toward the photocatalytic activity to methylene blue decomposition. XRD (X-ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy), EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) were used as characterization techniques. The BET method was used to obtain the surface area of the samples. It was observed that the morphology and size of the ZnO particles are strongly affected by the synthesis conditions. It was observed that the presence of Ag did not have any effect in the photocatalytic activity. However, the ZnO surface area was the dominant effect. The thermal annealing improved the photocatalytic activity of the samples that were prepared in the presence of polyacrylamide.

1 INTRODUÇÃO

A atividade industrial tem cada vez mais caráter essencial na sociedade contemporânea, devido à constante evolução dos processos industriais. As indústrias têm produzido rejeitos gasosos, líquidos e sólidos nocivos ao meio ambiente. A destruição da camada de ozônio, por meio do acúmulo de substâncias químicas na atmosfera, tem provocado o aquecimento do planeta gerando diversos problemas, inclusive relacionados à saúde.

A água tem sido um dos principais elementos afetados, devido aos processos industriais e o crescimento acelerado da população, causando um aumento na sua demanda.

Estima-se que em torno de quatro bilhões de pessoas têm pouco ou nenhum acesso à água potável e como consequência milhões de pessoas morrem em decorrência de águas contaminadas ¹.

Estratégias têm sido adotadas no intuito de contornar estes problemas, para minimizar os efeitos da falta de recursos hídricos.

Por exemplo, aproximadamente 30% dos corantes sintéticos são convertidos em resíduos. Em águas provenientes de irrigação agrícola existe uma grande contaminação de mananciais de água por diversos tipos de pesticidas e fertilizantes químicos (agroquímicos) devido a lixiviação destes compostos. Estas classes de compostos são estimadas como sendo a segunda maior fonte de contaminação de água potável em países em desenvolvimento. Também existem problemas em efluentes com atividade microbiana, pois estão relacionados diretamente com transtornos na saúde pública ².

O descarte de efluentes com altas concentrações de corantes é um problema associado a diversos tipos de indústrias, gerando problemas como forte coloração da água, grande quantidade de sólidos suspensos, pH altamente variável, temperatura elevada, altas concentrações de Demanda Química de Oxigênio (DQO), metais pesados, compostos orgânicos e surfactantes ³.

Os processos de descontaminação mais comumente utilizados para a remoção de corantes em efluentes líquidos são os processos biológicos e físico-químicos. Porém, estudos realizados têm mostrado que os corantes, devido a sua complexa estrutura química, são recalcitrantes à degradação biológica, dificultando a

remoção da cor dos efluentes. Estes compostos recalcitrantes ou refratários não são biodegradados pelos organismos presentes nos sistemas biológicos sendo desta forma, lançados aos corpos aquáticos receptores. O efeito acumulativo pode atingir concentrações altas em organismos, como invertebrados e peixes, ocasionando a morte. Efeitos carcinogênicos e mutagênicos podem ser observados em humanos como consequência da bio-acumulação ao longo da cadeia alimentar ^{4,5,6,7}.

Os processos físico-químicos geralmente empregados para a remoção de cor do efluente são: coagulação/flotação, adsorção com carvão ativado, sedimentação, filtração, tecnologia de membranas. No entanto, podem ser ressaltados fatores negativos, como o alto custo operacional e a geração de poluentes secundários tóxicos para o ecossistema.

Alguns autores têm estudado a utilização do tratamento fotoeletroquímico para a remoção de cor em efluentes, porém, este processo poderia ser aplicado em uma etapa posterior ao tratamento biológico, visando apenas à remoção de cor. Estas técnicas representam um alto custo para as indústrias, sendo que estas tecnologias não eliminam ou destroem o material orgânico, ocorrendo somente uma transferência de poluição de um meio para outro ^{1,8,9,10,11}. Como alternativa para tal problema ambiental, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs) que são baseados na geração do radical hidroxila como espécie quimicamente oxidante. A fotocatalise heterogênea pertence à classe dos POAs, e é uma tecnologia promissora no tratamento de efluentes industriais e na descontaminação ambiental.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

Como apresentado anteriormente, os POAs são de grande importância como tecnologia inovadora de tratamento de águas contaminadas e poluídas. Em 1972, Fujishima e Honda¹² descobriram a oxidação fotocatalítica da água com eletrodos de TiO_2 . Este evento marcou o ponto de partida de uma nova era em fotocatalise heterogênea. Estes estudos são muitas vezes relacionados à renovação e armazenamento de energia^{13,14}. Nos últimos anos, as aplicações na limpeza ambiental têm sido uma das áreas mais ativas em fotocatalise heterogênea. Esta é inspirada pelo potencial de aplicação de fotocatalisadores para a destruição total de compostos orgânicos no ar poluído e águas residuais^{15,16}.

Há relatos na literatura de aplicação de semicondutores, visando à inativação de microrganismos envolvendo bactérias, protozoários, vírus e fungos, que vêm sendo realizados tanto na água como no ar¹¹.

O conceito e o termo fotocatalise heterogênea foram introduzidos e desenvolvidos para descrever a oxidação parcial de alcanos e hidrocarbonetos olefínicos. As reações ocorreram em temperatura ambiente na presença de dióxido de titânio (TiO_2 , anatase) sob irradiação com luz UV.

O termo fotocatalise só pode ser aplicado às reações que ocorrem com a redução da energia livre ($\Delta G < 0$). A velocidade dessas reações é maior graças a um percurso de reação particular envolvendo espécies geradas pela ação da luz.

Para reações termodinamicamente desfavorecidas ($\Delta G > 0$), a energia da radiação UV é convertida em energia química e o termo fotossíntese é aplicado¹⁷.

A fotocatalise é uma forma eficaz e diversa de controle da poluição em meio aquoso, pela completa degradação de compostos orgânicos a inorgânicos. Neste processo, o elétron é o principal reagente envolvido. POAs vêm atraindo grande atenção por serem mais sustentáveis a longo prazo¹⁸.

POAs podem ser divididos em homogêneos e heterogêneos, conforme a Tabela abaixo.

Tabela I. Classificação dos POAs ^{19,20,21}.

Sistema	Com Irradiação	Sem Irradiação
Homogêneo	O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	
	O ₃ /UV	O ₃ /H ₂ O ₂
	H ₂ O ₂ /UV	Fe(II)/H ₂ O ₂
	Fe(II)/H ₂ O ₂ /UV	
Heterogêneo	Semicondutor/UV	
	Semicondutor/H ₂ O ₂ /UV	

A seguir, serão dados mais detalhes sobre o processo heterogêneo, com um semicondutor irradiado com luz UV.

A fotocatalise heterogênea consiste na irradiação de um fotocatalisador, geralmente um semicondutor inorgânico com luz UV ^{22,23,24,25,26}. Os seguintes semicondutores podem ser utilizados como fotocatalisadores: TiO₂, ZnO, CdS, SnO₂, ZnS, WO₃, Fe₂O₃ etc.

O processo baseia-se na geração de espécies transitórias e radicalares, como (\bullet OH, H₂O₂, O₂^{•-}, O₃, H₂O[•], entre outras). Em especial, o radical (\bullet OH) é altamente oxidante e, portanto, devido a sua alta reatividade, pode reagir com uma grande variedade de classes de compostos promovendo total transformação a compostos inócuos como CO₂ e água ²⁷.

A fotocatalise poder ser feita através de luz artificial e de luz solar, porém, a maior parte dos semicondutores são fotoativos em energias na faixa do UV.

Vários compostos já foram parcialmente ou totalmente mineralizados por semicondutores, conforme apresentado na Tabela II.

Tabela II. Exemplos de compostos parcialmente ou totalmente decompostos com determinado fotocatalisador e fonte de irradiação ²⁸.

Composto degradado	Fotocatalisadores utilizados	Fonte de radiação	Intermediários detectados
CHCl₃	Degussa TiO ₂ P25	1000 W Xe	C ₂ Cl ₆ , C ₂ Cl ₄
CH₃Br	Degussa TiO ₂ P25	1000 W Xe	C ₂ Br ₄
CCl₄	Degussa TiO ₂ P25	1000 W Xe	CO, CO ₂
CHCl₃	TiO ₂ anatase	Luz solar	nenhum
C₂HCl₃	TiO ₂ anatase	Luz solar	nenhum
C₂Cl₄	TiO ₂ anatase	75 W Hg ⁰	nenhum
AgNO₃	Degussa TiO ₂ P25	400 W Hg ⁰	nenhum
HgCl₂	Degussa TiO ₂ P25	Luz solar	nenhum
Cr(VI) para Cr(III)	Degussa TiO ₂ P25, WO ₃ , ZnO	Hg ⁰	nenhum
Nitrobenzeno	TiO ₂	1500 W Xe	2-, 3-, 4-nitrofenol
Nitrobenzeno	Degussa TiO ₂ P25	Luz solar	<i>p</i> -nitrofenol, <i>o</i> -nitrofenol, 2-nitroresorcinol, 4-nitrocatecol.
Fenol	Degussa TiO ₂ P25	Luz solar	Benzoquinona, pirocatecol, resorcinol, hidroquinona.
KCN	ZnO	15 W fluorescente	OCN ⁻

A Figura 1 ilustra os tipos de fontes artificiais de radiação e a faixa do comprimento de onda emitida.

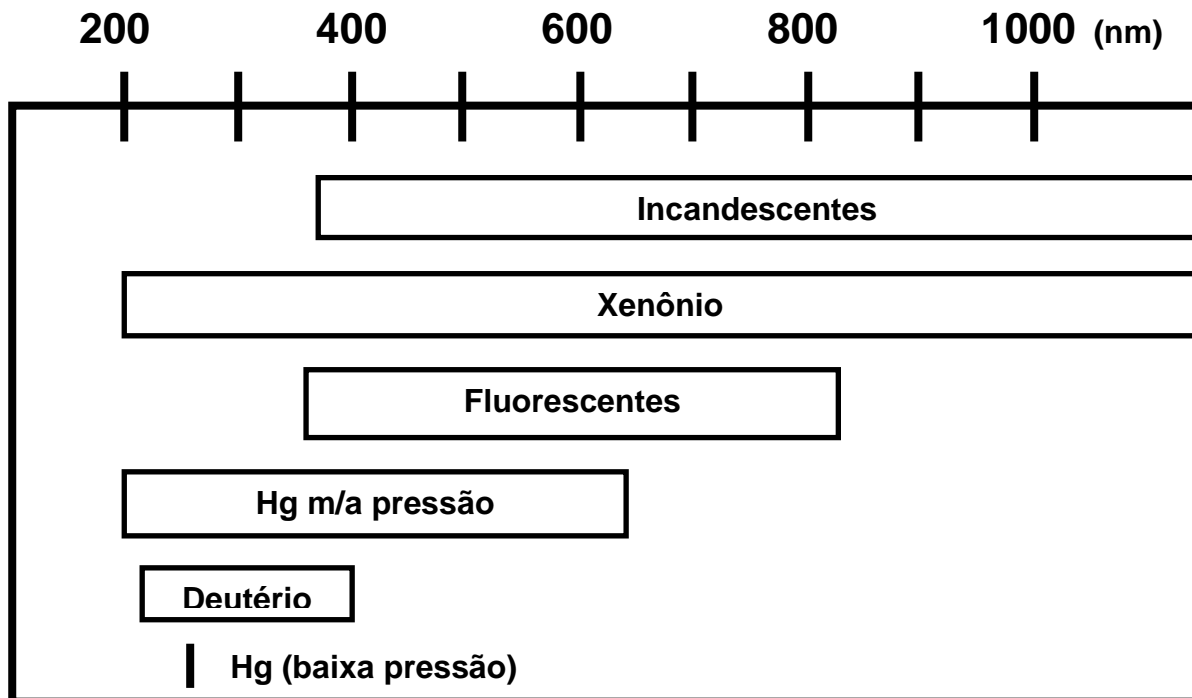


Figura 1. Espectro de emissão dos principais tipos de lâmpadas ²⁹.

As lâmpadas de Hg^0 são bastante utilizadas nos estudos de fotocatalise encontrados na literatura, pois emitem radiação majoritariamente na faixa do UV.

Os POAs apresentam as seguintes vantagens:³⁰

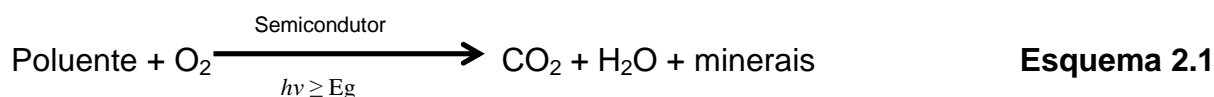
- Conferem completa decomposição do poluente;
- São muito usados para compostos refratários a outros tratamentos;
- Transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis;
- Podem ser usados em conjunto com outros processos (pré e pós-tratamento);
- Têm forte poder oxidante, com cinética de reação elevada;
- Geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final;
- Geralmente melhoram as propriedades organolépticas da água tratada;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando em um processo de menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*;

2.2 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO

Dentre os mecanismos de degradação de moléculas orgânicas, os principais são a fotólise direta e a fotocatalise, porém neste trabalho será dada ênfase ao mecanismo de ação de semicondutores fotoexcitados, pois a fotólise direta, na maioria das vezes, não possui capacidade suficiente de eliminar o substrato, apenas altera a sua estrutura ¹.

Semicondutores excitados por luz geram o radical responsável pelas reações de fotodegradação.

A primeira etapa de uma reação fotocatalítica é a adsorção. O processo global de fotodegradação de um composto orgânico pode ser representado pelo esquema reacional.



Algumas vezes, no entanto, não é possível chegar à oxidação completa da matriz, observando-se somente a formação de subprodutos ².

Materiais semicondutores possuem potencial para aplicação como fotocatalisadores, devido às suas estruturas eletrônicas distintas, caracterizadas por uma banda de valência (BV) que está preenchida por elétrons e uma banda de condução (BC), que não possui elétrons na temperatura de 0 K. A diferença entre a BV e a BC é chamada de energia de gap (E_g). Para os semicondutores esta energia de gap pode variar de 0,2 a 4 eV ³¹.

Quando um fóton de energia $h\nu$ incide sobre a superfície de um semicondutor com energia igual ou superior à E_g ocorre a promoção de um elétron da BV para a BC, formando um buraco (h^+) na banda de valência. Este par elétron/buraco (e^-/h^+) pode se recombinar, com liberação de energia na forma de calor. Pode também ocorrer reação com espécies aceptoras e doadoras de elétrons que estejam adsorvidas na superfície do semicondutor ³².

Na fotocatalise, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), é gerado pela reação entre o buraco (h^+) na BV e a molécula de água adsorvida na superfície do semicondutor, oxidando

a molécula orgânica (Esquema 2.3). A Figura 2 apresenta o mecanismo geral da fotocatalíse.

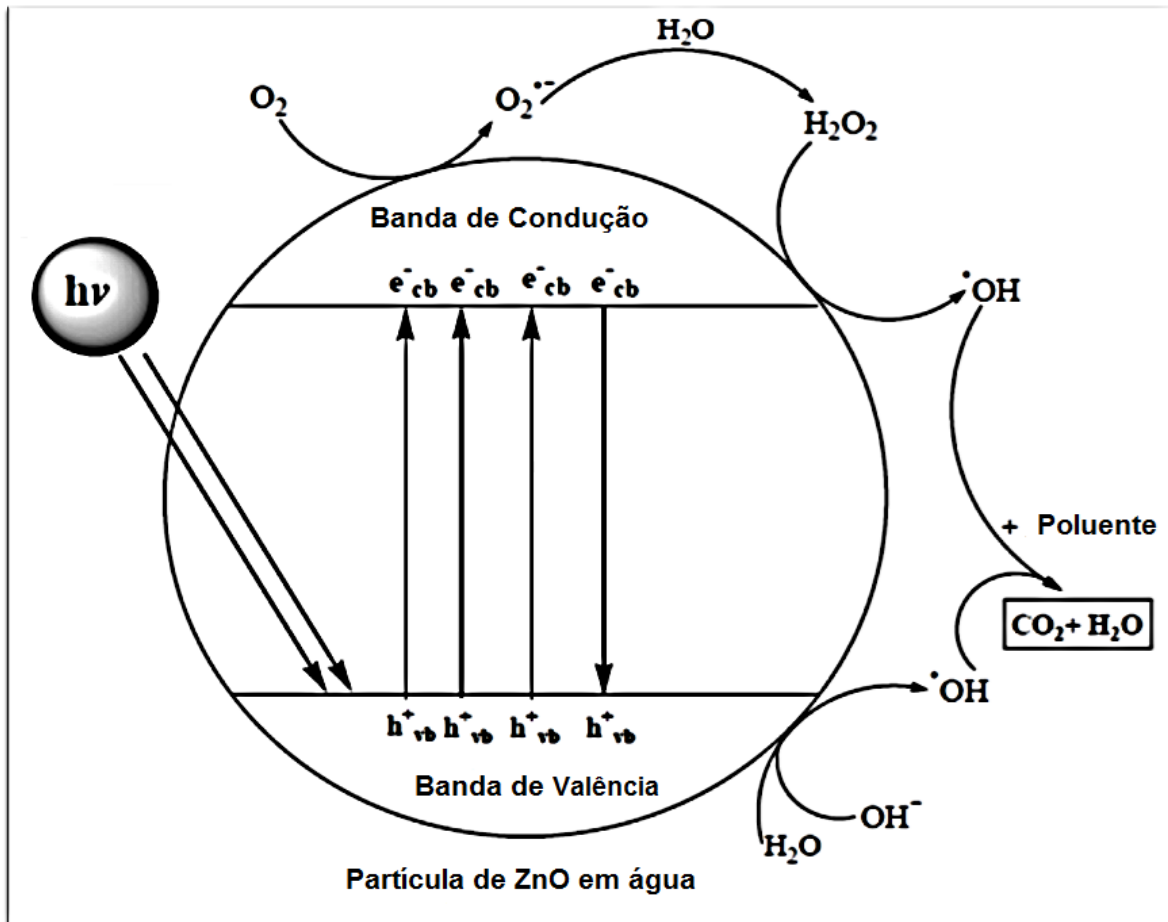


Figura 2. Mecanismo geral da fotocatalíse. Adaptado de Daneshvar, N e colaboradores³³.

O processo da fotocatalíse é iniciado por fotoexcitação do semiconductor, seguido pela formação de um par (e^-/h^+) e pode ser representado pelo esquema abaixo:



Esquema 2.2

O alto potencial oxidativo do buraco (h^+) no semiconductor permite a oxidação direta da matéria orgânica a intermediários reativos.



Radicais hidroxila podem ser formados pela oxidação da água.



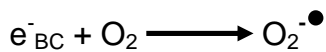
Esquema 2.4

Ou através da oxidação da hidroxila, gerando o radical $\bullet OH$.



Esquema 2.5

O elétron na banda de condução (e^-_{CB}) reduz o oxigênio molecular para o ânion superóxido.



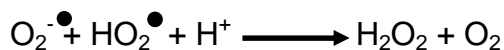
Esquema 2.6

O radical peroxíla na presença de matéria orgânica forma o peróxido orgânico.



Esquema 2.7

A formação de peróxido de hidrogênio também é observada. Os elétrons na banda de condução são também responsáveis pela produção de radicais hidroxilas, espécies que têm sido apontadas como a causa primária da decomposição a compostos inorgânicos da matéria orgânica^{33,34,35}.



Esquema 2.8

As características desejadas em um semiconductor para aplicação em fotocatalise são ^{28,36}:

1. Que a fonte de excitação para a criação do par elétron- buraco (e^-/h^+) seja luz solar.
2. Alta estabilidade química;
3. Alta eficiência quântica;
4. Alta área específica;
5. Baixo custo;
6. Atóxico.

A Figura 3 mostra o valor de E_g em função do parâmetro de rede (a). Esta figura ilustra diferentes estruturas cristalinas de compostos e elementos puros e seus valores respectivos de E_g , mostrando que um mesmo semiconductor pode possuir diferentes estruturas cristalinas e conseqüentes diferentes valores de E_g .

Nem todos os semicondutores são fotoativos na região do UV próximo ou no visível. Conforme a Tabela III, observa-se alguns semicondutores com diferentes energias, porém nem todos apresentam as características para aplicação em processos fotocatalíticos.

