



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de São José do Rio Preto

Gisele Santos Silveira

Novos materiais multifuncionais para aplicação em fotocatalise

São José do Rio Preto
2016

Gisele Santos Silveira

Novos materiais multifuncionais para aplicação em fotocatalise

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi

São José do Rio Preto
2016

Silveira, Gisele Santos.

Novos materiais multifuncionais para aplicação em fotocatalise /
Gisele Santos Silveira. -- São José do Rio Preto, 2016
191 f. : il., tabs.

Orientador: Silvania Lanfredi

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista “Júlio
de Mesquita Filho”, Instituto de Biociências, Letras e Ciências
Exatas

1. Físico-química. 2. Fotocatálise. 3. Nanocompósitos
(Materiais) 4. Nanopartículas. 5. Fenolsulfoftaleína. 6. Azo
corantes. 7. Óxido de zinco. I. Lanfredi, Silvania. II. Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de
Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 541.1

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE
UNESP - Câmpus de São José do Rio Preto

Gisele Santos Silveira

Novos materiais multifuncionais para aplicação em fotocatalise

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof^a. Dr^a. Silvania Lanfredi
UNESP – Presidente Prudente
Orientador

Prof.^a. Dr.^a. Patrícia Alexandra Antunes
UNOESTE – Presidente Prudente

Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima
UNESP – Presidente Prudente

São José do Rio Preto
30 de março de 2016

*Para os meus pais cujo amor e
sacrifícios me permitiram ser quem
eu sou e chegar onde estou.*

AGRADECIMENTOS

A Deus porque até aqui me ajudou. Porque foi meu pastor e nada me faltou. Porque foi socorro bem presente na hora da minha angústia. Porque abençoou o trabalho das minhas mãos e me deu muito mais que o bastante!

Ao meu pai Dirceu de Almeida Silveira, à minha mãe Nivalda Rodrigues dos Santos e à minha irmã Jaqueline Santos Silveira por terem se unido como uma equipe em torno do meu sonho me dando suporte material, emocional e espiritual. Eu não teria conseguido sem vocês e o que eu consegui foi por vocês e para vocês. De todos os títulos que eu possa conseguir na vida um dos mais importantes é o de membra dessa família!

À minha orientadora Prof.^a Dr.^a Silvania Lanfredi por ter me recebido em seu grupo de pesquisa dando-me a oportunidade de crescer e me desenvolver enquanto profissional e também como pessoa.

Ao Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre pela oportunidade e também pelas contribuições ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Eduardo René Pérez González pela participação na banca do meu exame geral de qualificação e por suas contribuições e ao Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima pela participação na banca da minha defesa e por suas contribuições.

À Prof.^a Dr.^a Patrícia Alexandra Antunes pela participação na banca do meu exame geral de qualificação e também na banca da minha defesa. Obrigada por suas contribuições e pelo tratamento sempre tão gentil e educado sempre que solicitada.

Ao Prof. Dr. Sérgio Antônio Marques de Lima pela participação na banca da minha defesa e por suas contribuições.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da FCT- Unesp (LabMev) coordenado pelo Prof. Dr. Neri Alves. Em especial agradeço a técnica Glenda que além de fazer as imagens se interessou particularmente por cada amostra contribuindo sempre para o melhor resultado. Agradeço também pela paciência e disposição que sempre teve em relação aos horários, prazos e exigências para a realização das imagens.

Ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite (LIEC UFSCar) e aos seus alunos Bruno e Mário pela ajuda com as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, pelas análises por espectroscopia de energia dispersiva e pelas análises termogravimétricas. Agradeço em

especial ao professor Edson pela disponibilidade em realizar pessoalmente as imagens de microscopia eletrônica de transmissão, pela recepção que me deu em seu laboratório e pelos ensinamentos com relação ao tratamento das imagens.

À “família Lumes” (Laboratório de Materiais Luminescentes e Sensores – FCT Unesp) pela disponibilidade em ajudar com o uso do forno, com a instalação de softwares, com o empréstimo de materiais e com a realização de medidas. Em especial gostaria de agradecer ao Airton Bispo Germano pelas medidas de espectroscopia de reflectância difusa junto ao Departamento de Química Inorgânica do IQ Unesp em Araraquara e ao Alessandro Garcia pela ajuda com o forno, pela instalação de programas e por todas nossas conversas a respeito dos sistemas core@shell. Obrigada porque independente de trabalharmos com o mesmo tipo de material você foi profissional e generoso comigo.

Ainda na “família Lumes”, não poderia deixar de agradecer a Prof.^a Dr.^a Ana Maria Pires pelos quatro C’s: conhecimento, caronas, conselhos e carinho! Obrigada por sua ajuda, amizade e por nunca me deixar desistir nas inúmeras vezes em que pensei em fazê-lo.

Aos técnicos da central didática de laboratórios da FCT Unesp por toda ajuda com a utilização do espaço bem como dos equipamentos. Agradeço em especial aos técnicos Gabriel Shinohara e Sidney Leirião por toda ajuda a despeito das burocracias da universidade.

Aos funcionários do Departamento de Química e Bioquímica em especial a secretária Fernanda Delben por toda ajuda com as burocracias da universidade e a funcionária da limpeza Margarida (Dona Margs) pelo carinho e amizade.

A todos os servidores da FCT Unesp em especial os da manutenção pela paciência e disponibilidade sempre que solicitados, ao Luciano do áudio visual pela simpatia e pelos docinhos e ao senhor Altino Correia pela divulgação dos prêmios conquistados em congressos, fruto deste trabalho.

À seção técnica de pós graduação e à biblioteca do IBILCE Unesp por toda ajuda sempre que necessário.

As funcionárias do Café Jopana’s pela gentileza e amizade.

Ao meu amigo Adilson de Jesus Chaves por me recepcionar quando estive em São Carlos. Obrigada pela recepção, pela ajuda e pelas boas risadas que dei em São Carlos. Agradeço também à sua senhora (Karina Silvia) pela disponibilidade e compreensão.

Aos LaCCeFianos 2013/2016 Eliane Ayumi Namikuchi, Paula Moraes, Manoela Romero Besse, Eliára Quirino Zangirolamo, Caio Vinícius de Lima, Daniele Maria Martins, Gabriela Delli Colli Zocolaro e Luís Fernando dos Santos pela convivência, discussões de resultados, risos, choros, cafés e ajudas. Em especial gostaria de agradecer a Eliane e a Paula. A Eliane pela amizade, por todos treinamentos desde a minha iniciação científica, pela ajuda com o método de Rietveld e também pela ajuda nos momentos difíceis. A Paula por toda ajuda com a parte de fotocatálise, por sempre torcer por mim e por se preocupar com meu bem estar.

A todos os amigos de longa data e também aos conquistados no Departamento de Química e Bioquímica ao longo deste trabalho. Em especial agradeço a Samara Marrie Aguiar Alexandre por sempre ter uma palavra abençoadora e pela ajuda nas correrias do dia da minha defesa.

A todos meus amigos extra local de trabalho em especial ao Eduardo Silva por me mandar flores e me lembrar que nem só de espinhos é feito o caminho.

Ao Franciney Alves Lima (Ney Lima) pela colorização de algumas imagens adaptadas de artigos e utilizadas neste trabalho. Por sua presença, carinho e companheirismo. Pelos mimos e presentes. Pelos momentos felizes. Pelos sorrisos que colocou no meu rosto. Por se alegrar com a minha alegria e sofrer com meu sofrimento. Por se preocupar comigo e até mesmo por brigar quando foi preciso. Enfim, obrigada por sempre dar o melhor de você pra me ver e me fazer feliz!!!

Ao Programa de Pós Graduação em Química IBILCE – FCT Unesp.

À Capes pela bolsa concedida.

Finalmente, agradeço a toda e qualquer pessoa que contribuiu para o andamento deste trabalho ou para o meu bem estar durante sua realização e que eu possa ter esquecido. Aos que não o fizeram ou fizeram o oposto, também agradeço, pois ao final todas as coisas (boas ou ruins) sempre cooperam para o bem daqueles que amam a Deus.

*Os que com lágrimas semeiam com júbilo
ceifarão.*

*Quem sai andando e chorando, enquanto
semeia, voltará com júbilo, trazendo os seus
feixes.*

(Salmos 126: 5-6)

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a preparação, a caracterização estrutural e análise do potencial fotocatalítico de nanopartículas do tipo core@shell de ZnO@Cr, ZnO@Ni e dos compósitos de C/Zn@Cr e C/ZnO@Ni, combinando nanopartículas e carbono amorfo. As nanopartículas core@shell foram sintetizadas pelo método Pechini Modificado e os compósitos, contendo carbono amorfo, pelo método de Pirólise Parcial. Os materiais sintetizados foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção no infravermelho (I.V.), espectroscopia no ultravioleta-visível (UV-VIS) e medidas de condutividade térmica. As caracterizações estruturais mostraram a formação de um sistema do tipo core@shell, onde o recobrimento é essencialmente amorfo. Uma pequena fração de solução sólida foi identificada na interface núcleo/revestimento, bem como uma redução nos valores de energia de band gap, em função dos recobrimentos. Para os compósitos, as caracterizações estruturais mostraram a manutenção das nanopartículas core@shell em meio a uma matriz de carbono com estrutura do tipo turbostrática. A análise do potencial fotocatalítico mostrou que, os recobrimentos com Cr e Ni e a matriz de carbono, de modo geral, atuaram positivamente sobre a fotoatividade do ZnO. Foram obtidas taxas de descoloração entre 64 e 98%, sendo o melhor resultado obtido para a descoloração do corante basic blue 41 na presença das nanopartículas ZnO@Ni. Em todos os experimentos, a reação de descoloração dos corantes, seguiu uma cinética do tipo primeira ordem.

Palavras-chave: *ZnO. Core@shell. Carbono amorfo. Fotocatálise. Vermelho de fenol. Basic blue 41.*

ABSTRACT

This work aimed the preparation, structural characterization and analysis of photocatalytic potential of ZnO@Cr and ZnO@Ni core@shell type nanoparticles and of C/Zn@Cr and C/ZnO@Ni composites, combining the nanoparticles and amorphous carbon. The core@shell nanoparticles were synthesized by the Pechini Modified method and the composites, containing amorphous carbon, were synthesized by the Partial Pyrolysis method. The synthesized materials were characterized by thermogravimetric (TG), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis) and thermal conductivity measurements. The structural characterization showed the formation of a core@shell type system where the coating is essentially amorphous. A small fraction of solid solution was identified in the interface core/coating, as well as a reduction in the band gap energy values as a function of the coatings. For the composites, structural characterizations showed the maintenance of the core@shell nanoparticles amid a carbon matrix with turbostratic type structure. The analysis of the photocatalytic potential showed that the coatings with Cr and Ni and carbon matrix acted positively on the photoactivity of ZnO. Discoloration rates between 64 and 98% were obtained. The best result was acquired for the discoloration of the basic blue 41 dye in presence of ZnO@Ni nanoparticles. In all experiments, the reaction of discoloration of dyes followed a kinetic of the first order type.

