

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

Beatriz Usher Libório Baixo

**Fotocatálise de corantes por filmes de ZnO dopados com Al: Avaliação de
desempenho e aplicações**

PRESIDENTE PRUDENTE

2025

Beatriz Usher Libório Baixo

Fotocatálise de corantes por filmes de ZnO dopados com Al: Avaliação de desempenho e aplicações

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração: Química dos Materiais, sob orientação da Prof^a.Dra. Agda Eunice de Souza e coorientação da Prof^a.Dra. Marcela Prado Silva Parizi e da Prof^a.Dra. Rosane Freire Boina.

Orientador (a): Prof. Dr^a. Agda Eunice de Souza

PRESIDENTE PRUDENTE 2025

Baixo, Beatriz Usher Libório.

Fotocatálise de corantes por filmes de ZnO dopados com Al: Avaliação de desempenho e aplicações / Beatriz Usher Libório Baixo. - Presidente Prudente, 2025
59 f.: tabs., fotos.

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientadora: Agda Eunice de Souza

Coorientadora: Rosane Freire Boina

Coorientadora: Marcela Prado Silva Parizi

1. ZnO. 2. Alvos Cerâmicos. 3. Fotocatálise. 4. Filmes Finos. 5. Azul de Metileno. I. Título

IMPACTO DA PESQUISA NA SOCIEDADE

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de filmes finos de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO e AZO) obtidos via magnetron sputtering, visando suas aplicações em processos fotocatalíticos para degradação de poluentes orgânicos. Os filmes finos obtidos apresentaram bom desempenho na fotodegradação do corante azul de metileno. Os filmes dopados com 1%, 2% e 3% de alumínio, respectivamente, indicam uma boa relação entre a dopagem e a atividade fotocatalítica.

IMPACT OF THE RESEARCH ON SOCIETY

This study aims to develop thin films of zinc oxide and aluminum-doped zinc oxide (ZnO and AZO) obtained via magnetron sputtering, targeting their application in photocatalytic processes for the degradation of organic pollutants. The resulting thin films exhibited good performance in the photodegradation of the methylene blue dye. The films doped with 1%, 2%, and 3% aluminum, respectively, demonstrated a favorable relationship between the doping level and photocatalytic activity.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE BEATRIZ USHER LIBÓRIO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 28 de novembro de 2025, às 10h, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de BEATRIZ USHER LIBÓRIO, intitulada **Fotocatálise de corantes por filmes de ZnO dopados com Al: Avaliação de desempenho e aplicações**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESP / Câmpus de Presidente Prudente - FCT, Profa Dra CÁTIA ALEXANDRA LEÇA GRAÇA (Participação Virtual) do(a) Engenharia Química / Faculdade de Engenharia do Porto, Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - Unesp, Após a exposição pela mestranda e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, a discente recebeu o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Documento assinado digitalmente
 AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS
Data: 28/11/2025 11:49:06-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS

*Dedico este trabalho ao meu eterno
companheiro e amigo canino Snoopy,
que agora é uma estrelinha. Sua
presença iluminou meus dias e me
acompanhou com amor incondicional
nos momentos mais desafiadores.
Esta conquista também é sua.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me ajudar a enxergar o lado bom de tudo e a manter o pensamento positivo em todas as situações, bem como pela resiliência que me permitiu concluir este trabalho.

À minha família: ao meu pai, Gilmário, e à minha mãe, Norma, por sempre me apoiarem, incentivarem, torcerem pela minha felicidade e realização profissional, e fazerem tudo ao seu alcance para me ajudar sempre. E à minha irmã, Natália, por, mesmo morando em outra cidade, sempre se fazer presente e manter viva a nossa amizade de infância até os dias de hoje.

Agradeço também ao meu esposo e melhor amigo, Fernando, pelo apoio incondicional, por sempre me incentivar a estudar e pelo seu trabalho incansável, que me proporcionou todas as condições para seguir minha trajetória acadêmica; aos meus companheiros caninos Frajola e Charlie; e à memória de Snoopy e Toddy, que agora são estrelinhas no céu.

À minha orientadora, professora Dra. Agda Eunice de Souza Albas, por me acolher de portas abertas e aceitar me orientar, pelo carinho, paciência, generosidade e profissionalismo que tanto admiro. E, sobretudo, por confiar em meus esforços na execução deste trabalho e por tudo o que representa em minha vida profissional e pessoal.

Agradeço também às professoras Dra. Rosane Freire Boina e Dra. Marcela Prado Silva Parizi, minhas coorientadoras, pela generosidade em aceitarem me orientar. Agradeço pela disponibilidade, pelo olhar atento e pela contribuição valiosa na construção deste trabalho.

A todos os colegas do LCGRS, em especial à Thariany e ao Bruno por terem me ajudado sempre, pelas risadas e companheirismo de sempre. Agradeço também à Flávia por ter me ajudado me ensinando técnicas que coloquei em prática nos experimentos.

A todos os meus familiares e amigos, pelo apoio e a todas as pessoas que

aqui não foram citadas, mas que contribuíram de forma direta ou indireta, não apenas para a realização deste trabalho, mas durante essa jornada científica.

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

RESUMO

O ZnO é um composto inorgânico cristalino semicondutor, caracterizado por sua estrutura wurtzita hexagonal, elevada estabilidade térmica e ampla energia de *band gap* (~3,37 eV). Sendo amplamente estudado devido às suas propriedades de alta excitonicidade a temperatura ambiente e a alta transparência óptica, o que fazem dele um material atrativo para diversas aplicações. Determinadas propriedades e aplicação do ZnO podem ser avaliadas no material disposto na forma de pós, bulks ou filmes finos em função de diversos parâmetros, incluindo condições de síntese, precursores e dopantes. Nesta conjuntura, este trabalho mostra resultados de um estudo sobre a capacidade de filmes finos de ZnO e ZnO dopado com Al para aplicações na fotocatalise do corante orgânico azul de metileno. Os filmes finos foram preparados usando a técnica de deposição por *magnetron sputtering*. Foram utilizados alvos cerâmicos de ZnO e ZnO dopado com 1, 2 e 3% (mol) de Al, nomeados como AZO1, AZO2 a AZO3, respetivamente. A deposição dos filmes foi realizada durante um tempo de 30min e 60min em substrato de vidro e silício sob rotação e em temperatura ambiente, usando gás argônio como atmosfera inerte. Os filmes foram caracterizados por várias técnicas e testados na fotocatalise com o corante de azul de metileno (AM). Os resultados mostraram que todos os filmes possuem atividade fotocatalítica. Entretanto, a dopagem com Al tende a diminuir a sensibilidade dos filmes finos aplicados à fotocatalise do corante AM. Estes resultados podem estar associados a um equilíbrio entre separação de cargas, absorção de luz e área ativa, que é mais evidente para os filmes ZnO, tanto nos tempos de 30 e 60min de deposição. Para o tempo de deposição de 30min os filmes que apresentaram resultados foram os de óxido de zinco dopado com 3% de alumínio (AZO3) e óxido de zinco dopado com 1% de alumínio (AZO1). O filme de óxido de zinco dopado com 2% de alumínio (AZO2) AZO2 apresentou desempenho inferior quando comparado aos demais, que pode ser devido a um excesso de defeitos e recombinação de cargas. Enquanto no tempo de deposição de 60min os filmes que apresentarem melhores resultados foram os de óxido de zinco dopado com 1% de alumínio (AZO1), óxido de zinco dopado com 2% de alumínio (AZO2). O filme de óxido de zinco dopado com 3% de alumínio (AZO3) AZO3 apresentou desempenho inferior na atividade fotocatalítica.

Palavras-chave: ZnO, alvos cerâmicos, fotocatalise, filmes finos, azul de metileno.

ABSTRACT

ZnO is an inorganic crystalline semiconductor compound characterized by its hexagonal wurtzite structure, high thermal stability, and wide band gap energy (~ 3.37 eV). It has been widely studied due to its strong excitonic properties at room temperature and high optical transparency, which make it an attractive material for various applications. Certain properties and applications of ZnO can be evaluated when the material is in the form of powders, bulks, or thin films, depending on several parameters including synthesis conditions, precursors, and dopants. In this context, this work presents the results of a study on the capability of ZnO and Al-doped ZnO thin films for the photocatalysis of the organic dye methylene blue. The thin films were prepared using the magnetron sputtering deposition technique. Ceramic targets of ZnO and ZnO doped with 1, 2, and 3% (mol) of Al were used, named AZO1, AZO2, and AZO3, respectively. The deposition of the films was carried out for 30 and 60 minutes on glass and silicon substrates under rotation and at room temperature, using argon gas as an inert atmosphere. The films were characterized by several techniques and subjected to photocatalysis using methylene blue (MB) dye. The results showed that all films exhibited photocatalytic activity. However, Al doping tends to decrease the sensitivity of the thin films applied to the photocatalysis of MB dye. These results may be associated with a balance between charge separation, light absorption, and active surface area, which is more evident for ZnO films at both 30 and 60 minutes of deposition. For the 30-minute deposition time, the films that showed the best results were those of zinc oxide doped with 3% aluminum (AZO3) and zinc oxide doped with 1% aluminum (AZO1). The zinc oxide film doped with 2% aluminum (AZO2) showed lower performance compared to the others, which may be due to an excess of defects and charge recombination. For the 60-minute deposition time, the films that presented the best results were those of zinc oxide doped with 1% aluminum (AZO1) and zinc oxide doped with 2% aluminum (AZO2). The zinc oxide film doped with 3% aluminum (AZO3) showed inferior photocatalytic activity.

Keywords: ZnO, ceramic targets, photocatalytic, thin films, methylene blue.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de ZnO (NOORHASHIMAH, 2017; OGBUEHI, 2025) ...	17
Figura 2: Formação de vacância e defeitos intersticiais na estrutura ZnO (CHAVES, 2014)	18
Figura 3: Demonstração cinética das partículas em: (a) magnetron sputtering e (b) sputtering convencional (DEL CACHO, 2010)	20
Figura 4: Mecanismo da fotoativação de uma partícula de TiO ₂ irradiada por luz UV (WOLFF, 2022)	23
Figura 5: (a) Sputtering; (b) câmara de deposição (Fonte: autor)	25
Figura 6: Solução de AM diluída. (Fonte: autor).....	27
Figura 7: Estrutura Utilizada no processo de fotocatalise (Fonte: autor)	28
Figura 8: Sistema de fotocatalise contendo filme fino, vidro relógio e solução de azul de metileno. (Fonte: autor).....	29
Figura 9: Difractogramas de Raios X dos filmes ZnO e AZO depositados durante: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos (Fonte: autor)	30
Figura 10: Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia do fóton dos filmes dos filmes de ZnO e AZO depositados durante 30 e 60 minutos (Fonte: autor)	33
Figura 11 Imagem MEV dos filmes depositados em substrato de Si nos tempos de 30 e 60 minutos (Fonte: autor)	34
Figura 12: a) Gráfico de A_t/A_0 em função do tempo para os filmes com 30 min de deposição. b) Gráfico de A_t/A_0 em função do tempo para os filmes com 60 min de deposição (Fonte: autor)	37
Figura 13: Gráfico de Logaritmo natural da concentração do corante azul de metileno A_t/A_0 em função do tempo para os filmes depositados durante: (a) 30 minutos e (b) 60 minutos (Fonte: autor)	37
Figura 1A: Imagens de MEV ZnO 30 minutos (Fonte: autor).....	48
Figura 2A: Imagens de MEV AZO1 30 minutos (Fonte: autor)	48
Figura 3A: Imagens de MEV AZO2 30 minutos (Fonte: autor)	49
Figura 4A: Imagens de MEV AZO3 30 minutos (Fonte: autor)	49
Figura 1B: Fotólise corante Azul de Metileno 6 horas (Fonte: autor).....	50
Figura 2B: Fotocatalise filme fino de ZnO 6 horas com tempo de deposição de 30min	

(Fonte: autor)	50
Figura 3B: Fotocatálise filme fino de AZO1 6 horas com tempo de deposição de 30min (Fonte: autor)	51
Figura 4B: Fotocatálise filme fino de AZO2 6 horas com tempo de deposição de 30min (Fonte: autor)	51
Figura 5B: Fotocatálise filme fino de AZO3 6 horas com tempo de deposição de 30min (Fonte: autor)	52
Figura 6B: Fotocatálise filme fino de ZnO 6 horas com tempo de deposição de 60min (Fonte: autor)	52
Figura 7B: Fotocatálise filme fino de AZO1 6 horas com tempo de deposição de 60min (Fonte: autor)	53
Figura 8B: Fotocatálise filme fino de AZO2 6 horas com tempo de deposição de 60min (Fonte: autor)	53
Figura 9B: Fotocatálise filme fino de AZO3 6 horas com tempo de deposição de 60min (Fonte: autor)	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros dimensionais e taxa de deposição dos filmes de ZnO e AZO

(Fonte: autor)31

Tabela 2: Tamanho médio das partículas medidas a partir das imagens MEV (Fonte:

autor)35

Tabela 3: Parâmetros Cinéticos dos filmes finos com 30 e 60 minutos de deposição

(Fonte: autor) 38

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Al Alumínio

AZO Óxido de zinco dopado com alumínio

MEV Microscopia Eletrônica de varredura

TCO Óxido condutor transparente

Zn Zinco

ZnO Óxido de zinco

Sumário

1.	Introdução	17
2.	Revisão Bibliográfica	18
2.3	Aplicações tecnológicas e técnicas de preparação de filmes finos de AZO	21
2.4	Sputtering.....	22
2.5	Processos Oxidativos Avançados: Fotocatálise Homogênea e Heterogênea.....	24
3.	Materiais e Métodos.....	27
3.2	Caracterização filmes AZO.....	28
3.2.2	Perfilometria	28
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.2.4	Espectroscopia de absorção na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	29
3.2.5	Solução de azul de metileno	30
3.2.6	Fotocatálise do Azul de Metileno utilizando Filmes Finos	30
4.	Resultados e discussões.....	32
4.1	Caracterização Filmes Finos	32
5.	Fotocatálise Filmes Finos utilizando Azul de Metileno	40
6.	Conclusão	45
7.	Referências.....	46
	Apêndice A – Imagens de MEV dos Filmes de ZnO e ZnO dopados com Al (AZO).....	53
	Apêndice B – Gráficos de Absorbância UV-Vis da Fotólise e Fotocatálise dos Filmes Finos nos tempos de deposição de 30 e 60 minutos.	55

1. Introdução

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo *n*, com estrutura cristalina hexagonal e band gap em torno de 3,3 eV, e apresenta elevada energia de ligação. Esse material se destaca por ser branco na região do espectro visível, apresentar baixa toxicidade, boa estabilidade química e possuir excelentes propriedades ópticas e elétricas, além de ser economicamente viável. Devido a esse conjunto de características, o ZnO tem sido amplamente aplicado em diversas áreas, como revestimentos resistivos, sensores de gases, fotodetectores de radiação ultravioleta, processos de fotocatalise, óxidos condutores transparentes (TCOs) e células solares (RAMADAN, 2022). Suas propriedades podem ser ajustadas ou otimizadas por meio da dopagem com diferentes elementos, conforme os requisitos específicos da aplicação.

A dopagem do ZnO é um método no qual elementos químicos distintos são inseridos intencionalmente em sua estrutura cristalina, com o objetivo de alterar ou melhorar características elétricas, ópticas, estruturais ou catalíticas do material (ZHANG; JUNG; LUO, 2015). Um exemplo bastante estudado é o ZnO dopado com alumínio (AZO), que se destaca por apresentar alta condutividade elétrica e boa transparência na faixa do visível, além de ser uma alternativa economicamente viável devido à disponibilidade de seus constituintes. Essas propriedades fazem do AZO um material atrativo para aplicações como óxidos condutores transparentes (CHEN, LU, WANG, LI e LIU, 2014). Além disso, filmes finos de ZnO dopado com diferentes concentrações de alumínio, como 1%, 2% e 3%, apresentam variações de desempenho dependendo da aplicação. Alguns estudos demonstram que esses filmes possuem potencial para atuar na fotocatalise de poluentes orgânicos, como, por exemplo, o corante azul de metileno (ALI, 2019; RADHIKA, 2020).

