

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS  
SEMICONDUCTORAS DE ZnO@CARBONO COM  
ESTRUTURA TIPO NÚCLEO-CASCA”**

**Tiago Almeida Martins**

Tese apresentada como parte dos requisitos  
para obtenção do título de DOUTOR EM  
CIÊNCIAS, área de concentração:  
QUÍMICA INORGÂNICA.

**Orientador:** Prof. Dr. Elson Longo da Silva

**Bolsista:** CAPES

**São Carlos – SP  
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

---

Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Tiago Almeida Martins, realizada em 05/08/2021.

Comissão Julgadora:



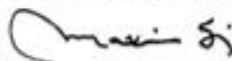
Prof. Dr. Elson Longo da Silva (UFSCar)



Profa. Dra. Lúcia Helena Mascaro Sales (UFSCar)



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa (UFSCar)



Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC/USP)



Prof. Dr. Mateus Meneghetti Ferrer (UFPel)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*Aos meus pais, Vandeir e Maria, e ao meu  
irmão Rafael.*

## **Agradecimentos**

- A Deus pela bondade imerecida;
- Aos meus pais Maria Aparecida Almeida Martins e Vandeir Torres Martins e ao meu irmão Rafael Almeida Martins, com vocês vivo a benignidade e os esforços são mais fáceis e cheios de gratidão;
- Ao Prof. Dr. Elson Longo da Silva pela orientação, apoio, paciência, entusiasmo e sobretudo o contágio pela sua dedicação e esforço ao trabalho científico;
- Ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro pelas medidas de XPS;
- Aos colegas do Liec por todo companheirismo e apoio científico, em especial aos amigos Thales Rafael Machado, Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho, Wyllamanney da Silva Pereira, Jussara Soares da Silva e tantos outros que contribuíram na minha formação pessoal;
- Aos funcionários do CDMF, professores, alunos e técnicos. Em especial a Maria Madalena Turssi, Sandra Bellini e Rorivaldo Camargo pelas medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica. E a Daniela Caceta Armelin e Luma Garcia por todo suporte;
- Aos professores e funcionários da UFSCar que contribuíram com a minha formação técnica e pessoal;
- A Mariane Araújo Franco pela confiança, zelo e por dividirmos momentos ruins e bons;
- O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
Eg	Energia de “band gap”
DRX	Difração de raios X
eV	Elétron volt
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopia de absorção na região ultravioleta-visível
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
FL	Fotoluminescência
GHz	GigaHertz
h	Hora
min.	Minutos
nm	Nanômetro
ZnO	Óxido de zinco
ZnO@C	Núcleo do semicondutor ZnO e casca de carbono
3D	Três dimensões
MH	Micro-ondas
SMH	Sem micro-ondas

## Lista de Tabelas

TABELA 1.1 – Valores do potencial padrão de redução das espécies reativas de oxigênio.....	22
TABELA 4.1 – Parâmetros das células unitárias e tamanho do cristalito referente ao plano (101) das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	40
TABELA 4.2 – Razão entre as intensidades relativas dos picos (002), (101) e (100) das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900, respectivamente.....	44
TABELA 4.3 – Desempenho fotocatalítico de catalisadores baseados no ZnO.....	56
TABELA 6.1 – Parâmetros das células unitárias e tamanhos dos cristalitos referentes aos planos (101) das amostras de ZnO@C obtidas no forno híbrido calor/micro-ondas.....	64
TABELA 6.2 – Parâmetros das células unitárias e tamanhos dos cristalitos referentes aos planos (101) das amostras de ZnO@C obtidas em forno elétrico convencional.....	67
TABELA 6.3 – Parâmetros das células unitárias das amostras obtidas no forno elétrico convencional e em forno híbrido nas mesmas temperaturas e os respectivos tamanho dos cristalitos.....	70
TABELA 6.4 – Análise elementar da porcentagem de massa dos elementos C, H, N e S das amostras obtidas em forno elétrico convencional e em forno híbrido.....	72
TABELA 6.5 – Razão entre as bandas G e D.....	74

TABELA 6.6 – Razão entre as intensidades relativas dos picos (002), (101) e (100) das amostras obtidas no forno híbrido.....	80
TABELA 6.7 – “Comprimento” e “largura” das partículas referentes as amostras SMH 350, SMH 400, SMH 550, MH 350, MH 400 e MH 550.....	85
TABELA 6.8 – Porcentagem de descoloração gerada pela adsorção das partículas.....	92
TABELA 6.9 – Desempenho fotocatalítico e adsorptivo das amostras.....	93
TABELA 6.10 – Taxa de degradação em $\text{mg/L}\cdot\text{min}^{-1}$ .....	96

## Lista de Figuras

FIGURA 1.1 - Espectro eletromagnético e micro-ondas.....	4
FIGURA 1.2 - Representação da interação dos diferentes tipos de materiais com micro-ondas.....	6
FIGURA 1.3 - Estruturas cúbicas possíveis ao ZnO: (a) sal de rocha (b) blenda de zinco. As esferas com coloração cinza representam o zinco e as negras o oxigênio.....	8
FIGURA 1.4 - Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Esferas amarelas (grandes) correspondem aos átomos de Zn e esferas cinzas (pequenas) os átomos de O.....	8
FIGURA 1.5 – Representação dos defeitos rasos e profundos segundo o modelo de banda larga.....	14
FIGURA 1.6 – Representação dos diferentes tipos de alótropos de carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubo de carbono de parede simples; (e) nanotubo de carbono de parede múltipla (f) grafeno.....	19
FIGURA 1.7 – (a) Grafeno;(b) Óxido de grafeno e (c) Óxido de grafeno Reduzido.....	21
FIGURA 1.8 – Processo de formação de radicais na fotocatalise heterogênea.....	23
FIGURA 3.1 – Forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador externo e equipado com a célula susceptora.....	27
FIGURA 3.2 – Curva de calibração do azul de metileno realizada no espectrômetro UV-Vis.....	31
FIGURA 4.1 – (A) Difractogramas de raios X das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900; (B) Difractogramas de raios X dos materiais gráfiticos encontrados nas amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO900.....	36

FIGURA 4.2 – Deslocamentos dos picos principais das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	38
FIGURA 4.3 – Espectro (A) Raman e (B) FTIR das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	42
FIGURA 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) ZnO 350; (B) ZnO 650; (C) ZnO 900. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra ZnO 650 (D) Imagens das partículas da amostra ZnO 650 (E) Casca de carbono na superfície das partículas da amostra ZnO 650 (F) Indexação da superfície (002) do ZnO nas partículas da amostra ZnO 650.....	45
FIGURA 4.5 – “Comprimento” e “largura” das partículas referente às amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	46
FIGURA 4.6 – Espectro de absorção na região do UV-vis das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	47
FIGURA 4.7 – (A) Espectro Fotoluminescente das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900; (B) Espectro Fotoluminescente Normalizado das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	49
FIGURA 4.8 – Deconvolução das porcentagens de contribuição das emissões verde, amarela e vermelha referentes às amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	50
FIGURA 4.9 – Espectros de XPS referentes às amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	52
FIGURA 4.10 – Espectros XPS de alta resolução do Zn referentes às amostras ZnO350, ZnO 650 e ZnO 900.....	53
FIGURA 4.11 – Espectros XPS de alta resolução do O referentes às amostras ZnO350, ZnO 650 e ZnO 900.....	55

FIGURA 4.12 – Respostas fotocatalíticas das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.....	57
FIGURA 4.13 – Mecanismos Fotocatalíticos das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900, utilizando luz UV e Visível.....	58
FIGURA 4.14 – Ciclos Fotocatalíticos da amostra ZnO 650 degradando o azul de metileno.....	60
FIGURA 6.1 – (A) Difratomogramas completos das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor; (B) Difratomograma dos materiais gráfiticos formados nas amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor.....	62
FIGURA 6.2 – Deslocamentos dos picos mais intensos das difrações de raios X, referente aos planos (101) do ZnO para as amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas-calor.....	65
FIGURA 6.3 – (A) Difratomogramas completos das amostras obtidas em forno elétrico convencional; (B) Difratomogramas dos materiais gráfiticos formados nas amostras obtidas em forno convencional.....	66
FIGURA 6.4 – Deslocamentos dos picos mais intensos das difrações de raios X, referente aos planos (101) do ZnO para as amostras obtidas em forno elétrico convencional.....	67
FIGURA 6.5 – Comparação entre a cristalinidade obtida em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno convencional elétrico.....	69
FIGURA 6.6 – Espectro (A) FTIR e (B) Raman das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno elétrico convencional.....	72
FIGURA 6.7 – Espectro Raman amplificado das bandas D e G referente aos materiais gráfiticos.....	73
FIGURA 6.8 – Espectro de absorção na região do UV-vis das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor.....	76

FIGURA 6.9 – Espectro de absorção na região do UV-vis das amostras obtidas em forno elétrico convencional.....	77
FIGURA 6.10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) MH 250; (B) MH 300; (C) MH 350;(D) MH 400 e (E) MH 550.....	78
FIGURA 6.11 – “Comprimento” e “largura” das partículas em forno híbrido micro-ondas/calor.....	80
FIGURA 6.12 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra (A) MH 250 e (B) MH 550.....	81
FIGURA 6.13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) SMH 350; (B) MH 400 e (C) SMH 550.....	83
FIGURA 6.14 – “Comprimento” e “largura” das partículas obtidas em forno elétrico convencional.....	84
FIGURA 6.15 – Espectros fotoluminescentes e deconvoluções das porcentagens de contribuição das emissões verde, amarela e vermelha referentes às amostras MH 350, MH 400 e MH 550.....	86
FIGURA 6.16 – Espectros fotoluminescentes e deconvolução das porcentagens de contribuição das emissões verde, amarela e vermelha referentes às amostras SMH 350, SMH 400 e SMH 550.....	87
FIGURA 6.17 – Espectros fotoluminescentes das amostras MH 250, MH 300, MH 350, MH 400 e MH 550 e deconvolução das porcentagens de contribuição das emissões verde, amarela e vermelha referentes às amostras MH 250 e MH 300.....	88
FIGURA 6.18 – Comparação entre os espectros fotoluminescentes das amostras obtidas nas mesmas temperaturas de síntese em forno elétrico convencional e em forno híbrido micro-ondas/calor.....	91

FIGURA 6.19 – Respostas fotocatalíticas das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno convencional elétrico.....	93
FIGURA 6.20 – Comparação entre as respostas fotocatalíticas das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno convencional elétrico.....	94
FIGURA 6.21 – Gráfico cinético de pseudo-primeira-ordem da descoloração das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno convencional elétrico.....	94
FIGURA 6.22 – Gráfico cinético de pseudo-primeira-ordem da descoloração do azul de metileno referente todas as amostras.....	95
FIGURA 6.23 – Mecanismos fotocatalíticos das amostras em forno híbrido micro-ondas/calor.....	99
FIGURA 6.24 – Mecanismos fotocatalíticos das amostras em forno convencional elétrico.....	103

## RESUMO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS SEMICONDUTORAS DE ZNO@CARBONO COM ESTRUTURA TIPO NÚCLEO-CASCA.** No presente estudo, nanopartículas com estrutura tipo núcleo-casca de óxido de zinco-carbono (ZnO@C) foram sintetizadas utilizando o método da simples decomposição térmica do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em forno elétrico convencional e em forno híbrido calor/micro-ondas. Os pós de ZnO@C foram submetidos a técnicas estruturais, ópticas e fotocatalíticas, visando analisar os efeitos da ordem-desordem estrutural dos seus componentes. Inicialmente foram estudadas apenas amostras sintetizadas em forno elétrico convencional e observou-se que o nível de ordem ou desordem tanto do ZnO quanto da casca de carbono afetam drasticamente as propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos compósitos de ZnO@C. Além disso, também foi verificado que o mecanismo fotocatalítico de algumas partículas de ZnO@C é dependente do tipo de luz utilizada (visível ou ultravioleta). Amostras de ZnO@C foram sintetizadas em um forno elétrico e em um forno híbrido calor/micro-ondas nas mesmas temperaturas de síntese. O uso das micro-ondas gerou alterações na morfologia, cristalinidade e na proporção de carbono das partículas. A incidência de micro-ondas também reduziu a temperatura mínima de síntese dos pós de ZnO@C, obtendo assim uma amostra com 4 vezes a concentração de carbono obtida em forno elétrico. A partir da qual foi possível acompanhar melhor como alterações estruturais dos materiais de carbono afetam seus perfis de emissões fotoluminescentes bem como as atividades fotocatalíticas das partículas de ZnO@C, além de possibilitar uma melhor capacidade de adsorção das partículas de ZnO@C, gerada pela maior proporção de massa de carbono nestas partículas.

## ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZNO@CARBON SEMICONDUCTOR NANOPARTICLES WITH CORE-SHELL STRUCTURE. In these study, nanoparticles with a core-shell structure of oxide zinc-carbon (ZnO@Carbon) were synthesized using the simple thermal decomposition method of  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in a conventional electric furnace and a hybrid heat/microwave furnace. The ZnO@Carbon powders were characterized by structural, optical and photocatalytic techniques, aiming to analyze the structural order-disorder effects of their components. Initially, only samples synthesized by the conventional electric furnace were studied and it was observed that the order or disorder level of both the ZnO and the carbon shell dramatically affect the photoluminescent and photocatalytic properties of the ZnO@C composites. Furthermore, was clarify that the photocatalytic mechanisms of some particles of ZnO@Carbon is dependent of the type of light used (UV or visible). ZnO@Carbon particles were synthesized through a hybrid heat/microwave furnace and an electric furnace at the same temperatures. The microwaves generated changes in morphology, crystallinity and carbon proportion of particles. The hybrid furnace also reduce the minimal synthesis temperature for synthesis of ZnO@Carbon particles, thus obtaining a sample with 4 times the concentration of carbon obtained in a conventional electric oven. These sample allow understand better how changes in carbon materials affect the photoluminescent profiles and the photocatalytic activity of ZnO@Carbon particles, in addition to enabling a better adsorption capacity of ZnO@Carbon particles, generated by the greater composition of mass of carbon in the particles.

## Sumário:

1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Considerações Gerais.....	1
1.2 – Fundamentação Científica .....	3
1.2.1- Micro-ondas.....	3
1.2.2 Óxido de Zinco.....	7
1.2.3 ZnO e as Micro-ondas.....	10
1.2.4 Aquecimento de Materiais de Carbono com Micro-ondas.....	11
1.2.5 Ordem e Desordem Estrutural.....	11
1.2.6 Fotoluminescência e Modelo de Banda Larga.....	13
1.2.7 Síntese de ZnO por Termólise e Micro-ondas.....	15
1.2.8 Partículas de ZnO@C com Morfologia do Tipo Núcleo-Casca e Termólise.....	17
1.2.9 Materiais de Carbono .....	18
1.2.10 Fotocatálise Heterogênea e os Compósitos de ZnO/Materiais Grafíticos.....	21
2 – OBJETIVOS.....	24
2.1 – Objetivos Gerais.....	24
2.1.1 – Objetivos Específicos da Parte 1. ....	24
2.1.2 – Objetivos Específicos da Parte 2.....	25
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 – Parte 1 – Síntese dos pós de ZnO@C em Forno Elétrico Convencional.....	26
3.2 – Parte 2 – Síntese dos pós de ZnO@C em Forno com Aquecimento Micro-Ondas/Calor e em Forno Elétrico Convencional.....	26
3.3 – Forno Híbrido Micro-ondas/Calor. ....	27
3.4 – Métodos de Caracterização.....	28
3.4.1 – Difração de raios X (DRX) .....	28

3.4.2 – Proporção dos Elementos C, H, N e S.....	29
3.4.3 – Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis.....	29
3.4.4 – Espectroscopia UV-Vis.....	31
3.4.5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	31
3.4.6 – Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	31
3.4.7 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.4.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	32
3.4.9 – Espectroscopia de Fotoluminescência.....	33
3.4.10 – Teste Fotocatalíticos.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES - Parte 1.....	36
4.1 – Parte 1. Sínteses das Amostras de ZnO@C em Forno Elétrico Convencional.....	36
4.1.1 – Difração de Raios X (DRX) e Análises Elementares. ....	36
4.1.2 – Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .....	40
4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	44
4.1.4 – Espectroscopia Óptica nas Regiões do UV e Visível.....	47
4.1.5 – Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	48
4.1.6 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	52
4.1.7 – Fotodegradação do Azul de Metileno.....	55
4.1.8 – Reciclo e Fotocatálise.....	60
5 – Conclusões – Parte 1.....	61
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES - Parte 2.....	62
6.1 – Parte 2- Sínteses das Amostras de ZnO@C em Forno Híbrido Calor/Micro-Ondas e em Forno Elétrico Convencional.....	62
6.1.1 – Difração de Raios X (DRX).....	62

6.1.2 – Comparação da Cristalinidade das Amostras Obtidas em Forno Elétrico e em Forno Híbrido Calor/Micro-ondas.....	68
6.1.3 – Análises Elementares e DRX.....	70
6.1.4 – Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	72
6.1.5 – Espectroscopia Óptica nas Regiões do UV e Visível.....	75
6.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	77
6.1.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	81
6.1.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	83
6.1.9 – Espectroscopia de Fotoluminescência.....	86
6.1.10 – Fotodegradação do Azul de Metileno.....	91
6.1.11 – Mecanismo Fotocatalítico.....	98
7 – Conclusões – Parte 2.....	104
Referências Bibliográficas .....	105

# 1 – INTRODUÇÃO

## 1.1 - Considerações Gerais

A poluição anual de efluentes gerada pela indústria têxtil é de ~200 mil toneladas de corantes orgânicos com o agravante de exibir baixa taxa de degradabilidade, uma vez que resistem aos tratamentos convencionais de águas residuais [1],[2]. Esta estabilidade dos corantes orgânicos não é afetada por luz solar, variações de temperatura, detergentes, sabão e ao uso de água sanitária, entre outras variáveis as quais geralmente influenciam na estabilidade química de outros efluentes [1]. Infelizmente a recalcitrância não é o único problema dos corantes, estes efluentes também causam problemas de saúde e no meio ambiente, dado que são considerados agentes cancerígenos e mutagênicos, tornando a água de rios e lagos imprópria seja para recreação, consumo ou irrigação [1]–[3]. Além disso os corantes interferem na propagação dos raios solares, o que altera ou até mesmo impede o metabolismo fotossintético de vários organismos aquáticos [1]–[3].

O desenvolvimento de tecnologias para degradar esses corantes se tornou uma necessidade e entre essas tecnologias a fotocatalise heterogênea utilizando em especial o semicondutor  $\text{TiO}_2$  tem se mostrado como uma tecnologia barata e eficiente [4]. A fotocatalise heterogênea é capaz de converter corantes orgânicos altamente tóxicos em formas não tóxicas como o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , a partir da geração de elétrons e buracos foto gerados no semicondutor, os quais em contato com a água formam radicais altamente reativos capazes de mineralizar os corantes orgânicos [4],[5].

Atualmente, pesquisadores de diversos campos estão fazendo esforços para desenvolver outros fotocatalisadores semicondutores, visando a obtenção de semicondutores com melhores desempenhos fotocatalíticos e que

tenham menor custo de produção que o  $\text{TiO}_2$  [4]. O ZnO tem se destacado como semicondutor alternativo ao  $\text{TiO}_2$ , uma vez que o ZnO absorve uma fração maior do espectro solar, exibe atividade bactericida e anti-incrustante, possui alta energia de ligação éxciton (60 meV) à temperatura ambiente e custo de produção até 75% menor que o  $\text{TiO}_2$  [6], [7].

O crescente interesse no óxido de zinco (ZnO) como fotocatalisador de corantes, ocorreu simultaneamente ao desenvolvimento de outras aplicações envolvendo o óxido como sensores de gás, células solares, bloqueador de luz UV em protetores solares, em aplicações piezoelétricas, aditivo de concreto e borracha, no tratamento de câncer entre outras funções específicas [8]–[10]. Esta variedade de aplicações faz com que anualmente a indústria mundial produza cerca de 100000 toneladas do ZnO, o que ilustra a necessidade científica-tecnológica de se controlar as variáveis físico-químicas do óxido, para posteriormente, de posse destas informações otimizar não só as propriedades fotocatalíticas, mas também as propriedades do ZnO nas mais diversas aplicações [11].

O ponto de partida para o aperfeiçoamento das propriedades do ZnO é o desenvolvimento de novos métodos de síntese e processamento do mesmo, dado que estes viabilizam a alteração das propriedades físico-químicas do ZnO puro tais como a composição química, estrutura cristalina, morfologia, tipos de defeitos, cor, valores de energia do “band gap”, entre outras variáveis [12]–[16]. Além do estudo do ZnO puro é importante desenvolver novos compósitos a partir do ZnO, para extrapolar os limites das propriedades do material puro, conseguindo assim um efeito cooperativo nas propriedades destes novos compósitos obtidos [17]. Entre estes novos compósitos, os compósitos constituídos de ZnO e compostos grafíticos tem se destacado pela melhoria significativa das propriedades fotocatalíticas em relação ao ZnO puro, isto ocorre principalmente porque os materiais grafíticos conduzem os elétrons formados nos compósitos, dificultando a recombinação dos buracos e elétrons gerados a partir

da excitação luminosa, entre outras vantagens [18]. Além disso, os materiais grafíticos exibem grande capacidade de adsorção, o que acelera os processos fotocatalíticos de oxirredução direta por buracos e elétrons na superfície do ZnO, atraindo os corantes para a superfície do ZnO [19], [20].

Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo o estudo de novas sínteses dos pós de ZnO@C, combinando as propriedades físico-químicas do ZnO e dos materiais grafíticos, visando obter informações sobre como a química do ZnO (estudo da estrutura cristalina, graus de ordem e desordem entre os átomos, morfologia, composição, etc.) e dos compostos grafíticos formados no compósito ZnO@C, se relacionam com as respostas fotocatalíticas ao degradarem o corante azul de metileno com excitação de luz UV e visível.

O corante azul de metileno foi o escolhido devido a três fatores, o primeiro foi a sua toxicidade que causa entre outros problemas, irritação da boca e garganta, náuseas, desconforto abdominal, vômitos e diarreia [1], [21]. A grande gama de aplicações que inclui coloração de algodão até aplicações médicas, como agente de coloração de muitos tecidos e fluidos corporais, facilitando assim exames laboratoriais ou biomédicos e operações cirúrgicas, é utilizado também no tratamento do envenenamento por cianeto [22]. O terceiro e último fator foi a semelhança química com outros corantes altamente tóxicos e estáveis, uma vez que se trata de um corante azo, o qual exhibe alta estabilidade química e fotolítica [22], [23].

## **1.2 – Fundamentação Científica**

### **1.2.1- Micro-ondas**

A radiação eletromagnética não ionizante das micro-ondas está localizada no espectro eletromagnético entre a radiação infravermelha e as ondas de rádio, com comprimento de onda entre 1 cm a 1m e sua frequência confinada

na faixa de 300 GHz e 300 MHz, entre o infravermelho e as radiofrequências, como mostrado no espectro eletromagnético (figura 1.1) [24], [25].

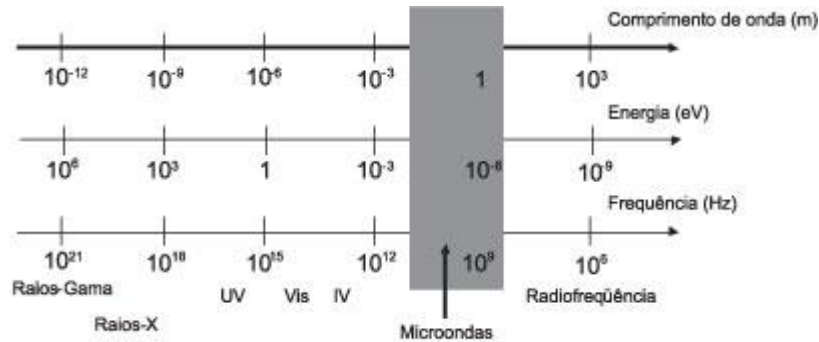


FIGURA 1.1 - Espectro eletromagnético e micro-ondas [24].

As micro-ondas são amplamente utilizadas nas telecomunicações, a fim de evitar a interferência nestes usos, os países regulamentam o equipamento de micro-ondas em uma frequência específica, que é de 2,450 (+/- 0,050) GHz, para fins domésticos, médicos, industriais e de pesquisa [25]–[27].

A capacidade de absorção de micro-ondas de um material é quantificada por duas constantes físicas; a permissividade dielétrica e a permeabilidade magnética complexa, que são definidas como  $\epsilon^*$  e  $\mu^*$ , as quais são exibidas abaixo:

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (1.1)$$

$$\mu^* = \mu' - i \mu'' \quad (1.2)$$

Onde  $\epsilon'$  significa a constante dielétrica do material, a qual é uma medida da polarizabilidade do material e  $\mu'$  a permeabilidade magnética do material, que por sua vez indica a indução magnética do material, sendo que  $\epsilon''$  e  $\mu''$  significam respectivamente o fator de perda dielétrica e de perda magnética, que quantificam a capacidade do material em converter a energia eletromagnética absorvida em calor [28], [29].

Os dois parâmetros que são utilizados para se quantificar a habilidade de um material converter energia de micro-ondas absorvida em calor são os seguintes:

$$\text{tang}\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (1.3)$$

$$\text{tang}\delta_m = \mu'' / \mu' \quad (1.4)$$

Onde  $\text{tang}\delta$  corresponde à tangente de perda dielétrica e  $\text{tang}\delta_m$  é a tangente de perda magnética [25], [30]. Os materiais com alta tangente de perda dielétrica e magnética são facilmente aquecidos com micro-ondas e os valores das tangentes medem a eficiência de conversão de energia eletromagnética em calor [31].

Para se facilitar a compreensão de como as micro-ondas interagem com os materiais, pode-se classificar os materiais em quatro tipos: transparentes, opacos, absorvedores e mistos, como representado na figura 1.2. O primeiro tipo, os transparentes (materiais de baixa perda dielétrica e magnética) figura 1.2(A), permitem a passagem das micro-ondas sem perdas significativa. No caso dos materiais opacos (condutores) figura 1.2(B), as micro-ondas são refletidas e não penetram no material (materiais com perda dielétrica extremamente elevadas), por outro lado, os materiais absorvedores figura 1.2 (C) (materiais com perda dielétrica intermediária), absorvem boa parte da energia de micro-ondas. O quarto e último tipo de material, figura 1.2(D), são os absorvedores mistos, nestes se adiciona intencionalmente ao menos uma fase com elevada perda dielétrica (materiais absorvedores ou opacos às micro-ondas) a uma ou mais fases de materiais transparentes à radiação micro-ondas, com o intuito de gerar aquecimento por micro-ondas seletivo de uma das fases, sendo que uma vez gerado o calor seletivo de uma das fases, este calor é transmitido por todo o material por condução térmica [31],[32].

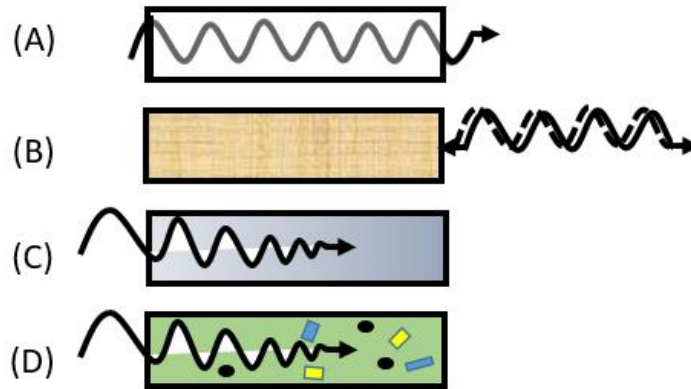


FIGURA 1.2 - Representação da interação dos diferentes tipos de materiais com micro-ondas.

O mecanismo de aquecimento da radiação micro-ondas nos materiais pode ser classificado em 4 tipos: rotação de dipolo, aquecimento resistivo, aquecimento eletromagnético e aquecimento dielétrico. Abaixo está detalhado cada um dos mecanismos de aquecimento:

- ✓ Rotação de dipolo: Ocorre quando moléculas polares eletricamente neutras, como as moléculas de água, são expostas à irradiação micro-ondas. Essas moléculas tendem a ter movimento rotacional de acordo com o campo alternante eletromagnético da radiação, o que leva à geração de calor devido à rotação, colisão e fricção entre as moléculas, se enquadrando também no aquecimento eletromagnético e dielétrico.
- ✓ Aquecimento resistivo: É o aquecimento por corrente elétrica no material, este mecanismo se aplica a semicondutores e metais por possuírem elétrons livres. Ocorre nestes materiais com elétrons livres uma mudança no sentido do movimento dos elétrons de um sentido para o outro quando estes são submetidos à irradiação micro-ondas, em decorrência do campo alternante de energia de micro-ondas, criando uma corrente elétrica com sentido variável. Estas correntes induzidas geram calor devido as vibrações entre os elétrons livres (e também buracos no caso dos semicondutores) e as espécies vizinhas sejam elas átomos ou moléculas.

- ✓ Aquecimento eletromagnético: Este aquecimento depende dos materiais exibirem propriedades magnéticas sensíveis ao campo eletromagnético gerado pelas micro-ondas. Assim como ocorre o movimento dos dipolos no aquecimento por rotação de dipolo, no aquecimento eletromagnético ocorre a rotação dos dipolos magnéticos dos materiais.
- ✓ Aquecimento dielétrico: Este tipo de aquecimento ocorre a partir da combinação do mecanismo de aquecimento por rotação de dipolo somado ao mecanismo de aquecimento resistivo. Este é o principal mecanismo de aquecimento dos semicondutores, uma vez que se pode fazer uso de sistemas de aquecimento híbridos calor/micro-ondas para promover um maior número de elétrons livres e aumentar a mobilidade dos dipolos, facilitando assim o acoplamento das micro-ondas e o consequente aquecimento dos semicondutores [33].

### **1.2.2 Óxido de Zinco**

O semicondutor ZnO pertence ao grupo II-VI, assim como a maioria dos semicondutores binários deste grupo, podem se cristalizar nas estruturas cúbicas blenda de zinco e sal de rocha e na hexagonal wurtzita, como mostrado nas figuras 1.3. e 1.4. [34], [35].

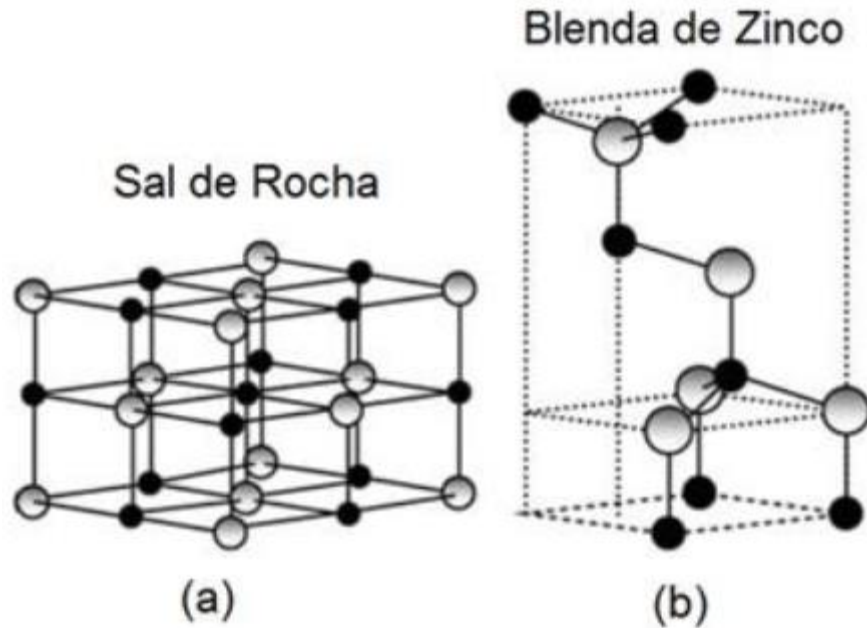


FIGURA 1.3 - Estruturas cúbicas possíveis do ZnO: (a) Sal de Rocha (b) Blenda de Zinco. As esferas com coloração cinza representam o zinco e as negras o oxigênio [35].

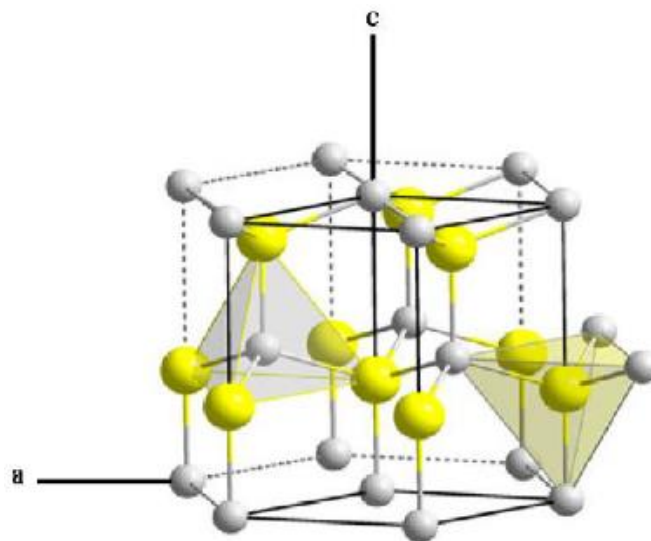


FIGURA 1.4 - Estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Esferas amarelas (grandes) correspondem aos átomos de Zn e esferas cinzas (pequenas) aos átomos de O [36].

As estruturas de blenda de zinco e sal-gema ou sal de rocha (figura 1.3) são termodinamicamente instáveis, sendo que, para se obter estas fases cristalinas são utilizadas altas pressões ou que o crescimento dos cristais aconteça em substratos com formatos específicos [35]. Por outro lado, a estrutura cristalina

do tipo wurtzita estudada nesta tese é a única termodinamicamente estável a temperatura ambiente e esta capacidade de manter a conformação espacial dos átomos permite uma melhor estabilidade nas aplicações tecnológicas do material. Como pode ser observado na figura 1.4, a estrutura wurtzita do ZnO possui duas subredes hexagonais compactas, onde existem camadas alternadas de átomos de zinco e átomos de oxigênio em torno do eixo c. Em cada subrede estão inclusos quatro átomos por célula unitária e todos os átomos do grupo II (Zn) estão coordenados por quatro átomos do grupo VI (O) e vice-versa. Desse modo, metade dos sítios tetraédricos são ocupados por átomos de zinco e a outra metade é ocupada por átomos de oxigênio. A figura 1.4 da estrutura wurtzita também evidencia a coordenação tetraédrica de cada oxigênio por quatro zínco nos vértices de um tetraedro e vice-versa [35].

Baseados nesta estrutura wurtzita do ZnO, nosso grupo tem feito análises das propriedades do ZnO em função dos níveis de ordem e desordem estrutural do ZnO, sendo a ordem representada pelo “cluster” ordenado  $[\text{ZnO}_4]$  e a desordem estrutural representada pelos “clusters”  $[\text{ZnO}_3.\text{V}_\text{O}^\times]$ ,  $[\text{ZnO}_3.\text{V}_\text{O}^\bullet]$  e  $[\text{ZnO}_3.\text{V}_\text{O}^{2\bullet}]$ , os quais representam “clusters” de ZnO com vacâncias de oxigênio neutras e com uma e duas cargas positivas, respectivamente [13], [37]–[39]. Esta forma de representação da ordem e desordem estrutural do ZnO semicondutor corrobora com a estrutura wurtzita, uma vez que ela é constituída de “clusters” tetraédricos com cada oxigênio cercado por quatro zínco nos vértices destes “clusters” e vice-versa, com o ZnO atuando tipicamente como semicondutor intrínseco do tipo-n com excesso de átomos de Zn e deficiência de átomos de oxigênio, como representado pelos “clusters” com vacâncias de oxigênio.

### 1.2.3 ZnO e as Micro-ondas.

O ZnO com estrutura Wurtzita apresentada acima é considerado um promissor candidato a material absorvedor de micro-ondas, atenuando a radiação de onda eletromagnética incidente e dissipando a energia em forma de calor, o que torna o ZnO capaz de reduzir a poluição eletromagnética gerada por vários dispositivos eletrônicos do cotidiano [40]. O estudo de HU. et al. é um exemplo de como otimizar estas propriedades absorvedoras de micro-ondas do ZnO. Neste estudo eles observaram que o ZnO com morfologia de flores absorve melhor as micro-ondas que a morfologia de agulhas. Além da estratégia morfológica, existem outras estratégias que impulsionam essa absorção, como as dopagens do ZnO com íons metálicos tais como  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$ . Além disso, a combinação do ZnO com moléculas orgânicas em ambas as estratégias geram melhores propriedades ferromagnéticas, o que causa o aumento drástico da permeabilidade magnética e da tangente de perda magnética em comparação com o ZnO puro [40]–[43].