Keywords: ZnO. Core@shell. Amorphous carbon. Photocatalysis. Phenol red dye. Basic blue 41.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da superfície da partícula de um semiconductor durante o processo fotocatalítico.....	29
Figura 2. a) Estrutura wurtzita do ZnO, b) Planos cristalográficos da estrutura wurtzita do ZnO.....	36
Figura 3. Representações esquemáticas de diferentes nanopartículas core@shell a) Partícula esférica, b) Partícula hexagonal, c) Núcleo múltiplo e único shell, d) Multishell, e) Núcleo móvel em shell oco.....	38
Figura 4. Representação esquemática de um nanocompósito onde, em azul está a matriz e em laranja o material disperso.	40
Figura 5. Representação esquemática das reações envolvidas no método Pechini.	45
Figura 6 Forno tipo mufla marca INTI utilizado na etapa de pré calcinação.....	50
Figura 7. Forno tipo câmara utilizado na etapa de calcinação.....	51
Figura 8. Fluxograma de preparação do ZnO.....	52
Figura 9. Fluxograma de preparação das nanopartículas core/shell.	54
Figura 10. Fluxograma de preparação dos compósitos com carbono amorfo.	56
Figura 11. Representação esquemática para a Lei de Bragg.	61
Figura 12. Difratorômetro de raios X.....	63
Figura 13. Espectrômetro de absorção no infravermelho.....	68
Figura 14. Analisador de propriedades térmicas KD2 Pró Decagon.....	72
Figura 15. Sonda KS-1 do analisador de propriedades térmicas.	72
Figura 16. Sistema empregado para os testes fotocatalíticos a) vazio b) com solução de vermelho de fenol c) com solução de basic blue 41.....	74
Figura 17. Detalhes do sistema fotocatalítico utilizado a) reator fotocatalítico equipado com lâmpada UV-C, b) moto bomba aquática, c) lâmpada UV-C acondicionada dentro do reator.	74
Figura 18. Espectrofotômetro Uv-Vis.	75
Figura 19. Curvas TG e DTG para o pó precursor do ZnO sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	77
Figura 20. Curvas TG e DTG para o pó precursor de ZnO@Cr com uma cobertura sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	78
Figura 21. Curvas TG e DTG para o pó precursor de ZnO@Cr com três coberturas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	79
Figura 22. Curvas TG e DTG para o pó precursor de ZnO@Ni com uma cobertura sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	80
Figura 23. Curvas TG e DTG para o pó precursor de ZnO@Ni com três coberturas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$	81
Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO tratado termicamente a 700°C por 2 horas utilizando elétrons secundários e histograma da distribuição do tamanho das partículas.	83
Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO@Cr calcinado a 600°C por 2 horas, utilizando elétrons secundários e histograma da distribuição do tamanho das partículas.....	83

Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas, utilizando elétrons secundários e histograma da distribuição do tamanho das partículas.	84
Figura 27. a) Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas, utilizando elétrons retroespalhados.	84
Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO@Cr calcinado a 600°C por 2 horas, utilizando elétrons retroespalhados.	85
Figura 29. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas, utilizando elétrons retroespalhados.	85
Figura 30. Micrografia eletrônica de varredura para o C/amorfo tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons secundários.	87
Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons secundários.	87
Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO@Cr tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons secundários.	88
Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO@Ni tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons secundários.	88
Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons retroespalhados e histograma da distribuição do tamanho das partículas.	89
Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO@Cr tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons retroespalhados e histograma da distribuição do tamanho das partículas.	89
Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO@Ni tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons retroespalhados e histograma da distribuição do tamanho das partículas.	90
Figura 37. Micrografia eletrônica de transmissão para o pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas em atmosfera estática de ar: a) e b) detalhes da borda das partículas representadas em c).	92
Figura 38. Micrografias eletrônicas de transmissão para o sistema ZnO@Cr mostrando a presença dos recobrimentos e medições da espessura dos mesmos.	93
Figura 39. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Cr I. a) visão geral das partículas, b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).	93
Figura 40. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Cr II. a) visão geral das partículas, b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).	94
Figura 41. Micrografias eletrônicas de transmissão para o sistema ZnO@Ni mostrando a presença dos recobrimentos e medições de espessura dos mesmos.	96
Figura 42. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Ni I. a) visão geral das partículas, b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).	96
Figura 43. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Ni II. a) visão geral das partículas, b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).	97

Figura 44. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Ni III. a) visão geral das partículas b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).	97
Figura 45. Espectro de energia dispersiva para o sistema ZnO@Cr I.	99
Figura 46. Espectro de energia dispersiva para o sistema ZnO@Cr II.	99
Figura 47. Espectro de energia dispersiva para o sistema ZnO@Ni I.	100
Figura 48. Espectro de energia dispersiva para o sistema ZnO@Ni II.	100
Figura 49. Difratogramas de raios X para o pó precursor de ZnO sem tratamento térmico e para os pós precursores de ZnO tratados termicamente a diversas temperaturas em atmosfera de ar.	102
Figura 50. Difratograma de raios X para o pó precursor de ZnO@Cr tratado termicamente a 600°C por 2 horas.	103
Figura 51. Difratograma de raios X para o pó precursor de ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas.	104
Figura 52. Difratograma de raios X para o C/amorfo tratado termicamente a 300°C por 2h em atmosfera estática de ar.	105
Figura 53. Representação esquemática para a estrutura turbostrática proposta por difração de raios X.	106
Figura 54. Difratogramas de raios X para os compósito C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni tratados termicamente a 300°C por 2h em atmosfera estática de ar.	107
Figura 55. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas, em atmosfera estática de ar.	109
Figura 56. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do ZnO@Cr calcinado a 600°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.	110
Figura 57. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.	110
Figura 58. Representações esquemáticas da estrutura wurtzita do ZnO: a) estrutura cristalográfica ao longo do eixo abc, b) super célula ao longo do eixo abc, c) sítio tetraédrico catiônico.	113
Figura 59. Representações esquemáticas da estrutura do ZnO@Cr_3shell: a) estrutura cristalográfica ao longo do eixo abc, b) super célula ao longo do eixo abc, c) sítio tetraédrico catiônico.	114
Figura 60. Representações esquemáticas da estrutura do ZnO@Ni_3shell: a) estrutura cristalográfica ao longo do eixo abc, b) super célula ao longo do eixo abc, c) sítio tetraédrico catiônico.	114
Figura 61. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} , para o pó precursor de ZnO sem tratamento térmico.	121
Figura 62. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} , para o pó precursor de ZnO tratado termicamente entre 400 e 700°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.	122
Figura 63. Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 1000 e 400 cm^{-1} , para o pó precursor do ZnO tratado termicamente entre 400 e 700°C.	123
Figura 64. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.	125
Figura 65. Espectros de absorção na região do infravermelho entre 1000 e 400 cm^{-1} , para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.	125

Figura 66. Espectro de absorção na região do infravermelho do ZnO e seu respectivo ajuste teórico.....	127
Figura 67. Espectro de absorção na região do infravermelho do ZnO@Cr e seu respectivo ajuste teórico.....	128
Figura 68. Espectro de absorção na região do infravermelho do ZnO@Ni e seu respectivo ajuste teórico.....	128
Figura 69. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 a 400 cm^{-1} , para o C/amorfo tratado termicamente a 300°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.....	131
Figura 70. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni tratados termicamente a 300°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.....	131
Figura 71. Espectros de reflectância difusa no UV-Vis para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	133
Figura 72. Gráfico de Tauc para determinação do band gap do ZnO.....	135
Figura 73. Gráfico de Tauc para determinação do band gap do ZnO@Cr.....	135
Figura 74. Gráfico de Tauc para determinação do band gap do ZnO@Ni.....	135
Figura 75. Estrutura de bandas para o ZnO.....	137
Figura 76. Nanofluidos preparados para as medidas de condutividade térmica.....	139
Figura 77. Investigação da presença de nanopartículas nos nanofluidos utilizando o efeito Tyndall.....	140
Figura 79. Taxa de descoloração do corante vermelho de fenol em ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	143
Figura 80. Cinética de descoloração para o vermelho de fenol na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	144
Figura 81. Taxa de descoloração do corante vermelho de fenol em ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.....	146
Figura 82. Estruturas propostas para o corante vermelho de fenol em a) meio super ácido, b) meio ácido, c) meio básico.....	147
Figura 83. Cinética de descoloração para o vermelho de fenol na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.....	148
Figura 84. Taxa de descoloração do corante basic blue 41 em ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	149
Figura 85. Estrutura do corante basic blue 41 evidenciando sua natureza catiônica.....	150
Figura 86. Cinética de descoloração para o basic blue 41 na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	151
Figura 87. Taxa de descoloração do corante basic blue em ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.....	152
Figura 88. Cinética de descoloração para o basic blue 41 na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.....	154
Figura 89. Gráficos de Williamson-Hall para os pós precursores do ZnO calcinados a a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C.....	178
Figura 90. Gráficos de Williamson-Hall para os pós de a) ZnO@Cr, b) ZnO@Ni.....	179
Figura 91. Teste fotocatalítico em ausência de sólidos a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada....	180
Figura 92. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.....	180

Figura 93. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO@Cr a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.....	181
Figura 94. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO@Ni a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.....	181
Figura 95. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/amorfo a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.....	182
Figura 96. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.....	182
Figura 97. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO@Cr a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.....	183
Figura 98. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO@Ni a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.....	183
Figura 99. Teste fotocatalítico em ausência de sólidos a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.	184
Figura 100. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.	184
Figura 101. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO@Cr a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.	185
Figura 102. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO@Ni a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.	185
Figura 103. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/amorfo a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.	186
Figura 104. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.	186
Figura 105. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO@Cr a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.	187
Figura 106. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO@Ni a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.	187

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação de nanopartículas core@shell de acordo com a composição.....	38
Tabela 2. Procedência e característica dos reagentes de partida utilizados no preparo dos materiais investigados.....	49
Tabela 3. Temperaturas e tempo utilizados nas calcinações do ZnO a partir do pó precursor obtido pelo método Pechini.....	51
Tabela 4. Valores de número de onda ($\bar{\nu}$) e frequência (ν) nas regiões do infravermelho próximo, médio e distante.....	67
Tabela 5. Dados estruturais e índices de refinamento para o ZnO e para as nanopartículas core@shell ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	111
Tabela 6. Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P, para o pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas.....	112
Tabela 7. Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P, para o pó precursor de ZnO@Cr calcinado a 600°C por 2 horas.....	112
Tabela 8. Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P, para o pó precursor de ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas.....	113
Tabela 9. Distâncias de ligação metal – oxigênio nas estruturas do ZnO e dos sistemas ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	115
Tabela 10. Tamanho médio de cristalito (D), microdeformação de rede (η) e coeficiente de correlação (R) para o pó precursor de ZnO tratado termicamente em diferentes temperaturas.....	118
Tabela 11. Tamanho médio de cristalito (D), microdeformação de rede (η) e coeficiente de correlação (R) para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	119