A estabilidade térmica e química do ZnO dopado com alumínio, combinada à sua alta mobilidade eletrônica, torna esse material promissor para aplicações em fotocatalise, especialmente no que tange à degradação de corantes como o azul de metileno (RIAZ, 2019). A adição de alumínio ao ZnO tem sido amplamente estudada, justamente por influenciar significativamente suas propriedades fotocatalíticas, otimizando a capacidade de decompor substâncias orgânicas sob irradiação (ALI, 2019). Nesse contexto, filmes finos de ZnO dopados com alumínio (AZO) têm sido amplamente investigados devido ao seu potencial de melhorar a eficiência em

processos fotocatalíticos. Estudos demonstram que a dopagem com Al pode aumentar a cristalinidade, reduzir o tamanho dos grãos e ampliar a área superficial, resultando em maior atividade fotocatalítica (JAYAKUMAR, RAJESH, SANTHOSH, 2020). Embora as propriedades do AZO sejam conhecidas e bem estabelecidas, ainda há uma lacuna no entendimento de como a dopagem com diferentes concentrações de Al impacta o desempenho dos filmes finos na fotodegradação do azul de metileno, destacando a necessidade de mais pesquisas que explorem as condições ideais para aprimorar sua atividade fotocatalítica e expandir suas possíveis aplicações ambientais (SELVARAJ, 2022).

Neste contexto, este trabalho apresenta os resultados de um estudo sobre o desenvolvimento de filmes finos de ZnO dopado com alumínio (AZO), os quais foram utilizados no processo de fotocatalise do corante azul de metileno. Os filmes finos foram produzidos por meio da técnica de magnetron sputtering, utilizando alvos de ZnO e AZO. A pesquisa demonstrou que a dopagem com alumínio influencia significativamente a eficiência fotocatalítica dos filmes, destacando seu potencial em processos de degradação de compostos orgânicos, como o azul de metileno.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um material com excelentes propriedades como uma larga banda de valência (3,37eV a temperatura ambiente), alta estabilidade química bem como uma alta constante piezoelétrica e uma baixa constante dielétrica.

Como resultado, esse material pode ser utilizado em atividades envolvendo sensores de gás, emissores de luz UV, dispositivos piezoelétricos, células solares e atividades fotocatalíticas (RAMADAN, 2022).

O ZnO é um pó cerâmico de coloração branca e com estrutura molecular covalente que apresenta hibridização sp^3 e que também exibe propriedades anfóteras (DIAS, 2006).

É um material que cristaliza facilmente quando apresenta forma de nanopartículas

(CHIANG, 2011) e se decompõe em temperaturas que são superiores a 2070 K sob pressão atmosférica.

O ZnO cristaliza predominantemente na estrutura wurtzita (hexagonal), que é a fase termodinamicamente mais estável à temperatura e pressão ambiente (ÖZGÜR, 2005). Possui simetria hexagonal e pertence ao grupo espacial $P6_3mc$. Na estrutura wurtzita, cada átomo de zinco está coordenado tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio, e vice-versa, resultando em um número de coordenação igual a 4. Essa coordenação tetraédrica contribui para a polaridade da estrutura, que é um fator importante para as propriedades piezoelétricas e ópticas do ZnO, como a alta mobilidade eletrônica (KIM, 2001; ÖZGÜR, 2005).

Além da fase wurtzita, o ZnO pode cristalizar nas estruturas zinblenda e rocksalt, embora estas sejam menos comuns sob condições ambientais normais.

A estrutura zinblenda é cúbica, pertencente ao grupo espacial $F-43m$, e apresenta a mesma coordenação tetraédrica (4) que a wurtzita, porém com arranjo atômico diferente. Essa fase pode ser estabilizada em filmes finos sob determinadas condições de crescimento, conferindo propriedades optoeletrônicas distintas devido à simetria cúbica (COLLINS; DE LA PENA, 1998).

A terceira estrutura, rocksalt, é uma fase cúbica de alta pressão pertencente ao grupo espacial $Fm-3m$, em que os átomos de Zn e O apresentam coordenação octaédrica (número de coordenação 6). Essa fase ocorre somente sob pressões elevadas e possui propriedades eletrônicas e estruturais significativamente diferentes, como um menor band gap, que pode influenciar o comportamento do ZnO em aplicações específicas (PAUL, 2010).

Portanto, a predominância da fase wurtzita, com sua estrutura polar e coordenação tetraédrica, é fundamental para as propriedades ópticas, elétricas e piezoelétricas do ZnO, enquanto as outras fases oferecem alternativas para engenharia de propriedades em condições especiais de síntese ou uso.

A Figura 1 mostra as três estruturas do ZnO.

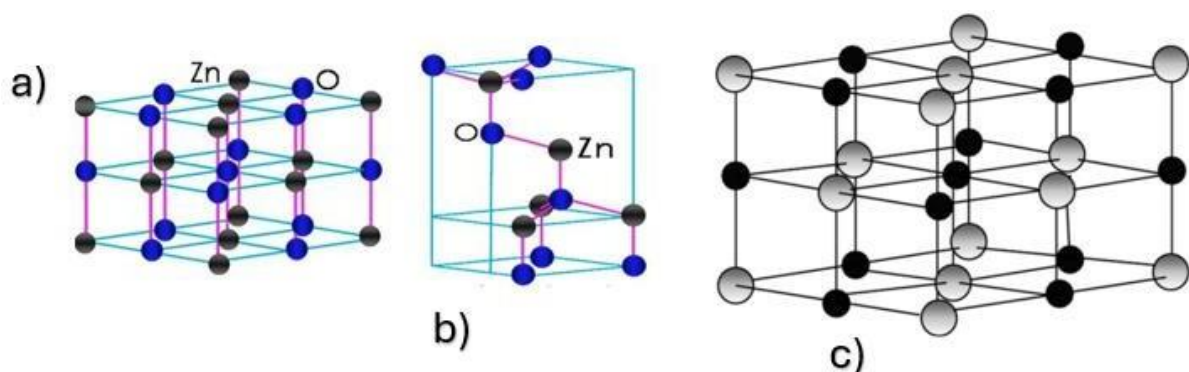


Figura 1: Estrutura cristalina do ZnO. a) estrutura wurtzita (B4). b) estrutura zincblenda. c) rocksalt (NOORHASHIMAH,2017; OGBUEHI, 2025).

2.2 Óxido de Zinco dopado com Alumínio (AZO)

O óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) é um material amplamente estudado devido às suas propriedades melhoradas em relação ao ZnO puro, principalmente no que concerne à condutividade elétrica e transparência única. A dopagem com alumínio introduz átomos intersticiais na rede cristalina do ZnO, resultando em modificações estruturais e eletrônicas (ÖZGÜR, 2005).

O AZO mantém a estrutura cristalina wurtzita (hexagonal) do ZnO devido à similaridade dos raios iônicos do Al^{3+} (0,054 nm) e do Zn^{2+} (0,074 nm), o que permite a substituição parcial dos íons de Zn^{2+} pelos de Al^{3+} sem alterar significativamente a estrutura (LOOK, 2001). Entretanto, em concentrações muito altas de dopagem, podem ocorrer distorções na rede cristalina e até a formação de fases secundárias, como Al_2O_3 (LEE, 2003).

A presença de defeitos intrínsecos na rede cristalina pode levar a uma relação não estequiométrica no ZnO, resultante da perda de oxigênio. Esse processo gera vacâncias de oxigênio (V_O) ou ocorre pela migração de átomos de zinco para posições intersticiais no retículo cristalino (Zn_i). A Figura 2 apresenta a formação dessas vacâncias e defeitos intersticiais na estrutura cristalina do ZnO (LOOK, 2001).

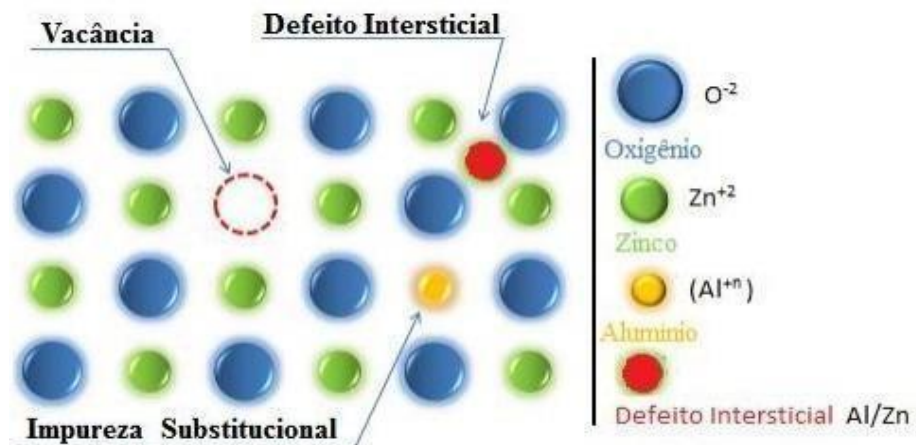


Figura 2: Formação de vacância e defeitos intersticiais na estrutura AZO (CHAVES, 2014).

2.3 Aplicações tecnológicas e técnicas de preparação de filmes finos de AZO

Filmes finos de óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) são materiais amplamente estudados e utilizados devido às suas excelentes propriedades fotocatalíticas, podendo ser utilizados em dispositivos eletrônicos, sensores, células solares e fotocatalise.

O AZO pode ser aplicados em camadas condutoras transparentes (TCO - Transparent Conductive Oxides) e displays de cristal líquido (LCD). Seu uso em sensores gasosos, como NO_2 , H_2 e O_3 , também se faz presente, devido à sua alta reatividade e capacidade de condução elétrica, além de sua aplicação em sensores de umidade e temperatura (SALES, 2024). Na fotocatalise, também é utilizado, principalmente na degradação de corantes e outros contaminantes ambientais. Esta aplicação se deve à sua atividade fotocatalítica melhorada com a dopagem de alumínio, que pode acelerar a decomposição de poluentes quando exposto à luz UV, sendo uma alternativa atraente para purificação ambiental (HASSAN, 2020).

2.4 Sputtering

A técnica de sputtering é amplamente utilizada quando se trata da produção de filmes finos, incluindo aqueles de óxido de zinco (ZnO) e ZnO dopado com alumínio (AZO). Essa técnica promove filmes homogêneos, com uma boa adesão ao substrato e controle preciso da composição e espessura. Em síntese, a técnica de sputtering envolve a ejeção de átomos de um alvo sólido por bombardeamento de íons, que se depositam sobre um substrato formando uma fina camada do material, a qual chamamos de filme fino (CHOPRA, 1983).

No sputtering, toda a superfície do alvo é a fonte. Essa fonte, composta pelo material que se deseja produzir o filme (de ZnO, por exemplo) corresponde à área que será bombardeada durante a deposição, cujos átomos serão ejetados com alta energia cinética.

Devido ao avanço na compreensão dos mecanismos envolvidos no sputtering, essa técnica se consolidou como uma das mais versáteis na obtenção de filmes finos de alta qualidade partindo de diversos materiais (SARKAR, 2010).

O processo começa em uma câmara de vácuo, onde o ar e outras impurezas devem ser removidas para criar um ambiente controlado e propício (NETO, 2019). Posteriormente, o gás inerte, geralmente argônio, será introduzido na câmara. Esse gás irá desempenhar um papel crucial no processo. Em seguida, é aplicada uma descarga elétrica que irá ionizar esse gás inerte. Tais íons positivos resultantes são acelerados em direção ao alvo, cátodo. Logo, esses íons bombardeiam sua superfície e ejetam os átomos do material. Os átomos caminham, então, pela câmara até colidirem e se depositarem na superfície do substrato (SCHROEDER, 2019).

O magnetron sputtering é uma técnica amplamente utilizada para a produção de filmes finos, sendo uma evolução do sputtering convencional. No sputtering tradicional, um gás inerte (geralmente argônio) é ionizado em uma câmara a vácuo, e os íons acelerados colidem com o alvo (cátodo), liberando átomos que se depositam sobre o substrato. No entanto, essa técnica apresenta baixa eficiência na geração de plasma, o que limita a taxa de deposição e pode exigir maiores temperaturas de substrato.

O magnetron sputtering, por sua vez, diferencia-se por utilizar ímãs posicionados atrás do alvo, criando um campo magnético paralelo à superfície do cátodo. Esse campo confina os elétrons próximos ao alvo, aumentando a densidade de plasma e a taxa de ionização do gás, o que resulta em maior eficiência de deposição, melhor qualidade dos filmes e menor aquecimento do substrato (FONTANA, 2018).

A técnica de magnetron sputtering passou por uma adaptação, onde o magnetron ficou mais próximo do alvo, resultando em campos magnéticos e trazendo mais vantagens se comparado a outras técnicas de deposição de filmes finos (FILHO, 1991).

O método de magnetron sputtering possui vantagens em relação à técnica convencional, pois promove boa aderência dos filmes depositados nos substratos, resultando em filmes finos de alta densidade e a decomposição de filmes dos diversos materiais, podendo ser utilizado para deposição de filmes a partir de alvos de mais de um componente (FILHO, 1991).

A disposição dos ímãs pode resultar em uma trajetória fechada até a superfície do alvo. O movimento contínuo dos elétrons entre o caminho e o alvo resulta na formação de um plasma de alta densidade, no qual os íons podem ser extraídos, melhorando a eficiência do bombardeio iônico (MATTOX, 2010). A Figura 3 mostra as diferenças entre o sputtering convencional e o magnetron sputtering, em função da região de campo magnético gerada próximo do cátodo pela presença dos ímãs.

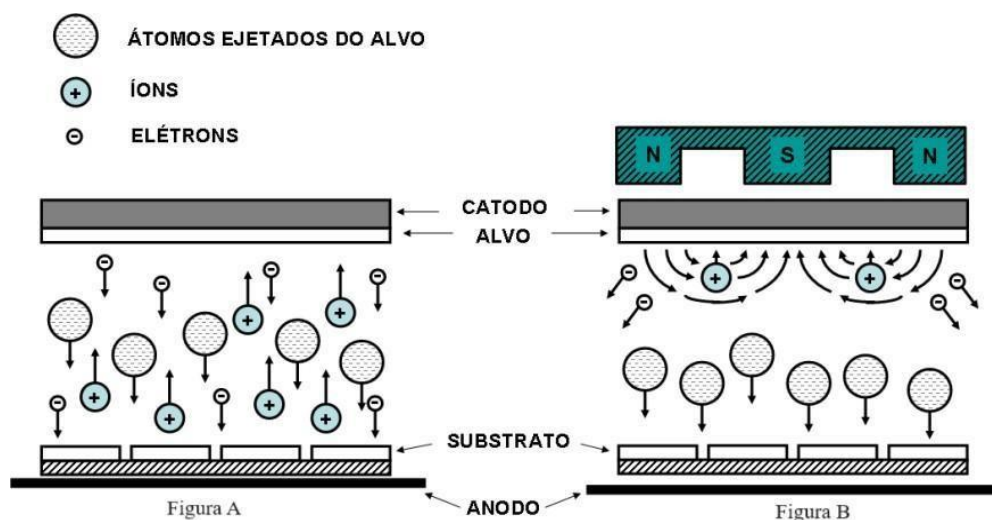


Figura 3: Ilustração do processo de deposição catódica: (a) magnetron sputtering e (b) sputtering convencional (DEL CACHO, 2010).