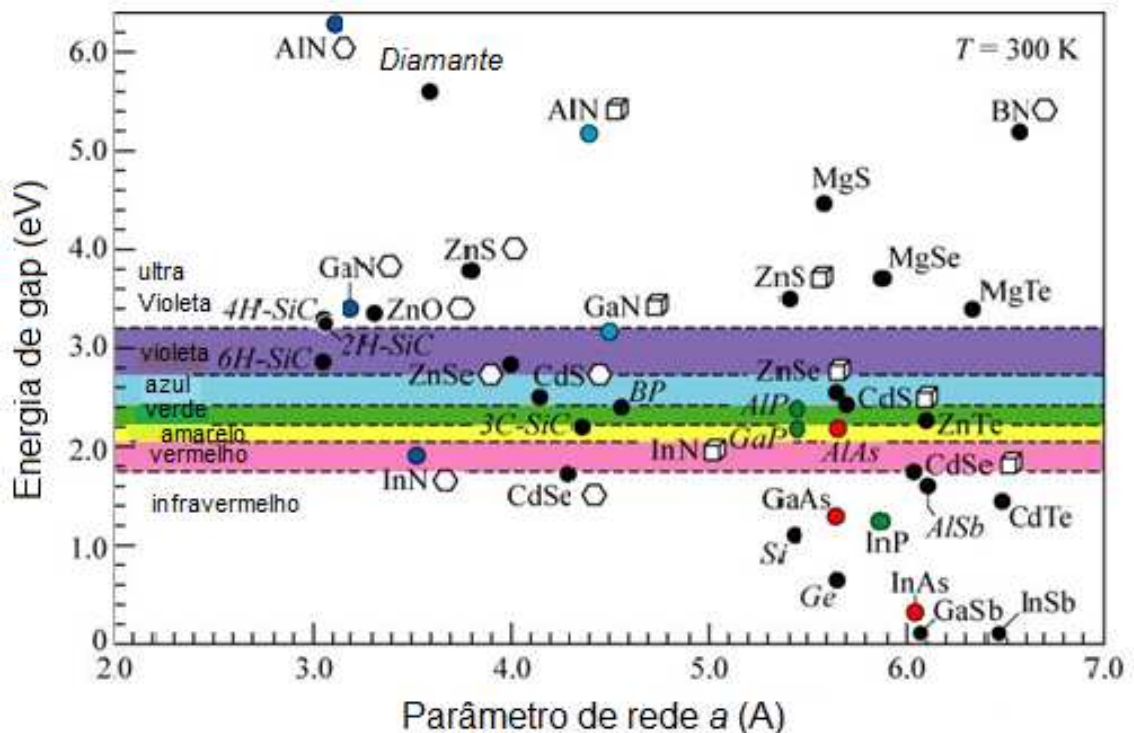


Figura 3. Energia de gap em função do parâmetro de rede a a temperatura ambiente de elementos comuns e sistemas binários. Adaptada de ³⁷.

Tabela III. Valores de energia de gap e comprimento de onda associado à transição eletrônica da BV para a BC para alguns semicondutores ²⁸.

Semicondutor	Eg (eV)	λ (nm)
Si	1,1	1127
TiO ₂ (rutilo)	3,0	413
WO ₃	2,7	459
ZnS	3,7	335
SnO ₂	3,5	354
Fe ₂ O ₃	2,2	564
ZnO	3,4	365
TiO ₂ (anatase)	3,2	388
CDs	2,4	517
SrTiO ₃	3,4	365
WSe ₂	1,2	1033
α -Fe ₂ O ₃	3,1	400

O material mais citado na literatura, para aplicação em processos de fotodegradação é o TiO₂ (P25, Degussa), que possui tamanho de partícula entre 40 e 50 nm ^{1,38,39,40}.

O TiO₂ é um óxido anfótero, ainda que mais ácido que básico, sendo também polimorfo e existe em três formas cristalográficas: anatase (tetragonal), brookita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal). A Brookita é uma fase que ocorre naturalmente, sendo difícil de sintetizar. Anatase e rutilo ocorrem naturalmente, mas podem ser sintetizadas ^{2,41}.

O TiO₂ é amplamente utilizado devido a sua baixa toxicidade, alta atividade fotoquímica, estabilidade em sistemas aquosos e estabilidade em uma ampla faixa

de pH ¹⁸. O TiO₂ fabricado pela Degussa TiO₂ P25[®] (70 % anatase e 30 % rutilo), que possui uma área específica, em torno de 50 m²g⁻¹, e microestrutura cristalina complexa, que promove melhor separação de cargas inibindo a recombinação do par (e⁻/h⁺).

A recombinação do par elétron/buraco é apontada como o principal fator limitante para o rendimento total do processo fotocatalítico ⁴².

Experimentos têm sido realizados para aumentar o tempo de vida do par (e⁻/h⁺), como a incorporação de metais à estrutura cristalina do fotocatalisador ou à sua superfície ²⁰.

A aplicação prática do TiO₂ no tratamento de água ainda está passando por uma série de desafios técnicos. A remoção do TiO₂ após o tratamento da água é o principal obstáculo para sua aplicação no processo industrial. O tamanho de partícula, a grande razão de área-volume e a energia de superfície cria uma forte tendência para a aglomeração do catalisador durante operação. Estas partículas aglomeradas são altamente prejudiciais do ponto de vista da preservação do tamanho de partícula, diminuindo assim, o tempo de vida do fotocatalisador ¹.

2.3 DOPAGEM

Há dois problemas fundamentais para a aplicação em larga escala de semicondutores como, por exemplo, TiO₂, ZnO, SnO₂, ZrO₂, entre outros, como fotocatalisadores.

O primeiro, a criação do par elétron buraco ocorre somente sob irradiação com luz UV, mais especificamente, radiação com comprimento de onda menor que 400 nm e, desta forma, uma fonte de excitação na região do visível não é energética o suficiente para iniciar o processo ².

Neste caso, a radiação solar é pouco eficiente no processo fotocatalítico, pois no espectro da luz solar há somente uma pequena fração (5 %) de radiação UV, conforme ilustra a Figura 4. Esta figura apresenta em detalhes a intensidade versus comprimento de onda correspondente à faixa da luz visível que corresponde aproximadamente à região de 400 a 800 nm.

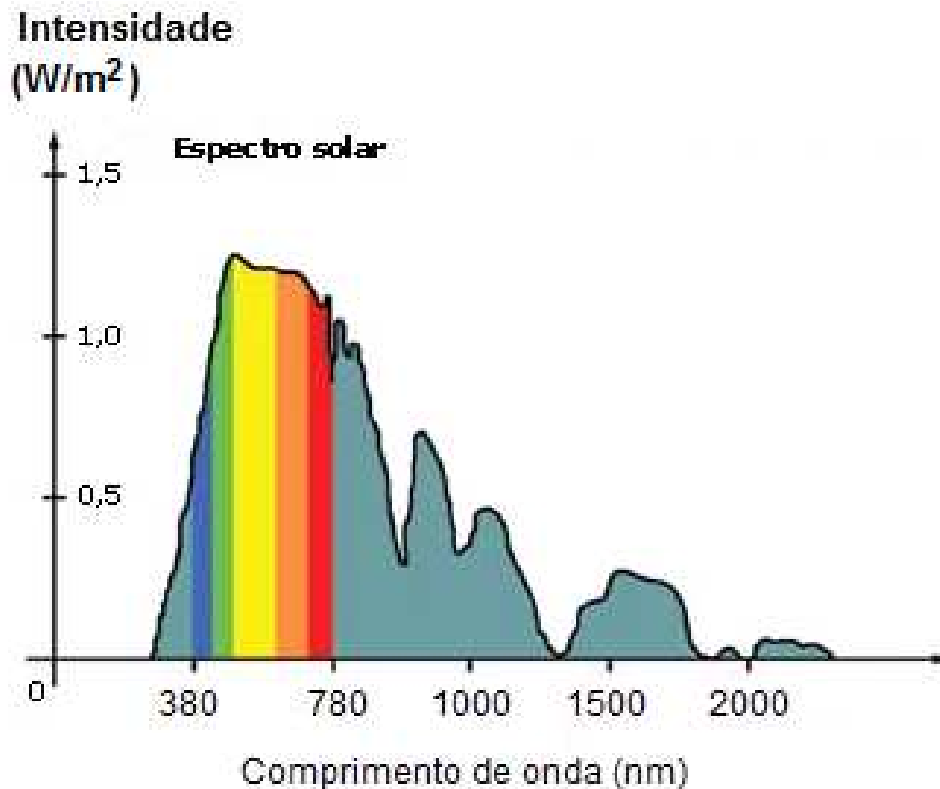


Figura 4. Detalhamento do espectro da luz visível ⁴³.

Tentativas para contornar este problema vêm sendo desenvolvidas a fim de estender a banda de absorção para a região do visível para aperfeiçoar a eficiência do processo fotocatalítico em materiais semicondutores sob irradiação com radiação solar ².

A introdução de dopantes não metálicos no TiO_2 como C, N e S, torna o TiO_2 mais eficiente em reações fotocatalíticas sob radiação solar ^{44,45,46}. Estes dopantes, quando incorporados à estrutura, ampliam a banda de absorção do material para comprimento de onda maior, causando maior atividade fotocatalítica devido ao aumento no número de cargas fotogeradas.

O segundo problema da aplicação de semicondutores em fotocatalisadores é a recombinação das cargas fotogeradas ($e^-_{\text{CB}}/h^+_{\text{VB}}$) que atenua a eficiência do processo fotocatalítico. Deste modo, ampliar o tempo de vida do par (e^-/h^+) é fundamental para o processo.

A inserção de metais nobres (Ag, Ni, Cu, Pt, Rh, e Pd) nos semicondutores, com o nível de Fermi inferior ao do fotocatalisador, permite uma maior eficiência na fotoatividade, por meio do aumento do tempo de vida das cargas fotogeradas ⁴⁷. Por

exemplo, a incorporação de Ag em TiO₂, causou aumento significativo na atividade fotocatalítica em relação ao TiO₂ puro. Também foi relatado o aumento da eficiência fotocatalítica do TiO₂ na fase anatase com a incorporação de nanopartículas de Ag⁴⁸.

Height e colaboradores.⁴⁹ relataram o aumento na atividade fotocatalítica do ZnO com a inserção de Ag. Analogamente, Xu e colaboradores.⁵⁰ relataram aumento similar através da impregnação do TiO₂ em nanotubos de carbono, o que causou um aumento o numero de espécies •OH e O₂^{-•} produzidas.

Na fotocatalise com semicondutores, a atividade fotocatalítica depende da excitação do semicondutor e da conseqüente formação dos pares de elétrons e buracos, nas respectivas bandas. É evidente que o poder de oxidação esteja relacionado com os buracos fotogerados e a recombinação das cargas deve ser impedida para que o processo de fotodegradação continue. Grande parte dos trabalhos se concentra no aumento da atividade fotocatalítica destes sistemas através da diminuição da recombinação ou pela ampliação da banda de absorção do fotocatalisador para regiões do espectro de menor energia².

A Figura 5, ilustra o TiO₂ dopado com prata. Este efeito é observado para outros tipos de semicondutores como, por exemplo, o ZnO. O papel das partículas de Ag no sistema heterogêneo ZnO-Ag é servir como um reservatório para aprisionar elétrons emitidos pelo ZnO devido a irradiação por luz UV, assim a recombinação do par elétron-buraco é retardada, o que melhora a atividade fotocatalítica do material.

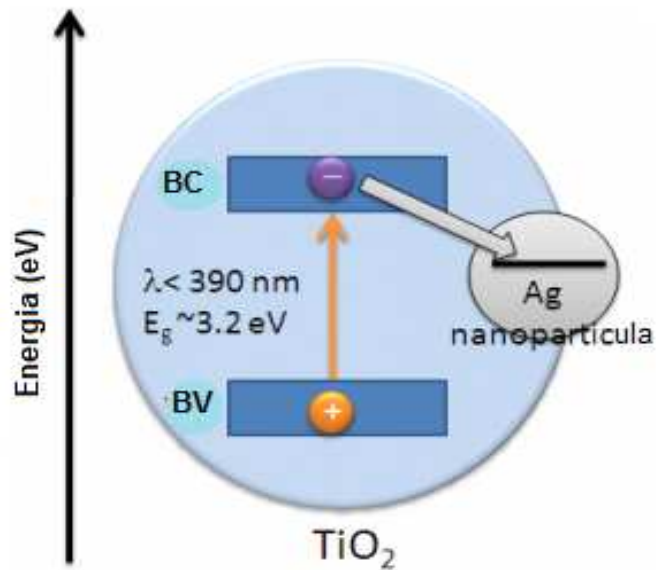


Figura 5. Diagrama esquemático da criação do par elétron/buraco em uma partícula de TiO_2 dopada com Ag. Adaptada de ⁵¹.

2.3.1 COMBINAÇÃO ENTRE SEMICONDUTORES

Outro método que permite melhorar a eficiência fotocatalítica para a luz visível é a combinação entre semicondutores. Quando um semicondutor com grande valor de E_g está associado a um semicondutor de menor valor de E_g , os elétrons da BC do semicondutor de menor E_g podem ser injetados no semicondutor de maior E_g . Portanto, há uma ampla separação do par elétron/buraco, conforme é apresentado na Figura 6.

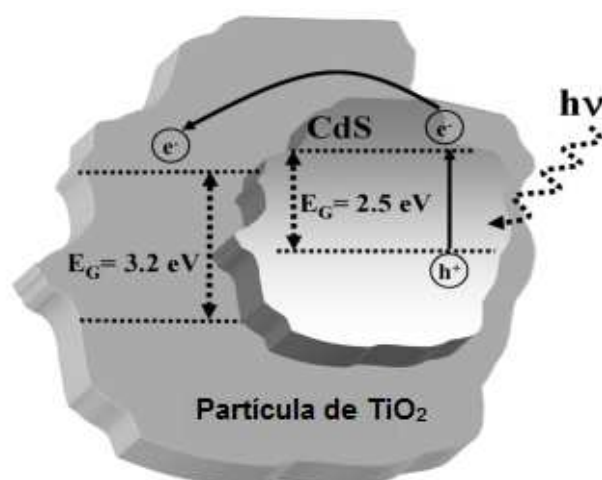


Figura 6. Combinação entre diferentes semicondutores. Adaptado de Malato e colaboradores ⁵².

2.4 DETERMINAÇÃO DO VALOR DA ENERGIA DE GAP (E_g)

Experimentos de espectroscopia UV-Vis permitem medir o valor de E_g . A Figura 7 apresenta o espectro de absorção de um semiconductor onde se observa a borda de absorção que corresponde a uma transição eletrônica da BV para a BC.

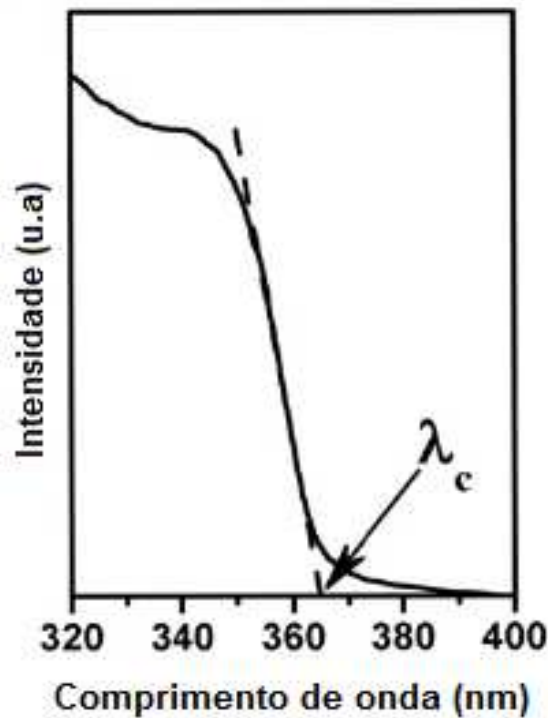


Figura 7. Espectro de UV-Vis-DRS do ZnO. Adaptado de Bahnemann e colaboradores⁵³.

O valor da borda de absorção se obtém a partir da interseção da extrapolação da região linear do espectro de absorção com o eixo de comprimentos de onda, conforme apresentado na Figura 7.

$$E_g = \frac{1240}{\lambda_c}$$

Esquema 2.9

Onde:

E_g – energia de gap (eV).

λ_c – borda de absorção (lambda de corte) (nm).

No caso de semicondutores coloidais, o modelo de massa efetiva desenvolvido por Louis Brus, permite calcular o tamanho de partícula⁵⁴. Sistemas coloidais se caracterizam por apresentarem dimensão no intervalo de 1 a 1000 nm⁵⁵.

Abaixo, encontra-se a formula que permite executar este cálculo⁵⁴.

$$E^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124e^3}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e m_0} + \frac{1}{m_h m_0} \right)^{-1} \quad \text{Esquema 2.10}$$

Onde:

E^* = Valor da energia de gap obtida experimentalmente.

E_g^{bulk} – Energia de gap do ZnO massivo = 3,37 eV.

\hbar – constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J·s).

r – raio da partícula (nm).

e – carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C).

m_e – massa efetiva do elétron (0,26).

ϵ – Permissividade relativa do ZnO (8,5).

ϵ_0 – Permissividade no espaço livre ($8,854 \times 10^{-14}$ F·cm⁻¹).

m_h – massa efetiva do buraco (0,59).

m_0 – massa do elétron livre ($9,110 \times 10^{-31}$ kg).

A partir do (Esquema 2.10) é possível obter um gráfico correspondente ao valor do raio das nanopartículas de ZnO em função do valor da borda de absorção (λ_c) (Figura 8). Na Figura 9 é apresentado o gráfico do valor da E_g em função do raio da nanopartícula.

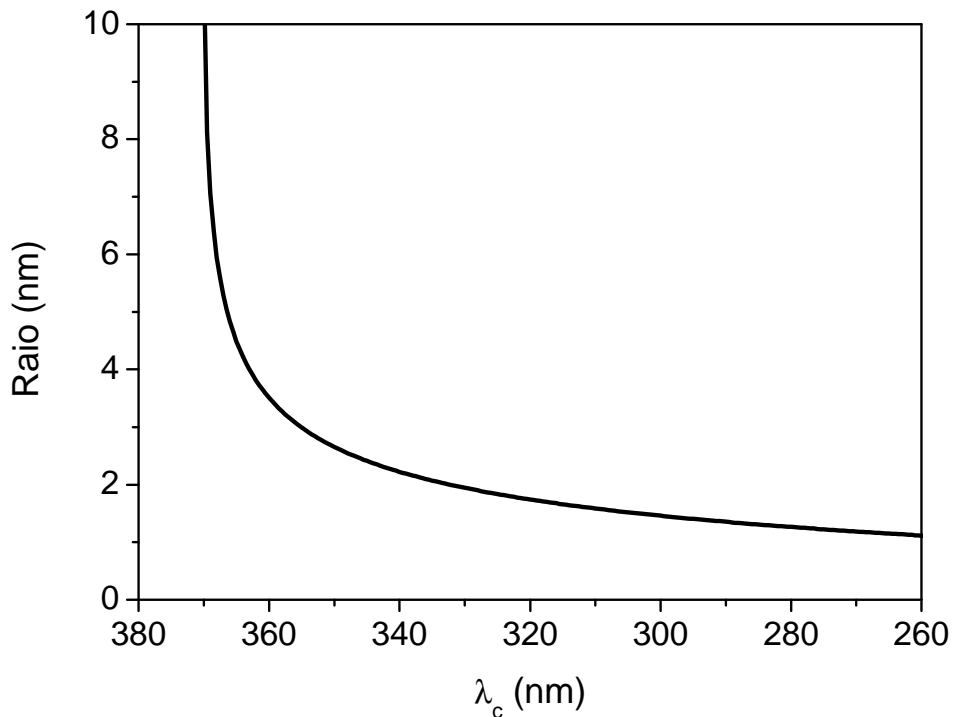


Figura 8. Raio da nanopartícula em função do valor da borda de absorção λ_c , calculado a partir do modelo de massa efetiva.

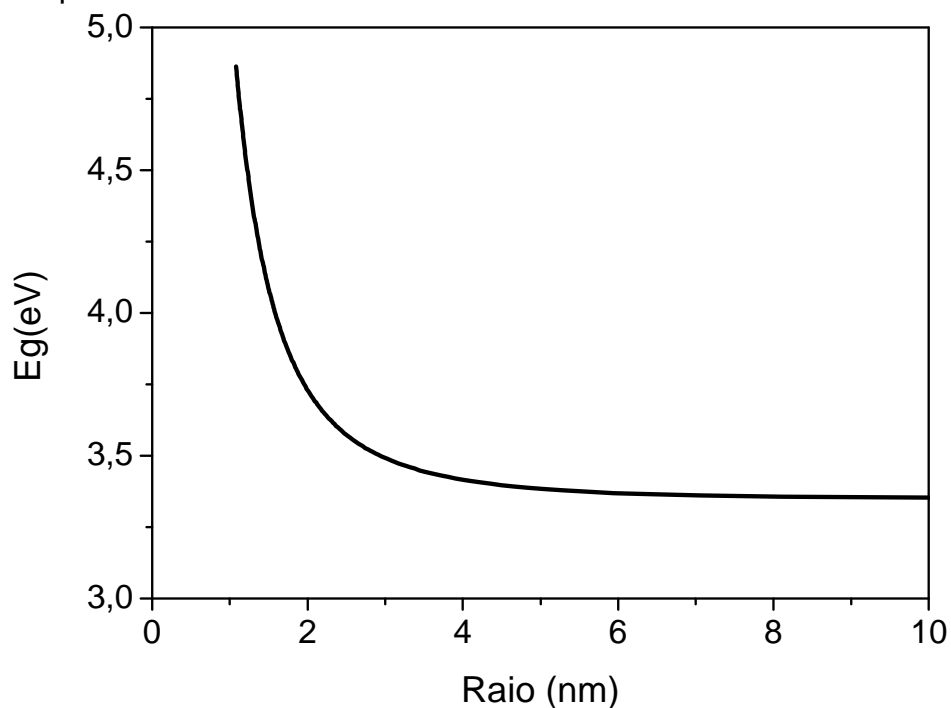


Figura 9. Energia de gap em função do raio da nanopartícula, calculado a partir do modelo de massa efetiva.