A literatura indica que o ZnO puro já é capaz de gerar bastante calor e exibe valores da tangente de perda e de constante dielétrica de 0,059 e 3,43, respectivamente, para o ZnO puro, mostrando que o ZnO puro é capaz de gerar calor pela absorção de micro-ondas, sem a necessidade de dopagem ou da formação de compósitos, uma vez que um material com tangente de perda acima de 0,05 é considerado um material que aquece bem com as micro-ondas, contudo, dependendo da rota de obtenção e conseqüentemente da morfologia obtida, o material pode exibir tangentes de perdas muito baixas como as tangentes de perda abaixo de 0,012 encontradas no estudo de OMRAM et al., o que evidência a dependência entre a metodologia de síntese do ZnO, a morfologia e a capacidade do mesmo aquecer facilmente com as micro-ondas [44]–[46].

## 1.2.4 Aquecimento de Materiais de Carbono com Micro-ondas

Assim como os metais, os materiais de carbono ordenados refletem uma fração considerável de micro-ondas e ambos aquecem bruscamente ao ser submetidos às micro-ondas, funcionando muito bem em compósitos que são absorvedores mistos, sendo o material de carbono a fase responsável por aquecer bruscamente o compósito, funcionando como um material suceptor às micro-ondas [47], [48]. Os materiais de carbono ordenados possuem cadeias de carbono com elétrons  $\pi$  deslocalizados livres, que se movimentam livremente pelo material, assim como nos metais, estes elétrons livres, quando submetidos à radiação micro-ondas causam um aumento drástico da energia cinética, causando elevadas correntes elétricas que mudam de sentido conforme a polarização elétrica, o que gera calor devido às colisões entre os elétrons e as espécies químicas envolvidas [25], [49].

O aumento de calor é tão intenso, que a nível macroscópico, podem ser observadas a formação de algumas faíscas elétricas nestes materiais. Para exemplificar o quanto o aquecimento com micro-ondas é efetivo em materiais de carbono, podemos citar as tangentes de perdas de três materiais a 25°C e com micro-ondas de 2,45 GHz, os nanotubos de carbono, carvão ativado e carbono negro, que exibem tangentes de perda entre 0,25–1,14, 0,22–2,95 e 0,35–0,83, respectivamente, lembrando que a água é rapidamente aquecida em micro-ondas caseiros, exibindo tangente de perda de 0,118 nas mesmas condições [25].

## 1.2.5 Ordem e Desordem Estrutural

Os graus de ordem-desordem estrutural a longa, média e curta distâncias são determinantes nas propriedades dos materiais. Monitorar e compreender como o grau de ordem-desordem dos materiais variam é fundamental para prever e explicar as propriedades dos mesmos [50]–[52].

Inicialmente tratemos do caso dos materiais amorfos ou altamente desordenados. Estes materiais exibem apenas ordem local de curto alcance, exibindo periodicidade máxima ao longo de poucas células unitárias, como vidros, sabões, parafinas e o poliestireno não se tratando portanto de sistemas isomórficos [53]. Por outro lado, os materiais com alta cristalinidade como os monocristais possuem uma rede 3D perfeitamente ordenada apresentam ordenamento a curta, média e longa distância. Um exemplo deste tipo de material é o silício monocristalino que é utilizado cotidianamente em painéis fotovoltaicos e chips de computador, entre outras aplicações [54]–[56]. Existem ainda os materiais policristalinos como o “core-shell” de ZnO@C tema desta tese. Estes materiais exibem diferentes graus de periodicidade a longa distância e podem sofrer distorções a curto e médio alcance com quebras no grau de ordenamento dos mesmos. A maioria dos sólidos inorgânicos encontrados cotidianamente são policristais, como as rochas, cerâmicas, alguns polímeros como o polietileno, entre outros materiais [56].

As técnicas utilizadas para monitorar a ordem a curta, média e longa distâncias são as técnicas de espectroscopia Raman, Espectroscopia de Fotoluminescência e Difração de raios X, respectivamente. A espectroscopia Raman possibilita monitorar a ordem local dos “clusters” entre cerca de 2 a 5 Å, o que permite obter informações sob a ordem local tanto de materiais cristalinos quanto dos amorfos [57]. A longa distância é monitorada pela técnica de difração de raios X e é caracterizada por dimensões acima de 20 Å. O grau de ordenamento a média distância, que corresponde às dimensões intermediárias entre cerca de 5 a 20 Å, está relacionado com a emissão fotoluminescente [58], [59]. A intensidade da emissão fotoluminescente se relaciona com os níveis de ordem-desordem estruturais dos semicondutores, uma vez que a intensidade e o perfil fotoluminescente estão relacionados ao grau de ordem estrutural associada à desordem nos semicondutores [60], [61].

## 1.2.6 Fotoluminescência e Modelo de Banda Larga

O modelo de banda larga tem sido muito bem aceito para explicar a emissão fotoluminescente nos materiais. Este modelo busca explicar a origem do perfil de banda larga de emissão fotoluminescente dos semicondutores baseando-se nos níveis de energia do “band gap” dos materiais [62]. Estes níveis de energia são criados a partir da quebra de simetria, devido à presença de defeitos ou desordem em conjunto com ordem estrutural dos materiais, sendo que mudando o grau de ordem-desordem, dependendo das condições de síntese do processamento dos materiais, é possível modificar a densidade e os tipos de defeitos que geram níveis de energia [63], [64].

Os defeitos classificados como rasos geram níveis de energia próximos à banda de valência e de condução e estão associados a defeitos estruturais como distorções na rede. Segundo o modelo de banda larga eles são os responsáveis pelas emissões de FL em regiões de maior energia (violeta/ azul) [62], [65], [66]. Por outro lado, os defeitos classificados como profundos pelo modelo de banda larga causam estados de transição mais distantes da banda de valência e de condução, estando geralmente associados a defeitos superficiais e pontuais, que correspondem às emissões de baixa energia (amarelo/vermelho) [66]. As emissões geradas por distorções na rede, ou seja, as emissões associadas a defeitos rasos também indicam uma maior ordem estrutural em comparação com os materiais que exibem perfil fotoluminescente com maior contribuição de emissões associadas a defeitos profundos [62], [64]. Isto ocorre pelo fato das emissões geradas por distorções de rede apresentarem um maior nível de ordem estrutural, enquanto que as emissões associadas a defeitos profundos indicam um material com maior desordem, uma vez que estas emissões são geralmente formadas não por distorções de rede parcialmente organizadas, mas sim por defeitos pontuais ou por ausência de átomos [67].

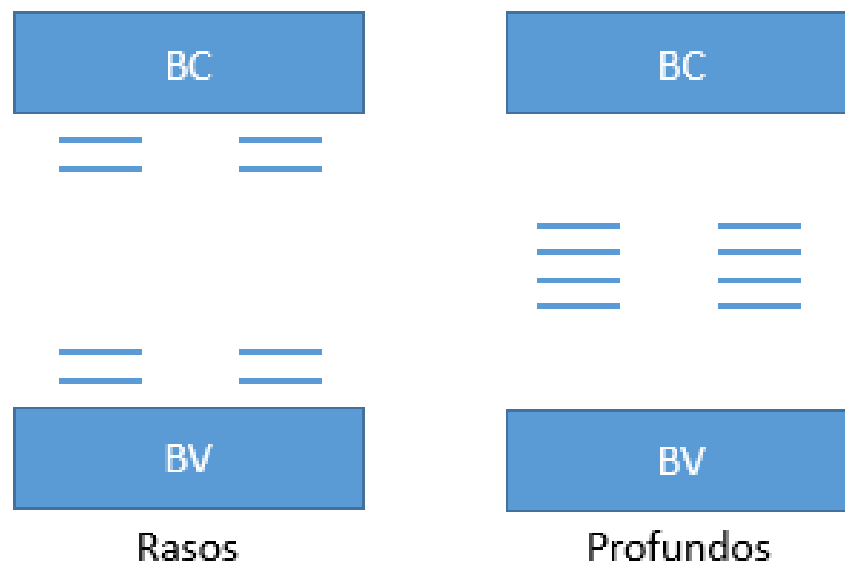
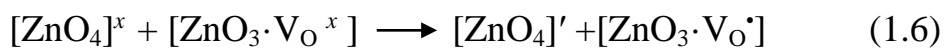


FIGURA 1.5 – Representação dos defeitos rasos e profundos segundo o modelo de banda larga.

O modelo de “clusters” tem sido utilizado em associação com o modelo de banda larga para explicar a origem das emissões fotoluminescentes do ZnO pelo nosso grupo [37], [51]. Abaixo estão as equações que representam os “clusters” da estrutura wurtzite do ZnO.



A ordem estrutural do material é representada pelo “cluster”  $[\text{ZnO}_4]$  e a desordem estrutural gerada pelas mudanças nos comprimentos das ligações Zn-O e nos ângulos das ligações O-Zn-O, representadas pelos “clusters” com vacâncias, sendo que o “cluster”  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^x]$  exibe dois elétrons emparelhados e possui carga neutra em relação à rede, o “cluster” com uma carga positiva

$[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^\bullet]$  possui um elétron desemparelhado e o “cluster” com duas cargas positivas  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^{2+}]$  não exibe elétrons desemparelhados [37], [38]. Note na formação dos mecanismos dos “clusters” o modo como cada “cluster” atua, sendo que os “clusters”  $[\text{ZnO}_4]^x$  atuam como aceptores de elétrons, os “clusters”  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^x]$  como doadores de elétrons e os “clusters”  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^\bullet]$  podem atuar como receptores e doadores de elétrons no segundo caso dando origem à formação do “cluster”  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^{2+}]$  [66].

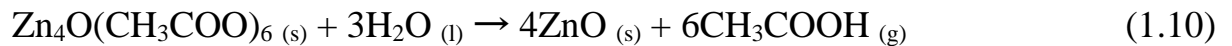
As vacâncias de oxigênio ocupam defeitos rasos e profundos dentro do “band gap”, sendo que a tendência energética de ocupação de defeitos rasos para profundos é a seguinte  $V_\text{O}^x > V_\text{O}^\bullet > V_\text{O}^{2+}$  [66], [67]. As vacância neutras menos energéticas contribuem com defeitos rasos, pois são mais frequentes em defeitos estruturais ou de rede, assim como as vacâncias com uma carga positiva também tendem a se formar na medida em que se aumentam as emissões fotoluminescentes referentes a defeitos rasos, como indica o estudo de LIMA et al. Por outro lado, com o aumento da tendência energética dessas vacâncias, aumenta a formação das vacâncias com duas cargas positivas, estes defeitos mais energéticos estão associados a emissões fotoluminescentes referente a defeitos profundos e ao aumento dos defeitos pontuais, os quais tendem a se formar na superfície do ZnO, ao contrário dos rasos que tendem a ocorrer no “bulk” [66], [67].

### 1.2.7 Síntese de ZnO por Termólise e Micro-ondas

Nos últimos anos muitos métodos de síntese têm sido utilizados para sintetizar nanopartículas de ZnO. Entre os variados métodos de síntese podemos citar alguns como os métodos sol-gel, métodos que se utilizam de micro-ondas, método hidrotérmico, precipitação e métodos que envolvem decomposição térmica [68]-[72] O método de síntese estudado nesta tese se trata do método de decomposição térmica do acetato de zinco dihidratado  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  por

ser comercialmente lucrativo, exibir bom rendimento na produção do catalisador sem a necessidade de complexidade na sua síntese (síntese realizada com um ou dois passos) ou de equipamentos especiais, além de não consumir nem gerar solventes por se tratar de uma decomposição térmica, o que é benéfico do ponto de vista da química verde [73].

As reações abaixo indicam como alguns estudos encontrados na literatura, compreendem a obtenção do ZnO, a partir da termólise do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [74].



A decomposição térmica do acetato de zinco dihidratado  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  inicia-se com a perda das duas moléculas de água, e em seguida ocorre a formação do oxiacetato de zinco  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  e a liberação de ácido acético, acetona e  $\text{CO}_2$  à medida que a reação se processa, culminando na obtenção de apenas o ZnO sólido. Os processos de termólise encontrados na literatura envolvem o aquecimento do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em fornos elétricos convencionais, o estudo de LIN. et al. diferencia-se destes outros estudos, uma vez que se utiliza de um sistema híbrido micro-ondas-calor, em que irradia o  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  com micro-ondas e simultaneamente se utiliza de aquecimento indutivo do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , variando desde a temperatura ambiente com o precursor  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , passando pelos intermediários até  $350^\circ\text{C}$  com a total conversão do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a ZnO, com a

finalidade de se estudar as propriedades dielétricas do reagente inicial  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dos intermediários sólidos e do produto  $\text{ZnO}$ . Os resultados de LIN et al. indicaram que a tangente de perda, a perda dielétrica e a constante dielétrica eram maiores nos precursores e com a presença de água estrutural e que, após  $100^\circ\text{C}$ , com a perda das moléculas de água devido ao ponto de ebulição, há uma redução gradual das propriedades dielétricas, indicando que os intermediários possuem maior capacidade de absorver micro-ondas e maior tangente de perda que o  $\text{ZnO}$ . O autor ainda indicou que as partículas obtidas em um sistema híbrido micro-ondas-calor de  $\text{ZnO}$  exibe maior ordem a longo alcance e partículas com maior área superficial que as comumente obtidas em fornos convencionais elétricos [75].

### **1.2.8 Partículas de $\text{ZnO}@\text{C}$ com Morfologia do Tipo Núcleo-Casca e Termólise**

O  $\text{ZnO}$  tem sido combinado com compostos de carbono para superar algumas desvantagens como a alta taxa de recombinação, a foto corrosão sob excitação com luz UV e o elevado valor de “band gap” [76]–[79]. Alguns materiais gráfiticos já foram combinados com o  $\text{ZnO}$  como o grafeno [80], nanotubos de carbono [81] e fulereno [82], contudo, o desenvolvimento de novas rotas de síntese com menor complexidade e eficiência econômica dos materiais de carbono tem estimulado cientistas a produzirem compósitos de  $\text{ZnO}$  e carbono a partir de rotas simples como a termólise dos precursores. Alguns estudos exploraram a termólise de alguns precursores para obter a combinação  $\text{ZnO}$ -carbono, dentre estes precursores podemos citar os complexos de zinco com ligantes orgânicos como o complexo de nitrato de zinco anilina ( $\text{Zn}(\text{an})_2(\text{NO}_3)_2$ ) e o oxalato de zinco [83], [84]. Um estudo interessante que envolve a termólise é o de HOSSAIN et. al. por obter partículas de  $\text{ZnO}@\text{C}$  com estrutura tipo núcleo-casca, a partir de um precursor que a literatura anteriormente indicava que

ocorreria apenas a formação do ZnO puro, o precursor escolhido foi o  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A estratégia utilizada nesse estudo para obter pós de ZnO@C foi a utilização de um forno selado de aço, confinando os gases formados na termólise do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  simultaneamente à formação do ZnO, visando obter a casca de carbono. Tal objetivo foi alcançado com sucesso e exibiu hibridização  $\text{sp}^2$  típica de materiais grafíticos e hibridização  $\text{sp}^3$ , indicando a presença de carbono grafítico e carbono desordenado, confirmando que é possível obter uma combinação de ZnO e carbono grafíticos a partir do precursor  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [85]. Posteriormente outro estudo projetou a síntese do compósito ZnO e carbono a partir da termólise dos pós de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , utilizando um forno tubular, com taxa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ , além da permanência do meio reacional por 6 horas na temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , obtendo uma mistura de ZnO e materiais grafíticos com hibridização  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , por uma rota simples e de baixo custo [86].

### **1.2.9 Materiais de Carbono**

O elemento carbono oferece uma gama muito grande de possibilidade de obtenção de materiais, principalmente por poderem se organizar de várias formas diferentes, formando inúmeras substâncias, com várias formas alotrópicas, como por exemplo o diamante, o grafite, carbono amorfo, nanotubos de carbono, fulereno e o grafeno [87].

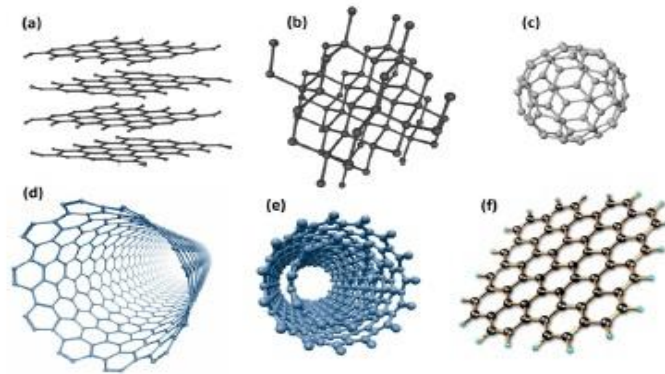


FIGURA 1.6 – Representação dos diferentes tipos de alótropos de carbono: (a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubo de carbono de parede simples; (e) nanotubo de carbono de parede múltipla (f) grafeno [88].

As propriedades físico-químicas dos compostos de carbono vão depender do tipo de hibridização do arranjo atômico e diante desta variedade de formas alotrópicas, pode-se obter uma gama muito grande de propriedades [89]. As propriedades elétricas, por exemplo podem variar desde materiais isolantes, como o diamante, passando por semicondutores, como os compostos de carbonos com um certo nível de ordem-desordem estrutural que exibem carbono amorfo com hibridização  $sp^3$  e carbono com hibridização  $sp^2$ , até materiais com altíssima condutividade, como o grafeno [87].

Entre estas várias formas alotrópicas, o grafite se destaca por ser o composto de carbono termodinamicamente mais estável a 1 atm e  $25^\circ\text{C}$  [90]. A constituição atômica do grafite é composta de camadas de átomos de carbono hibridizados em  $sp^2$ , sendo que estas camadas estão unidas por ligações fracas de van der Waals, e a partir da quebra da união entre essas camadas se obtém estrutura do grafeno, que consiste em átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  ligados e dispostos de forma bidimensional [91]. Tanto o grafite quanto o grafeno exibem os seus átomos de carbono ligados a outros três átomos formando uma rede de hexágonos, como mostrado na figura 1.6.

Uma forma de obtenção do grafite que não é viável do ponto de vista da Química Verde, é a sua produção a partir da mineração, uma vez que exige-se

métodos complexos e bastantes ineficientes de purificação. Minérios de grafita possuem baixo teor de grafite e acabam exigindo a utilização de ácido fluorídrico [92], [93]. O grafite também é obtido por rotas sintéticas nas quais matéria orgânica é submetida a destilação destrutiva ou carbonização para produzir carbono amorfo, para em seguida submeter o carbono amorfo ao processo de grafitização, ordenando o carbono amorfo em processos a alta temperatura (~3000 °C). Diante destes custos tanto ambientais quanto procedimentais se torna evidente que é necessário o desenvolvimento de novas rotas de obtenção de materiais grafíticos com menor custo ambiental econômico e energético [93]. A falta de rotas sintéticas de materiais grafíticos com baixo custo econômico ambiental e procedimental afeta também as aplicações tecnológicas que envolvem formas de carbono altamente organizadas como o grafeno e os nanotubos de carbono, materiais que, apesar das incríveis propriedades, têm as suas tecnologias comprometidas e levam mais tempo para aparecer no mercado, sobretudo nos compósitos semicondutores-materiais grafíticos [94].

Uma estratégia interessante na busca destes materiais e suas rotas sintéticas tem sido o estudo de materiais grafíticos que possuem em suas camadas átomos ou moléculas estranhos à estrutura do grafite, sobretudo para sistemas semicondutor/compostos de carbono [95],[96]. Estes compostos grafíticos mais comumente encontrados são o óxido de grafite e o óxido de grafite reduzido, devido à obtenção destes compostos estar relacionada diretamente com o grafite, uma vez que o óxido de grafite é obtido a partir da oxidação do grafite, obtendo camadas de grafite com grupos epóxi, hidroxila e carbonila entre as camadas carbônicas, gerando um aumento de distância entre as camadas de grafite devido à presença destes grupos. O óxido de grafite reduzido é na verdade o óxido de grafite com teor de oxigênio reduzido através da eliminação de parte das moléculas com oxigênio entre as camadas de grafite, lembrando que o óxido de grafeno e o óxido de grafeno reduzido se referem às camadas dos respectivos óxido de grafite e a estrutura reduzida [97], [98].

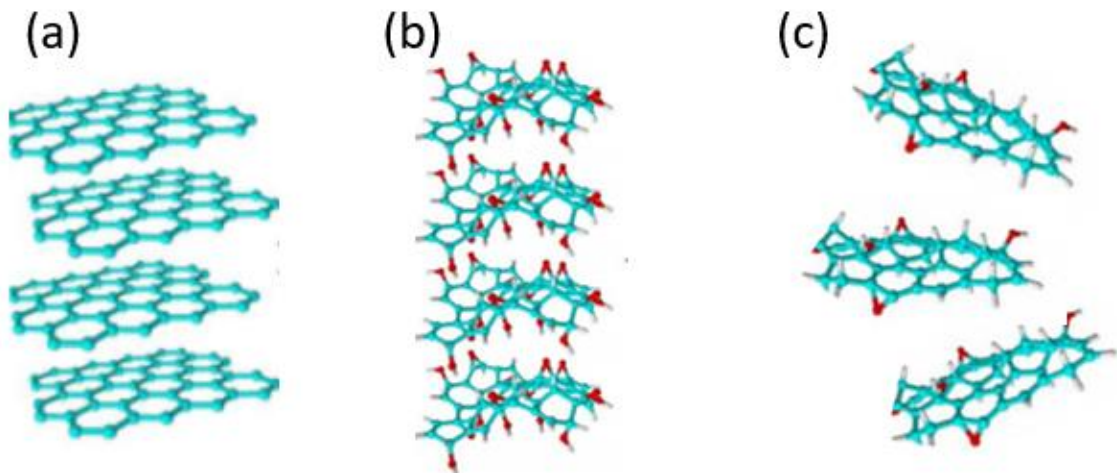


FIGURA 1.7 – (a) Grafeno; (b) Óxido de grafeno e (c) Óxido de grafeno Reduzido [97].

### 1.2.10 Fotocatálise Heterogênea e os Compósitos de ZnO/Materiais Grafíticos

O mecanismo da fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores se inicia a partir da absorção de fótons de uma fonte de luz como indicado na figura 1.8, que pode ser a luz natural solar ou uma fonte artificial de luz como luz UV [99]. A comunidade científica tem se voltado a desenvolver semicondutores em que a luz solar seja a principal fonte de foto-energia, favorecendo assim uma perspectiva ambiental e econômica-energética na fotocatalise heterogênea [100].

Ao receber os fótons ocorre a excitação do elétron a um nível de energia maior, a falta do elétron no nível de energia original gera um buraco com carga positiva criando o par elétron-buraco, os portadores de carga dos semicondutores [99], [100]. Estes portadores de carga atuam por duas rotas diferentes no mecanismo da fotocatalise heterogênea uma rota é a direta, ocorrendo pelo contato entre o efluente a ser tratado e os portadores de carga na

superfície do semicondutor que induzem reações redox; Esta rota é dependente da adsorção do efluente na superfície do semicondutor. Na outra rota ocorre a formação das espécies reativas do oxigênio (ERO) no meio aquoso, em especial os radicais  $\text{OH}^*$  e o  $\text{O}_2\text{H}^*$ , sendo que o  $\text{OH}^*$  se forma a partir da  $\text{H}_2\text{O}$  e íons  $\text{OH}^-$  adsorvidos na superfície do semicondutor e o  $\text{O}_2\text{H}^*$  a partir da redução da molécula de oxigênio em meio aquoso se combinando com o  $\text{H}^+$ , formado a partir da quebra da molécula de água; Esta rota indireta tem sido o principal mecanismo de degradação de efluentes, porque, além de não depender da adsorção do efluente na superfície do semicondutor se obtém o radical  $\text{OH}^*$  [39]. Radical que possui um alto potencial padrão de redução em comparação com outras espécies oxidantes que contém oxigênio, como indicado na tabela 1.1:

TABELA 1.1 – Valores do potencial padrão de redução das espécies reativas de oxigênio.

<b>Espécie</b>	<b><math>E^\circ(\text{V})</math></b>
<b><math>\text{OH}^*</math></b>	+2.8
<b><math>\text{O}_3</math></b>	+2.07
<b><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></b>	+1,77
<b><math>\text{O}_2\text{H}^*</math></b>	+1.42
<b><math>\text{O}_2</math></b>	+1.23

A partir desse alto potencial o radical  $\text{OH}^*$  atua fortemente na degradação de matéria orgânica, sendo não seletivo, altamente reativo e capaz de degradar várias espécies tóxicas e/ou recalcitrantes. Este radical é tão importante que as tecnologias de tratamento de efluentes que envolvem processos oxidativos avançados possuem como meta a produção de radicais  $\text{OH}^*$  para degradar os efluentes [101]. A atividade fotocatalítica do ZnO, semicondutor tema desta tese também é atribuída a formação do radical  $\text{OH}^*$ , como a principal espécie reativa de oxigênio produzida pelo material na sua atividade fotocatalítica [102], [103].

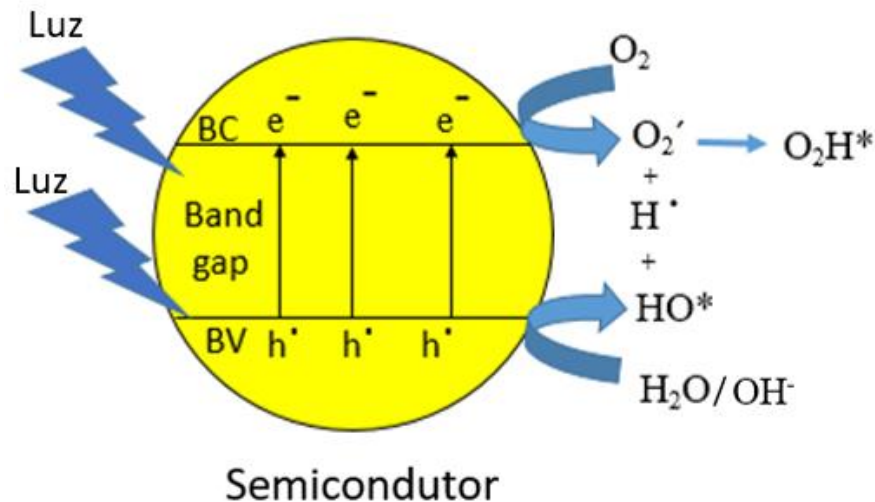


FIGURA 1.8 – Processo de formação de radicais na fotocatalise heterogenea.

O ZnO também exibe três principais limitações, a primeira delas ocorre devido ao tamanho do “band gap” (~ 3,37 eV) típico do ZnO, o que gera baixa eficiência fotocatalítica com excitação a partir da luz solar, uma vez que a luz UV corresponde a apenas cerca de 4% do espectro solar, a segunda à alta taxa de recombinação de pares elétron-buraco que reduz o aproveitamento dos portadores de carga na degradação dos efluentes e a terceira é a perda da estabilidade química causada pela fotocorrosão do ZnO que ocorre com o armadilhamento de buracos na superfície do ZnO expulsando íons  $Zn^{2+}$  e formando moléculas de oxigênio [79]. Nos últimos anos a literatura tem indicado um aumento de estudos de materiais gráfiticos combinados com o ZnO, gerando novos materiais que reduzem essas 3 limitações, desenvolvendo assim novos compósitos, com menores “band gaps” para serem fotoativados por luz solar, com redução na recombinação dos portadores de carga, devido ao transporte de elétrons nos materiais gráfiticos e maior estabilidade química, que é gerada pela casca de carbono na superfície do ZnO, que inibe o processo de expulsão dos íons  $Zn^{2+}$  [19].

## **2 – OBJETIVOS**

### **2.1 – Objetivos Gerais**

A partir do exposto anteriormente, esta tese tem 2 objetivos principais, sintetizar pós de ZnO@Carbono com estrutura tipo núcleo-casca pela termólise do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , utilizando forno elétrico convencional e um forno híbrido calor/micro-ondas, além de investigar o comportamento óptico, morfológico, estrutural e fotocatalítico dos pós obtidos nestes diferentes sistemas de aquecimento.

- ✓ A tese a partir deste ponto do texto será separada em parte 1 e 2. A parte 1 é constituída do estudo das partículas de ZnO@Carbono obtidas em forno convencional elétrico com duas horas de tratamento térmico. A parte 2 da tese se refere às partículas ZnO@Carbono obtidas em forno elétrico convencional e em forno híbrido calor/micro-ondas com 3 horas de tratamento térmico.

#### **2.1.1 –Objetivos Específicos da Parte 1.**

##### **Parte1 – Síntese dos pós de ZnO@C em Forno Elétrico Convencional.**

- ✓ Sintetizar pós de ZnO@C em forno convencional elétrico;
- ✓ Estudar a influência da temperatura de síntese no nível de ordenamento da estrutura cristalina do ZnO e da casca de carbono;
- ✓ Examinar as propriedades estruturais, morfológicas, fotoluminescentes e o potencial fotocatalítico dos pós obtidos;

- ✓ Compreender os diferentes mecanismos de foto descoloração do azul de metileno utilizando pós de ZnO@C sob irradiação visível e UV.

### **2.1.2 – Objetivos Específicos Parte 2.**

#### **Parte 2 – Síntese dos pós de ZnO@C em Forno com Aquecimento Micro-Ondas/Calor e em Forno Elétrico Convencional.**

- ✓ Sintetizar pós de ZnO@C com aquecimento não convencional híbrido micro-ondas/calor;
- ✓ Estudar e comparar a influência da temperatura de síntese nos aspectos morfológicos e estruturais das nanopartículas obtidas em forno convencional elétrico e híbrido micro-ondas/calor;
- ✓ Estudar e comparar as propriedades fotoluminescentes dos nanocristais obtidas em forno convencional elétrico e híbrido;
- ✓ Examinar a fotoatividade dos nanocristais com diferentes morfologias em diferentes sistemas de aquecimento;
- ✓ Compreender os mecanismos de foto descoloração do azul de metileno dissolvido em solução aquosa sob irradiação UV. Utilizando como fotocatalisador os pós de ZnO@C sintetizados em diferentes sistemas de aquecimento.

### **3 – MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 – Parte 1 – Síntese dos pós de ZnO@C em Forno Elétrico Convencional.**

Os pós de ZnO@C foram obtidos a partir de simples decomposições térmicas em forno convencional elétrico, sendo o precursor o  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich 99,99%.

Inicialmente pesou-se a massa de 2 g de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  que foi transferida para cadinhos de porcelana e submetidas a aquecimento em forno convencional elétrico por duas horas, em três temperaturas diferentes 350°C, 650°C e 900°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min<sup>-1</sup>. Estas amostras serão denominadas no restante da tese como ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

#### **3.2 – Parte 2 – Sínteses dos pós de ZnO@C em Forno com Aquecimento Micro-Ondas/Calor e em Forno Elétrico Convencional.**

Os pós de ZnO@C foram obtidos a partir de simples decomposições térmicas utilizando um forno com aquecimento não convencional de micro-ondas, sendo o precursor o  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Sigma-Aldrich 99,99%.

Inicialmente pesou-se a massa de 2 g de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que foi macerada em um almofariz de ágata por 20 minutos. Em seguida esta massa foi transferida para cadinhos de porcelana. Os cadinhos com a massa foram submetidos a aquecimento em um forno híbrido micro-ondas/calor por três horas, em quatro temperaturas diferentes 250°C, 300°C, 350°C, 400°C e 550°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min<sup>-1</sup>. Estas amostras foram denominadas no

restante da tese como MH 250, MH 300, MH 350 MH 400 e MH 550. Também foram obtidas amostras em forno elétrico convencional com aquecimento por três horas e anterior maceração de 20 minutos, com igual procedimento utilizado para o forno híbrido para temperaturas de 350°C ,400°C e 550°C, com o objetivo de analisar o efeito das micro-ondas nas amostras e comparar com as amostras obtidas em forno elétrico convencional. Estas amostras foram denominadas no restante da tese como SMH 350, SMH 400 e SMH 550.

### 3.3 – Forno Híbrido Micro-ondas/Calor.

O forno híbrido micro-ondas/calor utilizado nas sínteses se trata de um forno de micro-ondas caseiro CCE/M-301 de 2,45 GHz de frequência e 900 W de potência.

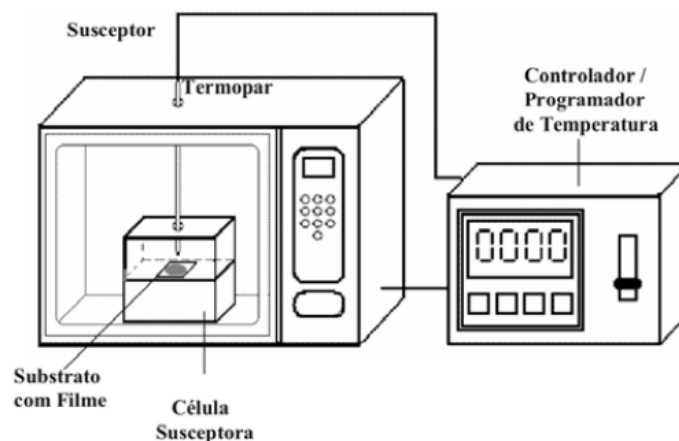


FIGURA 3.1 – Forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador externo e equipado com a célula susceptora [26].

Este forno micro-ondas doméstico foi adaptado com uma abertura de 3 mm na parte superior para o encaixe de um termopar e com um controle do magnetron por um controlador externo. No interior do micro-ondas foi colocada uma célula de micro-ondas, que consiste em um material refratário envolvendo toda a célula e um susceptor de micro-ondas. O material refratário é uma mistura de óxido de alumínio e silício e o susceptor de micro-ondas, que se trata na

verdade de uma pastilha de SiC. O SiC absorve fortemente a radiação micro-ondas convertendo-a em calor. A pastilha densa de SiC funciona como uma resistência elétrica de um forno elétrico convencional gerando um gradiente de temperatura com a pastilha funcionando como a fonte de calor.

Este aparato funciona então com as micro-ondas atingindo os pós que estão dentro do forno híbrido e ao mesmo tempo atingem a pastilha de SiC. À medida que a temperatura desejada é atingida as micro-ondas são cessadas e ao reduzir alguns graus da temperatura desejada o micro-ondas novamente envia pulsos de micro-ondas, visando controlar a temperatura do forno, em um sistema híbrido micro-ondas/calor [26].

### **3.4 – Métodos de Caracterização**

A técnicas de caracterização que serão apresentadas a seguir foram empregadas visando avaliar as propriedades físico-químicas dos óxidos obtidos e a partir delas compreender melhor as respostas ópticas e fotocatalíticas.

#### **3.4.1 – Difração de raios X (DRX)**

A técnica de DRX foi utilizada para detectar a presença de carbono cristalino nos pós do “core-shell” ZnO@C e na identificação da fases cristalinas dos núcleos de ZnO obtidos. Uma informação secundária especialmente útil fornecida por esta técnica é a comparação entre os níveis de ordem a longa distância dos pós obtidos. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku de ânodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação Cu  $K\alpha 1$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) e Cu  $K\alpha 2$  ( $\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$ ), com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 10 a 110° no modo  $2\lambda$  com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s / ponto.

Está técnica possibilita também determinar o tamanho do cristalito, utilizando a largura à meia altura do pico de difração e a equação de Scherrer, representada matematicamente pela expressão:

$$t = \frac{K\lambda}{H \cos \theta}$$

Onde,  $t$  é o tamanho do cristalito,  $K$  é a constante de Scherrer,  $\lambda$  é o comprimento de onda associado,  $H$  é a largura à meia altura do pico e  $\theta$  é o ângulo de Bragg [104].

### **3.4.2 – Proporção dos Elementos C, H, N e S**

As proporções dos elementos C, H, N e S nos pós das amostras de ZnO@C foram obtidas com um analisador elementar EA 1110 CHNS (CE Instruments, ThermoQuest, Rodano, Milan, Italy).

Amostras de 3 a 5 mg do material foram colocadas em cadinhos de estanho (ThermoQuest, Rodano, Milan, Italy) em balança de precisão (AT21 Comparator balance, Mettler Toledo, Laboratory & Weighing Technologies). Os cadinhos foram colocados no auto-amostrador do aparelho, que os injetou em um forno, onde a análise foi feita após o processo de combustão. A determinação das proporções foi obtida através de calibração com os padrões cistina, metionina e sulfanilamida e BBOT (ThermoQuest, Rodano, Milan, Italy).

### **3.4.3 – Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do UV-Vis**

Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente utilizando um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), em modo de refletância difusa, com o comprimento de onda  $\lambda$  variando de 200 nm a 800 nm. O equipamento foi calibrado com esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere.