Na obtenção de filmes AZO, por exemplo, podem ser utilizados alvos cerâmicos ou uma combinação de alvos metálicos e cerâmicos.

2.5 Processos Oxidativos Avançados: Fotocatálise Homogênea e Heterogênea

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias voltadas para a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes presentes em efluentes líquidos e gasosos, baseando-se principalmente na geração de espécies reativas de oxigênio, com destaque para o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um dos agentes oxidantes mais potentes. Esses processos visam a mineralização completa dos contaminantes, ou seja, sua conversão em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos. Dentre os principais POA estão: ozonização (O_3), peroxidação com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), processos Fenton e foto-Fenton, e os baseados em radiação UV ou UV-visível. A escolha da técnica depende das características do poluente e das condições operacionais desejadas (NOGUEIRA; ZARA, 2020).

Os POA têm sido amplamente explorados para a degradação de contaminantes orgânicos em águas residuais culminando na geração de espécies altamente reativas, como os radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), que promovem a mineralização completa dos poluentes (CHONG, 2010). Entre as diversas abordagens de POA, a fotocatálise destaca-se por sua eficiência e versatilidade, podendo ser classificada em fotocatálise homogênea e heterogênea.

A fotocatálise é um tipo de POA que utiliza luz (geralmente UV ou visível), na presença de um catalisador, para gerar espécies reativas capazes de degradar poluentes orgânicos.

Na fotocatalise homogênea, tanto o catalisador quanto os reagentes estão todos na mesma fase, podendo ocorrer por exemplo em um meio líquido, por exemplo, sistemas foto-Fenton utilizam íons metálicos solubilizados que catalisam a formação de $\cdot\text{OH}$ a partir de peróxidos sob irradiação luminosa (PIGNATELLO, 2006). Tal abordagem permite uma boa dispersão dos reagentes, entretanto, pode apresentar desafios relacionados à recuperação e reciclagem dos catalisadores. Um exemplo clássico do processo foto-Fenton envolve a reação do ferro (Fe^{2+}) com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) sob irradiação UV. A reação gera radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), responsáveis pela oxidação dos compostos orgânicos. A limitação deste método está associada à faixa restrita de pH de operação (tipicamente em torno de 3), à necessidade de recuperação do ferro após o processo e à formação de lodo, uma vez que nessa faixa de pH temos uma alta solubilidade dos íons ferro (ALFANO, 2000).

Em contrapartida, a fotocatalise heterogênea envolve a utilização de catalisadores sólidos, que geralmente podem ser semicondutores, como o ZnO, que, ao serem excitados pela luz, geram pares elétron-lacuna na interface sólido-líquido. Esses portadores de carga migram até a superfície do catalisador, promovendo a formação de radicais e até mesmo de outras espécies oxidantes que atuam na degradação dos poluentes (HOFFMANN, 1995). Uma das principais vantagens desse método é a facilidade de separação e reuso do catalisador.

A radiação UV é essencial nesses processos porque fornece a energia necessária para a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do semicondutor, iniciando o processo fotocatalítico. A eficiência do processo está diretamente ligada à intensidade, ao comprimento de onda e ao tempo de exposição à radiação. Em materiais como TiO_2 , por exemplo, a excitação ocorre eficientemente com luz UV abaixo de 387 nm (correspondente ao band gap de $\sim 3,2$ eV). A Figura 4 ilustra o exemplo do processo oxidativo por fotocatalise na presença do TiO_2 . No caso de materiais modificados, como semicondutores dopados, é possível estender essa absorção para a região do visível (KHAN, 2002).

Nesse contexto, filmes finos de AZO (óxido de zinco dopado com alumínio) têm se destacado na aplicação da fotocatalise heterogênea. Nestes casos, a dopagem com alumínio pode melhorar a condutividade elétrica do ZnO e retardar a recombinação dos

elétrons e lacunas, aumentando a eficiência na geração de espécies reativas sob irradiação (ÖZGÜR, 2005). Nesses filmes, a alta área superficial e estabilidade também contribuem para torná-los particularmente promissores para o tratamento de efluentes industriais contendo resíduos persistentes.

Um exemplo prático de resíduo persistente, que será fruto de estudo nesta dissertação, é o corante azul de metileno, que é um poluente comum em descargas têxteis e industriais. Estudos demonstram que a utilização de filmes finos de AZO como fotocatalisadores promove a degradação do azul de metileno através da formação intensificada de $\bullet\text{OH}$ e outras espécies oxidantes que atacam as estruturas moleculares do corante (SILVA, 2020). A integração desses filmes em sistemas fotocatalíticos pode permitir o desenvolvimento de dispositivos de tratamento contínuo, potencializando a aplicação em larga escala.

Ademais, a combinação de processos fotocatalíticos heterogêneos com mecanismos homogêneos tem sido investigada para ampliar o espectro de absorção luminosa e otimizar a eficiência dos POA, criando sistemas híbridos que se beneficiam das vantagens de ambos os métodos (ZHANG, 2017). De forma a impulsionar avanços significativos na descontaminação de águas, essa combinação pode oferecer alternativas sustentáveis e de alto desempenho para o tratamento de efluentes contaminados (MENDONÇA, 2018).

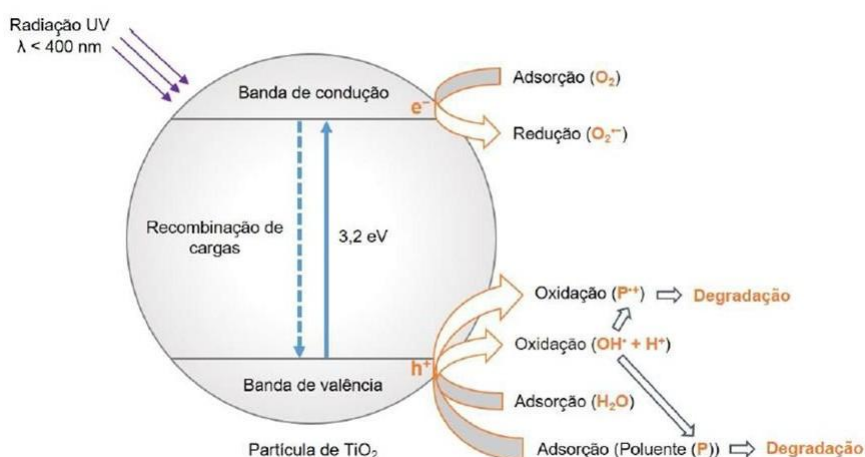


Figura 4: Mecanismo da fotoativação de uma partícula de TiO_2 irradiada por luz UV (WOLFF, 2022).

Em resumo, os POA e, especificamente, a fotocatalise – seja em sua forma homogênea ou heterogênea – representam ferramentas que podem ser utilizadas para a degradação de poluentes. A aplicação de filmes finos de AZO para a fotocatalise do azul de metileno, ilustra como a modificação de materiais semicondutores pode melhorar a eficiência dos processos oxidativos, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias ambientais avançadas.

3. Materiais e Métodos

3.1 Preparação filmes finos de ZnO e AZO

Filmes finos de ZnO e ZnO dopados com 1, 2 e 3% (em mol) de Al, denominados ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3, respectivamente, foram preparados por magnetron sputtering, usando alvos cerâmicos com as dopagens específicas para deposição nos filmes.

Os filmes finos de ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3 foram depositados em substratos de vidro e silício (Si), sendo utilizado uma potência de 80W e uma pressão de trabalho controlada da ordem de 3mTorr (0,3 Pa), sem o aquecimento da câmara. O gás argônio (Ar) foi utilizado como gás inerte de pulverização com um fluxo de 15 sccm (*standard cubic centimeters per minute*). Os filmes foram depositados durante de 30 e 60 min, com rotação a 60 rpm, em temperatura ambiente. Os filmes depositados em Si tiveram uma parte recoberta por fita Capton, visando promover um degrau para a determinação da espessura da camada de filme depositado. Os filmes foram caracterizados e aplicados em fotocatalise sem tratamentos térmicos prévios. Foi utilizado o sistema de pulverização catódica ORION 5 da AJA International, pertencente ao Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT-Unesp, que dispõe de dois alvos de 2 polegadas num arranjo confocal. A Figura 5 mostra o equipamento utilizado com sua câmara de deposição.

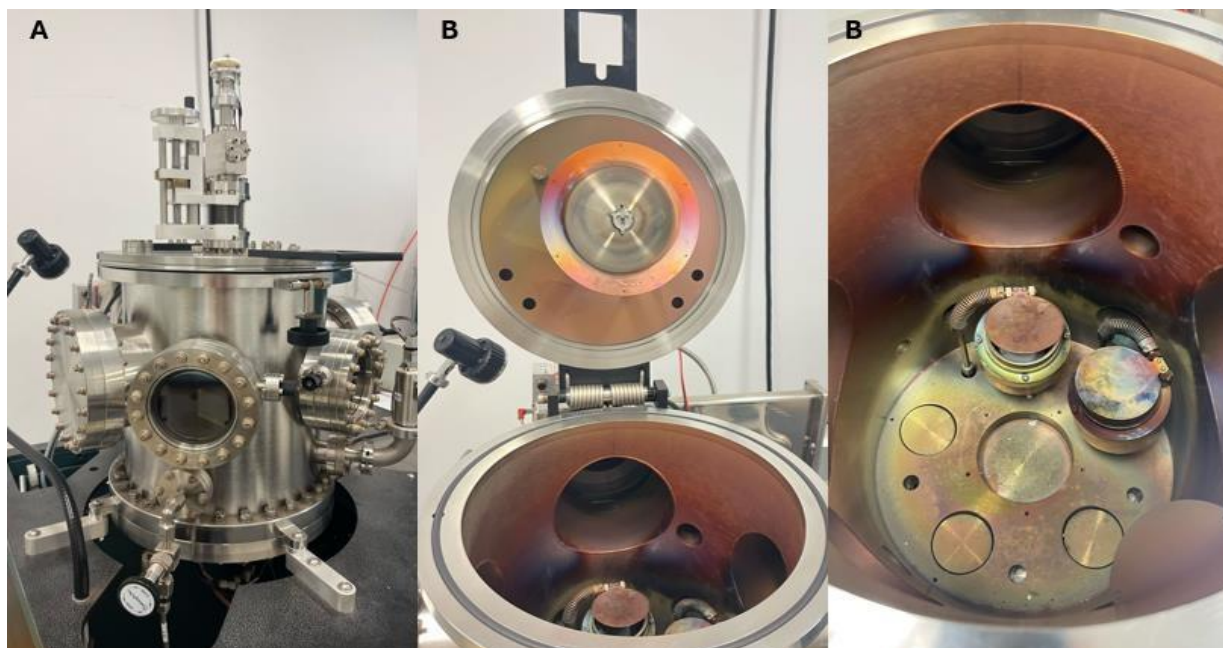


Figura 5: (a) Sputtering; (b) câmara de deposição (Fonte: autor).

3.2 Caracterização filmes AZO

3.2.1 Difração de Raios X

A Difração de Raios X (DRX) foi utilizada para determinar a cristalinidade dos filmes de ZnO e AZO, depositados em substrato de vidro. Para isso, foi utilizado um equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, usando radiação proveniente de tubo de cobre – $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e $\text{Cu K}\alpha_2$ ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$), operando com uma tensão de 40kV e uma corrente de 30 mA. As amostras foram analisadas em intervalo de ângulos 2θ de 10° a 80° , com uma velocidade de varredura de 2° por minuto em modo de varredura contínua, com incrementos de $0,02^\circ$, usando fendas de divergência e recepção fixadas em 1° e operava. Este equipamento pertence ao LCGRS da FCT-Unesp.

3.2.2 Perfilometria

A perfilometria foi utilizada, portanto, para determinar a espessura dos filmes

finos de ZnO e AZO depositados por sputtering sobre os substratos de silício (Si). A determinação da espessura dos filmes foi realizada usando um perfilômetro Veeco, modelo Dektak 150, pertencente ao Instituto de Física da USP-São Carlos. Para esta análise, o deslocamento de uma ponta de contato é responsável por acompanhar variações na altura de cada filme. As medições de espessura são efetuadas em cinco áreas distintas da amostra de filme.

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes foram submetidos à análise por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), usando um equipamento da Sigma Zeiss, pertencente ao Instituto de Física da USP-São Carlos. A obtenção de imagens de MEV dos filmes de ZnO e AZO permite analisar a morfologia superficial, a uniformidade, estimar o tamanho das partículas depositadas e a textura, além de identificar defeitos ou porosidade na superfície do filme.

3.2.4 Espectroscopia de absorção na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os filmes finos foram submetidos à caracterização por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), visando estimar a energia do band gap óptico do ZnO e da influência do Al nestes valores. Utilizou-se, para isso, um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600 com uma faixa de varredura entre 200 e 850 nm. O band gap óptico (E_g) foi determinado usando as equações 1 e 2 (WOOD, 1972; PAT, 2017).

$$h\nu\alpha = (h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

$$\alpha = 2,303 \cdot \frac{A}{t} \quad (2)$$

Nestas equações, h = constante de Planck, ν = frequência da radiação (UV-Vis),

n = tipo de transição eletrônica entre bandas, α = coeficiente de absorção, A = função de absorbância e t = espessura do filme

3.2.5 Solução de azul de metileno

A solução padrão utilizada nos ensaios de fotocatalise foi preparada dissolvendo, 0,0249 g de azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) da marca Synth, em um balão de 500 mL com água deionizada. Em seguida utilizou-se 2mL da solução inicial, sendo essa adicionada em um balão de 100 mL, adicionando água destilada, resultando em uma solução com 1 mg.L^{-1} de azul de metileno (Figura 6).



Figura 6 - Solução de AM diluída. Fonte: Autor.

3.2.6 Fotocatálise do Azul de Metileno utilizando Filmes Finos

Os filmes finos de ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3 com tempos de deposição de 30 e de 60 minutos foram testados em reações de fotocatalise visando avaliar o seu desempenho catalítico na fotodegradação do corante azul de metileno.

A fotocatalise heterogênea, na qual se utiliza um material semiconductor potencialmente catalítico, como óxido de zinco (ZnO), permite a degradação de

poluentes orgânicos, incluindo corantes como azul de metileno, utilizado neste trabalho.

Para o procedimento de degradação, foi desenvolvida uma espécie simplificada de reator fotocatalítico, eliminando a interferência de luz externa. O sistema foi montado dentro de uma capela (mantida fechada durante a reação) e consistia em uma adaptação de um agitador *jar test*, com três células de reação (agitadores), irradiadas por uma lâmpada UV. As soluções foram colocadas em placas de Petri para agitação e reação (Figura7).

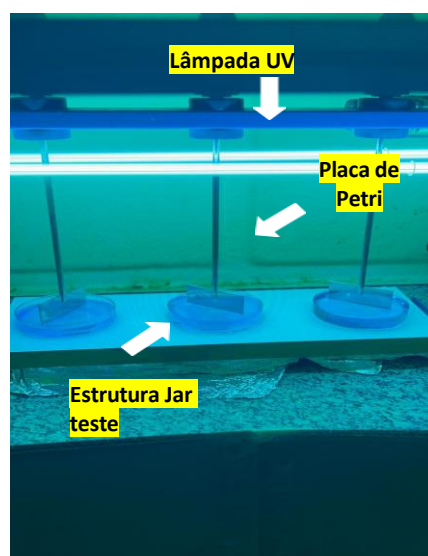


Figura 7: Estrutura utilizada no processo de fotocatalise. Fonte: Autor

A irradiação das soluções foi realizada por meio de duas lâmpadas UV de 75W (cada), fixadas a uma altura de 15cm acima das amostras e com um comprimento de onda de emissão de 254nm, parte do vidro temperado que protege a cabine de exaustão foi revestida com papel alumínio, de forma a se assegurar que nenhuma luz passasse.