Tabela 12. Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do ZnO sem tratamento térmico e para os pós precursores tratados termicamente entre 400 e 700°C por 2 horas.....	124
Tabela 13. Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	126
Tabela 14. Valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro do ZnO.....	129
Tabela 15. Valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro do ZnO@Cr.....	129
Tabela 16. Valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro do ZnO@Ni.....	129
Tabela 17. Atribuição tentativa das bandas de absorção na região do infravermelho para o C/amorfo e para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.....	132
Tabela 18. Energia de band gap e comprimentos de onda associados para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	136
Tabela 19. Influência dos materiais investigados sobre a condutividade térmica da glicerina	141
Tabela 20. Sumário dos parâmetros cinéticos para a descoloração do vermelho de fenol na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr, ZnO@Ni.....	145
Tabela 21. Sumário dos parâmetros cinéticos para a descoloração do vermelho de fenol na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.....	148
Tabela 22. Sumário dos parâmetros cinéticos para a descoloração do basic blue 41 na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr, ZnO@Ni.....	151

Tabela 23. Sumário dos parâmetros cinéticos para a descoloração do basic blue 41 na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.....154

Tabela 24. Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X do pó de ZnO utilizando a ficha JCPDS 36-1451, relativa ao ZnO.....175

Tabela 25. Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X do pó de ZnO@Cr utilizando a ficha JCPDS 36-1451, relativa ao ZnO.....176

Tabela 26. Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X do pó de ZnO@Ni utilizando a ficha JCPDS 36-1451, relativa ao ZnO.....177

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSD	Elétrons retroespalhados (<i>backscattering electrons</i>)
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
DTG	Termogravimetria derivada
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
FT-IR	Espectroscopia vibracional de absorção na região do Infravermelho (<i>Fourier Transformed Infrared</i>)
FWHM	Largura a meia altura de pico
HRTEM	Microscopia eletrônica de alta resolução (<i>High-Resolution Electron Microscopy</i>).
IV	Região do infravermelho
JCPDS	International Centre for Diffraction Data
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
PCZ	Ponto de carga nula ou ponto de carga zero
POA's	Processos Oxidativos Avançados
PGN	Processo glicina-nitrato
SE	Elétrons secundários (<i>secondary electrons</i>)
TG	Termogravimetria
UV-C	Região do ultravioleta C
UV-Vis	Região do ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Absorbância
a	Parâmetro de rede a
α	Coeficiente de absorção
Å	Ângstron
b	Parâmetro de rede b
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
β	Largura a meia altura do pico de difração
c	Parâmetro de rede c
C	Concentração
cm	centímetro
$\cos \theta$	Cosseno do ângulo de difração
D	Tamanho médio de cristalito
d	Distância interplanar
e ⁻	Elétron
E _g	Energia de band gap
ϵ	Absortividade molar
η	Microdeformação de rede
eV	Elétron-Volt
F(R)	Função de Kubelka-Munk
g	grama

°C	graus Celsius
h	Constante de Planck
h^+	Buraco
K	Kelvin
k	Condutividade térmica
k_{app}	Constante de velocidade aparente de reação
λ	Comprimento de onda
l	litro
m	metro
μm	micrometro
min	minuto
ml	mililitro
$mol.l^{-1}$	mol por litro
n°	espécie neutra
nm	nanômetro
R	Reflectância observada
R^2	Coeficiente de correlação linear
SC	Semicondutor
$\sin \theta$	Seno do ângulo de difração
t	tempo
θ	Ângulo de difração
T	Transmitância
V	Volume de célula unitária

ν	Frequência da radiação eletromagnética
W	Watt
X	Taxa de descoloração
χ^2	<i>Goodness of fit</i> – indicador de qualidade do refinamento

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1. ÁGUAS RESIDUAIS E CORANTES	26
2.2. FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	27
2.2.1. <i>Influência do tipo de reator sobre o processo fotocatalítico.....</i>	<i>30</i>
2.2.2. <i>Influência da concentração do fotocatalisador e do contaminante sobre o processo fotocatalítico</i>	<i>30</i>
2.2.3. <i>Influência do pH sobre o processo fotocatalítico</i>	<i>32</i>
2.2.4. <i>Influência da temperatura sobre o processo fotocatalítico</i>	<i>33</i>
2.2.5. <i>Influência da presença de interferentes sobre o processo fotocatalítico</i>	<i>33</i>
2.2.6. <i>Influência do fluxo radiante da luz incidente.....</i>	<i>34</i>
2.3 ÓXIDO DE ZINCO	35
2.4 NANOPARTÍCULAS CAROÇO/CASCA (CORE@SHELL)	37
2.5 NANOCOMPÓSITOS ORGÂNICO/INORGÂNICO	39
2.6 PROCESSAMENTO DE NANOMATERIAIS	41
2.6.1 <i>Processamento de nanomateriais por rotas químicas.....</i>	<i>42</i>
3. OBJETIVOS.....	46
3.1 OBJETIVOS GERAIS.....	46
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	48
4.1 SÍNTESE	48
4.1.1 <i>Síntese do óxido de zinco (ZnO)</i>	<i>49</i>
4.1.2 <i>Síntese das nanopartículas core@shell de ZnO@Cr e ZnO@Ni.....</i>	<i>52</i>
4.1.3 <i>Síntese do carbono amorfo (C/amorfo) e dos compósitos de C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni</i>	<i>54</i>
4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	56
4.2.1 <i>Análise termogravimétrica (TG).....</i>	<i>57</i>
4.2.2 <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)</i>	<i>58</i>
4.2.3 <i>Difração de raios X.....</i>	<i>60</i>
4.2.4 <i>Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.....</i>	<i>66</i>
4.2.5 <i>Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis</i>	<i>68</i>
4.2.6 <i>Condutividade térmica.....</i>	<i>70</i>
4.3 ANÁLISE DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO	73
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 ANÁLISE TÉRMICA	76
5.1.1 <i>Análise termogravimétrica (TG) para o pó precursor do ZnO.....</i>	<i>76</i>

5.1.2 Análise termogravimétrica para os pós precursores das nanopartículas ZnO@Cr com uma e com três coberturas	78
5.1.3 Análise termogravimétrica para os pós precursores de ZnO@Ni com uma e com três coberturas	80
5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	82
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.	82
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura para o C/amorfo e para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.	86
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	91
5.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão para o ZnO	91
5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão para as nanopartículas ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	92
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	101
5.4.1 Caracterização por difração de raios X do pó precursor de ZnO sem tratamento térmico e dos pós de ZnO tratados termicamente entre 400 e 700°C por 2 horas	101
5.4.2 Caracterização por difração de raios X das nanopartículas core@shell de ZnO@Cr e ZnO@Ni	103
5.4.3 Caracterização por difração de raios X para o C/amorfo.....	104
5.4.4 Caracterização por difração de raios X para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni	106
5.4.5 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	108
5.4.5.1 Refinamento estrutural do ZnO e das nanopartículas core@shell ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	109
5.4.6 Determinação do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	117
5.5 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	120
5.5.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para o pó precursor de ZnO sem tratamento térmico e para os pós precursores tratados termicamente entre 400 e 700°C	120
5.5.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para os pós precursores de ZnO@Cr e ZnO@Ni calcinados a 600°C por 2 horas.	124
5.5.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para o C/amorfo e para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.	130
5.6 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NA REGIÃO DO UV-VIS	133
5.7 CONDUTIVIDADE TÉRMICA	138
5.8 ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	142
5.8.1 Fotodegradação do vermelho de fenol sobre os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	142
5.8.2 Fotodegradação do vermelho de fenol sobre os pós de C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni	145
5.8.3 Fotodegradação do basic blue 41 sobre os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni.....	149
5.8.1.4 Fotodegradação do basic blue 41 na presença dos pós de C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.	152

6. CONCLUSÕES	156
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	158
REFERÊNCIAS.....	159
APÊNDICES	174
APÊNDICE A – INDEXAÇÕES DOS DIFRATOGRAMAS PARA OS PÓS DE ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni	175
APÊNDICE B – GRÁFICOS DE WILLIAMSON-HALL PARA DETERMINAÇÃO DO GRAU DE MICRODEFORMAÇÃO NA REDE CRISTALINA	178
1. <i>Gráficos de Williamson-Hall para os pós precursores de ZnO tratados termicamente entre 400 e 700°C</i>	<i>178</i>
2. <i>Gráficos de Williamson-Hall para os pós de ZnO@Cr e de ZnO@Ni.....</i>	<i>179</i>
APÊNDICE C – ESPECTROS DE ABSORÇÃO DOS CORANTES E IMAGENS DAS ALÍQUOTAS COLETADAS DURANTE OS TESTES CATALÍTICOS	180
1. <i>Testes catalíticos utilizando vermelho de fenol</i>	<i>180</i>
2. <i>Testes catalíticos utilizando basic blue 41.....</i>	<i>184</i>
ANEXOS	188
ANEXO A – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS	189

1. INTRODUÇÃO

Junto com o agravamento da situação do abastecimento de água potável, a presença de contaminantes aquáticos, especialmente poluentes orgânicos e íons de metais pesados tóxicos, estão se tornando um dos mais notórios problemas por causa de seu enorme volume de produção a partir da indústria, auto degradação lenta e toxicidade [1].

Com o crescimento da conscientização a esse respeito, novas normas e legislações cada vez mais restritivas vêm surgindo, a fim de minimizar o impacto ambiental [2,3]. A busca por processos de tratamentos de efluentes, que garantam baixo nível de contaminantes de forma segura, rápida e com baixo custo é crescente [4]. Entre os novos processos que vêm sendo desenvolvidos, merecem destaque os Processos Oxidativos Avançados (POA's). Estes processos são baseados na geração de uma espécie altamente oxidante (radicais $\text{OH}^\bullet$), capaz de degradar completamente uma grande variedade de compostos. São exemplos de POA's a decomposição catalítica do peróxido de hidrogênio em meio ácido (Reação Fenton ou foto-Fenton) e a fotocatalise heterogênea utilizando semicondutores [4,5]. Muitos semicondutores como o TiO_2 , CdS , WO_3 , Fe_2O_3 , ZnS e ZnO são utilizados em fotocatalise, sendo o TiO_2 e o ZnO os mais utilizados [4].

Atualmente os esforços na área da fotocatalise se concentram principalmente na melhoria da eficiência destes semicondutores, indo desde a incorporação de metais à estrutura ou à superfície dos mesmos, até sua própria incorporação em sistemas multicomponentes, gerando materiais multifuncionais [4,6].

