

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desenvolvimento de filmes de ZnO
para aplicação em fotocatalise**

TALITA STRÖHER BÜRGER

Prof. Dr. Maria do Carmo Martins Alves
Orientadora

Porto Alegre, abril de 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TALITA STRÖHER BÜRGER

**Desenvolvimento de filmes de ZnO
para aplicação em fotocatalise**

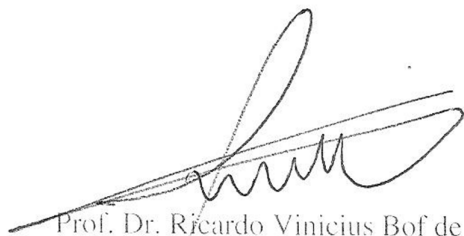
Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em Química

Prof. Dr. Maria do Carmo Martins Alves
Orientadora

Porto Alegre, abril de 2011.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2009 e março de 2011, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Prof.^a Dr. 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:



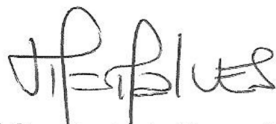
Prof. Dr. Ricardo Vinicius Bof de Oliveira
PGCIMAAT/UFRGS



Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch
IQ/UFRGS



Prof. Dr. Celso Camilo Moro
IQ/UFRGS



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

Talita Ströher Bürger

AGRADECIMENTOS

À professora Maria C. M. Alves pela orientação, ensinamentos, paciência, dedicação, amizade e pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao Rodrigo, com muito amor, por proporcionar momentos de alegria nessa caminhada, pelo apoio emocional, compreensão, ensinamentos e por ter sido um bom ouvinte e debatedor.

À minha família. Em especial aos meus pais, pelo amor, carinho e apoio.

Ao professor Jonder Moraes pelo acolhimento no Laboratório de Espectroscopia de Elétrons, pelos ensinamentos e pelas sugestões neste trabalho.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) – Campinas, pelos tempos de linha concedidos para a realização das medidas de XAS e XPS e pelo importante apoio financeiro fornecido para custeio de passagens aéreas e hospedagem. Aos funcionários do LNLS, pela qualidade dos serviços prestados.

Ao professor Fabiano Rodembusch e ao seu aluno Fabiano Silveira, do Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) – IQ/UFRGS, pelo auxílio nas medidas de fotoluminescência.

Ao professor Marcelo Barbalho e ao professor Ricardo Rego Correia, do Laboratório Laser & Óptica – IF/UFRGS, pelo auxílio nas medidas de DRS.

Aos funcionários do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) – UFRGS, pelo auxílio e pelos serviços prestados.

Ao Instituto de Física pela realização das medidas de DRX.

Ao Instituto de Química pelo ensino de pós-graduação muito qualificado e pelas medidas de UV.

Aos colegas do laboratório: Jéssica, Adriana, Alex, Jocenir, Willian, Marcus e Fabiano pelos momentos de descontração, auxílios, ensinamentos e troca de ideias.

A todos os amigos e demais pessoas que de alguma forma contribuíram para este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Objetivo	3
2.1 Objetivos Específicos	3
3. Revisão Bibliográfica.....	4
3.1 O Óxido de Zinco.....	4
3.2 O Hidróxido de Zinco.....	5
3.3 Método Hidrotérmico: CBD	6
3.4 Banda Proibida nos Sólidos Cristalinos	8
3.5 Aplicação do Óxido de Zinco em Fotocatálise	8
4. Parte Experimental.....	12
4.1 Preparação dos Substratos	12
4.2 Síntese das Amostras.....	12
4.3 Condições Experimentais	13
4.3.1 MEV	13
4.3.2 DRX.....	14
4.3.3 DRS	14
4.3.4 XAS	14
4.3.5 XPS.....	14
4.3.6 PL	15
4.3.7 UV/Vis.....	15
4.4 Reator Fotocatalítico	15
4.5 Princípio das Técnicas de Caracterização	17
4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	17
4.5.2 Difração de Raios-X (DRX)	19
4.5.2.1 Obtenção dos Parâmetros de Rede do ZnO.....	22
4.5.2.2 Cálculo do Tamanho de Cristal: Fórmula de Scherrer	22

4.5.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS).....	23
4.5.3.1 Determinação da Energia da Banda Proibida.....	24
4.5.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS).....	25
4.5.4.1 Tratamento dos Dados de EXAFS.....	28
4.5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)	30
4.5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	32
4.5.7 Espectroscopia Ultravioleta/Visível (UV/Vis).....	34
5. Resultados.....	37
5.1 MEV	37
5.2 DRX	40
5.3 DRS	45
5.4 XAS.....	48
5.5 XPS.....	55
5.6 PL	57
5.7 Determinação da Atividade Fotocatalítica	61
6. Discussão dos Resultados.....	65
7. Conclusões.....	68
Perspectivas	68
8. Participação em Eventos	69
9. Referências Bibliográficas	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas cristalinas do ZnO: em (a) a fase sal-gema, em (b) a blenda e em (c), a wurtzita. Esferas sombreadas e esferas pretas denotam oxigênio e zinco, respectivamente. Adaptado de [6].	4
Figura 2. Arranjo dos átomos nas estruturas do Zn(OH) ₂ . Em (a), a ortorrômbica e em (b), a trigonal. Os átomos de hidrogênio não estão representados.	6
Figura 3. Mecanismo geral da fotocatalise.	10
Figura 4. Imagens de MEV de ZnO com diferentes morfologias aplicadas a fotocatalise. Em (a) <i>nanotrapods</i> ; (b), nanofios orientados; (c), nanodiscos; (d), nanoplacas; (e), nanotubos porosos e em (f), micro/nanoestruturas hierárquicas.	11
Figura 5. Reator de fotocatalise construído neste trabalho.	16
Figura 6. Espectro de absorvância do corante azul de metileno com concentração inicial C ₀ .	16
Figura 7. Representação da estrutura do corante azul de metileno.	17
Figura 8. Representação dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura.	18
Figura 9. Difração de raios-X por dois planos atômicos.	20
Figura 10. Representação esquemática de um difratômetro de raios-X.	20
Figura 11. Designação dos planos através dos índices de Miller.	21
Figura 12. Diagrama esquemático da estrutura hexagonal do ZnO. Em (a), os planos basais e em (b), as faces apolares.	22
Figura 13. Representação das componentes da radiação refletida: especular e difusa.	23
Figura 14. Arranjo óptico do acessório para medidas de DRS. Adaptada de [70].	24
Figura 15. Os vários tipos de processos que ocorrem quando os raios-X interagem com a matéria.	26
Figura 16. Ilustração esquemática simplificada de um experimento de XAS.	27
Figura 17. Espectro de absorção de raios-X na borda-K do zinco para uma amostra de ZnO comercial, mostrando as regiões de XANES e EXAFS.	27
Figura 18. Oscilações de EXAFS na borda-K do zinco para a amostra de ZnO comercial, em (a), e a transformada de Fourier das oscilações em (b).	29
Figura 19. Ilustração do efeito fotoelétrico. Um fotoelétron é ejetado do átomo devido à energia fornecida pelo fóton incidente ($h\nu$).	30

Figura 20. Representação de um analisador de elétrons hemisférico acoplado a uma câmara de análise para XPS.....	31
Figura 21. Espectro de XPS de varredura ampla, do ZnO comercial.....	32
Figura 22. Transições radiativas comumente observadas em fotoluminescência. Em (a), recombinação banda-banda; (b), recombinação de éxcitons; (c) e (d), éxcitons ligados e em (e), recombinação doador-aceitador.	33
Figura 23. Representação de espectrofluorímetro para medidas de PL.....	34
Figura 24. Arranjo experimental de um espectrofotômetro UV/Vis. Adaptado de [80].	35
Figura 25. Imagens de MEV do alumínio não lixado e dos filmes crescidos sobre este substrato, em diferentes tempos. Em (a), alumínio não lixado; (b), Al NLix 24; (c), Al NLix 8 e em (d), Al NLix 4.	37
Figura 26. Imagens de MEV do alumínio lixado e dos filmes crescidos sobre este substrato, em diferentes tempos. Em (a), alumínio lixado; (b), Al Lix 24; (c), Al Lix 8 e em (d), Al Lix 4.	38
Figura 27. Imagens de MEV dos substratos de grafite, lixado e não lixado, e dos filmes sintetizados sobre eles. Em (a), grafite não lixado; (b), grafite lixado; (c), Graf NLix 24; em (d), Graf Lix 24.....	39
Figura 28. Representação das sequências de crescimento hierárquico observadas em ZnO.....	40
Figura 29. Difratoograma do ZnO comercial.....	40
Figura 30. Difratoogramas dos filmes crescidos sobre alumínio não lixado.	41
Figura 31. Difratoograma do filme crescido sobre alumínio lixado.....	42
Figura 32. Difratoogramas dos filmes crescidos sobre grafite não lixado e lixado.....	42
Figura 33. Representação esquemática de hexágonos com diferentes relações de aspecto.	43
Figura 34. Espectro DRS-UV/Vis (DRUV) do ZnO Ref (comercial).....	46
Figura 35. Espectro DRUV do substrato alumínio não lixado e das amostras crescidas sobre este substrato.....	46
Figura 36. Espectro DRUV do alumínio lixado e das amostras crescidas sobre este substrato. A amostra Al Lix 8 TT refere-se ao filme Al Lix8 que sofreu tratamento térmico posterior, a 400 °C por três horas ao ar.	47
Figura 37. Espectro DRUV dos substratos grafite lixado e não lixado e das amostras crescidas sobre eles.....	47

Figura 38. Espectro EXAFS na borda-K do Zn para o ZnO comercial e para as amostras crescidas sobre alumínio não lixado (Al NLix 8, Al NLix 4) e sobre grafite lixado (Graf Lix 24).	49
Figura 39. Sinal de EXAFS na borda-K do Zn para a amostra de Zn(OH) ₂ e para as amostras crescidas sobre alumínio lixado (Al Lix 24, Al Lix 8, Al Lix 4) e sobre alumínio não lixado (Al NLix 24).	49
Figura 40. Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS para o ZnO padrão e para as amostras crescidas sobre alumínio não lixado (Al NLix 8, Al NLix 4) e sobre grafite lixado (Graf Lix 24).	50
Figura 41. Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS para a amostra Zn(OH) ₂ e para as amostras crescidas sobre alumínio lixado (Al Lix 24, Al Lix 8 e Al Lix 4) e sobre alumínio não lixado (Al NLix 24).	51
Figura 42. TF do ZnO Ref. As esferas representam o dado experimental e a linha contínua, o teórico. (fator $\mathfrak{R} = 0,0407$)	51
Figura 43. TF da amostra Al NLix 4. As esferas representam o dado experimental e a linha contínua, o teórico. (fator $\mathfrak{R} = 0,00762$)	52
Figura 44. TF das oscilações de EXAFS para a amostra Al Lix 24. As esferas vermelhas representam o dado experimental e a linha preta, o teórico. (fator $\mathfrak{R} = 0,0096$)	52
Figura 45. TF das oscilações de EXAFS para a amostra Al Lix 4. As esferas em rosa representam o dado experimental e a linha preta, o teórico. (fator $\mathfrak{R} = 0,012$)	53
Figura 46. Representação dos valores das distâncias Zn-O e Zn-Zn para o ZnO de estrutura cristalina hexagonal, obtidas por EXAFS.	54
Figura 47. Representação dos valores das distâncias Zn-O e Zn-Zn para o Zn(OH) ₂ na estrutura trigonal (tipo CdI ₂), obtidas por EXAFS.	54
Figura 48. Espectros de XPS da região do Zn 2p. Em (a) o ZnO Ref, em (b) a amostra Al Lix 24 e em (c), Graf NLix 24.	55
Figura 49. Espectros de XPS da região do O 1s. Em (a) o ZnO Ref, em (b) a amostra Al Lix 24 e em (c), Graf NLix 24.	56
Figura 50. Espectro de XPS na região do Al 2p _{3/2} para a amostra Al Lix 24.	56
Figura 51. Espectro de fotoluminescência da referência de ZnO e das amostras de ZnO crescido em alumínio não lixado e grafite lixado, em iguais condições de síntese.	57
Figura 52. Espectro PL da amostra Al NLix 4.	58

Figura 53. Deconvolução das curvas de emissão do ZnO Ref e dos filmes Al NLix 24 e Graf Lix 24. As esferas cinzas representam o dado experimental e em roxo, azul e verde, as gaussianas.	59
Figura 54. Deconvolução da curva de emissão da amostra Al NLix 4. As esferas cinzas representam o dado experimental e em roxo e azul, as gaussianas.	59
Figura 55. Representação esquemática dos níveis de defeitos na banda proibida do semicondutor, responsáveis por algumas emissões de luminescência observadas no ZnO.	60
Figura 56. Espectros de fotoluminescência normalizados.	61
Figura 57. Fotodegradação do corante azul de metileno frente aos filmes de ZnO em comparação ao ZnO Ref e sem adição de catalisador.	62
Figura 58. Regressão linear para a função de $\ln(C_0/C)$ versus o tempo de exposição à radiação UV.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Relação dos reagentes utilizados nas sínteses.....	12
Tabela II. Relação de substratos e os tempos utilizados nas deposições.	13
Tabela III. Descrição das transições observadas em fotoluminescência.	33
Tabela IV. Posição (2θ , em graus) e áreas relativas (%) dos 3 principais picos de difração característicos do ZnO. Na última coluna, a relação entre as áreas dos picos referentes aos planos (002) e (100).	43
Tabela V. Parâmetros de rede (em Å) da célula unitária hexagonal do ZnO.....	44
Tabela VI. Valores dos tamanhos de cristal (D) calculados a partir da fórmula de Scherrer.....	45
Tabela VII. Valores de energia da banda proibida, E_g , para os filmes de ZnO, obtidos a partir dos espectros de DRUV.....	48
Tabela VIII. Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para as duas primeiras camadas de átomos, onde N é o número de coordenação da primeira camada (1 para Zn-O) e da segunda camada (2 para Zn-Zn), fornecendo distâncias interatômicas (R , em Å) e fator de Debye-Waller (σ^2 , em Å ²) para os diferentes filmes.....	53
Tabela IX. Comprimento de onda, λ (em nm), das emissões observadas nos espectros de fotoluminescência do ZnO Ref e dos filmes de ZnO.....	60
Tabela X. Constantes de velocidade de degradação para os testes fotocatalíticos.	63

RELAÇÃO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- DRX – Difração de Raios-X
- DRS – Espectroscopia de Reflectância Difusa (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*)
- XAS – Espectroscopia de Absorção de Raios-X (*Absorption Spectroscopy*)
- XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)
- ESCA – Análise Química por Espectroscopia de Elétrons (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*)
- PL – Fotoluminescência (*Photoluminescence*)
- UV/Vis – Ultravioleta/Visível
- 1D – Uma dimensão
- 2D – Duas dimensões
- 3D – Três dimensões
- CBD – Deposição por Banho Químico
- BV – Banda de Valência
- BC – Banda de Condução
- $h\nu$ – Energia do fóton de radiação incidente
- e_{BC}^- – Elétron na banda de condução
- h_{BV}^+ – Lacuna (carga positiva) gerada na banda de valência
- $\cdot OH$ – Radical hidroxila
- M – Concentração em mol/l
- XAFS – Estrutura Fina de Absorção de Raios-X (*X-ray Absorption Fine Structure*)
- EXAFS – Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)
- TF – Transformada de Fourier
- SXS – Espectroscopia de Raios-X Moles (*Soft X-ray Spectroscopy*)
- EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva (*Energy Dispersive Spectroscopy*)
- d – Distância entre dois planos atômicos cristalinos
- θ – Ângulo de incidência do feixe de raios-X monocromático
- n – número inteiro
- λ – Comprimento de onda da radiação incidente

(hkl) – Índices de Miller de um plano cristalino

$(hkil)$ – Índices de Miller-Bravais, utilizado em simetria hexagonal

d_{hkl} – Distância interplanar do plano cristalino (hkl)

D – Diâmetro de cristal

k_s – Constante de Scherrer

$\beta_{2\theta}$ – Largura a meia altura do pico de difração

$\cos \theta_{máx}$ – Cosseno do ângulo de difração

PTFE – Politetrafluoretileno (teflon®)

E_g – Energia (ou largura) da banda proibida

R_∞ – Camada de pó com espessura infinita

I_0 – Intensidade da radiação incidente

I_t – Intensidade da radiação transmitida

α – Absortividade ou coeficiente de absorção

s – Fator de espalhamento

λ_g – Comprimento de onda relacionado à transição BV→BC

$dR(\lambda)/d\lambda$ – Derivada primeira do Sinal de DRS

h – Constante de Planck

ν_g – Frequência da transição BV→BC

c – Velocidade da luz no vácuo

I_{ref} – Intensidade da radiação da referência metálica em experimentos de XAS

x – Espessura da amostra na equação que descreve a absorção de raios-X

μ – Coeficiente de absorção de raios-X

XANES – Espectroscopia de Absorção de Raios-X Próxima à Borda (*X-ray*

Absorption Near Edge Spectroscopy)

E – Energia do fóton de radiação incidente

E_L – energia de ligação do elétron no nível atômico que origina-o

E_c – energia cinética do elétron

$\chi(\vec{k})$ – Função que descreve as oscilações da região de EXAFS

k – módulo do vetor de onda associado ao elétron

E_0 – energia do elétron em $\vec{k} = 0$

S_0^2 – fator de redução de amplitude

σ – fator de Debye-Waller

R_i – distância do espalhador da camada i até o átomo central

$F_{eff_i}(\vec{k}, \theta)$ – Amplitude de espalhamento efetivo do fotoelétron com vetor de onda \vec{k}

e ângulo de espalhamento θ

$\varphi_i(\vec{k})$ – Deslocamento de fase do espalhamento

$\lambda(\vec{k})$ – Caminho livre médio do fotoelétron

fator \mathfrak{R} – fator utilizado para verificar a qualidade de uma simulação em EXAFS

ϕ_a – Função trabalho do analisador

E_x – Energia excitônica

E_p – Energia do fónon

T – Transmitância da amostra

A – Absorbância (ou absorvância)

ε – Absortividade molar

b – Caminho óptico da radiação

c' – Concentração de analito

C – Concentração da solução de corante nas alíquotas, proporcional à absorbância

C_0 – Concentração proporcional à absorbância da solução do corante no tempo zero

k_{ap} – Constante de velocidade aparente

dC/dt – Taxa de degradação do corante em função do tempo

RESUMO

Este estudo foi dedicado à síntese e à caracterização de filmes de ZnO crescidos sobre substratos de alumínio e de grafite. A síntese foi realizada através de método hidrotérmico que é um método simples e de baixo custo. A associação de diferentes técnicas de caracterização permitiu estudar as propriedades eletrônicas e estruturais dos filmes obtidos e avaliar o desempenho dos mesmos frente à fotodegradação do azul de metileno. Foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopias de Reflectância Difusa (DRS), de Raios-X na borda-K do Zn (XAS), de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS) e Fotoluminescência. Os resultados mostraram uma forte influência do substrato na morfologia dos filmes. Os filmes de ZnO, de estrutura cristalina hexagonal, apresentaram defeitos estruturais que geram emissão na faixa do espectro visível. A maior eficiência fotocatalítica para a decomposição do azul de metileno foi associada ao filme com menor quantidade de defeitos estruturais.

ABSTRACT

This study was dedicated to the synthesis and characterization of ZnO films grown on aluminum and graphite substrates. The synthesis was carried out through the hydrothermal method that is simple and low cost. The association of different characterization techniques allowed the study of electronic and structural properties of the films in order to evaluate their performances towards methylene-blue photo-decomposition. The Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS), X-ray Absorption Spectroscopy at the Zn K edge (XAS), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and photoluminescence techniques were used. The results showed a strong influence of the substrate in the morphology of the films. The ZnO films with hexagonal crystalline structure, present defects in their structure that generates emissions in the visible spectrum. The highest photocatalytic efficiency to the methylene blue decomposition was associated to the film with the lower quantity of structural defects.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais micro e nanoestruturados tem se mostrado crucial para o delineamento e aplicação direta destes materiais em dispositivos microeletrônicos, químicos e biológicos. São várias as aplicações existentes nos campos das células fotovoltaicas, baterias, capacitores, dispositivos para armazenamento de hidrogênio, dispositivos emissores de luz, catalisadores, entre outros ^[1].

O estudo do óxido de zinco (ZnO) vem se desenvolvendo há muitos anos, e o interesse por este material tem aumentado devido à sua versatilidade, com variadas morfologias e disponibilidade de fabricação simples e de baixo custo. Embora ainda existam questões não respondidas a respeito das propriedades fundamentais deste material, em particular aquelas relativas a defeitos e bandas de luminescência no visível ^[2], grande progresso tem sido feito nos métodos de síntese e fabricação de dispositivos a base de ZnO.

O ZnO é atrativo para aplicações eletrônicas e optoeletrônicas devido à sua característica de semicondutor com banda proibida direta de 3,37 eV, o que faz dele transparente à luz visível, e apto a operar em comprimentos de onda na faixa do UV até o azul. Sua energia de ligação excitônica de 60 meV, maior quando comparada a do nitreto de gálio (GaN) com ~25 meV, aumenta a eficiência de emissão de luz. Ele ainda exibe melhor resistência à radiação do que o GaN para possíveis dispositivos usados no espaço e aplicações nucleares. Pode também ser crescido sobre substratos amorfos, como o vidro, em temperaturas relativamente baixas da ordem de 50°C ^[3].

Para aplicações em fotoquímica, como a degradação de corantes orgânicos, o ZnO tem atraído muito interesse pois, tal como o dióxido de titânio (TiO₂), apresenta habilidade na desintoxicação do meio através de mecanismos fotocatalíticos similares. Entretanto, o TiO₂, em muitos casos, somente é excitado por radiação UV, o que não é atraente do ponto de vista econômico; já o ZnO tem ação conhecida sob irradiação com luz solar ^[4].

Muitos métodos podem ser usados na síntese de sólidos inorgânicos. Alguns sólidos podem ser facilmente preparados através de diferentes rotas. Já aqueles que não são termodinamicamente estáveis podem ser muito mais difíceis de preparar e podem requerer métodos especiais. Sólidos inorgânicos podem ser produzidos na forma de filmes, fibras, espumas, cerâmicas, pós, nanopartículas e monocristais. A otimização do procedimento de síntese/fabricação é crucial, visto que as propriedades finais de um sólido dependem fortemente do seu tamanho e da sua morfologia ^[5].

Assim, o presente trabalho é dedicado ao desenvolvimento de filmes de ZnO para aplicação em fotocatalise, o que torna necessário o entendimento das propriedades eletrônicas e estruturais deste material. Desta forma, o uso de várias técnicas físico-químicas de caracterização é imprescindível. Neste trabalho foram utilizadas: a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Difração de Raios-X (DRX) e as Espectroscopias de Reflectância Difusa (DRS, do inglês, *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) no UV/Vis, de Absorção de Raios-X (XAS, ou *X-Ray Absorption Spectroscopy*), de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e de Fotoluminescência (PL, *Photoluminescence*).

Além deste capítulo introdutório, a dissertação está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho. No capítulo 3 é apresentada uma revisão bibliográfica que aborda o ZnO, suas propriedades e aplicações gerais, o hidróxido de zinco em suas estruturas cristalinas, o método químico utilizado para a deposição dos filmes e o uso do ZnO em fotocatalise. O capítulo 4 refere-se à parte experimental do trabalho e trata sobre a metodologia de crescimento dos filmes, as condições experimentais de caracterização e o tratamento de dados. A seguir é descrito o reator desenvolvido neste trabalho, onde foram realizados testes de degradação fotocatalítica de azul de metileno com os filmes de ZnO sintetizados. No último item deste capítulo encontram-se os princípios das técnicas utilizadas. No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos e no capítulo 6, as discussões. Por fim, as conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 7. As participações em eventos estão listadas no capítulo 8 e as referências bibliográficas no capítulo 9.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar filmes de ZnO, crescidos sobre diferentes substratos utilizando o método hidrotérmico e investigar o uso destes em fotocatalise.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1) Crescimento de filmes de ZnO sobre substratos de alumínio e de carbono;
- 2) Caracterização das propriedades eletrônicas e estruturais através de diferentes técnicas;
- 3) Desenvolver um reator para estudos de fotocatalise e testar a atividade fotocatalítica dos filmes de ZnO para a degradação de corantes;
- 4) Buscar correlacionar a atividade fotocatalítica com as propriedades eletrônicas e estruturais dos filmes produzidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O ÓXIDO DE ZINCO

O interesse na preparação de ZnO micro e nanoestruturado tem origem nas suas propriedades elétricas e ópticas, as quais o tornam um material multifuncional muito importante. O ZnO, em sua forma natural conhecida como zincita, é um semicondutor cuja ionicidade o situa entre os semicondutores covalentes e iônicos. Sua estrutura cristalina pode ser do tipo sal-gema (estrutura NaCl), blenda ou wurtzita, como mostrado na Figura 1. Em condição ambiente, a fase wurtzita é a mais estável, já a fase blenda pode ser estabilizada pelo crescimento em substratos cúbicos e a sal-gema pode ser obtida a altas pressões da ordem de 5 GPa ^[6].

A estrutura wurtzita tem uma célula unitária hexagonal com parâmetros de rede $a = b = 3,2495 \text{ \AA}$, $c = 5,2069 \text{ \AA}$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ ^[7].

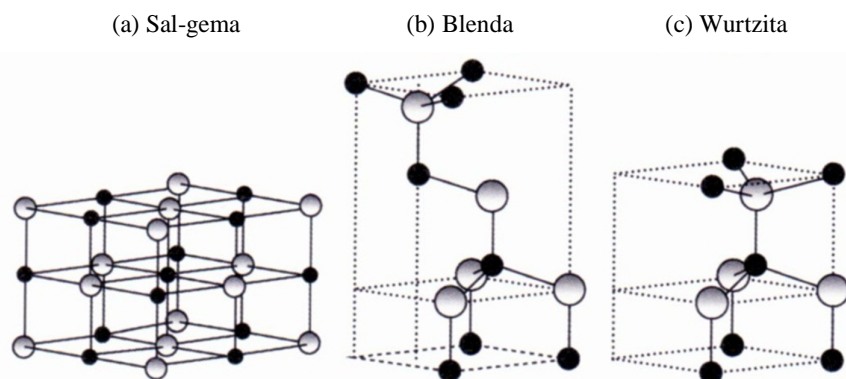


Figura 1. Representação das estruturas cristalinas do ZnO: em (a) a fase sal-gema, em (b) a blenda e em (c), a wurtzita. Esferas sombreadas e esferas pretas denotam oxigênio e zinco, respectivamente. Adaptado de [6].

A densidade do ZnO é de $5,605 \text{ g/cm}^3$, possui coloração branca, se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a 2070 K ^[8], possuindo portanto alta estabilidade química. O ZnO possui banda proibida direta de $3,37 \text{ eV}$ ^[9], ou seja, está na faixa estabelecida de $0,2$ a 4 eV para materiais semicondutores ^[10]. Sua alta energia de ligação excitônica (60 meV) ^[9] assegura emissão excitônica eficiente à temperatura ambiente. Apresenta elevada atividade óptica e luminescente, além de alta abundância natural e baixa toxicidade ^[11]. Suas propriedades elétricas são radicalmente alteradas através de dopagem ^[12] onde o semicondutor, que é naturalmente tipo-*n*, pode passar a ser tipo-*p*. Trabalhos recentes

mostram mudanças do material de semicondutor para metálico devido à sua interação com hidrogênio [13].