Os ensaios foram realizados com um volume inicial de 100 mL da solução aquosa de azul de metileno colocada em cada placa de petri. Os ensaios ocorreram simultaneamente em triplicada, para cada amostra de filme utilizado.

Foi montada uma estrutura de forma que os filmes pudessem ficar adequadamente submersos na solução de azul de metileno, e, ao mesmo tempo, que

fosse possível manter o conteúdo sob a agitação magnética (Figura 8).



Figura 8 – Sistema de fotocatalise contendo filme fino, vidro relógio e solução de azul de metileno.

Fonte: Autor.

As análises foram feitas em um período de 6 horas. Neste período, alíquotas de 4 mL foram retiradas de hora em hora até que completasse 6 horas de reação.

Após a solução ser lida no UV-Vis ela era vertida novamente dentro da placa de petri de forma que não houvesse diminuição do volume da solução e possibilitasse que a reação de fotocatalise ocorresse seguindo todos os parâmetros adequados.

A concentração de corante foi monitorada por meio do espectro de absorbância utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo. O comprimento de onda de máxima absorção do corante analisado foi de 664nm.

Foi realizado um ensaio de fotólise, ou seja, sem a presença dos filmes nas soluções de corante. Este ensaio foi feito nas mesmas condições descritas, por um período de 6h.

4. Resultados e discussões

4.1 Caracterização Filmes Finos

A Figura 9 mostra os difratogramas de Raios X dos filmes de ZnO e AZO depositados em substrato de vidro durante 30 e 60 min. Os resultados mostram a presença de um único pico de difração em $2\theta = 34^\circ$, aproximadamente, indicando

crescimento com uma orientação preferencial no plano (002) da estrutura wurtzita, alinhada perpendicularmente ao substrato (KUCHIYAMA, 2011). A posição deste pico corresponde à ficha cristalográfica JPCDS 89-511.

Para os filmes depositados durante 30 min (Figura 9(a)), observa-se uma suave diminuição da intensidade do pico de difração conforme aumenta-se o teor de Al, o que sugere que o Al^{3+} substitui o Zn^{2+} na estrutura cristalina do ZnO. Além disso, observa-se um suave deslocamento da posição do pico para maiores valores de ângulo (2θ), para a amostra AZO3, neste tempo de deposição (30 min). Este comportamento pode ser explicado pela difusão de Al, que ocorre a partir da superfície do filme e promove o crescimento da fase Al: ZnO orientada no plano de menor energia. A diferença de raio iônico entre Al^{3+} e Zn^{2+} pode resultar na retração da rede cristalina, levando a um deslocamento do pico (002) para maiores valores de ângulo. Este comportamento, porém, foi observado somente para o teor de 3 % (mol) do dopante na rede ZnO.

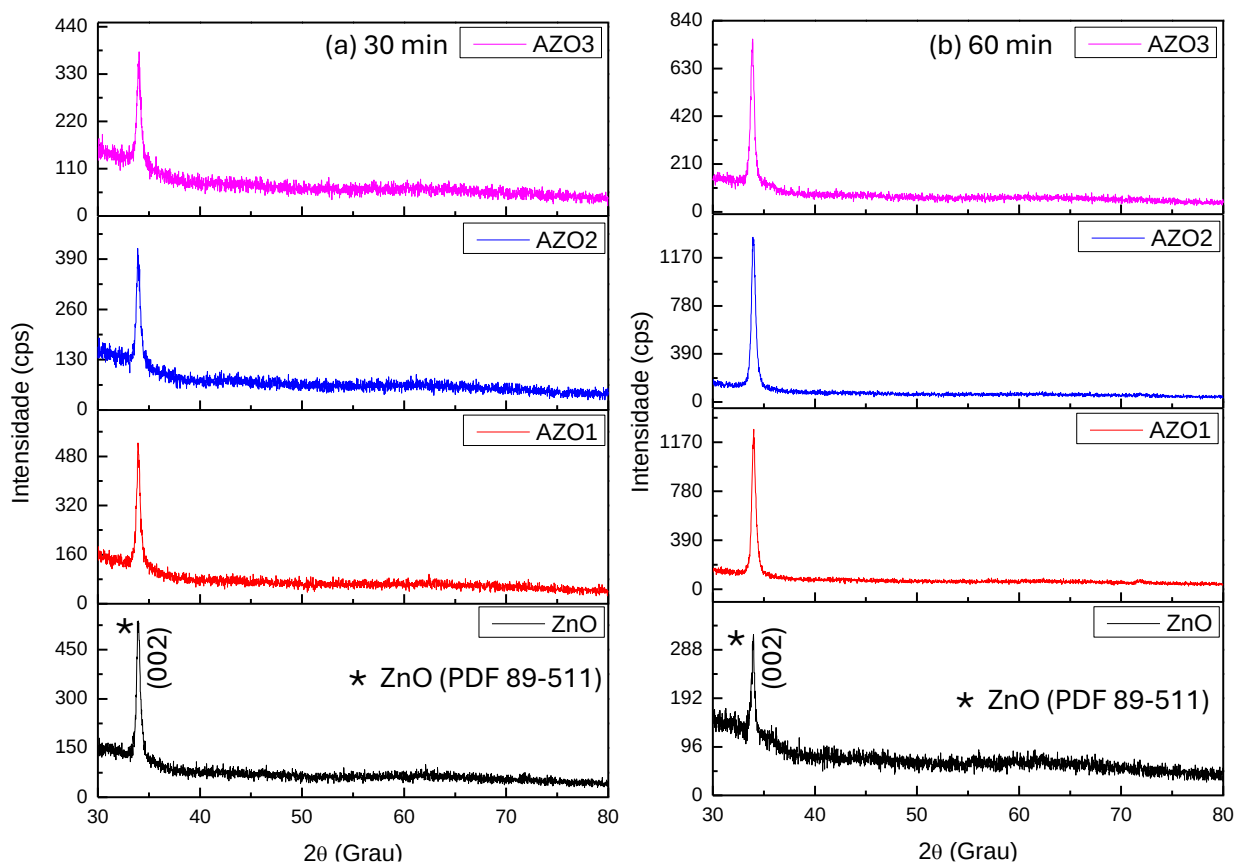


Figura 9: Difratogramas de Raios X dos filmes ZnO e AZO depositados durante: (a) 30 minutos; (b) 60 minutos (Fonte: autor).

Para os filmes depositados durante 60 min (Figura 9(b)), este deslocamento não

é observado, tampouco a diminuição frequente na intensidade do pico de difração com o aumento do teor de Al na estrutura ZnO. Por outro lado, a intensidade do pico de difração apresenta maior intensidade quando comparado à mesma amostra depositada em menor tempo (30 min). Este comportamento pode estar relacionado à acomodação da estrutura cristalina contendo Al ao longo do tempo.

Com os dados de DRX, foi possível estimar a dimensão média dos cristalitos, aplicando a equação de Scherrer (SALES, 2024). A Tabela 1 mostra os valores médio do tamanho médio de cristalino (D, em nm), a espessura média dos filmes (em nm), determinada pela perfilometria e a taxa de deposição (em nm/min).

Tabela 1: Parâmetros dimensionais e taxa de deposição dos filmes de ZnO e AZO

Tempo de deposição	Filme	D (nm)	Espessura (nm)	Taxa de deposição (nm/min)
30	ZnO	63,45	98,33 ± 32,15	3,28
	AZO1	87,73	82,00 ± 21,83	2,73
	AZO2	94,58	63,00 ± 12,29	2,10
	AZO3	94,67	64,67 ± 7,51	2,16
60	ZnO	93,52	134,60 ± 7,30	2,24
	AZO1	454,25	112,80 ± 6,10	1,88
	AZO2	299,88	107,50 ± 3,11	1,79
	AZO3	115,17	91,75 ± 10,84	1,53

Os resultados mostram que o tamanho médio de cristalito, para os filmes depositados durante 30 min, aumenta com o percentual de Al na rede ZnO, sendo mais evidente para o teor de 1 e 2% (mol). Este resultado sugere que o Al pode atuar como centro de nucleação durante a deposição destes filmes, favorecendo o crescimento de grãos no estágio inicial da deposição. Por outro lado, a espessura dos filmes diminui com a presença do Al até 2% (mol), aumentando suavemente para o teor de 3% do dopante. Essa suave variação pode estar relacionada à menor mobilidade superficial dos átomos de Zn e O na presença do Al³⁺, restringindo o crescimento dos cristalitos.

O fato do raio de zinco ser maior do que o raio do alumínio justifica a contração e explica o comportamento observado também.

A taxa de deposição dos filmes acompanha essa tendência, diminuindo até 2% de dopante e aumentando para o teor de 3% de Al.

Já para os filmes depositados durante 60 min, observa-se um aumento expressivo no tamanho médio de cristalitos e na espessura dos filmes, quando comparados àqueles depositados por 30 min. Este comportamento sugere uma maior coalescência dos grãos e, conseqüentemente, uma compactação dos filmes. Porém, com o aumento do percentual de Al de 2 e 3 %mol, ocorre uma diminuição da espessura e da taxa de deposição, sugerindo que o excesso de Al pode reduzir a eficiência de remoção dos átomos do alvo para serem depositados no substrato. Isso pode ser decorrente da maior energia de ligação entre o Al e o O.

Em relação à espessura, observa-se, de maneira geral, um aumento com o tempo de deposição dos filmes, como esperado. Porém, diminui com o percentual de Al na rede do ZnO. Em relação à taxa de deposição, observa-se que há uma redução em função do aumento do dopante Al na rede hospedeira do ZnO e, também em relação ao tempo de deposição. Este comportamento pode estar relacionado novamente à fatores como maior energia de ligação Al-O, por exemplo, ou ainda, à formação de uma superfície mais densa do alvo, que pode comprometer o processo de pulverização catódica.

Considerando que os parâmetros de deposição dos filmes (potência, fluxo de gás) foram mantidos constantes para todos os filmes, sugere-se a possibilidade de que as diferenças observadas estejam associadas à composição química e à microestrutura do alvo de AZO, que podem ter contribuído para alterar a taxa de sputtering e a mobilidade das espécies durante o crescimento do filme.

A Figura 10 mostra os resultados da absorção na região do UV-Vis dos filmes de ZnO e AZO depositados durante 30 e 60 min, juntamente com os valores do band gap óptico, determinado pelas equações 1 e 2. Observa-se que, para a amostra depositada em 30 min, os valores de energia do gap aumentam suavemente com o aumento do teor de Al na estrutura ZnO. Para as amostras depositadas e 60 min, esse aumento é mais evidente para a incorporação de 1 mol% de Al, em relação à amostra ZnO. Para os demais filmes deste conjunto de amostras, a variação do gap óptico não sofre variações significativas.

O aumento discreto em relação à presença do dopante também foi identificado em outras pesquisas presentes na literatura. Segundo relatos, o aumento dos valores

de Eg em função da incorporação de Al na estrutura do ZnO pode estar associada ao chamado efeito Burstein-Moss, que corresponde a um fenômeno característico de semicondutores no qual há incremento na concentração de portadores de carga livres (OCHOA-MARTÍNEZ, 2017). Tal comportamento está alinhado com as propriedades observadas nos filmes de AZO.

A substituição de íons Zn^{2+} por Al^{3+} gera um desequilíbrio de cargas que pode favorecer o aumento no número de portadores. Isso leva ao preenchimento parcial da banda de condução do ZnO, elevando o nível de Fermi até próximo da borda superior da banda proibida e, conseqüentemente, resultando em uma leve ampliação do band gap. Por outro lado, há estudos que indicam uma redução nos valores do band gap com o aumento do teor de Al, especialmente em filmes obtidos por técnicas de deposição distintas, como o spin coating, por exemplo (SHOLEHA, in press).

Observa-se que o aumento da energia de band gap com o incremento do teor de alumínio na estrutura é mais evidente para o tempo de deposição de 30 minutos, não sendo observado o mesmo comportamento para o tempo de deposição de 60 minutos. Esse resultado pode ser explicado pela combinação de efeitos relacionados à composição química, à qualidade cristalina e à evolução microestrutural do filme ao longo do tempo de crescimento.

Do ponto de vista físico, a incorporação de alumínio em semicondutores tende a aumentar a energia de band gap, uma vez que compostos ricos em alumínio apresentam bandas proibidas maiores quando comparados a materiais equivalentes com menor fração desse elemento. Esse comportamento está associado à modificação da estrutura eletrônica do material, com elevação da borda da banda de condução e/ou abaixamento da borda da banda de valência, resultando em um aumento da lacuna energética (MORKOÇ, 2008; SZE; NG, 2007).

Para o tempo de deposição de 30 minutos, o crescimento do filme ocorre, em geral, em um regime no qual a espessura ainda é relativamente reduzida, favorecendo uma melhor acomodação da rede cristalina e uma incorporação mais homogênea do alumínio. Nessas condições, os efeitos da composição química predominam sobre outros fatores estruturais, de modo que o aumento do teor de alumínio se reflete diretamente no aumento da energia de band gap do material (PONCE; BOUR, 1997).

Por outro lado, para o tempo de deposição de 60 minutos, o crescimento

prolongado do filme pode levar ao surgimento de efeitos secundários que impactam suas propriedades eletrônicas. Entre esses efeitos destacam-se o relaxamento de tensões internas acumuladas durante o crescimento, o aumento da densidade de defeitos cristalinos — como discordâncias, vacâncias e defeitos pontuais — e possíveis processos de segregação ou redistribuição do alumínio na estrutura. Tais defeitos podem introduzir níveis eletrônicos dentro da banda proibida ou alterar localmente a estrutura de bandas, reduzindo a dependência direta da energia de band gap em relação à composição química (CALLISTER; RETHWISCH, 2018; MORKOÇ, 2008).

Em termos práticos, o aumento da energia de band gap corresponde ao aumento da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Isso implica que é necessária uma maior quantidade de energia para promover a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, seja por excitação térmica, aplicação de campo elétrico ou absorção de fótons (SZE; NG, 2007). Como consequência, materiais com maior energia de band gap tendem a apresentar menor condutividade intrínseca, maior estabilidade térmica e absorção óptica restrita a fótons de maior energia, ou seja, de menor comprimento de onda (PONCE; BOUR, 1997).

Dessa forma, os resultados indicam que, para tempos de deposição mais curtos, a energia de band gap é predominantemente governada pela composição do material. Em contrapartida, para tempos de deposição mais longos, passam a prevalecer efeitos estruturais e associados a defeitos cristalinos, que podem mascarar ou limitar o impacto do aumento do teor de alumínio sobre as propriedades eletrônicas do filme.