Materiais multifuncionais são formados pela associação de um ou mais compostos diferentes em uma mesma estrutura. Esta associação permite a melhoria das propriedades dos componentes individuais, bem como o surgimento de propriedades totalmente inovadoras [6]. Entre estes materiais podemos citar as nanoestruturas do tipo caroço/casca (*core@shell*) e compósitos híbridos orgânico/inorgânico [6,7]. Materiais multifuncionais apresentam diversas aplicações tais como em catálise, entrega assistida de fármacos, sistemas de gravação magnética e remediação ambiental [6,8].

Neste sentido, este trabalho teve como objetivo o estudo do processamento, caracterização, propriedades e análise do potencial fotocatalítico de nanopartículas do tipo *core@shell* de óxidos metálicos inseridas em uma matriz de carbono amorfo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Águas residuais e corantes

Águas residuais, oriundas de residências e indústrias, podem conter muitos compostos como poluentes, entre os quais corantes [9]. Corantes são uma classe de compostos orgânicos sintéticos amplamente utilizados em áreas como indústria têxtil, curtimento de couros, fabricação de papel, alimentos, agricultura, células fotoeletroquímicas, cosméticos, entre outras [10,11]. As classes de corantes comumente aplicadas em escala industrial são azo, antraquinonas, sulfurosos, indigóides, triarilmetano e ftalocianinas e derivados. Entretanto, a maioria dos corantes sintéticos utilizados na indústria são do tipo azo [11].

Estima-se que a produção mundial de corantes seja da ordem de 10.000 toneladas por ano. Somente na indústria têxtil existem cerca de 2.000 tipos de corantes diferentes disponíveis. Assim como os dados de produção, também são incertos dados sobre a quantidade destes compostos lançada no meio ambiente. Uma estimativa aponta que da produção anual total, cerca de 1 a 2% são perdidos durante o processo de produção, enquanto que de 1 a 10% são perdidos durante o uso [11,12].

Em função da produção em larga escala e amplo uso, corantes sintéticos podem causar uma contaminação ambiental relevante, se tornando fator de risco à saúde humana. Além da poluição estética e perturbação do ambiente aquático, já se sabe que alguns corantes e derivados possuem atividade biológica e carcinogênica [11-13].

Nos últimos anos, o endurecimento das leis ambientais a respeito do uso de corantes tem diminuído o impacto destes compostos sobre o meio ambiente, entretanto essa é uma questão que ainda desafia governantes e pesquisadores [11,12].

Uma ampla gama de metodologias tem sido aplicada para o tratamento destes efluentes tais como adsorção, biodegradação, oxidação química [10-12], mas se mostram ineficientes, pois esbarram em questões como custo, tempo, geração de espécies tóxicas secundárias e migração do contaminante de uma fase a outra [10-12]. Neste contexto, em função da alta eficiência e baixo custo, a degradação fotocatalítica tem sido reconhecida como uma técnica ambientalmente amigável para a remoção de corantes em ambientes aquosos [10-12,14].

2.2. Fotocatálise heterogênea

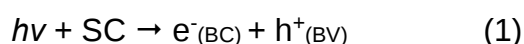
A fotocatalise heterogênea é parte de um conjunto de técnicas de descontaminação ambiental denominadas Processos Oxidativos Avançados (POA's). Estes processos se baseiam na geração de radicais hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), espécie altamente oxidante, capaz de reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua mineralização parcial ou total [4].

O estudo de processos fotocatalíticos tem início na década de 1970 quando Fujishima e Honda realizavam experimentos de foto-oxidação da água em eletrodos de TiO_2 [15]. Posteriormente, Pruden e Ollis relataram a mineralização total de compostos como clorofórmio e cloroetileno a CO_2 e H_2O , sendo estes os primeiros estudos aplicando a fotocatalise à remediação ambiental [16,17].

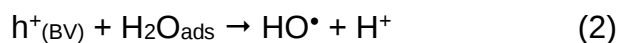
Diversos contaminantes podem ser degradados através de processos fotocatalíticos, entre eles detergentes, corantes, pesticidas, componentes orgânicos voláteis e até mesmo compostos inorgânicos [4].

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor (SC) por luz solar ou artificial. Um semicondutor consiste em um material condutor de

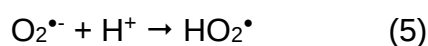
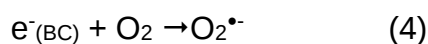
elétrons cuja resistência diminui com o aumento da temperatura ^[18]. Estes materiais possuem em sua estrutura eletrônica duas regiões energéticas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Entre essas duas regiões existe um intervalo denominado banda proibida ou, em inglês, *band gap*, cujo tamanho é dado em termos de energia ^[18]. Quando um semiconductor absorve energia ($h\nu$) igual ou superior à do seu band gap, ocorre excitação eletrônica, promovendo o elétron da BV para a BC e gerando um par elétron-buraco (e^-/h^+) conforme mostra a equação (1) ^[2,20,21].



O caráter redutor do elétron, promovido para a banda de condução ($e^-_{(BC)}$), e o caráter oxidante do buraco, criado na banda de valência ($h^+_{(BV)}$), faz com que os substratos orgânicos e inorgânicos possam sofrer reações redox, sofrendo transformações. Entretanto, se admite que a principal via de reação é mediada por radicais hidroxila ($OH^\bullet$), espécie fortemente oxidante, que é gerada por reação entre o buraco e moléculas de água (ou íons hidroxila), previamente adsorvidas na superfície do semiconductor, como mostram as equações (2) e (3) ^[4,20,21].

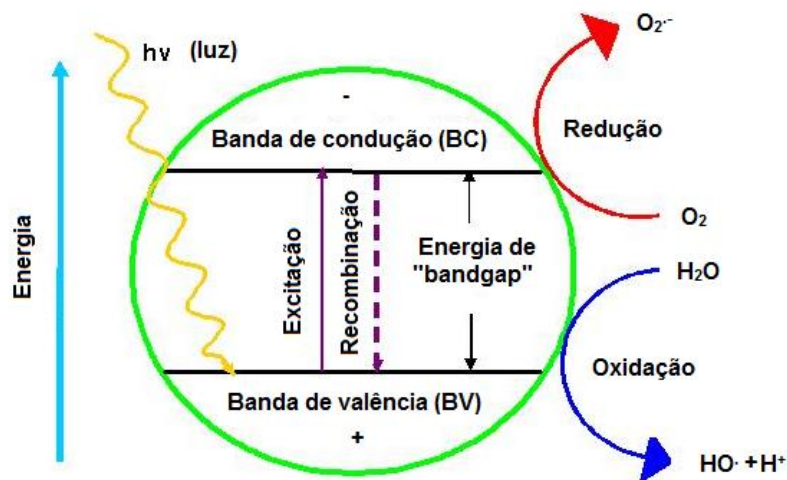


Estudos mais recentes demonstram que o mecanismo fotocatalítico ocorre também através de outras espécies radicalares derivadas de oxigênio, formadas pela captura de elétrons fotogerados, como mostram as equações (4) e (5) ^[4,20,21,23]:



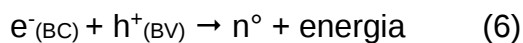
A figura 1 mostra a representação esquemática da estrutura de um semiconductor durante o processo fotocatalítico.

Figura 1. Representação esquemática da superfície da partícula de um semiconductor durante o processo fotocatalítico.



Fonte: Adaptado de Photocatalysis (2005) [22].

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+), esquematizado na equação (6).



Durante o processo, além de uma espécie neutra (n°), a recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+) libera energia na forma de luz ou mais frequentemente de calor [20,21]. A partir da equação (4) podemos perceber que o uso de O_2 , em sistemas fotocatalíticos, pode ser uma alternativa ao processo de recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+), atuando como sequestrador dos elétrons fotogerados [4,23].

Além da recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+), diversos fatores também influenciam o processo fotocatalítico, tais como tipo de reator, concentração do fotocatalisador e do contaminante, pH, temperatura, presença de interferentes e fluxo radiante da luz incidente [21]. Estes fatores serão melhor detalhados a seguir.

2.2.1. Influência do tipo de reator sobre o processo fotocatalítico

Para o estudo de processos fotocatalíticos, diversos tipos de reatores vêm sendo projetados. De modo geral estes sistemas utilizam o fotocatalisador em suspensão ou imobilizado. Entre os sistemas utilizados estão os de leito fixo, leito fluidizado, sistemas com agitação mecânica ou magnética, sistemas com o fotocatalisador impregnado nas paredes do reator, sistemas com o fotocatalisador suportado em membranas e fotocatalisadores na forma de esferas (*pellets*) [21,23-25].

Dentre outras coisas, a viabilidade e a eficiência de um reator fotocatalítico dependem fortemente da distribuição da irradiação da luz, que está associada a fatores como: tipo de lâmpada, geometria do sistema reator-lâmpada, propriedades ópticas do meio, natureza das paredes do reator, além do posicionamento apropriado das fontes de irradiação, de modo a maximizar a ativação das partículas de fotocatalisador [25]. O sistema mais utilizado atualmente é aquele que emprega suspensões de fotocatalisadores (leito fixo ou fluidizado) pois permite grande área de contato para reação e uma grande área superficial iluminada por unidade de volume de fotocatalisador [21,25-27].

2.2.2. Influência da concentração do fotocatalisador e do contaminante sobre o processo fotocatalítico

De acordo com Herrmann [21], as taxas iniciais de degradação fotocatalítica são diretamente proporcionais a quantidade de fotocatalisador até um certo valor limite, que corresponde a máxima quantidade de fotocatalisador na qual todas as partículas estão totalmente iluminadas. Acima desse valor, o excesso de fotocatalisador implica em um bloqueio à entrada dos fótons, impedindo que a camada inferior da solução

seja atingida e limitando a eficiência do processo ^[21]. Este valor depende da geometria do fotoreator e das condições de trabalho do mesmo. Para sistemas envolvendo suspensões de fotocatalisadores em leito fluidizado e recirculante é reportado que a quantidade de fotocatalisador na qual todas as partículas estão totalmente iluminadas é de 0,2 g/l ^[21]. Gogate e Pandit ^[24] também destacam a importância de se estabelecer uma concentração ótima de fotocatalisador em função do tipo de reator utilizado, sendo esta concentração dependente do tipo e concentração de poluente a ser degradado.

Com relação a concentração inicial de contaminante, de acordo com Herrmann ^[21], além da etapa de ativação do semicondutor, o processo fotocatalítico pode ser entendido a partir de cinco etapas independentes:

- Transferência do contaminante da solução para a superfície do fotocatalisador;
- Adsorção do contaminante na superfície do fotocatalisador;
- Reação fotocatalítica na fase adsorvida;
- Dessorção do produto da reação fotocatalítica;
- Remoção do produto da região de interface para o seio da solução.