Podemos observar que o aumento do tamanho de partículas conduz a um aumento no valor da borda de absorção (λ_c). Por outro lado, a diminuição do tamanho de partícula leva a um aumento no valor de E_g .

A Figura 10 apresenta a mudança no diagrama de orbitais moleculares quando se passa de um átomo isolado a um sistema molecular até a formação de um sólido semiconductor estendido. O aumento no número de orbitais interagentes leva à criação de bandas de energia. Semicondutores massivos apresentam um valor de E_g (ΔE na Figura 10) menor do que nanopartículas deste mesmo semiconductor.

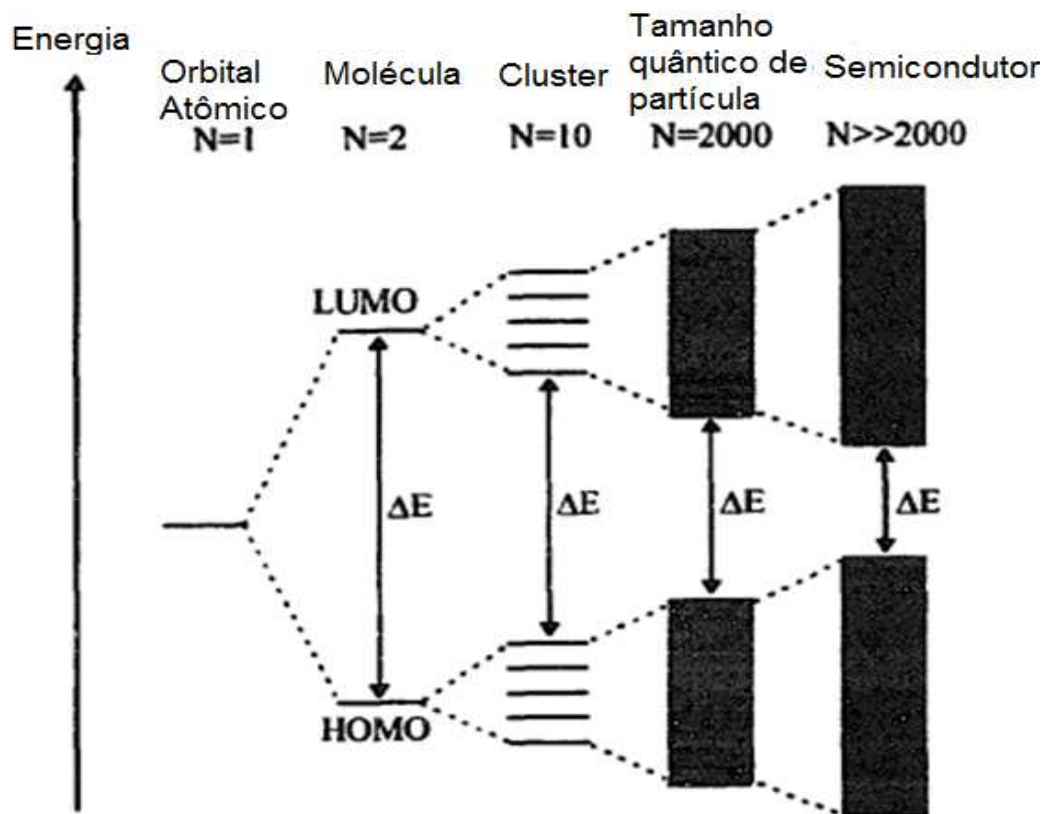


Figura 10. Modelo de orbitais moleculares para o crescimento de partículas de N unidades monoméricas. O espaçamento dos níveis de energia (estados de densidade) varia de acordo com o sistema. Adaptado de Hoffmann e colaboradores³².

Quando a dimensão do cristal aproxima-se de um raio crítico de 10 nm ou $N = 2000$, o semiconductor comporta-se como uma partícula em uma caixa. Como resultado deste confinamento a E_g aumenta com conseqüente deslocamento na borda de absorção³².

O modelo de massa efetiva foi aplicado por Hu e colaboradores⁵⁶ que realizou a comparação de cálculos obtidos pelo modelo com dados de microscopia eletrônica de transmissão e foi observado que ambos resultados foram coerentes, mostrando que o modelo de massa efetiva pode ser utilizado para estimar os valores de tamanho de partícula.

2.5 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO), também conhecido como Zincita é um material básico e de muita importância para diversas aplicações na ciência. Possui uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita (ZnS), com parâmetros de rede $a = 0,32501$ nm e $c = 0,52071$ nm.

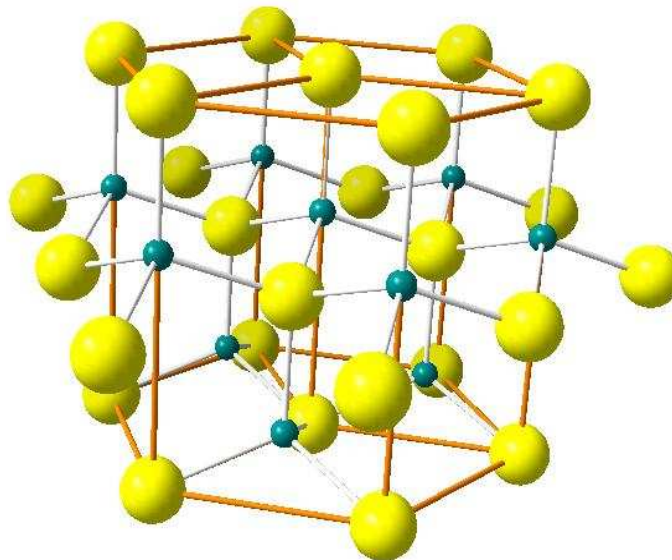


Figura 11. Estrutura cristalina do ZnO ⁵⁷.

Onde:



A estrutura hexagonal do ZnO possui um número de planos alternados compostos de íons Zn^{2+} e O^{2-} tetraedricamente coordenados empilhados alternativamente ao longo do eixo c . A coordenação tetraédrica no ZnO resulta em uma estrutura não centro-simétrica o que conduz aos efeitos piezelétrico e piroelétrico. Outra característica importante do ZnO é a superfície polar. A superfície polar mais comum é o plano basal.

O éxciton de alta energia de ligação, 60 meV no cristal de ZnO, garante emissões excitônicas eficientes e luminescência no UV à temperatura ambiente. O ZnO é branco à luz visível mas pode ser altamente condutor quando dopado.

Devido a estrutura ser relativamente aberta, o ZnO oferece a possibilidade de incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, que acabam ocasionando defeitos.

O ZnO é um semicondutor do tipo *n*, ou seja, “*n*” indica que os transportadores de carga tem carga negativa: Então, com a possibilidade de aumento na carga negativa, podem ser introduzidos metais com excesso de elétrons, como paládio, níquel, rutênio, cobre entre outros ⁵⁸.

O óxido de zinco tem sido estudado por décadas e pode-se observar que nos últimos anos este semicondutor teve seu interesse renovado pelas perspectivas de sua aplicação em fotocatalise ^{59,60,61,62,63,64}, optoeletrônica, luminescência ⁶⁵, materiais nano-geradores piezelétricos ^{59,60,61,65}, absorção óptica, sensibilidade a gases ^{60,66}, laser de diodos, transistor de efeito de campo, diodo emissor de luz, sensores e catalisadores ⁶¹, filtro de superfícies de ondas acústicas ⁶², sensores de gás, células solares ^{62,63,66}, devido a sua energia de gap de 3,37 eV ⁶⁷.

Portanto, o ZnO surge como alternativa ao TiO₂, pois apresenta energia de gap semelhante. Hoje em dia, grande parte das pesquisas realizadas com ZnO é dedicada ao seu uso em reações fotocatalíticas ^{22,68}.

O tamanho de partícula, bem como a morfologia, vem sendo relatado como um grande desafio na investigação das propriedades do ZnO. Para ambos, o tamanho micro e nano exhibe propriedades únicas, que têm sido exploradas com sucesso em muitas aplicações tecnológicas ⁶⁹. Como o processo fotocatalítico é um fenômeno de superfície, a análise dos planos cristalográficos preferencialmente expostos numa determinada morfologia se torna importante.

2.5.1 MÉTODOS SINTÉTICOS PARA PRODUÇÃO DE ZnO

Há vários métodos descritos na literatura para a produção de ZnO, porém estes métodos possuem algumas limitações como a alta pressão de vapor do ZnO, dificuldade de controlar o tamanho e também são métodos relativamente onerosos quando comparados com o método hidrotérmico ⁷⁰.

Uma alternativa que vem sendo muito utilizada para cristalização sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas é o uso de condições hidrotermais.

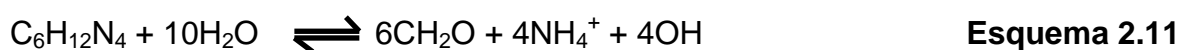
Em condições hidrotermais, a solubilidade das partículas amorfas é significativamente aumentada e a cristalização pode ocorrer concomitantemente com processos de redissolução e reprecipitação, porém no núcleo cristalino.

Algumas características do método hidrotérmico compreendem: (a) a utilização de um recipiente fechado (frasco autoclavável), (b) a utilização de um solvente, (c) aumento da solubilidade dos minerais; (d) o emprego de um precursor, (e) o emprego de cristais semente ⁷¹.

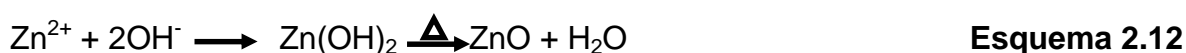
O método hidrotérmico apresenta vantagens sobre outras técnicas, como a alta cristalinidade, estreita distribuição granulométrica, alta pureza sem a necessidade de tratamento térmico em alta temperatura, baixas temperaturas de síntese, equipamento simples, barato e não causa dano ao meio ambiente ^{72,73}. As propriedades das partículas como a morfologia e o tamanho podem ser controlados, ajustando as concentrações dos reagentes, temperatura, tempo, pH, entre outros.

A hidrólise forçada de íons se baseia na desprotonação de cátions hidratados em soluções acidificadas de sais metálicos ⁷⁴. Cátions polivalentes hidratados podem ser desprotonados em solução aquosa em temperaturas elevadas. No entanto, não existem exemplos de óxidos metálicos divalentes preparados por hidrólise forçada, devido à pequena tendência mostrada por metais em baixos estados de oxidação de serem hidrolisados em meio ácido. Nestes casos, a liberação controlada de íons hidroxila na solução do sal metálico ou a liberação controlada de íons metálicos em meio básico é mais adequada.

No caso da síntese de ZnO, muitos relatos apresentam a hidrólise de sais de zinco em meio aquoso na presença de hexametilenoetetramina (HMT) que se decompõe segundo o (Esquema 2.9) abaixo ⁷⁵.



A decomposição da HMT gera o meio básico necessário que permite a reação de hidrólise de cátions divalentes hidratados. Nestas condições, ocorre a formação de hidróxido de zinco em solução, que o posterior aquecimento conduz à formação de óxido de zinco conforme a reação abaixo:



A seguir serão apresentados os princípios da determinação de alguns parâmetros que foram calculados neste trabalho utilizando diferentes técnicas físico-químicas de análise.

2.5.2 DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA A PARTIR DA EQUAÇÃO DE SCHERRER

A equação de Scherrer escrita abaixo permite obter espessuras de cristalitos para cristais menores que 1000 \AA ⁷⁶:

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Esquema 2.13}$$

Onde:

D= diâmetro da partícula (\AA)

k= Constante de Scherrer para cristais cúbicos (0.9)

$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$

β = Largura a meia altura do pico de difração (em radianos)

$\cos \theta$ = cosseno do ângulo de difração do pico estudado

A transformação do valor de β de graus para radianos é feita da seguinte forma:

$$\beta = \frac{\text{Largura a meia altura} \times 3,1415}{180} \quad \text{Esquema 2.14}$$

Neste trabalho, o cálculo da largura de meia altura dos picos referentes à prata foi realizado através do programa Origin 7.0 utilizando uma função Lorentziana.

2.6 TRATAMENTO DOS DADOS DE EXAFS (EXTRAÇÃO DO SINAL DE EXAFS E CÁLCULO DA TRANSFORMADA DE FOURIER)

Um espectro de absorção de raios X corresponde à medida do coeficiente de absorção de um elemento em uma matriz em função da energia dos fótons incidentes.

A Figura 12 apresenta o espectro de EXAFS de uma amostra de ZnO comercial medido na borda K do Zn. O espectro é caracterizado por três regiões principais: a região antes da borda de absorção, a borda de absorção e as oscilações presentes após a borda de absorção. Inicialmente, a energia do feixe incidente não permite excitar elétrons da camada K (nível 1s) e a absorção medida é proveniente dos elétrons presentes nas camadas mais externas do Zn e dos átomos de oxigênio. Quando a energia dos fótons incidentes é suficiente para arrancar um elétron do nível 1s observa-se um aumento brusco na absorção que corresponde a uma transição eletrônica do nível 1s para os primeiros níveis vazios permitidos pelas regras de Laporte. Esta região é chamada de borda de absorção. Após a borda de absorção, são observadas oscilações no coeficiente de absorção, que são devidas ao entorno químico do átomo absorvedor.

A técnica de EXAFS é sensível à simetria do sítio do átomo absorvedor assim como o tipo de átomos vizinhos suas distâncias e desordem⁷⁷.

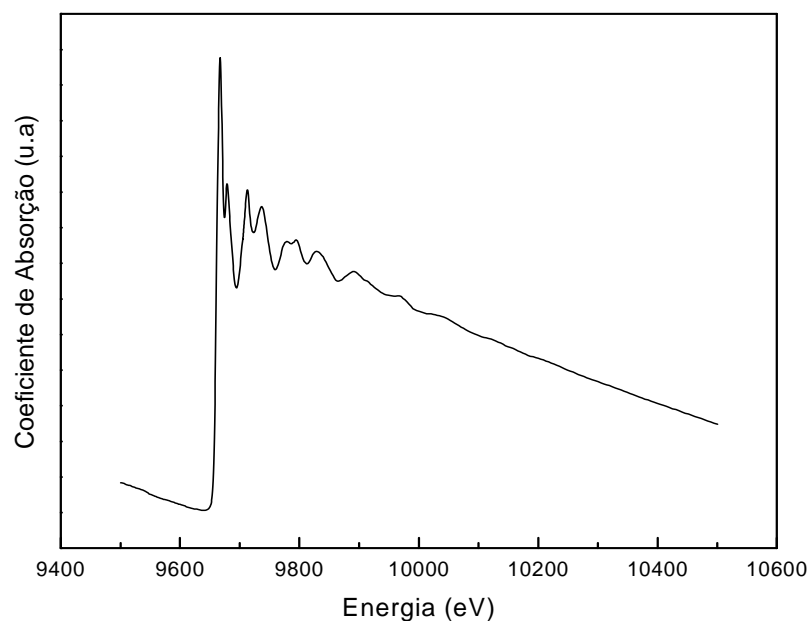


Figura 12. Espectro bruto da borda K do Zn de uma amostra de ZnO comercial obtido neste estudo.

O tratamento dos dados de EXAFS consiste na extração do sinal de EXAFS ($\chi(k)$) e transformação deste dado para o espaço das distâncias, pela aplicação de uma transformada de Fourier. A transformada de Fourier fornece, em uma primeira aproximação, as distâncias interatômicas associadas às diferentes camadas de átomos presentes na estrutura seja ela cristalina ou amorfa.

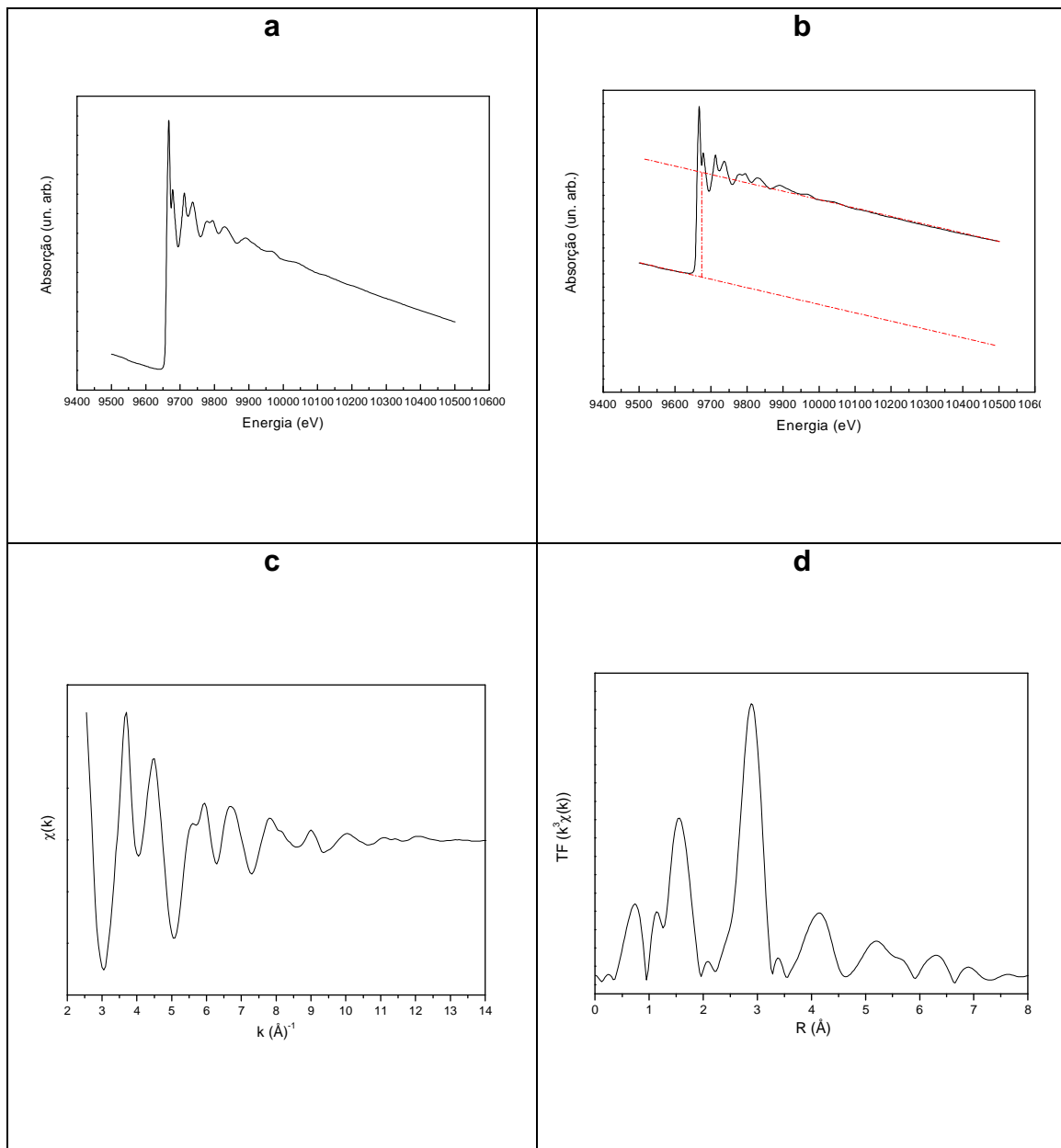


Figura 13. Etapas do tratamento de dados de EXAFS. (a) Espectro bruto da borda K do Zn de uma amostra de ZnO comercial. (b) Extrapolação da região linear antes da borda de absorção, simulação da absorção atômica. (c) Sinal de EXAFS $\chi(k)$ extraído. (d) Transformada de Fourier do sinal de EXAFS.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo Investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de um fotocatalisador a base de ZnO para a degradação de corantes com atividade maximizada para o espectro da luz solar.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Avaliação do efeito do método de preparação do ZnO na atividade fotocatalítica.
2. Avaliação da influência do processo de dopagem do ZnO com Ag em suas propriedades finais.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DO ZnO

A seguir serão apresentadas as condições de preparação das amostras de ZnO que foram sintetizadas em diferentes condições reacionais, e que são representativas do conjunto total de amostras preparadas neste trabalho. As amostras têm as seguintes denominações: ZnO, ZnONH₄OH, ZnOAg, ZnOpentanol, ZnONaOH e ZnONaOHAg

Todos os reagentes utilizados nas sínteses não sofreram purificação prévia.

Tabela IV. Lista de reagentes utilizados.

Reagente	Procedência	Pureza (%)
Alcool Amílico (1-Pentanol)	Vetec	98
Etanol	Nuclear	96
Hexametilenotetramina	Synth	99
Hidróxido de Sódio	Quimex	97
Nitrato de Prata	Synth	99
Nitrato de Zinco hexahidratado	Synth	96
Poliacrilamida (50%)	Aldrich	-
Polivinilpirrolidona	Vetec	-

As sínteses realizadas neste trabalho são similares a literatura, porém, estes produtos não foram testados em fotocatalise.