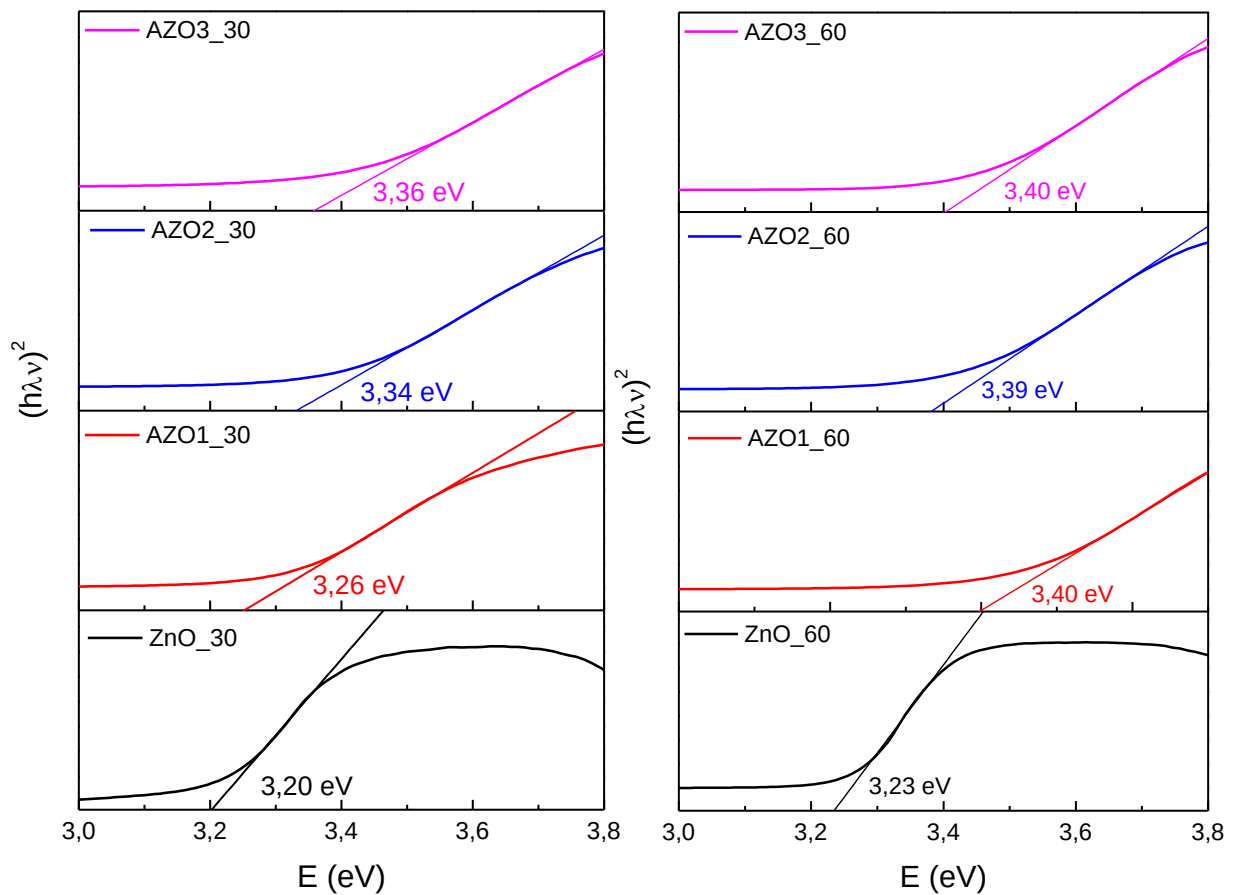


Figura 10: Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia do fóton dos filmes dos filmes de ZnO e AZO depositados durante 30 e 60 minutos (Fonte: autor).

A Figura 11 mostra as imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de ZnO e AZO depositados por 30 e 60 min, as demais figuras de MEV encontram-se no apêndice deste trabalho. Os filmes apresentam contornos de grãos bem definidos e variações no tamanho. Aparentemente, o filme de ZnO apresenta uma maior variação do tamanho dos grãos ou partículas. Com o aumento do tempo de deposição de 30 para 60 min é observado um suave aumento no tamanho médio dos grãos. Por outro lado, com o aumento do percentual do dopante Al, ocorre uma diminuição deste tamanho, aumentando a densidade dos filmes. A diminuição do tamanho de grãos em função da presença de Al na rede hospedeira ZnO pode provocar, portanto, uma diminuição da transmissão de portadores de carga nos limites de fronteira destes grãos e, conseqüentemente, as propriedades elétricas destes filmes serão alteradas (LEE, 2020). Observa-se ainda que, com o aumento do teor de Al, os filmes mostram uma diminuição aparente no tamanho das partículas depositadas, o que promove um aumento na densidade da área recoberta.

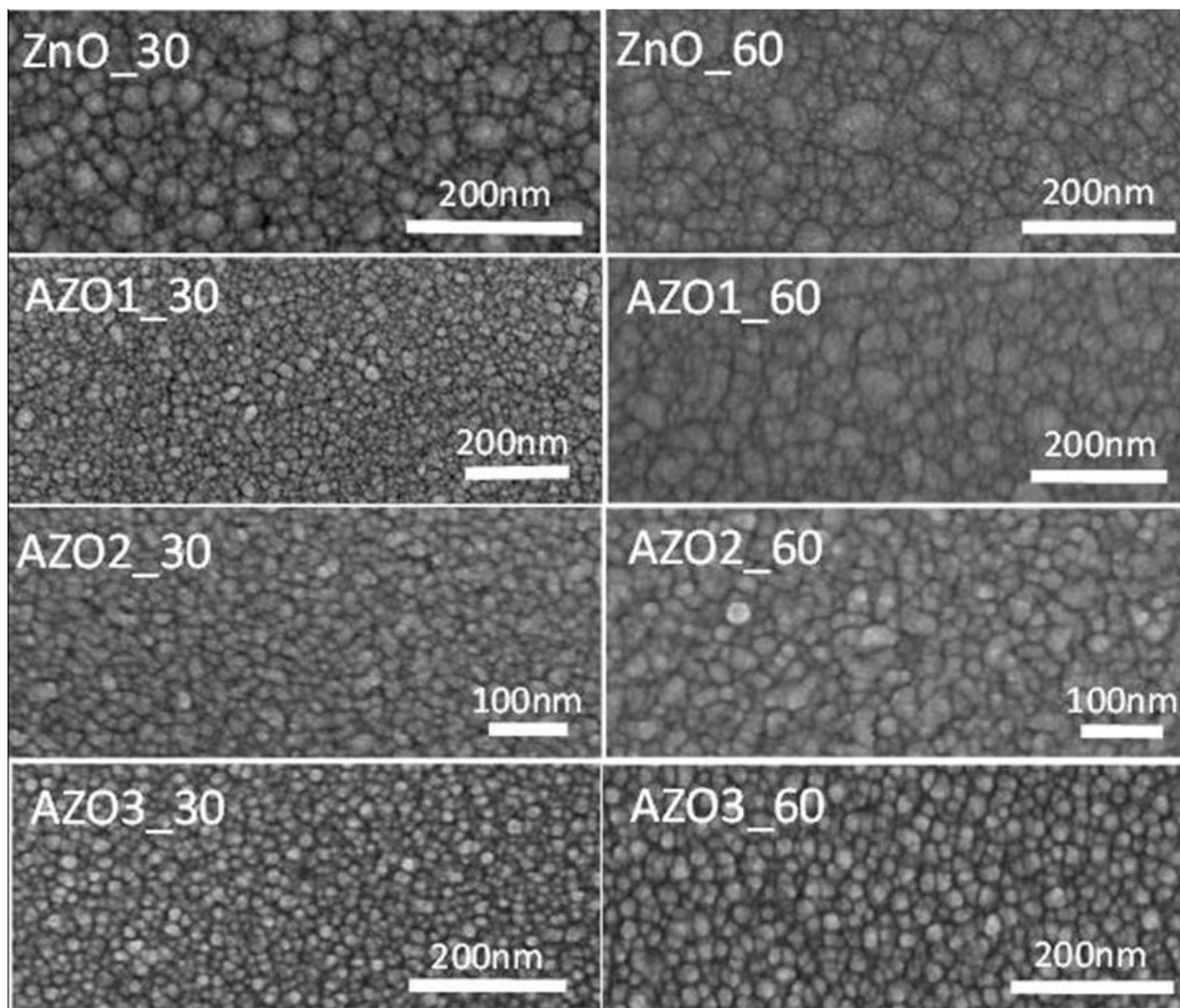


Figura 11: Imagem MEV dos filmes depositados em substrato de Si nos tempos de 30 e 60 minutos (Fonte: autor)

Com uma morfologia superficial composta por grãos com formato predominantemente esférico, distribuídos de maneira relativamente uniforme, a dopagem do ZnO com Al^{3+} , que substitui Zn^{2+} na rede cristalina devido a seu menor raio iônico ($0,54 \text{ \AA}$ para Al^{3+} contra $0,74 \text{ \AA}$ para Zn^{2+}), introduz distorções na estrutura que podem afetar tanto o crescimento quanto a coalescência dos grãos durante a formação do filme.

Essas alterações estruturais impactam diretamente em propriedades como área superficial e número de defeitos, fatores cruciais para aplicações fotocatalíticas. Assim, a análise da imagem de MEV reforça a importância do tempo de deposição combinado ao teor de dopante na determinação da morfologia final do material e, conseqüentemente, de seu desempenho funcional.

A Tabela 2 dispõe dos intervalos do tamanho de grãos, que foram determinados a partir das imagens de MEV (Apêndice A) para cada um dos filmes.

Tabela 2: Tamanho médio das partículas medidas a partir das imagens MEV

Filmes	Tamanho de partícula (nm)	
	30 min	60 min
ZnO	9 a 47	21 a 72
AZO1	24 a 33	44 a 62
AZO2	17 a 33	23 a 37
AZO3	19 a 22	19 a 27

5. Fotocatálise Filmes Finos utilizando Azul de Metileno

A absorbância do azul de metileno na região do UV-Vis, mostrada no Apêndice B foi utilizada para determinação da degradação do corante em função do tempo. A Figura 1B (Apêndice B) corresponde aos resultados da fotólise do corante azul de metileno, e os demais, aos resultados das fotocatálises realizadas na presença dos filmes de ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3. Com filmes de ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3 depositados nos tempos de 30 minutos, e os filmes ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3, nos tempos de 60 minutos, respectivamente.

Os espectros de absorbância obtidos por espectroscopia UV-Vis (em apêndice) permitem avaliar a eficiência da fotodegradação do corante azul de metileno na presença dos filmes fotocatalisadores. O corante apresenta um pico característico de absorbância em torno de $\lambda = 664$ nm, relacionado à sua estrutura cromofórica (PEREIRA, 2020). Durante o processo de fotocatalise, a diminuição da intensidade desse pico ao longo do tempo indica a quebra da estrutura do corante e, portanto, sua degradação (LIMA, 2022).

A estrutura cromofórica é a porção da molécula responsável por sua coloração, sendo composta por sistemas de ligações duplas conjugadas que absorvem luz em determinadas faixas do espectro eletromagnético. No caso do azul de metileno, esse cromóforo é responsável pela absorção na região do vermelho (em torno de 664 nm), conferindo à substância sua cor azul típica (MATIAS, 2010). Quando o corante é submetido à ação de um agente fotocatalítico eficiente, como os filmes de AZO, a estrutura cromofórica é gradualmente destruída, resultando na perda da capacidade de absorção nessa faixa e indicando a degradação do composto (HOUAS, 2001; GAYA e ABDULLAH, 2008).

Os resultados apresentados mostram uma redução progressiva da absorbância do azul de metileno após a exposição à luz UV na presença dos diferentes filmes (ZnO e AZO), conforme ilustrado nas figuras de 2B a 9B do Apêndice B. No tempo de deposição de 30 minutos, essa diminuição é mais acentuada para o filme ZnO, sugerindo maior atividade fotocatalítica, seguida por AZO3 e AZO1. O filme AZO2, por outro lado, apresentou a menor redução de absorbância, indicando desempenho inferior. Enquanto no tempo de deposição de 60 minutos essa diminuição foi acentuada para o filme de ZnO, sugerindo melhor atividade fotocatalítica, seguida por AZO1 e AZO2. O filme AZO3 foi o que apresentou menor taxa de absorbância e de degradação, conforme é possível observar também através dos dados tabulares.

Portanto, os dados obtidos por UV-Vis evidenciam o potencial de degradação do azul de metileno por meio da comparação entre os espectros antes e após o ensaio fotocatalítico. A eficiência do processo está diretamente relacionada à intensidade da queda do pico em 664 nm, sendo possível, assim, quantificar e comparar a atividade fotocatalítica de cada material avaliado (ZHENG; LIU, 2014; DANESHVAR et al., 2007).

A figura 12 mostra os gráficos dos valores de absorbância em função do tempo para o tempo de 30 e 60 minutos de deposição. É observado uma diminuição nos valores de absorbância com o passar do tempo, indicando uma degradação do corante.

A figura 13 mostra o logaritmo natural desta relação em cada tempo de coleta da alíquota, para as os filmes de ZnO e AZO, também nos tempos de 30 e 60 minutos de deposição. Estes gráficos permitem avaliar a cinética da reação, sendo possível a obtenção de constante de velocidade e ordem da reação, o que evidenciou em ambos os tempos de deposição, que a reação apresentou uma cinética de primeira ordem, quanto maior o valor da constante maior será a velocidade da reação.

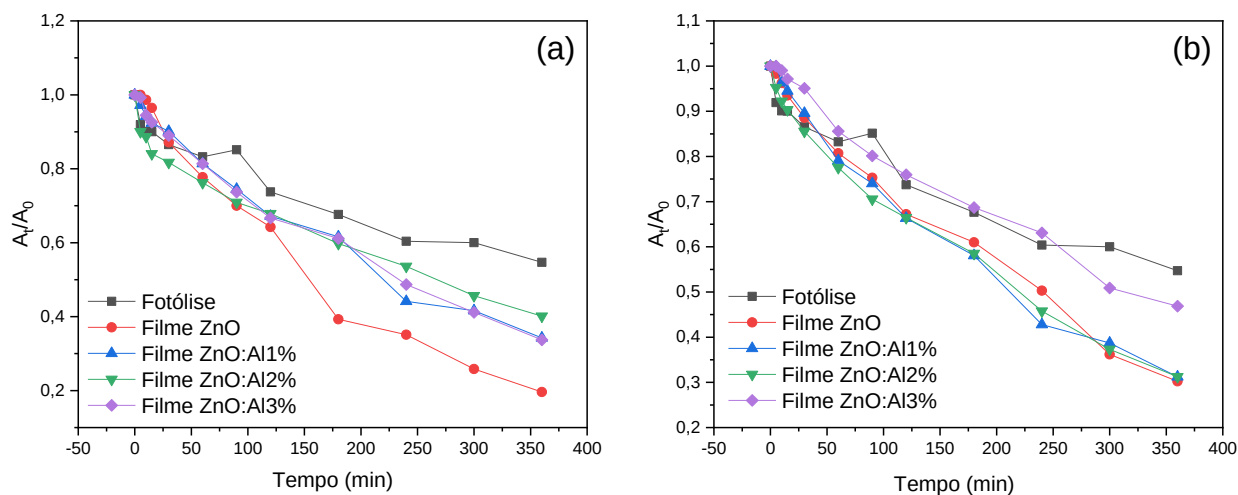


Figura 12: (a) Gráfico de A_t/A_0 em função do tempo para os filmes com 30 min de deposição; (b) Gráfico de A_t/A_0 em função do tempo para os filmes com 60 min de deposição (Fonte: autor).