Considerando estas cinco etapas e também o processo de ativação do semicondutor, Hoffman ^[23] propõe que o processo fotocatalítico segue uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood, com a taxa de reação (r) variando proporcionalmente com a fração de superfície coberta pelo contaminante (Θ) como mostra a equação (7)

$$r = k_r \Theta = k_r \left(\frac{K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \right) \quad (7)$$

onde k_r é a constante da taxa de reação, C a concentração inicial de contaminante e K_{ad} a constante de adsorção do contaminante. Neste sentido, a concentração inicial de contaminante afeta a cinética do processo pois se relaciona a disponibilidade de sítios ativos para a reação fotocatalítica ^[21,23]. Em soluções de contaminantes com concentração inferior a 10^{-3} mols.l⁻¹ e $K_{ad} C \ll 1$, o processo fotocatalítico segue uma cinética aparente de primeira ordem enquanto que, para soluções de contaminantes com concentração maior que $5 \cdot 10^{-3}$ mols.l⁻¹, ($K_{ad} C \gg 1$), o processo apresenta taxa de reação máxima em uma cinética de ordem zero ^[21].

Outro fator que deve-se também levar em consideração é a influência da absorção de radiação pelo poluente no processo fotocatalítico, uma vez que, quanto maior esta absorção menos radiação estará disponível para ativação do fotocatalisador. Desse modo uma maior concentração do poluente, que absorva a radiação na faixa de comprimento de onda utilizada para o processo fotocatalítico, influenciará na cinética da reação fotocatalítica [21].

2.2.3. Influência do pH sobre o processo fotocatalítico

A superfície de partículas sólidas caracteriza-se pela existência de cargas positivas e negativas. Dependendo do pH, a densidade superficial de uma ou de outra será maior, resultando em uma carga superficial líquida [28]. Nos óxidos, a densidade de cargas superficiais depende essencialmente do pH da solução, e é determinada por um balanço entre os sítios positivos, negativos e neutros existentes na superfície. Assim, em pHs ácidos, há predomínio de sítios positivos, enquanto que em pHs básicos, predominam os sítios negativos. O pH no qual o número de sítios positivos é igual ao número de sítios negativos é denominado ponto de carga zero (PCZ), e resulta em uma superfície neutra [28]. Neste sentido, o efeito do pH sobre o processo fotocatalítico, está associado a processos de adsorção/dessorção sobre a superfície do fotocatalisador bem como a separação dos portadores de carga foto gerados (e^-/h^+) [29,30].

Ainda com relação ao pH, outros dois efeitos devem ser considerados. O primeiro deles diz respeito ao estado de agregação das partículas do semicondutor. Dependendo da carga superficial destas partículas, pode ocorrer a formação de aglomerados durante o processo fotocatalítico [31], o que pode afetar diretamente a fração de sítios disponíveis bem como a fração de superfície iluminada pela fonte de radiação. O segundo fator diz respeito a estabilidade do fotocatalisador em solução. Nogueira e Jardim [4] reportaram, por exemplo, a fotocorrosão do CdS durante o

processo fotocatalítico liberando íons Cd^{2+} e S^{2-} em solução. Neste sentido é preciso garantir um valor ótimo de pH que permita a adsorção do contaminante sobre a superfície do semicondutor bem como a estabilidade desse semicondutor durante todo o processo fotocatalítico.

2.2.4. Influência da temperatura sobre o processo fotocatalítico

A velocidade das reações fotocatalíticas não varia significativamente em função da temperatura, um comportamento compatível com reações iniciadas por absorção de fótons ^[32]. Poucos casos são reportados em literatura estabelecendo uma dependência entre o processo fotocatalítico e a lei de Arrhenius ^[33]. Entretanto, embora a temperatura não atue diretamente sobre a etapa de ativação do semicondutor, pode atuar significativamente sobre os processos de adsorção/dessorção na superfície do fotocatalisador ^[21].

Em temperaturas muito altas, o processo de adsorção (exotérmico) é desfavorecido e para temperaturas muito baixas, o processo de dessorção é desfavorecido, limitando o andamento da reação. Por isso, a temperatura ótima para a degradação fotocatalítica em meio aquoso, é reportada em torno de 20 a 80°C ^[21].

2.2.5. Influência da presença de interferentes sobre o processo fotocatalítico

A presença de ânions como cloretos (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), percloratos (ClO_4^-), nitratos (NO_3^-) e fosfatos (PO_4^{3-}) em

sistemas fotocatalíticos podem diminuir a taxa de fotodegradação dos poluentes orgânicos por atuarem como sequestradores de radicais oxidantes ou por bloquearem os sítios ativos dos semicondutores, impedindo a adsorção das espécies a serem degradadas [30,34]. Alguns ânions também podem absorver a radiação UV impedindo que a mesma seja absorvida pelo fotocatalisador.

2.2.6. Influência do fluxo radiante da luz incidente

A dependência entre a taxa de reação fotocatalítica e o fluxo radiante no sistema está relacionada à magnitude deste fluxo. Observa-se, neste caso, que esta taxa é linearmente proporcional ao fluxo de energia quando este é baixo. Em fluxos com valores intermediários, a taxa mostra-se dependente deste parâmetro elevado a uma potência de $\frac{1}{2}$ e em altos valores independente deste fluxo [21]. A explicação desta mudança de ordem do fluxo radiante na taxa de reação está relacionada a uma maior recombinação das espécies fotogeradas quando há excesso de luz no sistema, o que limita o aproveitamento dos fótons para o processo [35]. O comprimento de onda da radiação utilizada no processo fotocatalítico também exerce influência uma vez que a energia do fóton é dependente do comprimento de onda da radiação utilizada [21,33] conforme a equação (8)

$$E_{fóton} = \frac{hc}{\lambda} \quad (8)$$

onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz no vácuo.

Em sistemas fotocatalíticos existe a possibilidade de se empregar fontes naturais ou artificiais de radiação para ativação do semicondutor. A possibilidade do emprego da radiação solar no processo fotocatalítico, tem sido relatada como uma das características mais atrativas deste processo uma vez que, muitos semicondutores utilizados (tais como ZnO e TiO₂) absorvem radiação na região do ultravioleta para a promoção de seus elétrons. Entretanto, este fator, que deveria ser uma vantagem,

também se apresenta como desvantagem, pois a absorção de muitos semicondutores não chega a 5% dos comprimentos de onda da radiação solar que chega à superfície da Terra [4]. Além disso, muitos possuem alto valor de energia de band gap, o que ocasiona uma elevada taxa de recombinação do par elétron/buraco (e^-/h^+), diminuindo a eficiência do processo [4,20]. Neste sentido, algumas alternativas têm sido estudadas tais como a incorporação de metais (ou não-metais) à estrutura cristalina ou à superfície destes semicondutores, e a incorporação destes semicondutores em matrizes de carbono [4,36,37].

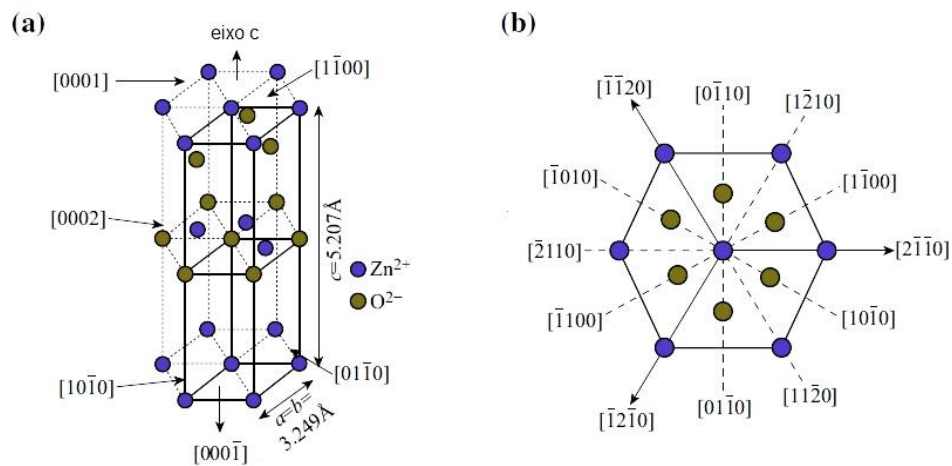
2.3 Óxido de zinco

Óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor intrínseco do tipo n com diversas aplicações tais como, catálise, sensores químicos, células solares, síntese de metanol, fotocatálise, diodos de emissão de luz UV, diodos a laser, microssensores, filmes finos, pigmentos, cosméticos, etc [38-43].

ZnO pode ser encontrado nas fases cristalinas cúbica (sal de rocha ou blenda de zinco) e hexagonal (wurtzita), sendo esta última a mais estável termodinamicamente e, portanto, a mais comum [39-43]. A estrutura do tipo wurtzita consiste de duas sub redes hexagonais compactas interpenetrantes, separadas entre si ao longo do eixo c, por uma distância definida como parâmetro u [39,41,43]. Os parâmetros de rede ao longo dos planos basal e uniaxial são respectivamente $a = b = 3,249 \text{ \AA}$ e $c = 5,207 \text{ \AA}$, correspondentes ao grupo espacial P6₃mc um grupo não centrossimétrico [40,43]. A relação c/a é de 1,602, enquanto para um empacotamento hexagonal ideal é de 1,633. Esse desvio do empacotamento ideal pode ser obtido a partir de variações na relação c/a ou no parâmetro u. De modo geral admite-se que quando a relação c/a aumenta o parâmetro u tende a diminuir. Estas variações podem ser associadas às distorções nos ângulos dos tetraedros que compõem cada sub rede da estrutura [41].

Na estrutura do tipo wurtzita, cada átomo de Zn ocupa o centro de um tetraedro distorcido, coordenado por quatro átomos de O e vice-versa. Embora a coordenação tetraédrica seja característica de uma ligação covalente com hibridização sp^3 , na wurtzita a ligação Zn-O apresenta alto grau de ionicidade [39,41]. A distância de ligação Zn-O ao longo do eixo c é de 1,992 Å e ao longo dos demais eixos (a e b) de 1,973 Å. O crescimento da estrutura se dá ao longo do eixo c a partir de uma repetição de sub redes hexagonais [39,43]. A consequência deste arranjo é a obtenção de diferentes estruturas do tipo wurtzita terminadas em Zn^{2+} ou em O^{2-} , apresentando assim, propriedades superficiais diversas [39,43]. A figura 2 mostra a estrutura do tipo wurtzita.

Figura 2. a) Estrutura wurtzita do ZnO, **b)** Planos cristalográficos da estrutura wurtzita do ZnO.