4.1.1 ZnO

Em uma preparação típica, 10 mL de uma solução de concentração 3 g.L^{-1} de PAM (Poliacrilamida PM = 10000 g.mol^{-1}) em meio aquoso que é deixada sob agitação por 5 min. A esta solução são adicionados 5 mL de uma solução 2 mol.L^{-1} de HMT (hexametilenotetramina). Em seguida, são adicionados a esta solução 5 mL de uma solução 2 mol.L^{-1} de $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 80 mL de água deionizada e a solução é agitada por 5 min. Esta solução é posta dentro de uma garrafa de vidro autoclavável com volume total de 100 mL e colocada em estufa cuja temperatura é elevada até $70 \text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo nesta temperatura por 5 h.

A solução é centrifugada e o sólido é lavado 6 vezes com água deionizada e 3 vezes com etanol. O produto obtido é seco em estufa a temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. O rendimento da reação foi de aproximadamente 30%.

4.1.2 ZnONH₄OH

Nesta síntese, são preparados 10 mL de uma solução 3 g.L^{-1} PAM em meio aquoso sob agitação por 5 min. A esta solução são adicionados 5 mL de uma solução 2 mol.L^{-1} de HMT e 80 mL de água deionizada, logo são adicionadas gotas de NH_4OH até atingir pH 9 e então, a solução é agitada por 5 min. Esta solução é posta dentro de uma garrafa de vidro autoclavável com volume total de 100 mL e colocada em estufa, cuja temperatura é elevada até $70 \text{ }^\circ\text{C}$, restando nesta temperatura por 5 h.

Após esse tempo, a garrafa de vidro autoclavável é diretamente colocada em banho de gelo por 10 min. A solução é centrifugada e o sólido é lavado conforme explicado anteriormente. O rendimento da reação foi de aproximadamente 92 %.

4.1.3 ZnOAg

Nesta síntese são preparados 10 mL de uma solução 3 g.L^{-1} PAM em meio aquoso sob agitação por 5 min. A esta solução são adicionados 5 mL de uma solução 2 mol.L^{-1} de HMT e 80 mL de água deionizada, logo uma massa de 0,1326 g de AgNO_3 é adicionada, então, a solução é agitada por 5 min. Esta solução é posta

dentro de uma garrafa autoclavável e mantida na temperatura de 70 °C por 5 h. Após, é realizada a lavagem e a secagem do sólido. O rendimento da reação foi de aproximadamente 35%.

4.1.4 ZnOpentanol

Nesta síntese são colocados 80 mL de n-pentanol em um Béquer onde são dissolvidos 0,2000 g de PVP (Polivinilpirrolidona) ($PM = 111,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). A esta solução são adicionados 3,2 mL de solução aquosa de NaOH $0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e a solução é deixada sob agitação por 30 min. Decorrido esse tempo, são adicionados 2,4 mL de uma solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em etanol e a solução é agitada novamente por mais 30 min. A solução final é colocada em garrafa autoclavável e levada para a estufa onde a temperatura é elevada até 90 °C por 24 h. Transcorrido esse tempo, a solução é centrifugada e o sólido lavado e seco. O rendimento da reação foi de aproximadamente 6 %.

4.1.5 ZnONaOH

Na preparação desta síntese, 250 mL de uma solução de $0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em meio aquoso foram adicionados a um balão de fundo redondo de 1000 mL e agitado por 5 min. Em seguida foram adicionados 150 mL de solução de NaOH $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ em meio aquoso. A solução ficou em agitação a temperatura ambiente por 2 h. Decorrido o tempo iniciou-se o aquecimento em uma manta e após 2 h a temperatura atingiu 100 °C.

Ao atingir 100 °C ficou por 35 min, a solução foi filtrada a quente e o precipitado foi lavado com água deionizada. O precipitado foi seco em estufa a 150 °C por 24 h. O rendimento da reação foi de aproximadamente 100 %.

4.1.6 ZnONaOHAg

Nesta síntese, 250 mL de uma solução de $0,04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em meio aquoso foram adicionados a um balão de 1000 mL e agitado por 5 min. Uma solução de $7,79\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de AgNO_3 em meio aquoso foi adicionada sofrendo

agitação por 5 min. Em seguida foram adicionados 150 mL de solução de NaOH 1 mol.L⁻¹ em meio aquoso. A solução ficou em agitação a temperatura ambiente por 2 h. Decorrido o tempo iniciou-se o aquecimento em uma manta e após 2 h a temperatura atingiu 100 °C.

Ao atingir 100 °C ficou por 35 min, a solução foi filtrada a quente e o precipitado foi lavado com água deionizada. O precipitado foi seco em estufa a 150 °C por 24 h. O rendimento da reação foi de aproximadamente 90 %.

4.1.7 TRATAMENTO TÉRMICO

Algumas amostras foram submetidas a um tratamento térmico em um forno tipo mufla. As amostras foram colocadas em um barco de porcelana e o tratamento foi realizado ao ar por 3 h nas temperaturas de 300 °C, 400 °C, 500 °C e 600 °C.

5 CARACTERIZAÇÃO DO ZnO

O ZnO foi caracterizado por um conjunto de técnicas, a saber, difração de raios-x, espectroscopia de absorção de Raios X (EXAFS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e de transmissão (MET), espectroscopia UV-Vis (UV-Vis), espectroscopia no infravermelho (IV) e análise porosimétrica de adsorção de nitrogênio pelo método BET e BJH.

5.1 DRX

Estas análises foram realizadas em dois difratômetros, cujos modelos são: Siemens D 500 do Instituto de Física da UFRGS, e Siemens D 5000 do Instituto de Geociências da UFRGS. Ambos equipamentos utilizaram radiação Cu K α ($\lambda=1,54$ Å). Na análise dos difratogramas foi utilizada a base de dados PCPDFWIN⁷⁸.

5.2 MEV

Este experimento foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, no microscópio modelo JSM-6060 operando em 20 kV. Cada amostra foi preparada pela deposição dos sólidos em fita dupla face de carbono, colada em um porta amostra de alumínio, seguida de sua metalização com ouro.

5.3 MET

O experimento foi realizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, no microscópio modelo JSM-5800 operando em 200 kV. A amostra foi dispersa em isopropanol e uma gota da solução foi colocada em uma grade de cobre para ser analisada.

5.4 UV-Vis

As medidas de DRS (Espectroscopia de Reflectância Difusa) foram realizadas em um equipamento Varian (Cary 5000), utilizado no modo de reflectância. Neste experimento a amostra foi espalhada sobre uma lamina de vidro.

5.5 EXAFS

As medidas realizadas na borda K do Zn foram feitas no LNLS na linha XAFS2 utilizando um monocromador Si (111) e três câmaras de ionização preenchidas com ar. Todas as amostras foram peneiradas em uma membrana de 10 µm de abertura. Posteriormente, o pó foi misturado com isopropanol e filtrado em membrana de 0,20 µm. Em seguida as amostras foram inseridas em um criostato e foram realizados experimentos em temperatura ambiente e a 20 K.

As medidas de EXAFS na borda K da Ag foram realizadas na linha de luz XAFS no Laboratório de Luz Sincrotron ELETTRA (Trieste-Itália). Foi utilizado um monocromador de Si (331) e três câmaras de ionização preenchidas com ar. Uma folha de Ag padrão foi utilizada para a calibração do monocromador.

5.6 ANÁLISE POROSIMÉTRICA POR ADSORÇÃO DE N₂ PELO MÉTODO BET E BJH

A caracterização textural dos materiais foi realizada em um equipamento Gemini 2375 (Micromeritics). O pré-tratamento das amostras (100 – 200 mg) foi realizado sob vácuo de (10⁻¹ bar) a temperatura de 180 °C por 3 h.

5.7 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Os ensaios de degradação fotocatalítica do composto orgânico em solução aquosa foram realizados em um reator de batelada, com o catalisador em suspensão. Este reator de quartzo foi equipado com um dedo frio, para circulação de água de refrigeração para isolar o calor liberado pela lâmpada e pela agitação magnética.

Como fonte de radiação foi utilizado um filamento de uma lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W. A agitação do reator foi mantida constante, através de um agitador magnético, conforme ilustra a Figura 14 ⁷⁹. Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente. Uma solução de azul de metileno de concentração 8 mg/L foi preparada em balão volumétrico, utilizando água deionizada.

Em uma reação típica foram adicionados 5 mg de catalisador e 150 mL de solução no reator. A suspensão foi agitada e irradiada por até 120 min. Alíquotas de amostra foram coletadas em diferentes tempos de irradiação (60, 90 e 120 min).

A solução foi centrifugada para remover a parte sólida e a concentração do azul de metileno resultante foi obtida por espectroscopia UV-VIS utilizando um espectrofotômetro Varian (Cary 100). A eficiência de degradação foi calculada utilizando o (Esquema 5.1) ⁸⁰:

$$\text{Decomposição} = C_0 - C / C_0$$

Esquema 5.1

Onde C_0 representa a absorbância inicial da solução de azul de metileno e C é a absorbância final da solução de azul de metileno no comprimento de onda de 662 nm.

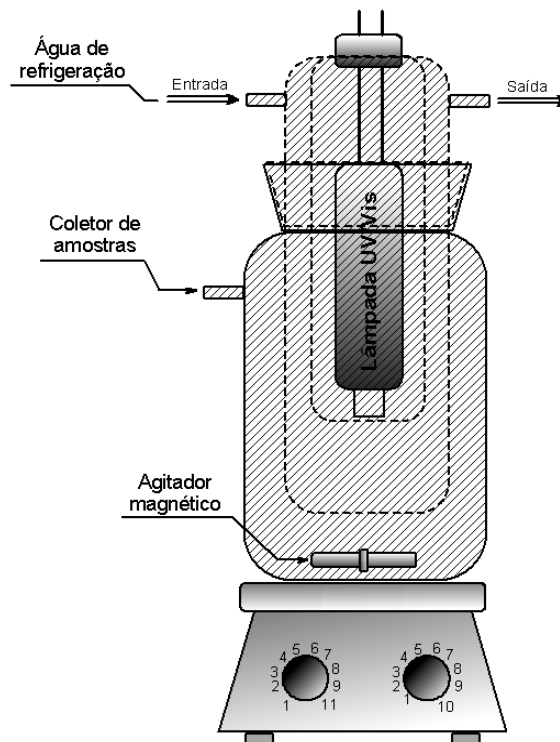


Figura 14. Reator fotocatalítico tipo batelada.

Neste processo a lâmpada está perpendicular à solução e a quantidade de fótons que atingem a solução é pequena, então, há uma diminuição na eficiência quântica do processo. Uma forma de aumentar a eficiência quântica é posicionar a solução paralela à lâmpada o mais próximo possível, desta forma, há um aumento substancial na quantidade de fótons e conseqüentemente um aumento na velocidade de degradação.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 DRX

Os difratogramas das diferentes amostras sintetizadas estão apresentados na Figura 15 em comparação com o difratograma de uma amostra ZnO comercial (ZnOref). No difratograma da amostra ZnOref são apresentados os planos cristalinos do ZnO que são característicos do ZnO de estrutura hexagonal (PDF 36-1451)⁷⁸.

Os difratogramas das amostras ZnO, ZnONH₄OH, ZnONaOH apresentam difratogramas similares ao da amostra ZnOref, sugerindo que o ZnO sintetizado neste trabalho é cristalino e cristaliza na estrutura hexagonal. A diferença observada nas intensidades destes difratogramas, expressa como número de contagens, se deve ao fato de cada um deles ter sido medido em difratômetros diferentes.

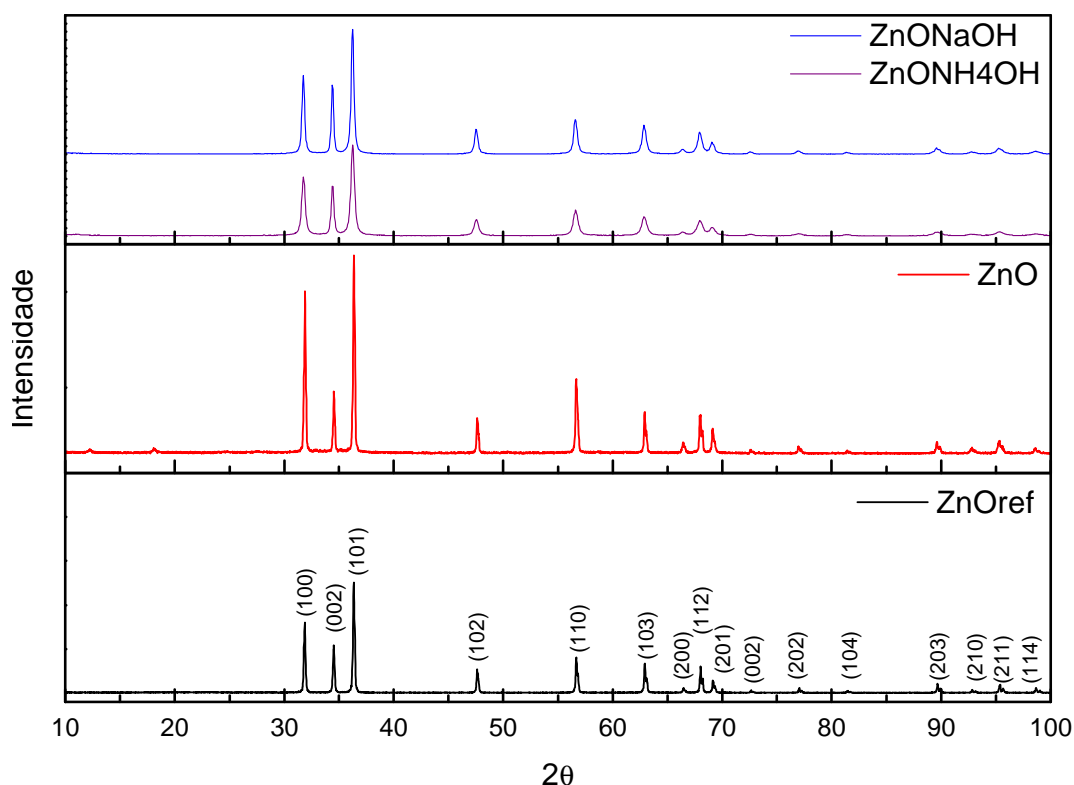


Figura 15. Difratogramas das amostras sintetizadas em comparação com o difratograma de uma amostra de ZnO comercial.

Os difratogramas das amostras de ZnO com prata são apresentados na Figura 16 em comparação com a amostra ZnOref.

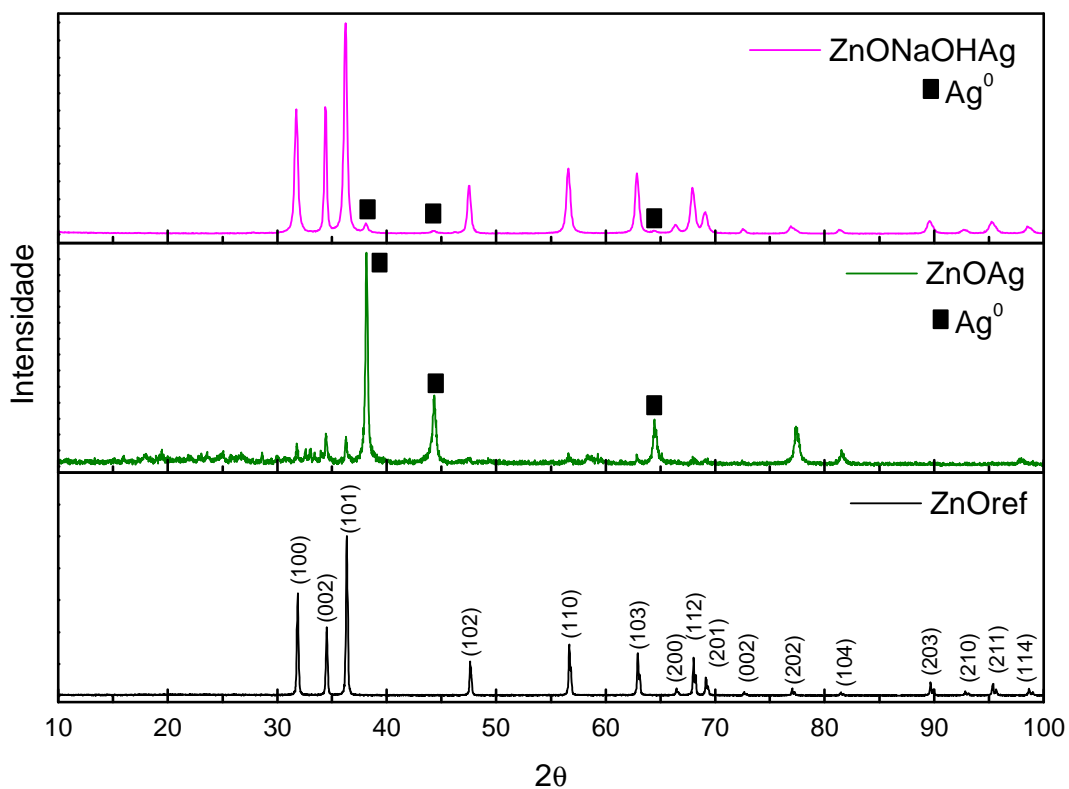


Figura 16. Difratogramas das amostras de ZnO sintetizadas com prata em comparação com a amostra de ZnO comercial.

O difratograma da amostra ZnONaOHAg apresenta todos os picos característicos do ZnO e três picos adicionais de baixa intensidade para os valores de 2θ iguais a 38° , 44° e 65° que correspondem à prata metálica de estrutura cúbica (Ag^0 , PDF 87-0720).

O difratograma da amostra ZnOAg apresenta picos pouco intensos do ZnO e picos muito intensos relativos à prata que praticamente dominam o difratograma. A diferença na intensidade relativa entre os picos relativos à Ag e ao ZnO se deve às diferenças das densidades eletrônicas dos metais. A prata difrata muito mais, pois a sua densidade eletrônica é maior. As diferenças observadas se devem a diferenças de contraste eletrônico.

Para essa amostra, ausência de halo amorfo, nos primeiros 10° das medidas, nas duas amostras com prata sugere preservação da estrutura do ZnO e confirmada por EXAFS conforme será visto adiante.

Outra diferença significativa observada nos difratogramas está associada às intensidades dos picos relativos à prata nas duas amostras de ZnO. A razão do número de mols Ag/Zn para amostra ZnOAg é de 0,779. A razão de Ag/Zn da amostra ZnONaOHAg é de 0,019. A amostra de ZnOAg tem teor muito maior de prata.

A amostra ZnO preparada em pentanol (ZnOpentanol) não foi analisada por DRX, pois não foi possível obter quantidade suficiente de amostra.

A Tabela V fornece valores das intensidades relativas dos três picos mais intensos que são característicos do ZnO, e que são associados aos planos (100), (002) e (101).

Tabela V. Intensidades relativas e posição dos três picos característicos do ZnO nos difratogramas.

AMOSTRAS	2 θ (%)		
PDF 36-1451	31,8 (58)	34,5 (44)	36,4 (100)
ZnOref	31,9 (59,3)	34,5 (40,8)	36,4 (100)
ZnO	31,9 (77,0)	34,6 (27,9)	36,4 (100)
ZnONH ₄ OH	31,8 (62,1)	34,4 (40,2)	36,3 (100)
ZnOAg	31,8 (9,0)	34,4 (13,0)	36,3 (11,0)
ZnONaOH	31,8 (59,9)	34,4 (46,7)	36,3 (100)
ZnONaOHAg	31,8 (61,8)	34,4 (44,4)	36,3 (100)

O tamanho das partículas de prata das amostras ZnOAg e ZnONaOHAg foi determinado a partir da equação de Scherrer (Esquema 2.13)⁷⁶.

Os cálculos foram realizados para os três picos observados da prata nos difratogramas e foi obtido o valor médio desses três valores.

Tabela VI. Valores do tamanho das partículas de prata obtidos através da equação de Scherrer.

Amostra	2 θ	Plano	D (Å)
ZnOAg	38,2	(111)	706
	44,3	(200)	500
	64,5	(220)	462
Valor Médio			556
ZnONaOHAg	38,1	(111)	463
	44,3	(200)	317
	64,4	(220)	409
Valor Médio			396

O tamanho médio calculado para amostra ZnOAg é de 556 Å (55,6 nm) e para a amostra ZnONaOHAg é de 396 Å (39,6 nm).

6.2 MEV

A Figura 17 apresenta as imagens de MEV das diferentes amostras. A morfologia do ZnOref (Figura 17 (a)) não é muito definida e apresenta partículas com tamanhos da ordem micrométrica. A amostra de ZnO preparada neste trabalho, ZnO, (Figura 17 (b)) apresenta hexágonos bem definidos e bastante regulares cujas faces têm tamanho de aproximadamente 1 micron. São também observadas estruturas hexagonais de menor dimensão.

A amostra ZnONH₄OH (Figura 17 (c)) apresenta partículas com formato elipsoidal, no entanto com bastante irregularidade quanto ao tamanho e largura das estruturas, porém de tamanho micrométrico.

A amostra ZnOAg (Figura 17 (d)) apresenta partículas de ZnO definidas com mistura de tamanhos semelhante à amostra sem prata (Figura 17. (b)).

A amostra ZnONaOH (Figura 17 (e)) apresenta partículas em formato de agulhas. O comprimento é micrométrico, mas de largura nanométrica.