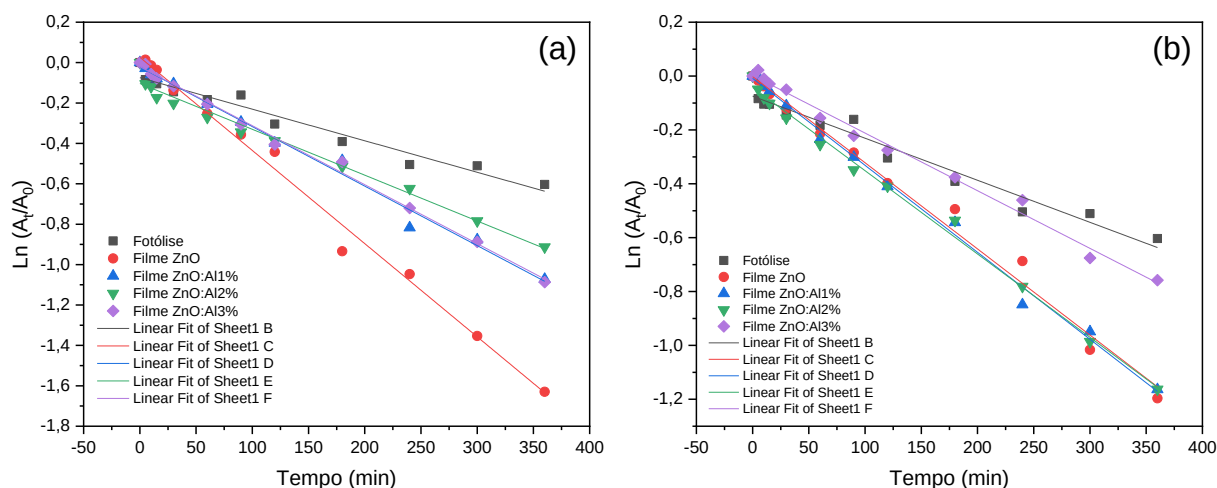


Figura 13: Gráfico de Logaritmo natural da concentração do corante azul de metileno A_t/A_0 em função do tempo para os filmes depositados durante: (a) 30 minutos e (b) 60 minutos (Fonte: autor)

A Tabela 3 mostra os resultados correspondentes à taxa de degradação do azul de metileno durante as análises de fotólise e fotocatalise, por 6 horas utilizando os

filmes de ZnO e AZO, depositados durante 30 e 60 min.

Tabela 3: Parâmetros Cinéticos dos filmes finos com 30 e 60 minutos de deposição

Tempo de deposição dos filmes (min)		Taxa de degradação (%)	K (min)	$t_{1/2}$ (min)	R
	Fotólise	45,3	0.00156	444,2	0.9591
30	Filme ZnO	80,4	0.00461	150,3	0.9924
	Filme AZO1	65,7	0.00295	234,9	0.9901
	Filme AZO2	59,8	0.00227	305,3	0.9819
	Filme AZO3	66,3	0.00292	237,3	0.9955
60	Filme ZnO	69,8	0.00156	444,2	0.9591
	Filme AZO1	68,8	0.0032	216,5	0.9886
	Filme AZO2	68,7	0.00323	214,5	0.9949
	Filme AZO3	53,1	0.00214	323,8	0.9906

A eficiência da degradação fotocatalítica do azul de metileno pode ser adequadamente descrita pela constante cinética aparente K, uma vez que os elevados valores do coeficiente de correlação linear ($R \approx 1$) indicam um comportamento de pseudo-primeira ordem para todas as amostras (HERRMANN, 1999; FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Observa-se que valores mais elevados de K estão diretamente associados a maiores taxas de degradação e menores tempos de meia-vida ($t_{1/2}$) evidenciando reações mais rápidas. O filme de ZnO depositado por 30 minutos apresentou o maior valor de K ($0,00461 \text{ min}^{-1}$), acompanhado da maior eficiência de degradação (80,4%), indicando elevada atividade fotocatalítica decorrente da eficiente geração e separação dos pares elétron-lacuna (HERRMANN, 1999).

Em contraste, a fotólise apresentou o menor valor de K, confirmando que a radiação luminosa isoladamente é insuficiente para promover a degradação significativa do corante, reforçando o papel essencial do fotocatalisador no processo (FUJISHIMA; ZHANG; TRYK, 2008).

Os filmes dopados com alumínio (AZO) apresentaram valores intermediários de K, sugerindo que a dopagem modifica as propriedades eletrônicas do ZnO, podendo tanto favorecer a separação de cargas quanto introduzir centros de recombinação, limitando a cinética da reação (MORKOÇ, 2008; CALLISTER; RETHWISCH, 2018).

Além disso, o aumento do tempo de deposição de 30 para 60 minutos não resultou em incremento sistemático de K, indicando que efeitos associados à maior espessura e à formação de defeitos estruturais podem reduzir a eficiência fotocatalítica, como

observado para a amostra AZO3 (HERRMANN, 1999).

Esses resultados demonstram que a constante cinética K é um parâmetro decisivo para a comparação da atividade fotocatalítica dos filmes finos, refletindo diretamente a influência da dopagem e das condições de deposição na degradação do azul de metileno.

Com base nos valores das taxas de degradação, pode-se avaliar a influência do potencial de degradação relacionada à cada porcentagem do dopante alumínio, e, sua influência na reação.

Como já observado nos espectros de absorção, os filmes com tempo de deposição de 30 minutos, ZnO apresenta a maior taxa de degradação, quando comparado aos demais, atingindo ~80% de degradação ao final de 6h, seguido pelos filmes AZO3 e AZO1, com taxa de degradação de 66 e 65%, respectivamente. Enquanto os filmes com tempo de deposição de 60 minutos, ZnO também apresentou uma maior taxa de degradação, atingindo ~69% de degradação ao final de 6h, seguido pelos filmes AZO1 e AZO2, com taxa de degradação de 68,8 e 68,7%, respectivamente. Estes resultados mostram que as taxas de degradação estão relacionadas aos fatores estruturais, eletrônicos e superficiais do ZnO e do ZnO dopado com alumínio. Em outras palavras, a dopagem com Al modifica a estrutura do ZnO, alterando propriedades como a geração de portadores de carga e a formação de defeitos.

Com base nas análises de todas as taxas de degradação e o tempo de deposição dos filmes, pode-se aferir que o band-gap direciona o resultado das reações. Uma vez que à medida que o teor de alumínio aumenta no ZnO o band gap vai aumentando, sendo cada vez preciso mais energia para excitar os mesmos fótons. Ou seja, para a mesma energia de radiação, são excitados menos fótons, deixando o catalisador (filme fino) menos eficaz.

A dopagem pode, portanto, ter alterado a estrutura eletrônica do ZnO, deslocando sua banda de absorção, devido ao efeito Burstein-Moss.

Enquanto no filme AZO2, um excesso de elétrons pode ter deslocado a borda de absorção para menores comprimentos de onda, reduzindo a absorção efetiva no espectro relevante para a fotocatalise, no filme AZO3, embora a absorção possa ser levemente otimizada, a mobilidade de cargas pode estar comprometida devido à dispersão eletrônica causada pelo dopante, resultando na porcentagem de degradação calculada (POONGODI e ANANTHAKUMAR, 2013).

De forma análoga, a morfologia, tamanho de partículas depositadas e sua área

superficial também influenciaram nos resultados obtidos. A presença do dopante também alterou a rugosidade e a área superficial disponível para adsorção do azul de metileno, como observado nas imagens de MEV (em apêndice A) (YANG, 2021).

Os filmes AZO2 podem ter apresentado menor porosidade ou menor área ativa, e, com isso, a adsorção do corante pode ter sido menos eficiente, prejudicando a fotocatalise, quando utilizado o filme com tempo de deposição de 30 minutos. Já nos filmes com tempo de deposição de 30 minutos de ZnO, AZO3 e AZO1, uma maior área ativa disponível para a degradação do corante pode ter contribuído com os resultados mais eficientes.

Os filmes com tempo de deposição de 60 minutos se comportaram conforme o esperado quando se há um aumento do band gap devido o aumento do teor de alumínio na estrutura do ZnO.

6. Conclusão

Os resultados deste trabalho demonstraram a viabilidade de produzir filmes finos de ZnO e ZnO dopado com Al a partir de alvos cerâmicos obtidos por reação em estado sólido. Os filmes apresentaram crescimento preferencial na direção (002) da estrutura Wurtzita, com band gap variando de ~3,2 a 3,3 eV com o teor do dopante. Os tamanhos de grãos depositados também variam com a presença do Al na estrutura ZnO. Os testes fotocatalíticos indicaram que a eficiência está diretamente relacionada à concentração de dopante e tempo de deposição. Os melhores resultados foram alcançados com os filmes no tempo de deposição de 30 minutos de ZnO e o AZO3 (dopagem com 3% de Al). A dopagem com 3% de Al foi considerado, portanto, a condição mais favorável, por proporcionar melhor separação de cargas, absorção UV e área ativa. Já o filme AZO2, com dopagem com 2% de Al, apresentou a menor taxa de degradação. Já o filme AZO1, com dopagem de 1% de Al, apresentou um resultado de degradação ligeiramente melhor, em relação ao AZO2, que auxilia na eficiência fotocatalítica dos filmes de ZnO contendo Al. Enquanto no tempo de deposição de 60 minutos, os filmes que apresentaram melhores resultados de degradação no tempo de 6 horas de fotocatalise foram os filmes de ZnO e AZO1 (dopagem com 1% de Al), seguidos pelos filmes de AZO2 e AZO3.

7. Referências

ALFANO, O. M. et al. Photochemical reactors. *Photochemical & Photobiological Sciences*, Cambridge, v. 1, n. 9, p. 793-808, 2000.

ALI, N.; ZADA, A.; ZAHID, M.; ISMAIL, A.; RAFIQ, M.; RIAZ, A.; KHAN, A. Enhanced photodegradation of methylene blue with alkaline and transition-metal ferrite nanophotocatalysts under direct sunlight irradiation. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 66, n. 4, p. 402–408, 2019.

CHAVES, L. S.; SILVA, M. A.; PEREIRA, A. F.; ALMEIDA, L. M.; SOUZA, J. A. Influência da dopagem de alumínio na estrutura e propriedades ópticas de filmes finos de ZnO. *Revista Brasileira de Física Aplicada*, v. 34, n. 2, p. 123–128, 2014.

CHAVES, M. Efeito da pressão em filmes finos de ZnO:Al por RF magnetron sputtering reativo. 2014. 92f. Dissertação Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista - UNESP, Sorocaba, 2014.

CHEN, Z.; ZHU, L.; HONG, L.; XUE, C.; LIU, M.; ZHENG, X.; HU, Y.; YE, Q.; HU, X. AZO (ZnO: Al) Transparent Conductive Film Prepared by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition and its Performances in Comparison with ZnO Film. *Asian Journal of Chemistry*, v. 26, n. 6, p. 1625–1627, 2014.

CHIANG, T. C.; FANG C. H.; SHANG W. K.; YANG F. C. The effect of C60 on the ZnO-nanorod surface in organic–inorganic hybrid photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 740. (2011).

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.

CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent Conductors—A Status Review. *Thin Solid Films*, v. 102, p. 1–46, 1983.

COLLINS, R. W.; DE LA PENA, L. ZnO thin films: structure and optical properties. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 16, n. 3, p. 1176–1181, 1998.

DA SILVA WOLFF, Gabriel et al. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA: UMA REVISÃO SOBRE OS MÉTODOS PROMISSORES DE IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO. Revista Técnico-Científica do IFSC, v. 1, n. 12, p. 1-19, 2022.

DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of methylene blue in the presence of ZnO: An investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 162, n. 2–3, p. 317–324, 2004.

DEL CACHO, Vanessa Duarte. Produção e caracterização de guias de onda de telureto e germanato para aplicações em optoeletrônica. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

DIAS, C. A. C. M. JÚNIOR, H. R. P. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. *Revista Matéria*, 11, 267. (2006).

FILHO, S. E. magnetron sputtering planar construção e aplicação. 1991. 131 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1991.

FONTANA, L. C.; SAGÁS, J. C.; TOMYAMA, M. Estudo do confinamento de elétrons em um sistema magnetron sputtering em função da configuração e intensidade do campo magnético. Joinville: Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC/CCT, 2018.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. (2008). Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9(1), 1–12.

HASSAN, M. A.; ALI, S. F.; ALI, M. A.; ALI, M. A.; ALI, M. A.; ALI, M. A.; ALI, M. A. Enhanced photocatalytic removal of cyanotoxins by Al-doped ZnO nanoparticles with visible-LED irradiation. *Toxins*, v. 13, n. 1, p. 66, 2020.

HOFFMANN, Michael R.; MARTIN, Scot T.; CHOI, Wonyong; BAHNEMANN, Detlef W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, v. 95, n. 1, p. 69–96, 1995.

JAYAKUMAR, N.; ARIVAZHAGAN, V.; RAJA, A. Enhanced photocatalytic activity of Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Materials Today: Proceedings*, v. 33, p. 4160–4164, 2020.

KHAN, S. U. M.; AL-SHAHRY, M.; INGLE, A. M. Surface-modified TiO₂: Visible-light photocatalysis. *Science*, v. 297, n. 5590, p. 2243–2245, 2002.

KIM, K.; SREENIVASAN, S. V.; KIM, J. Y.; KIM, J. S.; JUNG, K. S. Structural and optical properties of ZnO films deposited by plasma-assisted molecular beam epitaxy. *Thin Solid Films*, v. 385, n. 1-2, p. 89–95, 2001.

KOLEKAR, Tanaji V.; YADAV, Ajit A. *Structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films*. Materials Sciences and Applications, [S.l.], v. 4, p. 1–7, 2013.

KUCHIYAMA, T., YAMAMOTO, K., HASEGAWA, S., ASAH, H. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 1488-1490, (2011).

LEE, J.-H.; PARK, B.-O. Characteristics of Al-doped ZnO thin films obtained by ultrasonic spray pyrolysis: effects of Al doping and an annealing treatment. *Materials Science and Engineering B*, v. 105, p. 1–7, 2003.

LEE, M.; PARK, Y.; KIM, K.; HONG, J. Influence of sputtering conditions on the properties of aluminum-doped zinc oxide thin film fabricated using a facing target sputtering system. *Thin Solid Films*, 703, p.137980, 2020.

LIMA, Paulo Henrique de Souza. *Fotocatálise aplicada na degradação de tintas/corantes utilizadas em impressão gráfica*. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

LOOK, D. C. Electrical characterization of bulk ZnO crystals. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 10, p. 5247–5251, 2001.

MATIAS, T. A. *Química Analítica: Métodos Instrumentais de Análise*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2010.

MATTOX, D. M. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. 2. ed.

Oxford: Elsevier, 2010.

MENDONÇA, H. V. et al. Sistemas alagados construídos em batelada: remoção de demanda bioquímica de oxigênio e regulação de pH no tratamento de efluentes de laticínios. *Repositório Institucional da Universidade Federal de Juiz de Fora*, 2018.

NOGUEIRA, R. F. P.; ZARA, L. F. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações. In: GONÇALVES, M. et al. (org.). *Tratamento de águas e efluentes*. São Paulo: Manole, 2020. p. 345-384.

NOORHASHIMAH, Mohamad Nor. Schematic of ZnO crystal structure: wurtzite and zincblende, 2017.

OCHOA-MARTÍNEZ, E.; NAVARRETE-ASTORGA, E.; RAMOS-BARRADO, J.; GABÁS, M. Evolution of Al: ZnO optical response as a function of doping level. *Applied Surface Science*, 421, p.680-686, 2017.

OGBUEHI, Anthony Chukwunonso. The Rock salt structure of Zinc Oxide, 2025.

OTHMAN, M. A.; YUSOFF, M. M.; ABDULLAH, A. H.; ABDULLAH, M. Z.; MOHAMAD, A.; BAKAR, M. Z.; SHARIF, S. Photocatalytic removal of methyl orange dye using porous Al-doped ZnO nanosheets. *RSC Advances*, v. 6, p. 2241–2251, 2016.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TU, Y.; WEI, W.; YANG, H.; DENG, K.; CHEN, P.; SHI, J.; MAO, S. Zinc oxide materials and devices: a review of current status and future prospects. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005.

ÖZGÜR, U.; ALIVOV, Y. I.; LO, C. S.; TUMMALA, R.; MA, Z.; KAWAKAMI, R. K.; IYER, S.; MURTAZA, S. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005.

PAT, S.; MOHAMMADI GHAREBAGH, R.; OZEN, S.; SENAY, V.; YUDAR, H.H.; KORKMAZ, S. The Al doping effect on the surface, optical, electrical and nanomechanical properties of the ZnO and AZO thin films prepared by RF sputtering technique. *Vacuum* 141, p.210-215, (2017).