No contexto deste trabalho é importante destacar a utilidade dos filmes micro e nanoestruturados de semicondutores na fabricação de um grande número de dispositivos de estado sólido e ressaltar também o seu amplo campo de pesquisa. Neste sentido, sua produção por via química surge como um interessante campo científico e tecnológico.

O ZnO se tornou um dos materiais mais importantes para aplicações em nanotecnologia, possibilitando a fabricação de lasers no ultravioleta [14], diodos emissores de luz [15], sensores [16], e tem recebido enorme atenção científica devido às suas promissoras aplicações em dispositivos optoeletrônicos [17], geradores piezoelétricos [18], células solares [19], biodispositivos [20] e na fotocatalise, pela degradação e completa eliminação de poluentes do meio-ambiente [21].

A síntese de ZnO explora atualmente nanoestruturas unidimensionais (1D), tais como fios, barras e tubos, e estruturas em duas dimensões (2D) incluindo lâminas (folhas) e laços (tipo fita) [22]. Há também as estruturas de ZnO em três dimensões (3D), por exemplo, anéis, arcos, hélices, molas e redes de nanofios [23].

3.2 O HIDRÓXIDO DE ZINCO

O hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) é um intermediário da reação de formação do ZnO em alguns métodos. Em sua forma natural, é encontrado em vários minerais tais como: a wulfingita, a sweetita e a ashoverita [24], e possui coloração branca.

Em condição ambiente, a fase mais estável é a ϵ - $Zn(OH)_2$ de estrutura ortorrômbica, na qual tetraedros de ZnO_4 formam uma rede 3D. Outro tipo de estrutura cristalina é a tipo- α , com uma rede em camadas duplas tendo o Zn uma coordenação tetraédrica bem como octaédrica. Dentre as estruturas desconhecidas estão as chamadas β e γ . As fases de $Zn(OH)_2$ obtidas a altas pressões inclui o tipo- CdI_2 trigonal – recuperada em condição ambiente a partir de 11-12 GPa e 400 °C –, um intermediário tetragonal e uma fase ortorrômbica (em alta temperatura e alta pressão) [25].

A Figura 2 mostra as estruturas do $Zn(OH)_2$ nas fases ortorrômbica e trigonal, onde a mais provável é a primeira. As estruturas foram desenhadas utilizando o *software* Diamond [26].

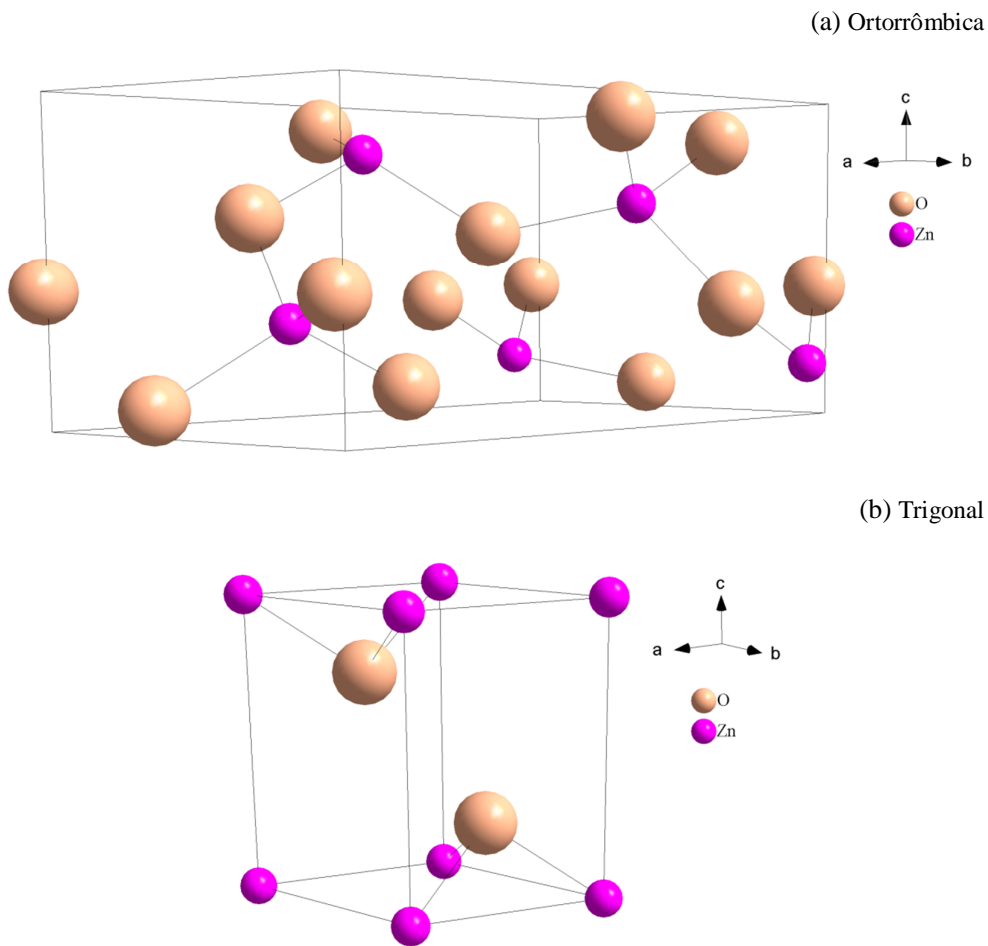


Figura 2. Arranjo dos átomos nas estruturas do $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Em (a), a ortorrômbica e em (b), a trigonal. Os átomos de hidrogênio não estão representados.

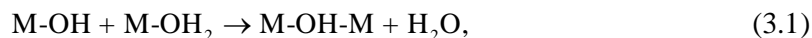
3.3 MÉTODO HIDROTÉRMICO: CBD

O conceito de síntese hidrotérmica abrange temperaturas acima da ambiente e pressão de 1 bar (0,98 atm) ^[27]. Em geral, refere-se a reações heterogêneas em fase aquosa que utilizam água/vapor a pressão e temperatura mais elevadas como uma forma de acelerar as reações entre sólidos. A água tem duas funções, atuando como transmissora de uma pressão média e como solvente. Alguns ou todos os reagentes são parcialmente solúveis em água sob pressão e isso permite que as reações ocorram em líquido e/ou vapor, ou com o auxílio destes. Na ausência de água, tais reações ocorreriam somente em altas temperaturas ^[28].

A síntese hidrotérmica tem sido bastante utilizada na fabricação de ZnO micro e nanoestruturado ^[29] revelando-se um método muito simples e efetivo na preparação de

materiais cristalinos, obtidos em temperaturas relativamente baixas. A deposição por banho químico ou CBD (*Chemical Bath Deposition*) de filmes de óxidos metálicos envolve a precipitação controlada em um substrato via hidrólise e/ou reações de condensação de íons metálicos e/ou complexos em solução aquosa ^[30]. No CBD, a morfologia do cristal é fortemente influenciada pelas condições experimentais, incluindo especiação química na solução (ligantes, pH, metal, contra-íon, força iônica), nível de supersaturação, temperatura e natureza do substrato ^[31]. A morfologia dos filmes (ou pós) necessita ser otimizada para cada aplicação, como é o caso do efeito desta sobre a atividade catalítica e fotocatalítica ^[32].

Para entender os processos físico-químicos envolvidos neste método de síntese do ZnO é interessante entender os processos que ocorrem em solução. Em uma solução aquosa, cátions de metal M^{z+} são solvatados pela água originando íons do tipo $[M(OH_2)_n]^{z+}$. A ligação M-OH₂ é polarizada, o que facilita a desprotonação da molécula de água coordenada. Em soluções diluídas, uma gama de espécies pode existir tais como $[M(OH_2)_{n-p}(OH)_p]^{(z-p)+}$ e $[M(OH)_n]$; por fim, oxi-ânions são formados. A fim de formar espécies polinucleares, o que subsequentemente origina partículas de óxidos metálicos, reações envolvendo condensação devem ocorrer. Dois importantes processos são conhecidos: em (3.1) está representada a formação de uma ponte “OH” pela reação de uma espécie metal-hidroxila e uma metal-água,



e em (3.2) tem-se a formação de uma ponte “Oxi”, a partir da desidrogenação



O Zn(OH)₂ é anfótero e a complexação por OH⁻ pode levar a espécies solúveis tais como $[Zn(OH)_3^-]$ e $[Zn(OH)_4^{2-}]$ e assim, o Zn(OH)₂ é mais solúvel em solução básica do que uma simples consideração de produto de solubilidade ($\sim 10^{-17}$) poderia sugerir ^[33].

No CBD de ZnO, os agentes de crescimento são empregados para manter baixa a concentração do Zn²⁺ livre em solução. O aumento da temperatura do banho promove a dissociação controlada do complexo de zinco, levando a supersaturação controlada do metal livre. O Zn²⁺ é um íon metálico lábil em solução aquosa e o equilíbrio dentro da solução, em geral, é atingido rapidamente ^[34, 35].

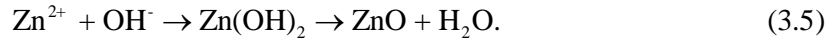
Na preparação dos filmes deste trabalho, as reações fundamentais que ocorrem na síntese do ZnO são a decomposição térmica do hexametenotetramina (HMT) gerando formaldeído e amônia, com a posterior ação desta como uma base em solução aquosa:



De forma simplificada, a precipitação dos íons Zn²⁺ ocorre a partir de duas vias:



ou



As moléculas orgânicas presentes na solução promovem ou inibem o crescimento dos cristais. O agente de crescimento, etilenodiamina (EDA) controla a solubilidade do Zn^{2+} através de dois efeitos importantes: (i) os grupamentos amina da diamina são básicos, causando um aumento do pH – o pH é importante porque Zn^{2+} e OH^- formam complexos hidro-zinco ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) que afetam a solubilidade do zinco e precipitam como $\text{ZnO}_{(s)}$ via reação de desidrogenação a elevadas temperaturas –; (ii) e são complexantes do íon Zn^{2+} , aumentando a solubilidade do zinco [36, 37].

3.4 BANDA PROIBIDA NOS SÓLIDOS CRISTALINOS

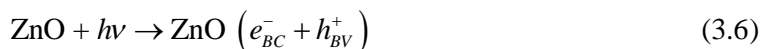
As propriedades ópticas e elétricas das substâncias no estado sólido são tratadas com base no modelo de bandas. Segundo esta teoria, a presença de infinitas espécies (átomos ou íons) nos retículos cristalinos característicos de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando conjuntos de níveis de energia que recebem o nome de bandas. Em particular, os materiais cristalinos possuem uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC) e a diferença de energia entre as duas bandas, denominada região da banda proibida (*E_g*, em inglês, *band gap*) determinará quão facilmente uma corrente de elétrons passará através do material. Nos metais estas bandas estão sobrepostas, há ausência da banda proibida, de forma que existem grandes quantidades de elétrons livres. O tamanho da separação entre BV e BC define se o material é isolante ou semicondutor. Nos materiais semicondutores os elétrons que atravessam a banda proibida e se localizam na BC, são livres para se movimentarem pelo material. Essa transição produz lacunas (cargas positivas) na BV. Nos isolantes a energia necessária para a transição é muito alta e a probabilidade de encontrar elétrons na BC é reduzida [38].

3.5 APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO EM FOTOCATÁLISE

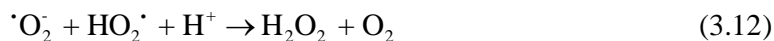
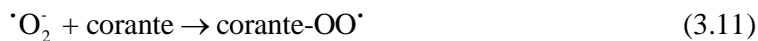
Óxidos metálicos são uma classe de materiais empregados com sucesso na área de fotocatalise, com aplicações que vão de vidros autolimpantes a processos oxidativos avançados [39]. Devido ao forte apelo ambiental, com o desenvolvimento de métodos de

tratamento de águas e descartes industriais, esses materiais vêm sendo muito estudados. Algumas características desejadas são estabilidade física e química, alta capacidade oxidativa, largura de banda proibida na região do UV ou no visível, baixo custo, alta disponibilidade e baixa toxicidade. O TiO₂, em particular o Degussa P-25^[40], é o mais amplamente utilizado. O uso do ZnO como alternativa oferece grandes possibilidades como fotocatalisador em processos de degradação de diversos compostos orgânicos, já que atua com mecanismo similar ao do TiO₂ e possui a vantagem de apresentar elevada luminescência devido a sua alta eficiência quântica (razão entre a quantidade de fótons absorvidos e emitidos a partir de uma radiação incidente)^[41].

O mecanismo geral de fotocatalise^[42] requer a excitação do semicondutor com fótons, seguido pela formação do par elétron-lacuna (éxciton) na superfície do catalisador (Eq. (3.6)). As reações ocorrerão em duas frentes: na banda de valência e na banda de condução. Na banda de valência, as lacunas (h_{BV}^+) com alto potencial oxidativo, propiciam a oxidação direta da matéria orgânica (corante) (Eq. (3.7)). O radical hidroxila, $\cdot\text{OH}$, pode ser formado pela decomposição da água (Eq. (3.8)) ou pela reação da lacuna com o ânion OH⁻ (Eq. (3.9)). Este radical é um oxidante extremamente forte e não seletivo, cujo potencial de redução é de 3,06 V, que decompõe parcial ou completamente diversas moléculas orgânicas.



Na banda de condução, os elétrons (e_{BC}^-) promovem a redução do oxigênio molecular a ânion peróxido (Eq. (3.10)). Este radical, na presença de moléculas orgânicas, pode formar peróxidos orgânicos (Eq. (3.11)) ou peróxido de hidrogênio (Eq. (3.12)).



Os elétrons na banda de condução também são responsáveis pela produção de radicais hidroxila, espécies que são indicadas como as causadoras primárias da mineralização da matéria orgânica (Eq. (3.13)). O mecanismo geral é apresentado na Figura 3.



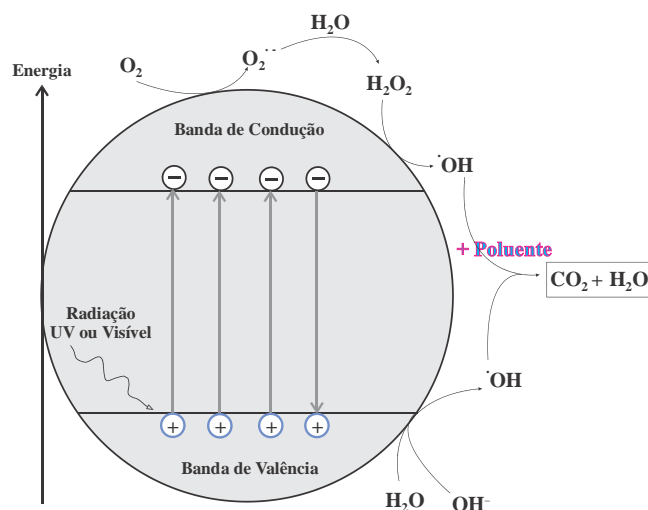


Figura 3. Mecanismo geral da fotocatalise.

O ZnO oferece vantagens econômicas e melhor performance frente ao TiO_2 [43, 44, 45]. O uso destes materiais na forma de pó traz alguns problemas como a dificuldade de recuperação após o processo e o potencial risco à saúde e ao meio ambiente [46]. Por esses motivos, a pesquisa nesta área procura desenvolver catalisadores suportados, na forma de filmes. A imobilização pode ser alcançada através de métodos de deposição que incluem síntese hidrotérmica, sol-gel, *spray* pirólise e *magnetron sputtering* [47, 48, 49].

A maior desvantagem na utilização de filmes suportados é a diminuição da área superficial se comparado aos materiais na forma de pó e livres em solução, havendo com isso um decréscimo na atividade catalítica [50]. Essa dificuldade pode ser contornada com a otimização dos materiais micro e nanoestruturados, onde estes apresentem elevada área específica.

O comportamento fotocatalítico do ZnO com diversas morfologias vem sendo estudado. Como exemplos tem-se *nanotetrapods* [51], nanofios orientados [52] e não-orientados, nanodiscos [53], nanoplacas [54], nanotubos porosos [55] e micro/nanoestruturas hierárquicas [56, 57]. Imagens de microscopia destas estruturas são apresentadas na Figura 4.

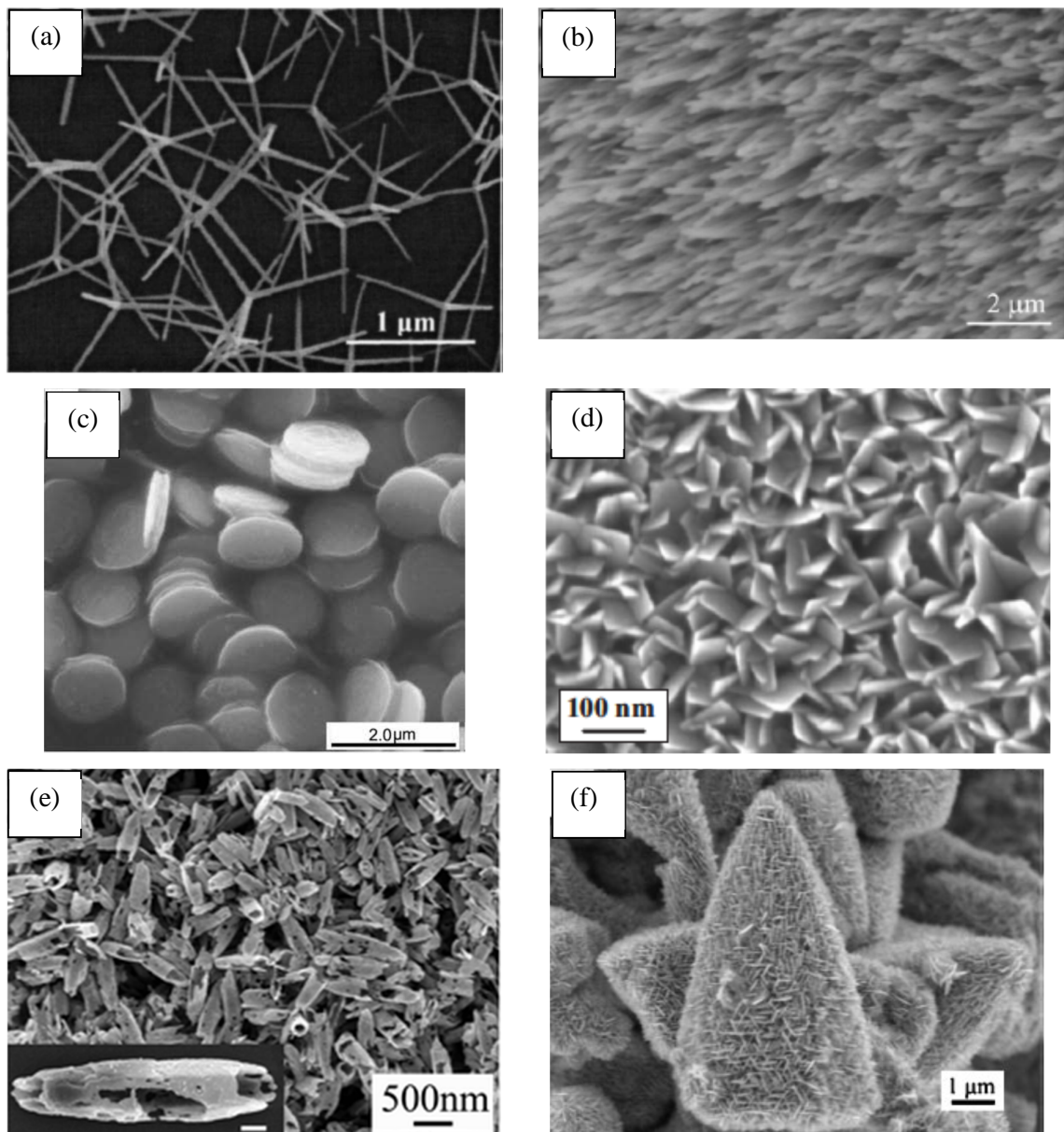


Figura 4. Imagens de MEV de ZnO com diferentes morfologias aplicadas a fotocatalise. Em (a) *nanotetrapods*; (b), nanofios orientados; (c), nanodiscos; (d), nanoplacas; (e), nanotubos porosos e em (f), micro/nanoestruturas hierárquicas.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Neste trabalho foram sintetizados filmes de ZnO, crescidos sobre substratos de alumínio e de grafite. A lista de reagentes utilizados é apresentada na Tabela I. Neste capítulo, inicialmente, será apresentada a metodologia de preparação e de caracterização dos filmes. Após, serão apresentados os princípios das técnicas de análise utilizadas, a saber: MEV, DRX e as espectroscopias DRS, XAS, XPS, PL e UV/Vis.

Tabela I. Relação dos reagentes utilizados nas sínteses.

Reagente	Procedência	Pureza (%)
Nitrato de zinco hexa-hidratado	Synth	96
Hexametilenoctetramina	Synth	99
Etilenodiamina	Vetec	99

4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Foram utilizados os seguintes substratos:

- Alumínio proveniente de latas de refrigerante, cortado manualmente nas dimensões de $2 \times 2 \text{ cm}^2$;
- Grafite, da marca MERSEN, com espessura de 0,50 mm, cortado nas mesmas dimensões do alumínio.

Antes de iniciar a limpeza dos substratos, alguns deles foram polidos com palha de aço comercial. Na Tabela II, onde é apresentada a lista das amostras preparadas, estão indicados quais passaram por este procedimento.

Os substratos passaram por uma limpeza em ultrassom, onde ficaram mergulhados em solução ácida de H_2SO_4 , 50 % em volume. O tempo de sonificação foi de 3 minutos para cada lado do substrato. Após o enxágue com água deionizada, a secagem foi feita em estufa a aproximadamente $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Após a limpeza, os substratos estavam prontos para a deposição de ZnO por via química, segundo as condições descritas a seguir.

4.2 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

O ZnO foi sintetizado utilizando nitrato de zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), hexametilenoctetramina (HMT, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) e etilenodiamina (EDA, $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$). A síntese dos

filmes constituiu-se de duas etapas, sendo ambas realizadas em autoclave de vidro (SCHOTT) mergulhado em um banho de óleo, sob agitação e aquecimento. Na primeira etapa foi preparada uma solução contendo $0,020 \text{ mol.l}^{-1}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $0,020 \text{ mol.l}^{-1}$ de HMT em 50 ml de água deionizada. Esta solução foi introduzida na autoclave, onde um substrato ficou mergulhado e permaneceu na temperatura de $60 \text{ }^\circ\text{C}$, durante tempos de reação que variaram entre 4 e 24 horas. Na segunda etapa, a amostra da primeira fase (substrato + material depositado) foi mergulhada em uma solução contendo os mesmos reagentes da primeira etapa com adição de $0,040 \text{ mol.l}^{-1}$ de EDA aos 50 ml de solução. Esta solução foi aquecida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas. Na Tabela II são apresentados os tempos de reação de cada uma das etapas. Ao final do procedimento, as amostras foram secas em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora e armazenadas em dessecador.

Tabela II. Relação de substratos e os tempos utilizados nas deposições.

Substrato	Tempo 1ª Etapa	Tempo 2ª Etapa	Nome da Amostra
Alumínio não lixado	4 h	4 h	Al NLix 4
	8 h	4 h	Al NLix 8
	24 h	4 h	Al NLix 24
Alumínio lixado	4 h	4 h	Al Lix 4
	8 h	4 h	Al Lix 8
	24 h	4 h	Al Lix 24
Grafite não lixado	24 h	4 h	Graf NLix 24
Grafite lixado	24 h	4 h	Graf Lix 24

As amostras serão identificadas ao longo do texto pelo tipo de substrato, tratamento (lixado e não lixado) e tempo da primeira etapa que é o fator que as diferencia. Para fins de comparação, foi adquirido ZnO comercial (Riedel-de Haën) com pureza $> 99\%$ que será identificado como ZnO Ref.

4.3 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

4.3.1 MEV

As amostras foram fixadas em porta-amostra metálico e após, recobertas com um filme de ouro metálico. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL-JSM 6060 e a tensão de aceleração foi de 20 kV. As análises foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS.

4.3.2 DRX

Os experimentos de DRX foram realizados no Instituto de Física da UFRGS, em um Difratorômetro Siemens D-500, usando a linha $K\alpha$ do Cu. Foi utilizado um passo de $0,05^\circ$ e velocidade de varredura de $0,05^\circ/\text{min}$. Os planos cristalinos das amostras foram identificados através da base de dados cristalográficos do *software* PCPDFWIN^[58].

4.3.3 DRS

As medidas de DRS foram realizadas no Laboratório Laser & Óptica, do Instituto de Física. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Cary 5000, com esfera integradora modelo DRA-1800 (PMT/InGaAs). A faixa espectral da coleta de dados foi de 200 a 800 nm.

4.3.4 XAS

As medidas de XAS foram executadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. Os experimentos foram realizados na linha XAFS2, no modo transmissão e à temperatura ambiente, utilizando um monocromador de Si(111) e três câmaras de ionização preenchidas com ar.

A análise dos dados e obtenção das oscilações de EXAFS (Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X ou do inglês, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*), transformadas de Fourier (TF) e ajuste dos dados (por mínimos quadrados) foram efetuados através do *software* IFEFFIT^[59]. O cálculo da amplitude de espalhamento e defasagem foi realizado através do programa FEFF^[60]. As TF's foram obtidas utilizando uma janela do tipo Kaiser-Bessel^[61] e o intervalo no espaço- k escolhido foi $\Delta k = 10,3 \text{ \AA}^{-1}$. O valor do parâmetro S_0^2 foi obtido na simulação da amostra de referência e fixado para as amostras sintetizadas. Para o ZnO foi usado o valor de 1,02 e para o Zn(OH)₂, 0,82. O parâmetro E_0 foi obtido para o ZnO Ref no valor de 1,55 eV (Zn-O) e 1,06 eV (Zn-Zn), e mantido fixo nas amostras.

4.3.5 XPS

As medidas de XPS foram realizadas também no LNLS. Os experimentos foram realizados na linha SXS. Para a análise dos espectros foi utilizado o *software* XPSPEAK 4.1^[62]. Foi considerado um fundo do tipo Shirley e uma contribuição Lorentziana de 20% e Gaussiana 80%. A correção de energia foi feita com o C 1s (284,5 eV) para possíveis deslocamentos das energias de ligação devido a efeitos de carregamento da amostra, relacionados a carbono adventício.

4.3.6 PL

Os experimentos de fotoluminescência foram realizados no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) em um espectrofluorofotômetro da marca Shimadzu, modelo RF-5301PC, no Instituto de Química da UFRGS. Devido à elevada emissão dos substratos na região de interesse, o material sintetizado foi raspado e medido em Nujol[®]. O comprimento de onda de excitação foi de 352 nm e as janelas de excitação/emissão de 5 nm. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.3.7 UV/Vis

A espectroscopia UV/Vis foi utilizada para obter a concentração de azul de metileno nas diferentes alíquotas recolhidas nos testes fotocatalíticos (detalhes do reator no item a seguir). As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1601PC, do Instituto de Química da UFRGS. A faixa espectral analisada foi de 200 a 800 nm.

4.4 REATOR FOTOCATALÍTICO

Neste trabalho foi desenvolvido um reator para estudar a fotodegradação do azul de metileno em solução aquosa, utilizando o ZnO como fotocatalisador. Este reator obedece aos seguintes requisitos básicos:

- Não utilização de resfriamento com H₂O;
- Geometria da lâmpada otimizada para a posição do substrato;
- Fácil coleta de alíquotas;
- Segurança por parte do operador.