A amostra ZnONaOHAg (Figura 17 (f)) apresenta partículas com morfologia e tamanho irregular na faixa micrométrica.

A amostra ZnOpentanol (Figura 17 (g)) apresenta hexágonos geminados com faces bem definidas com altura dos hexágonos menores do que os observados na síntese em meio aquoso.

A síntese da amostra de ZnO em pentanol (ZnOpentanol) mostrou-se diferente das demais, pois ao final da síntese houve a formação de pouco precipitado e a solução ficou de cor leitosa, sugerindo a formação de ZnO coloidal.

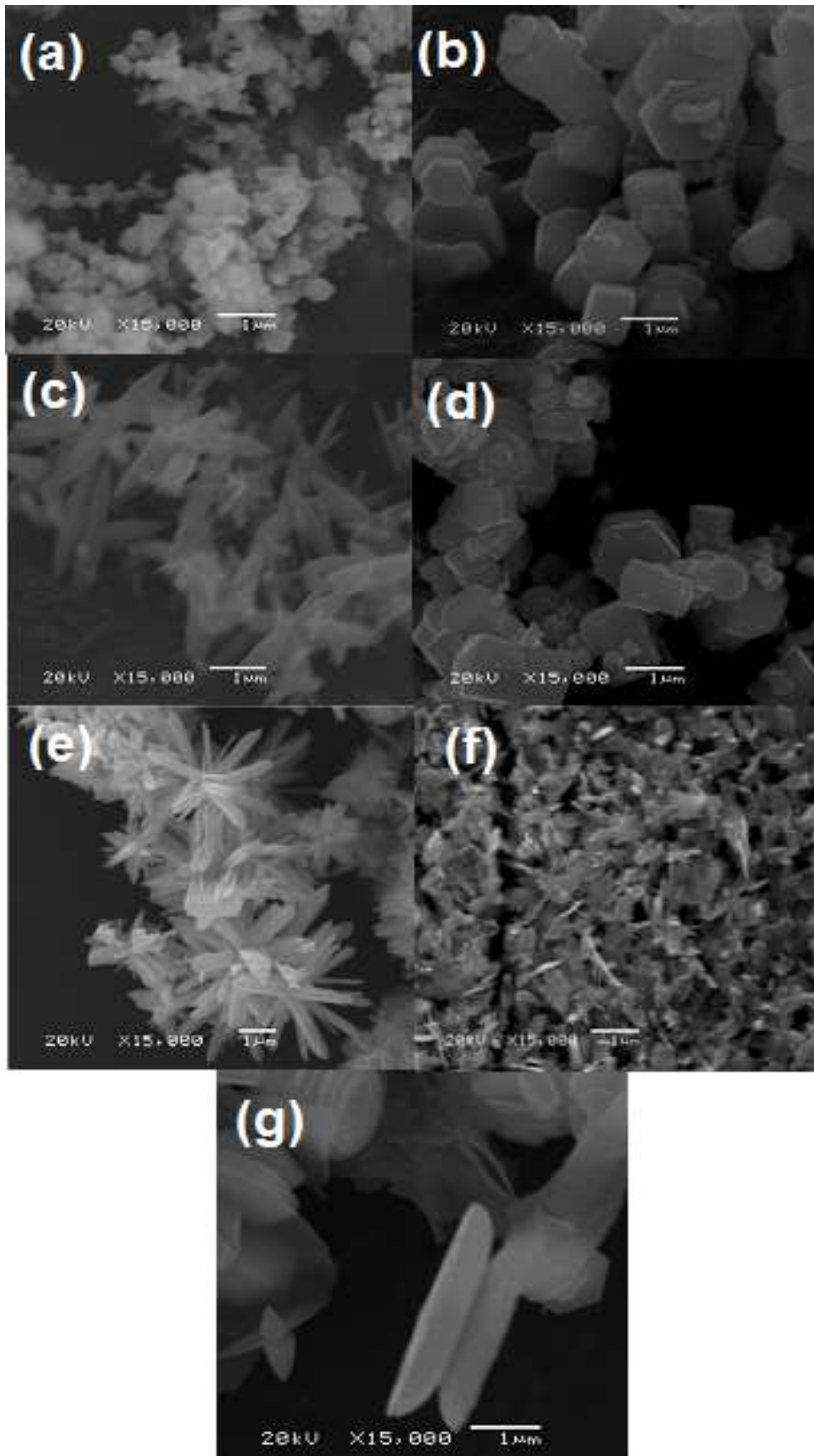


Figura 17. Imagens de MEV para os diferentes sistemas: (a) ZnOref, (b) ZnO. (c) ZnONH₄OH. (d) ZnOAg. (e) ZnONaOH. (f) ZnONaOHAg. (g) ZnOpentanol.

Análises de MEV com EDX (Espectroscopia de Emissão de Raios-X por Dispersão em Energia) permitiram investigar a distribuição do zinco e da prata e estimar o teor da prata na amostra ZnONaOHAg. A Figura 18 (a) apresenta a imagem de microscopia convencional obtida seguida das imagens da distribuição de Zn (Figura 18 b) e de prata (Figura 18 c). Aparentemente, a prata se apresenta bem dispersa na superfície do ZnO. O valor obtido do percentual de prata para esta amostra é de 2,5%.

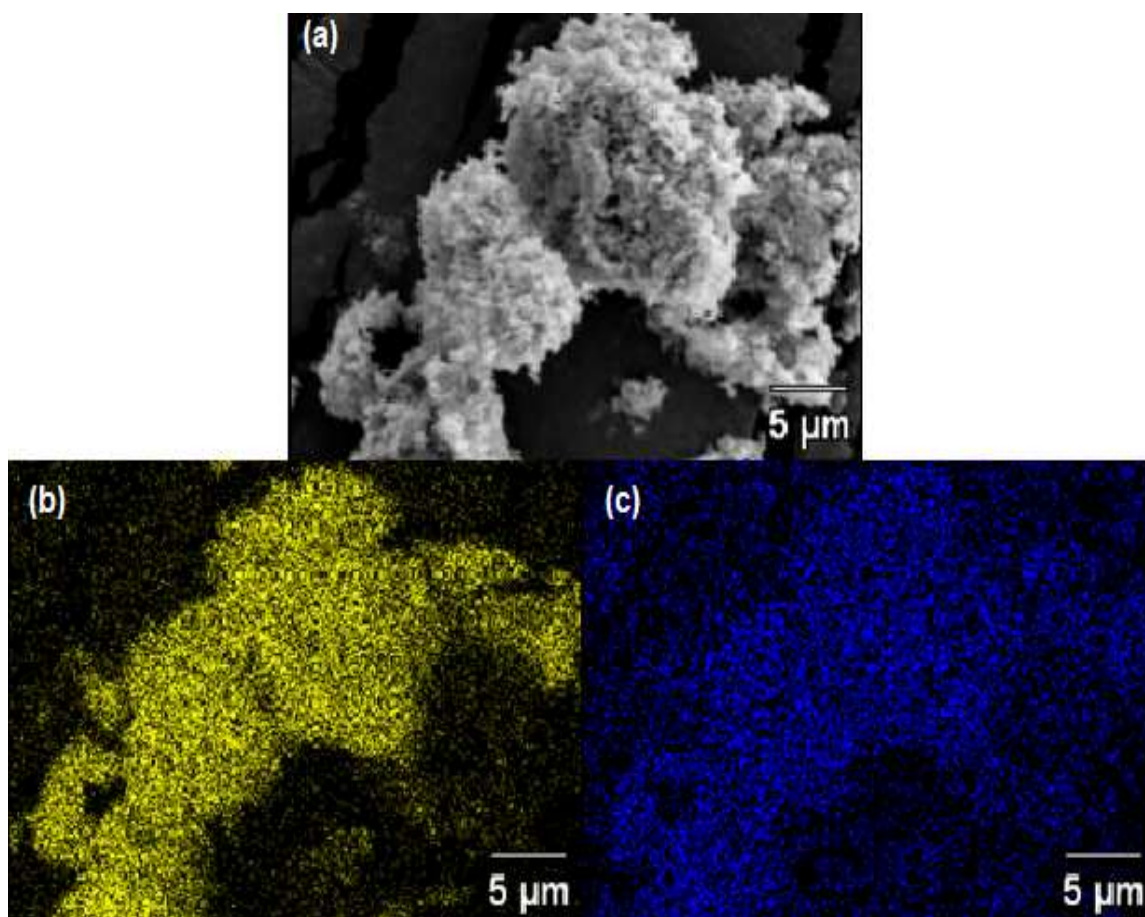


Figura 18. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de emissão de Raios X por dispersão de energia (MEV-EDX), (a) imagem da amostra ZnONaOHAg; (b) distribuição do Zn na amostra; (c) Distribuição da Ag na amostra.

6.3 MET

A Figura 19 apresenta imagens de MET da amostra ZnOpentanol que ficou em solução. Observa-se que as partículas formadas são bem pequenas, com tamanho na faixa nanométrica, e estimar o diâmetro médio da ordem de 2,5 nm. Eventualmente, são observadas partículas na faixa de tamanho micrométrico de formato hexagonal. Cabe salientar, no entanto, que a maioria das partículas tem tamanho na faixa nanométrica.

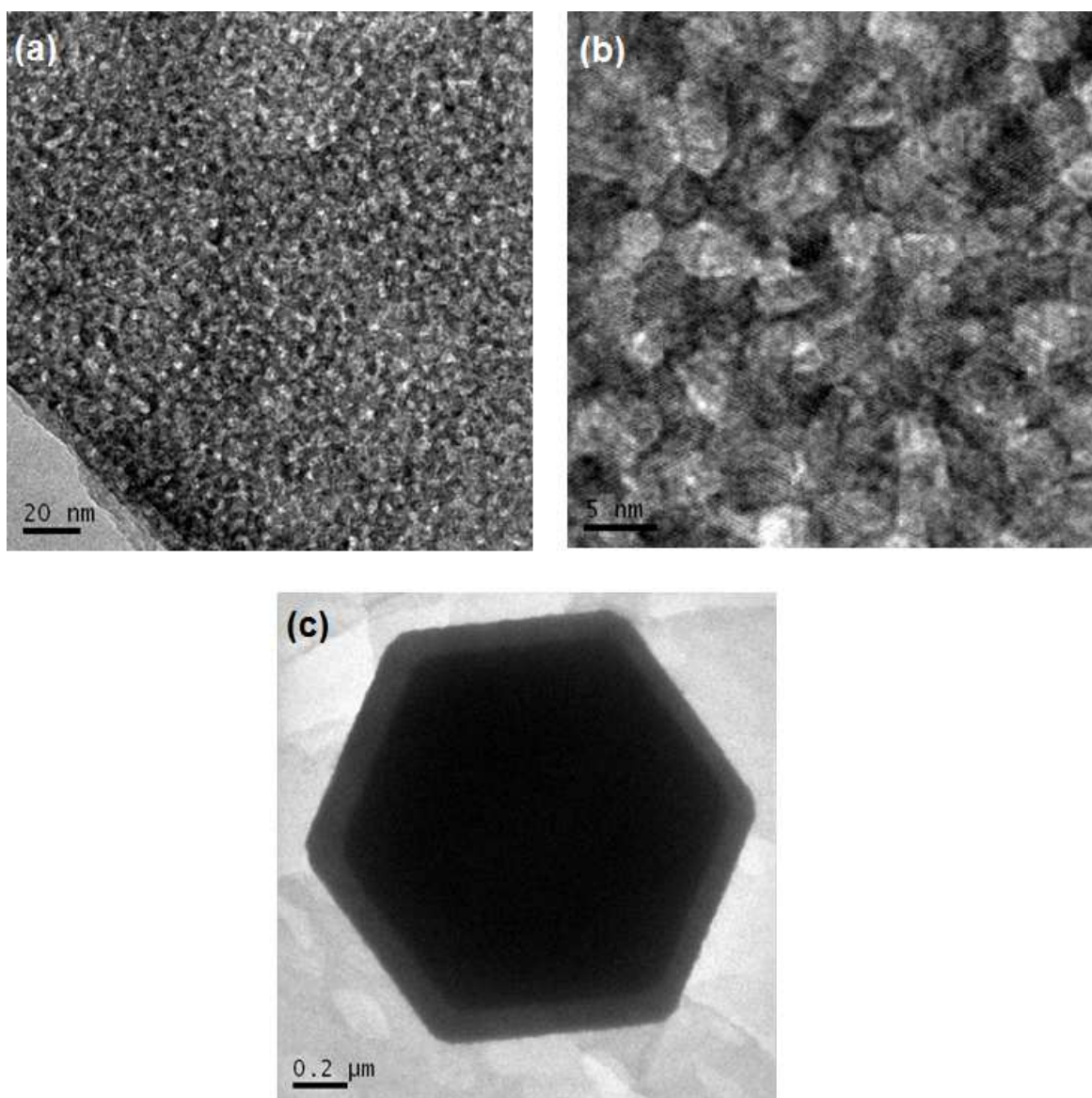


Figura 19. Imagens obtidas por MET da amostra ZnOpentanol: (a) visão global de um aglomerado de partículas nanométricas (b) imagem apresentada em ampliação (c) partícula micrométrica.

6.4 UV-Vis

Os espectros de absorção obtidos na faixa do UV-Vis estão apresentados na Figura 20. Todos os espectros têm uma mesma absorção na região do visível e uma borda de absorção que corresponde à transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução (BV \rightarrow BC). A partir destes espectros foi possível obter o comprimento de associado a esta transição e obtenção do valor da energia do gap.

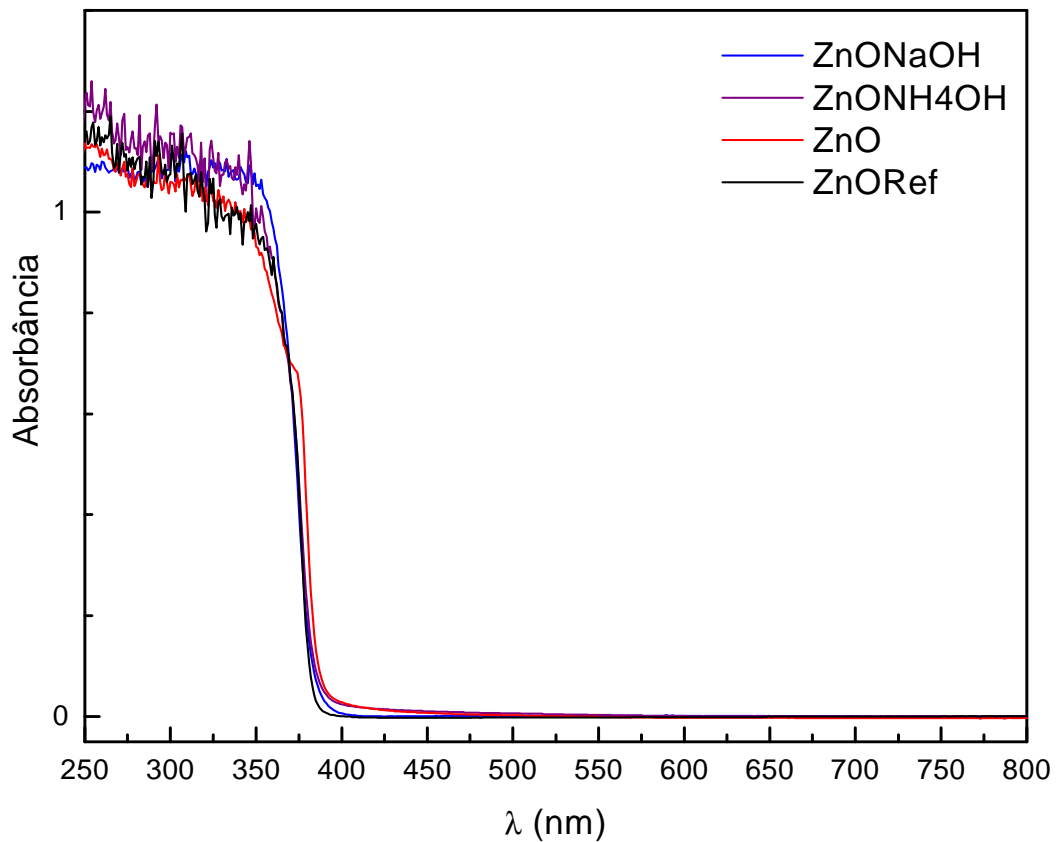


Figura 20. Espectro de UV-Vis das amostras sintetizadas em comparação com ZnOref.

Na Figura 21 para amostra ZnOpentanol observa-se duas bandas, uma em 390 nm e outra em 315 nm, indicando que há diferentes energias de transição.

Para a amostra ZnOAg apresenta uma banda pouco intensa na região do visível que pode ser associada à presença da prata ⁸¹. Também são observadas duas transições sequenciais, a primeira em 391 nm e a segunda em 340 nm. A primeira é a banda característica do ZnO e a segunda pode estar associada à

absorção de partículas menores de ZnO, ou a criação de novos estados na banda de condução.

Para amostra ZnONaOHAg, exibe uma única banda de absorção intensa em 386 nm, indicando que há um tipo de transição eletrônica.

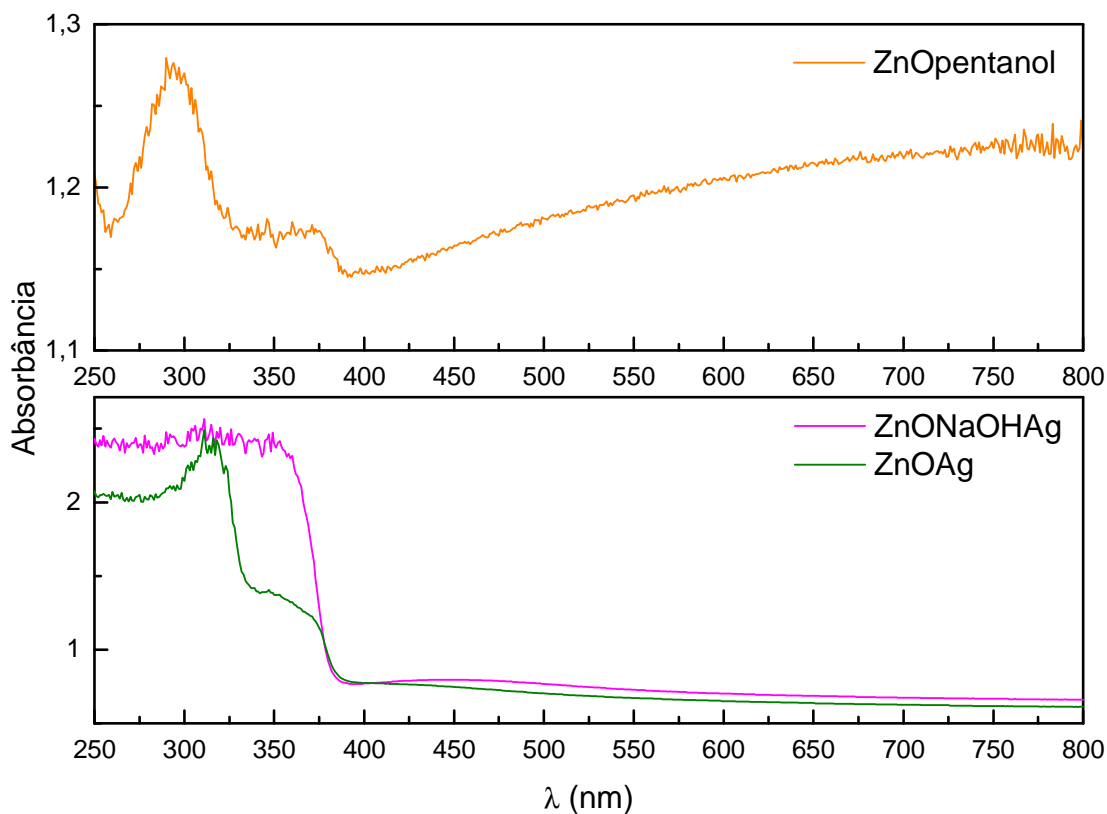


Figura 21. Espectro de UV-Vis-DRS para amostra ZnOpentanol e amostras de ZnO com prata.

A

Tabela VI apresenta os valores da energia de gap calculados a partir da determinação da borda de absorção. Para o pico de absorção da amostra ZnOpentanol observa-se que o pico em 315 nm possui energia diferente. Nesta amostra que é uma solução coloidal foi possível calcular o tamanho de partícula através do Modelo de Massa Efetiva.

Tabela VII. Valores do comprimento de onda associado à transição (BV → BC) e o valor calculado da energia de gap.

Amostras	λ_c (nm)	Eg (eV)
ZnOref	386	3,21
ZnO	389	3,18
ZnONH ₄ OH	386	3,21
ZnOAg	391	3,18
ZnONaOH	390	3,18
ZnONaOHAg	386	3,21
ZnOpentanol	390	3,18
	315	3,93

Na Tabela VII podemos observar que o valor da energia de gap é da ordem de 3,2 eV para as amostras sintetizadas em meio aquoso. A amostra sintetizada em meio alcoólico apresenta absorção deslocada para a região do ultravioleta em 390 e 315 nm. Para esta amostra foi possível calcular o valor do tamanho de partícula utilizando o Modelo de Massa Efetiva que forneceu um valor de 1,6 nm de raio para a absorção em 315 nm.