A metodologia utilizada para determinar o “band gap” dos compósitos a partir da espectroscopia de reflectância difusa foi a de Wood e Tauc [105]. Este método utiliza a relação entre o “band gap” das amostras, a energia dos fótons e a absorvância, como representado na equação abaixo:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de vibração,  $A$  é a constante de proporcionalidade,  $E_g$  o valor do “band gap” e  $n$  é escolhido de acordo com a transição óptica do semiconductor, para transições diretas permitidas, diretas proibidas, indiretas permitida e indiretas proibida  $n$  passa a ter os valores de 1/2, 3/2, 2 e 3, respectivamente. A transição direta permitida  $n=1/2$  foi a utilizada em todas as estimativas de “band gap” desta tese, tendo em vista que estudos anteriores indicaram este tipo de transição óptica ao ZnO [14], [106]. A função de refletância  $F(R_\infty)$  utilizada inicialmente por Kubelka e Munk foi empregada devido ao espectro de UV/Vis ter sido obtido em modo refletância difusa  $F(R_\infty)$  [107]. A função de refletância proposta por Kubelka e Munk é proporcional ao coeficiente de absorção, como apresentado abaixo.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

Rearranjando as equações obtemos:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

Plotando portanto  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/n}$  e  $h\nu$ , se obtém o “band gap”, uma vez que  $h\nu$  se refere à energia do fóton em eV, que pode ser convertido facilmente em comprimento de onda utilizando a equação abaixo [105],[107].

$$E = h\nu = \frac{1240}{\lambda}$$

### 3.4.4 – Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção UV-visível do azul de metileno foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (V-660 Jasco) usando uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Este equipamento foi utilizado para monitorar a banda de absorbância máxima do corante azul de metileno ( $\lambda_{\text{max}} = 668 \text{ nm}$ ), sendo útil nos testes fotocatalíticos e na construção da curva de calibração do azul de metileno, curva que pode ser observada na figura 3.2.

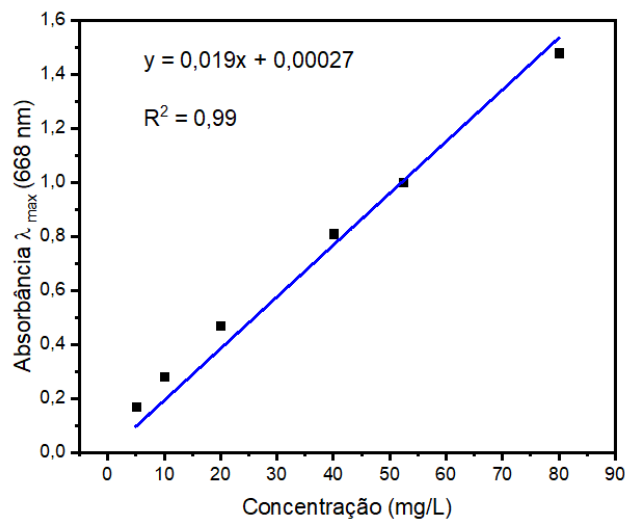


FIGURA 3.2 – Curva de calibração do azul de metileno realizada no espectrômetro UV-Vis.

### 3.4.5 – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de XPS é uma técnica de análise superficial dos materiais para fazer análise qualitativa e quantitativa dos elementos constituintes de um material e identificar os seus estados de oxidação. Para as medidas de XPS utilizou-se o espectrômetro Scienta Omicron ESCA+ (Alemanha) com analisador hemisférico EA 125 e um monocromador de raios X modelo Xm 1000 utilizando radiação  $\text{AlK}\alpha$  (1486,7 eV). A fonte de raios X possuía a potência de 280 W e o espectrômetro operava em modo de fluxo de energia constante de 50 eV, foi

aplicado o neutralizador Cn 10 Omicron Charge com energia do feixe em 1,6 eV, para compensar o efeito de carga para correções dos deslocamentos dos picos devido a carga residual. Os espectros de XPS para identificação de picos foram registados a passo de 0,5 eV e os espectros de alta resolução foram registrados com um passo de 0,03 eV, o software utilizado para as análises foi o CasaXPS, sendo que a linha de base dos espectros de alta resolução obtidas pelo método de Shirley.

### **3.4.6 – Espectroscopia de Espalhamento Raman**

A espectroscopia de espalhamento Raman complementa a técnica de Difração de raios X na compreensão dos níveis de ordem e desordem dos materiais, uma vez que é possível obter informações a respeito do ordenamento dos materiais a curto alcance. As medidas de espalhamento Raman foram realizadas em um espectrometro Micro-Raman iHR550 (Horiba Jobin-Yvon, Japão) acoplado a um detector CCD operando com um laser de íon de argônio (Melles Griot, EUA) em 514,5 nm com potência máxima de 200 mW.

### **3.4.7 – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

Foi utilizado um espectrômetro vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bruker modelo EQUINOX 55 com um acessório de reflectância difusa (DRIFT) e de transmitância na região de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , com 32 varreduras e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.4.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

As partículas com estrutura tipo núcleo-casca dos pós de ZnO@C foram investigadas por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV) Zeiss modelo Supra 35 equipado com detector “*in lens*” que permite maior resolução para altas magnificações para as medidas de (FEG-MEV) e um microscópio Tecnai G2TF20, FEI para a obtenção dos dados de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM - do inglês high-resolution transmission electron microscopy).

### **3.4.9 – Espectroscopia de Fotoluminescência**

As medidas de fotoluminescência intrínseca dos óxidos foram feitas utilizando um espectrômetro Ocean Optic- QE65000 com laser de He-Cd (Kimmon - IK5451R-E) com emissão em 325 nm.

### **3.4.10 - Testes Fotocatalíticos**

#### **Parte 1 – Sistema de Fotocatálise para as amostras de ZnO@C obtidas em Forno Elétrico Convencional.**

Os desempenhos fotocatalíticos sob irradiação de luz visível e UV foram avaliados utilizando solução de azul de metileno, com 50 mg das amostras fotocatalisadoras dispersas em 50 mL de solução corante ( $0.089 \text{ g L}^{-1}$ ), submetidas a banho ultrassônico (modelo 1510, Branson, EUA) em uma frequência de 42 kHz por 2 min. A solução foi agitada magneticamente no escuro por 1 h para atingir o

equilíbrio entre o corante e as amostras. A primeira alíquota de 1 mL foi adicionada à 9 ml de água destilada, obtendo assim um volume total de 10 ml. As alíquotas foram centrifugadas (7000 rpm por 5 min) para separar os pós das amostras da solução de azul de metileno e retirou-se alíquotas de 1 ml da solução de 10 ml. E está alíquota de 1 ml da solução diluída (10 ml) é a primeira alíquota medida no espectrômetro e foi considerada como tempo zero em função do tempo de irradiação das lâmpadas, antes de coletar as outras alíquotas e repetir o procedimento de diluição e centrifugação das alíquotas.

Os sistemas fotocatalíticos foram equipados com seis lâmpadas Philips TL-D (Philips TL-D 15W / 54-765, 15 W) para o sistema de luz visível e para sistema UV com seis lâmpadas Philips-TUV (Philips-TUV15W G15T8, 15 W). As soluções de corante e fotocatalisador foram mantidas a 20 ° C. A banda de absorbância máxima de MB ( $\lambda_{\text{max}} = 668 \text{ nm}$ ) foi monitorada utilizando o espectrofotômetro V-660 UV-vis (Jasco, Japão). Os sequestradores utilizados foram 40  $\mu\text{L}$  de isopropanol (ISO), 5 mmol de oxalato de amônio (AO) e benzoquinona (BQ) como sequestrador de ( $\text{OH}^*$ ), buracos fotogerados ( $h^*$ ) e radicais superóxido ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), respectivamente.

## **Parte 2 – Sistema de Fotocatálise para a Comparação do Desempenho Fotocatalítico das Amostras Obtidas em Forno Híbrido Micro-ondas/Calor e em Forno Elétrico Convencional.**

O sistema que foi utilizado nas respostas das amostras estudadas na parte 2 desta tese é similar ao utilizado na parte 1, com a ressalva de que foram utilizadas seis lâmpadas UV de um novo fabricante, as lâmpadas Light Source Inc. G15/T8 também com 15 watt e os desempenhos fotocatalíticos sob irradiação de UV foram avaliados utilizando solução de azul de metileno, com 50 mg das amostras fotocatalisadoras dispersas em 50 mL de solução corante ( $0.052 \text{ g L}^{-1}$ ), submetidas a banho ultrassônico (modelo 1510, Branson, EUA) em uma

frequência de 42 kHz por 2 min. Foi retirada alíquotas de 1 ml diretamente do reator e estas alíquotas foram centrifugadas (7000 rpm por 5 min) para separar os pós das amostras da solução de azul de metileno e em seguida foram submetidas diretamente a medidas no espectrômetro sem a necessidade de diluição devido a menor concentração de corante em comparação com a parte 1. A primeira alíquota medida no espectrômetro foi considerada como tempo zero em função do tempo de irradiação das luzes.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE 1

### 4.1 – Parte 1. Sínteses das Amostras de ZnO@C em Forno Elétrico Convencional.

#### 4.1.1 – Difração de Raios X (DRX) e Análises Elementares.

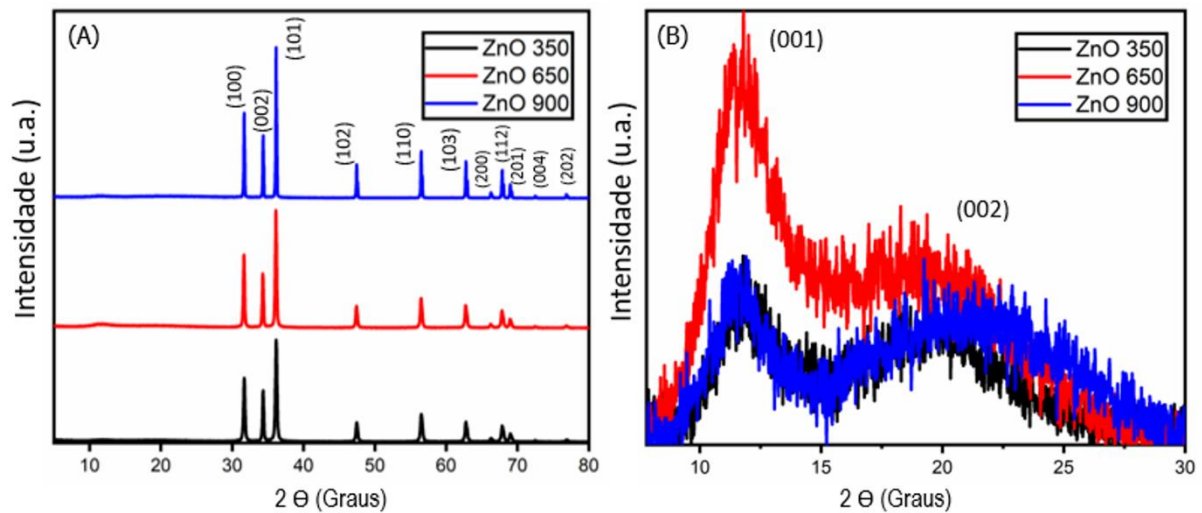


FIGURA 4.1 – (A) Difratogramas de raios X das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900; (B) Difratogramas de raios X dos materiais gráfiticos encontrados nas amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

A figura 4.1 exibe os difratogramas de raios X das amostras de ZnO@C obtidas no forno elétrico convencional a 350°C, 650°C e 900°C. As amostras foram indexadas à estrutura cristalina hexagonal, com grupo espacial P63mc, correspondente a ficha ICSD-65120 do ZnO para todos os pós obtidos. O aumento da intensidade e a redução da largura à meia altura dos picos de difração referentes ao ZnO, revelaram maior cristalinidade e ordem a longa distância para a rede cristalina do ZnO à medida que a temperatura de síntese se tornou cada vez maior [50]. O aumento da temperatura de síntese também gerou aumento dos

tamanhos dos cristalitos referentes aos picos (101) do ZnO, como evidenciado na tabela 4.1., os quais foram calculados a partir da equação de Scherrer [104].

A obtenção dos parâmetros de rede da estrutura cristalina hexagonal do ZnO de todas as amostras e as análises das variações dos mesmos entre as amostras foram feitas a partir dos resultados exibidos pelo software UNITCELL. O software UNITCELL exibe limitações, como o não ajuste do perfil dos picos e incerteza para variações de  $2\theta$  menores que 0,005 graus, contudo, é uma ferramenta interessante pois analisa os parâmetros de rede em função dos deslocamentos dos picos [108]. Os parâmetros das amostras obtidos estão exibidos na tabela 4.1. Em especial os parâmetros da amostra ZnO 650 se destacam, por revelarem aumento das espécies químicas intersticiais de carbono na estrutura cristalina do ZnO, espécies intersticiais de carbono que são a causa do deslocamento a menores valores de  $2\theta$ , como mostrado na figura 4.2. Estas espécies intersticiais estão relacionadas a presença de carbono nos interstícios da estrutura, iniciando a formação de alguns “clusters” de  $[\text{ZnCO}_3]$ , referentes a uma ainda incipiente fase intersticial [104], [109]. Por outro lado, as amostras ZnO 350 e ZnO 900 exibiram os menores parâmetros de rede e deslocamento para maiores valores de  $2\theta$  como evidenciado na tabela 4.1 e na figura 4.2. O que indica uma maior dopagem substitucional de átomos de carbono na rede cristalina hexagonal das amostras ZnO 350 e ZnO 900, uma vez que estudos anteriores revelaram que deslocamentos para maiores valores de  $2\theta$  ocorrem simultaneamente às dopagens substitucionais de átomos de carbono [104].

A redução dos parâmetros de rede nas amostras com maior dopagem substitucional é justificada pelo aumento de vacâncias de oxigênio, aumento este que foi gerado pela dopagem com átomos de carbono, uma vez que embora os raios atômicos tenham valores de 0,77 Å e 0,65 Å para o C e O, respectivamente, é necessário atingir o equilíbrio das cargas entre os átomos O (-2) e C (-4) com a formação de vacâncias de oxigênio na estrutura [110].

Todas as amostras exibiram parâmetros de célula e volumes das células unitárias menores que os observados na ficha cristalográfica ICSD-65120, sugerindo a presença da casca de carbono facilita a dopagem substitucional de átomos de carbono na estrutura cristalina do ZnO e o consequente aumento da formação de defeitos estruturais de vacâncias de oxigênio.

A análise elementar da porcentagem de massa dos elementos C, H, N e S indicaram as seguintes porcentagens C = 0,42 %, H = 0,39 %, N = 0 % e S = 0 % para a amostra ZnO350, C = 0,35 %, H = 0,38 %, N = 0 % e S = 0 % para a amostra ZnO 650 e C = 0,29 %, H = 0,37 %, N = 0 %, S = 0 % para a amostra ZnO 900.

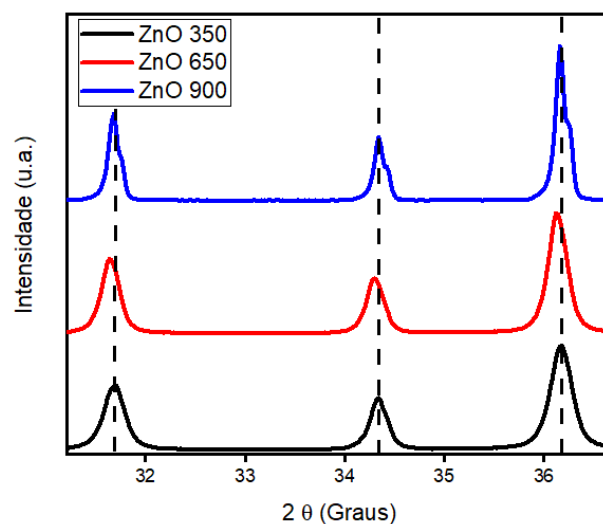


FIGURA 4.2 – Deslocamentos dos picos principais das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

Os dados da análise elementar em conjunto com os dados de DRX, indicam 2 informações importantes. A primeira é a presença de carbono e hidrogênio na amostra obtida a alta temperatura 900°C, na qual se esperava a eliminação das espécies de carbono devido à alta temperatura. A segunda informação é que a amostra obtida a 350°C exibe a maior porcentagem de massa de carbono. Estes dados indicam que os menores parâmetros de rede encontrados nas amostras de ZnO 350 e ZnO 900 estão relacionados à maior proporção de

carbono e ao aumento de temperatura, que facilitaram a dopagem substitucional de átomos de carbono na rede cristalina do ZnO; lembrando que a amostra ZnO 650 exibiu mais espécies intersticiais, mostrando que a temperatura intermediária favoreceu o aprisionamento de espécies intersticiais de carbono como o  $\text{CO}_3^{2-}$ .

A figura 1 (B) exhibe 2 picos de difração diferentes dos da ficha cristalográfica ICSD-65120 do ZnO, estes picos correspondem aos chamados compostos grafíticos, sendo que o primeiro pico mais intenso corresponde à fase cristalina do óxido de grafeno, localizado em  $2\Theta = 12^\circ$  e um segundo pico, mais amorfo com  $2\Theta$  entre  $16^\circ$  e  $27^\circ$ , centrado em cerca de  $20^\circ$ , correspondente tipicamente ao óxido de grafeno reduzido [111], [112]. A distância interplanar de cada um dos picos correspondem a 0,723 nm e 0,442 respectivamente, de acordo com a lei de Bragg. Estes dois picos em conjunto com as análises elementares confirmaram que se trata de compósitos da mistura ZnO e compostos grafíticos a partir do precursor  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [111], [112].

A amostra ZnO 650 exibiu picos mais intensos relativos aos materiais grafíticos tanto o pico (001) quanto o (002), indicando que esta amostra possui o maior ordenamento a longo alcance para as cadeias carbônicas tanto do óxido de grafeno quanto do óxido de grafeno reduzido, o que torna essa amostra promissora para atividade fotocatalítica, uma vez que com o maior ordenamento destes compostos grafíticos os elétrons gerados no ZnO podem ser conduzidos nestas cadeias carbônicas e causar uma melhor separação dos portadores de carga (pares elétron-buracos) [113].

As amostras ZnO 900 e ZnO 350 exibiram menor ordenamento a longo alcance dos compostos grafíticos, sendo que a decomposição térmica das cadeias carbônicas quebrou o ordenamento a longo alcance na temperatura de  $900^\circ\text{C}$  e a temperatura de  $350^\circ\text{C}$  foi insuficiente para gerar um ordenamento das cadeias carbônicas similar ao obtido na amostra ZnO 650. Note que a amostra ZnO 350 possui maior concentração de carbono segundo a análise elementar, o que indica que esta amostra possui a maior concentração de carbono amorfo.

TABELA 4.1 – Parâmetros das células unitárias e tamanho do cristalito referente ao plano (101) das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

Amostra	Parâmetros das células unitárias		Volume das células unitárias ( $\text{\AA}^3$ )	Pico (101) tamanho do cristalito
	a=b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )		
ZnO 350	3.24172	5.20060	47.3299	38 nm
ZnO 650	3.24457	5.20448	47.4484	41.8 nm
ZnO 900	3.24304	5.19992	47.3621	64.3 nm
ICSD-65120	3.2499	5.2066	47.62	

#### 4.1.2 – Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros Raman das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900 obtidas em forno elétrico podem ser observado na figura 4.3 (A). A técnica evidenciou o aumento da ordem a curta distância do ZnO à medida que a temperatura de síntese foi maior, dado que foi confirmado com o aumento de intensidade dos modos típicos do ZnO. Os modos típicos do ZnO encontrados no espectro são os modos baixo  $E_2^{\text{low}}$  ( $102 \text{ cm}^{-1}$ ), o modo relacionado com as vacâncias de oxigênio ( $206 \text{ cm}^{-1}$ ), o modo alto  $E_2^{\text{high}}$  ( $410 \text{ cm}^{-1}$  e  $440 \text{ cm}^{-1}$ ), o modo relacionado à diferença entre  $E_2^{\text{high}}$  e o  $E_2^{\text{low}}$  ( $330 \text{ cm}^{-1}$ ), os modos longitudinais  $A_1$  (LO) ( $378 \text{ cm}^{-1}$ ), LO ( $540 \text{ cm}^{-1}$ ),  $E_1$  (LO) ( $580 \text{ cm}^{-1}$ ), as vibrações relacionadas a defeitos intrínsecos na rede cristalina ( $660 \text{ cm}^{-1}$ ) e o modo LO ( $1150 \text{ cm}^{-1}$ ) [111]-[119].

As amostras ZnO 350 e ZnO 650 exibiram duas bandas Raman em  $1370\text{ cm}^{-1}$  e em  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas são típicas de compostos grafíticos corroborando com os dados da difração de raios X e de análise elementar, sendo que são atribuídas a desordem estrutural gerada pela quebra de cadeias carbônicas ou a carbonos com hibridização  $sp^3$  (banda D) e a ordem estrutural gerada por carbonos com hibridização  $sp^2$  (banda G), respectivamente [113],[120]. A amostra ZnO 900 não exibiu as bandas G e D, indicando a eliminação das cadeias carbônicas a  $900^\circ\text{C}$ . A razão entre a intensidade da banda G pela intensidade da banda D ( $I_G/I_D$ ) reduziu de 1,06 referente à amostra ZnO 350 para 0.94 referente à amostra ZnO 650, o que revela uma pequena redução na grafitização, gerando um pequeno aumento na desordem a curta distância com a maior proporção de carbonos com hibridização  $sp^3$  na amostra ZnO 650.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier exibiu os modos típicos do ZnO com a banda em  $400\text{-}610\text{ cm}^{-1}$  representando o modo estiramento Zn-O, as bandas pequenas em cerca de  $880\text{ cm}^{-1}$  e em  $1000\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à presença de carbonatos e de grupos COOH, respectivamente [122]–[124]. As amostras ZnO 350 e ZnO 650 também exibiram bandas características do carbono em  $2854\text{ cm}^{-1}$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$ , que são associadas aos modos estiramento de carbonos  $sp^2$  e a vibrações assimétricas são associadas aos carbonos  $sp^3$ , respectivamente [119], [125], [126]. A amostra ZnO 900 não exibiu estes modos vibracionais associados aos carbonos  $sp^2$  e  $sp^3$ , confirmando que na temperatura de  $900^\circ\text{C}$  ocorreu uma quebra significativa das cadeias carbônicas formadas devido a eliminação de boa parte das espécies de carbono com o aquecimento, corroborando com hipótese do carbono estar substituindo sítios atômicos da rede cristalina do ZnO. Além disso as amostras ZnO 350 e ZnO 650 exibiram bandas em  $1390\text{ cm}^{-1}$ ,  $1425\text{ cm}^{-1}$  e em  $1441\text{ cm}^{-1}$ ,  $1456\text{ cm}^{-1}$ ,  $1530\text{ cm}^{-1}$ ,  $1547\text{ cm}^{-1}$ ,  $1579\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ , sendo que as duas primeiras bandas se devem aos grupos hidroxilas e aos ácidos carboxílicos na superfície e as demais aos

grupos carbonilas, respectivamente [123], [127]–[129]. A banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  está associada à presença de grupos carboxilatos [130], [131].

A intensidade das bandas evidenciam que a amostra ZnO 350 exibe a maior concentração de grupos carboxilatos e carbonilas e como a amostra ZnO 350 possui menores parâmetros de rede que a amostra ZnO 650, esta combinação de dados sugerem que as espécies de carbono passaram para dentro da estrutura do ZnO, na amostra ZnO 650 e que o carbono referente aos grupos carboxilatos e carbonila da amostra ZnO 350 se encontram na casca de carbono, ou seja na superfície da amostra ZnO 350, uma vez que os maiores parâmetros de rede para a amostra ZnO 650 indicam que as espécies de carbono estão ocupando mais efetivamente os interstícios da estrutura cristalina da amostra ZnO 650.

A vibrações referentes à amostra ZnO 900 exibem a eliminação de praticamente a totalidade destas espécies de carbono, corroborando com a redução dos parâmetros de rede desta amostra em comparação com a amostra ZnO 650, indicando que átomos de carbono presentes na amostra ZnO 900 encontram-se primordialmente substituindo átomos da rede cristalina do ZnO, corroborando com os dados dos parâmetros de rede e das análises elementares.

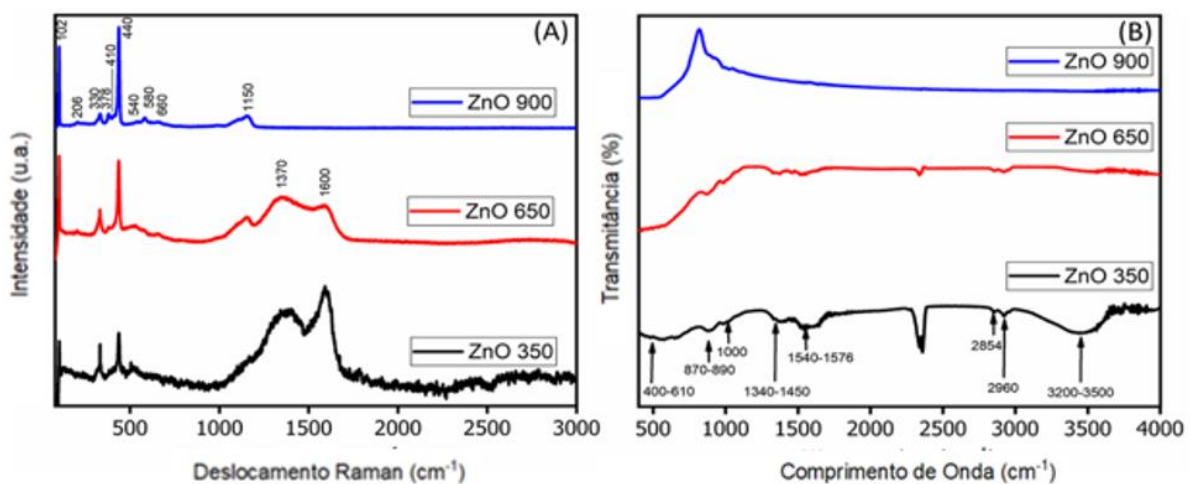


FIGURA 4.3 – Espectros (A) Raman e (B) FTIR das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

### 4.1.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão

A determinação das características morfológicas dos pós de ZnO@C foram obtidas por MEV e por MET como indicado na figura 4.4. As figuras 4.4(A), 4.4 (B) e 4.4 (C) exibem as micrografias das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900, respectivamente. A figura 4.4 (D), 4.4 (E) e 4.4 (F) exibem também as imagens de MET da amostra ZnO 650, em especial as imagens 4.4 (D) e 4.4 (E) evidenciam a formação de uma casca de carbono amorfo que possui o tamanho máximo de 31 nm e o mínimo de aproximadamente 1 ou 2 nm. Imagens de alta resolução revelaram que no núcleo de ZnO existe uma distância interplanar de cerca de 0,26 nm, que corresponde aos planos (002) do ZnO com estrutura hexagonal [132].

A superfície polar (002) do ZnO pode ser terminada com uma superfície com átomos de zinco ou com uma superfície com átomos de oxigênio, as ligações pendentes desta superfície estão associadas a uma melhor quimissorção de espécies de oxigênio ( $O_2$ ,  $O_3$  e  $O_2^-$ , etc.) em sua superfície.[133], [134] Além disso alguns autores indicam que a superfície (002) polar, possui uma maior energia de superfície que as outras apolares, o que geraria um melhor desempenho fotocatalítico do ZnO com estrutura hexagonal [135].

O tamanho das partículas foi medido utilizando o software ImageJ e os “comprimentos” médios das partículas encontrados foram de 155 nm, 154 nm e 873 nm e as “larguras” foram de 36 nm, 78 nm e 447 nm para as amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900, respectivamente. Esta significativa perda de área superficial das partículas à medida que a temperatura aumentou, ocorreu devido ao processo de coalescência das partículas, uma vez que é possível observar nas microscopias das amostras ZnO 650 e ZnO 900 a formação de pescoços entre as partículas. Para compreender melhor como ocorreu esse crescimento das partículas as intensidades relativas dos picos principais da difração de raios X foram calculadas como indicado na tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Razão entre as intensidades relativas dos picos (002), (101) e (100) das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900, respectivamente.

Razão de Intensidade Relativa	ZnO 350	ZnO 650	ZnO 900
$I_{(002)} / I_{(101)}$	0.5	0.73	0.77
$I_{(002)} / I_{(100)}$	0.8	0.90	0.93
$I_{(100)} / I_{(101)}$	0.63	0.80	0.83

A tabela 4.2 indica aumento da intensidade relativa dos picos relacionados aos planos (002) e (100) com o aumento da temperatura de síntese. As mudanças mais significativas ocorreram entre a amostra ZnO 350 e as amostras ZnO 650 e ZnO 900, mostrando que houve um aumento significativo dos planos relacionados às superfícies (002) e (100) nas amostras sintetizadas em maior temperatura. O aumento do pico relativo ao plano (002) foi maior que do pico (100), este resultado corrobora os planos encontrados na superfície das partículas (002) (imagens de MET) e também auxilia a explicar o aumento da “largura” da amostra ZnO 650 em comparação com a amostra ZnO 350, uma vez que os planos (002) e (100) são perpendiculares entre si [136].

Este aumento significativo do pico referente aos planos (002) na amostra ZnO 650 com a simultânea pequena perda de área superficial em comparação com o aumento muito mais significativo do tamanho das partículas da amostra ZnO 900, evidencia o potencial fotocatalítico da amostra ZnO 650 com muitos planos (002) na sua superfície e com uma área superficial muito maior que a da amostra ZnO 900.

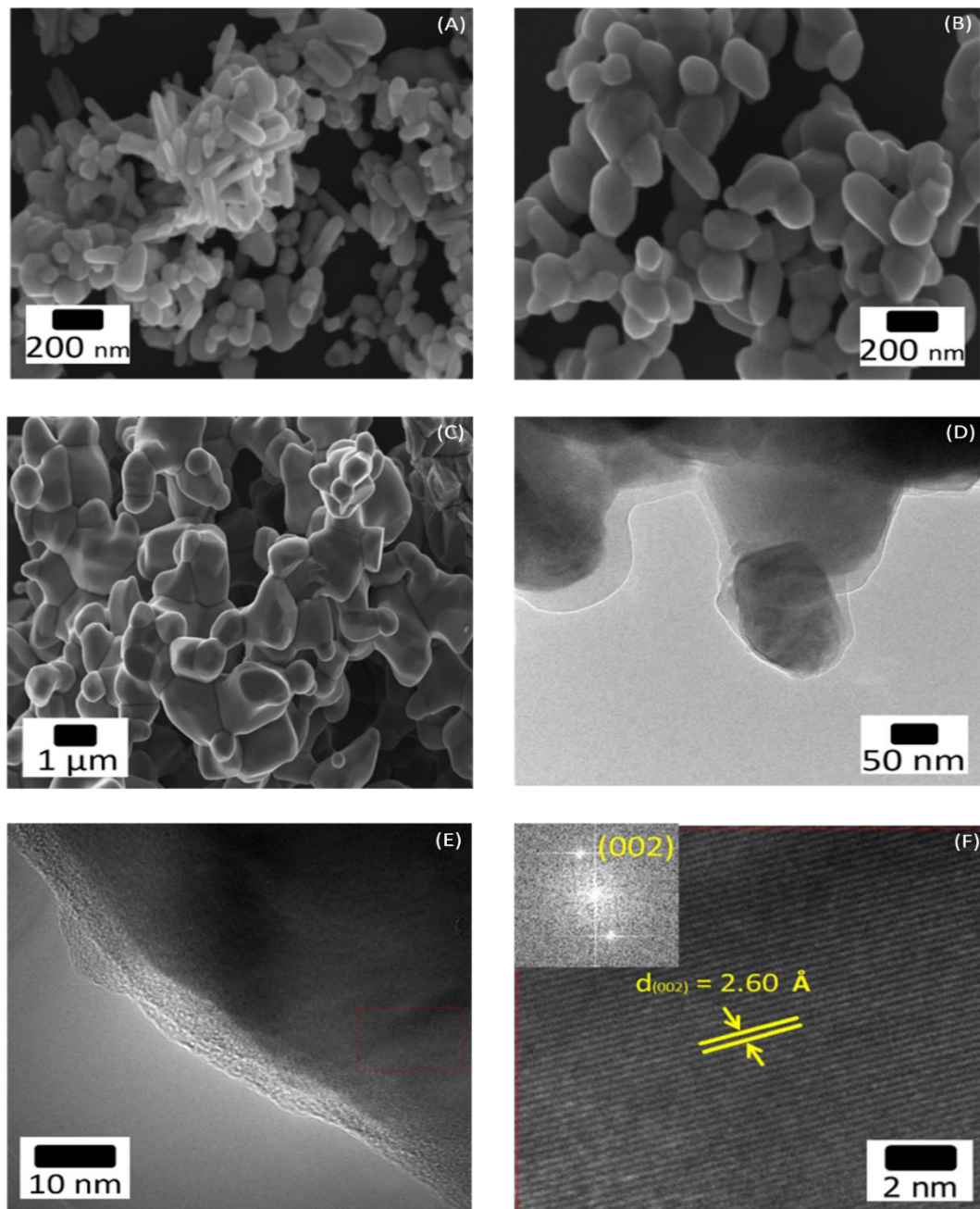


FIGURA 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) ZnO 350; (B) ZnO 650; (C) ZnO 900. Microscopia eletrônica de transmissão da amostra ZnO 650 (D) Imagens das partículas da amostra ZnO 650 (E) Casca de carbono na superfície das partículas da amostra ZnO 650 (F) Indexação da superfície (002) do ZnO nas partículas da amostra ZnO 650.

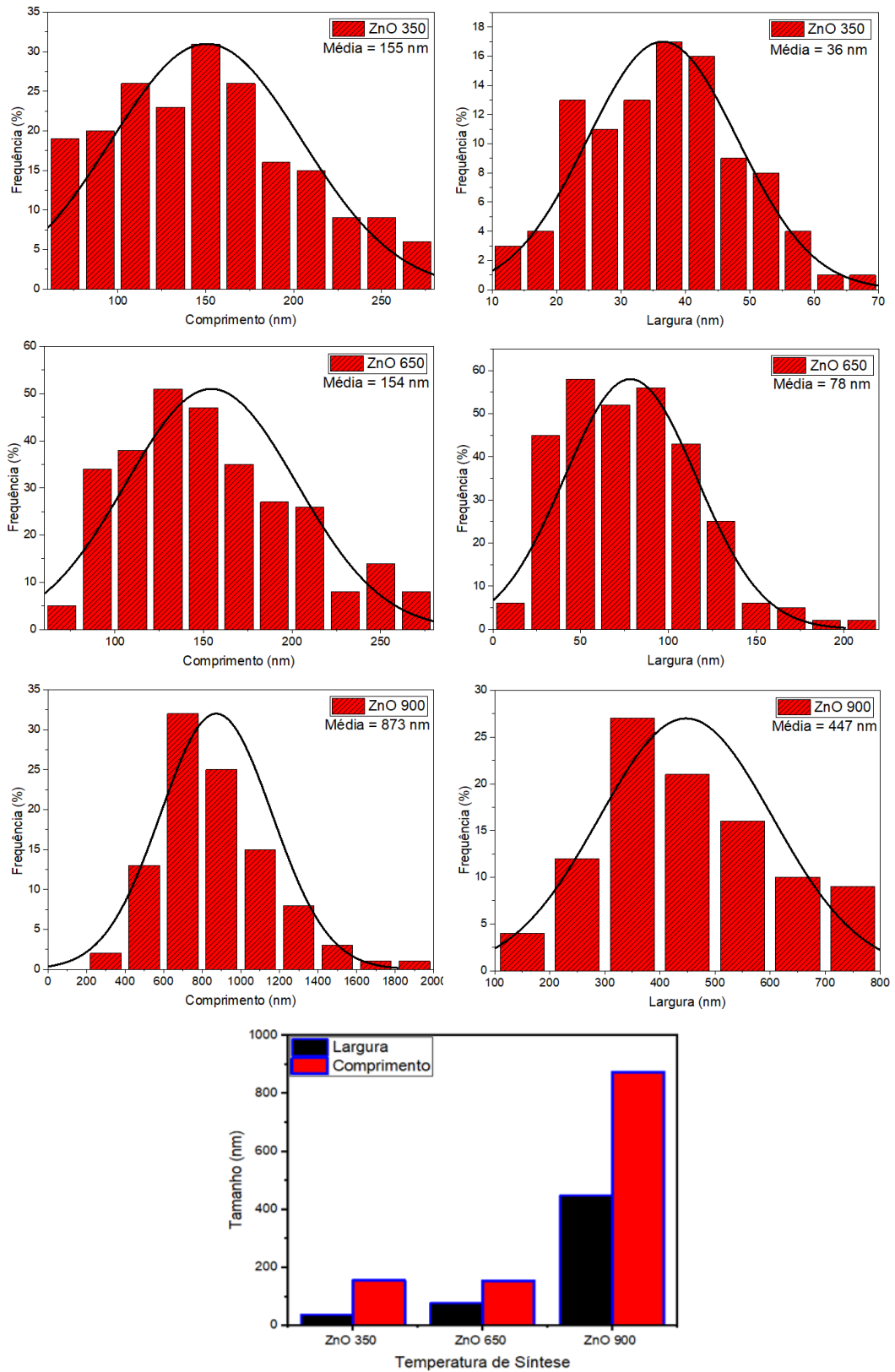


FIGURA 4.5 – “Comprimento” e “largura” das partículas referentes às amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

#### 4.1.4 – Espectroscopia Óptica nas Regiões do UV e Visível

O “band gap” óptico das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900 foi calculado utilizando o método proposto por Kubelka-Munk, como exibido na figura 4.6. [107], [137], [138].