A Figura 5 mostra uma representação esquemática deste sistema. Como fonte de radiação foi utilizada uma lâmpada de vapor de Hg ($\lambda \sim 250$ nm) com potência de 160 W, cujo bulbo foi retirado. Com o intuito de otimizar a emissão de fótons para a solução, a lâmpada foi posicionada na horizontal. Como o sistema é fechado, foi instalado um pequeno ventilador (*cooler*) na base de madeira para realizar a ventilação. Alíquotas foram recolhidas através de uma seringa, conectada à solução por meio de uma mangueira plástica de 2,5 mm de diâmetro. Os testes fotocatalíticos foram efetuados em um volume de 150 ml de solução do corante, com concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ mol.l⁻¹, preparada em balão volumétrico com água deionizada.

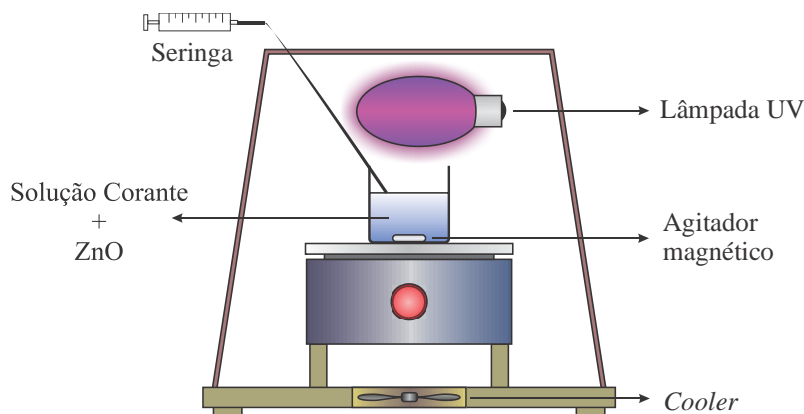


Figura 5. Reator de fotocatalise construído neste trabalho.

Os filmes testados foram colocados na solução, sob constante agitação. O equilíbrio de adsorção foi efetuado pela agitação do ZnO e da solução de corante, 1 hora antes de ligar a lâmpada. Iniciou-se a irradiação e a coleta de alíquotas foi realizada de 30 em 30 minutos durante 2 horas e após, foi medido o espectro de absorção. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente. Na Figura 6 é exibido um espectro de absorbância do azul de metileno (com concentração inicial C_0) e na Figura 7, a estrutura da molécula. Para fins de comparação foi realizado um teste fotocatalítico com ZnO comercial, utilizando 3 mg do catalisador. Foi escolhido este valor pois corresponde à quantidade aproximada de material depositado nos substratos durante as sínteses dos filmes.

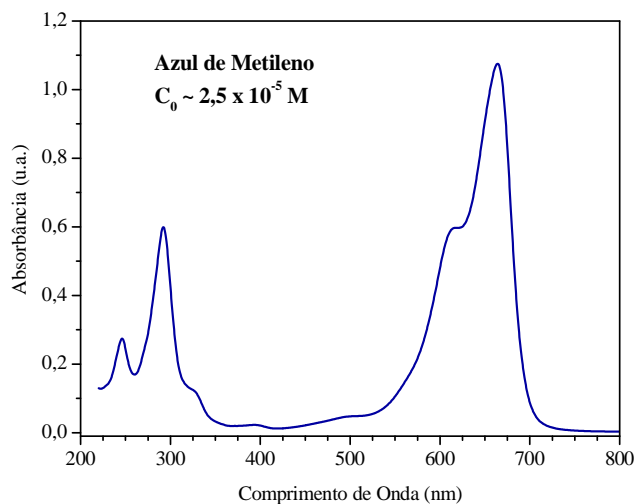


Figura 6. Espectro de absorbância do corante azul de metileno com concentração inicial C_0 .

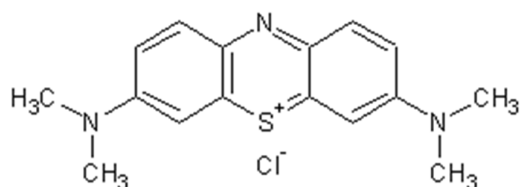


Figura 7. Representação da estrutura do corante azul de metileno.

A atividade fotocatalítica dos filmes de ZnO foi plotada em um gráfico C/C_0 versus tempo, onde C representa a absorbância de azul de metileno (em $\lambda \sim 660$ nm) nas alíquotas e C_0 , da solução no tempo zero. Para avaliar qual experimento teve a melhor resposta frente à degradação, foi obtida a constante de velocidade aparente (k_{ap}), assumindo uma reação de pseudo primeira ordem^[63]. A taxa de degradação é dada por:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{ap} C \quad (4.1)$$

ou

$$\ln(C_0/C) = k_{ap} t. \quad (4.2)$$

A constante de velocidade aparente, k_{ap} , foi calculada através de regressão linear da curva $\ln(C_0/C)$ versus tempo, de onde se obtém o coeficiente angular da reta.

4.5 PRINCÍPIO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura^[64, 65, 66] é uma técnica de caracterização padrão para inspeção e análise em diversas áreas de pesquisa, desde a área de materiais até a área biológica. O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução, sendo possível ainda identificar elementos químicos que compõem uma amostra (equipamento com espectroscopia por energia dispersiva – EDS).

Historicamente, a técnica teve suas primeiras imagens obtidas por M. Knoll em 1935, na Alemanha, ao estudar os alvos de tubos de câmeras de TV. O primeiro MEV usado para examinar a superfície de uma amostra sólida foi descrito por Zworykin e colaboradores em 1942, nos laboratórios da RCA (Estados Unidos), utilizando um detector de elétrons secundários para obter a imagem. Devido à baixa resolução obtida, foram feitas melhorias neste sentido, como a redução do diâmetro do feixe de elétrons e ajustes na parte eletrônica. Chegou-se assim a resolução de 50 nm e mais tarde, a 25 nm. Em 1965 foi construído o

primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instruments. Desde então, muitos avanços têm sido feitos, principalmente em relação a fontes de elétrons, parte eletrônica e computacional.

O equipamento possui três partes principais: uma coluna eletro-óptica que gera e colima o feixe eletrônico, um sistema de vácuo incluindo a câmara onde fica a amostra e a parte de detecção do sinal e sistema de geração de imagem. Uma amostra submetida a um feixe de elétrons pode interagir com ele de diversas formas, resultando em diferentes sinais conforme a profundidade em que são gerados. O princípio de operação baseia-se fundamentalmente na quantificação dos elétrons secundários (elétrons de baixa energia, < 50 eV) emitidos por uma amostra como resposta a uma excitação eletrônica incidente. Esta medida de elétrons secundários permite uma definição qualitativa da morfologia e topografia da amostra.

O esquema geral de um MEV é apresentado na Figura 8. Dentro da coluna de alto vácuo, os elétrons gerados a partir de um filamento de tungstênio, por efeito termiônico, são acelerados por uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo entre 0,3 kV e 30 kV. O feixe gerado passa por lentes condensadoras que reduzem o seu diâmetro, e por uma lente objetiva que o focaliza sobre a amostra. As bobinas eletromagnéticas são responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

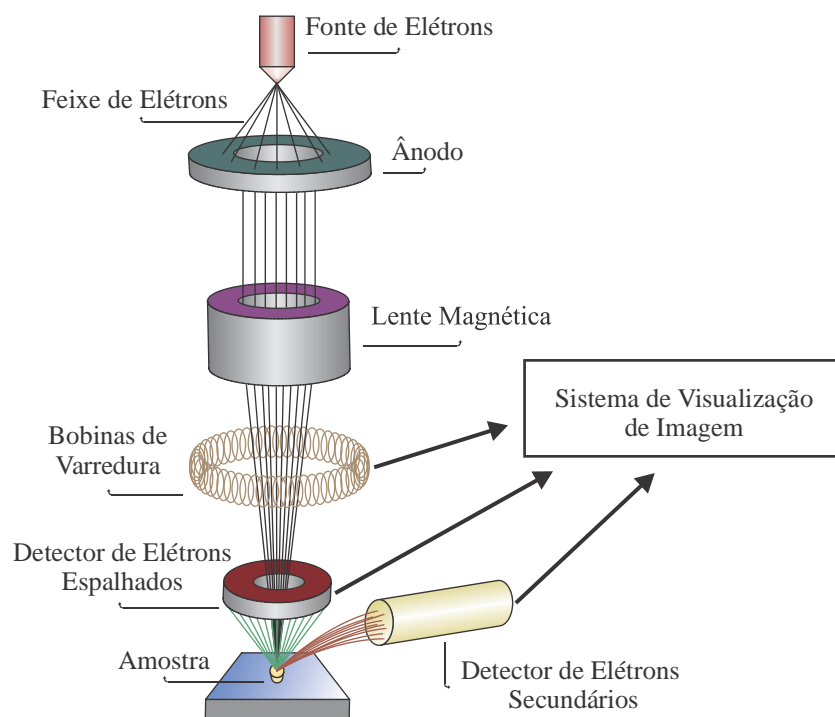


Figura 8. Representação dos componentes de um Microscópio Eletrônico de Varredura.

Para a formação da imagem, o fluxo de informações do microscópio para o computador consiste na localização dos pontos de varredura no plano xy e o conjunto de intensidades correspondentes, originadas pelo detector de elétrons retroespalhados ou pelo detector de elétrons secundários (localizados dentro da câmara de vácuo). Quando a amostra é varrida, a tela do mostrador é varrida simultaneamente com correspondência de posições, utilizando as intensidades dos detectores para cada ponto.

4.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X ^[67, 68] é uma importante técnica de caracterização estrutural de sólidos cristalinos. Ela fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais.

O desenvolvimento desta ferramenta de análise teve início com a descoberta dos raios-X em experimentos com tubos catódicos, equipamentos que consistiam em um tubo de vidro, ligado a uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos gerando uma corrente elétrica dentro do tubo. Os primeiros estudos sobre essa radiação foram realizados pelo físico alemão W. Röntgen no final do século XIX, que descobriu algumas propriedades como: propagação em linha reta (daí formar sombras bem delimitadas), alta capacidade de penetração (devido ao comprimento de onda reduzido, da ordem de Å), indiferença a campos magnéticos e capacidade de impressionar chapas fotográficas. A principal aplicação do raio-X, inicialmente, foi em radiografias, utilizadas em hospitais, e mais tarde, na indústria.

O estudo da difração dos raios-X em cristais se deu com Laue a partir de 1912, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional e aplicando seus conhecimentos sobre difração de luz para formular uma teoria. Posteriormente, Bragg demonstrou a relação que passou a ser conhecida como lei de Bragg, fundamental para o estudo de estruturas cristalinas com o uso da difração de raios-X.

A aproximação de Bragg para a difração considera que os cristais estão organizados como planos de átomos, tal que cada um deles atua como um espelho semitransparente. Os raios-X incidentes podem ser refletidos para fora do plano com ângulo de reflexão igual ao ângulo de incidência ou podem ser transmitidos, e subsequentemente, refletidos pelos planos sucessivos como mostra a Figura 9.

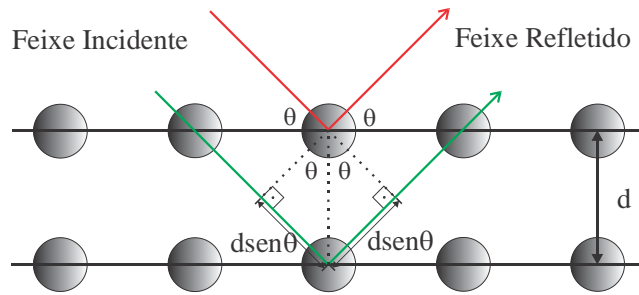


Figura 9. Difração de raios-X por dois planos atômicos.

Um feixe monocromático de raios-X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração se a diferença entre seus caminhos ópticos for um número inteiro de comprimentos de onda. Um feixe de raios-X emergente será observado, como consequência de uma interferência construtiva; caso contrário, haverá interferência destrutiva, ou seja, não se observará qualquer sinal de raios-X no detector. Os padrões de interferência de raios-X seguem a lei de Bragg que é dada pela equação:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta, \quad (4.3)$$

onde n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Nos experimentos de DRX utiliza-se um difratômetro de raios-X, representado na Figura 10. Feixes de raios-X partindo de um tubo incidem em um cristal que pode ser posicionado em diferentes ângulos (θ) pela rotação em torno de um eixo central. O detector de raios-X mede a intensidade dos raios-X difratados. Radiação na faixa dos raios-X pode ser produzida quando elétrons são acelerados em direção a um alvo metálico. Uma fonte comumente utilizada é $\text{Cu } K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

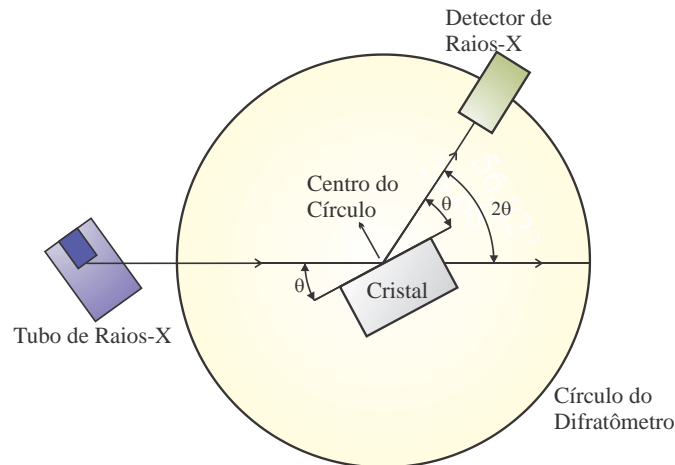


Figura 10. Representação esquemática de um difratômetro de raios-X.

Os dados coletados são mostrados na forma de um difratograma, que representa os padrões de interferência construtiva observados. Os picos de difração são identificados pelos seus índices de Miller h , k e l , escritos entre parênteses, (hkl) . Estes índices cristalográficos são utilizados para simplificar a representação dos planos cristalinos e correspondem aos inversos inteiros dos valores em que o plano atômico corta os eixos cristalográficos a , b e c (Figura 11).

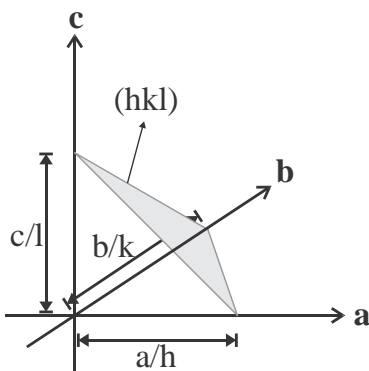


Figura 11. Designação dos planos através dos índices de Miller.

No caso dos cristais hexagonais, pode ser usado outro sistema de índices (Miller-Bravais) que utiliza quatro números para representar a simetria da rede hexagonal. A célula unitária hexagonal pode ser descrita em relação a quatro eixos, um dos quais ao longo do eixo do prisma hexagonal, e os outros três na base, formando entre si ângulos de 120° .

Os índices de Miller-Bravais de um plano são representados por h , k , i e l , escritos entre parênteses, $(hkil)$. Estes índices são os recíprocos dos interceptos sobre os eixos a_1 , a_2 , a_3 e c , respectivamente. Como no caso dos índices de Miller, os recíprocos são usualmente divididos pelo maior fator comum.

No ZnO, os 3 principais picos de difração representam os planos (100) , (002) e (101) . Em termos de índices de Miller-Bravais estes planos tornam-se (1000) , (0001) e (1001) . Na Figura 12 são representados os planos da célula hexagonal do ZnO, mostrando os planos basais e as faces apolares.

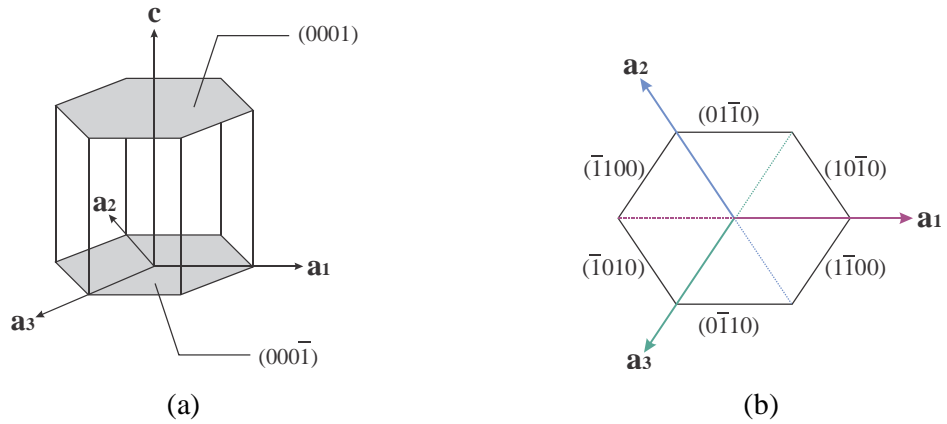


Figura 12. Diagrama esquemático da estrutura hexagonal do ZnO. Em (a), os planos basais e em (b), as faces apolares.

4.5.2.1 Obtenção dos Parâmetros de Rede do ZnO

Na célula unitária hexagonal, os parâmetros de rede têm a relação $a = b \neq c$ e podem ser calculados através da equação abaixo, relacionada à distância interplanar d_{hkl} [68],

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (4.4)$$

onde h , k e l são os índices de Miller do plano cristalino em questão. No caso do ZnO, são utilizados os planos (002) e (101).

A obtenção dos valores de a e c através da equação (4.4) requer o uso da equação (4.3) para calcular d_{hkl} , com $n = 1$ e θ sendo obtido através do *software* Origin 8.0, onde se considera cada pico como uma função gaussiana.

4.5.2.2 Cálculo do Tamanho de Cristal: Fórmula de Scherrer

A fórmula de Scherrer [69, 68], utilizada para a determinação de tamanho de partícula por meio de difração de raios-X, foi definida por Scherrer em 1918. O diâmetro do cristal (D , em nm) é obtido pela equação:

$$D = \frac{k_s \lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta_{m\acute{a}x}}, \quad (4.5)$$

onde k_s é a constante de Scherrer; λ , o comprimento de onda do feixe de raios-X incidente (0,15406 nm para o Cu $k\alpha$); $\beta_{2\theta}$, a largura a meia altura do pico de difração (em rad) e $\cos \theta_{m\acute{a}x}$, o cosseno do ângulo de difração do pico estudado.

Para cristais cúbicos, $k_s = 0,9$. A equação (4.5) pode ser escrita como:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta_{2\theta} \cos \theta_{m\acute{a}x}}. \quad (4.6)$$

A obtenção de $\beta_{2\theta}$ e $\theta_{m\acute{a}x}$ foi realizada através do *software* Origin 8.0, utilizando uma função gaussiana.

4.5.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)

A espectroscopia de reflectância difusa ^(70, 71, 72), também conhecida como DRUV, é uma técnica padrão na determinação das propriedades de absorção dos materiais cristalinos ou amorfos. Quando a radiação UV/Vis interage com a superfície de uma amostra, quatro efeitos são possíveis: a radiação pode ser absorvida, transmitida, refletida ou espalhada. Em geral, os espectrofotômetros são equipados para medir a transmitância ou a absorbância de sólidos transparentes e soluções homogêneas. No entanto, quando equipado com o acessório adequado esse instrumento poderá realizar medidas de reflectância em amostras opacas.

A radiação refletida pode ser especular ou difusa e é através de um acessório chamado esfera integradora (acoplada ao espectrofotômetro), que é possível a coleta de dados da medida especular e/ou da reflectância difusa. O papel da esfera integradora é multiplicar os feixes refletidos difusamente pelo material analisado. Seu interior é revestido com um material branco refletor, em geral, teflon[®] (Politetrafluoretileno - PTFE). A reflectância difusa refere-se à luz sendo refletida de uma superfície fosca, onde a luz incidente dá origem a um feixe refletido com raios em várias direções como mostra a Figura 13.

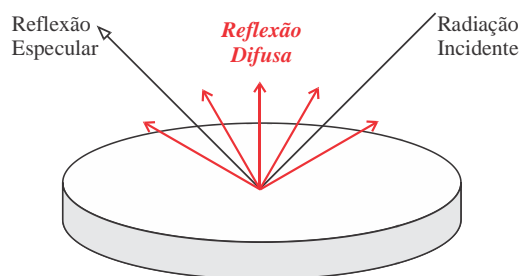


Figura 13. Representação das componentes da radiação refletida: especular e difusa.

Na Figura 14 é apresentado o arranjo óptico com a esfera integradora, para medidas de DRS. O feixe de amostra atinge o espelho E1 e é refletido para o E2, passa através de lentes e é focado na porta de transmissão e na porta de reflectância. O feixe refletido é difusamente espalhado por toda esfera antes de ser medido pelo detector. O feixe de referência entra na esfera diretamente através da porta de referência e é disperso por ela. A amostra é posicionada para receber o feixe perpendicularmente (assim, a componente especular é refletida para fora da esfera). O detector é posicionado no topo da esfera e é iluminado alternadamente pelo feixe da referência e pelo da amostra. A medida de reflectância da amostra é feita relativamente a um material de referência (PTFE ou BaSO₄), usado para estabelecer uma linha de base.

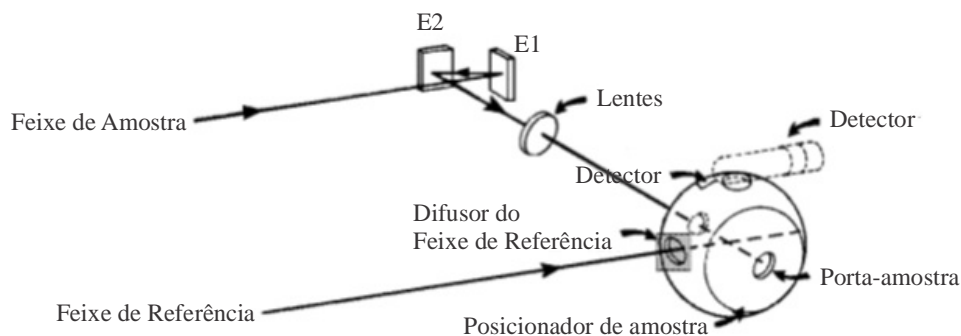


Figura 14. Arranjo óptico do acessório para medidas de DRS. Adaptada de [70].

4.5.3.1 Determinação da Energia da Banda Proibida

A energia da banda proibida, E_g , é uma propriedade muito importante que caracteriza os materiais semicondutores. O estudo desses materiais muitas vezes requer o conhecimento dessa energia e a sua determinação pode ser efetuada utilizando diferentes métodos. A técnica de DRS na faixa do UV/Vis possibilita essa determinação, sendo que a forma como será obtido o E_g depende do tipo de amostra (pó, filme) e de características como espessura e tamanho de cristais.

Um modelo muito utilizado, o de Kubelka-Munk ^[73], foi desenvolvido para esta técnica e é baseado no pressuposto de que a reflectância difusa origina-se a partir da absorção e do espalhamento da luz por uma superfície. Os autores, Kubelka e Munk, desenvolveram uma expressão simples que transforma os dados de reflectância difusa em absorbância, representada por:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{s}, \quad (4.7)$$

onde $R_\infty = (I_t/I_0)$ difusa é a reflectividade difusa de uma camada de pó com espessura infinita (experimentalmente, 1 – 3 mm), α , a absorvidade (ou coeficiente de absorção) em cm^{-1} e s , um fator de espalhamento. Para facilitar essa transformação, a plotagem dos valores de $\log(I_0/I_t)$ difusa em função do comprimento de onda possibilitam uma representação correta do espectro. O λ_g , comprimento de onda relacionado à transição BV→BC, é determinado a partir de uma extrapolação da porção linear da borda de absorção, onde esta intersecciona o eixo da abcissa (comprimento de onda).

Em filmes que não tenham a espessura mínima desejada, outra forma de determinar o valor de E_g é através da posição em energia do pico da primeira derivada do sinal de DRS $(dR(\lambda)/d\lambda)$ ^[74]. Esse método se fundamenta no fato de que para semicondutores de banda proibida direta, como o ZnO, o coeficiente de absorção, α , depende da energia do fóton ($h\nu = hc/\lambda$) como

$$\alpha \propto \frac{\sqrt{h\nu - E_g}}{h\nu}. \quad (4.8)$$

Para esta dependência, é esperado que a primeira derivada da reflectância divirja para $\lambda_g = hc/E_g$. Desta forma, a expressão matemática dada por:

$$E_g = h\nu_g = h \frac{c}{\lambda_g} = \frac{1240}{\lambda_g}, \quad (4.9)$$

onde $h = 6,63 \times 10^{-34}$ J·s, é a constante de Planck, ν_g é a frequência da transição BV→BC e c , a velocidade da luz no vácuo ($\sim 3 \times 10^8$ m/s).

Este método foi utilizado neste trabalho por se adequar à espessura dos filmes sintetizados.

4.5.4 Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS)

A Espectroscopia de Absorção de Raios-X ^(75, 76) é uma técnica que fornece informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais de um átomo, em uma rede cristalina ou em um material amorfo. Seu princípio consiste em medir o coeficiente de absorção de raios-X de um elemento, em função da energia do feixe monocromático incidente.

O processo de absorção de raios-X foi explicado por Kossel em 1920. Uma borda de absorção corresponde a um aumento acentuado na absorção de raios-X pela matéria, ao longo de uma estreita faixa de energia de raios-X incidente, e se deve à excitação de um elétron de um nível atômico profundo para um nível vazio ou para o contínuo. Esta transição ocorre quando a energia dos fótons de raios-X incidentes é igual à energia requerida para a excitação. A técnica de XAS é baseada no efeito fotoelétrico, cujo entendimento foi elucidado por Albert Einstein em 1905. A produção de fotoelétrons por este processo é a causa primária da atenuação dos raios-X pela matéria.

Outros processos também podem ocorrer quando os raios-X interagem com a matéria, incluindo espalhamento de raios-X e interações com o núcleo dos átomos. Entretanto, na faixa dos raios-X (0,5 a 100 keV), a absorção de fotoelétrons é o processo dominante. Átomos excitados retornam ao estado fundamental através de processos secundários tais como emissão de raios-X (fluorescência), produção de elétrons Auger e elétrons secundários (Figura 15).

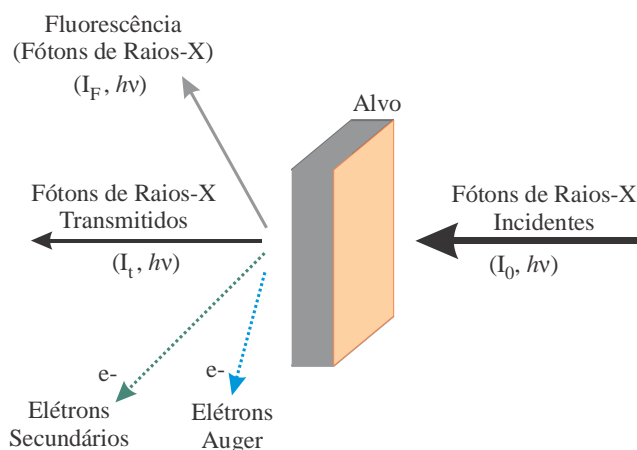


Figura 15. Os vários tipos de processos que ocorrem quando os raios-X interagem com a matéria.