PAUL, S.; MUKHOPADHYAY, S.; SARKAR, S.; CHATTERJEE, S. High pressure phases of ZnO: A theoretical study. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 71,

n. 8, p. 1134–1140, 2010.

PEREIRA, C. M. P.; COSTA, L. L.; NASCIMENTO, T. S. Estudo espectrofotométrico do corante azul de metileno em diferentes condições. *Revista de Química*, v. 15, n. 2, p. 45–52, 2020.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 36, n. 1, p. 1–84, 2006.

POONGODI, G.; ANANTHAKUMAR, S. *Structural, optical and catalytic behaviour of Al doped ZnO nanocrystals synthesized by co-precipitation method*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Cambridge, v. 15, p. 17056–17064, 2013.

RADHIKA, V.; ANNAMALAI, V. Photocatalytic Degradation of Azo Dyes by Pure and Aluminium-doped Cadmium Oxide Nanocrystalline Thin Films. *Journal of Environmental Nanotechnology*, v. 9, n. 4, p. 25–33, 2020.

RAMADAN R., DADGOSTAR S., MANSO-SILVÁN M., PÉREZ-CASERO R., HERNANDEZ-VELEZ M., JIMENEZ J., SANCHEZ O. Silver-enriched ZnO:Ag thin films deposited by magnetron co-sputtering: Post annealing effects on structural and physical properties. *Materials Science and Engineering B* 276, 115558 (2022).

RIAZ, A.; ASHRAF, A.; TAIMOOR, H.; JAVED, S.; AKRAM, M. A.; ISLAM, M.; MUJAHID, M.; AHMAD, I.; SAEED, K. Photocatalytic and Photostability Behavior of Ag- and/or Al-Doped ZnO Films in Methylene Blue and Rhodamine B under UV-C Irradiation. *Coatings*, v. 9, n. 3, p. 202, 2019.

SALES, D.H. et al. Al-doped ZnO thin films via sputtering: influence of structural defects on ozone gas sensitivity. *Materials Research*, v. 27, n. suppl. 2, p. e20240184, 2024.

SARKAR, Jaydeep. *Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices*. Norwich: William Andrew Publishing, 2010.

SCHROEDER, MARCUS VINICIUS FLORÊNCIO; RECCO, ABEL ANDRÉ CANDIDO.

Influência da densidade de potência e da porcentagem de N₂ na atmosfera de deposição na dureza e no módulo de Young em filmes de aço inoxidável AISI 316 depositados por pulverização catódica. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 24, (2019).

SELVARAJ, V.; MAHBOUB, H. H.; GANAPATHI, U. et al. Enhanced photodegradation of methylene blue from aqueous solution using Al-doped ZnS nanoparticles. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 29, p. 73528–73541, 2022.

SHOLEHA, N.; AFIANTI, A.M.; DIANTORO, M.; ARIPRIHARTA, A.; PUJIARTI, H. Structure, functional groups, and optical properties of Al doped ZnO nanorods thin films. *Materials Today: Proceedings*, *in press*.

SILVA NETO, J. A. Estudo do processo de deposição por magnetron sputtering: fundamentos e aplicações. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

SILVA, A. C. et al. Degradation of Reactive Dyes by Thermally Activated Persulfate and Reuse of Treated Textile Dye-Bath. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 31, n. 6, p. 1125–1135, 2020.

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors *Physics Review B*, 5, p.3144-3151, (1972).

YANG, Yang; WANG, Chao; WANG, Meng. *Structure and photocatalytic properties of the composite of Al-doped ZnO and SnO₂ with hollow microspheres*. *Journal of Nanophotonics*, Bellingham, v. 15, n. 4, p. 046002, 2021.

ZHANG, J.; XIAO, G.; XIAO, F.-X.; LIU, B. Revisiting one-dimensional TiO₂ based hybrid heterostructures for heterogeneous photocatalysis: a critical review. *Materials Chemistry Frontiers*, v. 1, n. 2, p. 231–250, 2017.

ZHANG, Y.; JUNG, J.-I.; LUO, J. Thermal Runaway, Flash Sintering and Asymmetrical Microstructural Development of ZnO and ZnO-Bi₂O₃ under Direct Currents. *Acta Materialia*, v. 94, p. 87-100, 2015.

ZHENG, P.; LIU, Y. Adsorption and photodegradation of methylene blue on TiO₂-halloysite adsorbents. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 11, p. 2051–2056, 2014.

ZHU, J.; LIU, J.; LIU, T.; LIU, G.; LI, J.; CHEN, D.; FENG, Y. Photocatalytic degradation of methylene blue using aluminum-doped TiO₂ nanotubes: Role of oxygen vacancies and recombination centers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 445, p. 130578, 2023.

MORKOÇ, H. Handbook of Nitride Semiconductors and Devices. Wiley-VCH, 2008.

PONCE, F. A.; BOUR, D. P. Nitride-based semiconductors for blue and green light-emitting devices. *Nature*, v. 386, p. 351–359, 1997.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. Materials Science and Engineering: An Introduction. Wiley, 2018.

SZE, S. M.; NG, K. K. Physics of Semiconductor Devices. Wiley, 2007.

FUJISHIMA, Akira; ZHANG, Xiaoyong; TRYK, Donald A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, Amsterdam, v. 63, n. 12, p. 515–582, 2008.

HERRMANN, Jean-Marie. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 53, n. 1, p. 115–129, 1999.

MORKOÇ, Hadis. Handbook of nitride semiconductors and devices. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

Apêndice A – Imagens de MEV dos Filmes de ZnO e ZnO dopados com Al (AZO)

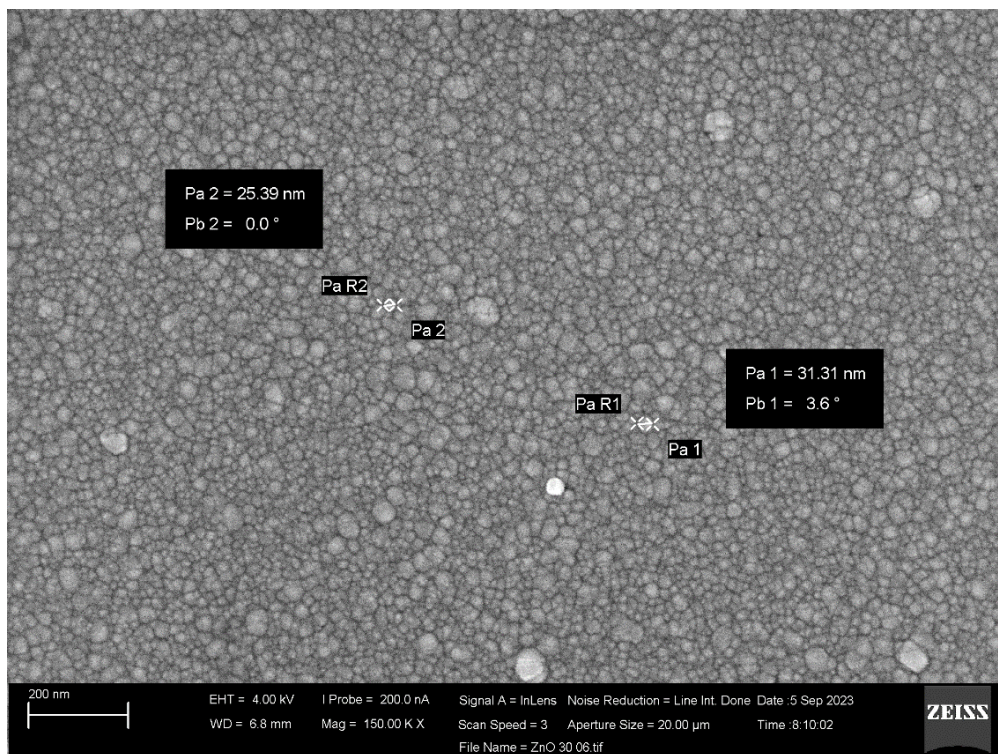


Figura 1A: Imagens de MEV ZnO 30 minutos (Fonte: autor).

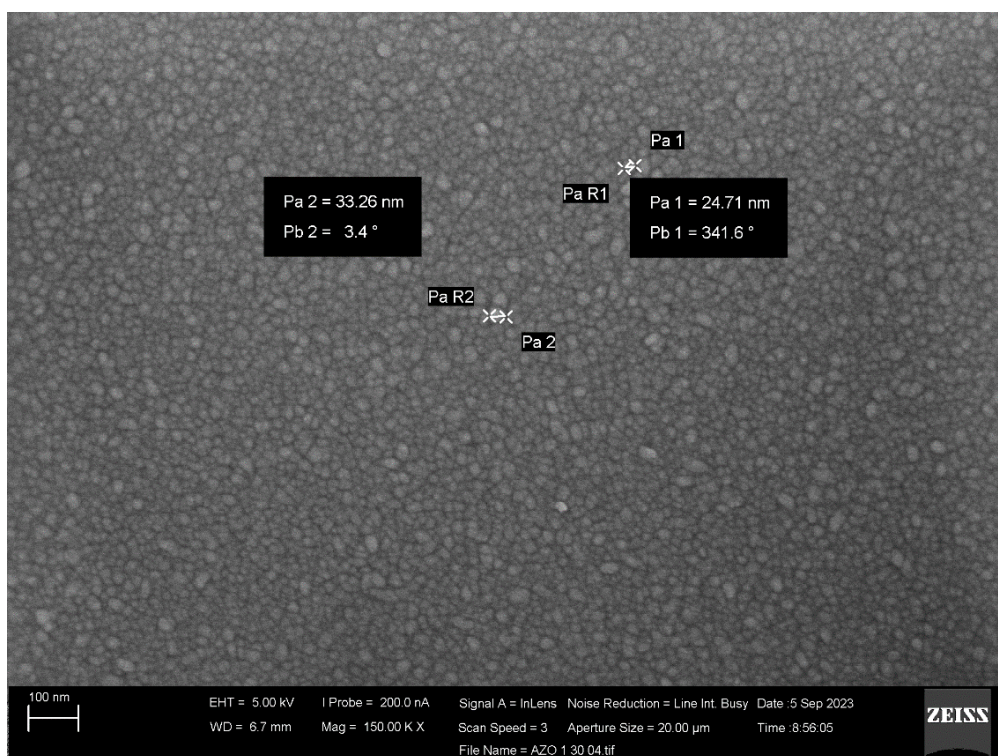


Figura 2A: Imagens de MEV AZO1 30 minutos (Fonte: autor)

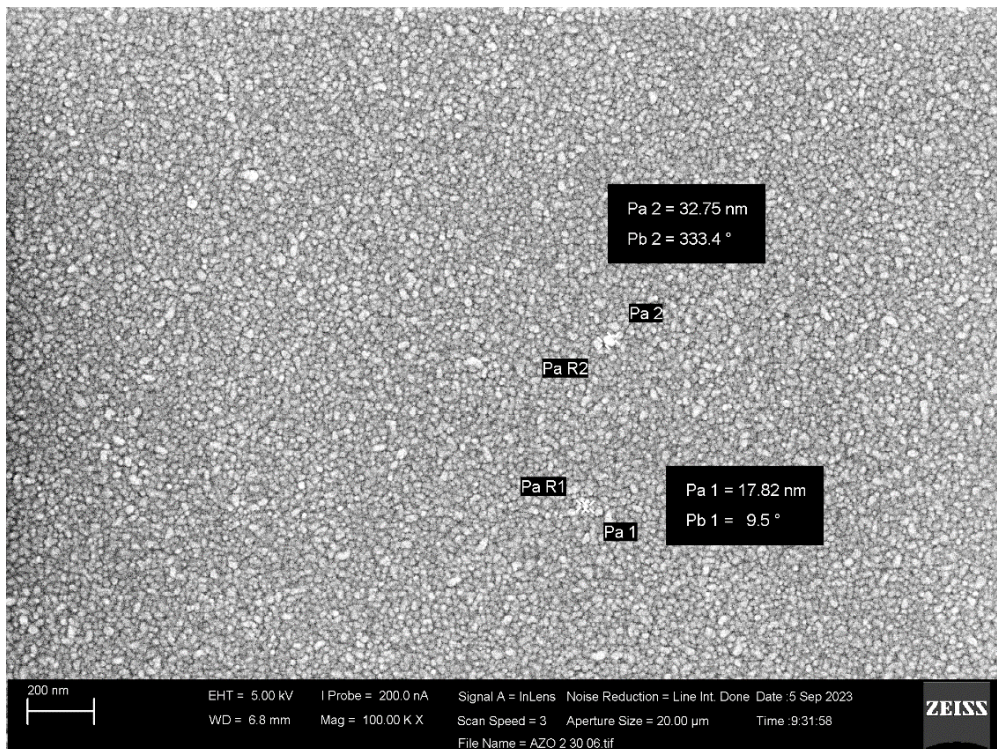


Figura 3A: Imagens de MEV AZO2 30 minutos (Fonte: autor)

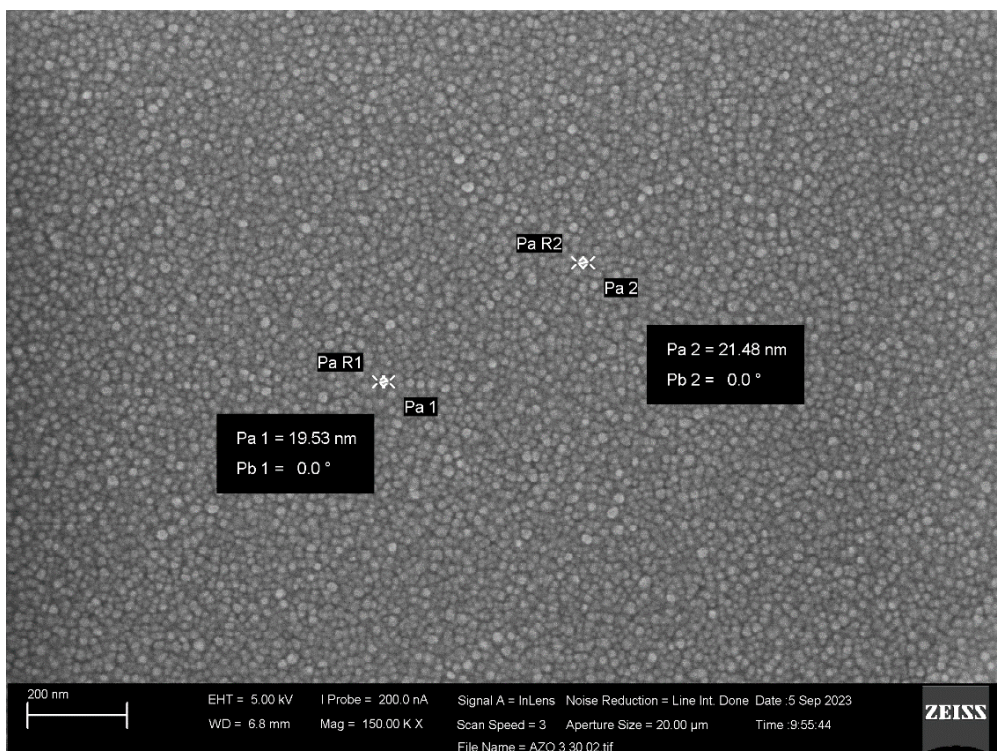


Figura 4A: Imagens de MEV AZO3 30 minutos (Fonte: autor)

Apêndice B – Gráficos de Absorbância UV-Vis da Fotólise e Fotocatálise dos Filmes Finos nos tempos de deposição de 30 e 60 minutos.