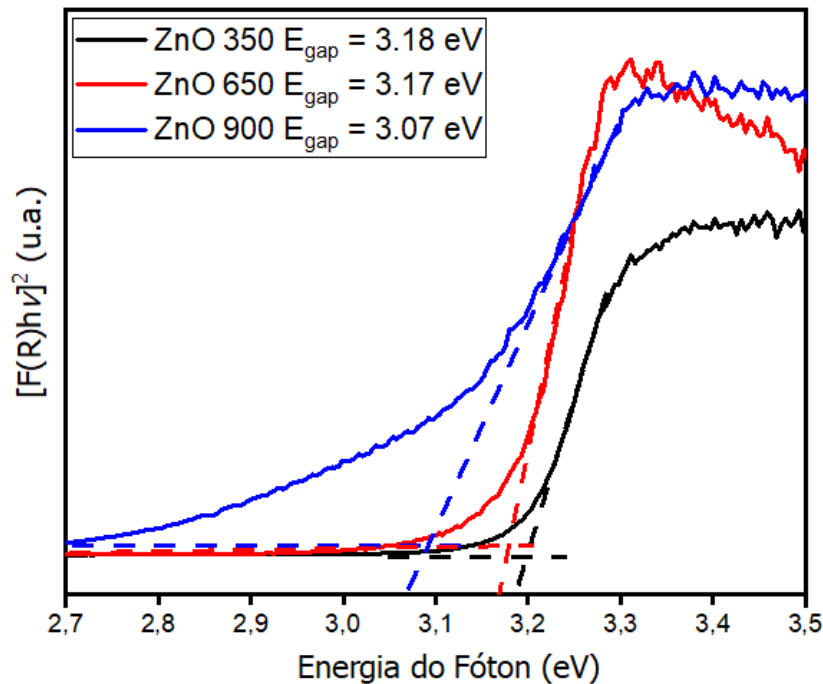


FIGURA 4.6 – Espectros de absorção na região do UV-vis das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

O “band gap” óptico das amostras ZnO 350 e ZnO 650 obtidos foram de 3,18 eV e 3,17 eV, respectivamente. Estes valores de “band gap” são ligeiramente inferiores aos 3,2 eV típicos do ZnO, no entanto, são semelhantes aos encontrados em outras sínteses de ZnO por decomposição térmica encontrados literatura, esse comportamento está associado à presença de espécies de carbono no ZnO obtido por decomposição térmica [73], [139].

O pequeno “band gap” de 3,07 eV encontrado na amostra ZnO 900 evidencia o aumento da dopagem com átomos de carbono na estrutura do ZnO. A presença do carbono na rede cristalina dá origem a novos estados dentro do “band gap”, gerando níveis de energia relacionados ao nível de energia do carbono C 2p

e ao aumento das vacâncias de oxigênio. ALSHAMMARI et al. sugere que os estados de C 2p e os estados gerados por vacâncias de oxigênio carregam a banda de valência para níveis de energia mais elevados e os estados associados aos níveis Zn 4s e O 2p sofrem influência das vacâncias de oxigênio e empurram a banda de condução para níveis mais baixos de energia [107]. Além disso, o menor “band gap” para a amostra ZnO 900 também corrobora com o tamanho de suas partículas, dado que em nanomateriais à medida em que o tamanho das partículas é maior o “band gap” tende a reduzir, uma vez que em partículas maiores existem um número maior de átomos ou orbitais sobrepostos gerando níveis de energia que ocupam o “band gap” [110], [140].

#### **4.1.5 – Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)**

As propriedades fotoluminescentes das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900 estão exibidas na figura 4.7. As amostras exibiram duas bandas, uma na região do UV, resultante da recombinação dos éxcitons que ocorre diretamente da BC para a BV e uma banda na região do visível, que corresponde aos defeitos intrínsecos do semicondutor ZnO@C, que geram níveis de energia dentro do “band gap” das amostras [141].

As amostras ZnO 350 e ZnO 650 possuem a intensidade de emissão fotoluminescente muito menor que a amostra ZnO 900. Isto ocorre porque a casca de carbono com ligações  $sp^2$  referente às cadeias carbônicas do grafeno, conduz elétrons e suprime a recombinação dos elétrons e buracos fotogerados, confirmando a transferência efetiva de elétrons da banda de condução do ZnO para as cadeias carbônicas da casca de carbono [113].

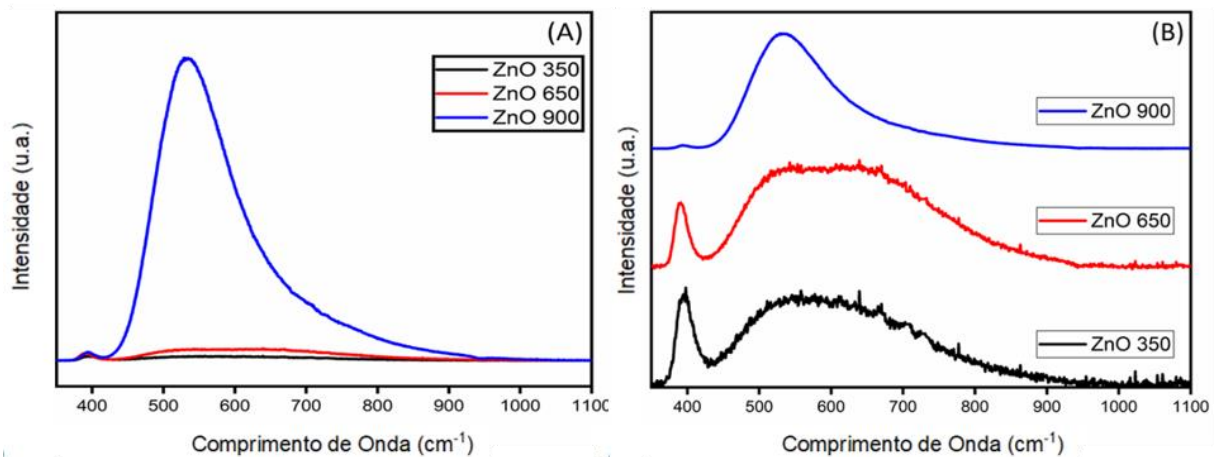


FIGURA 4.7 – (A) Espectros fotoluminescentes das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900; (B) Espectros de intensidades normalizadas, referente às amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

A figura 4.7 também exibe uma diminuição da intensidade relativa da emissão UV em relação à intensidade da banda larga no visível com o aumento da temperatura de síntese, gerando redução nos valores de  $I_{UV}/I_{Vis}$  (razão entre a intensidade relativa da emissão de UV para a emissão de banda larga visível) de 1,01; 0,83 e 0,63, para ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900, respectivamente [142].

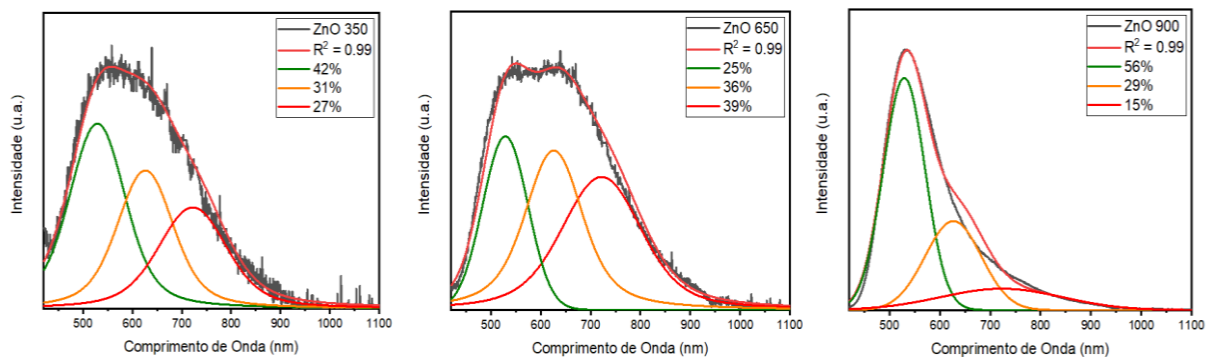


FIGURA 4.8 – Deconvolução da contribuição das componentes do espectro fotoluminescente: verde (525 nm), amarela (620 nm) e vermelha (715 nm) referentes às amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

A diminuição nos valores de  $I_{UV}/I_{vis}$  ocorre devido à quebra das cadeias carbônicas com o aumento da temperatura de síntese. Dado que as cadeias carbônicas facilitam a transferência direta de elétrons da banda de valência do ZnO para a banda de condução e contribuem para aumentar a intensidade relativa da banda UV. Além disso o aumento da temperatura de síntese impulsiona os defeitos intrínsecos do semicondutor ZnO@C, em especial no núcleo de ZnO, como evidenciado pelo aumento da intensidade da banda larga, este aumento ocorre devido a dois fatores o primeiro a quebra das cadeias carbônicas que suprimem a recombinação e o segundo se refere ao aumento de defeitos relacionados ao aumento de espécies de carbono gerando alterações na rede cristalina do ZnO das amostras ZnO 650 e ZnO 900 [110], [113], [142]. A amostra ZnO 650 exibe fotoluminescência ligeiramente maior do que ZnO 350 em todo o espectro visível. Este ligeiro aumento na recombinação de ZnO 650 está relacionado à alta densidade dos defeitos da superfície (002) e ao aumento da quebra de cadeias de carbono que suprimiam a fotoluminescência [133]. Este comportamento foi evidenciado pela razão entre a intensidade da banda G pela intensidade da banda D ( $I_G/I_D$ ) na espectroscopia Raman, na qual foi reduzida de 1.06 referente à amostra ZnO 350 para 0.94 na amostra ZnO 650, o que revela

redução na grafitação causando um aumento da desordem com a maior proporção de carbonos com hibridização  $sp^3$  na amostra ZnO 650 [116], [121].

A partir do *software PeakFit* os perfis fotoluminescentes de todas as amostras foram deconvoluídos em 3 componentes: verde (525 nm), amarela (620 nm) e vermelha (715 nm) e os resultados das suas respectivas porcentagens de contribuição estão exibidos na figura 4.8. A amostra ZnO 650 se destaca mais uma vez, exibindo um perfil luminescente com aumento nos defeitos profundos, este aumento se deve ao aumento dos carbonos com hibridização  $sp^3$  e à maior incorporação de espécies intersticiais de carbono, uma vez que “clusters” de uma fase incipiente intersticial como o  $[ZnCO_3]$  aumentam a desordem estrutural do sistema ZnO@C, desordem esta que segundo o modelo de banda, cria níveis de energia dentro do “band gap” que favorecem as emissões relacionadas aos defeitos profundos [38],[62].

Uma vez que a tendência energética de ocupação de defeitos rasos para profundos é a seguinte  $V_{O^x} > V_{O^\bullet} > V_{O^{..}}$ , é possível associar esta tendência de ocupação de defeitos rasos para profundos com a presença dos “clusters”  $[ZnO_3.V_{O^x}] > [ZnO_3.V_{O^\bullet}] > [ZnO_3.V_{O^{..}}]$  da rede cristalina do ZnO [67]. O aumento da intensidade em todo espectro e da contribuição das emissões referentes aos defeitos profundos no perfil de FL da amostra ZnO 650 em comparação com a amostra ZnO 350, revela o aumento das emissões associadas aos “clusters”  $[ZnO_3.V_{O^x}]$ ,  $[ZnO_3.V_{O^\bullet}]$  e  $[ZnO_3.V_{O^{..}}]$ , em especial o aumento dos “clusters” referentes aos defeitos profundos  $[ZnO_3.V_{O^{..}}]$ , uma vez que o perfil fotoluminescente da amostra ZnO 650 exibiu um significativo aumento nas emissões de luz emissão de luz amarela-laranja-vermelha referente a defeitos profundos associados a desordem estrutural.[38] Por outro lado, a amostra ZnO 900 exibe a esperada maior intensidade de PL em todo espectro com a eliminação da casca de carbono que dificultava a recombinação nas outras amostras e aumento da luminescência verde, que já foi descrito na literatura como consequência da dopagem substitucional com átomos de carbono [143].

#### 4.1.6 – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os componentes da superfície e os estados de oxidação do ZnO das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900 foram investigados por análise XPS, como mostrado na figura 4.9.

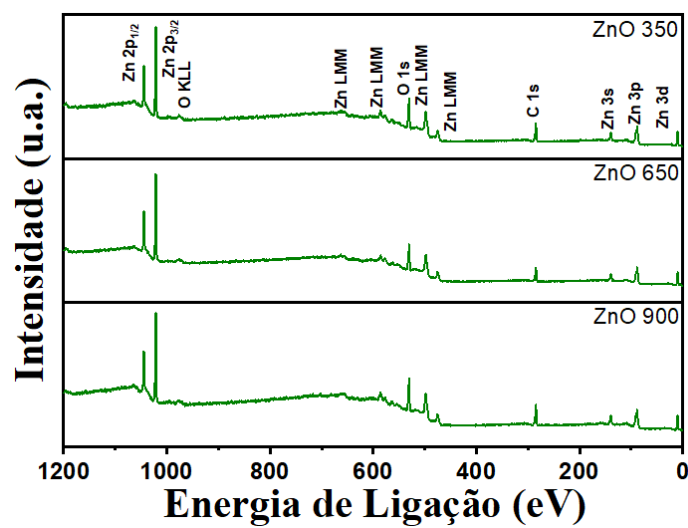


FIGURA 4.9 – Espectros de XPS referentes às amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

Os resultados indicam a presença de Zn, O e C. A presença de C se deve à contaminação de hidrocarbonetos e da própria casca de carbono do material, esta contaminação com hidrocarbonetos é uma característica comum na análise XPS [73].

Para correções dos deslocamentos dos picos devido à carga residual as energias de ligação nos espectros XPS foram calibradas usando o pico principal do C 1s em 284.8 eV como referência.

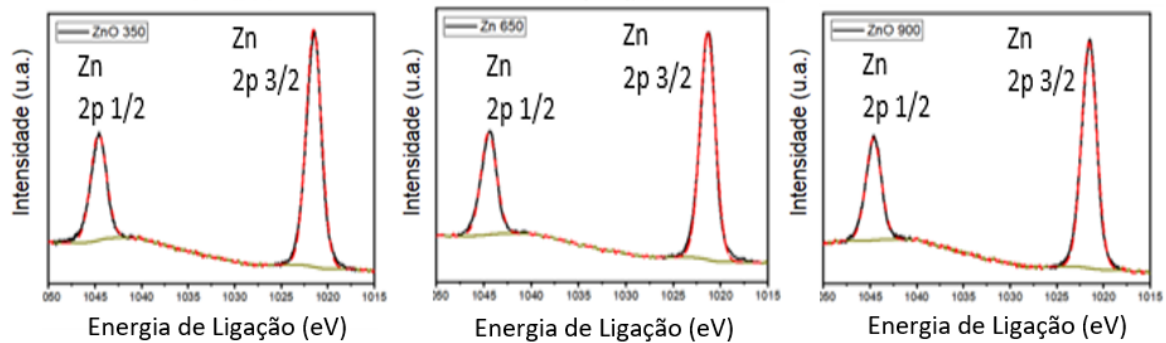


FIGURA 4.10 – Espectros de XPS de alta resolução da região do Zn 2p, referentes às amostras ZnO350, ZnO 650 e ZnO 900.

Os espectros de alta resolução do Zn 2p, indicam que os picos posicionados em 1023 eV e 1046 eV correspondem ao Zn  $2p_{3/2}$  e o Zn  $2p_{1/2}$ , respectivamente, com a diferença típica de energia de ligação de 23 eV para o ZnO, dentro do valor de referência para o estado de oxidação +2 para o Zn [144]. Além disso, os espectros de alta resolução do O 1s estão representados na figura 4.11, no qual o espectro referente ao O 1s foi deconvoluído em três componentes, buscando o melhor ajuste, as três componentes foram ajustadas com componentes próximas à energia de ligação de 529.90 eV, 530.6 eV e 531.4 eV, que correspondem às espécies  $O^{2-}$  referente ao oxigênio da rede cristalina ( $O_L$ ), as vacâncias de oxigênio ( $O_V$ ) e as espécies de oxigênio quimissolvidas ( $O_C$ ) na superfície do material [145].

A figura 4.11 exibe uma redução drástica das espécies de oxigênio quimissolvida na superfície na amostra ZnO 900, isto ocorre devido à alta temperatura favorecer a eliminação de grupos funcionais que contém átomos de oxigênio como hidroxila, carbonilas e grupos epóxis, os quais correspondem a estas espécies de oxigênio quimissolvidas na amostra ZnO 900, também é possível observar um aumento das vacâncias de oxigênio muito grande que está associado a dopagem substitucional de átomos de carbono na rede cristalina do ZnO à medida que a temperatura de síntese aumenta, ocorrendo a coalescência

das partículas contendo cascas de cadeias carbônicas, sendo que uma parte destes carbonos foram incorporados à rede cristalina do ZnO, corroborando com as análises de parâmetros de rede, “band gap” e PL.

A amostra ZnO 350 exibe uma forte contribuição da componente relativa às espécies de oxigênio quimissolvidas pelo fato de ser a menor temperatura de síntese, o que acaba gerando também a menor componente referente às vacâncias de oxigênio entre todas as amostras, uma vez que estes átomos de oxigênio também podem ocupar estas vacâncias e eliminar as mesmas.

No caso da amostra ZnO 650 foi observado um pequeno aumento das vacâncias de oxigênio e uma significativa redução das espécies de oxigênio quimissolvidas em relação à amostra ZnO 350, mostrando que o aumento da temperatura de síntese na amostra ZnO 650 elimina parte dos grupos funcionais que contém átomos de oxigênio como hidroxilas, carbonilas e grupos epóxis que estão na superfície no ZnO, e ao mesmo tempo em decorrência da eliminação destes grupos oxigenados ocorre um pequeno aumento das vacâncias de oxigênio.

A principal diferença ocorre com o aumento significativo do oxigênio referente à rede cristalina, o que indica que na superfície da amostra ZnO 650 existe um equilíbrio entre a casca de carbono ou os grupos funcionais do óxido de grafeno que contém átomos de oxigênio como hidroxilas, carbonilas e grupos epóxis e a rede cristalina do ZnO. Este equilíbrio favorece à formação de pares buraco-elétron na superfície do ZnO e também evita a recombinação dos mesmos na superfície, uma vez que estes podem ser transferidos para as cascas de carbono na superfície, em uma superfície otimizada para a geração de portadores de cargas, ocorrendo equilíbrio entre a área superficial ocupada pela casca de cadeias de carbono e a rede cristalina do ZnO na superfície do material.

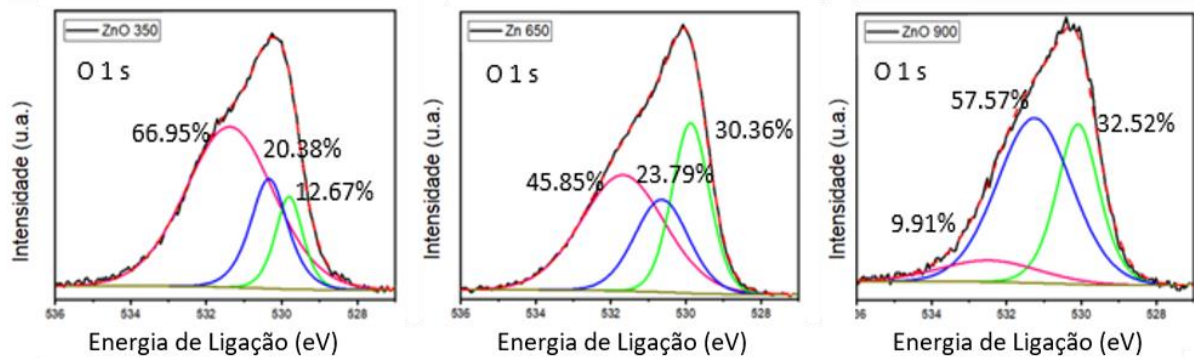


FIGURA 4.11 – Espectros de XPS de alta resolução do O 1s, referentes às amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900.

#### 4.1.7 – Fotodegradação do Azul de Metileno

As amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900 não exibiram adsorção significativa após 1 hora sob agitação em contato com a solução de azul de metileno, exibindo adsorção similar entre as amostras ( $\cong 3\%$ ). A figura 4.12 exibe os desempenhos fotocatalíticos dos pós de ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900 na fotodegradação do azul de metileno sob excitação de luz UV e visível. O melhor desempenho fotocatalítico da amostra ZnO 650 foi comparado com outros fotocatalisadores recentemente publicados na literatura que possuem ZnO em sua constituição, inclusive compósitos, dopagens no ZnO e ZnO/grafeno, assim como mostrado na tabela 4.3. A tabela mostra o quanto a amostra ZnO 650 exibe uma resposta bastante competitiva em comparação com os outros fotocatalisadores que também atuaram na fotodegradação do azul de metileno, evidenciando todo o potencial fotocatalítico do sistema ZnO@C obtido por simples decomposição térmica do acetato de zinco.

A amostra ZnO 350 exibiu a menor recombinação dos pares buracos elétrons (menor intensidade fotoluminescente) e a casca de carbono com mais carbonos com hibridização  $sp^2$ , como evidenciado pela espectroscopia Raman,

contudo, a amostra ZnO 650 exibiu maiores constantes de velocidade de fotodegradação como mostrado na figura 4.12.

TABELA 4.3 – Desempenho fotocatalítico de catalisadores baseados no ZnO.

Amostra	Descoloração do Azul de metileno (%)	Tempo de fotodegradação (min.)	Potência das Lâmpadas (Watts)	Ref.
Fe/ZnO	100	90	Vis 400	[146]
ZnO/CeO <sub>2</sub>	100	150	Vis 250	[147]
ZnO	98	60	Vis 550	[148]
ZnO/Ag/CdO	90	210	Vis 250	[149]
Amostra ZnO 650	95	75	Vis 90	_____
ZnO	90	90	UV 500	[150]
ZnO/Grafeno	98	20	UV 300	[151]
Amostra ZnO 650	95	10	UV 90	_____

Esta melhor resposta fotocatalítica para a amostra ZnO 650 evidência que os fatores determinantes na fotocatalise foram o aumento da cristalinidade do ZnO na amostra ZnO 650, em comparação com a amostra ZnO 350, o aumento da superfície (002) e o melhor equilíbrio entre a casca de carbono e a exposição superficial da estrutura cristalina do ZnO. A amostra de ZnO 900, a qual a espectroscopia Raman indicou significativa perda das cadeias carbônicas exibiu pequenas constantes de velocidade de degradação, vide figura 4.12.

Os resultados confirmam estudos anteriores, que indicavam que os elétrons fotogerados se movem livremente na superfície da camada de carbono ordenada de estruturas do tipo núcleo-casca de compósitos de ZnO@C, evitando a recombinação de pares de buracos de elétrons e otimizando as propriedades

fotocatalíticas, o que corroborou com os dados da espectroscopia de fotoluminescência e respostas fotocatalíticas das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900 [113].

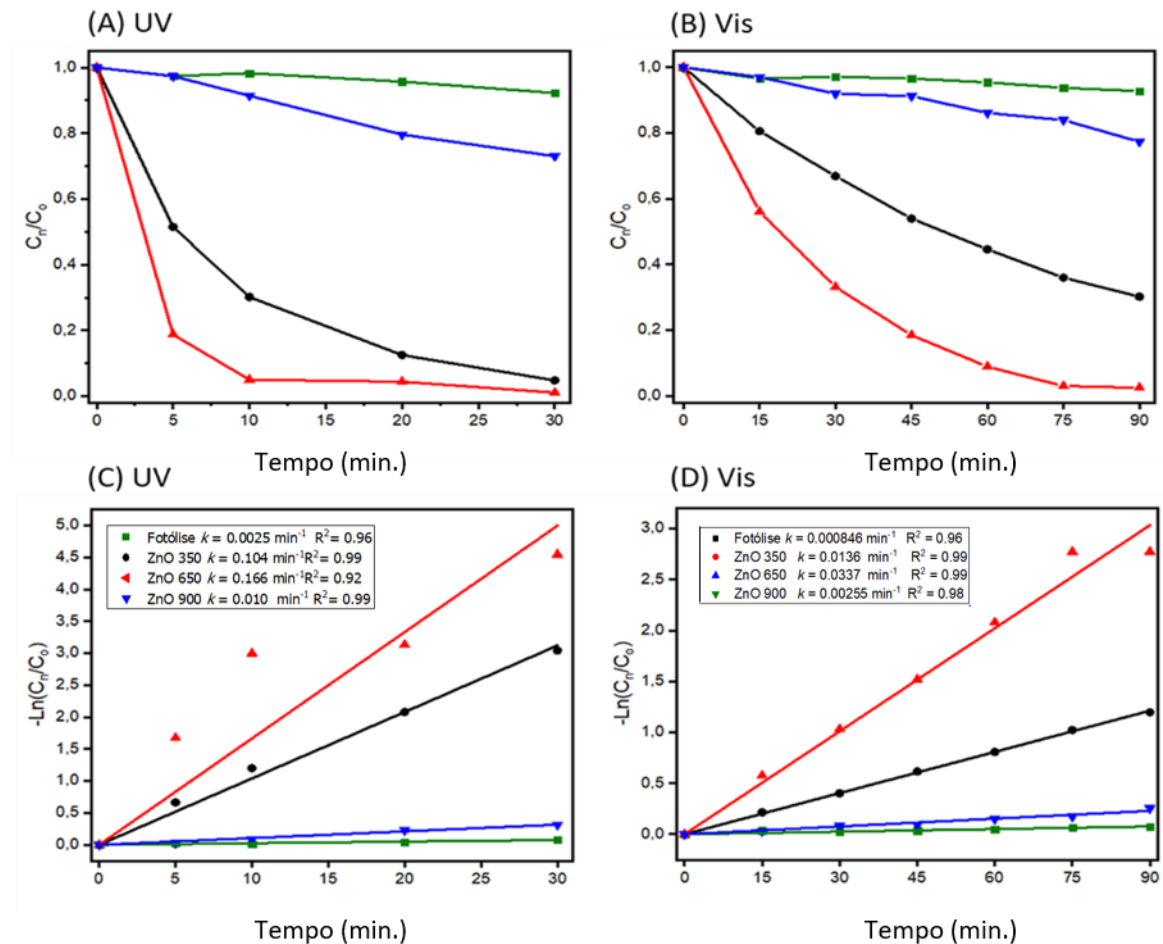


FIGURA 4.12 – Respostas fotocatalíticas da fotólise (—■—) e das amostras ZnO 350 (—●—), ZnO 650 (—▲—) e ZnO 900 (—▼—).

Com o objetivo de compreender melhor os mecanismos fotocatalíticos das amostras, foram utilizados sequestrantes (como indicado na seção 3.4.10) na fotodegradação das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900 sob excitação de luz UV e Visível. A figura 4.13 exibe os mecanismos para todas as amostras sob luz UV e Vis. Existe uma dependência da espécie  $\text{OH}^*$  na fotocatalise do azul de metileno e nenhuma importância significativa dos buracos ( $\text{h}^*$ ), no entanto, a formação de espécies  $\text{OH}^*$  ocorre principalmente por  $\text{h}^*$ , sendo  $\text{h}^*$  portanto, um importante intermediário. O radical  $\text{O}_2\text{H}^*$  tem contribuição

significativa para a amostra ZnO 650, pouca importância para a ZnO 350 e nenhuma para a ZnO 900.

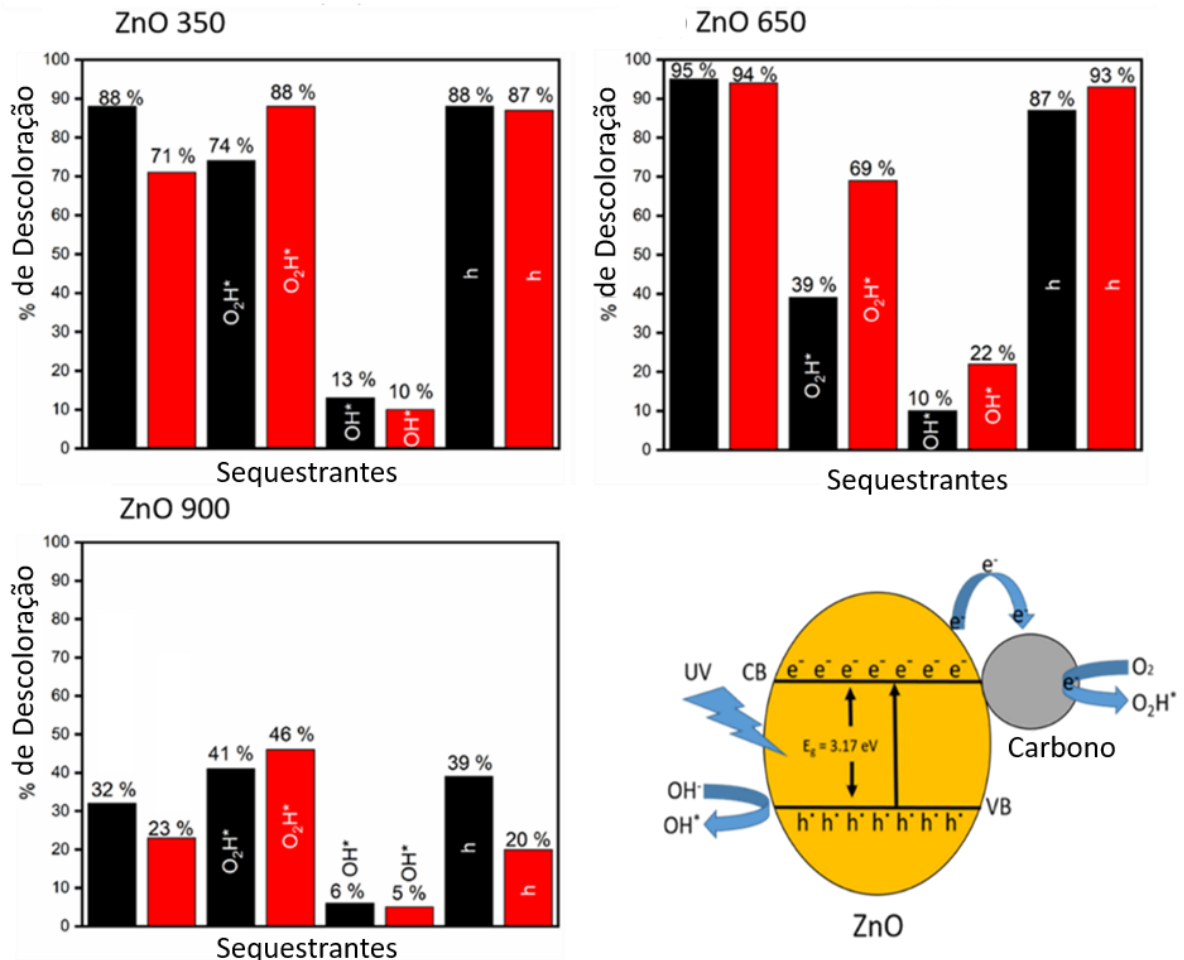
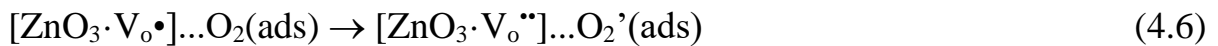
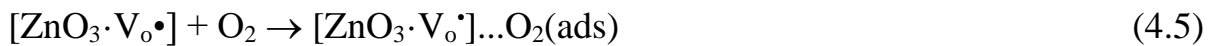
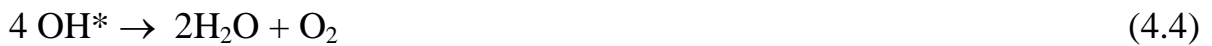
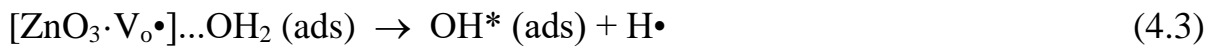
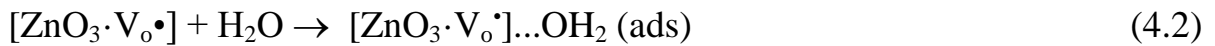
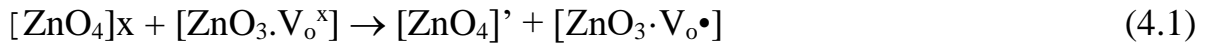


FIGURA 4.13 – Mecanismos Fotocatalíticos das amostras ZnO 350, ZnO 650 e ZnO 900, utilizando luz UV e Visível.

Esses dados indicam que a superfície (002) potencializa a adsorção de  $O_2$ , sendo o aumento desta superfície portanto determinante para a formação dos radicais  $O_2H^*$ . Como a amostra ZnO 650 também exibe fotoluminescência mais intensa do que a amostra ZnO 350, esses resultados revelam que o aumento na taxa de recombinação na amostra ZnO 650 é compensado pela melhor adsorção de  $O_2$ , a adsorção que combinada com a maior cristalinidade do ZnO 650 e a superfície com parte da casca de carbono e parte da superfície (002) do ZnO,

facilitam a transferência de elétrons entre o ZnO e a casca de carbono na superfície, gerando o aumento na produção de radicais  $O_2H^*$  [85], [152]. O mecanismo também elucidou o papel da luz UV e propusemos o seguinte modelo de “clusters”, para explicar a maior relação entre a formação de radicais  $O_2H^*$  e a luz UV.



Moléculas de água são adsorvidas no “cluster”  $[ZnO_3 \cdot V_o \cdot]$ , promovendo a formação do radical hidroxila ( $OH^*$ ), esta espécie é a principal espécie oxidativa nos sistemas Vis e UV. A luz UV gera mais  $V_o \cdot$  e “clusters”  $[ZnO_3 \cdot V_o \cdot]$ , conseqüentemente acelera a fotocatalise como um todo. A ação do  $OH^*$ , por outro lado, diminui com a ligação do  $O_2$ , contudo, aumenta-se a produção do radical superóxido ( $O_2H^*$ ) pela associação do  $O_2$  e o “cluster”  $[ZnO_3 \cdot V_o \cdot]$ , no qual o radical superóxido ( $O_2^-$ ) e o “cluster”  $[ZnO_3 \cdot V_o \cdot\cdot]$  são formados e então finalmente o radical  $O_2H^*$  pode ser produzido pela interação de  $O_2^-$  e  $H \cdot$ . A luz UV tendo mais energia favorece a transferência de elétron do “cluster”  $[ZnO_3 \cdot V_o \cdot]$  para o  $O_2$  adsorvido, gerando mais pares elétron-buraco, “clusters”  $[ZnO_3 \cdot V_o \cdot\cdot]$  e radicais superóxidos ( $O_2^-$ ) e conseqüentemente, impulsiona a contribuição das espécies  $O_2H^*$ , conforme visto nas equações 4.6 e

4.7, alterando o mecanismo fotocatalítico. A luz UV, portanto, aumenta a formação de “clusters”  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_o \cdot ]$  e a transferência eletrônica do “cluster”  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_o \cdot ]$  para a molécula de  $\text{O}_2$ .

#### 4.1.8 – Reciclo e Fotocatálise

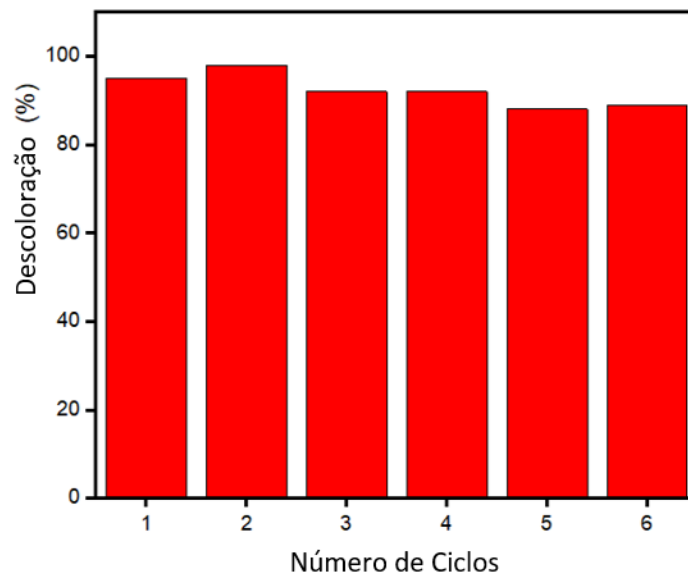


FIGURA 4.14 – Ciclos Fotocatalíticos da amostra ZnO 650 degradando o azul de metileno.