A Figura 16 ilustra um esquema experimental simplificado da técnica de XAS. Câmaras de ionização são colocadas na frente e atrás da amostra, para medir a intensidade dos raios-X incidentes, I_0 , e a intensidade transmitida, I_t . As fendas são utilizadas para delimitar o tamanho dos raios-X incidentes. Podem ser utilizadas 3 câmaras de ionização, onde na terceira câmara é colocada uma referência metálica utilizada para a calibração em energia do experimento, I_{ref} . No caso de amostras diluídas é utilizado um detector de fluorescência (I_f).

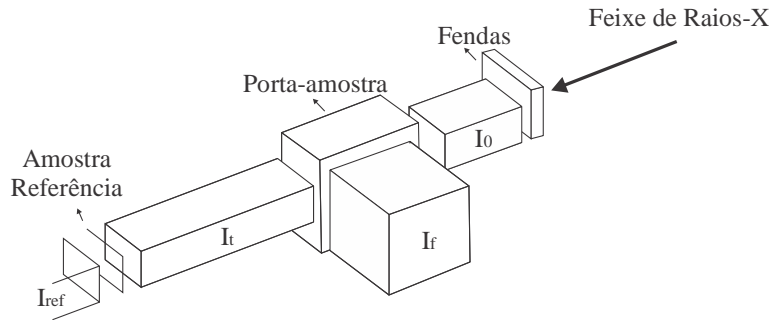


Figura 16. Ilustração esquemática simplificada de um experimento de XAS.

O feixe de raios-X incidente tem energia dada por $E = 12,40/\lambda$ (E em keV e λ , em Å). O número de raios-X transmitidos é dado pela intensidade dos raios-X que chegam à amostra e decresce exponencialmente com a espessura, x , e com o coeficiente de absorção, μ , da amostra. A equação abaixo descreve o processo:

$$I_t = I_0 e^{-\mu x}. \quad (4.10)$$

A Figura 17 mostra um espectro de absorção de raios-X obtido na borda-K do zinco para uma amostra de ZnO comercial na forma de pó. O espectro pode ser dividido em duas regiões: XANES (Espectroscopia de Absorção de Raios-X Próxima à Borda ou do inglês, *X-ray Absorption Near Edge Structure*) e EXAFS. Tipicamente considera-se como XANES a região do espectro de absorção de 50 a 100 eV em torno da borda. A região de EXAFS inicia ao final da região de XANES, terminando com o espectro de absorção.

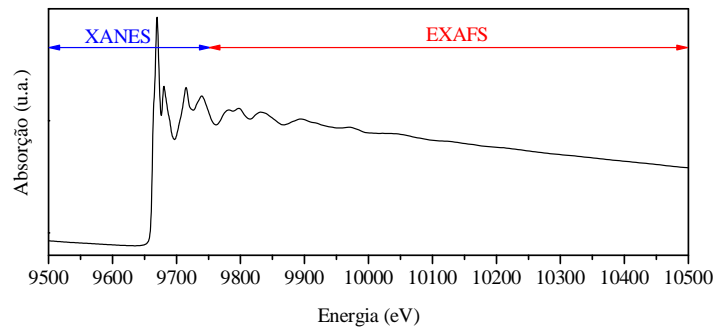


Figura 17. Espectro de absorção de raios-X na borda-K do zinco para uma amostra de ZnO comercial, mostrando as regiões de XANES e EXAFS.

No início da varredura, a energia dos fótons incidentes, E , é menor do que a energia de ligação dos elétrons, E_L , do nível 1s e a absorção observada se deve aos elétrons das camadas mais externas do zinco e aos átomos de oxigênio da rede do ZnO. Quando $E = E_L$,

ocorre uma transição eletrônica do nível 1s para um nível não ocupado ou para o contínuo. No espectro de absorção apresentado a borda-K do Zn corresponde a energia de 9659 eV. Quando $E > E_L$, os fotoelétrons excitados permanecem na amostra por um tempo curto e com um excesso de energia cinética dada por $E_c = E - E_L$.

A região de EXAFS é caracterizada por oscilações que são originárias do retroespalhamentos de fotoelétrons de alta energia cinética em um processo de espalhamento simples. Essa estrutura fina acima da borda de absorção é resultante de interferências construtivas e destrutivas entre as ondas de fotoelétrons que partem do absorvedor e as retroespalhados pelos vizinhos, que produzem as oscilações de EXAFS. A análise dos dados de EXAFS fornece informações sobre distâncias entre o átomo absorvedor e seus vizinhos mais próximos, em alguns casos se estendendo a várias camadas de ligantes ($< 5 \text{ \AA}$) e sobre o número e o tipo de átomo retroespalhador. A qualidade dos ajustes dos dados é verificada através do fator \mathfrak{R} da simulação, uma medida do desvio absoluto entre o dado e a teoria e indica a qualidade do ajuste, sendo melhor para menores valores (fator $\mathfrak{R} \leq 0,05$ indica bom ajuste).

4.5.4.1 Tratamento dos Dados de EXAFS

O espectro de EXAFS $\chi(k)$ pode ser entendido em termos da equação de EXAFS, escrita como uma soma das contribuições de todos os caminhos de espalhamento do fotoelétron:

$$\chi(k) = \sum_i \chi_i(k). \quad (4.11)$$

Cada caminho pode ser escrito na forma:

$$\chi_i(k) \equiv \frac{(N_i S_0^2) F_{eff_i}(k, \theta)}{k R_i^2} \text{sen}[2kR_i + \varphi_i(k)] e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} \quad (4.12)$$

com

$$k^2 = \frac{2m_e (E - E_0 + \Delta E_0)}{\hbar} \quad (4.13)$$

usada para expressar o excesso de $E_c = E - E_0$ do fotoelétron em número de onda, k . E_0 é a energia do fotoelétron em $k = 0$

Os termos da equação (4.12) são descritos abaixo:

S_0^2 : correção para efeitos de relaxação do átomo emissor (fator de redução de amplitude);

k : vetor de onda do fotoelétron;

σ^2 : fator de Debye-Waller;

R_i : distância do espalhador da camada i até o átomo central;

$F_{eff_i}(k, \theta)$: Amplitude de espalhamento efetivo do fotoelétron com vetor de onda k e ângulo de espalhamento θ ;

$\varphi_i(k)$: Deslocamento de fase do espalhamento;

$\lambda(k)$: Caminho livre médio do fotoelétron;

Após a extração da contribuição do átomo isolado do espectro de absorção obtêm-se as oscilações de EXAFS, apresentadas na Figura 18 (a). Em (b) tem-se a transformada de Fourier do sinal de EXAFS $\chi(k)$, que fornece uma função de distribuição radial efetiva em torno do átomo estudado. Pode-se interpretar a TF considerando o átomo absorvedor na posição $R = 0 \text{ \AA}$ e os picos como representação dos vizinhos do átomo absorvedor. Assim, no exemplo, em torno do Zn existem 4 átomos de O localizados na distância radial $R \approx 1,9 \text{ \AA}$ deste. A segunda camada de vizinhos corresponde a distâncias Zn-Zn, com 12 átomos de Zn na distância de $R \approx 3 \text{ \AA}$.

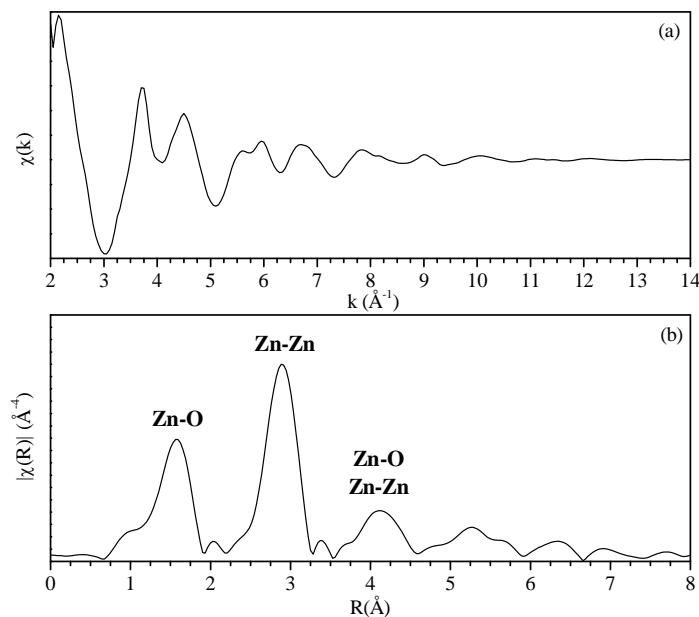


Figura 18. Oscilações de EXAFS na borda-K do zinco para a amostra de ZnO comercial, em (a), e a transformada de Fourier das oscilações em (b).

O ajuste entre a curva experimental e a teórica é realizado através de minimização por mínimos quadrados. Em geral, o erro associado aos parâmetros obtidos é de $\pm 10\%$ para N (número de vizinhos), 20% para σ^2 e de $\pm 0,02 \text{ \AA}$ nas distâncias para primeiros vizinhos.

4.5.5 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X ^[77, 78], também conhecida como Análise Química por Espectroscopia de Elétrons (ESCA, do inglês *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) é amplamente utilizada para investigar a composição química e o estado de oxidação dos elementos presentes na superfície da amostra (até 10 \AA de profundidade). O uso do XPS para explorar as primeiras camadas atômicas mostra que esta é uma ferramenta poderosa no estudo de diversos materiais.

Seu desenvolvimento ocorreu em meados de 1960 por Kai Siegbahn e seu grupo de pesquisa na Universidade de Uppsala, na Suécia. O advento do equipamento comercial de análise de superfície, no início da década de 70, permitiu sua instalação em laboratórios de todo o mundo.

A técnica é baseada no efeito fotoelétrico, cujo entendimento foi elucidado por Albert Einstein em 1905. Fundamentalmente, fótons de energia $h\nu$, provenientes de um feixe de raios-X incidente, penetram na superfície da amostra e são absorvidos por elétrons com energia de ligação E_L . A seguir, ocorre a emissão de fotoelétrons do material (fotoemissão) e os elétrons ejetados são coletados e analisados. A Figura 19 representa como ocorre o processo.

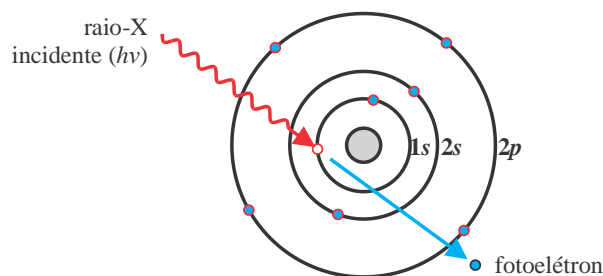


Figura 19. Ilustração do efeito fotoelétrico. Um fotoelétron é ejetado do átomo devido à energia fornecida pelo fóton incidente ($h\nu$).

Os elétrons emitidos têm energia cinética dada por:

$$E_C = h\nu - E_L - \phi_a, \quad (4.14)$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton, E_L é a energia de ligação do orbital atômico que origina o elétron e ϕ_a é a função trabalho do analisador.

Em um experimento de XPS, o fotoelétron deve passar pelo analisador e pelo multiplicador de elétrons. Durante essa passagem, uma pequena quantidade de trabalho é necessariamente realizada sobre os fotoelétrons (no multiplicador de elétrons). A essa quantidade denomina-se função trabalho do analisador, ϕ_a , utilizada em experimentos de fotoemissão.

Em laboratório, estes experimentos são efetuados utilizando fontes de raios-X convencionais como a radiação $K\alpha$ do Mg (1253,6 eV) ou do Al (1486,6 eV). A Figura 20 exhibe o esquema experimental para experimentos de XPS. Os fotoelétrons são focalizados por uma lente eletrostática e analisados através de um analisador eletrostático hemisférico e um detector. A amostra é inserida para análise através de uma pré-câmara, de onde é transferida para a câmara de análise.

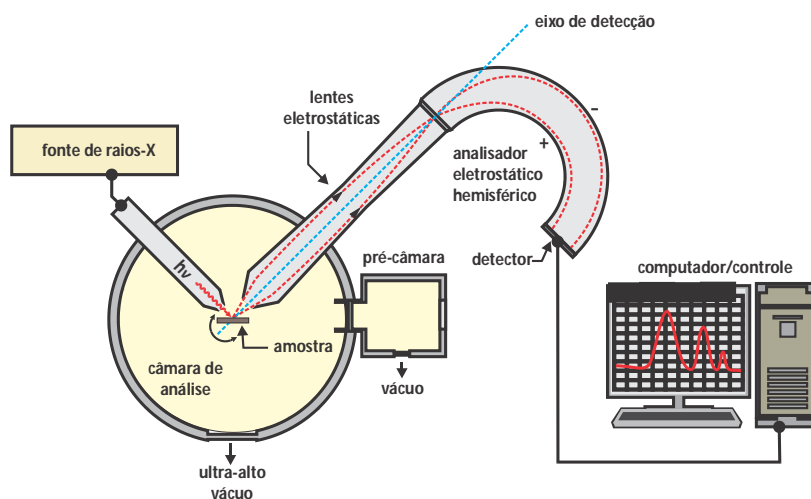


Figura 20. Representação de um analisador de elétrons hemisférico acoplado a uma câmara de análise para XPS.

Ainda em relação ao experimento, detecta-se o número de fotoelétrons emitidos em função de sua energia cinética, porém, no espectro costuma-se apresentar o número de contagens em função da energia de ligação como mostrado na Figura 21.

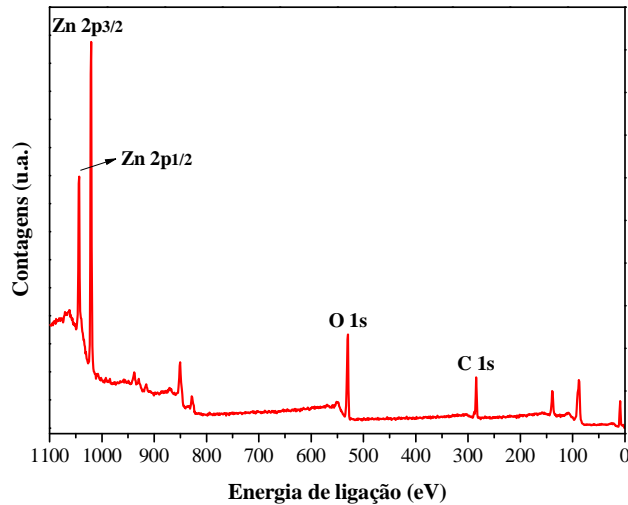


Figura 21. Espectro de XPS de varredura ampla, do ZnO comercial.

4.5.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência ^[79] é uma técnica de análise que permite determinar defeitos e impurezas em semicondutores. É particularmente útil para a detecção de impurezas de níveis superficiais, mas também pode ser aplicada em impurezas mais profundas, contanto que recombinações radiativas dominem sobre recombinações não-radiativas.

A amostra é excitada com uma fonte de radiação, tipicamente um laser ou lâmpada de Xe com $h\nu > E_g$, gerando um par elétron-lacuna que pode se recombinar através de um dos mecanismos mostrados na Figura 22. Nesse processo, fótons são emitidos por recombinação radiativa.

O fóton absorvido geralmente tem energia maior que a largura da banda proibida do semicondutor. Deste modo os portadores tendem a entrar em equilíbrio com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução. Isto é feito por meio da emissão de fótons. Após a termalização, o tempo de vida do éxciton fora das condições de equilíbrio é relativamente grande, podendo se recombinar e emitir, através de radiação eletromagnética, a diferença de energia entre os dois estados por ele ocupado. O elétron e/ou o lacuna também podem ser capturados por impurezas do cristal e em seguida se recombinarem, emitindo fótons com menor energia do que o resultante de uma transição direta.

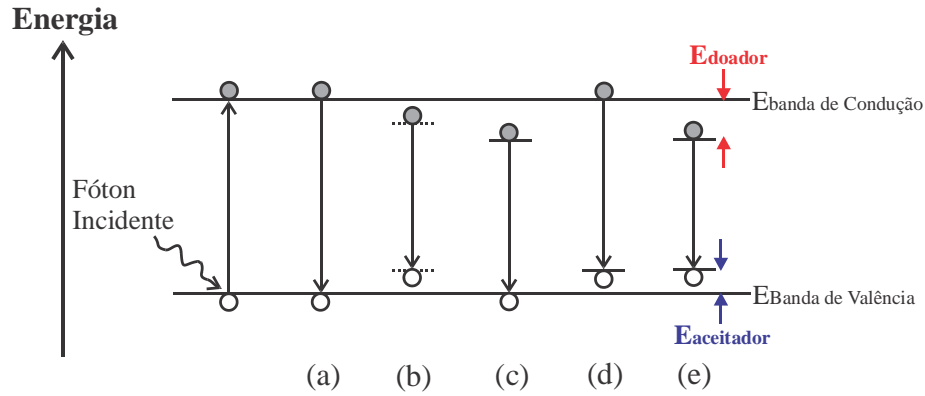


Figura 22. Transições radiativas comumente observadas em fotoluminescência. Em (a), recombinação banda-banda; (b), recombinação de éxcitons; (c) e (d), éxcitons ligados e em (e), recombinação doador-aceitador.

A Tabela III resume as transições fotoluminescentes mais comuns, que são mostradas no diagrama de energia da Figura 22.

Tabela III. Descrição das transições observadas em fotoluminescência.

Caso	Tipo de transição	Observações
(a)	Recombinação banda-banda	Dominante em temperatura ambiente.
(b)	Recombinação de éxcitons	Ocorre posteriormente à formação de um estado excitado referido como éxciton livre, cuja diferença de energia é levemente menor que a da banda proibida.
(c)	Éxcitons ligados	Um buraco livre pode se combinar com um doador neutro para formar um íon excitônico positivamente carregado.
(d)	Éxcitons ligados	Um elétron livre pode se recombinar com um buraco em um aceitador neutro.
(e)	Recombinação doador-aceitador	Um elétron em um doador neutro pode se recombinar com um buraco em um aceitador neutro.

Se o material em estudo é suficientemente puro, éxcitons livres se formam e se recombinam emitindo fótons (luminescência). A energia do fóton em semicondutores de banda proibida direta é

$$h\nu = E_g - E_x, \quad (4.15)$$

onde E_x é a energia excitônica. Em semicondutores de banda proibida indireta, a conservação do momento requer a emissão de um fónon, sendo

$$h\nu = E_g - E_x - E_p, \quad (4.16)$$

onde E_p é a energia do fónon (quantum de vibração em um retículo cristalino). A recombinação de éxcitons ligados domina sobre a recombinação de éxcitons livres para materiais de menor pureza devido à criação de níveis de defeitos estruturais na banda proibida do semiconductor.

A Figura 23 mostra a representação geral de um espectrofluorímetro.

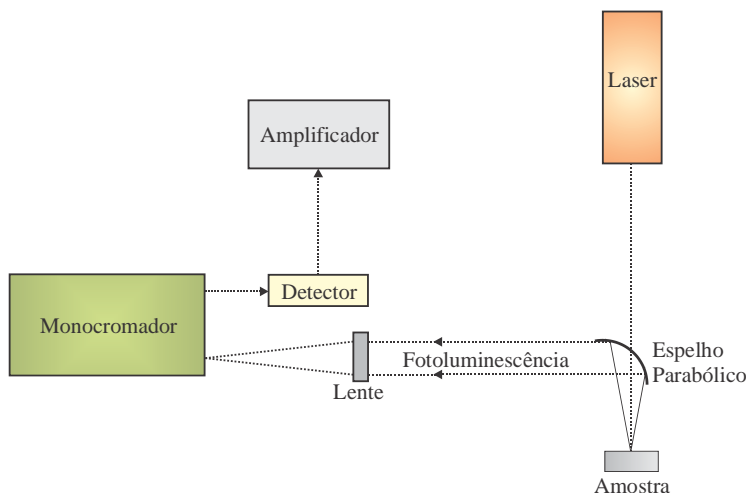


Figura 23. Representação de espectrofluorímetro para medidas de PL.

4.5.7 Espectroscopia Ultravioleta/Visível (UV/Vis)

A espectroscopia de absorção molecular UV/Vis ^[80, 81] é uma técnica instrumental de análise química largamente utilizada para a determinação quantitativa de um grande número de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas. Sua característica básica é a absorção de radiação ultravioleta/visível, na região de comprimento de onda de 190 a 800 nm. Em química seu uso é comum no estudo de corantes, compostos que têm absorção característica nessa faixa do espectro eletromagnético.

No contexto histórico, a introdução da análise espectroscópica UV durante a década de 1930 foi um importante marco na área da química analítica que demonstrou as vantagens da análise não destrutiva.

A absorção da radiação eletromagnética na região do UV/Vis transfere certa quantidade de energia para as moléculas, possibilitando transições entre níveis eletrônicos de energia. O resultado é a excitação de elétrons do estado fundamental a um estado excitado, isso se a energia do fóton corresponder àquela da transição. As características estruturais de uma molécula, responsáveis pela absorção da luz UV, são referidas como grupos cromóforos. Estes se apresentam na forma de sistemas π -conjugados ou complexos metálicos. O corante utilizado neste trabalho, o azul de metileno, se enquadra no primeiro caso, como pode ser observado pela sua estrutura mostrada na Figura 7.

Para obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Quando a luz UV/Vis atravessa a amostra, a quantidade de luz absorvida é a diferença entre a radiação incidente, I_0 , e a radiação transmitida, I_t . Esse valor pode ser expresso em transmitância, T , que é definida como:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (4.17)$$

ou ainda, como absorbância, A , dada por:

$$A = -\log T. \quad (4.18)$$

A concentração de um analito que absorve radiação está relacionada linearmente com a absorbância, como mostra a lei de Beer:

$$A = -\log T = -\log \left(\frac{I_t}{I_0} \right) = \varepsilon bc', \quad (4.19)$$

onde ε é a absortividade molar, b , o caminho óptico em cm e c' , a concentração do analito.

Os espectrofotômetros UV/Vis podem operar utilizando o princípio de duplo feixe, com um feixe passando através da amostra e o outro passando através de uma célula de referência (Figura 24). Como fontes de radiação são usadas duas lâmpadas, uma emitindo no UV e a outra no visível, de forma a cobrir toda a faixa de trabalho do equipamento. A luz emitida pela fonte passa através de uma grade de difração (monocromador) que separa os diferentes comprimentos de onda que compõem a luz, atuando da mesma forma que um prisma. Esta luz é então dividida por espelhos curvos, em dois feixes de mesma intensidade, um deles passando através da amostra e o outro através da referência contendo solvente puro.

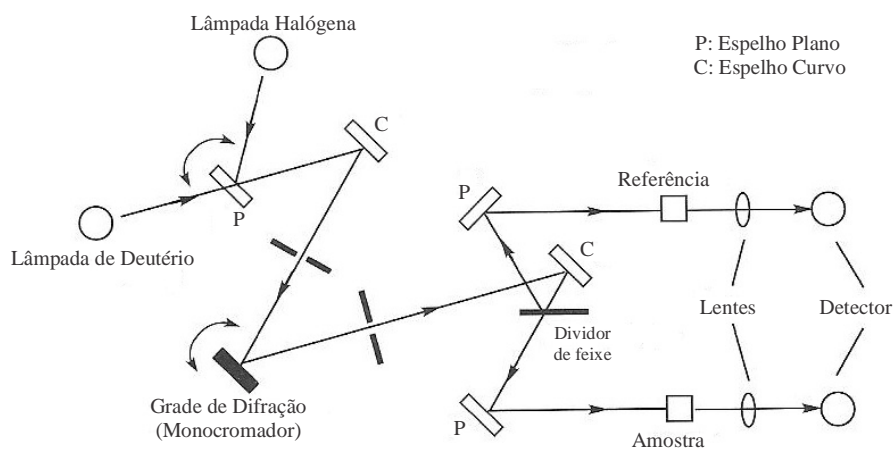


Figura 24. Arranjo experimental de um espectrofotômetro UV/Vis. Adaptado de [80].

A seguir, cada feixe é focado em um detector que mede a razão das intensidades dos dois feixes e a diferença é automaticamente convertida (se necessário) e plotada como absorbância ou transmitância.

5. RESULTADOS

5.1 MEV

Na Figura 25 é apresentada a imagem de MEV do substrato de alumínio não lixado, em (a), juntamente com os filmes crescidos sobre este substrato em diferentes tempos de deposição, em (b), (c) e (d). Em (a), a presença de um verniz de revestimento na superfície do alumínio, cuja função é impedir o contato direto da bebida com o alumínio da lata ^[82], torna o substrato isolante e a imagem obtida está desfocada. O filme crescido no tempo de 24 horas (Al NLix 24) é o mais densamente populado. Nele podem ser observadas duas camadas de estruturas: as que se apresentam como pontos no fundo da imagem e estruturas na forma flores ou estrelas na parte superior. A amostra de 8 horas (Al NLix 8) exhibe colunas crescidas aleatoriamente com 5 a 6 μm de comprimento por 0,5 a 0,8 μm de largura, aproximadamente. No caso da amostra de 4 horas (Al NLix 4), são observados aglomerados de flores ou estrelas.

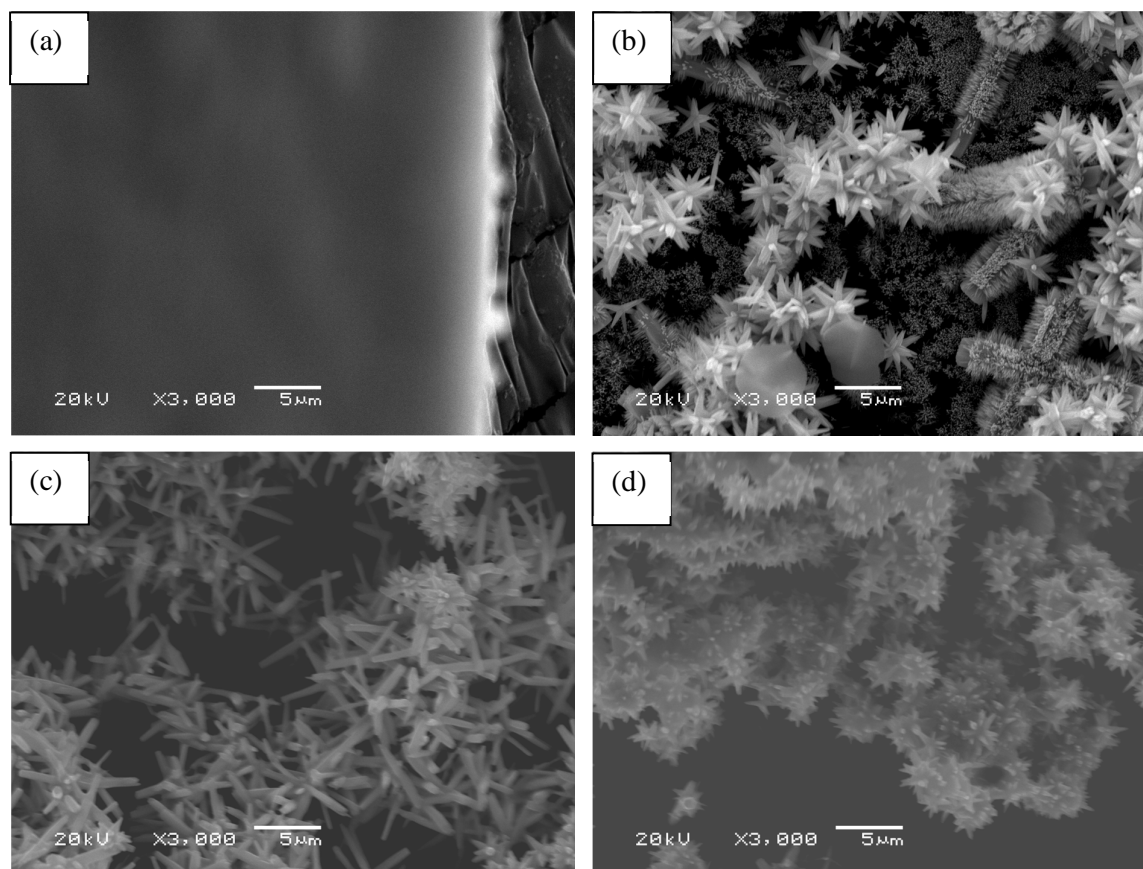


Figura 25. Imagens de MEV do alumínio não lixado e dos filmes crescidos sobre este substrato, em diferentes tempos. Em (a), alumínio não lixado; (b), Al NLix 24; (c), Al NLix 8 e em (d), Al NLix 4.