A amostra ZnOpentanol apresenta um espectro distorcido porque esta amostra foi analisada na forma de um filme que foi depositado sobre vidro. Podem, no entanto, ser observadas duas bandas, uma em 390 nm e outra em 315 nm.

A amostra ZnOAg apresenta uma banda pouco intensa na região do visível, que pode ser associada à presença da prata ⁸¹. Também são observadas duas transições sequenciais, a primeira em 391 nm e a segunda em 340 nm. A primeira é a banda característica do ZnO e a segunda pode estar associada à presença de nanopartículas de ZnO ou a um hidróxido de zinco.

6.5 EXAFS

A Figura 22 apresenta os espectros de absorção de Raios X obtidos na borda K do Zn à temperatura ambiente. Os espectros são caracterizados por uma borda de absorção em 9660 eV que corresponde a uma transição $1s \rightarrow 4p$. As oscilações observadas após a borda de absorção são características dos átomos vizinhos do átomo Zn e conseqüentemente característicos da estrutura hexagonal. Podemos observar que os espectros de todas as amostras são idênticos ao do ZnO padrão (ZnOref).

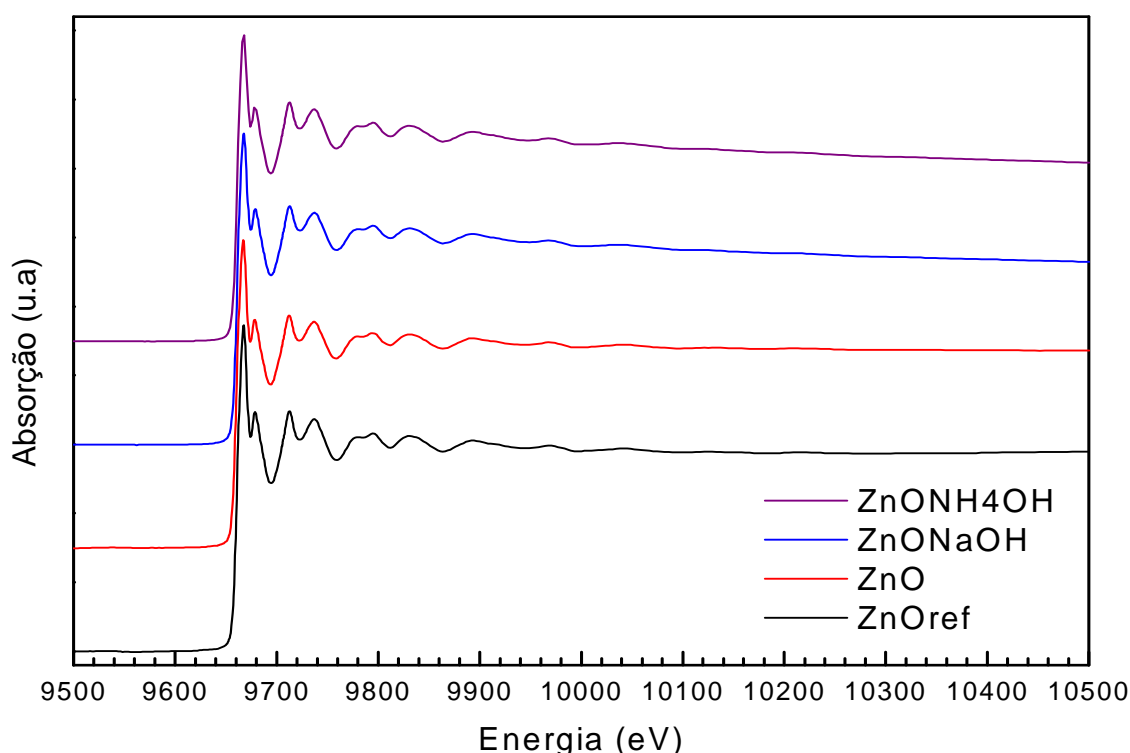


Figura 22. Espectros de EXAFS obtidos a temperatura ambiente das amostras de ZnO sintetizadas.

A Figura 23 apresenta as transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS mostrados na Figura 22. Este gráfico pode ser interpretado como átomo de Zn absorvedor está na distância R igual a 0 Å. Os picos que aparecem na transformada de Fourier correspondem em uma primeira aproximação às diferentes camadas de vizinhos do ZnO. Na transformada de Fourier do ZnO o primeiro pico corresponde à distância Zn-O, o segundo à distância Zn-Zn e os picos subsequentes a misturas de

distâncias Zn-O e Zn-Zn. As diferentes contribuições atômicas estão indicadas na Figura 23. Podemos observar que as transformadas de Fourier das amostras e da referência são muito próximas em intensidade e posição, sugerindo que a estrutura atômica local ao redor do zinco é idêntica a da amostra ZnOref.

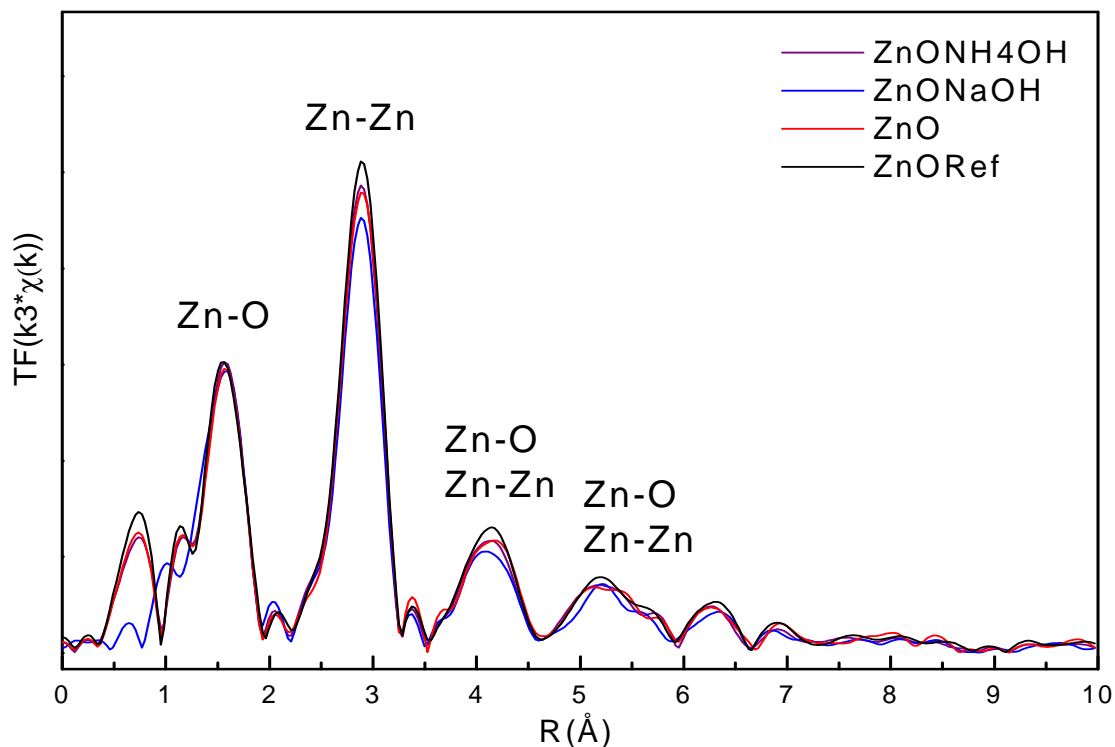


Figura 23. Transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS na borda K do Zn das amostras sintéticas em comparação com o ZnO comercial a T ambiente.

A seguir estão apresentados os espectros de EXAFS e as transformadas de Fourier das amostras de ZnO com Ag (Figura 24 e Figura 25) medidas a temperatura ambiente. Os espectros de absorção e as transformadas de Fourier não aparentam ter sofrido modificação significativa nas suas estruturas, sugerindo que a Ag não provoca modificação na estrutura cristalina do ZnO que permanece microcristalino.

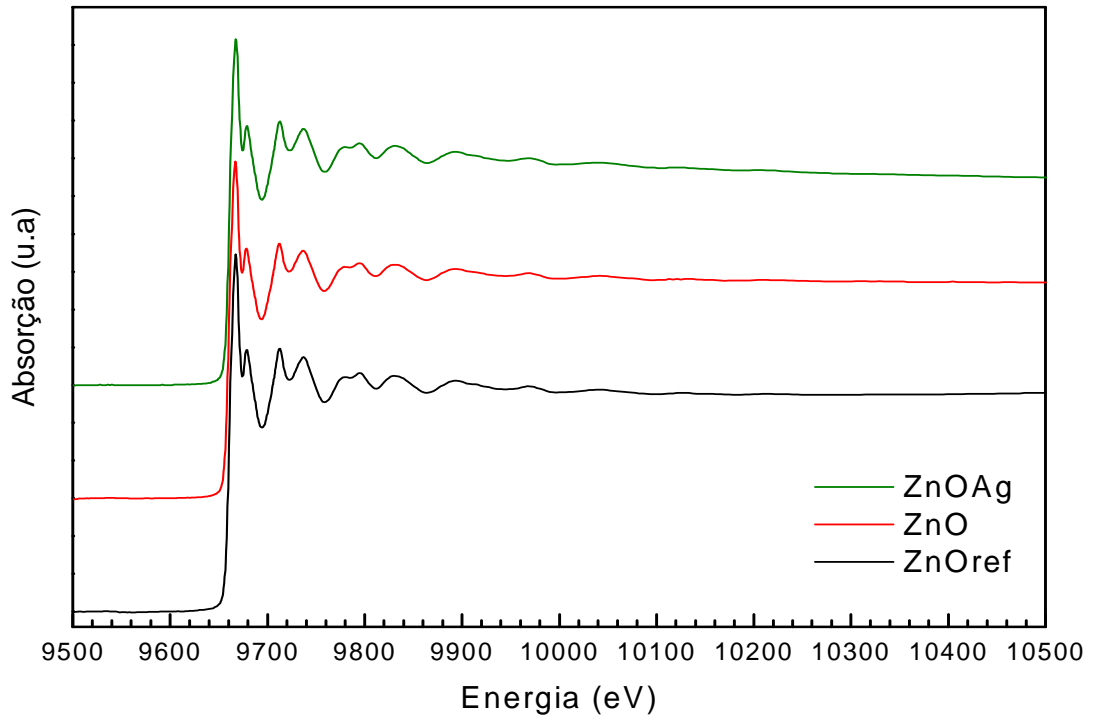


Figura 24. Espectros de EXAFS obtidos para amostra de prata em comparação com ZnO e ZnOref a temperatura ambiente.

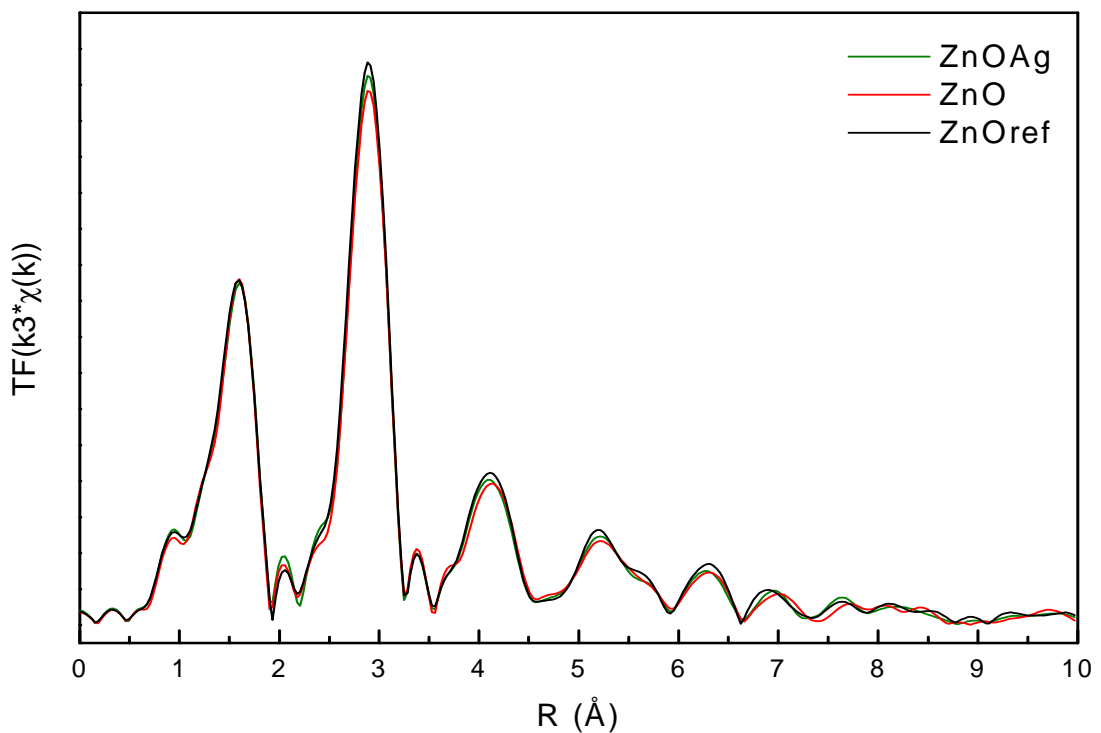


Figura 25. Transformada de Fourier de EXAFS da amostra com prata em comparação com o ZnO e ZnOref a temperatura ambiente.

A Figura 26 apresenta o espectro da amostra sintetizada em pentanol (ZnOpentanol) em comparação com a amostra de referência. O espectro da amostra ZnOpentanol apresenta as mesmas oscilações presentes na amostra de referência, no entanto, elas são de menor intensidade. Este fato é confirmado na transformada de Fourier, que apresenta picos menos intensos, principalmente o segundo pico. Este fato é observado em sistemas nanométricos que apresentam na média um menor número de átomos nas diferentes camadas atômicas.

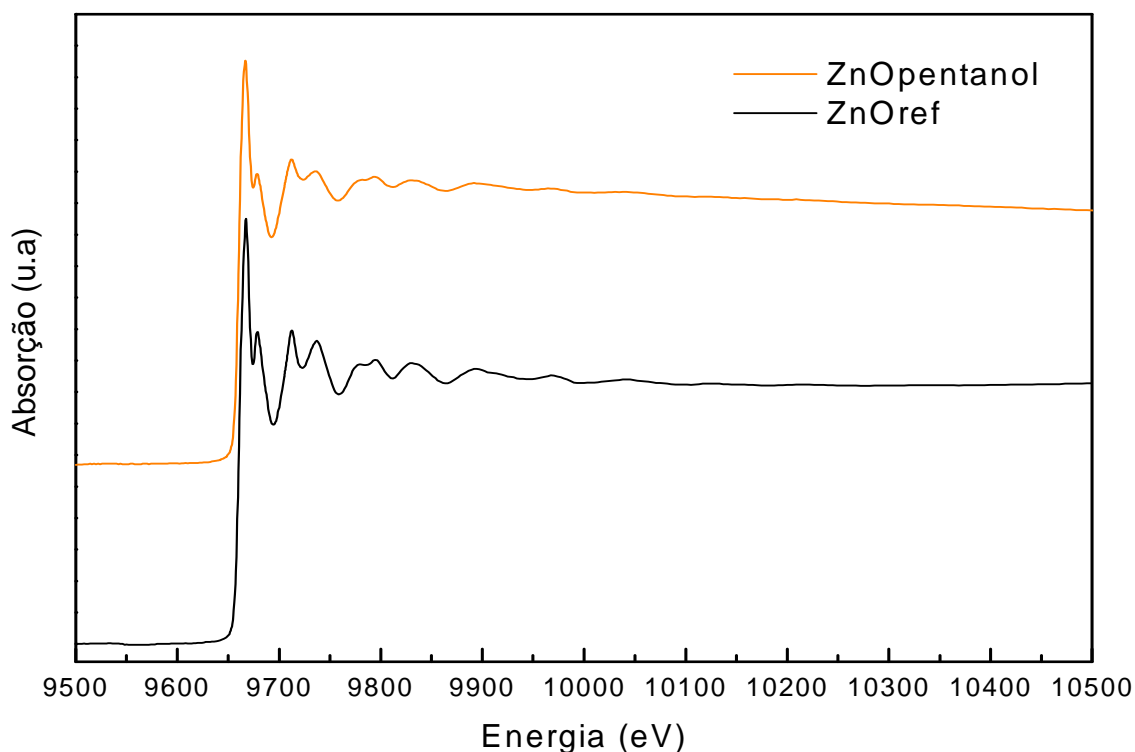


Figura 26. Espectros de EXAFS obtidos para amostra ZnOpentanol em comparação com ZnOref a temperatura ambiente

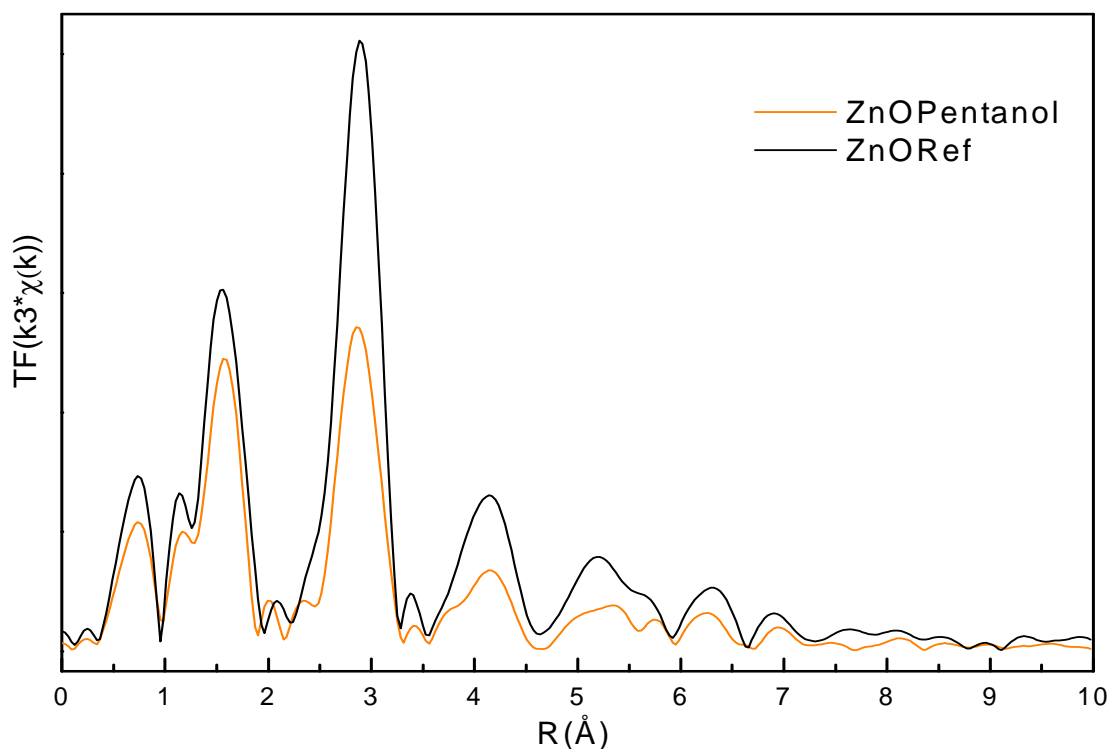


Figura 27. Transformada de Fourier do sinal de EXAFS da amostra ZnOPentanol em comparação com o ZnOref a temperatura ambiente.

Para termos certeza de que a estrutura do ZnO não foi afetada pela introdução da prata, foram realizados experimentos a 20 K, que permitem obter espectros com maior definição, devido a eliminação da agitação térmica dos átomos nessa temperatura. Estes resultados estão apresentados na Figura 28 e Figura 29. O espectro obtido para a amostra ZnOAg é praticamente idêntico ao das amostras ZnOref e ZnO, confirmando que a Ag não está presente na estrutura do ZnO. Este resultado permite concluir que a prata está precipitada na forma de agregados na superfície ou contornos de grão do ZnO.