A amostra ZnO 650 foi submetida a reciclos como mostrado na figura 4.14, atuando sob luz UV em 6 ciclos de fotocatalise, exibindo estabilidade sob luz UV, com uma pequena queda da eficiência gerada pela perda de massa de pó utilizado durante o processo de troca de solução de azul de metileno. Este resultado indica que a presença da casca de carbono inibe a foto-corrosão do ZnO sob luz UV, indicando que o sistema ZnO@C é promissor na resolução do problema da fotocorrosão do ZnO sob excitação UV[19].

## 5 – Conclusões – Parte 1.

O compósito ZnO@C foi obtido com sucesso por simples decomposição térmica com um método comercialmente viável, uma vez que é possível obter ZnO combinado com uma mistura de carbono amorfo, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido facilmente, a partir do  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e sem nenhum equipamento sofisticado.

A fotoluminescência foi suprimida à medida que as cadeias carbônicas dos compósitos de ZnO@C eram mais ordenadas. A amostra ZnO 650 exibiu melhor performance fotocatalítica, que foi atribuída ao aumento da superfície (002), que possui melhor quimissorção de espécies de oxigênio, impulsionando a formação dos radicais  $\text{O}_2\text{H}^*$ . Além disso o melhor equilíbrio na superfície do compósito entre a casca de carbono e a superfície do ZnO, gerou uma superfície adequada para combinar a adsorção do  $\text{O}_2$  pela superfície (002) e a separação dos portadores de carga na superfície do compósito pelas cadeias carbônicas, otimizando assim a propriedade fotocatalítica para a produção tanto de radicais  $\text{O}_2\text{H}^*$  quanto de  $\text{OH}^*$ .

A amostra ZnO 650 também exibiu aumento de cristalinidade tanto do ZnO quanto dos picos referentes ao óxido de grafeno e ao óxido de grafeno reduzido em relação a amostra ZnO 350, o que também contribuiu para a melhor transferência dos elétrons do ZnO para as cadeias carbônicas, dificultando a recombinação na superfície das partículas. A fotocatalise com luz UV frente ao azul de metileno ocorreu aproximadamente 6 vezes mais rápida que com luz visível. Esta diferença de resposta foi atribuída ao fato da luz UV induzir a formação dos “clusters”  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_o \cdot]$  e à transferência eletrônica do “cluster”  $[\text{ZnO}_3 \cdot \text{V}_o \cdot]$  para a molécula de  $\text{O}_2$ , os quais estão diretamente conectados com a formação do  $\text{O}_2\text{H}^*$  e a presença de cadeias carbônicas no compósito, gerando um mecanismo fotocatalítico diferente da fotocatalise com luz visível.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES – PARTE 2

### 6.1 – Parte 2- Sínteses das Amostras de ZnO@C em Forno com Aquecimento Micro-Ondas/Calor e em Forno Elétrico Convencional.

#### 6.1.1 – Difração de Raios X (DRX).

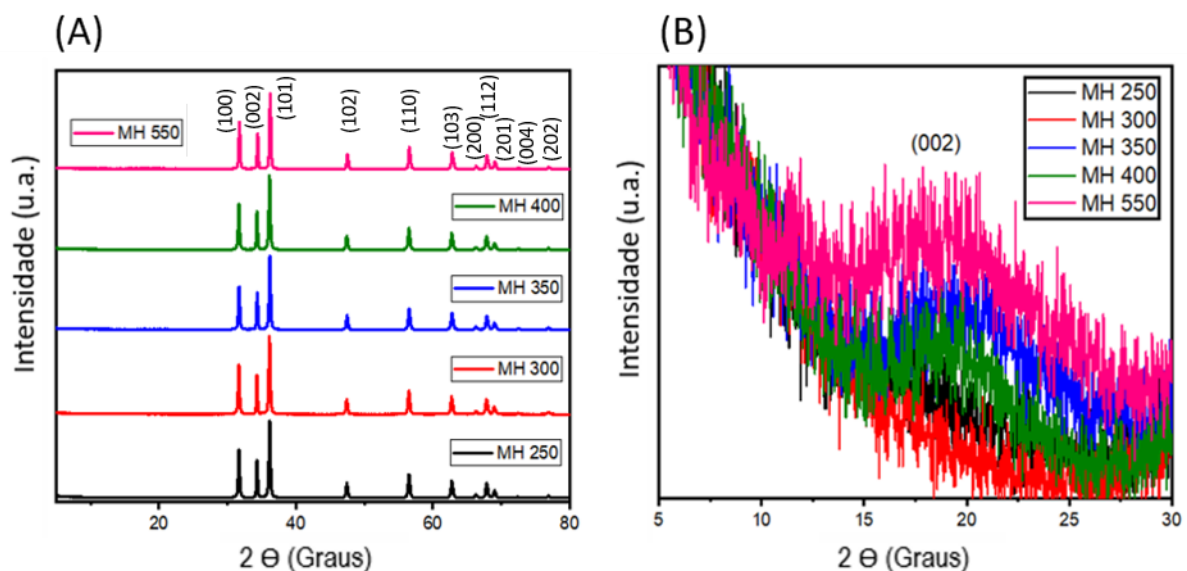


FIGURA 6.1 – (A) Difratomogramas completos das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor; (B) Difratomograma dos materiais gráficos formados nas amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor.

A figura 6.1 mostra os padrões de DRX dos pós obtidos no sistema híbrido micro-ondas/calor nas temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C, 400°C e 550°C. Os picos de difração correspondem à estrutura cristalina de wurtzita hexagonal da ficha ICSD-65120 referente ao ZnO. As amostras obtidas a 250°C,

300°C e 400°C exibiram os maiores parâmetros de célula unitária, os quais foram calculados utilizando o programa UNITCELL, como indicado na tabela 6.1, mostrando que há uma maior proporção de espécies intersticiais de carbono nestas amostras, por outro lado, as amostras obtidas em 350°C e 550°C exibiram os menores parâmetros de célula, o que está relacionado a maior dopagem substitucional de átomos de carbono. A figura 6.2 exhibe os deslocamentos do pico mais intenso (101) das amostras obtidas em forno híbrido, confirmando a alterações nos parâmetros das células unitárias destas amostras [104], [108]. A figura 6.1 (B) exhibe picos de difração diferentes dos observados na ficha cristalográfica ICSD-65120 referente ao ZnO. Apenas as amostras obtidas a 350°C, 400°C e 550°C exibiram o pico de difração com  $2\theta$  entre 16° e 27°, o qual corresponde tipicamente ao óxido de grafeno reduzido, com distância interplanar de cerca de 0.4 nm de acordo com a lei de Bragg. Este pico indica a formação dos compósitos de ZnO/materiais grafíticos e diferente dos resultados apresentados na parte 1, não foi possível observar o pico referente ao óxido de grafeno, indicando que as micro-ondas não favoreceram a formação dos grupos funcionais epóxi, hidroxila e carbonila do óxido de grafeno e sim a formação do óxido de grafeno reduzido [111], [112].

TABELA 6.1 – Parâmetros das células unitárias e tamanho do cristalito referente aos planos (101) das amostras de ZnO@C obtidas no forno híbrido calor/micro-ondas.

Amostra	Parâmetros das Células Unitárias		Volume das células unitárias (Å <sup>3</sup> )	Pico (101) tamanho do cristalito
	a=b (Å)	c (Å)		
<b>MH250</b>	3.25457	5.21893	47.8740	38 nm
<b>MH300</b>	3.25573	5.21963	47.9145	37.5 nm
<b>MH350</b>	3.25350	5.21467	47.8035	40 nm
<b>MH400</b>	3.25516	5.21917	47.8935	38 nm
<b>MH550</b>	3.25175	5.20943	47.7039	44 nm
<b>ICSD-6512</b>	3.2499	5.2066	47.62	

A figura 6.3 (A) mostra os padrões de DRX dos pós obtidos em forno elétrico convencional nas temperaturas de 350°C, 400°C e 550°C. Os picos de difração correspondem a estrutura cristalina de wurtzita hexagonal da ficha ICSD-65120 referente ao ZnO. O volume das células unitárias exibiu redução com o aumento da temperatura, conforme indicado na tabela 6.2 e no deslocamento do pico mais intenso (101) da fase wurtzita do ZnO, mostrado na figura 6.4, destacando que a redução está relacionada a dopagem substitucional de átomos de carbono, assim como discutindo na parte 1 da tese [153].

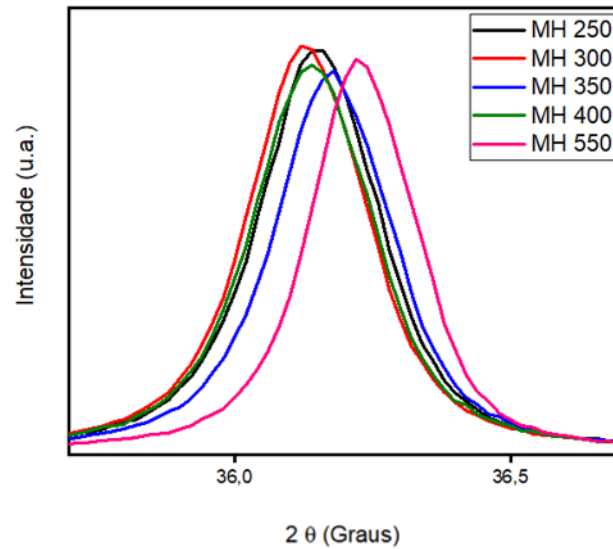


FIGURA 6.2 – Deslocamentos dos picos mais intensos das difrações de raios X, referente aos planos (101) do ZnO para as amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas-calor.

A figura 6.3 (B) exibe 2 picos de difração diferentes dos da ficha cristalográfica ICSD-65120 referente ao ZnO. O pico com  $2\theta$  entre  $16^\circ$  e  $27^\circ$ , que foi encontrado nas três amostras corresponde ao óxido de grafeno reduzido e o pico localizado em  $2\theta = 12^\circ$ , é típico do óxido de grafeno com distância interplanar de cerca de 0,7 nm, que foi encontrado apenas na amostra SMH 350. Este resultado indica que o aumento da temperatura de síntese favoreceu a eliminação dos grupos funcionais epóxi, hidroxila e carbonila do óxido de grafeno, sendo que a amostra SMH 350 também exibiu picos mais intensos e mais bem definidos, mostrando que esta amostra possui maior ordem a longo alcance das cadeias carbônicas [154].

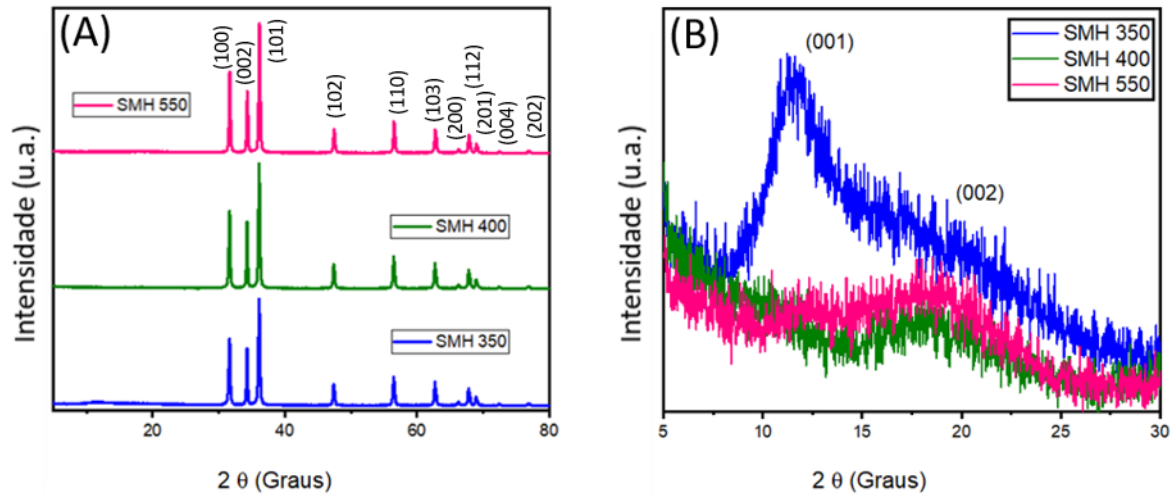


FIGURA 6.3 – (A) Difratomogramas completos das amostras obtidas em forno elétrico convencional; (B) Difratomogramas dos materiais gráfiticos formados nas amostras obtidas em forno convencional.

Note que não foram sintetizadas amostras a 250°C e 300°C em forno elétrico convencional, uma vez que o estudo de SARAVAN et.al. indicava que em forno elétrico convencional era necessário temperatura maior que 300°C para obter o ZnO sem a presença de fases relacionadas aos precursores, sendo que o objetivo desta tese é o estudo das propriedades de compósitos constituídos da estrutura cristalina hexagonal de wurtzita, referente ao ZnO e a fases relacionadas a materiais gráfiticos, tipicamente os óxidos de grafeno [73]. Nesse sentido que as micro-ondas possibilitam a redução da temperatura mínima de obtenção do compósito ZnO@C, aumentando a eficiência energética da síntese.

TABELA 6.2 – Parâmetros das células unitárias e tamanhos dos cristalitos referentes aos planos (101) das amostras de ZnO@C obtidas em forno elétrico convencional.

Amostra	Parâmetros das Células Unitárias		Volume das células unitárias ( $\text{\AA}^3$ )	Pico (101) tamanho do cristalito
	a=b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )		
<b>SMH350</b>	3.25684	5.22087	47.9584	37 nm
<b>SMH400</b>	3.25631	5.22065	47.9411	38 nm
<b>SMH550</b>	3.25513	5.21518	47.8560	40 nm
<b>ICSD-65120</b>	3.2499	5.2066	47.62	

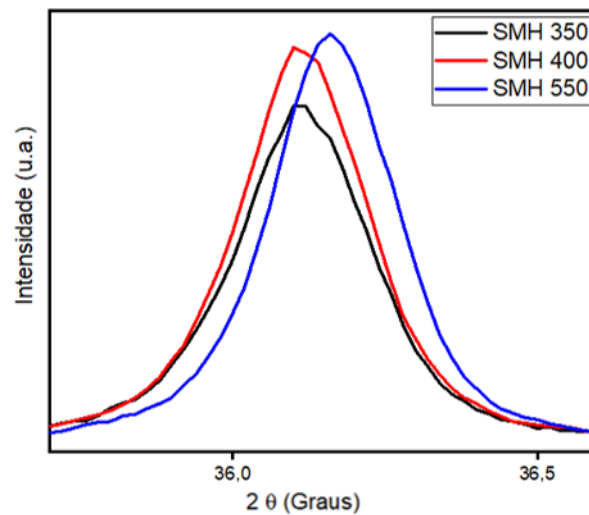


FIGURA 6.4 – Deslocamentos dos picos mais intensos das difrações de raios X, referente aos planos (101) do ZnO para as amostras obtidas em forno elétrico convencional.

### **6.1.2 – Comparação da Cristalinidade das Amostras Obtidas em Forno Elétrico e em Forno Híbrido Calor/Micro-ondas.**

A figura 6.5 mostra os padrões de DRX dos pós obtidos em forno elétrico convencional e em forno híbrido micro-ondas/calor nas mesmas temperaturas de 350°C, 400°C e 550°C. É possível notar que as amostras obtidas a partir do sistema micro-ondas/calor exibiram maior cristalinidade, que foi evidenciada pelo aumento da intensidade dos picos de difração e pela redução da largura à meia altura dos picos, revelando o aumento na ordem a longa distância em consequência das micro-ondas. Este resultado é similar ao obtido por LIN et al., que sintetizou partículas de ZnO aquecendo o  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em um forno com aquecimento assistido por micro-ondas e obteve partículas com maior cristalinidade que as obtidas em forno convencional elétrico, sob as mesmas condições de síntese [75].

O tamanho dos cristalitos, que foram calculados a partir da equação de Scherrer e do pico mais intenso (101), também evidenciaram aumento de tamanho com as micro-ondas, com exceção das amostras obtidas a 400°C, que exibiram tamanho de cristalitos similares, como mostrado na tabela 6.3.

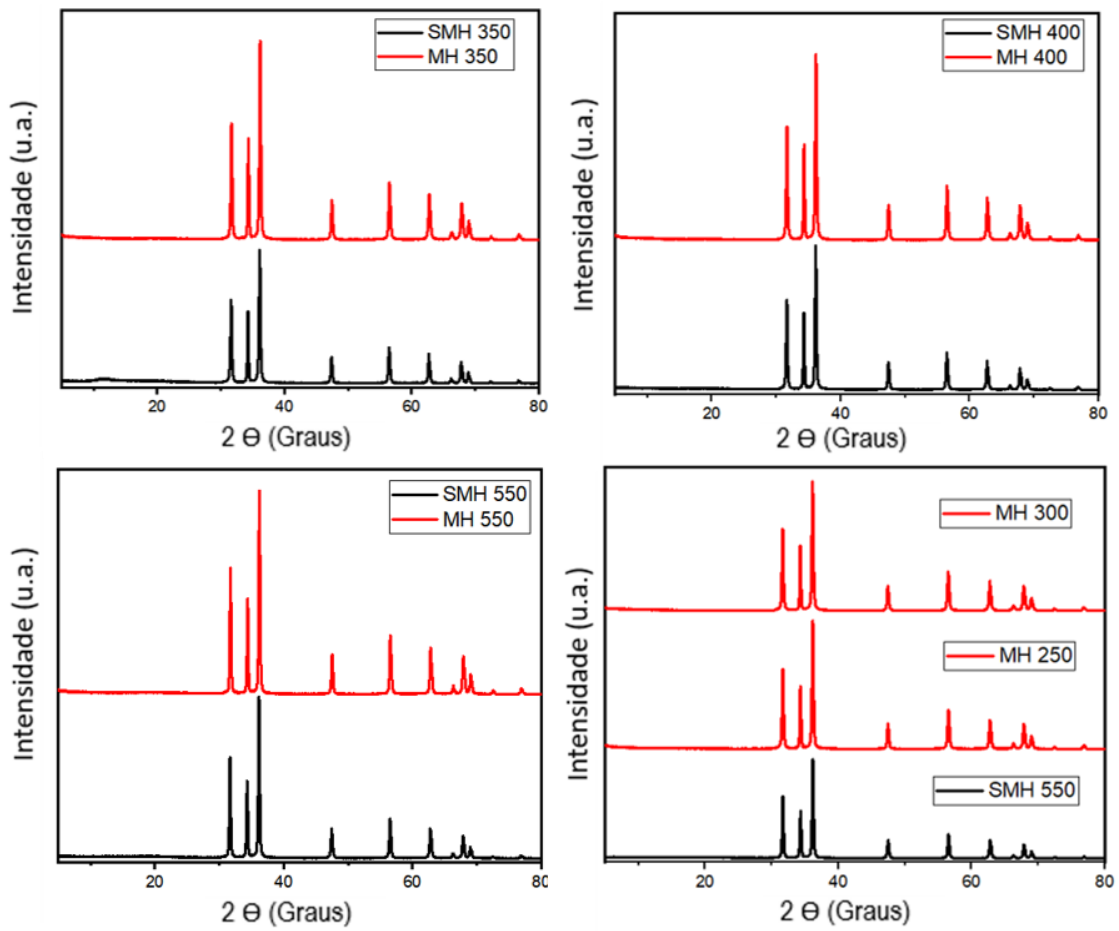


FIGURA 6.5 – Comparação entre a cristalinidade obtida em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno convencional elétrico.

A amostra SMH 550 foi a que exibiu maior intensidade dos picos de difração e menor da largura à meia altura, entre as amostras obtidas no forno convencional elétrico, contudo, exibiu menor cristalinidade quando comparada as amostras MH 250 e MH 350, como evidenciado na figura 6.5. O que mostra que o sistema híbrido micro-ondas/calor é capaz de produzir partículas com maior cristalinidade em menores temperaturas de síntese, evidenciando um ganho energético do uso das micro-ondas.

TABELA 6.3 – Parâmetros das células unitárias das amostras obtidas no forno elétrico convencional e em forno híbrido nas mesmas temperaturas e os seus respectivos tamanhos dos cristalitos.

Amostra	Parâmetros das Células Unitárias		Volume das células unitárias ( $\text{\AA}^3$ )	Pico (101) tamanho do cristalito
	a=b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )		
<b>SMH350</b>	3.25684	5.22087	47.9584	37 nm
<b>MH350</b>	3.25573	5.21963	47.8035	40 nm
<b>SMH400</b>	3.25631	5.22065	47.9411	38 nm
<b>MH400</b>	3.25516	5.21917	47.8935	38 nm
<b>SMH550</b>	3.25175	5.20943	47.7039	40 nm
<b>MH550</b>	3.2499	5.2066	47.62	44 nm

### 6.1.3 – Análises Elementares e DRX.

A análise elementar da porcentagem de massa dos elementos C, H, N e S das amostras estão indicadas na tabela 6.4. Note que não há presença de átomos de N e S nas amostras e ocorreu a maior concentração de carbono nas amostras sintetizadas em menores temperaturas. Revelando que as amostras ZnOMH 250 e ZnOMH 300 possuem uma grande quantidade de carbono desordenado a longa distância ou amorfo, dado que estas amostras exibiram maior concentração de carbono e não exibiram os picos referentes aos compostos grafíticos na DRX como indicado na figura 6.1.

As micro-ondas induziram uma maior massa de carbono nestas amostras obtidas em menores temperaturas, o que resulta no aumento da tendência de ocorrer a dopagem substitucional de átomos de carbono nos compósitos. Os

menores parâmetros de rede hexagonal encontrados nas amostras obtidas no sistema híbrido em comparação com os obtidos em mesma temperatura no sistema de forno elétrico convencional, conforme mostrado na tabela 6.3, confirmam esta tendência de maior dopagem substitucional. Estes resultados sugerem que as amostras obtidas por micro-ondas favorecem a dopagem substitucional em comparação com amostras sintetizadas na mesma temperatura sem as micro-ondas em fornos convencionais.

Observe também que as amostras SMH 400 e MH 400 exibiram parâmetros de rede muito semelhantes. Isto ocorre pelo fato da amostra MH 400 possuir maior proporção de espécies intersticiais de carbono ou “clusters” intersticiais de  $[\text{ZnCO}_3]$  em comparação com as amostras MH350 e MH550, compensando parcialmente o aumento da dopagem substitucional de carbono e a redução dos parâmetros de rede, gerada pelas vacâncias de oxigênio, causando semelhança entre os parâmetros de rede de ambas as amostras. O que explica a semelhança nos tamanhos dos cristalitos das amostras SMH 400 e MH 400, uma vez que o crescimento de ambas as partículas depende das dopagens substitucionais e das espécies intersticiais de carbono.

TABELA 6.4 – Análise elementar da porcentagem de massa dos elementos C, H, N e S das amostras obtidas em forno elétrico convencional e em forno híbrido.

	MH 250	MH 300	MH 350	MH 400	MH 550	SMH 350	SMH 400	SMH 550
C (%)	1.29	0,60	0.35	0.27	0.23	0.3	0.15	0.12
H (%)	0.41	0.39	0.36	0.37	0.37	0.2	0.1	0.1

### 6.1.4 – Espectroscopia Raman e Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

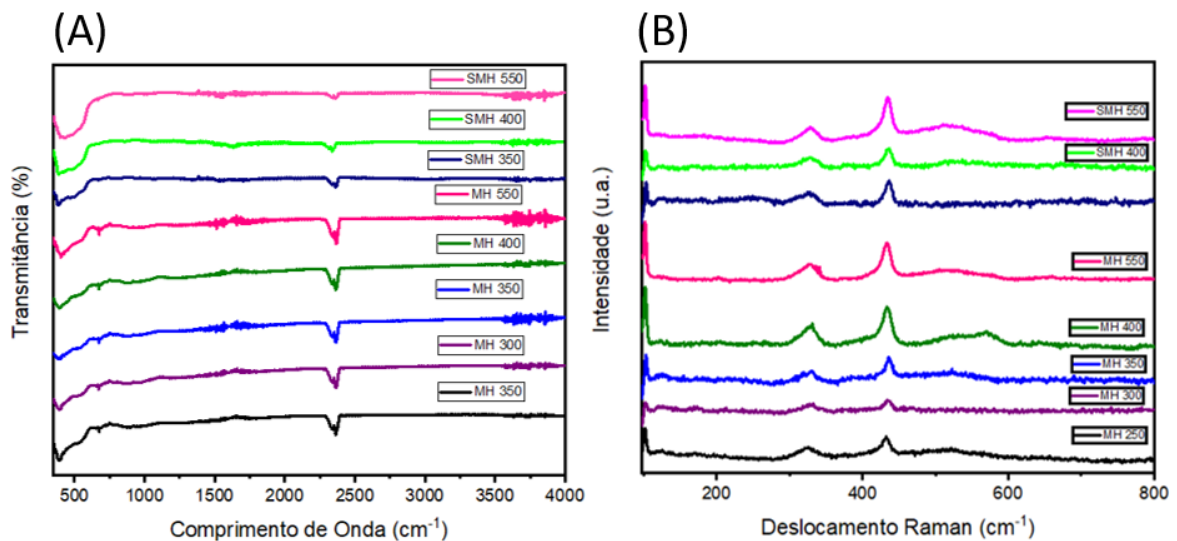


FIGURA 6.6 – Espectro (A) FTIR e (B) Raman das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno elétrico convencional.

Os espectros Raman e de infravermelho com transformada de Fourier das amostras obtidas em forno elétrico e no sistema híbrido podem ser observados na figura 6.6. A técnica de espectroscopia Raman exibiu aumento na intensidade das bandas referentes ao ZnO à medida que a temperatura de síntese aumentou. O que está relacionado ao aumento na ordem a curta distância dos “clusters” de ZnO.

Os modos típicos do ZnO foram encontrados no espectro como os modos baixo  $E_2^{\text{low}}$  ( $102 \text{ cm}^{-1}$ ), o modo alto  $E_2^{\text{high}}$  ( $410 \text{ cm}^{-1}$  e  $440 \text{ cm}^{-1}$ ), o modo relacionado a diferença entre  $E_2^{\text{high}}$  e o  $E_2^{\text{low}}$  ( $330 \text{ cm}^{-1}$ ), os modos longitudinais LO ( $540 \text{ cm}^{-1}$ ) e  $E_1$  (LO) ( $580 \text{ cm}^{-1}$ ) e o modo LO ( $1150 \text{ cm}^{-1}$ ), contudo, alguns modos do ZnO encontrados na parte 1 desta tese foram suprimidos nesta segunda parte da tese. O que está associado a maior incorporação de átomos de carbono na rede cristalina, o que corrobora com os maiores parâmetros de rede para as amostras sintetizadas com 3 h de aquecimento, indicando uma presença maior de “clusters” intersticiais de  $[\text{ZnCO}_3]$  na segunda parte da tese [114], [117], [118].

As amostras também exibiram as duas bandas Raman em  $1370 \text{ cm}^{-1}$  (banda D) e em  $1600 \text{ cm}^{-1}$  (banda G) típicas de compostos grafíticos, corroborando com os dados da difração de raios X e de análise elementar [114], [121].

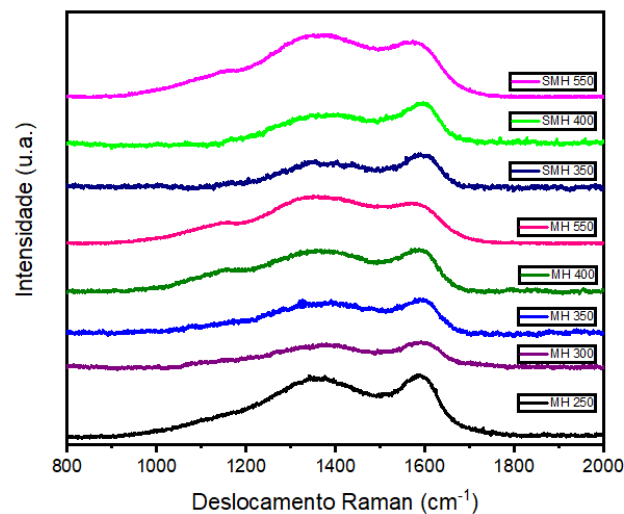


FIGURA 6.7 – Espectro Raman amplificado das bandas D e G referente aos materiais grafíticos.

A tabela 6.5 mostra a razão entre as bandas G e D, para indicar o grau de organização das cadeias carbônicas em cada amostra.

TABELA 6.5 – Razão entre as bandas G e D.

	MH 250	MH 300	MH 350	MH 400	MH 550	SMH 350	SMH 400	SMH 550
$I_G/I_D$ ( $C_{sp^2}/C_{sp^3}$ ) 1600/1370 ( $cm^{-1}$ )	1.01	1.09	1.10	1.00	0.79	1.35	1.39	0.82

As amostras obtidas no forno elétrico convencional exibiram maior grau de ordenamento das cadeias carbônicas em comparação com as obtidas no sistema híbrido nas mesmas temperaturas, evidenciado pela maior proporção de carbonos  $sp^2$  nas amostras SMH 350 e SMH 400. Além disso foi possível observar que as amostras obtidas em  $550^\circ C$  exibiram maior grau de desordem das cadeias carbônicas nos dois sistemas, revelando uma quebra significativa das cadeias carbônicas em função do aumento da temperatura. A amostra MH 250, que possui a maior concentração de carbono entre as amostras obtidas no sistema híbrido, exibiu significativa desordem estrutural, mostrando que a maior parte do carbono encontra-se na forma amorfa nesta amostra. As amostras MH 300 e MH 350 exibiram maior ordem estrutural em relação as cadeias carbônicas, com maior ordem estrutural a curto alcance entre as amostras obtidas no sistema híbrido, como pode ser visto na tabela 6.5. Isto indica que este leve aumento de temperatura foi crucial para aumentar o grau de organização das cadeias carbônicas.

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier de todas as amostras (figura 6.6) exibiram os modos típicos do ZnO com a banda em  $400-610\text{ cm}^{-1}$ , representando o modo estiramento Zn-O, com bandas muito pequenas em cerca de  $880\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ , que estão associadas à presença de carbonatos e grupos COOH [123], [124]. Além disso, os espectros das amostras exibiram

pequenas bandas próximas de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , que estão associadas às vibrações dos carbonatos e dos grupos carbonilas [123], [127]–[129].

### 6.1.5 – Espectroscopia Óptica nas Regiões do UV e Visível

O “band gap” óptico das amostras obtidas no sistema híbrido e em forno convencional foi calculado utilizando o método de Kubelka-Munk e as equações de Wood-Tauc, como exibido nas figura 6.8 e 6.9. [107], [137], [138].

Nas amostras obtidas em sistema híbrido é possível notar que os “band gaps” variaram de cerca de 3,19 eV até 3,23 eV. Por outro lado, as amostras obtidas em sistema elétrico convencional exibiram “band gap” de cerca de 3,38 eV e 3,39 eV. Este maior “band gap” das amostras obtidas em forno elétrico se justifica pela menor concentração de carbono, como mostrado na tabela 6.4 e ao menor tamanho das partículas, que em decorrência do confinamento quântico gera aumento no “band gap” [155]. As análises elementares indicaram a maior porcentagem de massa de carbono nas amostras obtidas no forno com sistema híbrido. Carbono este que ao ocupar a rede cristalina do ZnO, gerando desordem estrutural, criando níveis de energia dentro do “band gap” e reduzindo o mesmo [110]. Note que ocorreu um comportamento similar entre as amostras obtidas em forno híbrido e a parte 1 desta tese, dado que as amostras MH 250 e a MH 550 que exibiram os menores valores de “band gap” são as que exibem maior temperatura de síntese e maior concentração de carbono, o que, conforme discutido na parte 1 desta tese favorece o aumento da dopagem substitucional e a consequente redução do “band gap”, que ocorre com a criação de níveis relacionados ao carbono dentro da rede cristalina e à formação de vacâncias de oxigênio [107].

Os pós obtidos em forno convencional da parte 2 exibiram um comportamento diferente, uma vez que essas amostras exibiram elevada proporção de carbonos  $sp^2$  e pequena proporção de carbono  $sp^3$  ao se comparar

com as amostras do forno híbrido, o que dificultou a criação de níveis relacionados ao carbono dentro da rede cristalina, uma vez que uma maior proporção do carbono encontrava-se nas cadeias carbônicas.

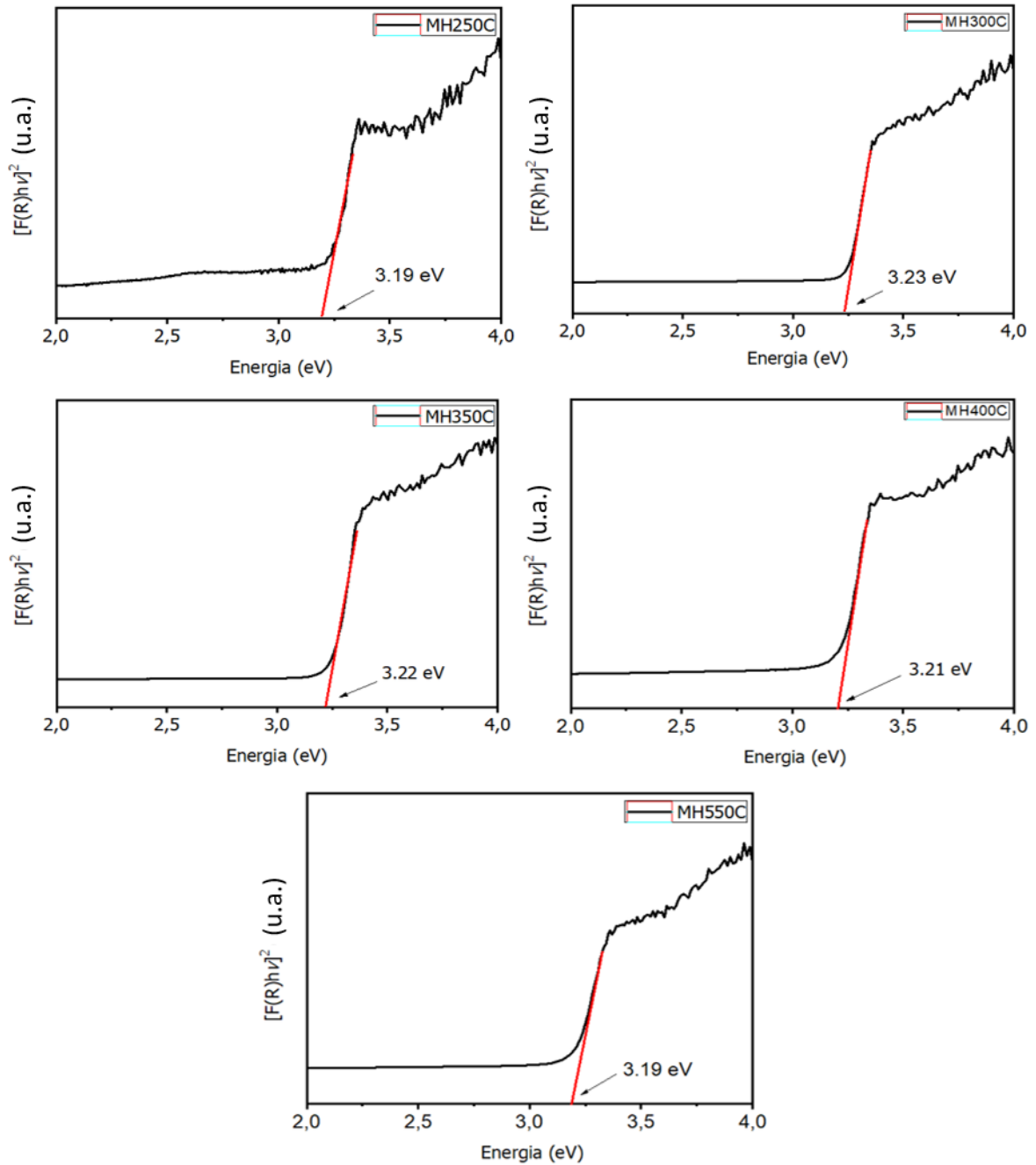


FIGURA 6.8 – Espectro de absorção na região do UV-vis das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor.