A Figura 26 exibe as imagens de MEV do substrato de alumínio que sofreu o processo de lixamento, em (a), e dos filmes preparados sobre este substrato, de (b) a (d). O polimento com palha de aço feito no alumínio removeu o filme polimérico e criou ranhuras e defeitos em sua superfície. Os filmes apresentam morfologias completamente distintas das apresentadas anteriormente, na Figura 25. São observadas placas muito finas ($\sim 0,1$ a $0,2 \mu\text{m}$ de espessura) que se conectam entre si formando uma estrutura bastante complexa. A redução do tempo conduz à diminuição no número e no tamanho das placas formadas. As ranhuras causadas pelo polimento parecem ter induzido o crescimento das placas neste conjunto de amostras.

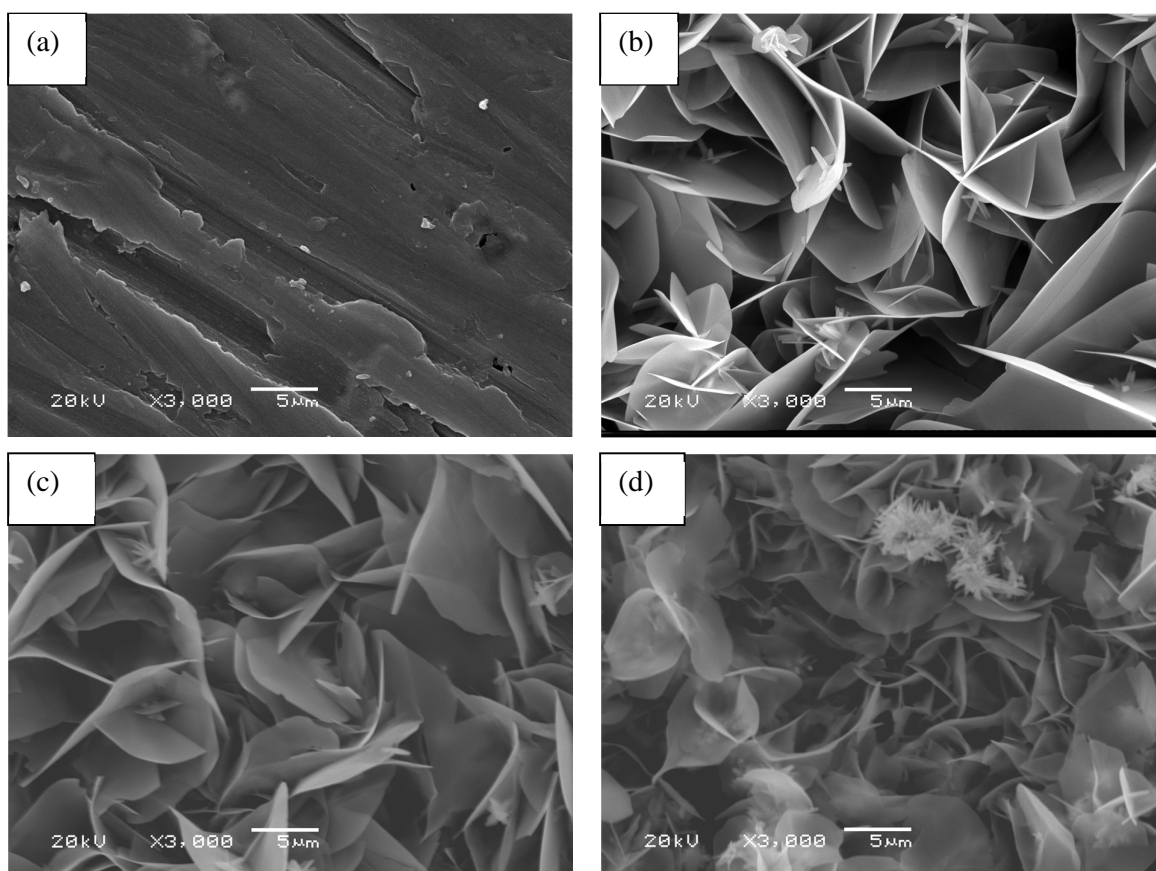


Figura 26. Imagens de MEV do alumínio lixado e dos filmes crescidos sobre este substrato, em diferentes tempos. Em (a), alumínio lixado; (b), Al Lix 24; (c), Al Lix 8 e em (d), Al Lix 4.

Na Figura 27 são exibidas as imagens de MEV dos substratos de grafite, não lixado (a) e lixado (b), bem como a morfologia dos filmes crescidos sobre eles, em (c) e (d). No grafite não lixado observa-se uma superfície “trincada” ou laminada. Após o processo de lixamento, as “trincas” parecem ter sido amenizadas e surgiram ranhuras mais proeminentes.

Apesar dos filmes apresentados terem sido sintetizados com os mesmos tempos de reação, as estruturas formadas são completamente distintas nos dois casos. A morfologia obtida no substrato não lixado (Graf NLix 24) é colunar e no substrato lixado (Graf Lix 24), aparecem estruturas na forma de flores. As estruturas com formato de coluna parecem ter crescido sob influência das trincas e não apresentaram direção definida. Na microscopia que apresenta flores, observa-se no fundo da imagem, pequenas estruturas que lembram as colunas de (c), porém amenizadas (assim como as rachaduras da superfície do substrato lixado).

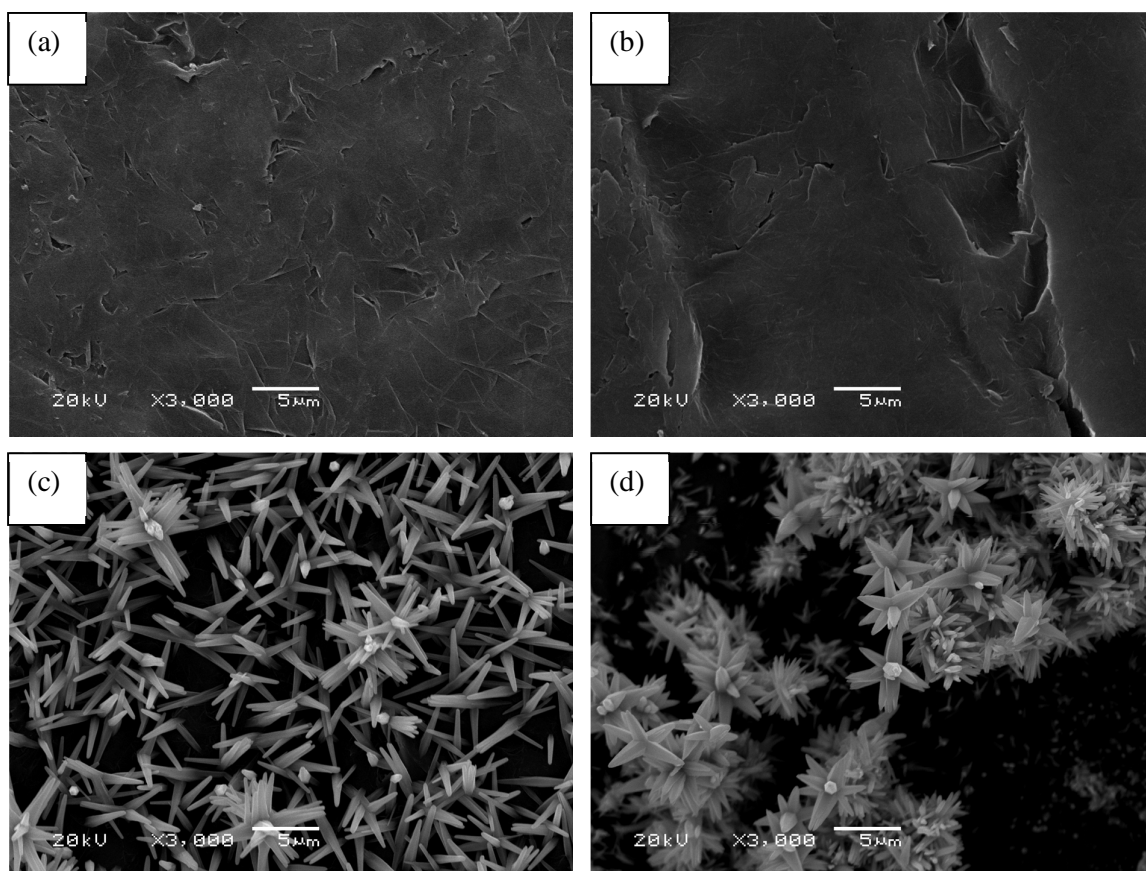


Figura 27. Imagens de MEV dos substratos de grafite, lixado e não lixado, e dos filmes sintetizados sobre eles. Em (a), grafite não lixado; (b), grafite lixado; (c), Graf NLix 24; em (d), Graf Lix 24.

Nos filmes crescidos sobre alumínio não lixado e grafite lixado visualizam-se morfologias de flores e colunas com estruturação hierárquica (ramificações) devido à ocorrência de estágios de crescimento secundários, fenômeno comum em síntese de ZnO ^[83]. Na Figura 28 é representada a sequência de desenvolvimento dessas estruturas, que consiste

no crescimento de bastões de ZnO. O aumento do tempo de reação faz com que cresçam ramificações nas faces apolares do ZnO. Este crescimento é denominado secundário.

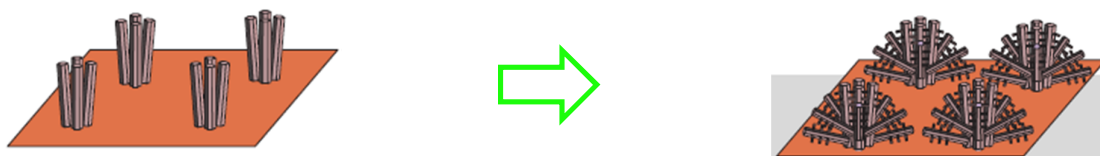


Figura 28. Representação das seqüências de crescimento hierárquico observadas em ZnO.

Em resumo, observa-se que o processo de lixamento do substrato altera substancialmente a morfologia e a homogeneidade do material depositado. Aparentemente, a qualidade do filme é maior para as amostras lixadas. Este efeito deve estar associado à criação de mais defeitos na superfície do substrato depois do processo de lixamento. De fato, como será visto nos experimentos de absorção no UV e absorção de raios-X, as amostras lixadas fornecem um sinal de 2 a 3 vezes mais intenso devido à maior quantidade do material depositado.

5.2 DRX

A Figura 29 apresenta o difratograma da amostra de ZnO comercial (ZnO ref), cujos picos foram indexados e têm indicados os índices de Miller dos planos cristalinos do ZnO de estrutura hexagonal (PDF 36-1451).

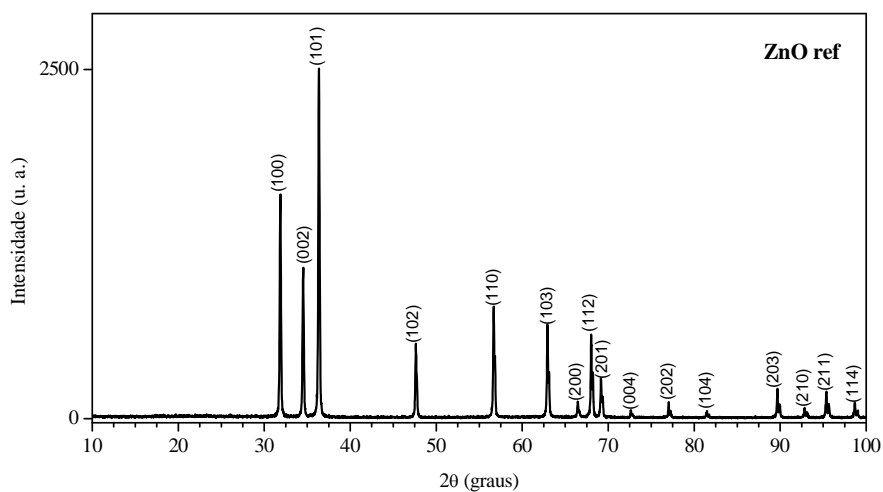


Figura 29. Difratograma do ZnO comercial.

A Figura 30 apresenta os difratogramas dos filmes crescidos sobre alumínio não lixado, para os tempos de 24 horas (Al NLix 24) e 4 horas (Al NLix 4). Ambas as amostras exibem picos de difração que foram indexados como sendo de ZnO com estrutura hexagonal (PDF 36-1451), cujos índices de Miller estão apresentados entre parênteses. Nos difratogramas também estão indicados os picos relativos ao substrato e se referem ao Al de estrutura cúbica (PDF 85-1327). Os picos sinalizados com asteriscos foram indexados e caracterizam a presença de hidróxi-nitrato de zinco (PDF 84-1907), que é provavelmente um subproduto da reação.

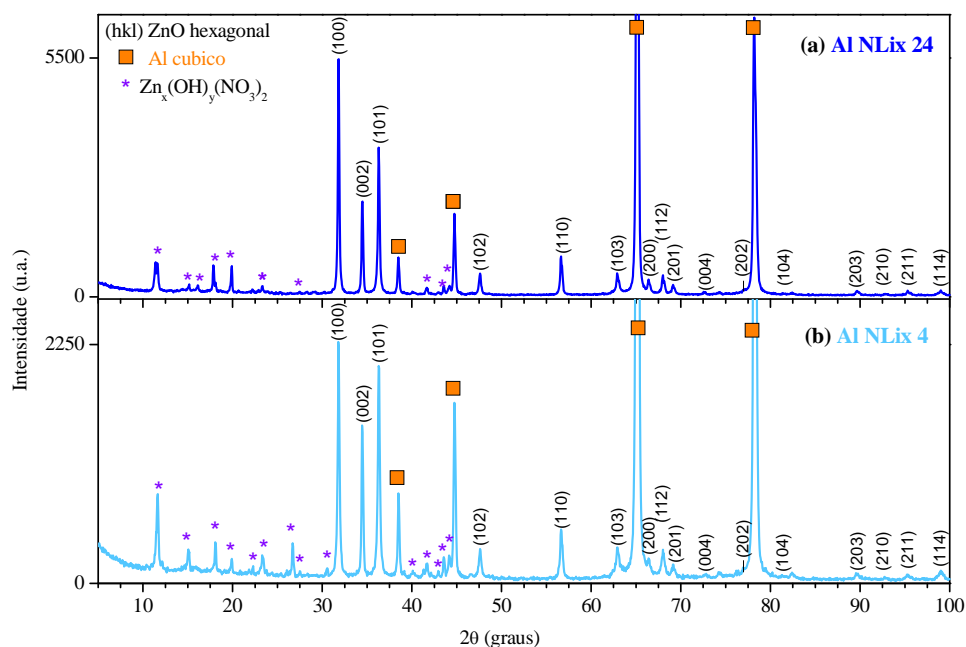


Figura 30. Difratogramas dos filmes crescidos sobre alumínio não lixado.

A Figura 31 mostra o difratograma de um filme crescido sobre alumínio lixado para o tempo de 24 horas (Al Lix 24). Foram identificados picos de hidróxi-carbonato de zinco e alumínio. Os picos referentes ao substrato estão indicados e se tratam de alumínio cúbico (PDF 85-1327). Alguns picos não puderam ser identificados até o momento.

A Figura 32 exhibe os difratogramas dos filmes crescidos sobre grafite não lixado e lixado, no tempo de 24 horas (Graf NLix 24 e Graf Lix 24). Nas duas amostras estão indicados os índices de Miller dos planos cristalinos do ZnO hexagonal (PDF 36-1451) e os picos relativos ao substrato (PDF 12-0212). Os picos adicionais foram indexados e caracterizam a presença de hidróxi-nitrato de zinco (PDF 70-1361).

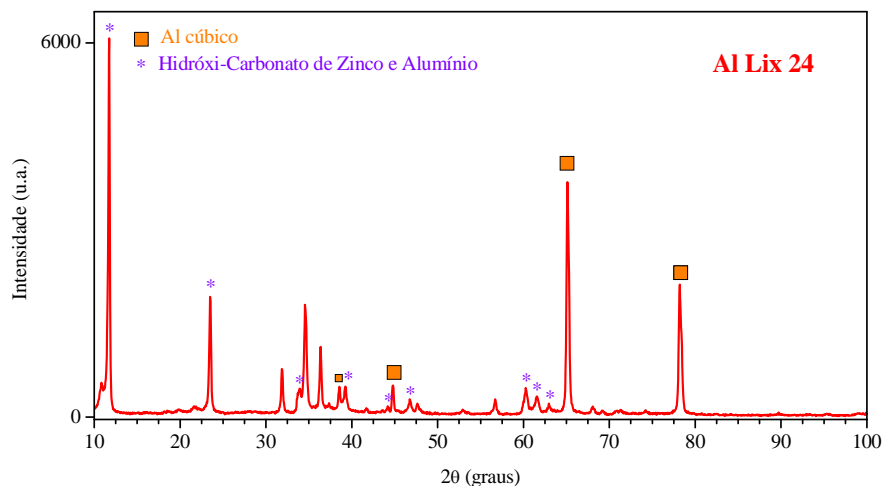


Figura 31. Difratoograma do filme crescido sobre alumínio lixado.

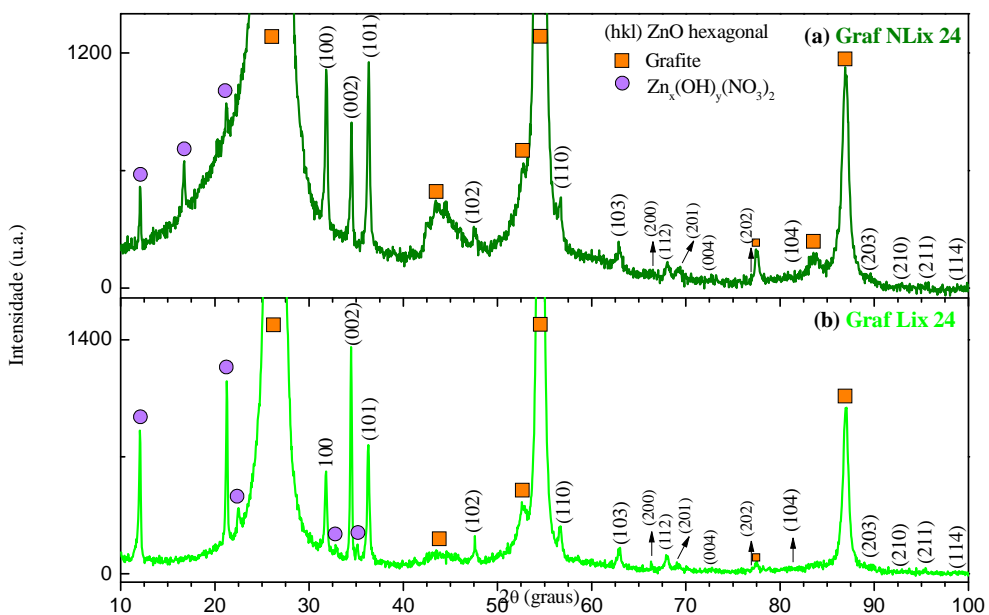


Figura 32. Difratoogramas dos filmes crescidos sobre grafite não lixado e lixado.

A Tabela IV fornece a posição e a intensidade relativa dos três principais picos do ZnO, calculados a partir dos difratogramas apresentados. Segundo o PDF 36-1451, os planos (101), (100) e (002) aparecem nos valores de 2θ iguais a 36,3, 31,8 e 34,4 graus, respectivamente. As intensidades relativas estão entre parênteses e correspondem a 100, 57 e 44%. O ZnO Ref apresenta valores de posição e intensidade relativa idênticos ao do PDF 36-1451. Os filmes de ZnO caracterizam-se por terem os mesmos valores de posição dos picos

mas apresentam diferenças nos valores das intensidades relativas, o que é uma indicação de crescimento em uma direção preferencial.

O ZnO crescido sobre alumínio não lixado (Al NLix 24 e Al NLix 4) apresenta orientação preferencial de crescimento na direção (100) e sobre grafite lixado (Graf Lix 24) a orientação preferencial está na direção (002).

A relação das áreas dos picos (002) e (100), $A(002)/A(100)$, é uma medida da relação entre o comprimento na direção (002) pelo comprimento na direção (100), também conhecida como relação de aspecto (em inglês *aspect ratio* ^[84]). A Figura 33 mostra uma representação de hexágonos com relação de aspecto igual a 0,5; 1 e 2. Estes valores foram calculados para os filmes e são apresentados na Tabela IV. Pode-se observar que a amostra Al NLix 24 apresenta o menor valor, sugerindo que o hexágonos formados são na média mais

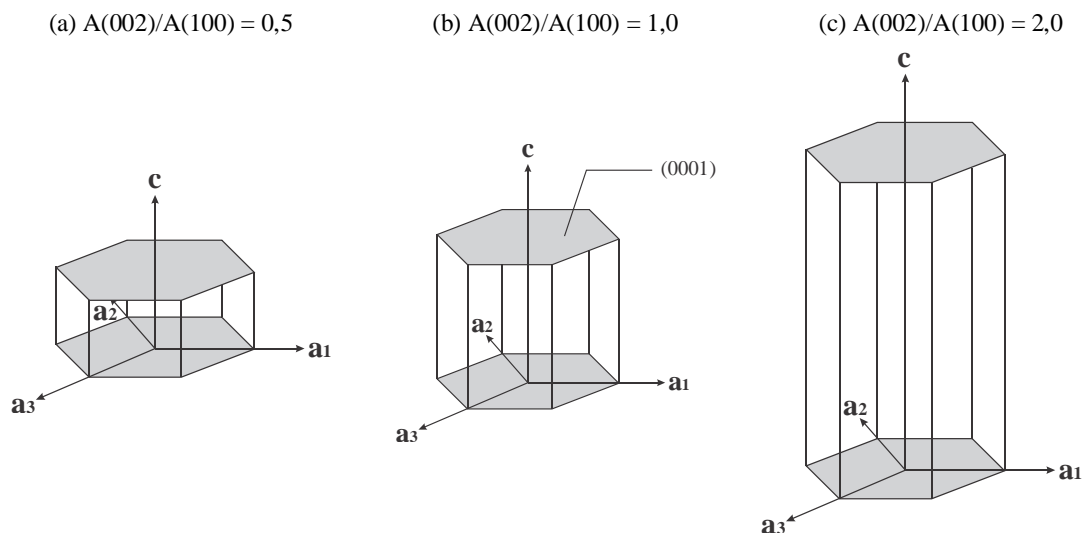


Figura 33. Representação esquemática de hexágonos com diferentes relações de aspecto.

Tabela IV. Posição (2θ , em graus) e áreas relativas (%) dos 3 principais picos de difração característicos do ZnO. Na última coluna, a relação entre as áreas dos picos referentes aos planos (002) e (100).

Planos Cristalinos	(100)	(002)	(101)	
Amostra	2θ (%)	2θ (%)	2θ (%)	$A(002)/A(100)$
PDF 36-1451	31,769 (57)	34,421 (44)	36,252 (100)	-
ZnO Ref	31,9 (59,9)	34,5 (40,2)	36,4 (100)	0,7
Al NLix 24	31,8 (100)	34,5 (40,7)	36,3 (67,7)	0,4
Al NLix 4	31,8 (100)	34,5 (57,5)	36,3 (90)	0,6
Graf NLix 24	31,8 (80,4)	34,5 (44,6)	36,3 (100)	0,6
Graf Lix 24	31,8 (45,9)	34,5 (100)	36,3 (74,3)	2,2

largos do que longos. Os valores da relação de áreas aumenta para as amostras Al NLix 4 e Graf NLix 24. A amostra Graf Lix 24 apresenta o maior valor (= 2,2) confirmando que o crescimento se dá na direção (002).

Na Tabela V são apresentados os parâmetros de rede da célula unitária hexagonal do ZnO, calculados a partir da equação (4.4). Observa-se a concordância dos valores calculados para as amostras e para o ZnO Ref em relação ao PDF 36-1451. Estes resultados confirmam para essas amostras a formação de ZnO de estrutura hexagonal.

Tabela V. Parâmetros de rede (em Å) da célula unitária hexagonal do ZnO.

Amostra	<i>a = b</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
PDF 36-1451	3,249	5,207	1,603
ZnO Ref	3,241	5,191	1,602
Al NLix 24	3,246	5,200	1,602
Al NLix 4	3,245	5,195	1,601
Graf NLix 24	3,245	5,195	1,601
Graf Lix 24	3,247	5,202	1,602

A Tabela VI apresenta o tamanho do cristalito de ZnO, determinado pela fórmula de Scherrer (equação (4.5)). Os cálculos foram efetuados para os três principais planos cristalinos e após, foram obtidos os valores médios. A amostra ZnO Ref possui os cristais maiores, com tamanho médio de 54 nm. Os filmes de ZnO apresentam tamanho de cristalito menores, entre 35 e 45 nm, aproximadamente.

Pelos resultados de DRX foi observado que nos filmes preparados sobre alumínio não lixado formou-se ZnO, bem como nas amostras sintetizadas sobre grafite. Apenas no alumínio lixado houve a formação de uma outra fase até o momento não identificada. O filme de ZnO crescido sobre grafite lixado (Graf Lix 24) é o filme que apresenta maior orientação preferencial.

Tabela VI. Valores dos tamanhos de cristal (D) calculados a partir da fórmula de Scherrer.

Amostra	2θ (graus)	Plano Cristalino	D (nm)
ZnO ref	31,9	(100)	54,1
	34,5	(002)	54,7
	36,4	(101)	52,0
Valor Médio			53,6
Al NLix 24	31,8	(100)	48,1
	34,5	(002)	45,9
	36,3	(101)	40,8
Valor Médio			44,9
Al NLix 4	31,8	(100)	38,4
	34,5	(002)	44,3
	36,3	(101)	35,4
Valor Médio			39,4
Graf NLix 24	31,8	(100)	33,5
	34,5	(002)	43,1
	36,3	(101)	30,4
Valor Médio			35,7
Graf Lix 24	31,8	(100)	31,3
	34,5	(002)	47,5
	36,3	(101)	33,8
Valor Médio			37,5

5.3 DRS

O espectro de reflectância difusa do ZnO Ref é apresentado na Figura 34. Este espectro é caracterizado por uma queda abrupta na reflectância em torno de 400 nm, devido à absorção da radiação UV pelo ZnO. Esse fenômeno está associado à transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução em um semiconductor. Esta transição fornece o valor da energia da banda proibida, E_g .

A Figura 35 apresenta os espectros de reflectância difusa do substrato alumínio não lixado e do ZnO crescido sobre este substrato. O substrato de alumínio não lixado possui uma reflectância inicial de 60 % e absorve a radiação em torno de 300 nm, aproximadamente. As amostras Al NLix 24, Al NLix 8 e Al NLix 4 exibem além da absorção do substrato, uma borda de absorção em torno de 400 nm devido ao ZnO.