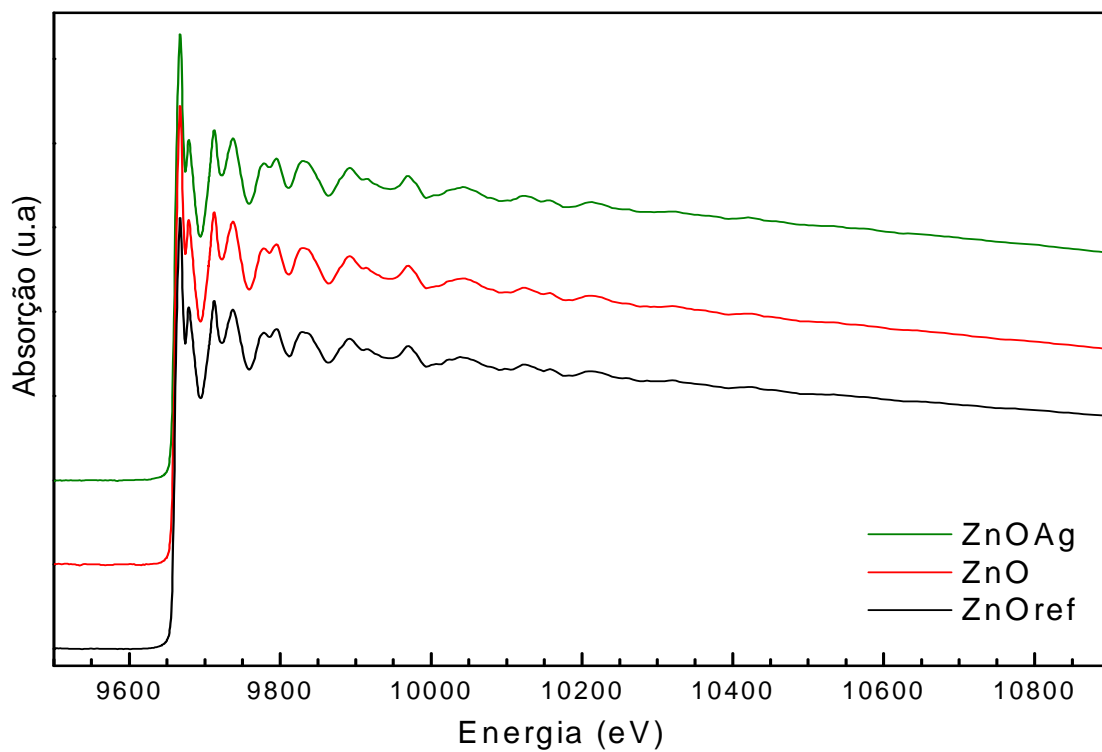


Figura 28. Espectros de EXAFS medidos na temperatura de 20 K das amostras sintetizadas na presença de Ag.

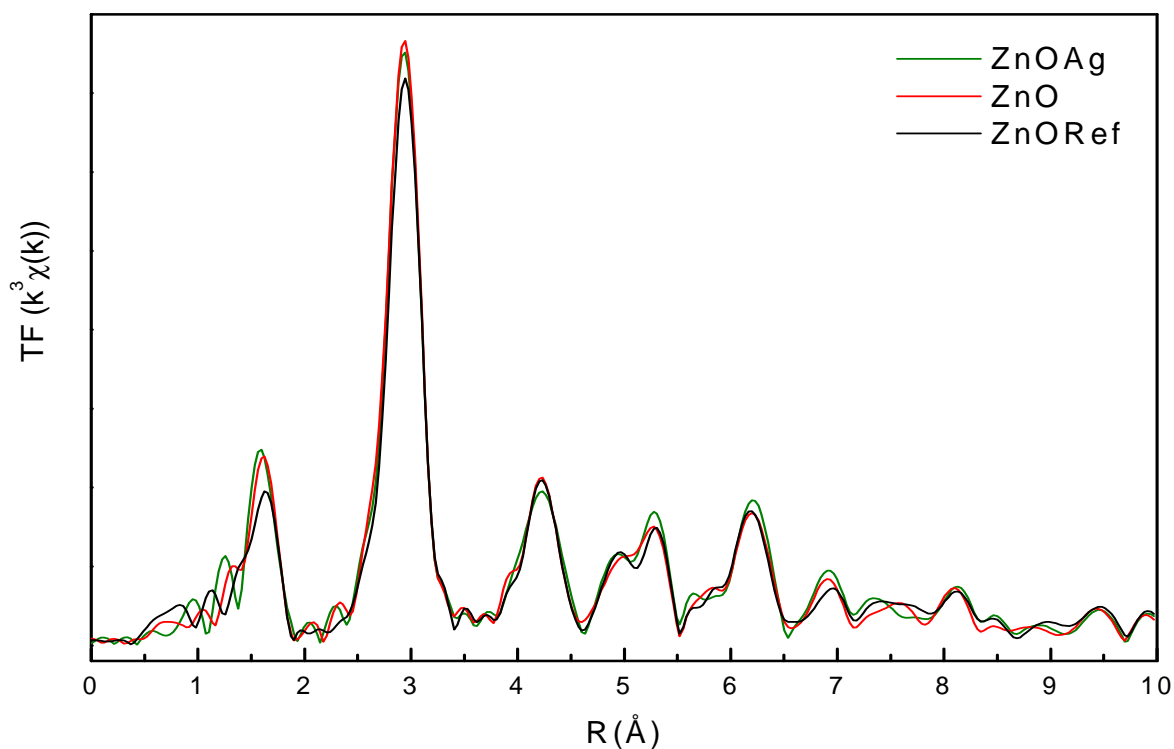


Figura 29. Transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS das amostras com Ag a temperatura de 20 K.

Para sabermos mais sobre o estado químico da Ag nas amostras, realizamos uma medida da borda K da Ag. A Figura 30 apresenta uma comparação do espectro da borda K da Ag de uma amostra de referência de Ag metálica e o espectro da amostra ZnOAg.

O espectro da borda K da Ag apresenta oscilações características da rede cúbica de face centrada (FCC). Podemos observar que o espectro da amostra de ZnOAg é praticamente idêntico ao do padrão de prata metálico.

A Figura 31 apresenta as transformadas de Fourier da borda K da Ag. Podemos também observar que as intensidades das transformadas de Fourier são muito próximas para as duas amostras, sugerindo que cristais de Ag metálicos estão presentes nesta amostra.

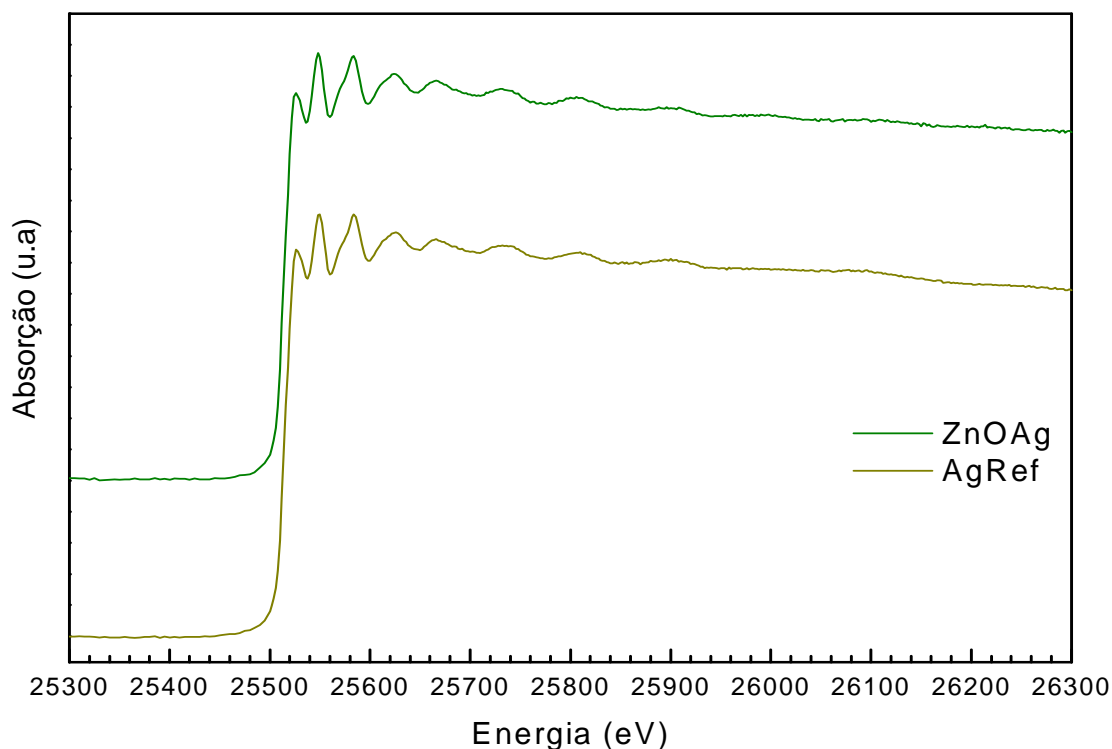


Figura 30. Espectro de EXAFS medido na borda K da Ag da amostra ZnOAg em comparação com o espectro de uma folha de Ag⁰ padrão.

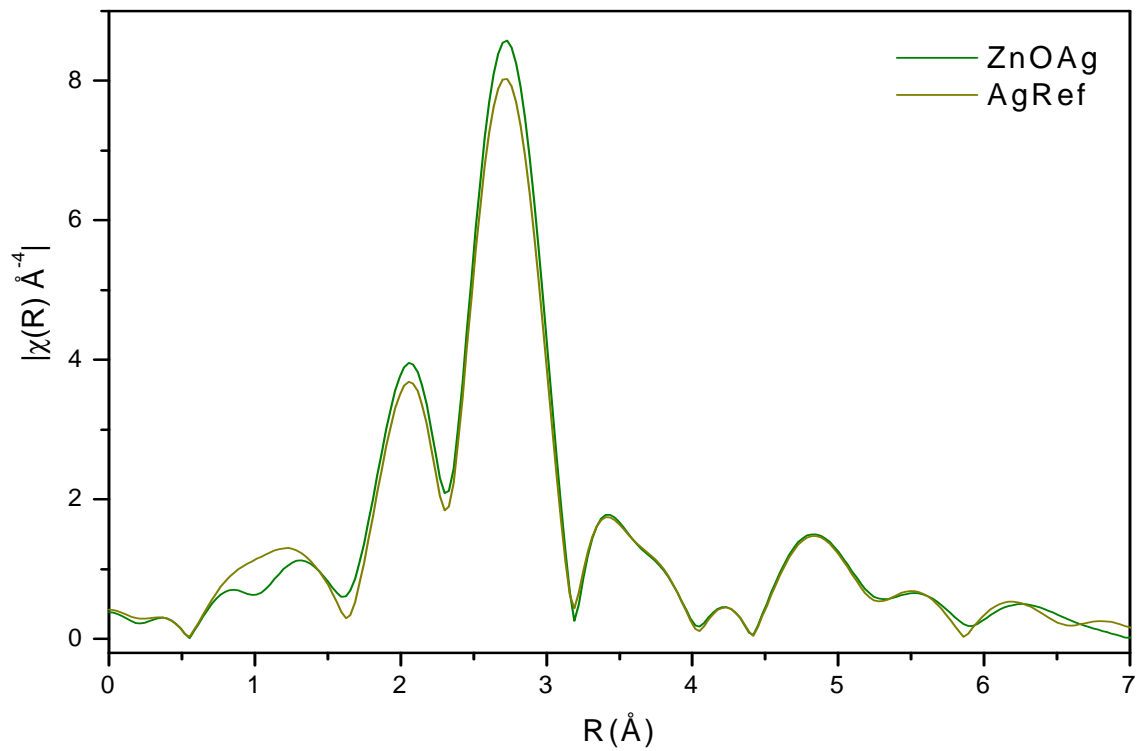


Figura 31. Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS medidos na borda K da Ag.

6.6 ANÁLISE POROSIMÉTRICA POR ADSORÇÃO DE N₂ PELO MÉTODO BET

Os resultados das análises das isotermas de adsorção permitiram calcular a área específica das amostras e os valores de volume e de diâmetro de poro. Estes resultados estão apresentados na Tabela VIII.

Tabela VIII. Valores de BET obtidos para as amostras.

Amostras	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)
ZnOref	6	0,003	32
ZnONaOH	29	0,020	38
ZnONH ₄ OH	6	0,008	66
ZnONaOHAg	27	0,030	60
ZnOAg	7	0,003	28
ZnO	9	0,004	30

De acordo com a Tabela VIII, as áreas específicas para os diferentes sistemas foram baixas. Pode-se observar que os sistemas ZnONaOH e ZnONaOHAg apresentaram áreas similares. Esse resultado mostra que a dopagem com prata não influenciou a porosidade do material resultante em termos de área específica. Em relação ao ZnOref, todos os sistemas, com exceção do ZnONH₄OH, apresentaram áreas específicas superiores. Em relação ao diâmetro médio de poros, os valores ficaram na faixa de 28 – 66 Å que, de acordo com a classificação da IUPAC, podem ser atribuídos a materiais mesoporosos⁸². Na literatura a área específica para o ZnO sintetizado pelo método hidrotérmico é estimada entre 1 a 18 m².g⁻¹^{83,84,85}.

6.7 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A Figura 32 apresenta os valores de atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno para os tempos de 60, 90 e 120 min. Os valores de degradação do corante por irradiação na ausência de fotocatalisador, processo chamado de fotólise são também apresentados na figura.

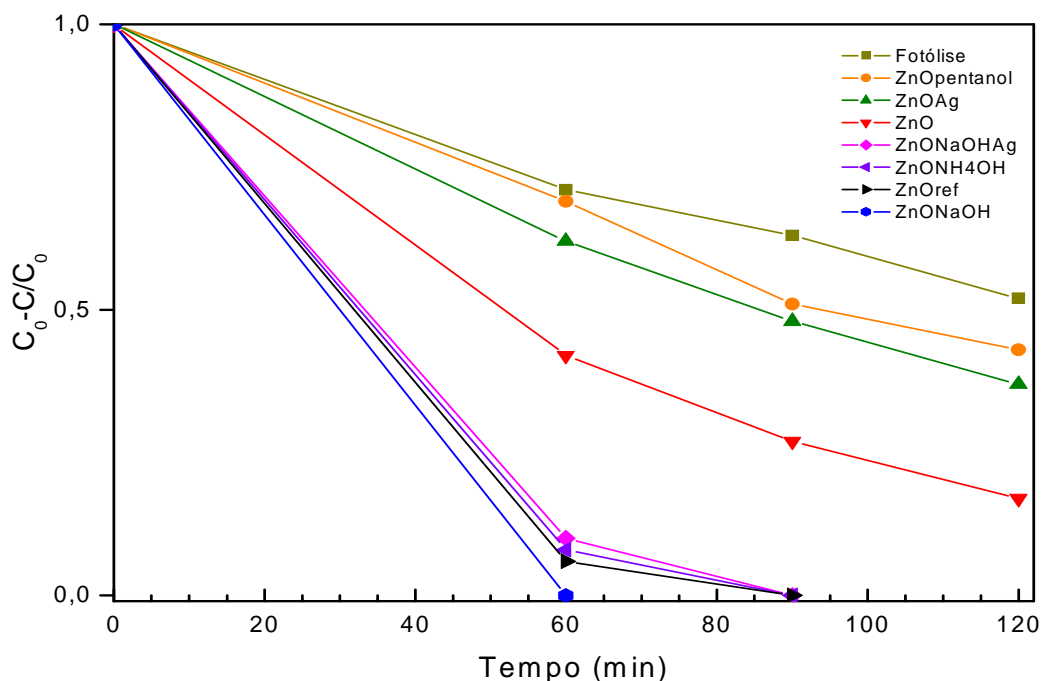


Figura 32. Atividade fotocatalítica frente à decomposição do azul de metileno das diferentes amostras.

Comparando-se os resultados de fotodegradação obtidos neste trabalho com dados da literatura observamos que os resultados são similares quanto à eficiência e aos intervalos de tempo, no entanto, deve-se ressaltar que as condições de síntese do ZnO e dos experimentos de fotocatalise reportados, não são exatamente idênticos aos apresentados neste trabalho^{86,87,88,89,90}.

Porém destaca-se a ZnONaOH, que possui eficiência superior aos trabalhos descritos na literatura e também com resultado elevado em comparação ao ZnOref.

Quanto à amostra ZnOpentanol, devido a sua alta E_g não obteve uma atividade fotocatalítica elevada em comparação com o ZnOref.

Entre as amostras com prata ZnOAg e ZnONaOHAg, observa-se uma maior atividade da amostra ZnONaOHAg, já que, esta possui uma maior área específica

quando comparada com ZnOAg, porém, ainda assim possuem atividade menor que a ZnOref.

A amostra ZnONH₄OH apresenta uma atividade um pouco menor que a ZnOref, neste caso a diferença da morfologia foi determinante para a diferença na fotodegradação, pois a ZnONH₄OH possui morfologia elipsoidal, enquanto, a ZnOref apresenta morfologia hexagonal. A superfície de contato é maior na forma elipsoidal.

Para a amostra ZnONaOH em comparação com ZnOref, observa-se que a ZnONaOH apresenta atividade fotocatalítica superior a ZnOref, uma vez que, possui área específica superior, e assim, uma maior taxa de degradação do azul de metileno.

A posição da lâmpada na reação de fotocatalise não é favorecida, pois, desta forma os fótons irradiados não incidem diretamente sobre a solução. A melhor forma seria uma lâmpada perpendicular, onde os fótons gerados incidem diretamente sobre a amostra.

6.7.1 TRATAMENTO TÉRMICO

Foi realizado um tratamento térmico nas amostras a fim de verificar se ocorre alguma variação na atividade fotocatalítica do ZnO. Na literatura observa-se que o tratamento térmico pode ser benéfico, ou não para o fotocatalisador⁹¹.

A Figura 33 compara as duas amostras com prata, a ZnOAg e ZnONaOHAg, que foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

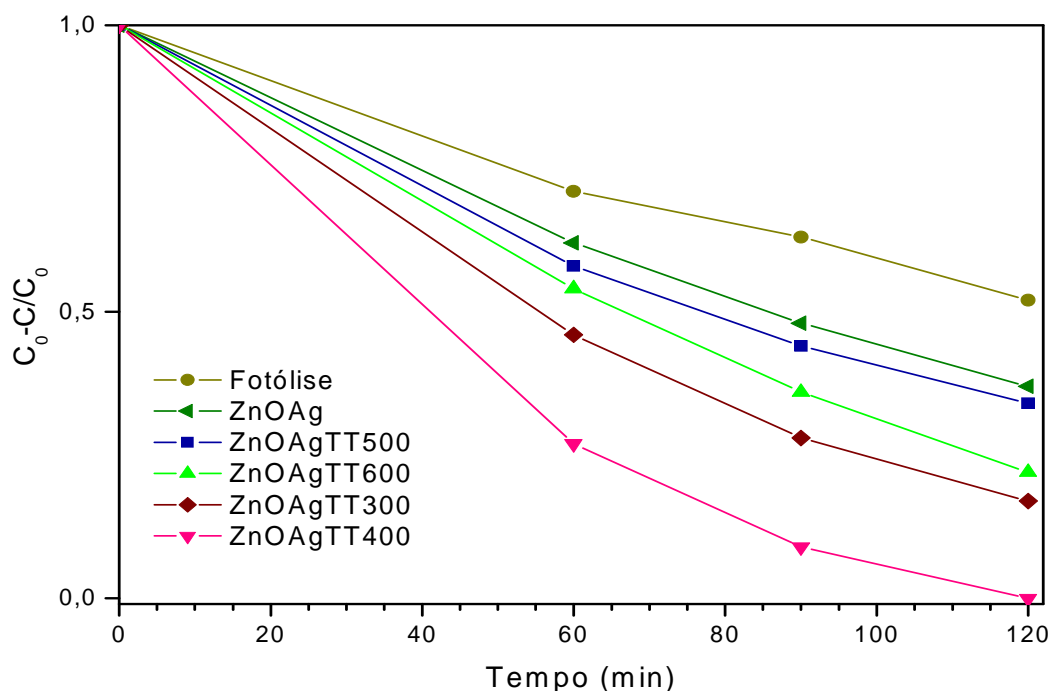


Figura 33. Comparativo da atividade fotocatalítica das amostras com prata tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Nas amostras com prata oriundas da síntese ZnOAg, foi possível observar o que o tratamento térmico surtiu efeito na atividade fotocatalítica.

O tratamento térmico a 400°C foi mais eficiente em comparação com as demais temperaturas e até mesmo com a amostra ZnOAg, ou seja, nesta temperatura há degradação do polímero e conseqüentemente uma maior exposição do ZnO para adsorção e um aumento na atividade fotocatalítica na degradação do azul de metileno.

Na Figura 34 esta representado o efeito do tratamento térmico na atividade fotocatalítica da amostra ZnONaOHAg. Nesta amostra, nota-se que o tratamento térmico não se apresentou eficiente, pois esta amostra é preparada sem o polímero PAM e o tratamento térmico não contribui para um aumento na atividade fotocatalítica. Portanto, o ZnONaOHAg sem tratamento térmico é mais eficiente na degradação do azul de metileno.