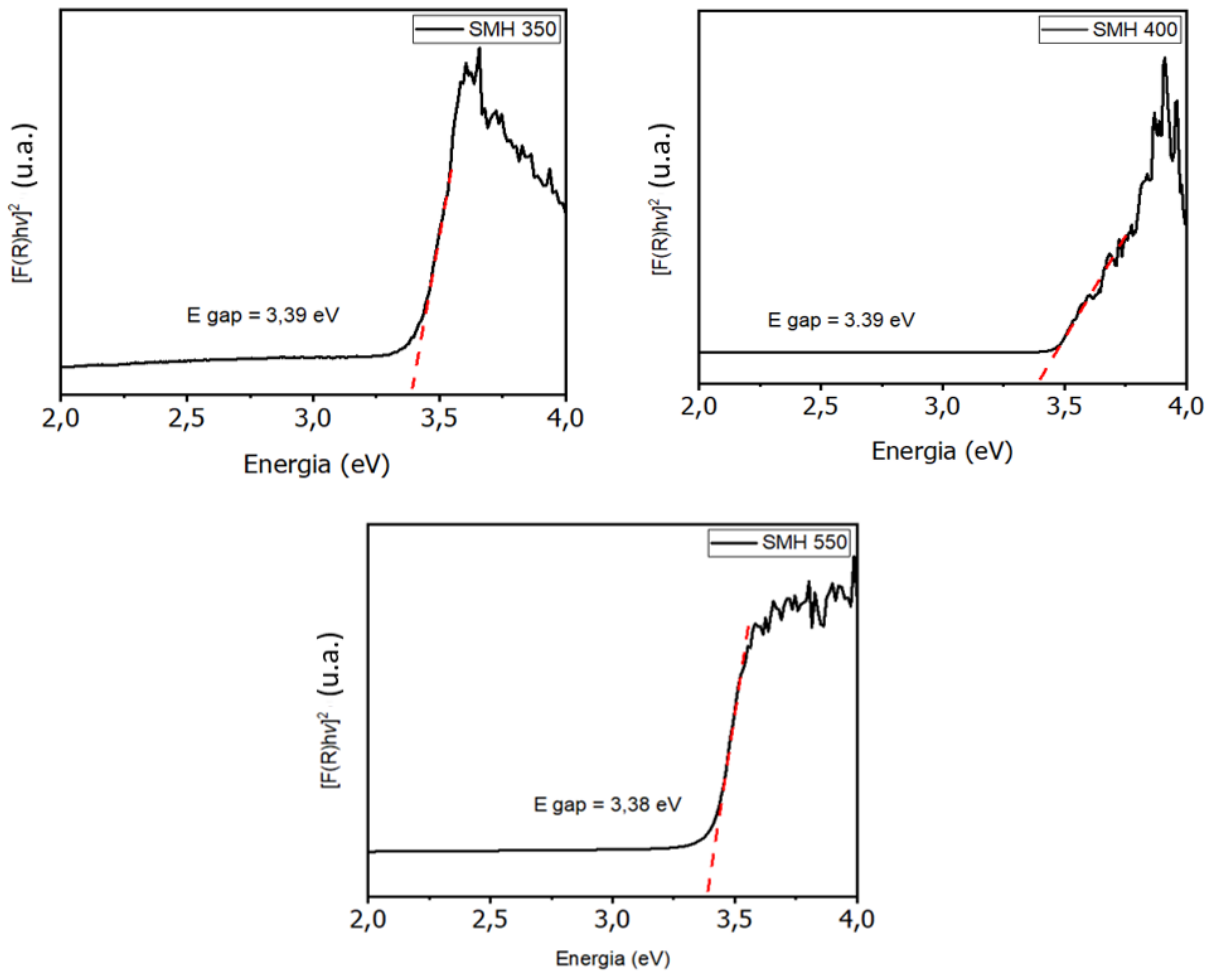


FIGURA 6.9 – Espectro de absorção na região do UV-vis das amostras obtidas em forno elétrico convencional.

### 6.1.6 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras MH 250, MH 300, MH 350, MH 400 e MH 550 estão exibidas na figura 6.10. Inicialmente as amostras sintetizadas nas menores temperaturas 250°C, 300 e 350 exibiram morfologia de nanorods, à medida que a temperatura de síntese aumentava, o tamanho do “comprimento” das partículas reduzindo e a “largura” das partículas aumentando, como mostrado na figura 6.11. Os resultados morfológicos foram similares ao resultado obtido por SARAVAN et. al.[73].

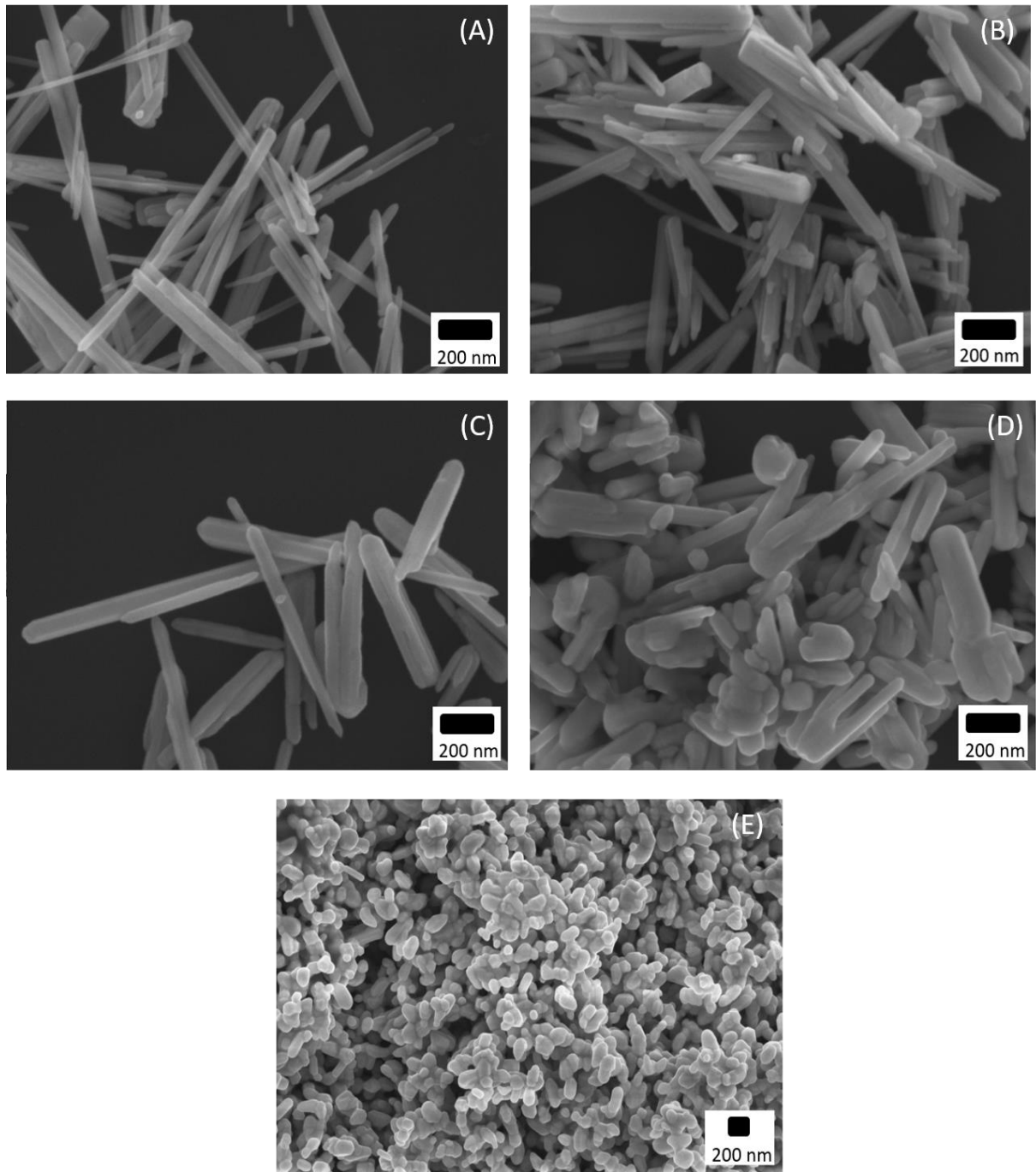
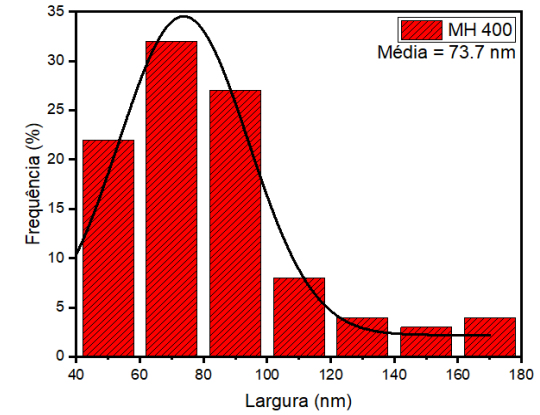
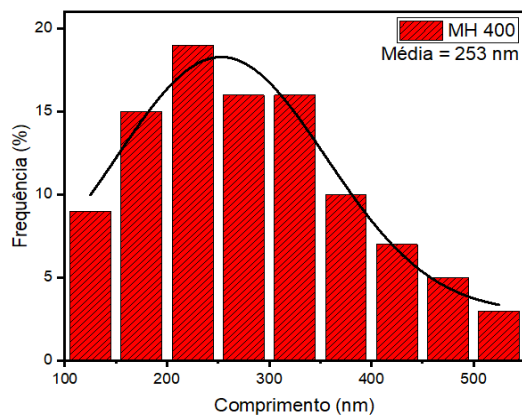
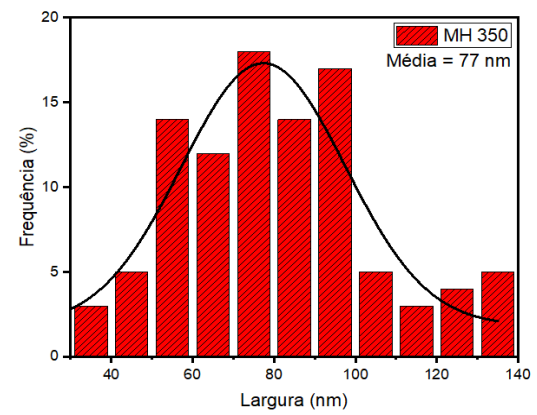
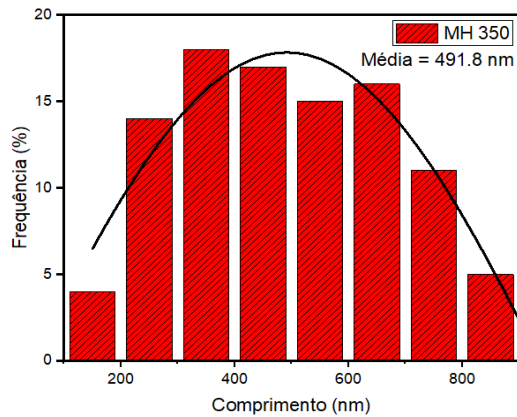
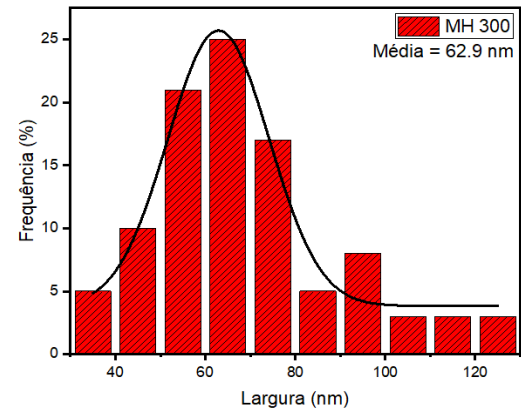
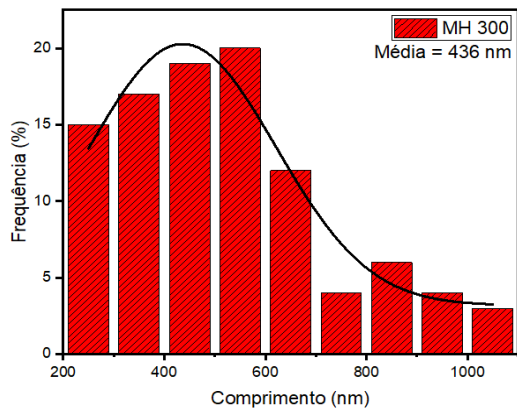
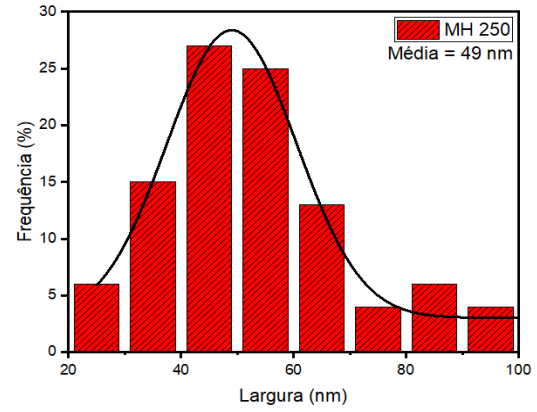
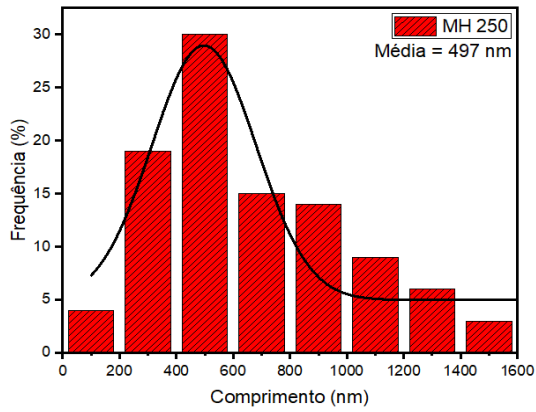


FIGURA 6.10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) MH 250; (B) MH 300; (C) MH 350; (D) MH 400 e (E) MH 550.



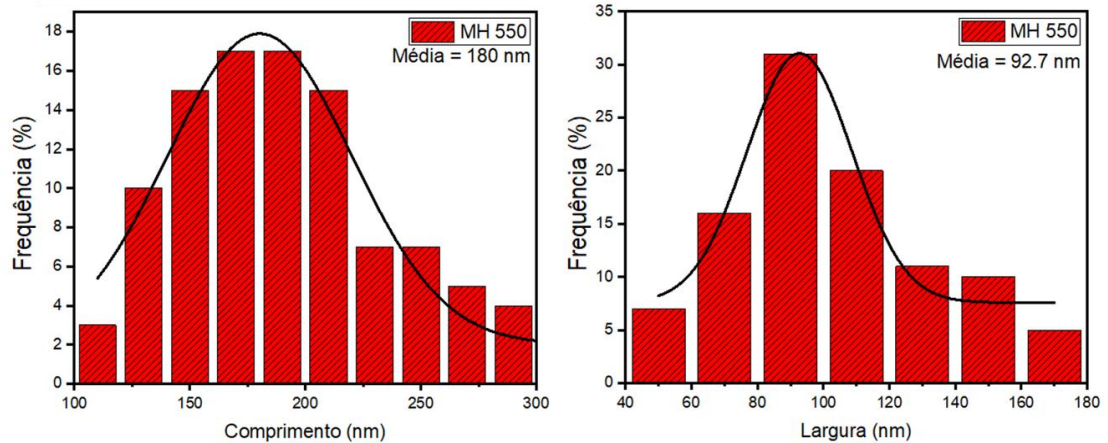


FIGURA 6.11 – “Comprimento” e “largura” das partículas obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor.

Para compreender melhor como ocorreu a mudança de superfície entre as partículas, foi calculada a razão entre as intensidades dos principais picos de difração de raios X, como mostrado na tabela 6.6.

TABELA 6.6 – Razão entre as intensidades relativas dos picos (002), (101) e (100) das amostras obtidas no forno híbrido.

Razão entre as Intensidades Relativas	MH	MH	MH	MH	MH
	250	300	350	400	550
101/002	2.01	1.31	1.17	1.12	1.11
100/002	1,2	1.08	1.02	1.02	1.03
101/100	1,6	1,22	1,14	1.09	1,07

A razão entre as intensidades relativas revelam o aumento da superfície (002) e da superfície (100). Ambas as superfícies são perpendiculares, indicando a redução do “comprimento” das partículas simultaneamente ao aumento da “largura” das mesmas e, assim como o ocorrido na parte 1 desta tese,

o aumento da superfície (002) à medida que a temperatura de síntese aumentou causou aumento na largura das partículas, a morfologia passou de nanorods para uma forma irregular, esta morfologia de forma irregular é bastante similar a encontrada na parte 1 da tese em 650°C, a qual exibiu aumento da superfície (002) e foi possível observar na TEM os planos referentes a mesma superfície, indicando que a síntese em 550°C possui o mesmo aumento de planos superficiais (002) [136].

### 6.1.7 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

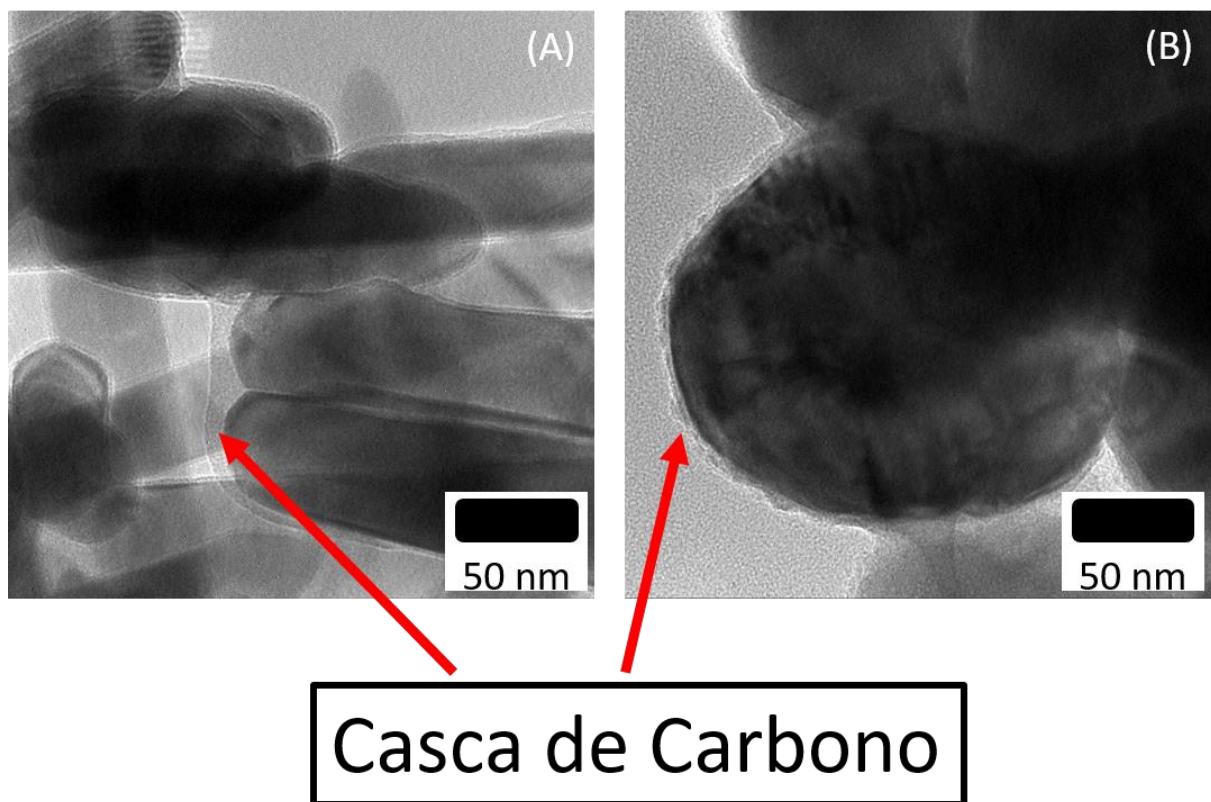


FIGURA 6.12 – Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das amostras (A) MH 250 e (B) MH 550.

A microscopia eletrônica de Transmissão (figura 6.12) evidenciou a presença da casca de carbono amorfo nas amostras MH 250 e MH 550, se tratando de um sistema casca de carbono-óxido de zinco (ZnO@C). As imagens da casca

de carbono das partículas da amostra MH 550 exibiram tamanho de cerca de 5 nm e a casca de carbono da amostra MH 250 o tamanho de cerca de 15 nm, mostrando que com o aumento da temperatura ocorre a eliminação de parte da casca de carbono, corroborando com os dados da espectroscopia Raman, que indicam redução dos carbonos com hibridização  $sp^2$ .

A morfologia encontrada em  $550^\circ\text{C}$  é bastante similar à encontrada na amostra ZnO 650 da parte 1 da tese, indicando um aumento da superfície (002). Não foi possível indexar os planos, uma vez que a concentração maior de carbono amorfo na superfície das partículas, dificultou a indexação adequada dos planos, diferente do ocorrido na parte 1.

### 6.1.8 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras SMH 350, SMH 400 e SMH 550 estão exibidas na figura 6.13.

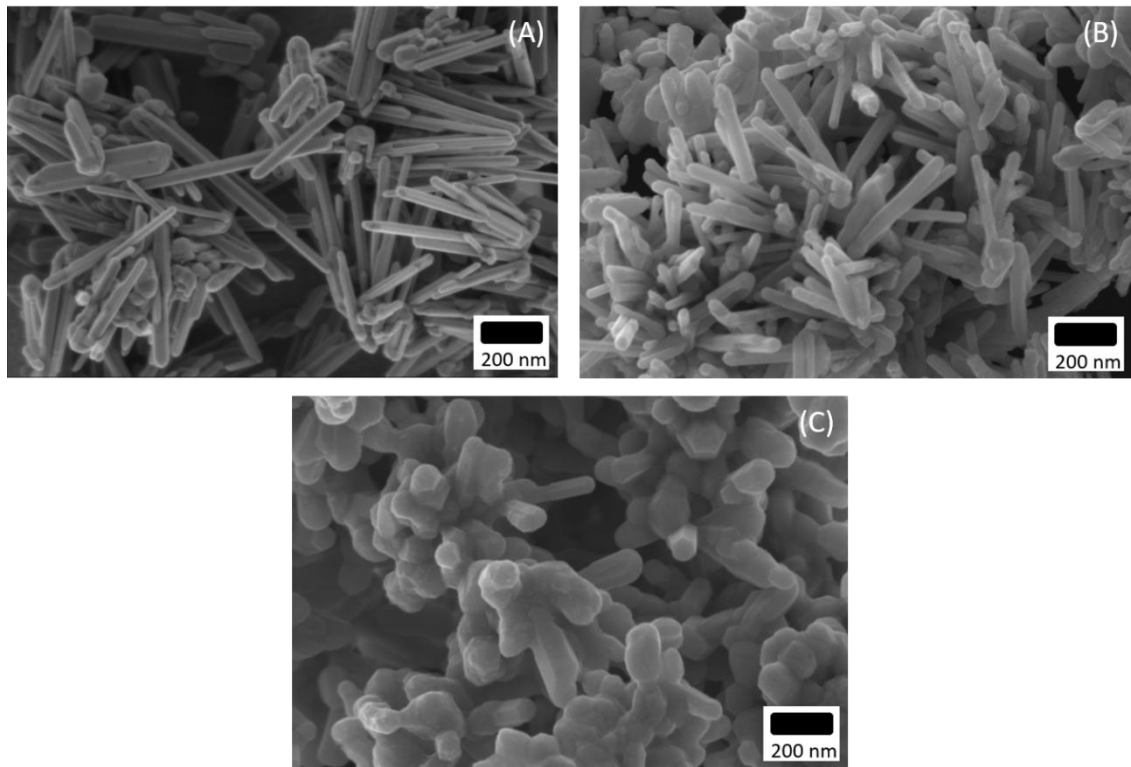


FIGURA 6.13 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (A) SMH 350; (B) MH 400 e (C) SMH 550.

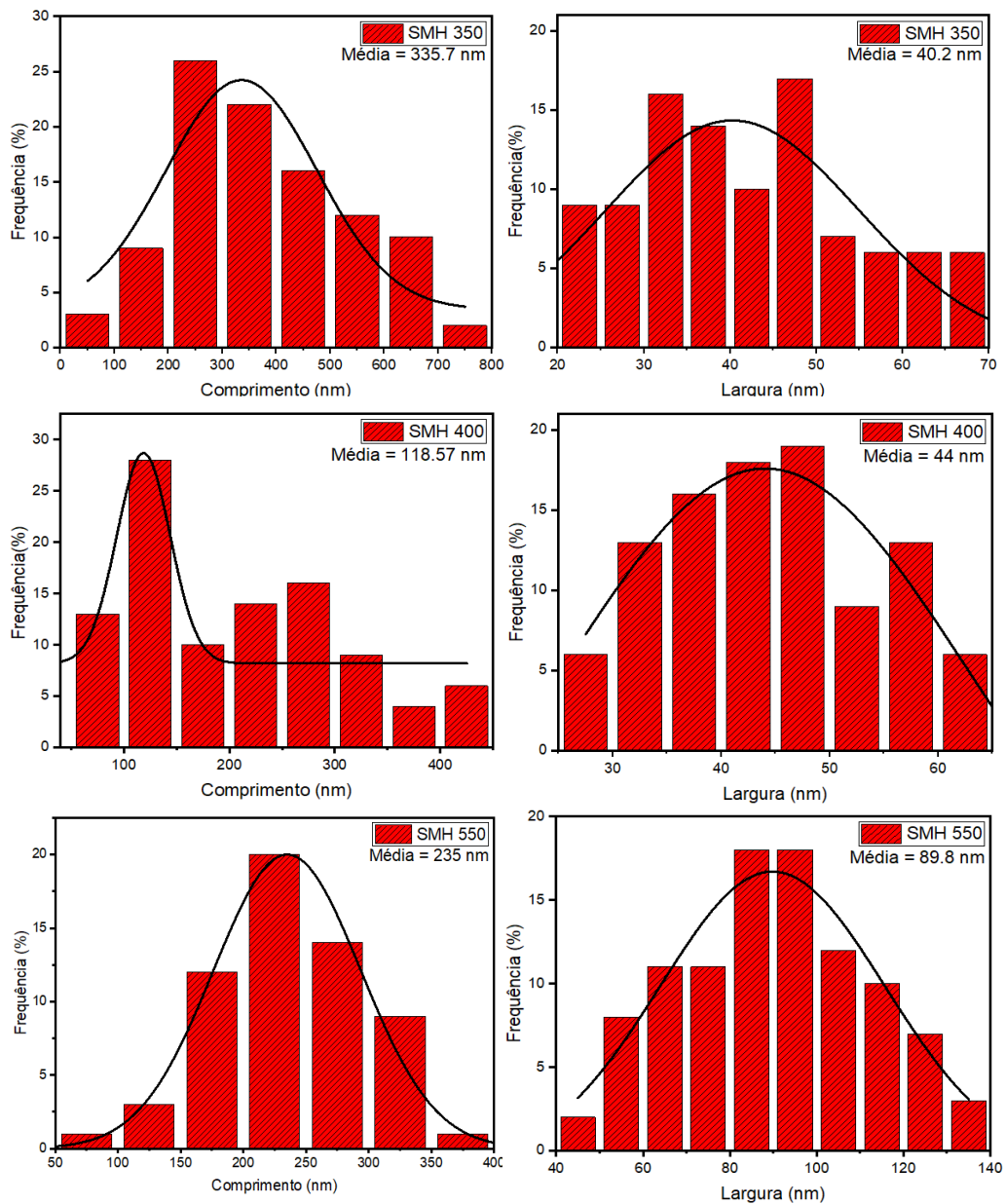


FIGURA 6.14 – “Comprimento” e “largura” das partículas obtidas em forno elétrico convencional.

O tamanho das partículas das amostras SMH 350, SMH 400 e SMH 550 estão exibidas na figura 6.14. A tabela 6.7 faz uma comparação entre o tamanho das partículas obtidas no forno elétrico e as amostras obtidas em forno híbrido na mesma temperatura de síntese. Os resultados mostraram que o sistema híbrido calor micro-ondas fez com que houvesse um aumento do tamanho das partículas em comparação com as amostras obtidas em forno elétrico convencional.

TABELA 6.7 – “Comprimento” e “largura” das partículas referentes às amostras SMH 350, SMH 400, SMH 550, MH 350, MH 400 e MH 550.

<b>MÉDIA</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZnO</b>	<b>ZnO</b>
	<b>MH</b>	<b>MH</b>	<b>MH</b>	<b>SMH</b>	<b>SMH</b>	<b>SMH</b>
	<b>350</b>	<b>400</b>	<b>550</b>	<b>350</b>	<b>400</b>	<b>550</b>
Comprimento (nm)	492	253	180	374	206	168
Largura (nm)	81	80	93	42	45	90

### 6.1.9 – Espectroscopia de Fotoluminescência

Os perfis dos espectros fotoluminescentes de todas as amostras referentes à parte 2 da tese foram deconvoluídos em 3 componentes: verde (520 nm), amarela (620 nm) e vermelha (715 nm) e suas contribuições calculadas a partir do software *Peakfit*.

A figura 6.15 exhibe as propriedades fotoluminescentes das amostras MH 350, MH 400 e MH 550.

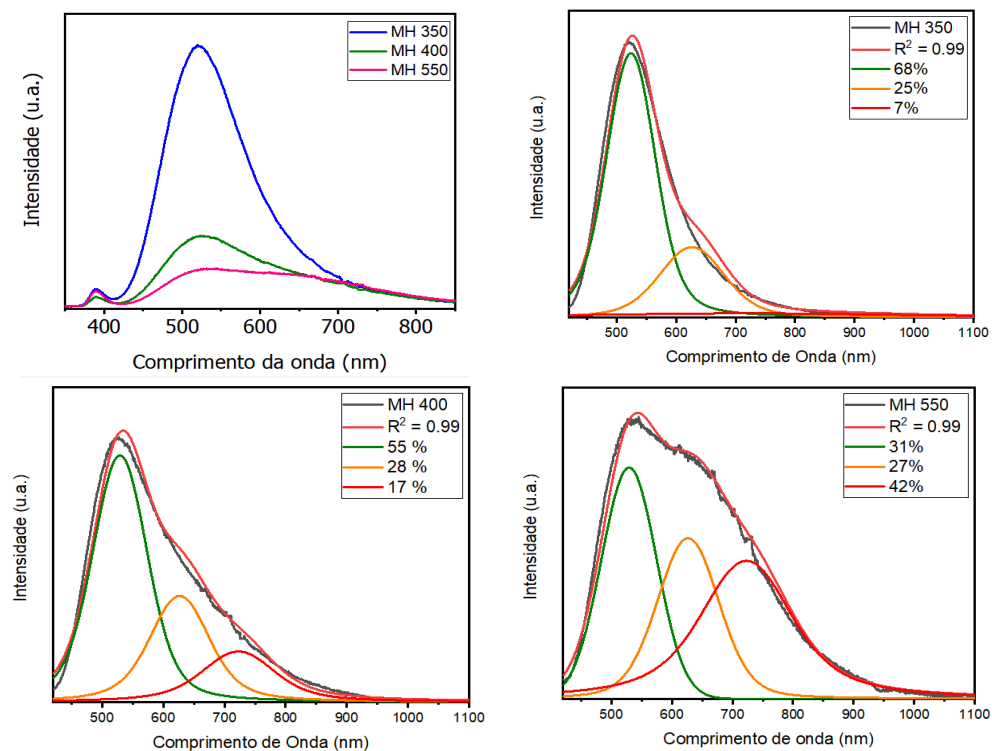


FIGURA 6.15 – Espectros fotoluminescentes e deconvoluções das porcentagens de contribuição das emissões verde, amarela e vermelha referentes às amostras MH 350, MH 400 e MH 550.

Observe que os espectros das amostras exibiram duas bandas assim como na parte 1, uma banda no UV, resultante da recombinação dos éxcitons e uma banda larga na região do visível, que corresponde aos defeitos intrínsecos do semicondutor ZnO@C, responsáveis por gerar níveis de energia dentro do “band

gap” dos semicondutores [141]. Os perfis dos espectros fotoluminescentes destas amostras indicaram a tendência de aumento dos defeitos profundos ou de desordem estrutural à medida que a temperatura de síntese aumentou. Este aumento na desordem ocorreu principalmente devido à quebra da proporção de carbonos com hibridização  $sp^2$  ou das cadeias carbônicas com o aumento da temperatura de síntese, como evidenciado na tabela 6.1, gerando aumento na desordem estrutural do material.

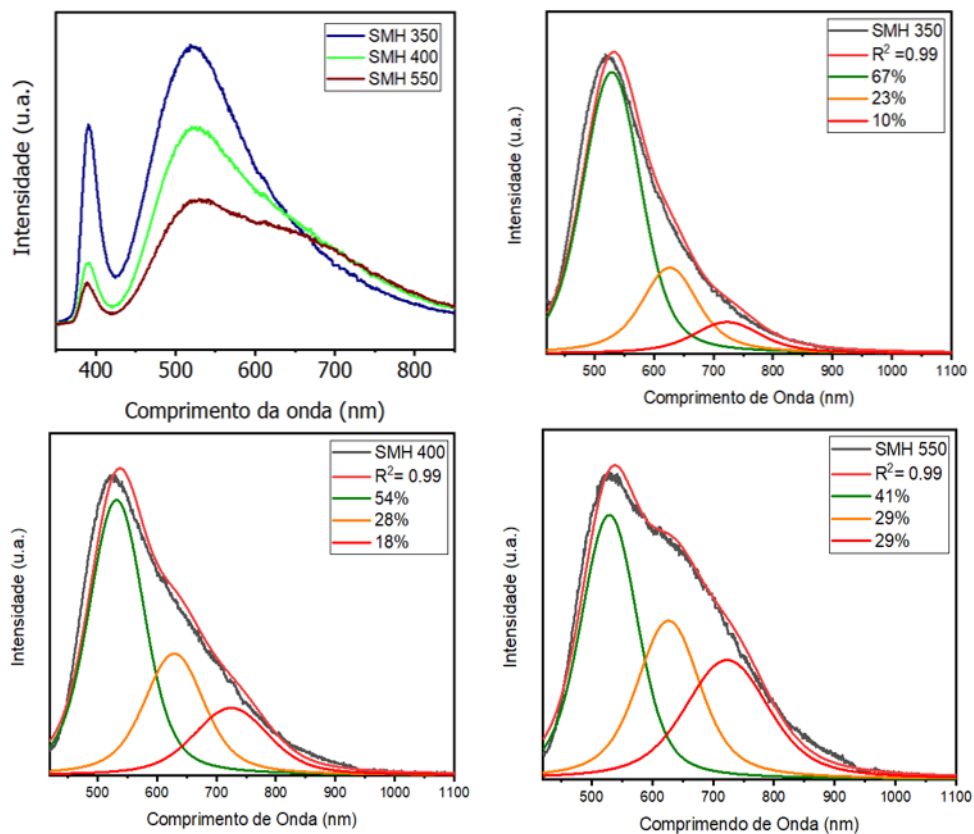


FIGURA 6.16 – Espectros fotoluminescentes e deconvolução das porcentagens de contribuição das emissões verde, amarela e vermelha referentes às amostras SMH 350, SMH 400 e SMH 550.

As amostras obtidas por aquecimento em forno elétrico também exibiram o mesmo comportamento como evidenciado na figura 6.16. Estes dados corroboram com a tendência de aumento dos defeitos profundos à medida que a temperatura de síntese aumenta, confirmando que o aumento dos carbonos com hibridização  $sp^3$  favorece a desordem estrutural nas partículas de ZnO@C e as

emissões associadas aos defeitos profundos. Note que ambos os resultados corroboram com o modelo de Banda Larga, que associa o aumento da contribuição das emissões em comprimentos de onda maiores ou menos energéticos ao aumento dos defeitos profundos e à desordem estrutural.

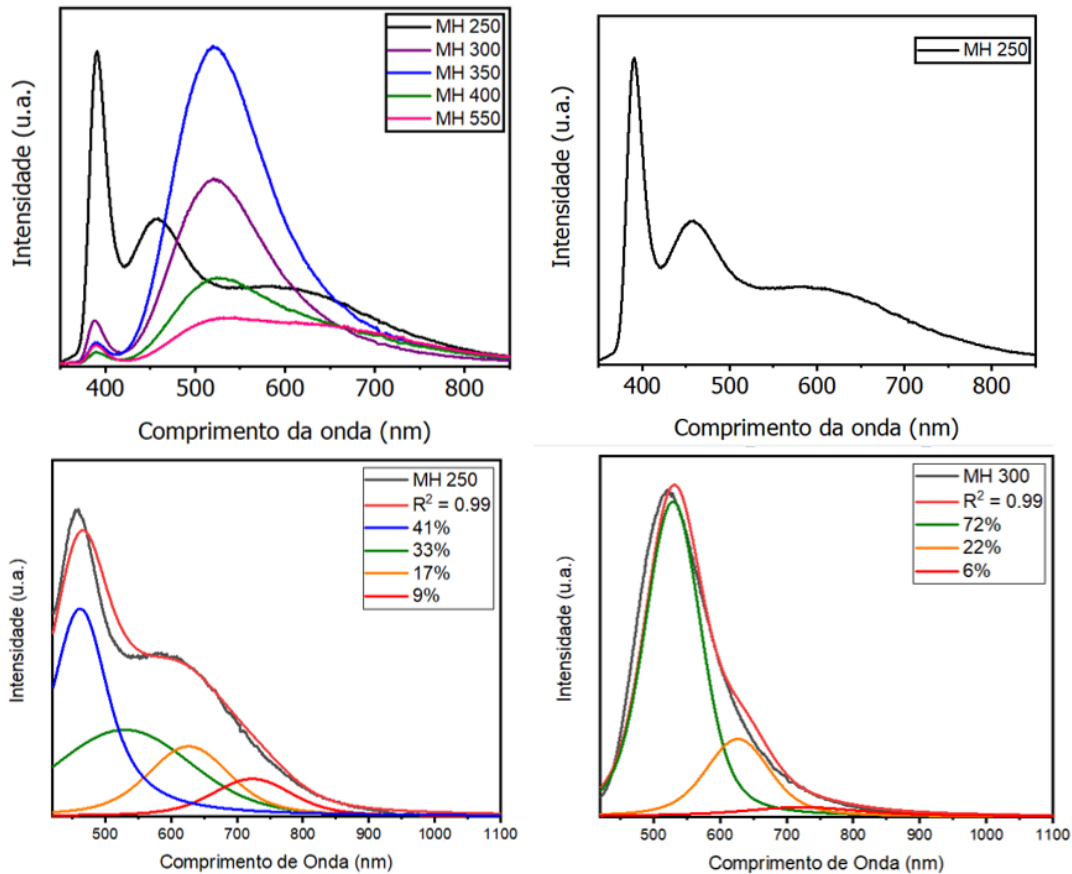


FIGURA 6.17 – Espectros fotoluminescentes das amostras MH 250, MH 300, MH 350, MH 400 e MH 550 e deconvolução das porcentagens de contribuição das emissões verde, amarela e vermelha referentes às amostras MH 250 e MH 300.