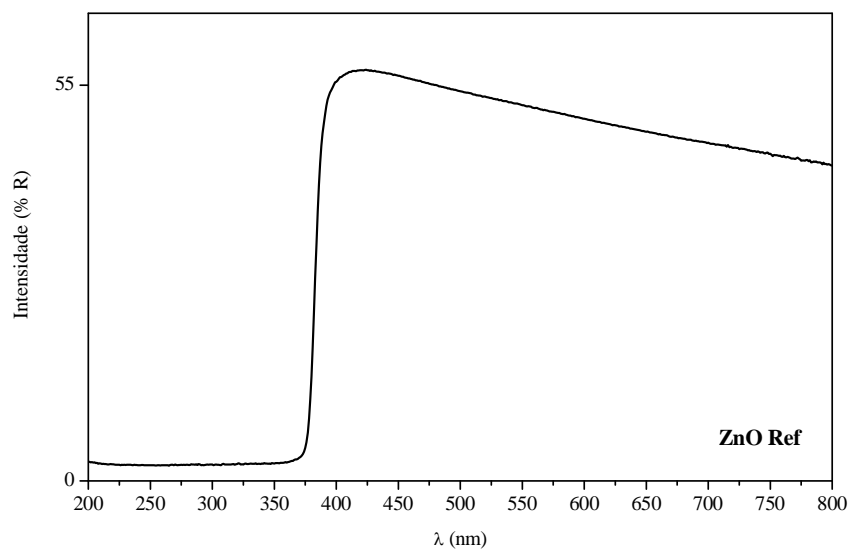


Figura 34. Espectro DRS-UV/Vis (DRUV) do ZnO Ref (comercial).

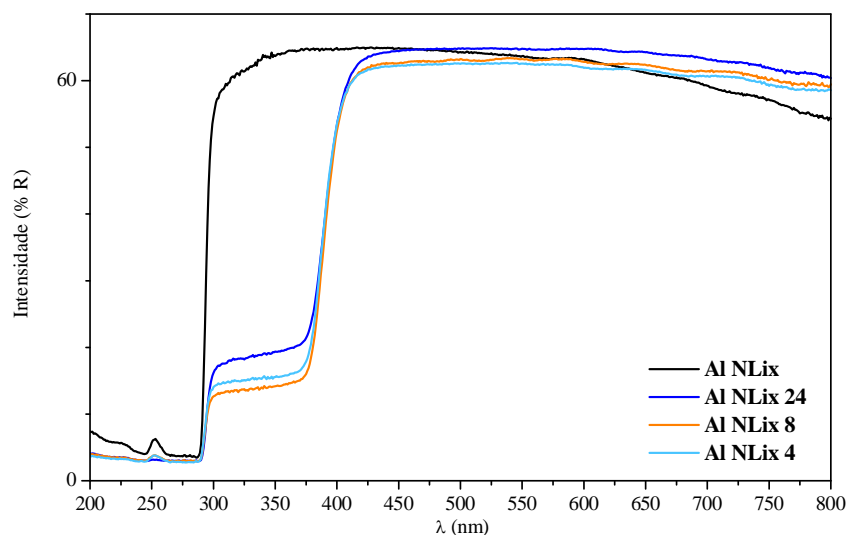


Figura 35. Espectro DRUV do substrato alumínio não lixado e das amostras crescidas sobre este substrato.

A Figura 36 exibe os espectros de reflectância difusa do substrato de alumínio lixado e das amostras preparadas sobre este substrato. O alumínio lixado apresenta uma diminuição gradual na intensidade refletida. As amostras Al Lix 24, Al Lix 8 e Al Lix 4 apresentam duas regiões de absorção: a primeira em torno de 400 nm e a segunda, em 250 nm. O filme Al Lix 8 foi tratado termicamente a 400°C por 3 horas e pode-se verificar que a absorção em ~ 250 nm praticamente desaparece após o tratamento térmico, sugerindo que se deve ao $Zn(OH)_2$.

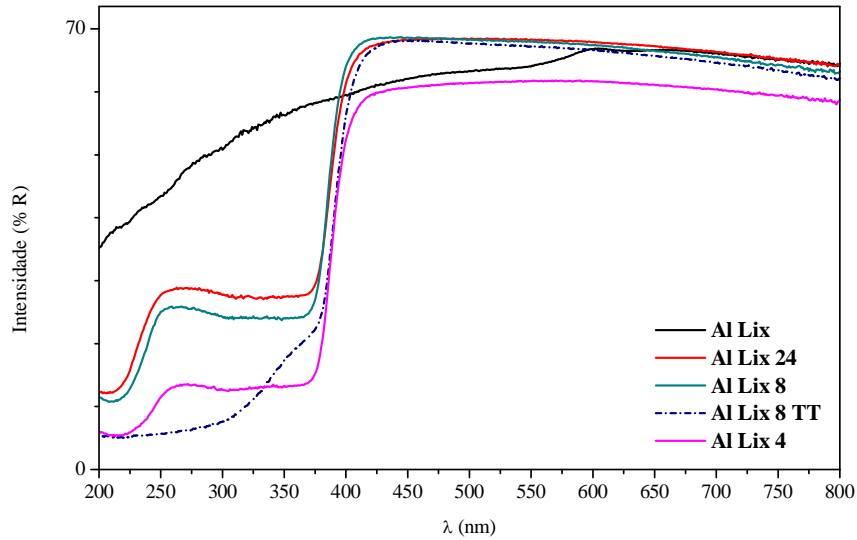


Figura 36. Espectro DRUV do alumínio lixado e das amostras crescidas sobre este substrato. A amostra Al Lix 8 TT refere-se ao filme Al Lix8 que sofreu tratamento térmico posterior, a 400 °C por três horas ao ar.

Na Figura 37 são mostrados os espectros de reflectância difusa dos substratos de grafite, lixado e não lixado, e dos filmes preparados sobre grafite. Os substratos exibem comportamentos semelhantes, com acentuação da intensidade em 250 nm. As amostras Graf Lix 24 e Graf NLix 24 exibem a absorção característica do ZnO, em torno de 400 nm, e as bandas em 250 nm, presentes em decorrência dos substratos.

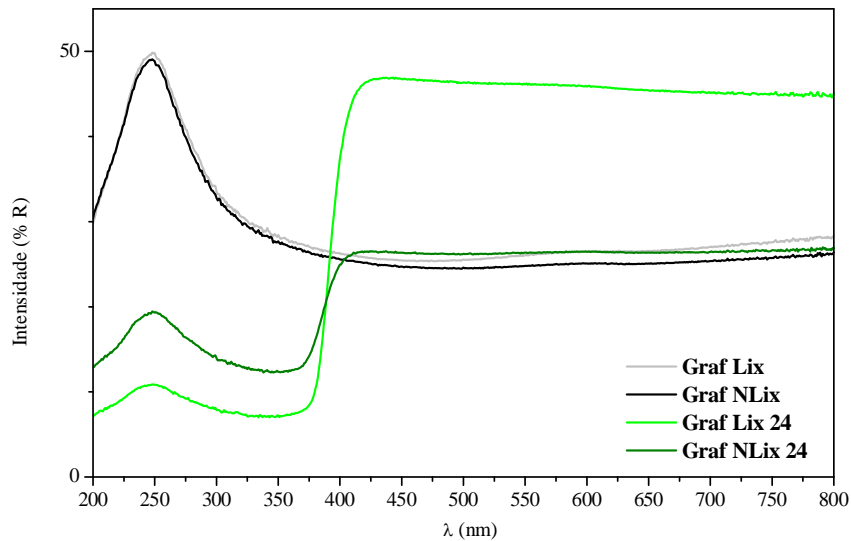


Figura 37. Espectro DRUV dos substratos grafite lixado e não lixado e das amostras crescidas sobre eles.

O valor da energia da banda proibida, E_g , do ZnO foi calculado para as diferentes amostras utilizando a equação (4.9). Os valores de E_g são apresentados na Tabela VII e observa-se que estão situados em 3,2 eV, aproximadamente, que é da ordem de grandeza do valor obtido para o ZnO Ref.

Tabela VII. Valores de energia da banda proibida, E_g , para os filmes de ZnO, obtidos a partir dos espectros de DRUV.

Amostra	λ_g (nm)	E_g (eV)
ZnO Ref	383,0	3,2
Al NLix 24	391,0	3,2
Al NLix 8	390,2	3,2
Al NLix 4	389,1	3,2
Al Lix 24	387,9	3,2
Al Lix 8	386,2	3,2
Al Lix 4	388,6	3,2
Al Lix 8 TT	391,6	3,2
Graf NLix 24	386,4	3,2
Graf Lix 24	390,0	3,2

Em resumo, os espectros de reflectância difusa permitiram calcular o valor de E_g para os diferentes filmes, sendo eles da ordem de 3,2 eV e próximos ao valor esperado para o ZnO cristalino na forma massiva.

5.4 XAS

Os sinais de EXAFS das diferentes amostras podem ser divididos em dois conjuntos de amostras: aquelas cujas oscilações são similares às do ZnO comercial e aquelas amostras que apresentam espectros similares ao do Zn(OH)₂.

A Figura 38 mostra as oscilações de EXAFS do ZnO Ref e das amostras crescidas sobre o substrato alumínio não lixado e sobre o grafite lixado (Al NLix 8, Al NLix 4 e Graf Lix 24). Pode-se observar que os sinais de EXAFS são bastante próximos entre si e similares ao do ZnO Ref, sugerindo que a estrutura atômica ao redor do Zn é a mesma em todos esses filmes.

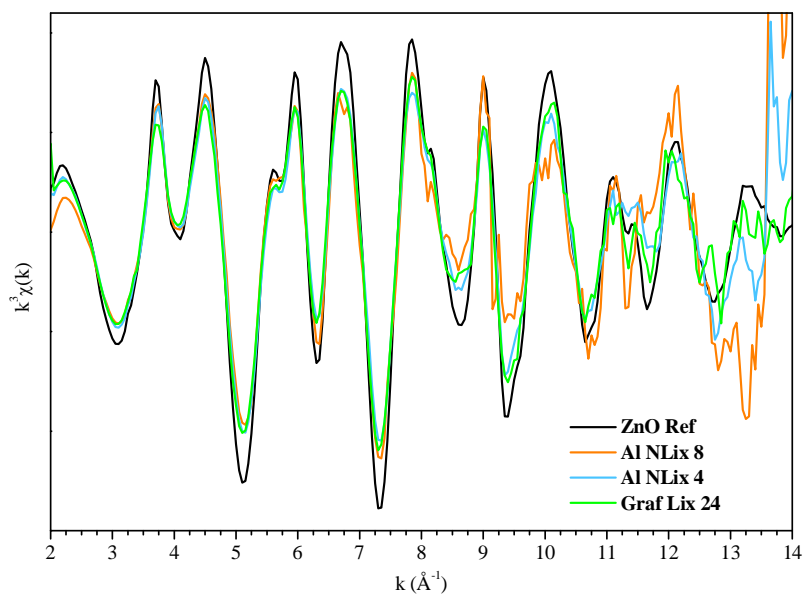


Figura 38. Espectro EXAFS na borda-K do Zn para o ZnO comercial e para as amostras crescidas sobre alumínio não lixado (Al NLix 8, Al NLix 4) e sobre grafite lixado (Graf Lix 24).

A Figura 39 se refere ao segundo grupo de amostras, cujos sinais de EXAFS têm maior similaridade com o Zn(OH)_2 . São exibidas as oscilações de EXAFS de uma amostra de Zn(OH)_2 , das amostras crescidas sobre alumínio lixado (Al Lix 24, Al Lix 8 e Al Lix 4) e de uma amostra crescida em alumínio não lixado (Al NLix 24).

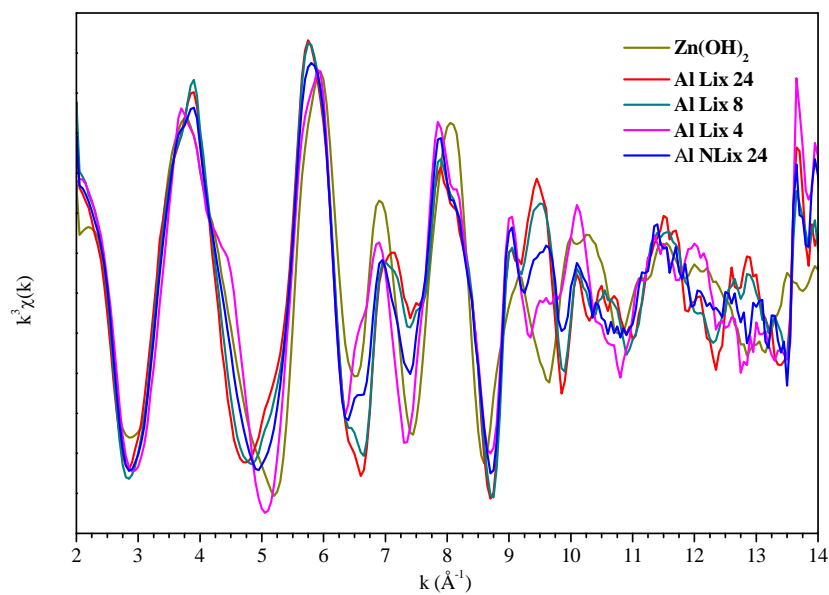


Figura 39. Sinal de EXAFS na borda-K do Zn para a amostra de Zn(OH)_2 e para as amostras crescidas sobre alumínio lixado (Al Lix 24, Al Lix 8, Al Lix 4) e sobre alumínio não lixado (Al NLix 24).

Cabe salientar que não foi possível medir o espectro da amostra Graf NLix 24 pois o sinal era muito baixo e necessitaria de muitas horas de aquisição.

A Figura 40 mostra a TF das amostras que apresentam oscilações de EXAFS próximas às do ZnO, exibindo as mesmas distâncias interatômicas do ZnO. No entanto, pode ser observado que as alturas dos picos são menores se comparadas às do ZnO massivo.

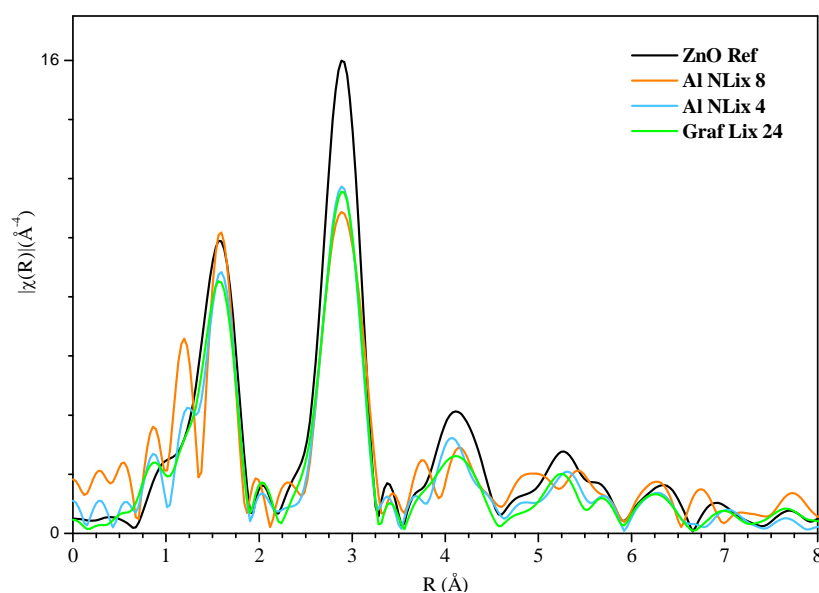


Figura 40. Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS para o ZnO padrão e para as amostras crescidas sobre alumínio não lixado (Al NLix 8, Al NLix 4) e sobre grafite lixado (Graf Lix 24).

A Figura 41 mostra as TF's das amostras com oscilações de EXAFS similares ao Zn(OH)₂. Nessas TF's pode ser observada a presença de 2 picos mais intensos em torno de 1,5 Å e 3 Å, que estão associados às distâncias Zn-O e Zn-Zn no Zn(OH)₂.

O ajuste do sinal de EXAFS do ZnO Ref está apresentado na Figura 42, onde pode ser observada uma boa concordância entre o sinal teórico (obtido através da equação de EXAFS) e o experimental. Foi possível ajustar as distâncias interatômicas até aproximadamente 6 Å. De maneira semelhante foram ajustados os quatro primeiros picos da Al NLix 4 (Figura 43).

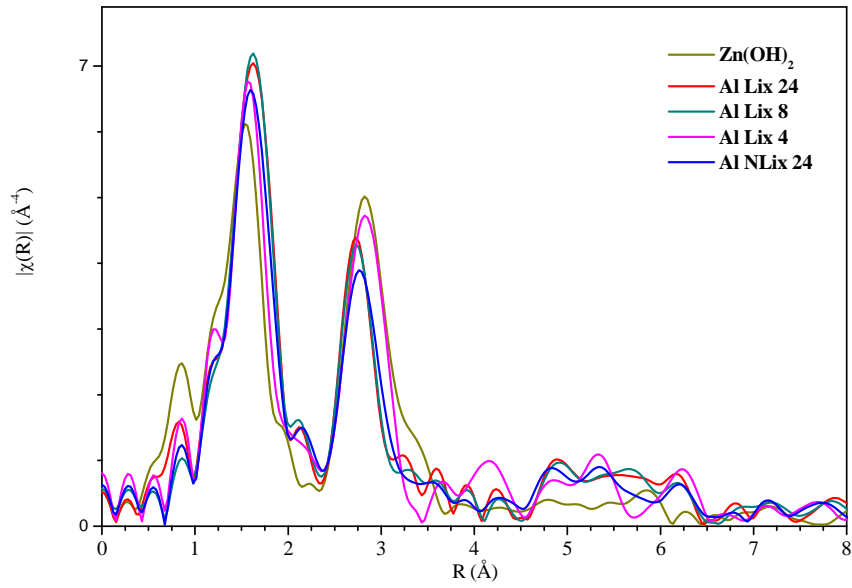


Figura 41. Transformadas de Fourier das oscilações de EXAFS para a amostra Zn(OH)_2 e para as amostras crescidas sobre alumínio lixado (Al Lix 24, Al Lix 8 e Al Lix 4) e sobre alumínio não lixado (Al NLix 24).

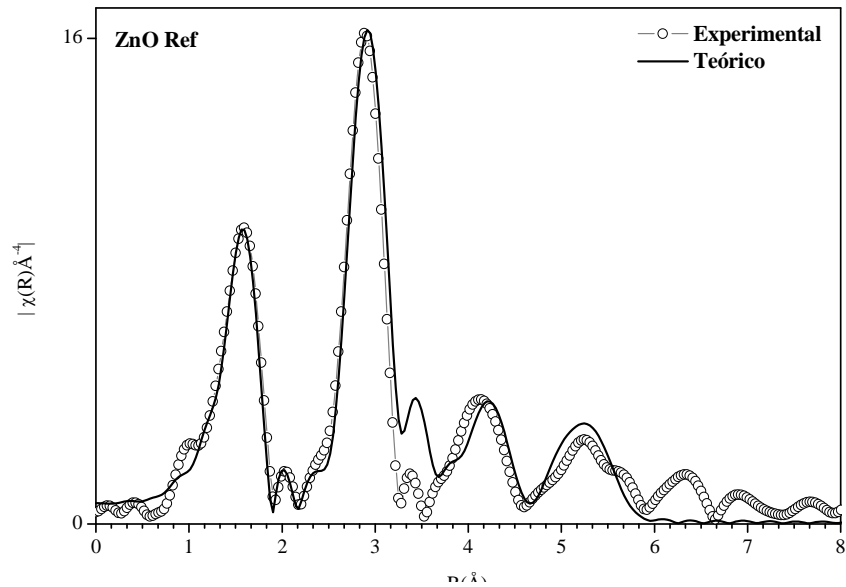


Figura 42. TF do ZnO Ref. As esferas representam o dado experimental e a linha contínua, o teórico. (fator $\mathfrak{R} = 0,0407$)

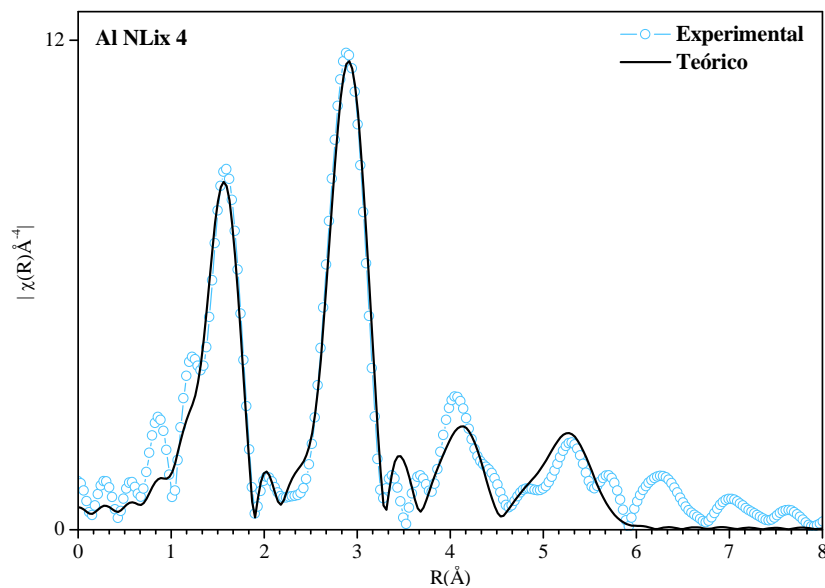


Figura 43. TF da amostra Al NLix 4. As esferas representam o dado experimental e a linha contínua, o teórico. (fator $\mathfrak{R} = 0,00762$)

Nas duas TF's a seguir foi possível ajustar as duas primeiras camadas de átomos para as amostras Al Lix 24 e Al Lix 4. No caso da Al Lix 24 (Figura 44), o ajuste foi realizado com a estrutura do Zn(OH)_2 . No caso da Al Lix 4 (Figura 45), o ajuste foi realizado considerando uma mistura de ZnO e Zn(OH)_2 .

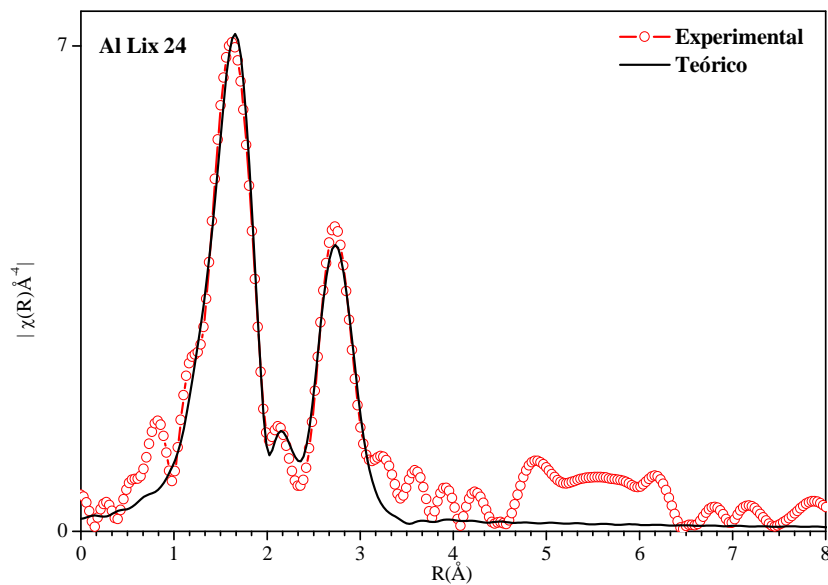


Figura 44. TF das oscilações de EXAFS para a amostra Al Lix 24. As esferas vermelhas representam o dado experimental e a linha preta, o teórico. (fator $\mathfrak{R} = 0,0096$)

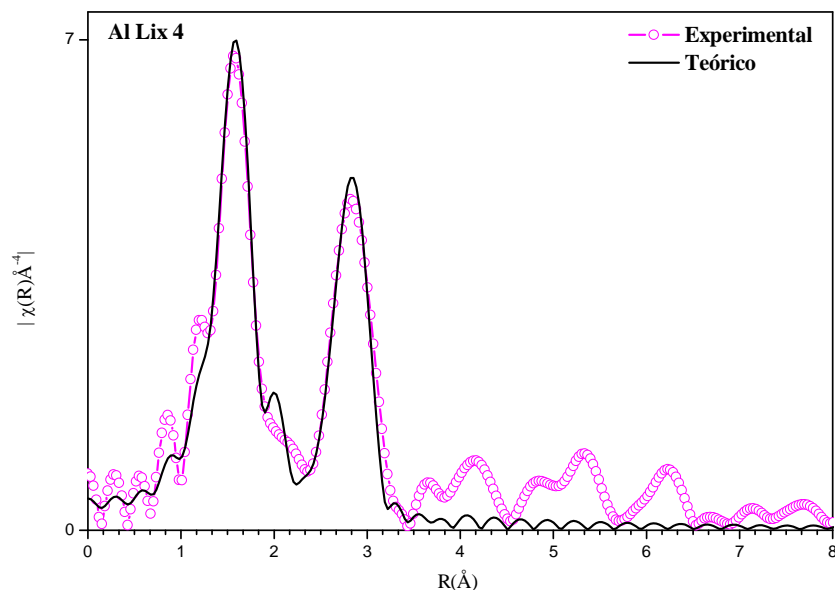


Figura 45. TF das oscilações de EXAFS para a amostra Al Lix 4. As esferas em rosa representam o dado experimental e a linha preta, o teórico. (fator $\mathfrak{R} = 0,012$)

Na Tabela VIII são apresentados os valores obtidos na análise quantitativa dos dados de EXAFS. Como as amostras Al NLix 8, Al NLix 4 e Graf Lix 24 têm sinais muito parecidos é apresentada a análise para uma das amostras. No ZnO Ref o zinco tem 4 vizinhos O na distância de 1,97 Å com fator de Debye-Waller, σ^2 , de 0,00414 Å² e 12 vizinhos Zn na distância de 3,27 Å com $\sigma^2 = 0,00868$ Å². A amostra Al NLix 4 apresenta os mesmos números de vizinhos de Zn-O e Zn-Zn, distâncias similares e valores do fator de σ^2 ligeiramente mais altos, sugerindo maior desordem no filme, sendo que a maior desordem obtida é na distância Zn-Zn. Isto explica porque a altura do segundo pico na TF é bem menor que no caso do ZnO Ref. A amostra Al Lix 24 foi ajustada com a estrutura do Zn(OH)₂ e são obtidos 6 vizinhos

Tabela VIII. Resultados obtidos da análise quantitativa dos dados de EXAFS para as duas primeiras camadas de átomos, onde N é o número de coordenação da primeira camada (1 para Zn-O) e da segunda camada (2 para Zn-Zn), fornecendo distâncias interatômicas (R , em Å) e fator de Debye-Waller (σ^2 , em Å²) para os diferentes filmes.

Amostras	Zn-O			Zn-Zn		
	N_1	$R_1 (\pm 0,02)$	$(\sigma^2)_1$	N_2	$R_2 (\pm 0,02)$	$(\sigma^2)_2$
ZnO ref	4	1,9705	0,00414	12	3,2686	0,00868
Al NLix 4	4	1,9682	0,00426	12	3,2648	0,0113
Al Lix 24	6	2,0795	0,00877	6	3,086	0,0118
Al Lix 4	4	1,9820	0,00149	12	3,287	0,00878
	6	2,0556	0,00868	6	3,0107	0,00868

O em $2,08 \text{ \AA}$ e $\sigma^2 = 0,00877 \text{ \AA}^2$ e 6 vizinhos Zn na distância de $3,09 \text{ \AA}$ e $\sigma^2 = 0,0118 \text{ \AA}^2$. A amostra Al Lix 4 foi ajustada com uma mistura de óxido e hidróxido e os ajustes indicam uma proporção de 2:3.