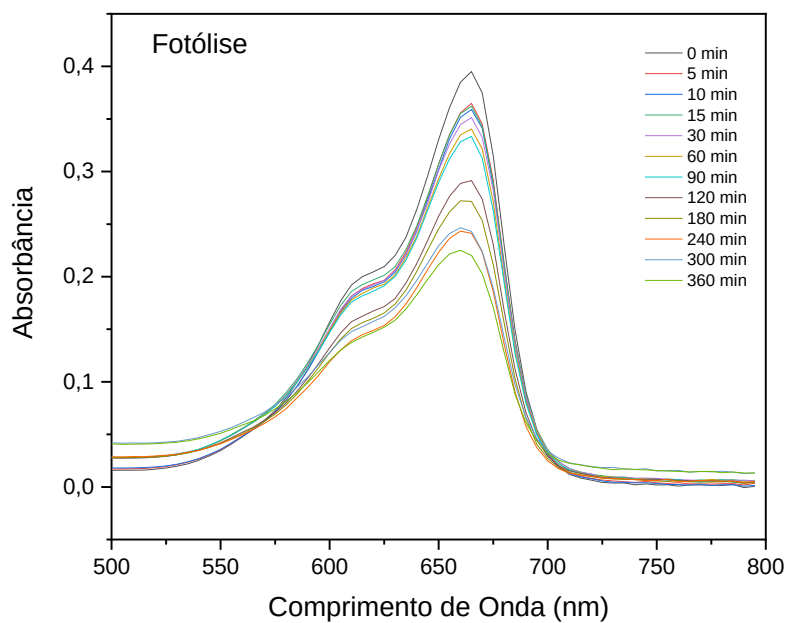


Figura 1B: Fotólise corante Azul de Metileno por 6 horas (Fonte: autor).

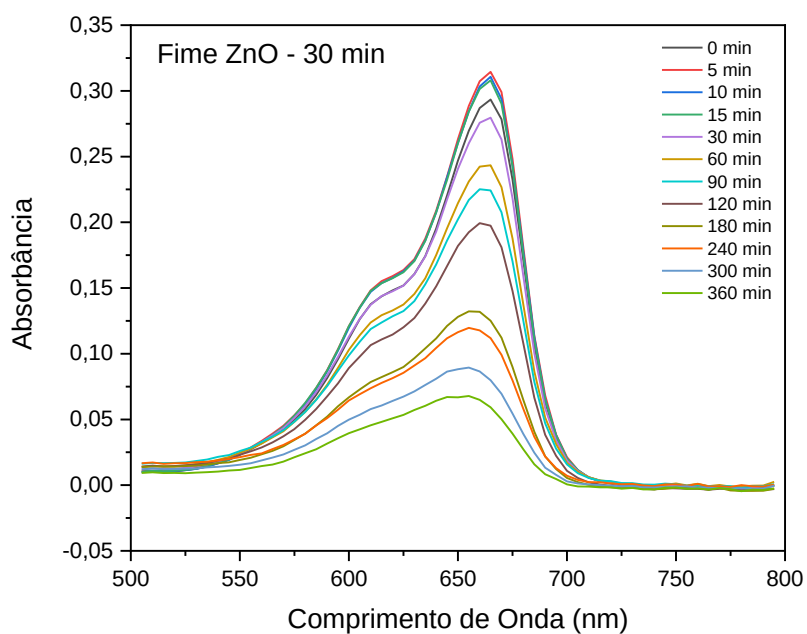


Figura 2B: Fotocatálise filme fino de ZnO por 6 horas com tempo de deposição de 30min (Fonte: autor)

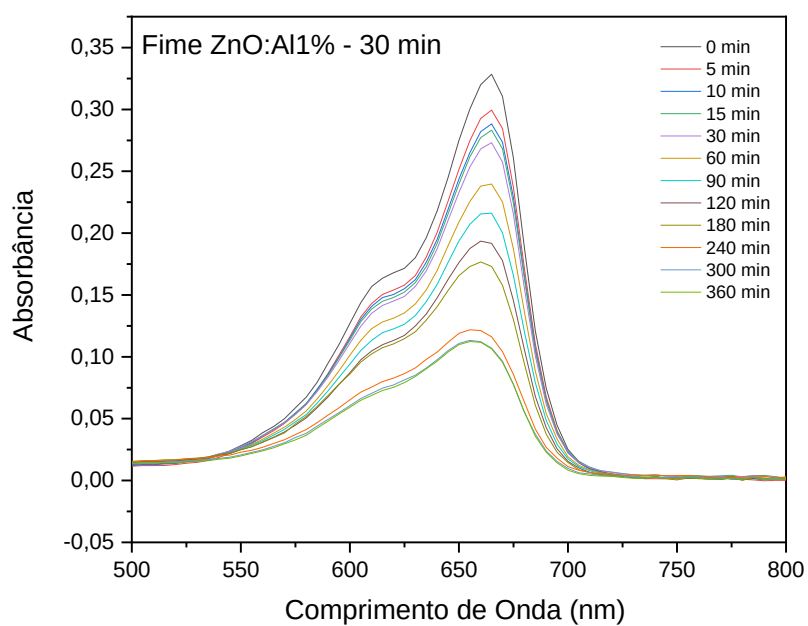


Figura 3B: Fotocatálise filme fino de AZO1 por 6 horas com tempo de deposição de 30min (Fonte: autor)

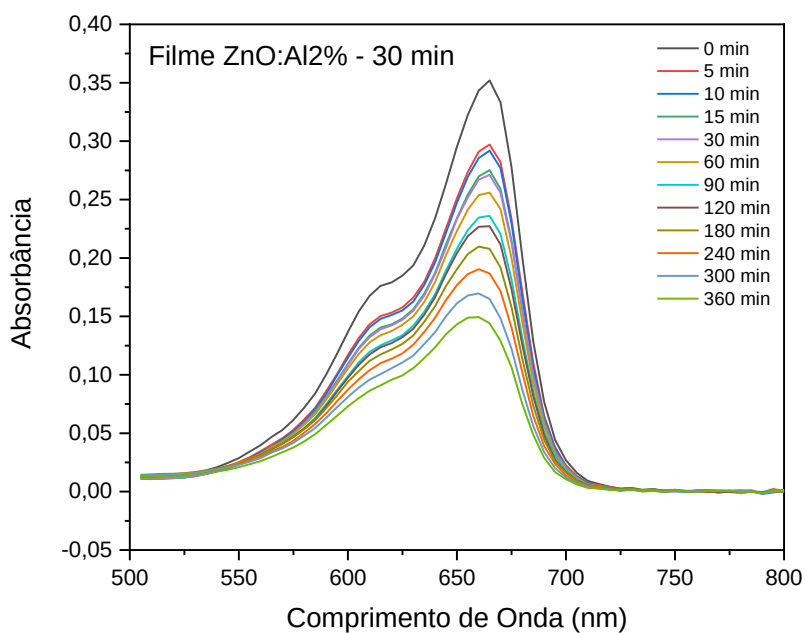


Figura 4B: Fotocatálise filme fino de AZO2 por 6 horas com tempo de deposição de 30min (Fonte: autor)

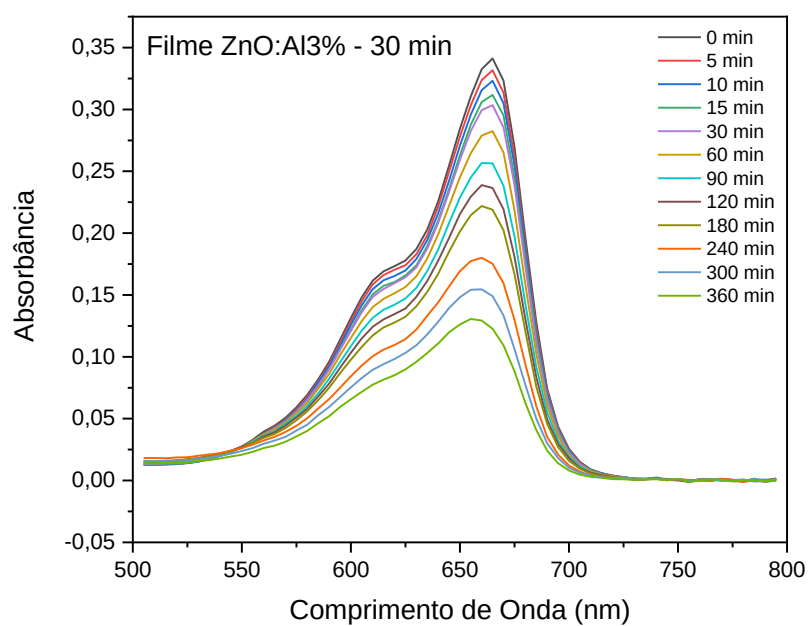


Figura 5B: Fotocatálise filme fino de AZO3 por 6 horas com tempo de deposição de 30min (Fonte: autor)

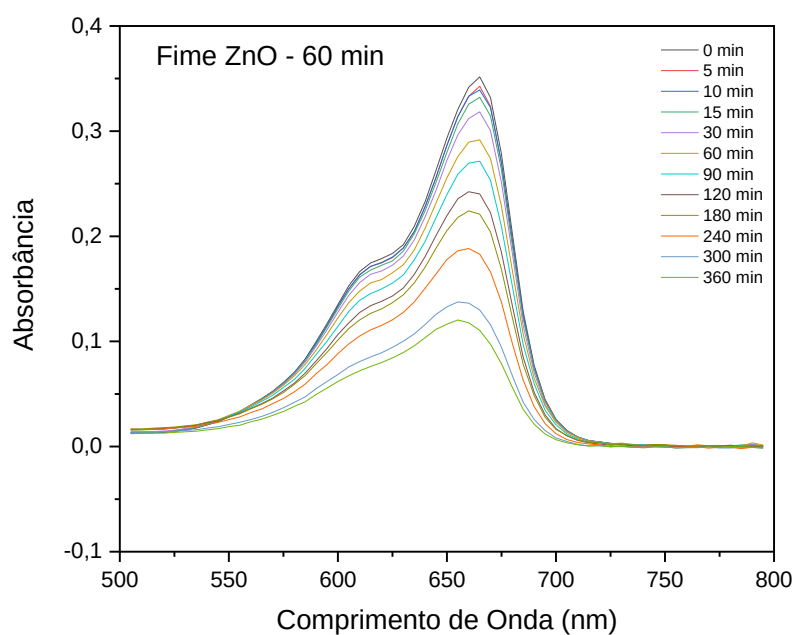


Figura 6B: Fotocatálise filme fino de ZnO por 6 horas com tempo de deposição de 60min (Fonte: autor)

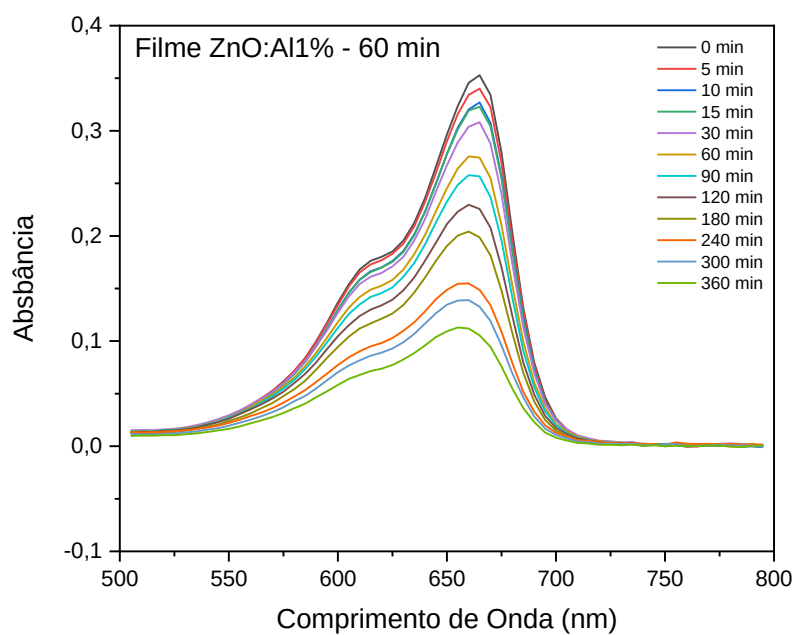


Figura 7B: Fotocatálise filme fino de AZO1 por 6 horas com tempo de deposição de 60min (Fonte: autor)

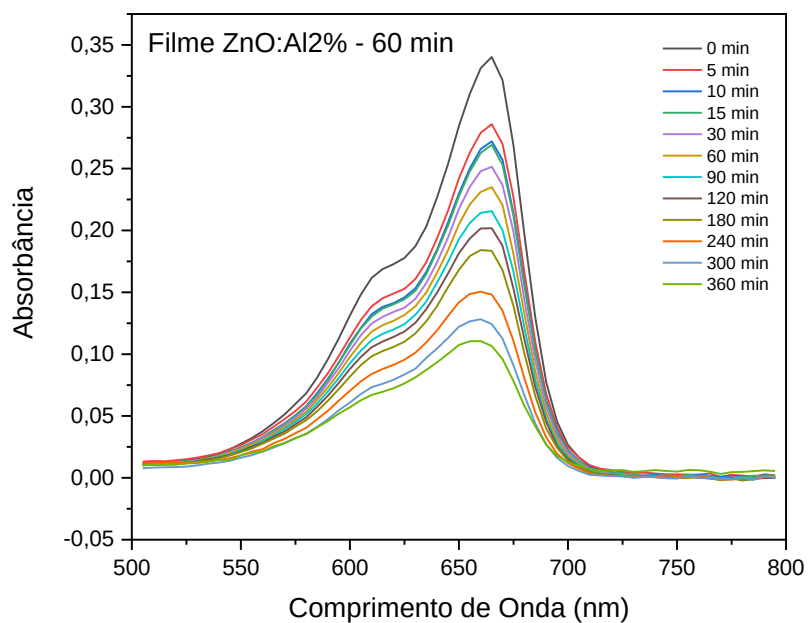


Figura 8B: Fotocatálise filme fino de AZO2 por 6 horas com tempo de deposição de 60min (Fonte: autor)

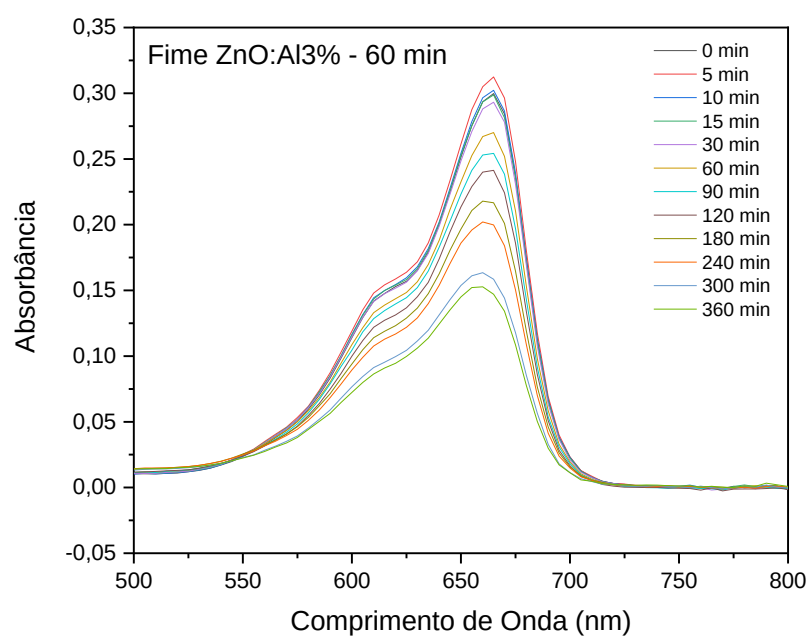


Figura 9B: Fotocatálise filme fino de AZO3 por 6 horas com tempo de deposição de 60min (Fonte: autor)