O perfil fotoluminescente da amostra MH 250 está representado na figura 6.17. Esta amostra exibe um perfil fotoluminescente diferenciado porque possui uma grande quantidade de carbono na superfície das partículas, ao ponto de exibir uma banda de emissão em aproximadamente 482 nm, a qual está associada a “clusters” ordenados de carbono  $sp^2$  isolados dentro de uma matriz

desordenada de carbono amorfo com hibridização  $sp^3$  e ligações carbono-oxigênio [156]. Este comportamento só ocorreu nesta partícula devido à maior proporção da casca carbono nestas partículas, conforme observado nas análises elementares das amostras, indicando ser a amostra com maior influência das cadeias carbônicas no perfil fotoluminescente.

As intensidades de emissão fotoluminescente das amostras obtidas tanto no sistema híbrido quanto no convencional evidenciaram a tendência de reduzir a intensidade das emissões à medida que a temperatura de síntese aumentava, diferente do comportamento das amostras obtidas na parte 1 desta tese. Esta mudança ocorre porque na parte 1 a intensidade da fotoluminescência aumenta em decorrência do aumento da ordem associada à desordem estrutural do material, impulsionada pela quebra das cadeias carbônicas e o aumento do tamanho das partículas que ocorreu simultaneamente a incorporação do carbono na rede do ZnO e o aumento da ordem a curta e longa distância do ZnO [60], [61].

Na parte 2 desta tese, por outro lado, ocorre a redução da intensidade fotoluminescente, revelando uma redução na ordem associada à desordem estrutural do material, está redução esta associada à eliminação da casca de carbono amorfa. Na amostra MH 250 possui até mesmo bandas típicas de materiais carbônicos e à medida que a temperatura de síntese aumenta a casca de carbono é parcialmente eliminada, com a eliminação de parte da casca de carbono amorfa a ordem estrutural proveniente do ZnO tende a prevalecer, especialmente a curta distância, como evidenciado pelas medidas de espectroscopia Raman, reduzindo a intensidade da fotoluminescência. Note também que as partículas exibem dependência entre a intensidade das emissões fotoluminescentes e o tamanho das partículas, sendo que quanto menor o tamanho das partículas menor a intensidade das emissões fotoluminescentes. Isto confirma a forte contribuição na fotoluminescência dos sítios relacionados ao “bulk” do material, os quais incluem os formados a partir da entrada de átomos de carbono na rede cristalina do ZnO, gerando ordem associada à desordem, sendo os “clusters” ordenados de

ZnO associados aos “clusters” desordenados gerados pelos átomos de carbono na rede cristalina.

A amostra MH 350 com maiores partículas exibiu a maior intensidade de emissão fotoluminescente e as partículas menores exibiram as menores intensidades fotoluminescentes, conforme a tendência observada [153]. Esta tendência segue as amostras obtidas no forno híbrido, que exibiram maior intensidade que as sintetizadas em forno elétrico convencional nas mesmas temperaturas, como evidenciado na figura 6.18, na qual as intensidades das fotoluminescências das amostras MH 350, MH 400 e MH 550 são superiores as intensidades luminescentes das amostras SMH 350, SMH 400 e SMH 550. Este resultado está relacionado a maior quebra das cadeias carbônicas pelas micro-ondas, gerando maior recombinação de pares elétron-buracos, corroborando com os dados da tabela 6.5. Além disso, a maior concentração de carbono nas amostras obtidas por micro-ondas impulsionam a formação de sítios fotoluminescentes relacionados a presença de carbono como as vacâncias de oxigênio, espécies intersticiais de carbono e dopagens substitucionais de carbono [38] [143].

O ZnO é um material promissor para aplicações na optoeletrônica, em especial nos dispositivos que envolvem luz UV, uma vez que se trata de um material que possui em seu perfil de emissão fotoluminescente, uma banda na região do UV resultante da recombinação excitônica. Entretanto, a baixa intensidade da emissão fotoluminescente no UV têm limitado as aplicações do ZnO, o que torna interessante o desenvolvimento de estratégias de síntese de compósitos de ZnO que visam o controle da intensidade das emissões fotoluminescentes no UV [157]. Nesse sentido, as partículas de ZnO@C sintetizadas nesta tese exibiram algumas tendências importantes, como a dos materiais com maior proporção de carbonos com hibridização  $sp^2$  e maior cristalinidade para os respectivos materiais gráfiticos exibirem as mais intensas emissões no UV, indicando que as cadeias carbônicas auxiliam no transporte dos elétrons da BV para a BC do ZnO nos compósitos de ZnO@C. Este transporte

pode ser evidenciado pelas amostras SMH 350 e MH 550 que possuem os materiais gráfiticos com maior cristalinidade entre as amostras e exibem as mais intensas emissões fotoluminescentes no UV, resultantes de recombinação de éxcitons.

A emissão no UV também é influenciada pela concentração de carbono dos compósitos ZnO@C, de modo que é possível notar a maior intensidade da banda UV nas amostras MH 250 e MH 300, como mostra a figura 6.17, amostras que possuem a maior proporção de massa de carbono, facilitando a transferência de elétrons da BV para a BC.

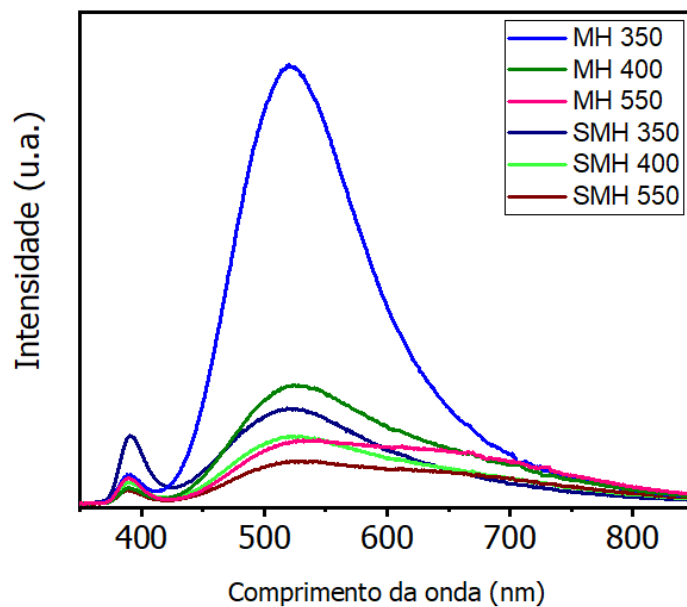


FIGURA 6.18 – Comparação entre os espectros fotoluminescentes das amostras obtidas nas mesmas temperaturas de síntese em forno elétrico convencional e em forno híbrido micro-ondas/calor

### 6.1.10 – Fotodegradação do Azul de Metileno

As amostras sintetizadas no sistema híbrido e em forno elétrico convencional foram colocadas em contato com a solução aquosa de azul de metileno por 1 h. Os resultados da adsorção de cada uma das amostras estão na tabela abaixo:

TABELA 6.8 – Porcentagem de descoloração gerada pela adsorção das partículas.

	<b>MH 250</b>	<b>MH 300</b>	<b>MH 350</b>	<b>MH 400</b>	<b>MH 550</b>	<b>SMH 350</b>	<b>SMH 400</b>	<b>SMH 550</b>
Adsorção	89%	47%	13%	16%	19%	21%	18%	15%
C (%)	1.29	0,60	0.35	0.27	0.23	0.3	0.15	0.12

A tabela 6.8 mostra que as amostras com maior proporção de massa de carbono exibiram maior capacidade de adsorção do azul de metileno, em especial a amostra MH 250, que adsorveu 89% do corante, porcentagem está que é similar a excelentes materiais adsorvedores encontrados na literatura, como o compósito de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /óxido de grafeno [158]. Esta promissora adsorção das partículas da amostra MH 250, ocorre devido à maior porcentagem de massa de carbono na mesma, espera-se excelentes propriedades adsorvedoras de poluentes para os materiais gráficos obtidos nesta tese, uma vez que várias das amostras exibiram picos de DRX referentes ao óxido de grafeno, que tem atraído grande interesse da comunidade científica, devido às suas propriedades de adsorção, demonstrando inclusive em estudos anteriores excelente adsorção do corante azul de metileno [158], [159].

As figuras 6.19, 6.20 e 6.21 mostram a descolorização das amostras em função do tempo de irradiação com luz UV, onde o valor de  $C/C_0$  e  $-\ln(C_0/C)$  foram obtidos considerando a absorbância inicial o valor de  $C_0$  e a final o valor de  $C$ , em cada teste fotocatalítico e desconsiderando a adsorção. A tabela 6.9 abaixo também ajuda a ilustrar os resultados fotocatalíticos de cada amostra.

TABELA 6.9 – Desempenho fotocatalítico e adsorptivo das amostras.

	ZnO MH 250	ZnO MH 300	ZnO MH 350	ZnO MH 400	ZnO MH 550	ZnO SMH 350	ZnO SMH 400	ZnO SMH 550
Adsorção	89%	47%	13%	16%	19%	21%	18%	15%
K(min <sup>-1</sup> )		0.54	0.227	0.231	0.29	0.329	0.288	0.26
		90% (2min)	90% (10 min)	95% (12 min)	98% (12 min)	90% (6 min)	90% (8min)	93% (10 min)

Note na tabela 6.9 e nas figuras 6.19, 6.20, 6.21 e 6.22 que existe a tendência das amostras com maior porcentagem de adsorção exibirem também as maiores constantes de velocidade de degradação fotocatalítica, que foram calculadas a partir da absorbância inicial e final das medidas fotocatalíticas, contudo, embora estes resultados mostrem algumas tendências, eles estão imprecisos, uma vez que a grande variação de adsorção das amostras faz com que cada medida de degradação fotocatalítica se inicie com concentrações muito diferentes.

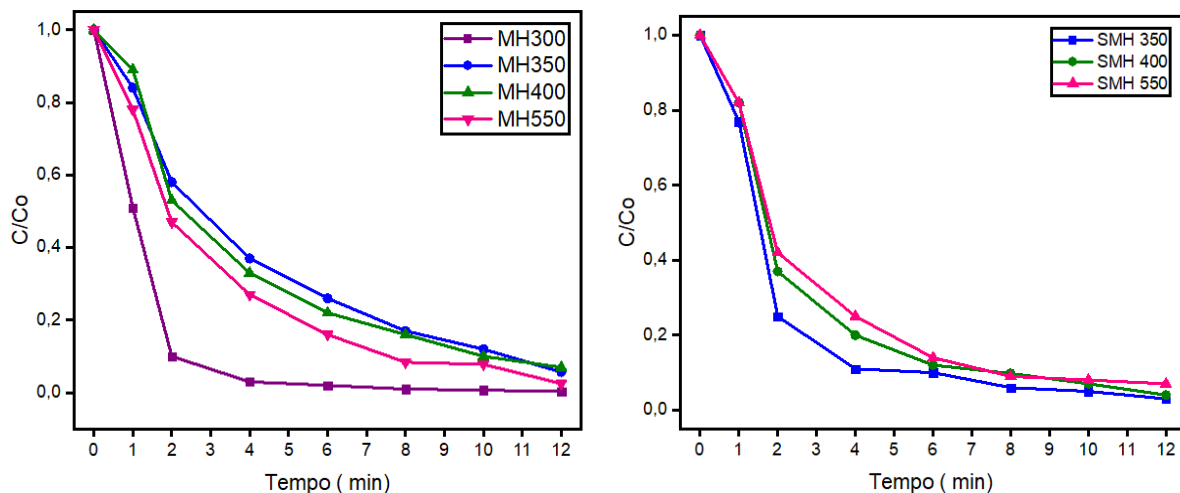


FIGURA 6.19 – Descoloração das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno convencional elétrico em função do tempo de irradiação de luz UV.

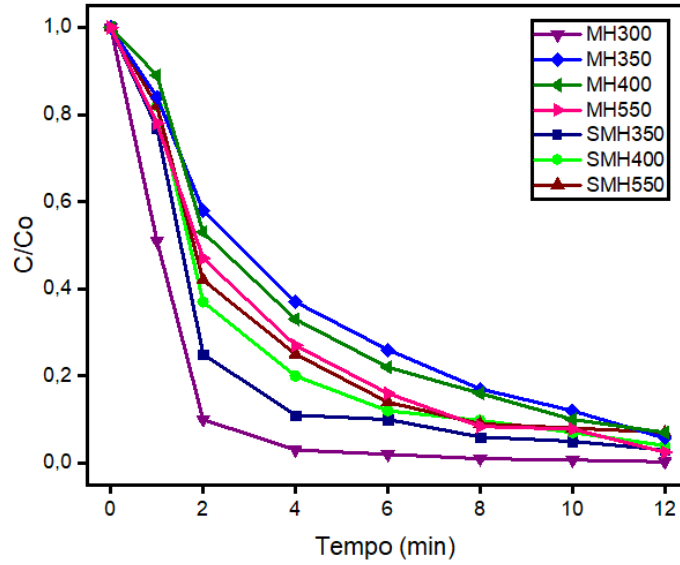


FIGURA 6.20 – Descoloração de todas as amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor e em forno convencional elétrico em função do tempo de irradiação de luz UV.

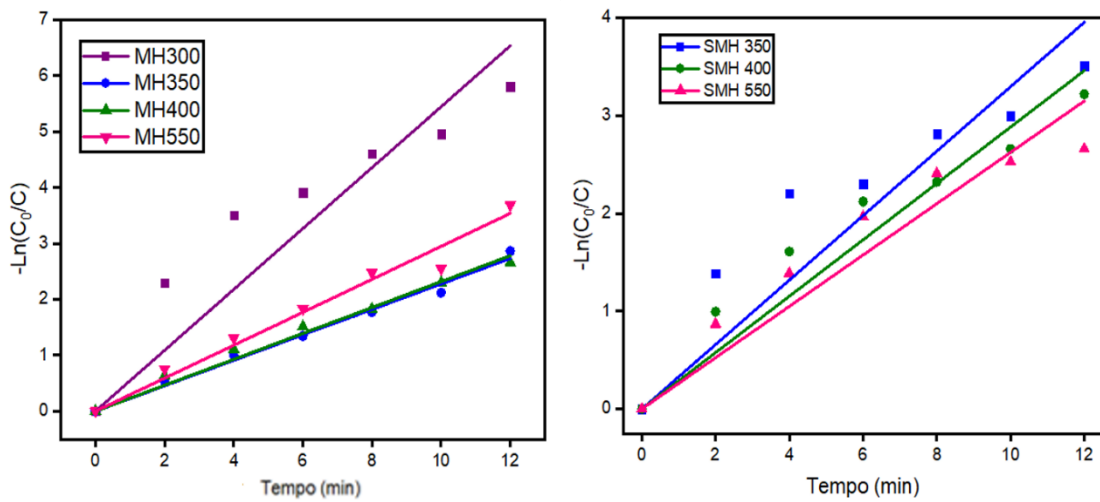


FIGURA 6.21 – Gráfico cinético de pseudo-primeira-ordem da descoloração do azul de metileno.

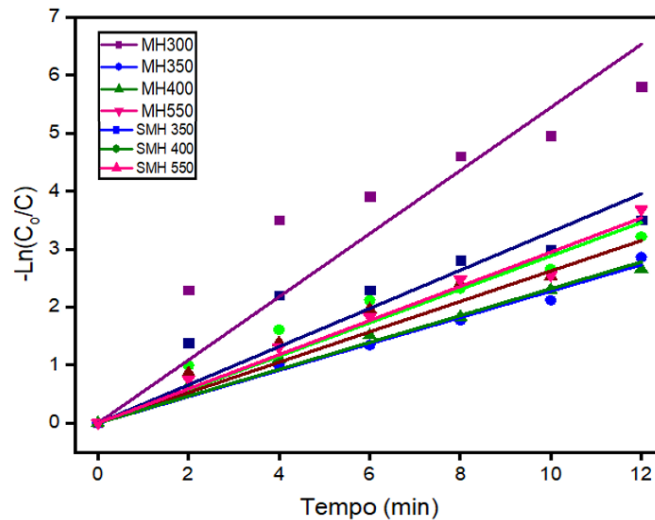


FIGURA 6.22 – Gráfico cinético de pseudo-primeira-ordem da descoloração do azul de metileno referente as amostras obtidas nos diferentes fornos.

Para considerar o efeito da adsorção diferente entre as amostras e realizarmos uma melhor análise do desempenho fotocatalítico, foi realizada uma análise da fotodegradação considerando o efeito da adsorção do corante em cada amostra. O objetivo foi o de determinar a concentração inicial de corante, logo após o processo de adsorção e também a final do corante, após o experimento fotocatalítico. Para isto foi utilizada a curva de calibração (figura 3.2) e as medidas de absorbância após 1 hora de adsorção e após a atividade fotocatalítica. Os resultados das medidas de concentração e a taxa de degradação por minuto estão exibidas na tabela 6.10.

TABELA 6.10 – Taxa de degradação em  $\text{mg/L}\cdot\text{min}^{-1}$ .

	MH 300	MH 350	MH 400	MH 550	SMH 350	SMH 400	SMH 550
Concentração inicial após a adsorção (mg/L)	27,89	45,79	44,21	42,63	41,58	43,16	44,73
Concentração Final após a fotocatalise (mg/L)	2,79 (2 min)	4,58 (10 min)	2,21 (12 min)	0,85 (12 min)	4,16 (6 min)	4,32 (8 min)	3,13 (10 min)
Taxa de Degradação por minuto ( $\text{mg/L}\cdot\text{min}^{-1}$ )	12,55	4,12	3,50	3,48	6,24	4,85	4,16

Observe na tabela 6.10 que a amostra MH 300 exibe a maior taxa de degradação do corante por minuto, confirmando a tendência observada nas constantes de velocidades exibidas na tabela 6.9, em que a amostra com maior proporção de massa de carbono exibe a melhor resposta fotocatalítica devido à maior capacidade de adsorver o corante. Estudos prévios já indicavam que a adsorção de moléculas do poluente impulsiona a atividade fotocatalítica dos semicondutores, sobretudo a fotoatividade direta gerada pelos portadores de carga na superfície do material [19], [160].

As outras amostras obtidas em maiores temperaturas exibiram algumas tendências, como a das amostras obtidas em forno elétrico convencional exibirem maior porcentagem de adsorção e maior taxa de degradação do corante por minuto que as obtidas em forno híbrido na mesma temperatura de síntese. Isto se deve ao menor tamanho das partículas obtidas em forno elétrico e o maior grau de ordem das cadeias carbônicas destas amostras, como evidenciado na tabela 6.5. O que gera uma menor taxa de recombinação dos portadores de carga em comparação com as amostras obtidas em forno híbrido nas mesmas temperaturas,

o que foi confirmado pelas medidas de fotoluminescência, como mostrado na figura 6.18 [38], [143].

Uma exceção ocorre na amostra MH 550. Esta amostra exhibe a capacidade de adsorção um pouco melhor que a amostra SMH 550, que foi obtida em forno elétrico convencional na mesma temperatura de síntese. Isto ocorre em consequência da menor diferença de tamanho entre as partículas obtidas nas mesmas temperaturas em fornos diferentes, como mostrado na tabela 6.7. A maior proporção de massa de carbono na amostra MH 550, como evidenciado na tabela 6.8, também favorece o aumento da adsorção nesta amostra [85]. Este pequeno aumento na adsorção não foi suficiente para compensar o menor tamanho das partículas da amostra SMH 550. Este menor tamanho das partículas da amostra SMH 550, fez com que esta amostra exibisse maior taxa de degradação do corante por minuto e menor intensidade fotoluminescente, em comparação com a amostra MH 550, confirmando que o menor tamanho das partículas obtidas em forno elétrico gera menor taxa de recombinação e melhor performance fotocatalítica [133].

O melhor resultado fotocatalítico entre as amostras obtidas em forno elétrico convencional e o híbrido nas mesmas condições de síntese e temperatura, foi o da amostra SMH 350. Esta melhor performance se deve principalmente a maior proporção de carbono com as cadeias carbônicas ordenadas, com ordem a longo e curto alcance, que mais uma vez otimizam a separação entre os portadores de carga e ao menor tamanho destas partículas [85].

A amostra MH300 demonstrou maior taxa de degradação por minuto que a amostra SMH 350, revelando que a adsorção gerada pela casca de carbono é determinante nos processos fotocatalíticos dos compósitos. Em seguida, a amostra SMH400 exhibe o terceiro melhor desempenho fotocatalítico. Este desempenho é justificado por dois fatores o tamanho destas partículas que é menor que o das amostras MH 350 e MH 400 e a maior proporção de carbonos com

ligações  $sp^2$  em comparação com a das amostras SMH 550, MH 400, MH 550 e MH 350, como foi mostrado nas tabelas 6.5 e 6.7 [85].

As amostras que tiveram o pior desempenho fotocatalítico entre as obtidas em forno híbrido foram as amostras MH 400 e MH 550, isto se deve principalmente a menor proporção de carbono e a quebra das cadeias carbônicas, que ocorreu a medida que a temperatura de síntese aumentou, conforme evidenciado pela tabela 6.5. As amostras SMH 400 e SMH 550 também exibiram pior taxa de degradação do corante por minuto em comparação com a amostra SMH 350, devido a menor proporção de carbono nas amostras obtidas em maiores temperaturas. O que revela que tanto a quantidade de carbono quanto a proporção de carbonos com hibridização  $sp^2$  (cadeias carbônicas ou grau de ordem da casca de carbono) são fatores determinantes na resposta fotocatalítica, uma vez que afeta tanto o fluxo de elétrons pelas cadeias carbônicas quanto a capacidade de adsorção das amostras [85], [133], [135].

### **6.1.11 – Mecanismo Fotocatalítico.**

Com o objetivo de elucidar o mecanismo fotocatalítico das amostras obtidas no forno híbrido e no forno convencional, foram utilizados sequestrantes e o resultado do desempenho fotocatalítico realizado na presença e ausência dos sequestrantes das amostras obtidas em forno híbrido estão exibidos na figura 6.23.

Observe que a amostra MH 300 exibe um mecanismo fotocatalítico em que a espécie reativa de oxigênio que mais contribui para a fotocatalise foi a espécie  $O_2H^*$ , diferente das amostras, MH 350, MH400 e MH550. Esta diferença ocorreu devido a maior concentração de carbono, como evidenciado na tabela 6.8, fato que favorece a transferência de elétrons da casca de carbono do compósito para o  $O_2$ , promovendo assim formação do radical  $O_2H^*$ .

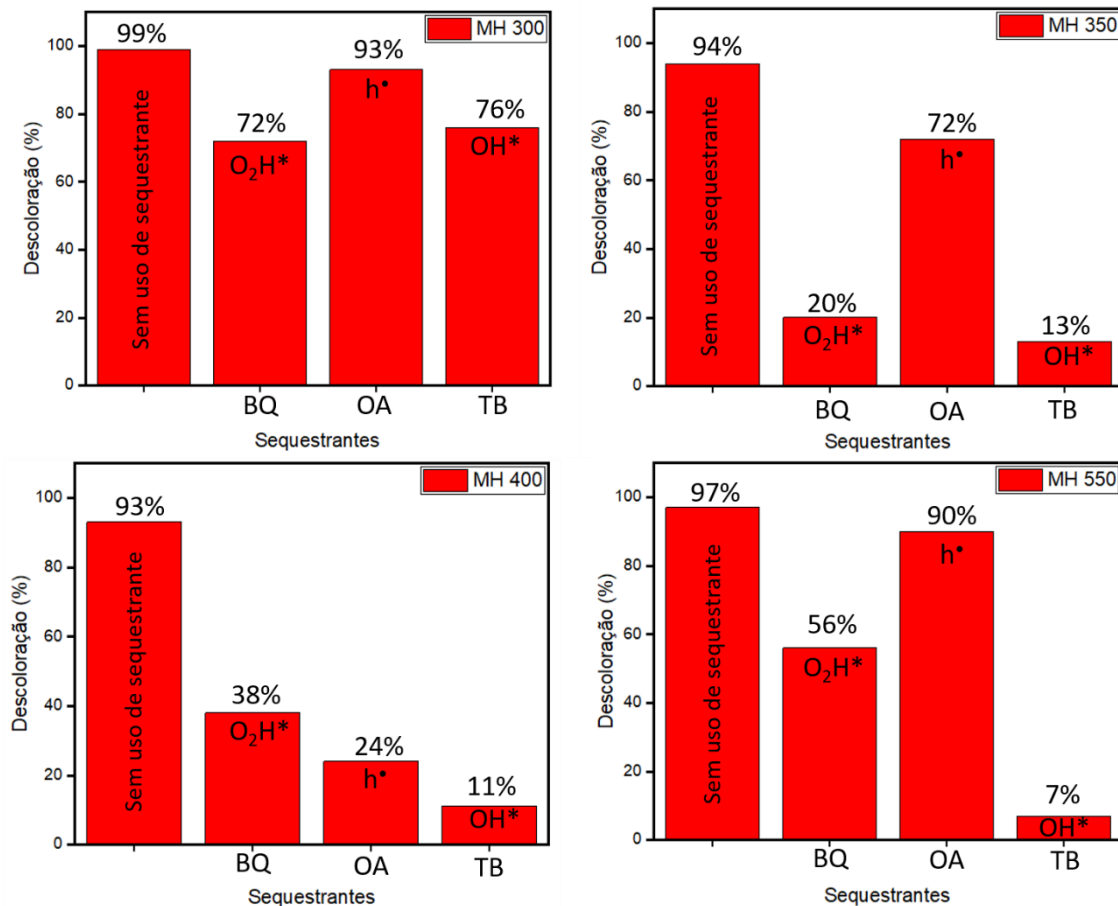


FIGURA 6.23 – Mecanismos fotocatalíticos das amostras obtidas em forno híbrido micro-ondas/calor.

As amostras MH 350 e MH 550 exibem um mecanismo fotocatalítico em que a espécie OH\* é a principal espécie reativa de oxigênio, este resultado indica que o principal mecanismo fotocatalítico destas amostras surge a partir da reação dos buracos formados com OH<sup>-</sup> ou H<sub>2</sub>O em solução para formar radicais OH\*, indicando que a oxidação direta do corante por meio dos pares buracos e elétrons é menos significativa no mecanismo fotocatalítico destas amostras [39].

Os mecanismos fotocatalíticos das amostras MH 350 e MH 550 mostram uma maior contribuição na fotocatalise das espécies O<sub>2</sub>H\*, sendo este radical mais importante para a amostra MH 350 que para a amostra MH 550. Isto ocorre devido a maior concentração de carbono nesta amostra, assim como indica a tabela 6.8 e a maior proporção de carbonos com hibridização sp<sup>2</sup> em relação aos

carbonos  $sp^3$ , que favorecem o maior ordenamento das cadeias carbônicas a curto alcance como evidenciado na tabela 6.5.

O mecanismo fotocatalítico da amostra MH 400 também possui a espécie  $OH^*$  como a principal espécie reativa de oxigênio, contudo, exibe uma diferença em comparação com as outras amostras, pois a oxidação direta pelos buracos é a segunda maior contribuição no mecanismo, revelando uma maior importância da oxidação direta nesta amostra e uma menor contribuição da espécie  $O_2H^*$ . O que revela que a menor cristalinidade do óxido de grafeno reduzido na amostra MH 400 em comparação com as amostras MH 350 e MH 550, afetou o mecanismo fotocatalítico de forma que as amostras MH 350 e MH 550 exibiram maior dependência da espécie  $O_2H^*$ . Além disso a amostra MH 350 exibiu maior proporção de carbonos com hibridização  $sp^2$  em relação aos carbonos  $sp^3$  da amostra MH 400, como evidenciado na tabela 6.5. O que mostra que tanto a cristalinidade do óxido de grafeno reduzido quanto o grau de ordenamento das cadeias carbônicas a curto alcance, influenciam na capacidade de transferir elétrons da casca de carbono para o  $O_2$  e a consequente formação dos radicais  $O_2H^*$  [85].

A amostra MH550 exibe um aumento na contribuição das espécies  $O_2H^*$  no mecanismo fotocatalítico em comparação com a amostra MH400, este aumento das espécies  $O_2H^*$  ocorre em consequência da maior ordem a longo alcance do óxido de grafeno reduzido, facilitando a transferência eletrônica do ZnO a casca de carbono e também devido ao aumento da superfície (002). Superfície que está associada a melhor adsorção de espécies de oxigênio, compensando parcialmente a menor proporção de carbono e quebra significativa no grau de ordenamento das cadeias carbônicas a curto alcance, que dificultam a transferência de elétrons entre as partículas de ZnO@C e o  $O_2$  adsorvido na superfície do material [133].

As amostras obtidas em forno convencional elétrico exibiram comportamento semelhante as obtidas em forno híbrido, sendo que a amostra com

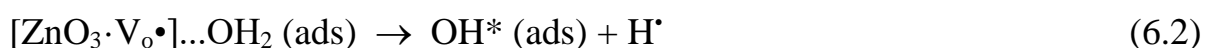
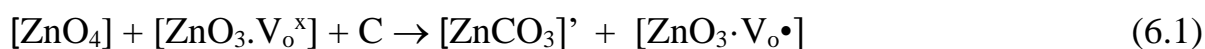
mais carbono SMH 350, e com óxido de grafite mais cristalino, exibiu como espécie reativa de oxigênio principal a espécie  $O_2H^*$ , como esperado devido a maior concentração de carbono e a maior ordem a longa e curta distância dos materiais gráfiticos, favorecendo a transferência de elétrons da casca de carbono para o  $O_2$ , como o ocorrido nas amostras obtidas em forno híbrido. As amostras SMH400 e SMH 550 exibiram a espécie  $OH^*$  como principal espécie reativa de oxigênio, o qual, como descrito acima, é formado a partir da reação dos buracos com  $OH^-$  ou  $H_2O$  em solução para formar radicais  $OH^*$ , com menor contribuição da oxidação direta por buracos [154].

A amostra SMH 400, diferente da SMH 550 que possui uma maior contribuição da superfície (002) que favorece a formação dos radicais  $O_2H^*$ , exibiu uma maior contribuição da oxidação direta por buracos, indicando que na temperatura de 400 °C ocorre um aumento da contribuição da oxidação direta, tanto no sistema híbrido quanto no de aquecimento convencional. Foi observado que no forno elétrico convencional o mecanismo por buracos não possui maior contribuição no mecanismo fotocatalítico que a espécie  $O_2H^*$  como no sistema híbrido, revelando que o sistema de aquecimento híbrido gerou um mecanismo que aumentou a contribuição da oxidação direta por buracos na amostra MH400 em comparação com a amostra obtida na mesma temperatura em forno elétrico convencional. Este dado revela que dependendo de qual sistema de aquecimento é escolhido, se obtém um mecanismo fotocatalítico diferente, mesmo em amostras sintetizadas na mesma temperatura.

Dado que entre as amostras sintetizadas na mesma temperatura em forno híbrido e em forno elétrico, as amostras obtidas a 400°C exibiram os maiores parâmetros de rede, evidenciando uma maior proporção de espécies de carbono intersticiais. Estas amostras possuem uma casca de carbono menor devido a menor proporção de carbono e ao maior tamanho das partículas em comparação com as amostras MH 250 e MH 300, resultando em mecanismos fotocatalíticos diferentes. Além disso os mecanismos fotocatalíticos destas

amostras também foram diferentes dos encontrados nas amostras obtidas em 550°C, aumentando a importância da oxidação direta por buracos, sobretudo na amostra MH 400 que possui uma menor proporção de carbonos sp<sup>2</sup> em comparação com a SMH400. Dessa forma, o aumento de carbonos sp<sup>2</sup> referentes as cadeias carbônicas possibilitam uma maior formação dos radicais O<sub>2</sub>H\* por meio da transferência de elétrons do ZnO para a casca de carbono na amostra SMH400.

O aumento da importância da oxidação direta no mecanismo fotocatalítico sugere um maior aprisionamento das espécies intersticiais de carbono dentro da estrutura cristalina do ZnO nas amostras MH 400 e SMH 400. Visando explicar melhor esse aumento em função das espécies intersticiais e da contribuição da oxidação direta por buracos que ocorreu nestas amostras obtidas a 400°C, foi proposto o seguinte modelo de “clusters”:



Onde os átomos de C entram na rede cristalina e ocorre a formação de vacâncias de oxigênio positivas, e o “cluster” do tipo p resultante [ZnCO<sub>3</sub>]<sup>′</sup>. O qual interfere no mecanismo fotocatalítico, como pode ser observado na eq. 6.1 com o aumento dos “clusters” [ZnO<sub>3</sub>·V<sub>o</sub><sup>•</sup>], o que conforme a eq.6.2 aumenta a produção de OH\*, contudo, ocorre também o aumento dos “clusters” do tipo p [ZnCO<sub>3</sub>]<sup>′</sup> na superfície reagindo com o H<sup>•</sup> e produzindo H<sub>2</sub>, conforme a eq.6.3, inibindo a produção de O<sub>2</sub>H\*. Uma vez que para produzir o O<sub>2</sub>H\* é necessário a combinação dos “clusters” [ZnO<sub>3</sub>·V<sub>o</sub><sup>•</sup>], oxigênio adsorvido e o H<sup>•</sup>. Este consumo do H<sup>•</sup> na produção do H<sub>2</sub>, gera o aumento na contribuição da oxidação direta por buracos.

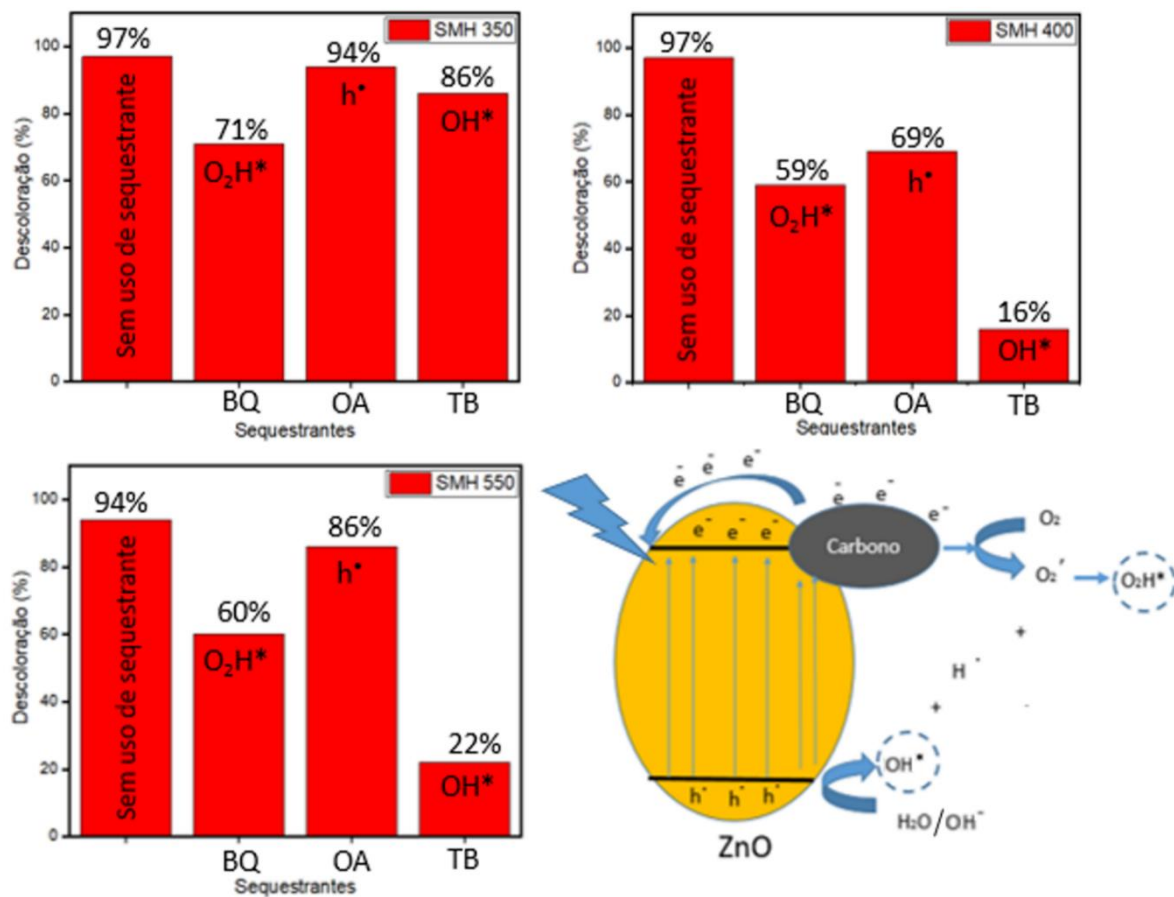


FIGURA 6.24 – Mecanismos fotocatalíticos das amostras obtidas em forno convencional elétrico.