Estes resultados permitiram estudar a estrutura atômica ao redor do Zn. Foi possível constatar que a estrutura dos filmes Al NLix 8, Al NLix 4 e Graf Lix 4 é a do ZnO. Estes filmes são muito similares entre si, com distâncias Zn-O da ordem de $1,97 \text{ \AA}$ e distâncias Zn-Zn, de $3,27 \text{ \AA}$. A Figura 46 mostra a representação destas distâncias na estrutura do ZnO.

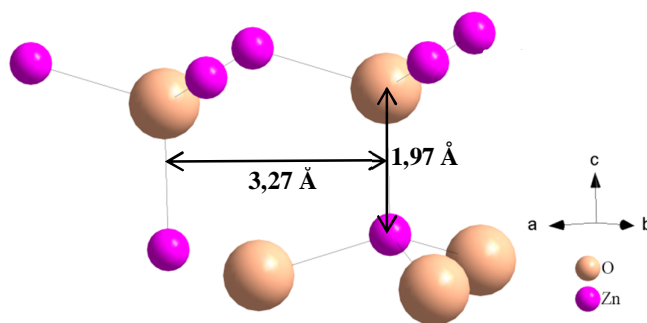


Figura 46. Representação dos valores das distâncias Zn-O e Zn-Zn para o ZnO de estrutura cristalina hexagonal, obtidas por EXAFS.

No caso do Zn(OH)_2 , para a amostra Al Lix 24 a distância Zn-O é maior do que para o ZnO, no valor de $2,08 \text{ \AA}$ e a distância Zn-Zn é mais curta, com $3,09 \text{ \AA}$. A Figura 47 mostra estas distâncias no Zn(OH)_2 de estrutura trigonal.

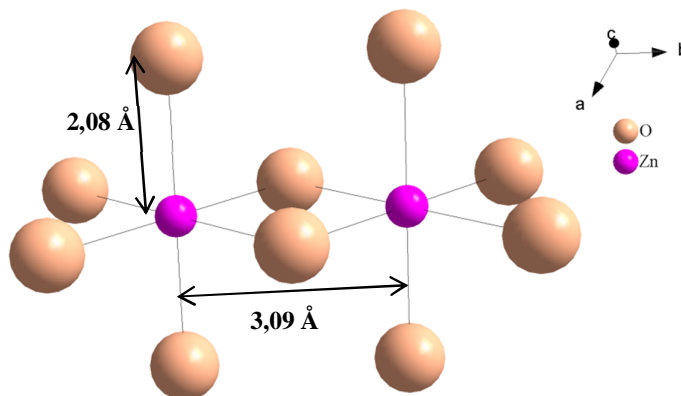


Figura 47. Representação dos valores das distâncias Zn-O e Zn-Zn para o Zn(OH)_2 na estrutura trigonal (tipo CdI_2), obtidas por EXAFS.

5.5 XPS

A Figura 48 mostra os espectros de XPS na região do Zn 2p para o ZnO Ref e para as amostras Al Lix 24 e Graf NLix 24. A energia de ligação encontrada para o Zn 2p_{3/2} foi de 1020,9 eV no ZnO Ref e em Graf NLix 24. No filme Al Lix 24, a energia de ligação encontrada foi de 1021,1 eV. Estes valores de energia estão associados às ligações Zn-O^[85], características do ZnO. Entretanto, a amostra Al Lix 24 apresenta uma componente adicional em 1019,5 eV que pode estar associada à componente Zn-OH ou à interface ZnO/Al.

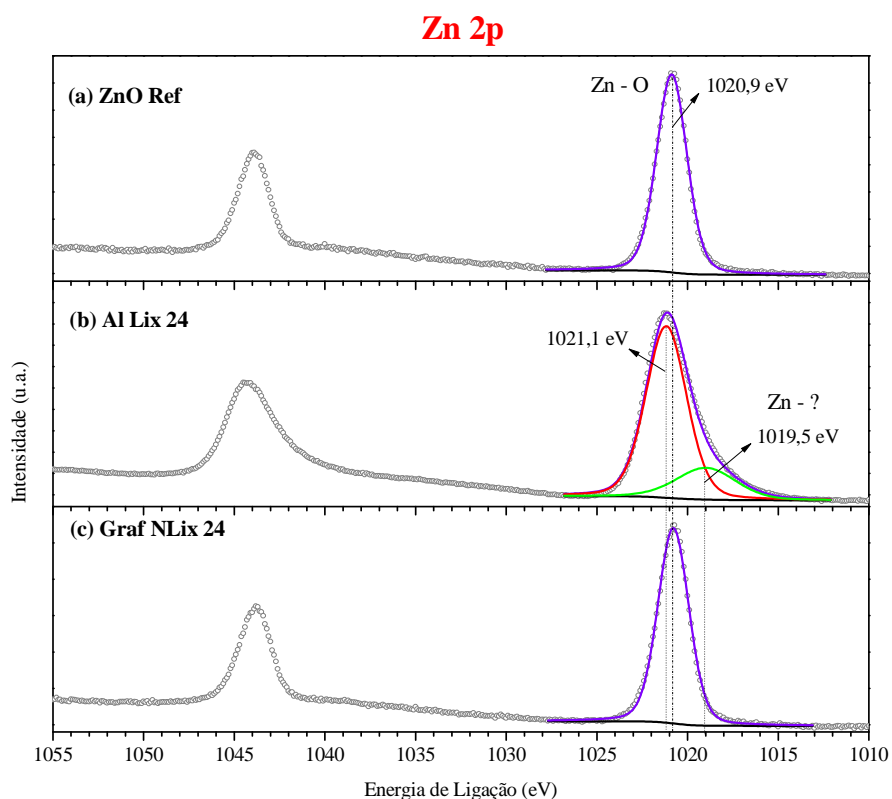


Figura 48. Espectros de XPS da região do Zn 2p. Em (a) o ZnO Ref, em (b) a amostra Al Lix 24 e em (c), Graf NLix 24.

A Figura 49 mostra os espectros de XPS na região do O 1s para o ZnO Ref e para as amostras Al Lix 24 e Graf NLix 24. São observadas duas componentes: no ZnO Ref, em 531,2 eV e 529,6 eV; para Al Lix 24, em 531,4 eV e 529,7 eV e para Graf NLix 24, em 531,7 eV e 529,9 eV. Os picos de mais alta energia correspondem à ligação O-H que se relaciona às moléculas de água adsorvidas na superfície do ZnO. Os picos de menor energia estão relacionados à ligação O-Zn^[85].

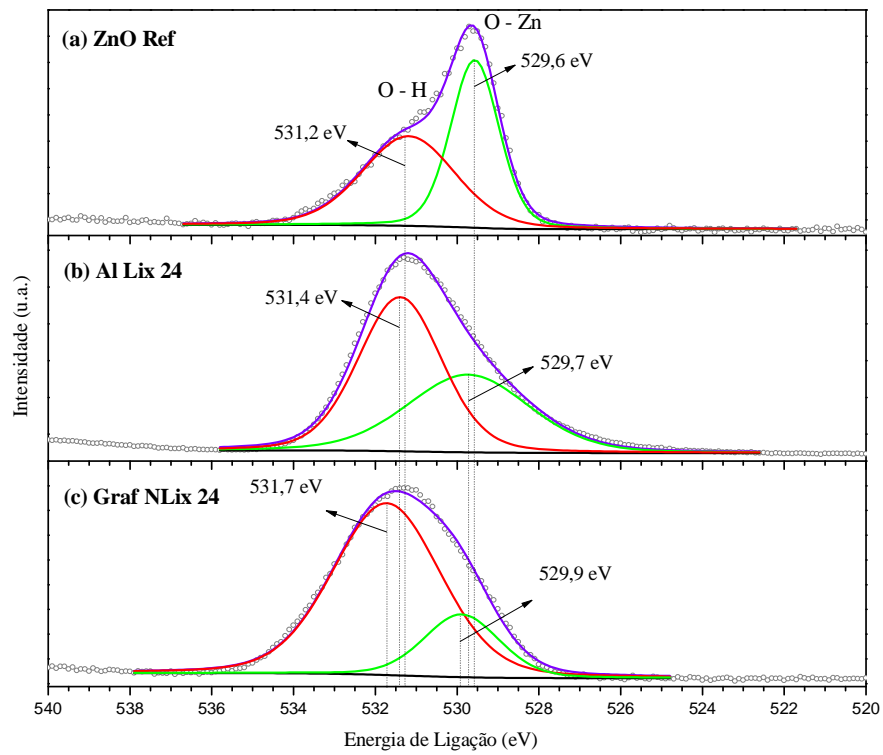


Figura 49. Espectros de XPS da região do O 1s. Em (a) o ZnO Ref, em (b) a amostra Al Lix 24 e em (c), Graf NLix 24.

A Figura 50 mostra o espectro de XPS na região do Al $2p_{3/2}$ para a amostra Al Lix 24. A componente de maior intensidade, com energia de ligação de 74,0 eV está associada à

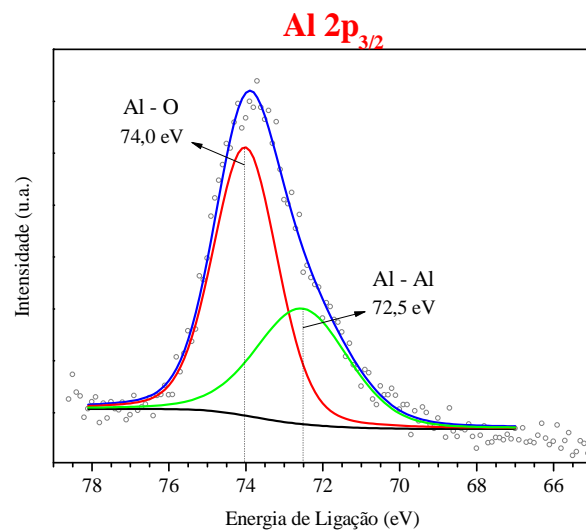


Figura 50. Espectro de XPS na região do Al $2p_{3/2}$ para a amostra Al Lix 24.

ligação Al-O. A outra componente, com energia de 72,5 eV corresponde à ligação Al-Al. O óxido de alumínio (Al_2O_3) estequiométrico apresenta energia de ligação levemente deslocada para maiores energia, em 74,6 eV. Ou seja, a componente Al-O pode estar relacionada à interface Al/ZnO.

5.6 PL

A Figura 51 mostra o espectro de fotoluminescência do ZnO Ref em comparação aos das amostras Al NLix 24 e Graf Lix 24. Pode ser observado que todas as amostras apresentam uma banda de emissão característica no UV relativa ao éxciton e emissão de fótons na região do visível, onde aparecem duas bandas bastante largas.

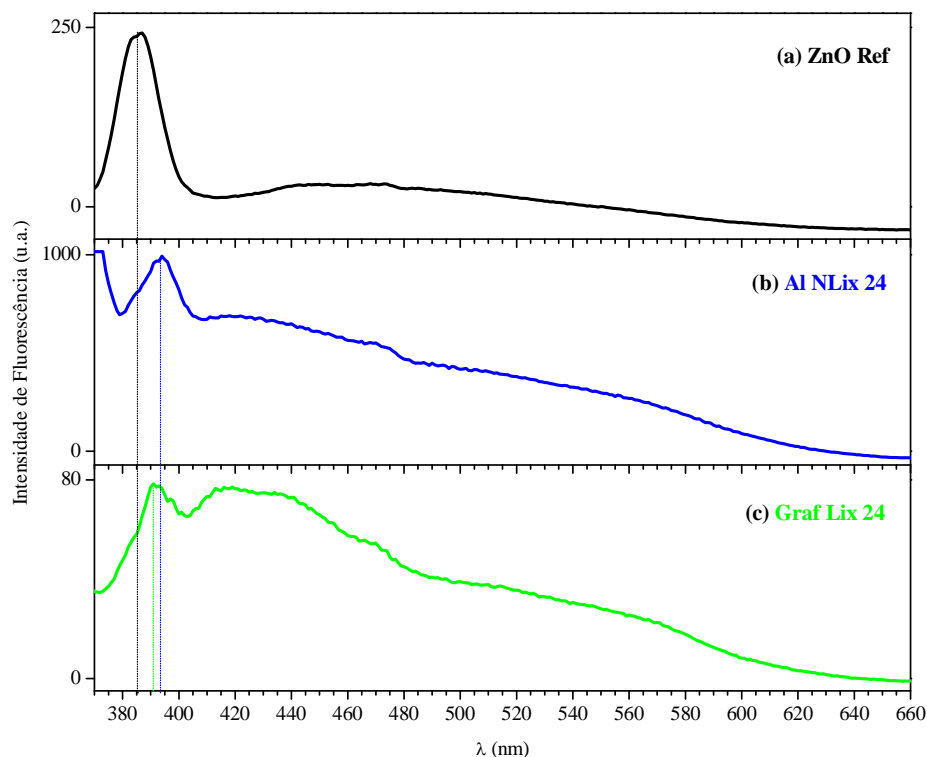


Figura 51. Espectro de fotoluminescência da referência de ZnO e das amostras de ZnO crescido em alumínio não lixado e grafite lixado, em iguais condições de síntese.

Não foi possível medir o espectro de fotoluminescência da amostra Al NLix 4 (Figura 52) nas mesmas condições das demais amostras. Houve a necessidade de aumentar as janelas de excitação/emissão e não foi possível mostrar a emissão no UV e no visível no mesmo espectro.

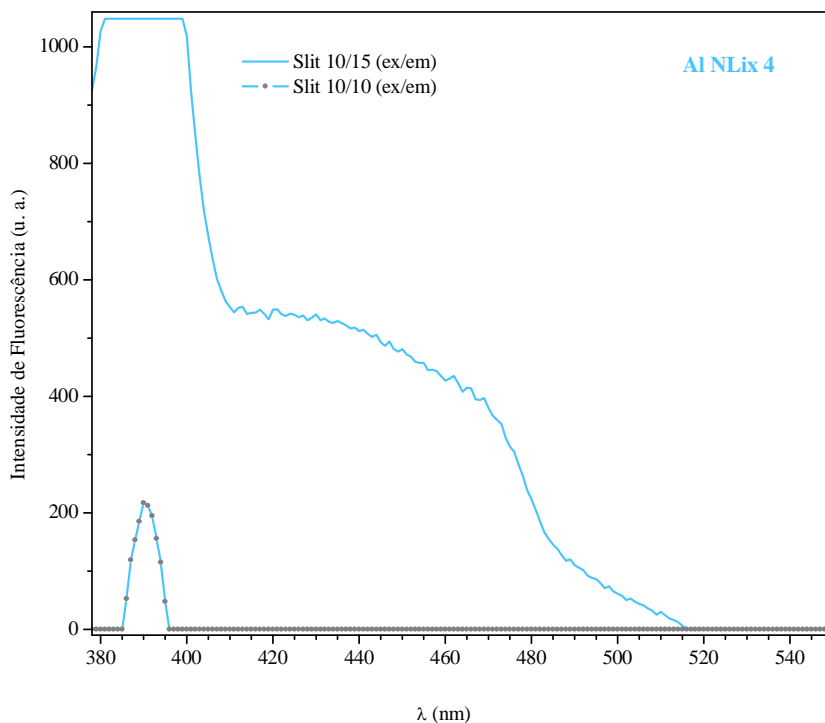


Figura 52. Espectro PL da amostra Al NLix 4.

A Figura 53 apresenta a deconvolução das curvas de emissão do ZnO Ref e das amostras Al NLix 24 e Graf Lix 24, utilizada para mostrar as componentes dos espectros. O tratamento matemático resultou em três contribuições gaussianas para todas as amostras. Pode ser observado que o filme Al NLix 24 possui elevada emissão de fotoluminescência em toda a região do espectro medido. No entanto, as emissões no visível são mais pronunciadas. No caso da amostra Graf Lix 24 a intensidade das emissões no UV e no visível são bem menos pronunciadas.

A Figura 54 exibe a deconvolução do espectro de fotoluminescência da amostra Al NLix 4, com duas contribuições gaussianas. A característica mais importante é o aparecimento de uma única banda no visível em 439 nm.

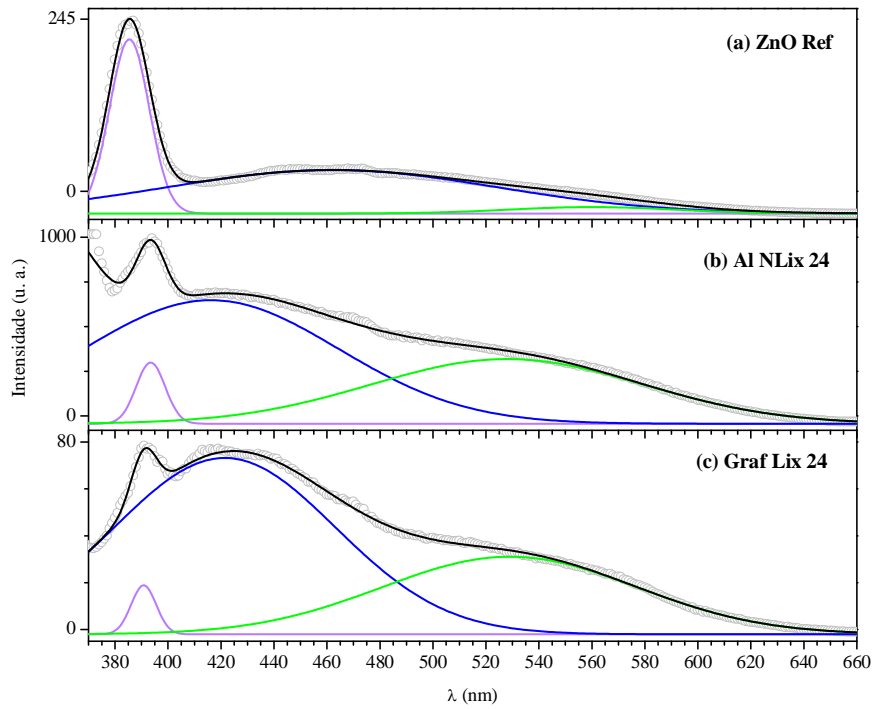


Figura 53. Deconvolução das curvas de emissão do ZnO Ref e dos filmes Al NLix 24 e Graf Lix 24. As esferas cinzas representam o dado experimental e em roxo, azul e verde, as gaussianas.

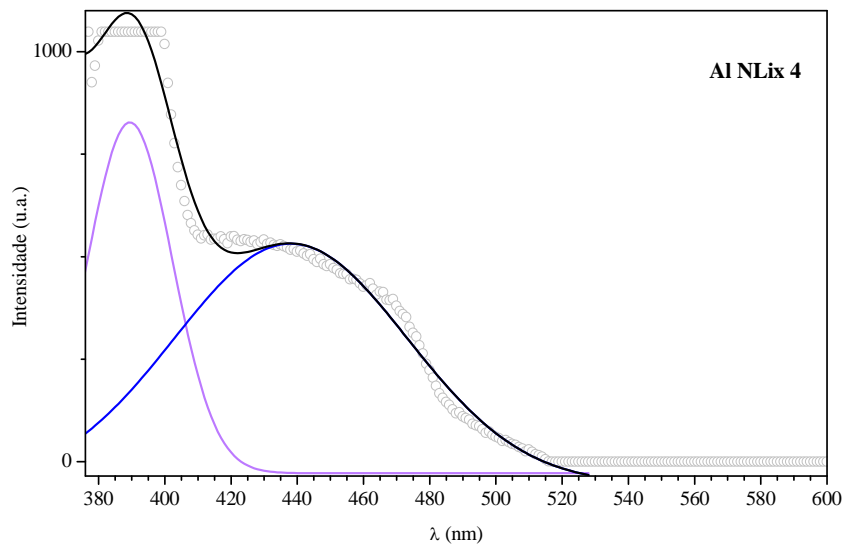


Figura 54. Deconvolução da curva de emissão da amostra Al NLix 4. As esferas cinzas representam o dado experimental e em roxo e azul, as gaussianas.

A Tabela IX mostra os resultados encontrados a partir dos ajustes. No ZnO Ref a emissão mais intensa (385,4 nm) ocorre pelo domínio do processo de recombinação de

éxcitons livres e há ainda, emissões de baixa intensidade na região do azul e do verde. As amostras Al NLix 24 e Graf Lix 24 possuem maior contribuição das emissões no visível e a banda de éxciton deslocado para baixas energias, em 393,5 e 390,8 nm, respectivamente. A emissão no visível indica a presença de defeitos estruturais no ZnO. A amostras Al NLix 4 apresenta banda de éxciton de 389,3 nm (deslocado para o UV) e apenas uma emissão no visível, na região do azul.

Tabela IX. Comprimento de onda, λ (em nm), das emissões observadas nos espectros de fotoluminescência do ZnO Ref e dos filmes de ZnO.

Amostra	Emissão no UV-Violeta	Emissão no Violeta-Azul	Emissão no Azul-Verde
ZnO Ref	385,4	461,9	560,0
Al NLix 24	393,5	416,2	528,0
Graf Lix 24	391,7	421,4	529,0
Al NLix 4	389,3	439,0	-

Em temperatura ambiente, o ZnO exibe uma banda de emissão na região do UV devido à recombinação de éxcitons livres e uma ou mais bandas na faixa espectral do visível, atribuídos à fotoemissão de níveis de defeitos intrínsecos na banda proibida (Figura 55). Os mecanismos das emissões ainda não estão completamente entendidos devido à dificuldade de identificação da natureza dos defeitos já que existem diferentes tipos agindo simultaneamente no ZnO. Existem algumas hipóteses quanto às emissões mais frequentes em ZnO. A maioria dos pesquisadores acredita que as ocorridas no visível originam-se a partir de defeitos localizados próximos a superfície. Trabalhos demonstram que a intensidade de emissão no verde encontra boa correlação com deficiência de oxigênio no filme (vacâncias de oxigênio), enquanto que emissões no amarelo podem estar relacionadas a oxigênio intersticial^[86]. As emissões no azul não são tão frequentes no ZnO e podem ocorrer pela transição eletrônica de níveis de energia doadores de Zn intersticial para níveis aceitadores de vacâncias Zn^[87].

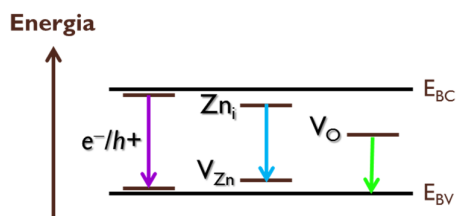


Figura 55. Representação esquemática dos níveis de defeitos na banda proibida do semiconductor, responsáveis por algumas emissões de luminescência observadas no ZnO.

Para efeitos de comparação, na Figura 56 é apresentada a normalização dos espectros PL das amostras estudadas. Pode-se observar claramente o deslocamento da banda de éxciton da amostra Al NLix 4 para o UV e o desaparecimento da fluorescência na região do verde.

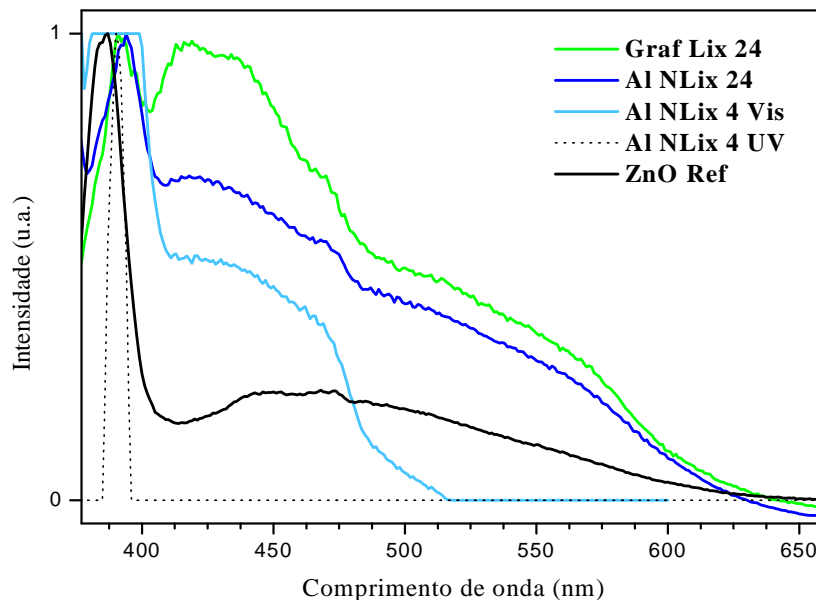


Figura 56. Espectros de fotoluminescência normalizados.

5.7 DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

A Figura 57 apresenta a atividade fotocatalítica para a degradação do azul de metileno nos tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos. A degradação do corante por irradiação na ausência no fotocatalisador, processo chamado de fotólise, também é mostrada. Entre as amostras, o melhor resultado foi obtido com o filme preparado em alumínio não lixado (Al NLix 4). A amostra comercial, ZnO Ref, foi a que apresentou o melhor desempenho.

A Figura 58 mostra a regressão linear a partir dos valores de $\ln(C_0/C)$ versus o tempo de exposição à radiação da lâmpada.

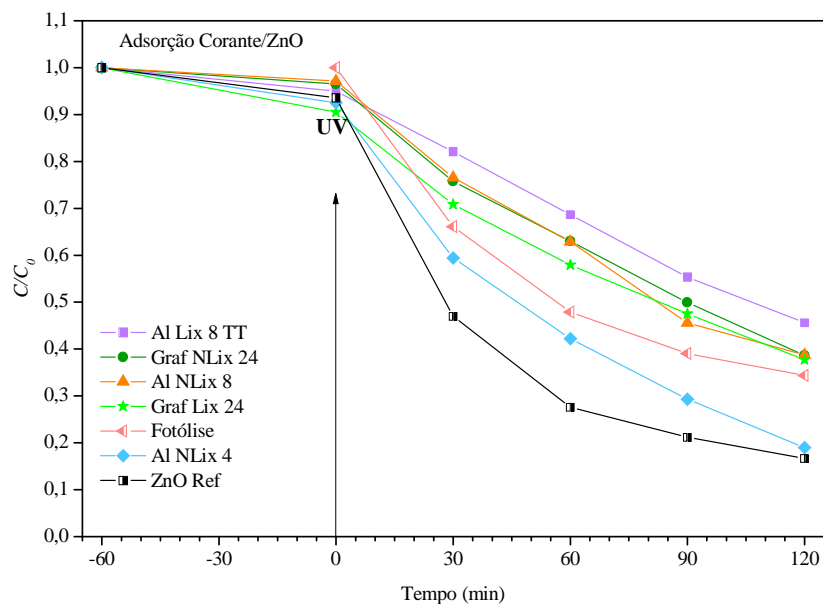


Figura 57. Fotodegradação do corante azul de metileno frente aos filmes de ZnO em comparação ao ZnO Ref e sem adição de catalisador.