Fonte: Adaptado de Kumar et. al. (2015, p. 98) [43]

Em função de sua estrutura, ZnO exibe propriedades de grande interesse para as diversas aplicações já listadas anteriormente. Entre estas propriedades podemos citar: gap direto de 3,37 eV em temperatura ambiente, alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica, boa transparência, luminescência, piezoeletricidade, rigidez, dureza, estabilidade química e térmica, abundância e baixa toxicidade [39-43]. As propriedades do ZnO podem ser modificadas e/ou melhoradas através da dopagem, especialmente com íons trivalentes tais como Al^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+} [44]. Outros metais também têm sido reportados como bons dopantes para o ZnO tais como Mn, Co, Fe, Cr e Ni [45]. Dopagens com Ni tem sido reportadas para aplicações magnéticas e principalmente fotocatalíticas. Em contra partida, dopagens com Cr tem sido

reportadas para aplicações magnéticas, sensores para gases e síntese de metanol [45-52].

Com relação ao processamento, ZnO pode ser obtido com as mais diversas morfologias tais como nanopartículas, nanobastões, nanofios, nanotubos, nanodiscos, nanoesferas e também filmes finos [40]. Entre os métodos de síntese para obtenção do ZnO podemos citar pirometalúrgico, hidrometalúrgico, spray pirólise, precipitação, sol-gel, etc. [38]. A aplicação geralmente determina a metodologia empregada, pois se relaciona com características como área superficial, transparência, energia de band gap entre outras.

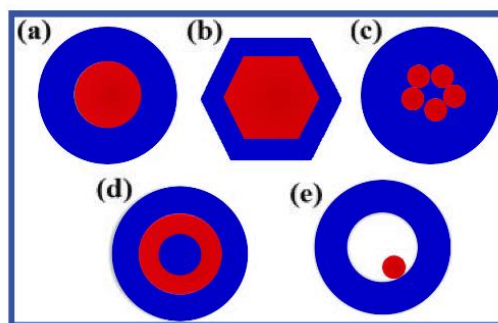
2.4 Nanopartículas caroço/casca (*core@shell*)

Nanomateriais têm, por definição, pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica (1-100 nm) e, em função disso exibem propriedades antes não observadas em escala micro ou macroscópica [18,53,54]. A pesquisa e o desenvolvimento em nanotecnologia visam manipular estruturas em nanoescala e integrá-las para formar componentes e sistemas maiores [18]. Neste contexto a síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas figuram como um dos ramos mais importantes da nanotecnologia [54].

Inicialmente os pesquisadores buscaram estudar nanopartículas individuais e de composição única, uma vez que estas apresentavam propriedades diferenciadas em relação ao sólido estendido (em inglês *bulk*) [54]. Entretanto, no final de década de 1980, pesquisadores descobriram que partículas compostas de um sanduíche de semicondutores eram mais eficientes que os semicondutores individualmente, além de possuírem propriedades totalmente inovadoras. No início da década de 1990 pesquisadores sintetizaram partículas concêntricas de semicondutores e, a partir de então, o termo *core@shell* (caroço@casca) passou a ser utilizado [54].

De maneira geral, nanopartículas do tipo core@shell consistem em partículas concêntricas, onde um determinado material é recoberto por uma fina camada de outro material diverso ^[55,56]. A figura 3 mostra exemplos de nanopartículas do tipo core@shell.

Figura 3. Representações esquemáticas de diferentes nanopartículas core@shell a) Partícula esférica, b) Partícula hexagonal, c) Núcleo múltiplo e único shell, d) Multishell, e) Núcleo móvel em shell oco.



Fonte: Adaptado de Chaudhuri, R.G.; Paria, S. (2012, p. 2374) ^[54].

Embora os primeiros estudos de nanopartículas core@shell tenham iniciado com semicondutores, com os avanços das técnicas de caracterização (especialmente a microscopia eletrônica), diversos tipos de núcleos e revestimentos puderam ser projetados. A tabela 1 resume alguns dos principais tipos de nanopartículas core@shell classificados de acordo com a composição.

Tabela 1. Classificação de nanopartículas core@shell de acordo com a composição.

Classificação	Composição do núcleo (core)	Composição do revestimento (shell)
Inorgânico/Inorgânico	Metais, óxidos, sílica	Metais, óxidos, sílica
Inorgânico/Orgânico	Metais, óxidos, sílica	Polímeros, componentes orgânicos de alta densidade
Orgânico/Inorgânico	Polímeros, copolímeros, surfactantes	Metais, óxidos, sílica
Orgânico/Orgânico	Polímeros, corantes	Polímeros, corantes

Fonte: Adaptado de Chaudhuri, R.G.; Paria, S. (2012, p.2374) ^[54].

Para a obtenção dos diferentes tipos de nanopartículas listadas na tabela 1, diversas metodologias podem ser empregadas. De maneira geral, a síntese de nanopartículas core@shell passa por uma das vias a seguir: fabricação simultânea do núcleo e da cobertura ou fabricação sequencial, onde o núcleo é fabricado primeiro e em sequência se dá o recobrimento [6]. Dentro dessas duas possibilidades, a literatura reporta diversas metodologias utilizadas na fabricação de nanopartículas core@shell, tais como co-precipitação, polimerização enxertada, micro emulsão, micela reversa, sol-gel, adsorção camada por camada, decomposição térmica de complexos organometálicos, sonoquímico, solvotérmico, eletrodeposição, deslocamento redox, segregação de núcleos bimetálicos, método Pechini, etc. [6,54,55,57,58]. De modo geral, os métodos de fabricação sequencial são preferidos em relação aos métodos de fabricação simultânea pois permitem a obtenção de um núcleo mais puro e impedem a acumulação de impurezas entre o núcleo e o revestimento [6,54].

Recentemente, tem crescido o interesse por estas nanoestruturas multicomponentes. A atração por este tipo de material é que múltiplas funcionalidades podem ser incorporadas em um único nanosistema para aplicações específicas, através da combinação de dois ou mais materiais diferentes. Além disso, a estreita ligação entre os diferentes componentes em nanoescala pode melhorar significativamente o desempenho geral do sistema e ainda gerar novas propriedades sinérgicas, que são irrealizáveis nos componentes individuais [57]. Entre as propriedades, que podem ser manipuladas, estão propriedades magnéticas e ópticas, calor de fusão, calor específico e reatividade de superfície. Esses nanomateriais multifuncionais são uma promessa significativa para aplicações em áreas como eletrônica, óptica, magnetismo, biomedicina, catálise e fotocatalise [1,6,54,57-61].

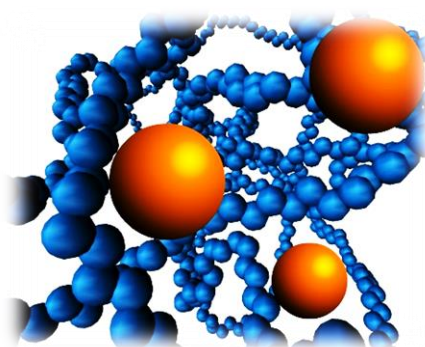
2.5 Nanocompósitos orgânico/inorgânico

Processos físico químicos avançados requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Neste sentido,

nanocompósitos se apresentam como uma alternativa para a produção de materiais multifuncionais com uma ampla faixa de aplicações [7,61,62].

Nanocompósitos são materiais híbridos em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas. Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material encontram-se dispersas (figura 4) [63]. São materiais onde a combinação adequada dos componentes permite a obtenção de propriedades complementares, as quais não são encontradas em uma única substância [62]. De acordo com a natureza destes componentes, nanocompósitos podem ser classificados como sendo do tipo inorgânico/inorgânico, orgânico/inorgânico e orgânico/orgânico [63].

Figura 4. Representação esquemática de um nanocompósito onde, em azul está a matriz e em laranja o material disperso.



Fonte: Nanocompósitos [64]

Nanocompósitos orgânico/inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica a sub-micrométrica sendo, portanto, homogêneos a nível macroscópico [62]. Entre os componentes destes nanocompósitos podemos encontrar polímeros, nanotubos de carbono, grafeno, carbono amorfo, metais, óxidos, argilas, sílica, siloxanos, etc. [61-71]. São materiais de grande interesse, devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos materiais orgânicos poliméricos [18,62]. Tais características têm permitido a estes materiais aplicações em sensores, dispositivos eletrônicos, dispositivos ópticos, biomateriais, membranas, revestimentos, retardadores de chamas, catálise e fotocatalise [61-71]. Convém destacar que as

propriedades de nanocompósitos orgânico/inorgânicos não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes. Existe um sinergismo que depende também da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos e do tamanho e morfologia dos correspondentes domínios [62].

O desenvolvimento desta área acelerou-se desde a década de 80, destacando-se a preparação de géis inorgânicos, impregnados por polímeros orgânicos [62]. De um modo geral, esses materiais podem ser preparados de três modos: pela incorporação apenas física dos constituintes, através de ligações químicas entre os componentes, e ainda uma terceira classe de materiais híbridos, baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos acima [18,62,63]. No segundo caso, destacam-se os híbridos que apresentam ligações covalentes entre o componente orgânico e o inorgânico [18,62]. Entre as rotas de preparação destes materiais, podemos destacar métodos de automontagem [18], métodos de fiação elétrica [18], deposição química [37] e rota sol-gel [18,62]. Esta última uma das mais utilizadas.

2.6 Processamento de nanomateriais

O processo de obtenção de nanomateriais consta na literatura desde 1857, quando Faraday relatou a síntese do ouro coloidal. A partir de então, até os dias atuais, vários métodos de preparação de nanomateriais têm sido desenvolvidos [53].

Basicamente há duas abordagens para a preparação de entidades nanométricas: *bottom up* (de baixo para cima) e *top down* (de cima para baixo). Na abordagem *bottom up* os materiais são construídos a partir de átomos e moléculas individuais, como por exemplo, métodos em solução e deposição química a vapor. Na abordagem *top down*, os materiais são construídos através da ruptura de uma porção maior do material, utilizando técnicas como litografia, estampagem mecânica ou impressão em escala nanométrica. A abordagem *bottom up* é preferida, pois permite um total controle sobre o processo, perdas mínimas de energia, produção de materiais com tamanhos muito menores e um custo de produção inferior [18,53,54].

Do ponto de vista catalítico, a síntese de nanomateriais visa a obtenção de nanopartículas em um estado altamente disperso e com tamanho controlado. O controle rigoroso de variáveis como pH do meio reacional, temperatura de calcinação e dispersão das espécies químicas de interesse são cruciais, especialmente quando se deseja obter o controle do tamanho das partículas. Neste sentido, têm sido desenvolvidas diversas metodologias que permitam um maior controle do processo e também uma melhora da atividade catalítica [18,53]. Entre os processos mais comuns, para a obtenção de materiais cerâmicos em escala nanométrica, estão as rotas químicas.

2.6.1 Processamento de nanomateriais por rotas químicas

Dentre as principais rotas químicas, utilizadas para a produção de materiais cerâmicos e nanopós polications, destaca-se o Método de Combustão Modificado [72-74], o Método Poliol Modificado [75-77] e o Método Pechini [78-82]. As principais vantagens destes métodos são o aumento da homogeneidade química, a obtenção de pós monofásicos e a grande porção de material (10 a 100g) produzido em um único processo de síntese.