## 7 – Conclusões – Parte 2.

O compósito ZnO@C foi obtido com sucesso por simples decomposição térmica utilizando o sistema híbrido-calor micro-ondas. O aquecimento utilizando micro-ondas aumentou a eficiência energética da síntese reduzindo a temperatura de síntese dos compósitos ZnO@C em 100°C, obtendo pós de ZnO@C com 4 vezes a proporção de carbono obtida em forno elétrico convencional.

A maior proporção de carbono além de melhorar as respostas adsorptivas e fotocatalíticas possibilitou a melhor compreensão de como a presença de carbono afeta as partículas de ZnO@C. Obtendo assim dois resultados importantes sobre essas partículas, o primeiro se refere ao aumento da contribuição de emissões fotoluminescentes com maiores comprimento de onda à medida que os carbonos exibiam maior desordem estrutural ou hibridização  $sp^3$  e o segundo foi a redução das emissões relacionadas às transições excitônicas com a redução da concentração dos materiais grafíticos e do nível de ordem dos mesmos, indicando uma estratégia de como controlar e ampliar as emissões fotoluminescentes de luz UV. Além disso foi possível compreender melhor o desempenho fotocatalítico, adsorptivo e fotoluminescente das partículas dos compósitos de ZnO@C, conhecendo como os mesmos são alterados a partir de algumas variáveis, como os níveis de ordem e desordem dos compostos grafíticos e do ZnO, proporções de materiais grafíticos, proporção de carbono com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ , diferenças morfológicas e variações dos tamanhos das partículas.

## Referências Bibliográficas

- [1] F. M. DRUMOND CHEQUER, G. A. R. DE OLIVEIRA, E. R. ANASTACIO FERRAZ, J. CARVALHO, M. V. BOLDRIN ZANONI, AND D. P. DE OLIVEIRA, "Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact," *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing.*, 2013.
- [2] F. P. PEIXOTO, G. MARINHO, AND K. RODRIGUES, "Corantes Têxteis: Uma Revisão" *HOLOS.*, **5**, 2013.
- [3] B. C. BARROSO SALGADO et al., "Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)," *Eng. Sanit. e Ambient.*, **14**: 1, 2009.
- [4] R. F. P. NOGUEIRA AND W. F. JARDIM, "A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental," *Quim. Nova*, **21**: 69, 1998.
- [5] I. V. L. FERREIRA AND L. A. DANIEL, "Fotocatalise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário," *Eng. Sanit. e Ambient.*, **9**:335, 2004.
- [6] C. B. ONG, L. Y. NG, AND A. W. MOHAMMAD, "A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications," *Renewable and Sustainable Energy Reviews.*, **81**:536, 2018.
- [7] R. QIU et al., "Photocatalytic activity of polymer-modified ZnO under visible light irradiation," *J. Hazard. Mater.*, **156**:80, 2008.
- [8] A. GALDÁMEZ-MARTINEZ, G. SANTANA, F. GÜELL, P. R. MARTÍNEZ-ALANIS, AND A. DUTT, "Photoluminescence of zno nanowires: a review," *nanomaterials.*, **10**(5): 857, 2020.
- [9] L. ZHU AND W. ZENG, "Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review," *Sensors and Actuators, A: Physical.*, **267**: 242, 2017.
- [10] A. R. MAIA et al., "Aperfeiçoamento da produção de partículas de óxido de zinco para aplicação em células solares," *Ceramica.*, **62**:361, 2016.
- [11] C. KLINGSHIRN et al., "65 years of ZnO research - old and very recent results," *Physica Status Solidi (B) Basic Research.*, **247**:1424, 2010.
- [12] M. MONTERO-MUÑOZ et al., "Role of defects on the enhancement of the photocatalytic response of ZnO nanostructures," *Appl. Surf. Sci.*, **448**: 646, 2018.
- [13] G. BYZYNSKI et al., "The interplay between morphology and photocatalytic activity in ZnO and N-doped ZnO crystals," *Mater. Des.*, **120**:363, 2017.

- [14] S. A. ANSARI, M. M. KHAN, S. KALATHIL, A. NISAR, J. LEE, AND M. H. CHO, "Oxygen vacancy induced "band gap" narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm," *Nanoscale.*, **5**: 9238, 2013.
- [15] A. GARCIA-SOTELO, M. AVILA-MEZA, M. A. MELENDEZ-LIRA, J. L. FERNANDEZ-MUÑOZ, AND O. ZELAYA-ANGEL, "Modification of the crystalline structure of ZnO nanoparticles embedded within a SiO<sub>2</sub> matrix due to thermal stress effects," *Mater. Res.*, **22**(4), 2019.
- [16] A. KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA AND T. JESIONOWSKI, "Zinc oxide-from synthesis to application: A review," *Materials.*, **7**:2833, 2014.
- [17] Y. WANG, X. XIAO, H. XUE, AND H. PANG, "Zinc Oxide Based Composite Materials for Advanced Supercapacitors," *ChemistrySelect.*, **3**:550, 2018.
- [18] Q. ZHANG, X. ZHAO, L. DUAN, H. SHEN, R. LIU, AND T. HOU, "Optical and photocatalytic properties of a ZnO@C core/shell sphere with rich oxygen vacancies," *CrystEngComm*, **22**:5245, 2020.
- [19] L. ZHANG, H. CHENG, R. ZONG, AND Y. ZHU, "Photocorrosion Suppression of ZnO Nanoparticles via Hybridization with Graphite-like Carbon and Enhanced Photocatalytic Activity," *J. Phys. Chem. C.*, **113**:2368, 2009.
- [20] W. ZHANG et al., "Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **87**:86, 2011.
- [21] S. SENTHILKUMAAR, P. R. VARADARAJAN, K. PORKODI, AND C. V. SUBBHURAAM, "Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies," *J. Colloid Interface Sci.*, **284**:78, 2005.
- [22] S. SHAKOOR AND A. NASAR, "Removal of methylene blue dye from artificially contaminated water using citrus limetta peel waste as a very low cost adsorbent," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **66**:154, 2016.
- [23] A. BAFANA, S. S. DEVI, AND T. CHAKRABARTI, "Azo dyes: Past, present and the future," *Environmental Reviews.*, **19**, 2011.
- [24] R. DE SOUZA AND L. S. DE M. E MIRANDA, "Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil," *Quim. Nova*, **34**(3):494, 2011.
- [25] J. A. MENÉNDEZ *et al.*, "Microwave heating processes involving carbon materials," *Fuel Processing Technology.*, **91**:1, 2010.
- [26] D. KEYSON, E. LONGO, J. S. VASCONCELOS, J. A. VARELA, S. ÉBER, AND A. DERMADEROSIAN, "Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico," **34**(3):497 *Cerâmica*, 2006.
- [27] K. J. RAO AND P. D. RAMESH, "Use of microwaves for the synthesis and

processing of materials,” *Bull. Mater. Sci.*, **18**:447, 1995.

[28] A. KUMAR, S. SHARMA, AND G. SINGH, “Measurement of dielectric constant and loss factor of the dielectric material at microwave frequencies,” *Prog. Electromagn. Res.*, **69**:47, 2007.

[29] D. K. GHODGAONKAR, V. V. VARADAN, AND V. K. VARADAN, “Free-Space Measurement of Complex Permittivity and Complex Permeability of Magnetic Materials at Microwave Frequencies,” *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **39**:397, 1990.

[30] T. A. NIRMAL PEIRIS, J. S. SAGU, Y. HAZIM YUSOF, AND K. G. UPUL WIJAYANTHA, “Microwave-assisted low temperature fabrication of ZnO thin film electrodes for solar energy harvesting,” *Thin Solid Films*, **590**:293, 2015.

[31] J. D. KATZ, “Microwave sintering of ceramics,” *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **22**:70, 1992.

[32] W. H. Sutton, “Microwave processing of ceramic materials,” *Ceram. Bull.*, **68**:376, 1989.

[33] A. BORRELL AND M. D. SALVADOR, “Advanced Ceramic Materials Sintered by Microwave Technology,” in *Sintering Technology - Method and Application*, 2018.

[34] B. HUSSAIN, M. Y. AKHTAR RAJA, N. LU, AND I. FERGUSON, “Applications and synthesis of zinc oxide: An emerging wide bandgap material,” *High Capacity Optical Networks and Emerging/Enabling Technologies*, 2013.

[35] Ü. ÖZGÜR *et al.*, “A comprehensive review of ZnO materials and devices,” *Journal of Applied Physics.*, **98**, 2005.

[36] DOMÍNIO. PÚBLICO, “Available online: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite\\_polyhedra.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite_polyhedra.png) (accessed on 17 August 2019).,” 2019.

[37] F. A. LA PORTA *et al.*, “Correlation between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in ZnO nanocrystals,” *J. Mater. Chem. C.*, **2**:10164, 2014.

[38] R. C. LIMA *et al.*, “Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study,” *J. Phys. Chem. A.*, **112**: 8970, 2008.

[39] I. M. P. SILVA, G. BYZYNSKI, C. RIBEIRO, AND E. LONGO, “Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO:N),” *J. Mol. Catal. A Chem.*, **417**:89, 2016.

[40] G. WANG, X. PENG, L. YU, G. WAN, S. LIN, AND Y. QIN, “Enhanced microwave absorption of ZnO coated with Ni nanoparticles produced by atomic

layer deposition,” *J. Mater. Chem. A.*, **3**:2734, 2015.

[41] Q. HU, G. TONG, W. WU, F. LIU, H. QIAN, AND D. HONG, “Selective preparation and enhanced microwave electromagnetic characteristics of polymorphous ZnO architectures made from a facile one-step ethanediamine-assisted hydrothermal approach,” *CrystEngComm.*, **15**:1314, 2013.

[42] Q.-B. WU, W. ZHAO, G.-X. ZENG, H.-Y. ZHANG, A.-X. WEI, AND J. WANG, “Microwave absorption properties of Mn- and Ni-doped zinc oxides,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, **29**, 2011.

[43] M. A. GARCIA *et al.*, “Magnetic properties of ZnO nanoparticles,” *Nano Lett.*, **88**:315, 2007.

[44] M. OMRAN, T. FABRITIUS, E. P. HEIKKINEN, AND G. CHEN, “Dielectric properties and carbothermic reduction of zinc oxide and zinc ferrite by microwave heating,” *R. Soc. Open Sci.*, **4**, 2017.

[45] M. AL-HARAHSEH, S. KINGMAN, L. AL-MAKHADMAH, AND I. E. HAMILTON, “Microwave treatment of electric arc furnace dust with PVC: Dielectric characterization and pyrolysis-leaching,” *J. Hazard. Mater.*, **274**:87, 2014.

[46] I. A. BHATTI, T. A. NIRMAL PEIRIS, T. D. SMITH, AND K. G. UPUL WIJAYANTHA, “Hierarchical ZnO nanorod electrodes: Effect of post annealing on structural and photoelectrochemical performance,” *Mater. Lett.*, **93**:333, 2013.

[47] B. YAHAYA, S. IZMAN, M. KONNEH, AND N. REDZUAN, “Microwave hybrid heating of materials using susceptors -A brief review,” in *Advanced Materials Research*, **845**:426, 2014.

[48] H. BREISS, A. EL ASSAL, R. BENZERGA, C. MÉJEAN, AND A. SHARAIHA, “Long carbon fibers for microwave absorption: Effect of fiber length on absorption frequency band,” *Micromachines*, **11**:1081, 2020.

[49] T. KIM, J. LEE, AND K. H. LEE, “Microwave heating of carbon-based solid materials,” *Carbon Letters.*, **15**: 15, 2014.

[50] P. F. S. PEREIRA *et al.*, “ZnWO<sub>4</sub> nanocrystals: Synthesis, morphology, photoluminescence and photocatalytic properties,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**:1923, 2018.

[51] A. F. GOUVEIA *et al.*, “Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> microcrystals,” *Inorg. Chem.*, **53**:5589, 2014.

[52] P. KOFSTAD, “Defect chemistry in metal oxides,” *Phase Transitions*, **58**:75, 1996.

[53] S. J. PEARTON, “Hydrogenated Amorphous Silicon - Cambridge 1991,”

*Adv. Mater.*, **4**:306, 1992.

[54] K. ADOLF MÜNZER, K. T. HOLDERMANN, R. E. SCHLOSSER, AND S. STERK, "Thin monocrystalline silicon solar cells," *IEEE Trans. Electron Devices*, **46**:2055, 1999.

[55] S. LI, A. TANG, Y. LIU, J. WANG, D. CUI, AND R. G. LANDERS, "Analytical Force Modeling of Fixed Abrasive Diamond Wire Saw Machining with Application to SiC Monocrystal Wafer Processing," *J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME*, **139**, 2017.

[56] W. D. CALLISTER AND D. G. RETHWISCH, *Fundamentals of Materials Science and Engineering an Integrated Approach*. 2001.

[57] G. L. CHEN *et al.*, "Molecular dynamic simulations and atomic structures of amorphous materials," *Appl. Phys. Lett.*, **88**:203115, 2006.

[58] J. M. GIBSON AND M. M. J. TREACY, "Diminished medium-range order observed in annealed amorphous germanium," *Phys. Rev. Lett.*, **78**:1074, 1997.

[59] P. R. DE LUCENA, E. ROBERTO LEITE, F. M. PONTES, E. LONGO, P. S. PIZANI, AND J. ARANA VARELA, "Photoluminescence: A probe for short, medium and long-range self-organization order in ZrTiO<sub>4</sub> oxide," *J. Solid State Chem.*, **179**:3997, 2006.

[60] M. ANICETE-SANTOS *et al.*, "Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO<sub>4</sub>," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, **75**, 2007.

[61] A. P. A. MARQUES *et al.*, "Effect of the order and disorder of BaMoO<sub>4</sub> powders in photoluminescent properties," *J. Fluoresc.*, **18**:51, 2008.

[62] V. M. LONGO *et al.*, "Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO<sub>3</sub> powders," *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 2007.

[63] L. GRACIA, J. ANDRES, V. M. LONGO, J. A. VARELA, AND E. LONGO, "A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO<sub>3</sub>," *Chem. Phys. Lett.*, **493**:141, 2010.

[64] M. MONDEGO, R. C. DE OLIVEIRA, M. PENHA, M. S. LI, AND E. LONGO, "Blue and red light photoluminescence emission at room temperature from CaTiO<sub>3</sub> decorated with  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>," *Ceram. Int.*, **43**:5759, 2017.

[65] L. F. DA SILVA *et al.*, "An Understanding of the Photocatalytic Properties and Pollutant Degradation Mechanism of SrTiO<sub>3</sub> Nanoparticles," *Photochem. Photobiol.*, **92**:371, 2016.

[66] E. SILVA JUNIOR, F. A. LA PORTA, M. S. LIU, J. ANDRÉS, J. A. VARELA, AND E. LONGO, "A relationship between structural and electronic

order-disorder effects and optical properties in crystalline TiO<sub>2</sub> nanomaterials,” *Dalt. Trans.*, **44**,3159 2015.

[67] G. F. TEIXEIRA, E. SILVA JUNIOR, A. Z. SIMÕES, E. LONGO, AND M. A. ZAGHETE, “Unveiling the correlation between structural order-disorder character and photoluminescence emissions of NaNbO<sub>3</sub>,” *CrystEngComm*, **19**:4378, 2017.

[68] M. VAFAEE AND M. S. GHAMSARI, “Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol-gel route,” *Mater. Lett.*, **61**:3265, 2007.

[69] X. L. HU, Y. J. ZHU, AND S. W. WANG, “Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods,” *Mater. Chem. Phys.*, **88**:421, 2004.

[70] B. LIU AND H. C. ZENG, “Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods in the diameter regime of 50 nm,” *J. Am. Chem. Soc.*, **125**:4430, 2003.

[71] C. CHEN, P. LIU, AND C. LU, “Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method,” *Chem. Eng. J.*, **144**:509, 2008.

[72] M. I. KHALIL, M. M. AL-QUNAIBIT, A. M. AL-ZAHEM, AND J. P. LABIS, “Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles by thermal decomposition of a curcumin zinc complex,” *Arab. J. Chem.*, **7**:1178, 2014.

[73] R. SARAVANAN, E. THIRUMAL, V. K. GUPTA, V. NARAYANAN, AND A. STEPHEN, “The photocatalytic activity of ZnO prepared by simple thermal decomposition method at various temperatures,” *J. Mol. Liq.*, **77**:394, 2013.

[74] C. C. LIN AND Y. Y. LI, “Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate,” *Mater. Chem. Phys.*, **113**:334, 2009.

[75] G. LIN, T. HU, C. LIU, L. ZHANG, J. PENG, AND L. YANG, “Dielectric Characterizations and Microwave Heating Behavior of Zinc Compound in Microwave Field,” *Arab. J. Sci. Eng.*, **43**:2329, 2018.

[76] T. CHEN *et al.*, “Enhanced photocatalytic activity of C@ZnO core-shell nanostructures and its photoluminescence property,” *Appl. Surf. Sci.*, **389**:303, 2016.

[77] H. FU, T. XU, S. ZHU, AND Y. ZHU, “Photocorrosion inhibition and enhancement of photocatalytic activity for ZnO via hybridization with C60,” *Environ. Sci. Technol.*, **42**:8064, 2008.

[78] Y. Q. CAO *et al.*, “Photocatalytic activity and photocorrosion of atomic layer deposited ZnO ultrathin films for the degradation of methylene blue,” *Nanotechnology*, **26**, 2015.

- [79] M. PIRHASHEMI, A. HABIBI-YANGJEH, AND S. RAHIM POURAN, "Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **62**:1, 2018.
- [80] T. XU, L. ZHANG, H. CHENG, AND Y. ZHU, "Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study," *Appl. Catal. B Environ.*, **101**:382, 2011.
- [81] H. Y. PHIN, Y. T. ONG, AND J. C. SIN, "Effect of carbon nanotubes loading on the photocatalytic activity of zinc oxide/carbon nanotubes photocatalyst synthesized via a modified sol-gel method," *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**:103222, 2020.
- [82] S. K. HONG, J. H. LEE, AND W. B. KO, "Synthesis of fullerene-ZnO nanocomposite under electric furnace and photocatalytic degradation of organic dyes," in *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **11**: 6049, 2011.
- [83] S. Y. SAWANT AND M. H. CHO, "Facile and single-step route towards ZnO@C core-shell nanoparticles as an oxygen vacancy induced visible light active photocatalyst using the thermal decomposition of Zn(an)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>," *RSC Adv.*, **6**:70644, 2016.
- [84] D. J. LITTLE, J. D. PFUND, A. A. MCLAIN, J. A. SPORIE, S. M. LANTVIT, AND S. T. KING, "Synthesis of a zinc oxide/graphene hybrid material by the direct thermal decomposition of oxalate," *Mater. Res. Express*, **7**:065005, 2020.
- [85] H. SHIMA, M. M. HOSSAIN, I. LEE, S. SON, AND J. R. HAHN, "Carbon-ZnO core-shell nanospheres: Facile fabrication and application in the visible-light photocatalytic decomposition of organic pollutant dyes," *Mater. Chem. Phys.*, **185**:73, 2017.
- [86] R. HONG, L. DING, C. TAO, AND D. ZHANG, "In situ synthesis of graphene/zinc oxide composite by thermal decomposition of zinc acetate," in *International Journal of Nanotechnology*, **12**(10):811, 2015.
- [87] E. H. L. FALCAO AND F. WUDL, "Carbon allotropes: Beyond graphite and diamond," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.*, **82**:524, 2007.
- [88] A. J. G. ZARBIN AND M. M. OLIVEIRA, "Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis?," *Quim. Nova*, **36**, 2013.
- [89] X. L. SHENG, Q. B. YAN, F. YE, Q. R. ZHENG, AND G. SU, "T-carbon: A novel carbon allotrope," *Phys. Rev. Lett.*, **106**:155703, 2011.
- [90] D. RIBEIRO, "Diamante," *Rev. Ciência Elem.*, **2**(2):175, 2014.

- [91] K. A. DE JESUS, E. FREIRE, AND M. J. O. C. GUIMARÃES, “Grafeno: Aplicações e Tendências Tecnológicas,” *Dep. Process. orgânicos*, 2012.
- [92] H. WANG, Q. FENG, X. TANG, AND K. LIU, “Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate: Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process,” *Sep. Sci. Technol.*, **51**, 2016.
- [93] C. LIANG *et al.*, “Green synthesis of graphite from CO<sub>2</sub> without graphitization process of amorphous carbon,” *Nat. Commun.*, **12**:119, 2021.
- [94] H. A. OUSALEH, I. CHARTI, S. SAIR, S. MANSOURI, Y. ABBOUD, AND A. EL BOUARI, “Green and low-cost approach for graphene oxide reduction using natural plant extracts,” in *Materials Today: Proceedings*, **30**:803, 2019.
- [95] P. RAIZADA, A. SUDHAIK, AND P. SINGH, “Photocatalytic water decontamination using graphene and ZnO coupled photocatalysts: A review,” *Mater. Sci. Energy Technol.*, **2**:509, 2019.
- [96] A. GUIMARÃES DE OLIVEIRA, J. P. NASCIMENTO, H. DE FÁTIMA GORGULHO, P. B. MARTELLI, C. A. FURTADO, AND J. L. FIGUEIREDO, “Electrochemical synthesis of TiO<sub>2</sub>/Graphene oxide composite films for photocatalytic applications,” *J. Alloys Compd.*, **654**:514, 2016.
- [97] R. MUZYKA, S. DREWNIK, T. PUSTELNY, M. CHRUBASIK, AND G. GRYGLEWICZ, “Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy,” *Materials (Basel)*, **11**:1050, 2018.
- [98] D. R. DREYER, A. D. TODD, AND C. W. BIELAWSKI, “Harnessing the chemistry of graphene oxide,” *Chemical Society Reviews*, **43**:5288, 2014.
- [99] A. O. IBHADON, P. FITZPATRICK, M. SCIENCES, C. ROAD, C. INNOVATION, AND C. T. PARK, “Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications,” *Catalysts*, **3**:1, 2013.
- [100] L. V. BORA AND R. K. MEWADA, “Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **76**:1393, 2017.
- [101] K. S. DE ARAÚJO, R. ANTONELLI, B. GAYDECZKA, A. C. GRANATO, AND G. R. P. MALPASS, “Processos oxidativos avançados: Uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais,” *Revista Ambiente e Agua*, **11**:387, 2016.
- [102] C. YANG, Q. LI, L. TANG, K. XIN, A. BAI, AND Y. YU, “Synthesis, photocatalytic activity, and photogenerated hydroxyl radicals of monodisperse colloidal ZnO nanospheres,” *Appl. Surf. Sci.*, **357**:1928, 2015.
- [103] T. R. GIRALDI, J. P. SWERTS, M. A. VICENTE, V. R. DE

MENDONÇA, E. C. PARIS, AND C. RIBEIRO, "Use of ZnO:Mn particles for degradation of methylene blue by photocatalysis process," *Ceramica*, **62**:345, 2016.

[104] R. TAZIWA, E. MEYER, D. KATWIRE, AND L. NTOZAKHE, "Influence of Carbon Modification on the Morphological, Structural, and Optical Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Synthesized by Pneumatic Spray Pyrolysis Technique," *J. Nanomater.*, 2017 2017.

[105] D. L. WOOD AND J. TAUC, "Weak absorption tails in amorphous semiconductors," *Phys. Rev. B.*, **5**:3144, 1972.

[106] S. YI, F. ZHAO, X. YUE, D. WANG, AND Y. LIN, "Enhanced solar light-driven photocatalytic activity of BiOBr-ZnO heterojunctions with effective separation and transfer properties of photo-generated chargers," *New J. Chem.*, **39**:6659, 2015.

[107] D. P. LAW, A. B. BLAKENEY, AND R. TKACHUK, "The Kubelka-Munk equation: Some practical considerations," *J. Near Infrared Spectrosc.*, **4**:189, 1996.

[108] T. J. B. HOLLAND AND S. A. T. REDFERN, "UNITCELL: A nonlinear least-squares program for cell-parameter refinement implementing regression and deletion diagnostics," *J. Appl. Crystallogr.*, **30**:84, 1997.

[109] S. GAUTAM *et al.*, "Evidence of ZnCO<sub>3</sub> interstitial phase in carbon implanted ZnO(002) thin films and room temperature ferromagnetism," *Vacuum*, **184**:109897, 2021.

[110] A. S. ALSHAMMARI *et al.*, "Visible-light photocatalysis on C-doped ZnO derived from polymer-assisted pyrolysis," *RSC Adv.*, **5**:27690, 2015.

[111] Y. HU, S. SONG, AND A. LOPEZ-VALDIVIESO, "Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation," *J. Colloid Interface Sci.*, **450**:68 2015.

[112] B. GUPTA, N. KUMAR, K. PANDA, V. KANAN, S. JOSHI, AND I. VISOLY-FISHER, "Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication," *Sci. Rep.*, **7**:45030, 2017.

[113] P. PASCARIU, N. OLARU, A. ROTARU, AND A. AIRINEI, "Innovative low-cost carbon/zno hybrid materials with enhanced photocatalytic activity towards organic pollutant dyes' removal," *Nanomaterials*, **10**:1873, 2020.

[114] S. Y. SAWANT, J. Y. KIM, T. H. HAN, S. A. ANSARI, AND M. H. CHO, "Electrochemically active biofilm-assisted biogenic synthesis of an Ag-decorated ZnO@C core-shell ternary plasmonic photocatalyst with enhanced visible-photocatalytic activity," *New J. Chem.*, **42**:1995, 2018.

[115] M. F. PEREIRA *et al.*; "Pure and Al-doped ZnO obtained by the modified

Pechini method,” *Cerâmica*. 63:82, 2017.

[116] K. MCGUIRE, Z. W. PAN, Z. L. WANG, D. MILKIE, J. MENÉNDEZ, AND A. M. RAO, “Raman Studies of Semiconducting Oxide Nanobelts,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**:499, 2002.

[117] R. T. NGALOY, A. M. FONTANILLA, M. S. R. SORIANO, C. S. PASCUA, Y. MATSUSHITA, AND I. J. A. AGULO, “Highly Efficient Photocatalysis by Zinc Oxide-Reduced Graphene Oxide (ZnO-rGO) Composite Synthesized via One-Pot Room-Temperature Chemical Deposition Method,” *J. Nanotechnol.*, 2019.

[118] D. IQBAL, A. SARFRAZ, AND A. ERBE, “Gradient in defect density of ZnO nanorods grown by cathodic delamination, a corrosion process, leads to end-specific luminescence,” *Nanoscale Horizons*, **3**:58, 2018.

[119] G. S. EL BAHY, E. S. M. EL-SAYED, A. A. MAHMOUD, AND N. M. GWEILY, “Preparation and characterization of poly vinyl alcohol/gelatin blends,” *J. Appl. Sci. Res.*, **109**:1328, 2012.

[120] Y. CHANG, P. WANG, Q. SUN, Y. WANG, AND Y. LONG, “Room temperature ferromagnetism of (Mn,Fe) codoped ZnO nanowires synthesized by chemical vapor deposition,” *J. Nanomater.*, 2011.

[121] Z. YIN *et al.*, “Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced graphene oxide electrodes for hybrid solar cells,” *Small*, **6**:307, 2010.

[122] T. PRAKASH, R. JAYAPRAKASH, G. NERI, AND S. KUMAR, “Synthesis of ZnO Nanostructures by Microwave Irradiation Using Albumen as a Template,” *J. Nanoparticles*, 2013.

[123] G. NAGARAJU *et al.*, “Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial,” *Mater. Res. Bull.*, **94**:54, 2017.

[124] Q. P. LUO, X. Y. YU, B. X. LEI, H. Y. CHEN, D. BIN KUANG, AND C. Y. SU, “Reduced graphene oxide-hierarchical ZnO hollow sphere composites with enhanced photocurrent and photocatalytic activity,” *J. Phys. Chem.C.*, **116**:811, 2012.

[125] A. GRIGONIS, L. MARCINAUSKAS, V. VINCIUNAITE, AND G. RACIUKAITIS, “Modification of the amorphous carbon films by the ns-laser irradiation,” *Cent. Eur. J. Phys.*, **9**:1344, 2011.

[126] G. XIONG, U. PAL, J. G. SERRANO, K. B. UCER, AND R. T. WILLIAMS, “Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: The impurity and defect perspective,” in *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, **3**:1577, 2006.

[127] Y. LU AND J. D. MILLER, “Carboxyl stretching vibrations of

spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR internal reflection spectroscopy,” *J. Colloid Interface Sci.*, **256**:41, 2002.

[128] J. J. VAN THOR, K. L. RONAYNE, M. TOWRIE, AND J. T. SAGE, “Balance between ultrafast parallel reactions in the green fluorescent protein has a structural origin,” *Biophys. J.*, **95**:1902, 2008.

[129] J. PAVLIČEVIĆ *et al.*, “The influence of ZnO nanoparticles on thermal and mechanical behavior of polycarbonate-based polyurethane composites,” *Compos. Part B Eng.*, **60**:673, 2014.

[130] J. TIAN, B. LI, X. ZHANG, X. LI, X. LI, AND J. ZHANG, “Three novel 1D lanthanide-carboxylate polymeric complexes: Syntheses, crystal structures and magnetic analyses,” *Dalt. Trans.*, **42**:8504, 2013.

[131] A. Y. MA, J. H. PENG, L. B. ZHANG, S. LI, K. YANG, AND X. M. ZHENG, “Leaching Zn from the low-grade zinc oxide ore in  $\text{NH}_3\text{-H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$  media,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, **33**:907, 2016.

[132] G. A. VELÁZQUEZ-NEVÁREZ *et al.*, “Optical and electrical properties of (002)-Oriented ZnO films prepared on amorphous substrates by sol-gel spin-coating,” in *Materials Research*, **19**:113, 2016.

[133] M. WANG, Z. SHEN, Y. CHEN, Y. ZHANG, AND H. JI, “Atomic structure-dominated enhancement of acetone sensing for a ZnO nanoplate with highly exposed (0001) facet,” *CrystEngComm*, **19**:6711, 2017.

[134] S. A. S. FARIAS, E. LONGO, R. GARGANO, AND J. B. L. MARTINS, “ $\text{CO}_2$  adsorption on polar surfaces of ZnO,” *J. Mol. Model.*, **19**:2069, 2013.

[135] R. BOPPELLA, K. ANJANEYULU, P. BASAK, AND S. V. MANORAMA, “Facile synthesis of face oriented ZnO crystals: Tunable polar facets and shape induced enhanced photocatalytic performance,” *J. Phys. Chem. C*, **117**:4597, 2013.

[136] M. J. HEIGHT, L. MÄDLER, S. E. PRATSINIS, AND F. KRUMEICH, “Nanorods of ZnO made by flame spray pyrolysis,” *Chem. Mater.*, **18**:572, 2006.

[137] P. KUBELKA AND F. MUNK, “Reflection characteristics of paints,” *Z. Tech. Phys.*, 1931.

[138] J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si,” *Mater. Res. Bull.*, 1968.

[139] K. BIJANZAD, A. TADJARODI, AND O. AKHAVAN, “Photocatalytic activity of mesoporous microbricks of ZnO nanoparticles prepared by the thermal decomposition of bis(2-aminonicotinato) zinc (II),” *Cuihua Xuebao/Chinese J. Catal.*, **36**:742, 2015.

[140] M. SINGH, M. GOYAL, AND K. DEVLAL, “Size and shape effects on

the “band gap” of semiconductor compound nanomaterials,” *J. Taibah Univ. Sci.*, **12**:440, 2017.

[141] S. U. AWAN, S. K. HASANAIN, G. HASSNAIN JAFFARI, D. H. ANJUM, AND U. S. QURASHI, “Defects induced luminescence and tuning of bandgap energy narrowing in ZnO nanoparticles doped with Li ions,” *J. Appl. Phys.*, **116**:083510, 2014.

[142] Q. P. ZHANG *et al.*, “A feasible strategy to balance the crystallinity and specific surface area of metal oxide nanocrystals,” *Sci. Rep.*, **7**: 46424, 2017.

[143] L. T. TSENG *et al.*, “Green emission in carbon doped ZnO films,” *AIP Adv.*, **4**:067117, 2014.

[144] T. WANG, B. JIN, Z. JIAO, G. LU, J. YE, AND Y. BI, “Photo-directed growth of Au nanowires on ZnO arrays for enhancing photoelectrochemical performances,” *J. Mater. Chem. A*, **2**:15553, 2014.

[145] X. ZHANG *et al.*, “Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods,” *Sci. Rep.*, **4**:4596, 2014.

[146] H. R. MARDANI, M. FOROUZANI, M. ZIARI, AND P. BIPARVA, “Visible light photo-degradation of methylene blue over Fe or Cu promoted ZnO nanoparticles,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **141**:27, 2015.

[147] S. RAJENDRAN, M. M. KHAN, F. GRACIA, J. QIN, V. K. GUPTA, AND S. ARUMAINATHAN, “Ce<sup>3+</sup>-ion-induced visible-light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO<sub>2</sub> nanocomposite,” *Sci. Rep.*, **6**:31641, 2016.

[148] A. DAS, M. PATRA, M. HAZARIKA, AND R. G. NAIR, “ZnO-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite: An efficient solar photocatalyst,” in *AIP Conference Proceedings*, 2019.

[149] R. SARAVANAN *et al.*, “ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents,” *J. Colloid Interface Sci.*, **452**:126, 2015.

[150] Y. WANG, X. ZHANG, AND C. HOU, “Facile synthesis of Al-doping 1D ZnO nanoneedles by co-precipitation method for efficient removal of methylene blue,” *Nano-Structures and Nano-Objects.*, **16**:250, 2018.

[151] J. QIN, X. ZHANG, C. YANG, M. CAO, M. MA, AND R. LIU, “ZnO microspheres-reduced graphene oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of methylene blue dye,” *Appl. Surf. Sci.*, **392**:96, 2017.

[152] Y. SAKATANI, D. GROSSO, L. NICOLE, C. BOISSIÈRE, A. SOLER-ILLIA, AND C. SANCHEZ, “Optimised photocatalytic activity of grid-like mesoporous TiO<sub>2</sub> films: Effect of crystallinity, pore size distribution, and pore accessibility,” *J. Mater. Chem.*, **16**:77, 2006.

- [153] Y. KIM AND S. KANG, "Effect of particle size on photoluminescence emission intensity in ZnO," *Acta Mater.*, **59**:3024, 2011.
- [154] X. CHEN, Z. WU, D. LIU, AND Z. GAO, "Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes," *Nanoscale Res. Lett.*, **12**:143, 2017.
- [155] M. B. SAHANA, C. SUDAKAR, A. DIXIT, J. S. THAKUR, R. NAIK, AND V. M. NAIK, "Quantum confinement effects and "band gap" engineering of SnO<sub>2</sub> nanocrystals in a MgO matrix," *Acta Mater.*, **60**:1072, 2012.
- [156] P. RAUWEL, M. SALUMAA, A. AASNA, A. GALECKAS, AND E. RAUWEL, "A Review of the Synthesis and Photoluminescence Properties of Hybrid ZnO and Carbon Nanomaterials," *Journal of Nanomaterials*. 2016.
- [157] X. WANG *et al.*, "Enhanced UV Emission from ZnO on Silver Nanoparticle Arrays by the Surface Plasmon Resonance Effect," *Nanoscale Res. Lett.*, **16**:8, 2021.
- [158] Z. HU, X. ZHANG, J. LI, AND Y. ZHU, "Comparative Study on the Regeneration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Graphene Oxide Composites," *Front. Chem.*, **8**:150, 2020.
- [159] H. YAN *et al.*, "Effects of the oxidation degree of graphene oxide on the adsorption of methylene blue," *J. Hazard. Mater.*, **258**:191, 2014.
- [160] X. WANG, S. YANG, H. LI, W. ZHAO, C. SUN, AND H. HE, "High adsorption and efficient visible-light-photodegradation for cationic Rhodamine B with microspheric BiOI photocatalyst," *RSC Adv.*, **4**: 42530, 2014.