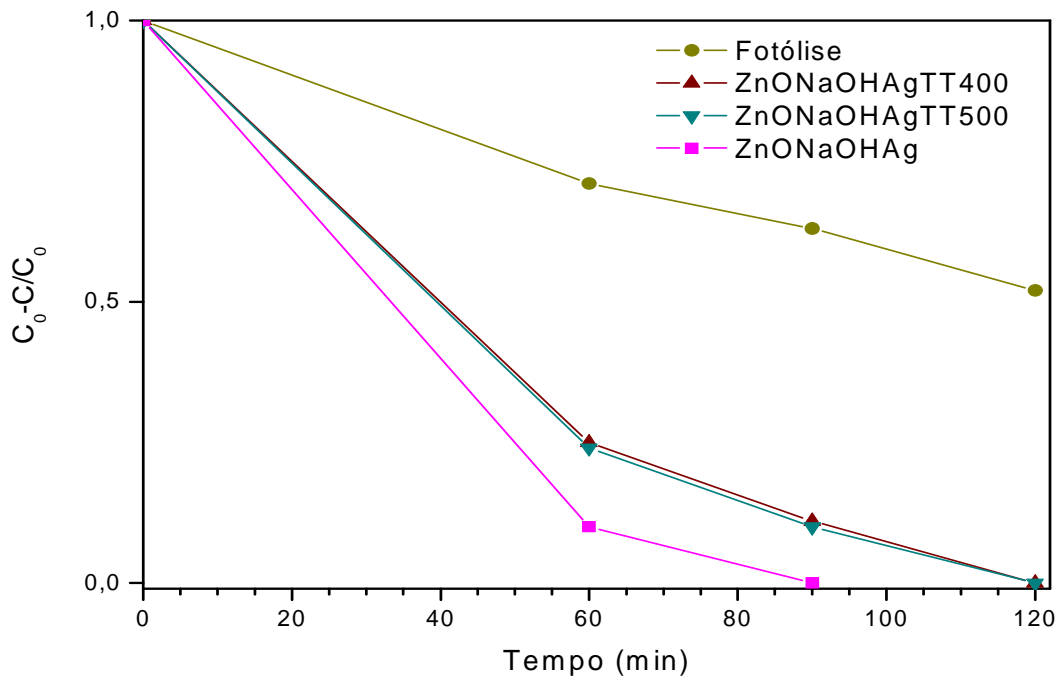


Figura 34. Comparativo da atividade fotocatalítica das amostras com prata tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

Na Figura 35 é apresentada a taxa de degradação da amostra sintetizada em comparação com outras amostras de ZnO utilizadas na degradação do azul de metileno. A amostra sintetizada neste trabalho ZnONaOH que apresentou melhor resposta a degradação foi comparado com amostras ZnO1⁹², ZnO2⁹³, ZnO3⁴⁹, ZnO4⁸⁷, ZnO5⁸⁹ e ZnO6⁹⁴.

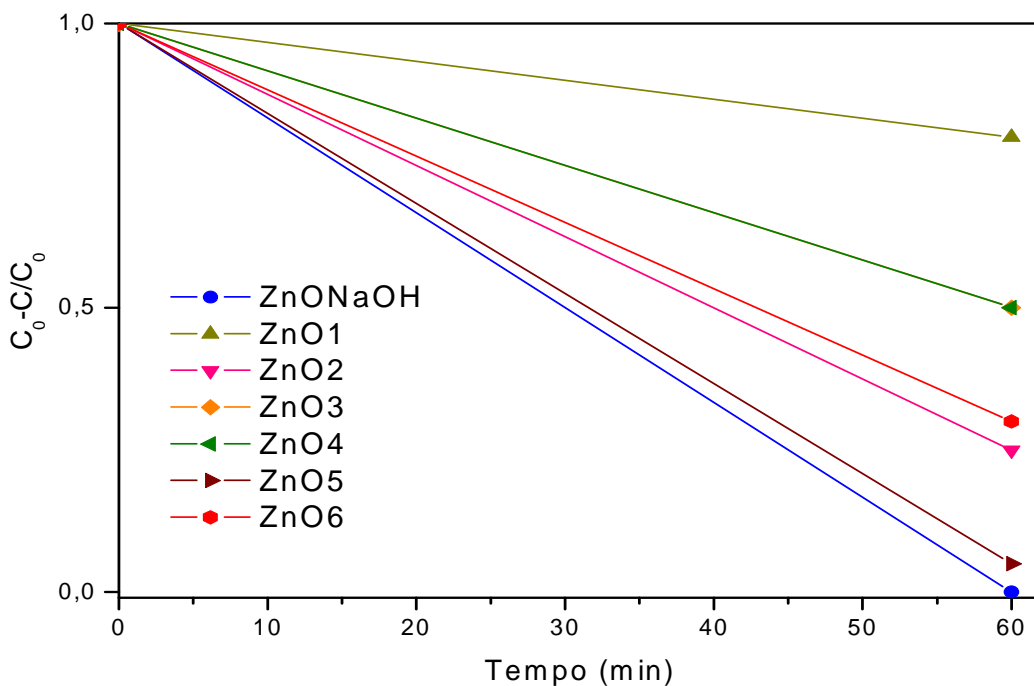


Figura 35. Gráfico comparativo da degradação do azul de metileno com ZnO.

6.7.2 DEGRADAÇÃO COM LUZ SOLAR

Foi realizado um teste com luz solar para amostra ZnONH_4OH .

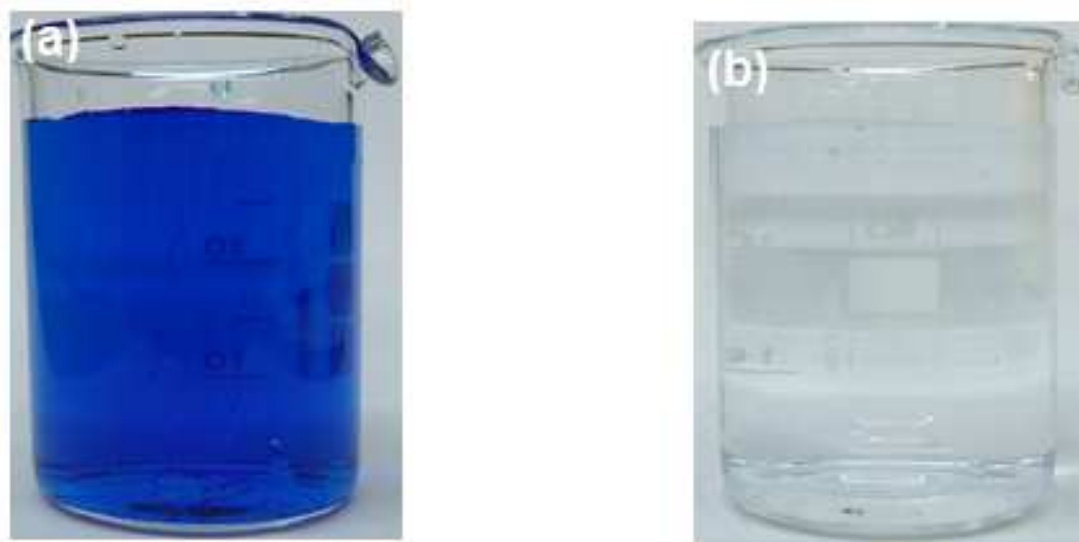


Figura 36. Degradação do azul de metileno. (a) solução de azul de metileno com fotocatalisador. (b) após 8h de exposição ao sol.

O experimento foi realizado com a adição de 5 mg da amostra ZnONH_4OH em um Béquer de 250 mL de capacidade com 150 mL de solução de azul de metileno com concentração de 8 mg.L^{-1} sem agitação.

Após 8h exposta ao sol houve a degradação de 100% da solução de azul de metileno, conforme ilustra a Figura 36.

Não foi realizado um branco, ou seja, apenas a irradiação do azul de metileno sem a presença do fotocatalisador, porém, o valor é considerado baixo, em torno de 1% após 8 h de exposição. Há poucos relatos na literatura⁹⁵ da degradação do azul de metileno sob luz solar com ZnO , e o valor obtido neste trabalho é semelhante.

Em resumo, as técnicas de DRX, UV-Vis e EXAFS permitiram determinar a formação de ZnO de estrutura hexagonal com valor de gap que corresponde ao ZnO massivo. O ZnO preparado em n-pentanol é de tamanho nanométrico. Observou-se que a forma das partículas de ZnO é altamente dependente do meio reacional.

Não foi observado efeito da introdução da Ag no meio reacional, na estrutura do ZnO sintetizado. Muito provavelmente, devido às diferenças estruturais entre o ZnO e a prata não ocorre dopagem do ZnO com íons prata. Desta forma, a Ag não altera a rede cristalina do ZnO e se encontra na forma de grandes agregados metálicos que devem estar precipitados na superfície e/ou nos contornos de grão do ZnO.

Ensaio de atividade fotocatalítica demonstraram que a amostra mais ativa para a decomposição do azul de metileno é a ZnONaOH, que utiliza em sua síntese o sal de zinco e hidróxido de sódio. O tratamento térmico melhorou a atividade fotocatalítica nas amostras preparadas com PAM. Provavelmente, o polímero interfere no processo fotocatalítico. Nas amostras preparadas sem polímero observou-se uma piora nas propriedades fotocatalíticas.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram desenvolvidas várias rotas de síntese de fotocatalisadores a base de ZnO com e sem dopagem com Ag. Os testes de atividade fotocatalítica mostraram que uma das morfologias se destacou com atividade maximizada. A Ag não afeta a estrutura cristalina do ZnO e se encontra na forma de agregados metálicos na superfície e/ou contornos de grão do ZnO. Desta forma não foi possível deslocar a borda de absorção do ZnO para o visível.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Chong, M.N.; Jin, B.; Chow, C.W.K.; Saint, C.; *Water Research*. **2010**, *44*, 2997.
 2. Mourão, H.A.J.L.; De Mendonça, V.R.; Malagutti, A.R.; Ribeiro, C.; *Quim. Nova*. **2009**, *32*, N⁸, 218.
 3. Lhomme, L.; Brosillon, S.; Wolbert, D.; *Chemosphere*. **2008**, *70*, 38.
 4. Yang, H.; Cheng, H.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *56*, 392.
 5. Lu, J.; Zhang, T.; Ma, J.; Chen, Z.; *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, *162*, 140.
 6. Coleman, H.M.; Marquis, C.P.; Scott, J.A.; Chin, S.S.; Amal, R.; *Chemical Engineering Journal*. **2005**, *113*, 55.
 7. Almeida, E.; Assalin, M.R.; Rosa, M.A.; Durán, N.; *Quim. Nova*. **2004**, *27*, N⁵, 818.
 8. Araujo, F.V.F.; Yokoyama, L.; Teixeira, L.A.C.; *Quim. Nova*. **2006**, *29*, N¹, 11.
 9. Padmanabhan, P.V.A.; Sreekumar, K.P.; Thiyagarajana, T.K.; Satpute, R.U.; Bhanumurthy, K.; Sengupta, P.; Dey, G.K.; Warriar, K.G.K.; *Vacuum*. **2006**, *80*, 1252.
 10. Bertazzoli, R.; Pelegrini, R.; *Quim. Nova*. **2002**, *25*, 477.
 11. Cordeiro, A.C.S.; *Quim. Nova*. **2004**, *27*, N⁵, 689.
 12. Fujishima, A.; Honda, K.; *Nature*. **1972**, *37*, 238.
 13. Bard, A. J.; *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 172.
 14. Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; Pelizzetti, E.; *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *69*, 57.
 15. Schiavello, M.; Ed. *Photocatalysis and Environment*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1988**.
 16. Ollis, D. F.; Al-Ekabi, H.; Eds. *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier: Amsterdam, **1993**.
 17. Teichner, S.J.; *J Porous Mater.* **2008**, *15*, 311.
 18. Cervantes, T. N. M.; Zaia, D.A.M.; De Santana, H.; *Quim. Nova*. **2009**, *32*, N⁹, 2423.
 19. Nogueira, R. F. P.; Guimarães, J. R.; *Eng. Sanitária e Ambiental*. **1998**, *3*, n³, 97.
 20. Nogueira, R. F. P.; Jardim, W. F.; *Quim. Nova*. **1998**, *21*, 69.
 21. Prairie, M.R.; Evans, L.R.; Stange, B.M.; Martinez, S.L.; *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27*, n⁹, 1776.
 22. Lizama, C.; Freer, J.; Baeza, J.; Mansilla, H.D.; *Cat. Today*. **2002**, *76*, 235.
-

-
23. Vinod, G. K.; Kamat, P.V.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 841.
 24. Neppolian, B.; Choi, H.C.; Sakthivel, S.; Arabindoo, B.; Murugesan, V.; *J. Hazard. Mater. B.* **2002**, 89, 303.
 25. Lathasree, S.; Nageswara, R.; Sivasankar, B.; Sadasivam, V.; Rengaraj, K.; *J. Mole. Catal. A: Chem.* **2004**, 223, 101.
 26. Akyol, A.; Yatmaz, H.C.; Bayramoglu, M.; *Appl. Catal. B: Environ.* **2004**, 54, 19.
 27. Raquel, F.; Nogueira, P.; Jardim, W.F.; *Quím. Nova.* **1998**, 21, 69.
 28. Bhatkhande, D.S.; Pangarkar, V.G.; Beenackers, A.A.C.M.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* **2001**, 77, 102.
 29. Cavicchioli, A.; Gutz, I.G.R.; *Quim. Nova.* **2003**, 26, N°6, 913.
 30. Teixeira, C.P.A.B.; Jardim, W.F.; *Caderno Temático*, Vol.3, Unicamp, **2004**
 31. Shriver & Atkins.; *Química Inorgânica.* **2008**, 4ª Ed, Bookman, p.847
 32. Hoffmann, M. R.; Martin, S.T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
 33. Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A.R.; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* **2004**, 162, 317.
 34. Marci, G.; Augugliaro, V.; Munoz, M.J.L.; Martin, C.; Palmisano, L.; Rives, V.; Schiavello, M.; Tilley, R.J.D.; Venezia, A.M.; *J. Phys. Chem.B.* **2001**, 105, 1033.
 35. Daneshvar, N.; Salary, D.; Behnasuady, M.A.; *Iran J. Chem. Chem. Eng.* **2002**, 21, 55.
 36. Li, D.; Haneda, H.; *Chemosphere.* **2003**, 51, 129.
 37. <http://www.ecse.rpi.edu/~schubert/Light-Emitting-Diodes-dot-org/chap21/chap21.htm> 13/09/2010
 38. Yan, X.; Pan, D.; Li, Z.; Liu, Y.; Zhang, J.; Xu, G.; Wu, M.; *Materials Letters.* **2010**, 64, 1833.
 39. Peng, H.; Wang, X.; Li, G.; Pang, H.; Chen, X.; *Materials Letters*, **2010**, 64, 1898.
 40. Selli, E.; Bianchi, C. L.; Pirola, C.; Cappelletti, G.; Ragaini, V.; *Journal of Hazardous Materials.* **2008**, 153, 1136.
 41. Linsebigle, A. L.; Lu, G.; Yates, J.T.; *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
 42. Bickley, R. I.; Gonzalez, T. C.; Lees, J. S.; Palmisano, L.; Tilley, R. J. D.; *J. Solid State Chem.* **1991**, 92, 178.
 43. http://uvifusp.files.wordpress.com/2009/11/grafico-do-espectro-solar_1.jpg
19/09/2010
-

-
44. Irie, H.; Watanabe, Y.; Hashimoto, K.; *Chem. Lett.* **2003**, 32, 772.
 45. Burda, C.; Lou, Y.; Chen, X.; Samia, A. C. S.; Stout, J.; Gole, J. L.; *Nano Lett.* **2003**, 3, 1049.
 46. Ohno, T.; Mitsui, T.; Matsumura, M.; *Chem. Lett.* **2003**, 32, 364.
 47. Anpo, M.; Takeuchi, M.; *J. Catal.* **2003**, 216, 505.
 48. Wang, H. W.; Lin, H. C.; Kuo, C. H.; Cheng, Y. L.; Yeh, Y. C.; *J. Phys. Chem Solids.* **2008**, 69, 633.
 49. Height, M.J.; Pratsinis, E.S.; Mekasuwandumrong, O.; Praserttham, P.; *Applied Catalysis B: Environmental.* **2006**, 63, 305.
 50. Xu, Y.J.; Zhuang, Y.; Fu, X.; *J. Phys. Chem.C.* **2010**, 114, 2669.
 51. <http://photochemistry.wordpress.com/tag/semiconductor/> acesso: 23/07/2010
 52. Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M.I.; Blanco, J.; Gernjak, W.; *Catalysis Today.* **2009**, 147, 1.
 53. Bahnemann, D.W.; Kormann, C.; Hoffmann, M.R.; *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3789.
 54. Brus, L.; *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2555.
 55. Varanda, L.C.; Junior, M.J.; *Química Nova na Escola.* **1999**, n^o9.
 56. Hu, Z.; Oskam, G.; Searson, P.C.; *Journal of Colloid and Interface Science.* **2003**, 263, 454.
 57. Diamond, versão 3.1.
 58. Wang, Z. L.; *Journal of Physics-Condensed Matter.* **2004**, 16, n^o25, 829.
 59. Wang, Y.; Li, X.; Wang, N.; Quan, X.; Chen, Y.; *Separation and Purification Technology.* **2008**, 62, 727.
 60. Peng, Y.; Xu, A.; Deng, B.; Antonietti, M.; Cölfen, H.; *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 2988.
 61. Wang, Z.; Huang, B.; Liu, X.; Qin, X.; Zhang, X.; Wei, J.; Wang, P.; Yao, S.; Zhang, Q.; Jing, X.; *Materials Letter.* **2008**, 62, 2637.
 62. Su, B.T.; Wang, K.; Zuo, X. W.; Um, H.M.; Dong, N.; Tong, Y.C.; Bai, J.; Lei, Z.Q.; *Bull. Mater. Sci.* **2007**, 30, 571.
 63. Newton, M.C.; Firth, S.; Matsuura, T.; Warburton, P.A.; *Journal of Physics: Conference Series.* **2006**, 26, 251.
 64. Wu, L.; Wu, Y.; Shi, Y.; Wei, H.; *Rare Metals.* **2006**, 25, 68 .
 65. Yu, J.; Yu, X.; *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 4902.
-

-
66. Wu, P.Y.; Pike, F.; Zhang, F.; Chan, S.W.; *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2006**, *3*, 272.
67. Singla, M.L.; Shafeeq, M.M.; Kumar, M.; *Journal of Luminescence.* **2009**, *129*, 434.
68. Akyol, A.; Yatmaz, H.C.; Bayramoglu, M.; *Appl. Cat. B Environm.* **2004**, *54*, 19.
69. Jitianu, M.; Goia, D.V.; *Journal of Colloid and Interface Science.* **2007**, *309*, 78.
70. Morkoç, H.; Özgür, Ü.; *Zinc oxide, Fundamental, Materials and Device Technology.* Wiley-VCH, **2009**, 490.
71. Ehrentraut, D.; Sato, H.; Kagamitani, Y.; Sato H.; Yoshikawa, A.; Fukuda, T.; *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials.* **2006**, *52*, 280.
72. Xu, H.; Wang, H.; Zhang, Y.; He, W.; Zhu, M.; Wang, Bo.; Yan, H.; *Ceramics International.* **2004**, *30*, 93.
73. Dem'yanets, L.N.; Lyutin, V.I.; *Journal of Crystal Growth.* **2008**, *310*, 993.
74. E, Matijevic.; *Langmuir.* **1986**, *2*, 12.
75. Gao, X.; Li, X.; Yu, W.; *J. Phys. Chem.B.* **2005**, *109*, 1155.
76. Cullity, B.D.; In elements of x-ray diffraction. **1980**. Wesley publishing Co.
77. Koningsberger, D.C.; Mojet, B.L.; Van Dorssen, G.E.; Ramaker, D.E.; *Topics in Catalysis.* **2000**, *10*, 143.
78. Programa PCPDFWIN, Versão 2.1 de Junho de **2000**.
79. Petkowicz, D.I.; Dissertação de mestrado; **2009**, UFRGS.
80. Kansal, S.K.; Singh, M.; Sud, D.; *Journal of hazardous materials.* **2007**, *141*, 581.
81. Xu, L; Hu, Y.L; Pelligra, C; Chen, C.H; Jin, L; Huang, H; Sithambaram, S; Aindow, M.; Joesten, R; Suib, S.L; *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2875.
82. Zdravkov, B.D.; Cermak, J.J.; Sefara, M.; Janku, J.; *Central european journal of chemistry.* 2007, 385.
83. Musić, S.; Dragčević, D.; Maljković, M.; Popović, S.; *Materials Chemistry and Physics.* **2002**, *77*, 521.
- 84 Li, D.; Haneda, H.; *Chemosphere.* **2003**, *51*, 129.
- 85 Suchanek, W.L.; *Journal of Crystal Growth.* **2009**, *312*, 100.
86. Ali, R; Siew, O.B; *Journal Teknologi.* **2006**, *45(F)*, 31.
87. Talebian, N.; Nilforoushan, M.R.; *Thin Solid Films.* **2010**, *518*, 2210.
88. Jang, Y.J.; Simer, C.; Ohm, T.; *Materials Research Bulletin.* **2006**, *41*, 67.
89. Ullah, R.; Dutta, J; *Journal of Hazardous Materials.* **2008**, *156*, 194.
-

- 90.** Pawinrat, P.; Mekasuwandumrong, O.; Panpranot, J.; *Catalysis Communications*. **2009**, *10*, 1380.
- 91.** Georgekutty, R.; Seery, M.K.; Pillai, S.C. *J. Phys. Chem.C*. **2008**, *112*, 13563.
- 92.** Qiu, X.; Li, L.; Zheng, J.; Liu, J.; Sun, X.; Li, G.; *J. Phys. Chem.C*. **2008**, *112*, 12242.
- 93.** Chakrabarti, S.; Dutta, B.K.; *Journal of Hazardous Materials B*. **2004**, *112*, 269.
- 94.** Wang, R.; Xin, J.H.; Yang, Y.; Liu, H.; Xu, L.; Hu, J.; *Applied Surface Science*. **2004**, 227,312.
- 95** Pare, B.; Singh, P.; Jonnalgadda, S.B.; *Journal of Science & Industrial Research*. **2009**, *Vol. 68*, 724.