2.6.1.1 Método de combustão modificado

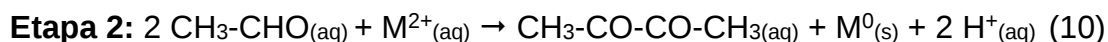
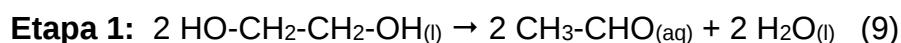
O método consiste em um processo de combustão, que ocorre devido a uma reação exotérmica de óxido-redução entre íons nitrato e o combustível, em geral, uréia, glicina e ácido cítrico. O grande volume de gases produzidos na reação promove a desintegração do gel precursor, produzindo partículas em escala nanométrica. A

presença de moléculas inorgânicas ou partículas de óxidos atua amortecendo a propagação da reação, introduzindo uma modificação no método [72,73].

O processo glicina-nitrato (PGN) é considerado um representante do Método de Combustão para preparação de pós cerâmicos. Esta é uma técnica de baixo custo, que permite a preparação de pós com alta homogeneidade e pureza, de óxidos simples e multicomponentes. Neste método os óxidos não são produzidos de forma direta. A cinza gerada no processo de combustão é calcinada em um intervalo de temperatura para remover qualquer eventual fração de resíduo de carbono. A relação metal/glicina possui grande efeito na morfologia e na sinterização dos pós, como também na condutividade dos grãos sintetizados, sendo de grande importância para completar a reação de oxidação-redução [72,73,74].

2.6.1.2 Método poliol modificado

O Método Poliol consiste na redução de íons metálicos em meio alcoólico, normalmente um poliol. O poliol atua no meio reacional simultaneamente como solvente, agente redutor, passivante e meio para o crescimento das partículas [75,76]. As reações que esquematizam a obtenção das nanopartículas metálicas pelo Método Poliol são mostradas nas equações (9) e (10) [76]:



Entre as principais vantagens deste método podemos citar [77]:

- ✓ Devido à alta polaridade dos polióis, os sais precursores são facilmente solubilizados;
- ✓ As etapas de nucleação e crescimento ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool;
- ✓ A utilização de baixas temperaturas (no ponto de ebulição do poliálcool) produz materiais com elevada cristalinidade;
- ✓ A passivação do material formado ocorre concomitantemente com os processos de nucleação e crescimento, o que auxilia na prevenção do processo de aglomeração, em particular o crescimento descontrolado das partículas;
- ✓ Os polióis são compostos de baixa massa molar, os quais podem ser removidos da superfície das partículas sob certas condições experimentais;
- ✓ É considerado um método de produção de grande quantidade de material e de baixo custo.

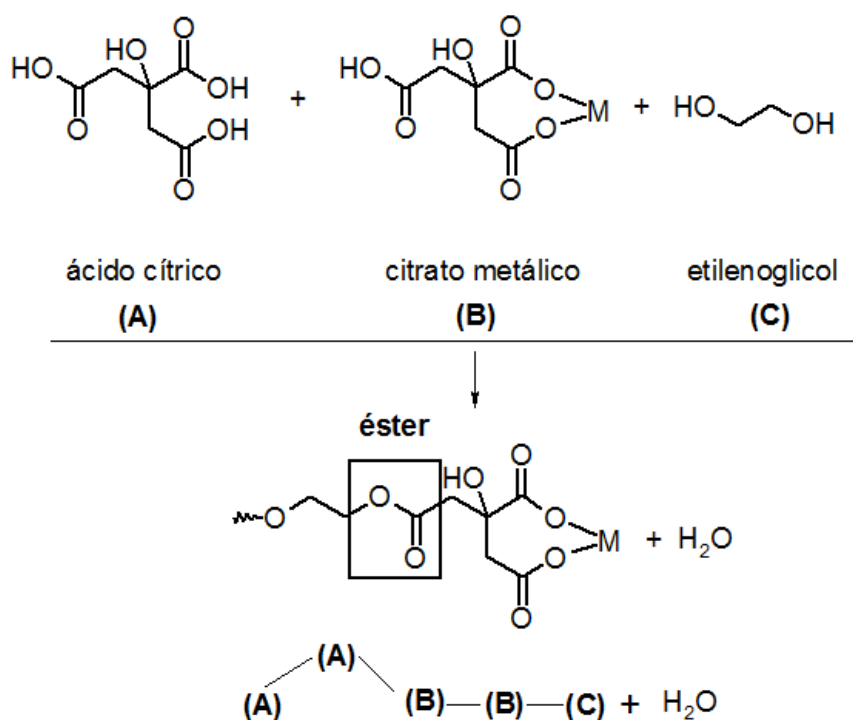
Diferentes materiais podem ser obtidos através do Método Poliol, ajustando-se o meio para obtenção de determinados materiais com o fino controle de reação. As principais variáveis de síntese são os reagentes de partida, temperatura e a presença de água no meio reacional. As principais diferenças entre o Método Poliol convencional e o Método Poliol Modificado é a utilização de ácido nítrico (HNO_3) para a solubilização dos precursores metálicos em temperaturas inferiores ao Método Poliol convencional e o uso do etilenoglicol como poliálcool [75-78].

2.6.1.3 Método Pechini

O Método Pechini [78] é uma via de preparação química de óxidos desenvolvida inicialmente para preparação de titanatos e niobatos, tanto de Pb quanto de metais alcalinos, destinados à aplicação em capacitores. O método foi popularizado por H. Anderson [80], e tem demonstrado bastante eficácia na preparação de pós com alta homogeneidade e reatividade química [80,81].

Também conhecido como método dos precursores poliméricos ou método do citrato polimérico, o Método Pechini se baseia na formação de quelatos de cátions dissolvidos em uma solução de um ácido α -hidroxicarboxílico (ex. ácido cítrico, láctico ou glicólico), que após uma reação de poliesterificação com um poli hidroxialcool (ex. etilenoglicol ou di-etilenoglicol), resulta numa resina polimérica com ou sem ligações cruzadas ^[78-82] (figura 5).

Figura 5. Representação esquemática das reações envolvidas no método Pechini.



Adaptado de Cerri (1993, p. 304) ^[79]

A idéia geral deste método é distribuir os átomos aleatoriamente pela estrutura do polímero, a qual pode ser mantida após a queima da matéria orgânica. A combustão da resina ao ar ou outros gases em temperaturas entre 300-400°C, causa a ruptura do polímero com a consequente liberação de moléculas de água, gás carbônico e monóxido de carbono ^[78-81]. A saída destes compostos promove uma expansão do material obtendo-se ao final da pirólise um material semi-carbonizado, semelhante a uma espuma, denominado “puff”. Posteriormente este puff sofre um tratamento térmico em temperaturas a partir de 500°C, onde a matéria orgânica

restante é eliminada e os cátions são oxidados para formar os cristalitos da mistura dos óxidos [78-81]. O processo é bastante complexo e variáveis como impurezas e condições de pirólise/calцинаção afetam o produto final [81].

O Método Pechini é indicado quando se deseja produzir pós cerâmicos de óxido misto com homogeneidade química e estrutural. Além destas vantagens, o método utiliza baixas temperaturas de síntese e pode ser aplicado na preparação de nanomateriais [82].

Conforme já mencionado, do ponto de vista catalítico, a síntese de nanomateriais tem como objetivo obter materiais em estado altamente disperso e com tamanho controlado [53]. Assim, o Método Pechini apresenta-se como uma rota sintética adequada à preparação de materiais para aplicações catalíticas e fotocatalíticas.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivos gerais

Este trabalho tem como objetivo o estudo do processamento, caracterização, propriedades e análise do potencial fotocatalítico de nanopartículas do tipo *core@shell* de óxidos metálicos, bem como das nanopartículas inseridas em uma matriz de carbono amorfo.

3.2 Objetivos específicos

O primeiro conjunto de objetivos está focado na síntese e caracterização das nanopartículas core@shell de ZnO@Cr e ZnO@Ni e dos compósitos carbono amorfo/nanopartículas de C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

- ✓ Preparar nanopartículas de ZnO a partir do método Pechini;
- ✓ Preparar nanopartículas caroço/casca (core@shell) de ZnO@Cr e ZnO@Ni utilizando o método Pechini Modificado;
- ✓ Preparar carbono amorfo (C/amorfo) e compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni, a partir do método de pirólise parcial baseado no método Pechini;
- ✓ Caracterizar os pós precursores do ZnO e das nanopartículas core@shell (ZnO@Cr, ZnO@Ni) por análise termogravimétrica (TG);
- ✓ Analisar a micromorfologia e a microestrutura dos materiais sintetizados, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- ✓ Investigar, a partir de medidas de difração de raios X, a manutenção e a evolução do nível de microdeformação da rede durante o processo de crescimento das partículas;
- ✓ Realizar o refinamento estrutural do difratograma dos pós cristalinos, utilizando o método de Rietveld;
- ✓ Analisar os modos vibracionais, característicos das ligações químicas presentes nos materiais sintetizados, utilizando a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.
- ✓ Determinar o gap óptico do ZnO e das nanopartículas core@shell por espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis.
- ✓ Analisar a condutividade térmica das nanopartículas core@shell e dos compósitos nanopartículas/carbono amorfo utilizando medidas de condutividade térmica.

O segundo conjunto de objetivos está focado na análise do potencial fotocatalítico das nanopartículas core@shell e dos compósitos carbono amorfo/nanopartículas.

- ✓ Investigar a atividade fotocatalítica das nanopartículas core@shell e dos compósitos carbono amorfo/nanopartículas, a partir da reação de degradação dos corantes vermelho de fenol e basic blue 41.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de ZnO (componentes do núcleo no sistema core@shell), nanopartículas de ZnO recobertas (ZnO@Cr, ZnO@Ni), carbono amorfo e compósitos envolvendo as nanopartículas core@shell dispersas em uma matriz de carbono amorfo (C/ZnO, C/ZnO@Cr, C/ZnO@Ni). Em cada sistema sintetizado foi utilizada metodologia apropriada, mas vale ressaltar que nos sistemas mencionados, ou utilizou-se o método Pechini ^[78] diretamente, ou utilizou-se metodologia embasada neste método.

Para a síntese do núcleo das nanopartículas core@shell (ZnO) utilizou-se o método Pechini. Enquanto que, para a síntese das nanopartículas core@shell (ZnO@Cr, ZnO@Ni), foi utilizado o método Pechini Modificado proposto por Wang et. al ^[83]. Por fim, para a síntese do carbono amorfo e dos compósitos (C/ZnO, C/ZnO@Cr, C/ZnO@Ni) foi adotado o método de pirólise parcial descrito por Lanfredi et. al ^[68,69].