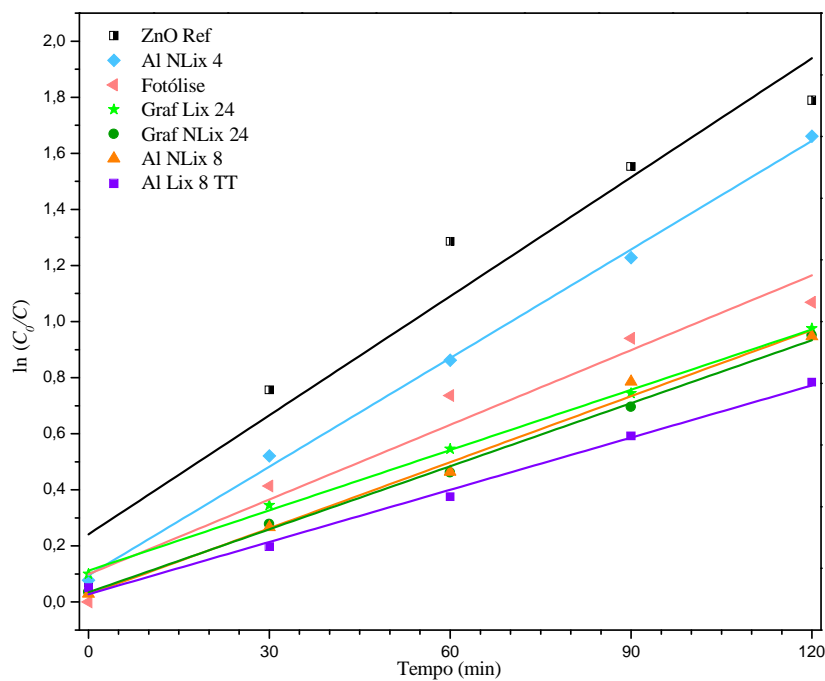


Figura 58. Regressão linear para a função de $\ln(C_0/C)$ versus o tempo de exposição à radiação UV.

A Tabela X exibe as constantes de velocidade de degradação do azul de metileno, obtidas a partir do coeficiente angular das retas. O filme Al NLix 4, com o valor de k_{ap} igual a

0,0130 min⁻¹, é o que apresenta a constante de velocidade mais próxima à do ZnO Ref, com k_{ap} igual a 0,0142 min⁻¹. A fotólise foi melhor que os demais filmes testados, com um k_{ap} de 0,0088 min⁻¹ enquanto as amostras apresentaram valores mais baixos, em torno de 0,0062 e 0,0079 min⁻¹.

Tabela X. Constantes de velocidade de degradação para os testes fotocatalíticos.

Amostra	Constante de Velocidade, k_{ap} (min ⁻¹)	Coefficiente de Correlação, r^2
ZnO Ref	0,0142	0,930
Al NLix 4	0,0130	0,997
Fotólise	0,0088	0,940
Graf Lix 24	0,0072	0,998
Graf NLix 24	0,0075	0,996
Al NLix 8	0,0079	0,989
Al Lix 8 TT	0,0062	0,994

Como explicação para as atividades fotocatalíticas dos filmes:

- Relação entre área específica e adsorção do azul de metileno: Al NLix 4 pode estar exibindo atividade fotocatalítica mais próxima a do ZnO Ref pela boa adsorção do corante, relacionada a uma maior área específica desse filme (resultado qualitativo). Essa informação pode ser retirada do gráfico C/C_0 em $t = 0$ minuto, onde a intensidade mais baixa corresponde a maior adsorção. A amostra em questão só perde neste quesito para a amostra Graf Lix 24, que apesar de exibir melhor adsorção, não é boa candidata a fotocatalisador pois ao final dos 120 minutos a degradação é de apenas 40%.

- Luminescência: Nos espectros de fotoluminescência, enquanto a amostra Graf Lix 4 apresenta forte emissão no azul e no verde e banda de éxciton deslocada para o visível, a Al NLix 4 não exibe emissão no verde e sua banda de éxciton está deslocada para o UV. A ausência dos defeitos de vacâncias de oxigênio e a maior diferença de energia entre elétron e lacuna, em Al NLix 4, aumenta a eficiência fotocatalítica pois o tempo de vida do éxciton é maior nesta amostra conduzindo a uma maior eficiência na oxidação que ocorre nas reações de fotocatalise.

- Morfologia: As amostras Graf NLix 24 e Al NLix 8 possuem comportamento de degradação do corante semelhante e insatisfatório. Suas formas são colunares, um indicativo de correlação entre atividade fotocatalítica e morfologia. A amostra Al Lix 8 TT foi o pior resultado, lembrando que antes do tratamento térmico ela apresentava-se como Zn(OH)₂ na forma de placas. A presença de hidrogênio na estrutura conduz a uma diferente estrutura de

bandas, provavelmente com muitos níveis de defeitos na banda proibida. Portanto, o hidróxido não é interessante para a fotocatalise.

6. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os processos fotocatalíticos resultam da interação entre transportadores de carga, gerados no sólido pela absorção da luz, com o meio que o rodeia. Os transportadores de carga (elétrons ou buracos) foto-gerados no sólido, que ainda não se recombinaram, podem participar em reações de oxidação e de redução do meio, que conduz à degradação de moléculas ^[88].

A obtenção de catalisadores com alta atividade fotocatalítica é geralmente alcançada com materiais que apresentam alta área específica, o que influencia diretamente na capacidade de adsorção de moléculas orgânicas. Outro requisito é a obtenção de materiais com alta cristalinidade, o que está associado à presença de um menor número de defeitos na superfície e no volume do material. A existência de defeitos em um semicondutor conduz à formação de níveis de energia na banda proibida ^[5]. Os defeitos são centros de recombinação que levam a um menor tempo de vida do éxciton (par elétron-buraco foto-gerado), e causam a diminuição da eficiência da reação fotocatalítica ^[63].

Os filmes de ZnO sintetizados neste trabalho são cristalinos. Os valores obtidos de parâmetros de rede, energia da banda proibida, número de vizinhos e distâncias interatômicas são muito próximos aos valores encontrados para a amostra utilizada como referência (ZnO Ref), que é uma amostra com alta cristalinidade.

As morfologias obtidas (colunas e flores) dependem do substrato, do tratamento da superfície do substrato e do tempo de preparação dos filmes. Estas morfologias também são encontradas em diferentes trabalhos na literatura ^[83]. Os resultados de DRX mostraram que os cristais de ZnO tem uma direção preferencial de crescimento que é induzida pelo substrato. Os primeiros núcleos de ZnO formados em solução precipitam nos defeitos da superfície, levando à formação de colunas e das estruturas ramificadas (flores) observadas. Os substratos que apresentaram ranhuras mais proeminentes tiveram uma maior quantidade de material depositado.

Do ponto de vista estrutural, a maior diferença observada entre os filmes de ZnO e na amostra padrão foram o tamanho de cristal e a relação de aspecto. Os filmes apresentaram tamanhos de cristal menores do que a amostra de referência (ZnO Ref). O valor do tamanho de cristal obtido para o ZnO Ref, (da ordem de 50 nm) só é encontrado em amostras de ZnO obtidas por método hidrotérmico após serem submetidas a um tratamento térmico a alta temperatura ^[89]. Os valores da relação de aspecto sugerem que as amostras Al NLix 4 e Graf NLix 24 têm morfologias mais próximas entre si.

Os filmes crescidos sobre alumínio lixado têm uma fase cristalina que ainda não foi desvendada por DRX. No entanto, a técnica de XAS, que forneceu a estrutura atômica local ao redor do zinco, permitiu caracterizar a formação de hidróxido de zinco. A formação de hidróxido deve conduzir a uma baixa eficiência em fotocatalise.

As componentes observadas por XPS mostram semelhança ao ambiente químico esperado para o Zn e O em ZnO, porém com indicação da presença de Zn(OH)₂ na superfície dos filmes. Essa observação se deve ao processo de formação de ZnO no método de crescimento utilizado que necessariamente passa pela formação primária de Zn(OH)₂.

Os defeitos estruturais mais comuns encontrados em ZnO são as vacâncias de oxigênio e de zinco, e a presença de átomos de oxigênio, zinco e de hidrogênio em posições intersticiais. Estes defeitos geram as emissões observadas na região visível do espectro eletromagnético^[86]. Os resultados obtidos de fotoluminescência evidenciaram a presença de defeitos estruturais nos filmes, com emissão de luz na região do azul e do verde. O resultado mais surpreendente foi que a amostra Al NLix 4 não apresenta emissão no verde o que indica que este filme tem menos defeitos associados com vacâncias de oxigênio ou excesso de íons Zn⁺².

Do ponto de vista da atividade fotocatalítica, a reação de fotólise consumiu uma boa parte do azul de metileno, mas a comparação entre o desempenho dos diferentes filmes mostra que a reação é mais rápida para o filme de Al NLix 4. Uma possível explicação para este efeito é a menor taxa de defeitos existente no filme, o que aumenta o tempo de vida do par elétron-lacuna, e conseqüentemente, melhora a eficiência da reação de foto-degradação. Outro fator seria uma maior área específica do filme, no entanto, só temos uma indicação indireta (pela absorção de corante pelo material) de que o filme Al NLix 4 tem área específica maior do que os outros filmes estudados. Cabe ressaltar que a irradiação do sistema foi realizada utilizando uma lâmpada que possui emissão na região do UV.

Como discutido anteriormente, as amostras estruturalmente mais próximas sugeridas por DRX seriam aquelas dos filmes Al NLix 4 e Graf NLix 24, e conseqüentemente se esperaria que as suas atividades fotocatalíticas fossem similares. No entanto, as atividades encontradas são bastante diferentes. No caso do filme Graf NLix 24 a quantidade depositada de ZnO é a menor de todos os filmes produzidos, o que explica a sua baixa atividade fotocatalítica.

O ZnO Ref apresentou o melhor desempenho como fotocatalisador, este pó possui alta cristalinidade e baixa taxa de defeitos. Essas qualidades estruturais se devem provavelmente a condições de síntese bastante controladas (e sofisticadas), seguidas de

tratamento térmico em alta temperatura. Cabe lembrar que neste estudo, os filmes de ZnO não foram submetidos a tratamento térmico após a preparação dos mesmos.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados filmes de ZnO crescidos sobre diferentes substratos através do método hidrotérmico. Apesar das temperaturas relativamente baixas (da ordem de 50°C) empregadas na síntese, os filmes de ZnO são cristalinos e possuem características estruturais diferentes, que dependem das condições de preparação.

Entre as amostras testadas apenas uma foi ativa para a reação de decomposição do azul de metileno sob irradiação com luz UV. O melhor desempenho em termos de maior atividade fotocatalítica foi obtido para um filme de ZnO que apresentou menos defeitos estruturais. O resultado obtido para a fotólise indica que o corante utilizado não foi o adequado pois é bastante sensível quanto a degradação pela luz.

O reator desenvolvido neste trabalho atendeu aos requisitos iniciais, teve o desempenho desejado, permitindo a realização dos ensaios de maneira fácil, eficiente e segura.

PERSPECTIVAS

Como trabalhos futuros, pretende-se desvendar qual a estrutura formada na superfície do alumínio lixado e estudar uma possível aplicação para esse tipo de filme.

Serão realizados estudos de crescimento de ZnO em substratos monocristalinos de forma a entender os processos de nucleação e de crescimento destes filmes.

8. PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

1. Participação como ouvinte – II Mostra do CNANO/UFRGS, setembro de 2008.
2. Participação como ouvinte – I Workshop do CNANO/UFRGS, agosto de 2009.
3. Pôster – 3ª Mostra do CNANO/UFRGS & 1º Workshop do CME – Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Filmes Nanoestruturados de ZnO, dezembro de 2010.
4. Apresentação Oral - 21ª RAU (Reunião Anual de Usuários)/LNLS – *Electronic and Structural Properties of ZnO Nanostructured Films*, fevereiro de 2011.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] a) Lewis, L. N.; Chemical Catalysis by Colloids and Clusters; *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2693. b) Halperin, W. P.; Quantum size effects in metal particles; *Rev. Mod. Phys.* **1986**, 58, 533. c) Fendler, J. H. (Ed.); *Nanoparticles and Nanostructured Films*; Wiley-VCH: New York, 1998, p. 209. d) Zhang, X.; Guo, Q.; Cui, D.; Recent advances in Nanotechnology Applied to Biosensors, *Review. Sensors* **2009**, 9, 1033-1053.

[2] Li, D.; Leung, Y. H.; Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated; *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 1601-1603.

[3] Tian, Z. R.; Voigt, J. A.; Liu, J.; Mckenzie, B.; Biomimetic Arrays of Oriented Helical ZnO Nanorods and Columns; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12954-12955.

[4] a) Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Hamzavi R.; Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst; *J. Hazard. Mater.* **2006**, 133, 226-232. b) Sakthivel, S.; Neppolian, B.; Shankar, M. V.; Arabindoob, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V.; Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂; *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2003**, 77, 65-82.

[5] West, A. R.; *Basic Solid State Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 1999, 2 ed., p. 407.

[6] Morkoç, H.; Özgür, Ü; Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology; Wiley-VCH: New York, 2009.

[7] Wyckoff, R. W. G.; *Crystal Structures*; Interscience Publishers: New York, 1963, 2 ed., v.1, p. 112.

[8] Jarzebski, Z. M.; *Oxide semiconductors*; Oxford: Pergamon Press, 1973, 1 ed, p. 285.

[9] Wang Z. L.; Zinc Oxide Nanostructures: growth, properties and applications; *J. Phys. Condens. Matter.* **2004**, 16, R829.

[10] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*; Bookman: Porto Alegre, 2006, 4 ed, p. 656.

[11] Lee, J. H.; Ko, K. H.; Park, B. O.; Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the sol-gel Method; *J. Crystal Growth* **2003**, 247, 119-125.

[12] a) Huang, J. H.; Liu, C. P.; The influence of magnesium and hydrogen introduction in sputtered zinc oxide thin films; *Thin Solid Films* **2006**, 498, 152-157. b) Xiu,

F. X.; Yang, Z.; Mandalapu, L. J.; Liu, J. L.; Beyermann, W. P.; P-type ZnO films with solid-source phosphorus doping by molecular-beam epitaxy; *Appl. Phys. Letters* **2006**, 88, 052106/1-052106/3.

[13] Piper, L. F. J.; Preston, A. R. H.; Fedorov, A.; Direct evidence of metallicity at ZnO (0001)-(1X1) surfaces from angle-resolved photoemission spectroscopy; *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 233305.

[14] Bae, C. H.; Park, S. M.; Park, S. C.; Ha, J. S.; Arrays of ultraviolet luminescent ZnO nanodots fabricated by pulsed laser deposition using an anodic aluminium oxide template; *Nanotechnology* **2006**, 17, 381-384.

[15] a) Jiao, S. J.; Zhang, Z. Z.; Lu, Y. M.; Shen, D. Z.; Yao, B.; ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates; *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 031911/1-3. b) Bolink, H. J.; Brine H.; Coronado, E.; Sessolo, M.; Phosphorescent Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diodes; *Adv. Mater.* **2010**, 22, 2198-2201.

[16] Kobrinsky, V.; Fradkin, E.; Lumelsky, V.; Komem, Y.; Lifshitz, Y.; Tunable gas sensing properties of p- and n-doped ZnO thin films; *Sensors and Actuators B* **2010**, 148, 379-387.

[17] Wang, X.; Summers, C. J.; Wang, Z. L.; Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays; *Nano Letters* **2004**, 4, 423-426.

[18] Wang, Z. L.; Song, J. H.; Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays; *Science* **2006**, 312, 242-246.

[19] Law, M.; Greene, L. E., Johnson, J. C.; Saykally, R.; Yang, P.; Nanowire dye-sensitized solar cells; *Nature Materials* **2005**, 4, 455-459.

[20] Yakimova, R.; Steinhoff, G.; Petoral, R. M.; Vahlberg, C.; Khranovskyy, V.; Yazdi, G. R.; Uvdal, K.; Lloyd Spetz, A.; Novel material concepts of transducers for chemical and biosensors; *Biosensors and Bioelectronics* **2007**, 22, 2780-2785.

[21] Hariharan, C.; Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited; *Applied Catalysis A: General* **2006**, 304, 55-61.

[22] a) Guo, L.; Ji, Y. L.; Xu, H.; Simon, P.; Wu, Z.; Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14864-14865. b) Huang, M. H.; MAO, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P.; Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers; *Science* **2001**, 292, 1897-1899. c) Zhang, J.; Sun, L.; Liao, C.; Yan, C.; A simple route towards tubular ZnO; *Chem.*

Commun. **2002**, 3, 262-263. d) Pan, Z. W.; Dai, Z. R.; Wang, Z. L.; Nanobelts of semiconducting oxides; *Science* **2001**, 291, 1947-1949. e) Wang, M.; Kim, E. J.; Shin, E. W.; Chung, J. S.; Hahn, S. H.; Park, C.; Low-temperature solution growth of high-quality ZnO thin films and solvent-dependent film texture; *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 1920-1924. f) Liu, B.; Yu, S. H.; Zhang, F.; Ring-like nanosheets standing on spindle-like rods: unusual ZnO superstructures synthesized from a flakelike precursor $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$; *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4338-4341.

[23] a) Hughes, W. L.; Wang, Z. L.; Controlled synthesis and manipulation of ZnO nanorings and nanobows; *App. Phys. Lett.* **2005**, 86, 043106/1-043106/3. b) Gao, P. X. et al.; Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice-structured nanohelices; *Science* **2005**, 309, 1700-1704. c) Gao, P. X.; Lao, C. S.; Hughes, W. L.; Wang, Z. L.; Three-dimensional interconnected nanowire networks of ZnO; *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 408, 174-178.

[24] <http://webmineral.com/> acessado no dia 08 de março.

[25] Lin, B. C.; Shen, P.; Chen, S. Y.; ZnO and ϵ -Zn(OH)₂ Composite Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation on Zn in Water; *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 5003-5010.

[26] *Diamond*; versão 2.1 de novembro de 2000.

[27] Rabenau, A.; The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 1026-1040.

[28] West, A. R.; *Solid State Chemistry and its Applications*; John Wiley & Sons: Chichester, 1984, p. 41.

[29] A) Tam, K. H.; et al.; Defects in ZnO Prepared by a Hydrothermal Method; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20865-20871. B) Choy, J. H. et al.; Soft Solution Route to Directionally Grow ZnO Nanorods Arrays on Si Wafer; Room-Temperature Ultraviolet Laser; *Adv. Mater.* **2003**, 15, 1911-1914.

[30] O'Brien, P.; McAleese, J.; Developing an understanding of the processes controlling the chemical bath deposition of ZnS and CdS; *J. Mat. Chem.* **1998**, 11, 2309-2314.

[31] A) Pal, U.; Serrano, J. G. et al; Synthesis and optical properties of ZnO nanostructures with different morphology; *Optical Materials* **2006**, 29, 65-69. B) Cho, S.; Jung, S. H.; Lee, K. H.; Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructures Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structure; *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 12769-12776. C) Estrada-Raygoza, I. C. et al.; Structural and morphological characterization of chemically deposited silver films; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2006**, 67, 782-788.

[32] Li, D.; Haneda, H.; Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis; *Chemosphere* **2003**, 51, 129-137.

[33] Govender, K. et al.; Understanding the factors that govern the deposition and morphology of the films of ZnO from aqueous solution; *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 2575-2591.

[34] O'Brien, P.; Saeeda, T.; Knowled, J.; Speciation and the nature of ZnO thin films from chemical bath deposition; *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1135-1139.

[35] Degen, A.; Kosec, M.; Effect of pH and impurities on the surface charge of zinc oxide in aqueous solution; *Journal of the European Ceramic Society* **2000**, 20, 667-673.

[36] Tak, Y.; Yong, K.; Controlled growth of well-aligned ZnO nanorod array using a novel solution method; *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 19263-19269.

[37] Peterson, R. B.; Fields, C. L.; Gregg, B. A.; Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions; *Langmuir* **2004**, 20, 5114-5118.

[38] Shalímová, K. V.; *Física de los semiconductores*; Mir: Moscow, 1975, p. 32.

[39] Rehman, S.; Ullah, R.; Butt, A. M.; Gohar, N. D.; Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active; *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 170, 1-10.

[40] Ohno, T. et al.; Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases; *Journal of Catalysis* **2001**, 203, 82-86.

[41] Rehman, S. et al.; Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active; *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 170, 1-10.

[42] Daneshvar, N.; Salari, D.; Khatae, A. R.; Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, 162, 317-322.

[43] Dindar, B.; Içli, S.; Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2001**, 140, 263-268.

[44] Daneshvar, N.; Salari, D.; Khataee, A. R.; Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2004**, 162, 317-322.

[45] Akyol, A et al.; Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions; *Applied Catalysis B: Environmental* **2004**, 54, 19-24.

[46] Kabra, K.; Chaudhary, R.; Sawhney, R.; Treatment of Hazardous Organic and Inorganic Compounds through Aqueous-Phase Photocatalysis: A Review; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 7683-7696.

[47] Hsieh, P. et al.; The ultraviolet emission mechanism of ZnO thin film fabricated by sol-gel technology; *Journal of the European Ceramic Society* **2007**, 27, 3815 – 3818.

[48] Gümüs, C et al.; Structural and optical properties of zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis method; *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2006**, 8, 299-303.

[49] Eufinger, K. et al.; Effect of microstructure and crystallinity on the photocatalytic activity of TiO₂ thin films deposited by dc magnetron sputtering; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, 40, 5232-5238.

[50] Yang, J. L. et al.; Photocatalysis Using ZnO Thin Films and Nanoneedles Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition; *Adv. Mat.* **2004**, 16, 1661-1664.

[51] Wan, Q.; Wang, T. H.; Zhao, J. C.; Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods; *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083105.

[52] Xu, F et al.; Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties; *Nanotechnology* **2006**, 17, 588-594.

[53] Zeng, J.; Jin, B.; Wang, Y.; Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks; *Chemical Physics Letters* **2009**, 472, 90-95.

[54] Barreca, D. et al.; Temperature-Controlled Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnO Nanoplatelets; *Chem. Vap. Deposition* **2007**, 13, 618-625.

[55] Wang, H. et al.; Controllable Preferential-Etching Synthesis and Photocatalytic Activity of Porous ZnO Nanotubes; *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 11738-11743.

[56] Xu, F et al.; Formation mechanism, structural characterization, optical properties and photocatalytic activity of hierarchically arranged sisal-like ZnO architectures; *Chemical Physics Letters* **2006**, 426, 129-134.

[57] Lu, F.; Cai, W.; Zhang, Y.; ZnO Hierarchical Micro/Nanoarchitectures: Solvothermal Synthesis and Structurally Enhanced Photocatalytic Performance; *Adv. Funct. Mater.* **2008**, 18, 1047-1056.

[58] *PCPDFWIN*; versão 2.1 (2000); JCPDS - ICDD (The International Centre for Diffraction Data).

- [59] Newville, N.; IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting; *Journal of Synchrotron Radiation*, Great Britain **2001**, 8, p. 322.
- [60] Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Multiple-scattering calculations of X-ray absorption spectra; *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 2995-3009.
- [61] Koningsberger, D. C.; Prins, R.; Winefordner, J. D. (ed.); *X-Ray Absorption*; John Wiley & Sons: New York, 1988, 1.ed.: v. 92, p. 673.
- [62] *XPSPEAK Fitting Program*, versão 4.1.
- [63] García, C. G. et al.; Photocatalytic degradation of Orange II by titania addition to sol-gel glasses; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, 50, 314-320.
- [64] Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G.; *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*; EDIPUCRS: Porto Alegre, 2007.
- [65] <http://www-g.eng.cam.ac.uk/125/achievements/mcmullan/mcm.htm> acessado em 17 de dezembro de 2010.
- [66] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*; Plenum Press: New York, 1992.
- [67] West, A. R.; *Basic Solid State Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, 1999, 2. ed., p. 407.
- [68] Cullity, B. D.; Stock, S. R.; *Elements of X-Ray Diffraction*; 3. ed., Prentice Hall: New Jersey, 2001.
- [69] Patterson, A. L.; The Scherrer Formula for X-ray Particle Size Determination; *Phys. Rev.* **1939**, 56, 978-982.
- [70] Boldish, S. I.; White, W. B.; Optical band gaps of selected ternary sulfide minerals; *American Mineralogist* **1998**, 83, 865-871.
- [71] Bain, G.; *Integrating Sphere Diffuse Reflectance Technology for use with UV-Visible Spectrophotometry*; Thermo Fisher Scientific, 2007, Madison, WI, USA.
- [72] Murphy, A. B.; Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting; *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2007**, 91, 1326-1337.
- [73] Murphy, A. B.; Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2006**, 39, 3571-3581.

[74] Marotti, R. E. et al.; Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potencial; *Solar Energy Materials & Solar Cells* **2004**, 82, 85-103.

[75] Brown, G. E. et al.; X-Ray Absorption Spectroscopy and its Applications in Mineralogy and Geochemistry; In: Hawthorne, F. C. (Ed); *Reviews in Mineralogy: Spectroscopic Methods in Mineralogy in Geology*; BookCrafters: Chelsea, 1988, p. 431-512.

[76] Kelly, S. D.; Hesterberg, D.; Ravel, D.; Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy; In: Ulery, A. L.; Drees, L. R. (Co-ed.); *Methods of Soil Analysis*; Soil Science Society of America: Madison, 2008, p. 387-464.

[77] Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, 1992, p. 9.

[78] Woodruff, D. P.; Delchar, T. A.; *Modern Techniques of Surface Science*; 2 ed., Cambridge University Press: New York, 1994, p. 127.

[79] Schroder, D. K.; *Semiconductor Material and Devices Characterization*; John Wiley & Sons: New York, 1990, p. 490.

[80] Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; Princípios de Análise Instrumental; 6. ed., Bookman: Porto Alegre, 2009, p. 350.

[81] Harwood, L. M.; Claridge, T. D. W.; *Introduction to Organic Spectroscopy*; Oxford University Press Inc.: New York, 1997, p. 13.

[82] <http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd444/verniz4.html> acessado em 25 de fevereiro de 2010.

[83] Sounart, T.L. et al.; Sequential Nucleation and Growth of Complex Nanostructured Films; *Advanced Functional Materials* **2006**, 16, 335-344.

[84] Zheng, Y. et al.; Luminescence and photocatalytic activity of ZnO nanocrystals: correlation between structure and property; *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 6675-82.

[85] A) Zou, G. et al.; Controlled synthesis of ZnO nanocrystals with column-, rosette-and fiber-like morphologies and their photoluminescence property; *Materials Chemistry and Physics* **2004**, 88, 150-154. B) Wahab, R. et al.; Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers; *Materials Research Bulletin* **2007**, 42, 1640-1648. C) Al-Kuhaili, M. F. et al.; Investigation of ZnO/Al/ZnO multilayers as transparent conducting coatings; *J. Phys. D Appl. Phys.* **2008**, 41, 215302.

[86] A) Tam, K. H. et al.; Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 20865-20871. B) Djuricic, A. B. et al.; Defect emissions

in ZnO nanostructures; *Nanotechnology* **2007**, 18, 095702. C) Chaudhuri, S. K. et al.; Probing defects in chemically synthesized ZnO nanostructures by positron annihilation and photoluminescence spectroscopy; *J. Appl. Phys.* **2010**, 108, 064319.

[87] Wei, X et al.; Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂; *Physica B: Condensed Matter* **2007**, 388, 145-152.

[88] Emilio, C. A. et al.; Phenol Photodegradation on Platinized-TiO₂ Photocatalysts Related to Charge-Carrier Dynamics; *Langmuir* **2006**, 22, 3606-3613.

[89] Huang, Q. et al.; Netlike Nanostructures of Zn(OH)F and ZnO: Synthesis, Characterization and Properties, *Crystal Growth & Design* **2008**, 8, 1412-1417.