A tabela 2 mostra a origem e as características dos reagentes utilizados nos três procedimentos mencionados.

Tabela 2. Procedência e características dos reagentes de partida utilizados no preparo dos materiais investigados.

Nome	Fórmula	Massa molar	Origem	Pureza
Ácido cítrico monohidratado	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	$210,14 \text{ g.mol}^{-1}$	Cinética	99-102%
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	$62,07 \text{ g.mol}^{-1}$	Sigma Aldrich	$\geq 99\%$
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$297,47 \text{ g.mol}^{-1}$	Vetec	98%
Nitrato de cromo nonahidratado	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$400,15 \text{ g.mol}^{-1}$	Sigma Aldrich	99%
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$290,81 \text{ g.mol}^{-1}$	Vetec	97%

4.1.1 Síntese do óxido de zinco (ZnO)

A preparação do pó precursor do óxido de zinco (ZnO) foi realizada pelo método Pechini, sendo os reagentes de partida nitrato de zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) e etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$). A razão molar cátion metálico/ácido cítrico foi de 1:3. A proporção em massa de etilenoglicol foi de 30/70 em relação ao ácido cítrico.

Nitrato de zinco foi solubilizado a quente na presença de ácido cítrico e água destilada com constante agitação. Em seguida, adicionou-se o etilenoglicol mantendo-se a agitação e o aquecimento constantes. O sistema foi aquecido a temperaturas entre 70°C e 110°C para promover a completa solubilização dos componentes. A

solução obtida foi aquecida entre 120° e 140°C para promover a decomposição do grupo nitrato (NO_3^-). Após a reação de poliesterificação, uma resina polimérica foi formada. A resina foi mantida em um béquer onde foi realizada a calcinação primária em um forno tipo mufla. O ciclo de aquecimento foi realizado em duas etapas de calcinação, em atmosfera estática de ar. A partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 150°C, neste ponto a temperatura foi mantida constante durante 1 hora. Na sequência, a temperatura foi elevada para 300°C, também com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo mantida constante por 2 horas. A figura 6 mostra o forno utilizado na etapa de pré calcinação.

Figura 6 Forno tipo mufla marca INTI utilizado na etapa de pré calcinação.



Fonte: Própria

Após este ciclo, o forno foi resfriado a uma taxa natural. Obteve-se como resultado uma resina expandida denominada “puff”. Este material foi desaglomerado em almofariz de ágata, passado em peneira 325 mesh, sendo então denominado carvão precursor.

Após o processo inicial, os pós precursores foram submetidos a uma calcinação em um forno do tipo mufla da marca INTI modelo FL-1300/20 (figura 7), em atmosfera estática de ar.

Figura 7. Forno tipo câmara utilizado na etapa de calcinação.



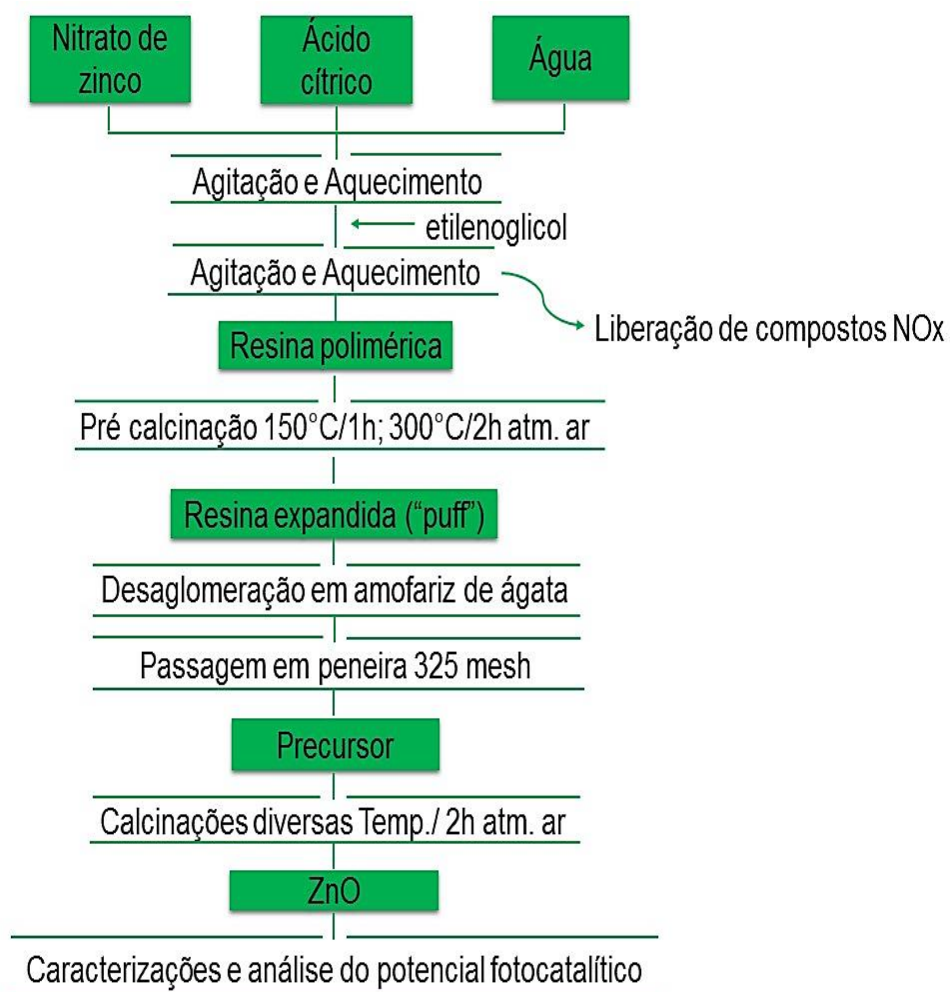
Fonte: Própria

As variáveis tempo e temperatura de calcinação foram otimizadas até a obtenção de um pó monofásico e cristalino de ZnO, conforme listado na tabela 3.

Tabela 3: Temperaturas e tempo utilizados nas calcinações do ZnO a partir do pó precursor obtido pelo método Pechini.

Amostra	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo (h)
1	400	2
2	500	2
3	600	2
4	700	2

As calcinações foram realizadas durante 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera estática de ar e em única etapa. O resfriamento ocorreu a taxa natural do forno. Os procedimentos descritos são mostrados no fluxograma da figura 8.

Figura 8. Fluxograma de preparação do ZnO.

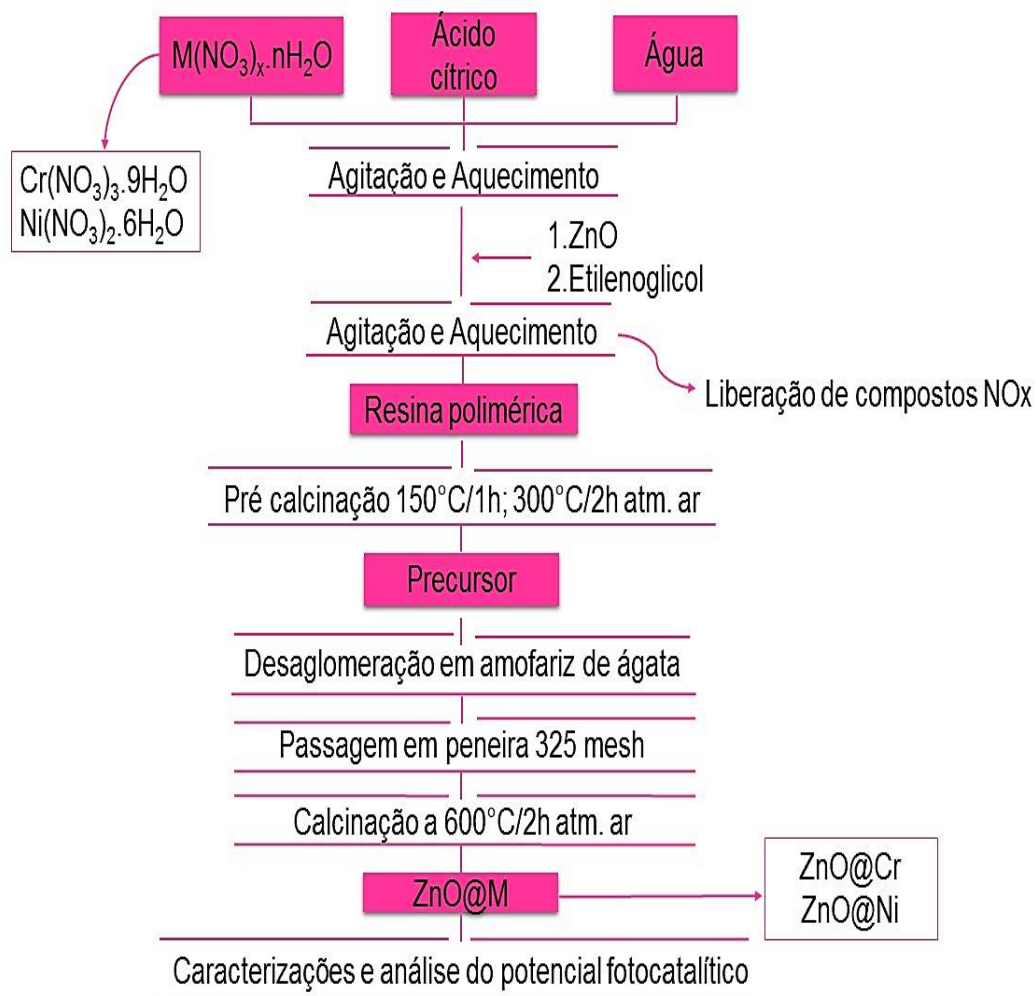
4.1.2 Síntese das nanopartículas core@shell de ZnO@Cr e ZnO@Ni

A síntese das nanopartículas core/shell foi realizada pelo método Pechini Modificado [83]. Os recobrimentos com cada metal (Cr e Ni), sobre a estrutura do ZnO, foram realizados solubilizando em água o nitrato do respectivo metal e ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) sob agitação e aquecimento. A concentração de metal recobridor foi de

1% em mol em relação ao Zn na estrutura do ZnO. A razão molar ácido cítrico/cátion metálico foi de 2:1. O sistema foi aquecido a temperaturas entre 70°C e 110°C para promover a completa solubilização dos componentes. O ZnO foi adicionado lentamente até a obtenção de uma suspensão com distribuição homogênea dos componentes. Posteriormente adicionou-se etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) numa proporção de 30/70, em relação ao ácido cítrico, e o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a temperaturas entre 120° e 140°C para promover a decomposição do grupo nitrato (NO_3^-). Após a reação de poliesterificação obteve-se uma resina polimérica. A resina foi mantida em um béquer sob calcinação primária em um forno tipo Mufla. O ciclo de aquecimento foi realizado em duas etapas de calcinação, em atmosfera estática de ar. A partir da temperatura ambiente, a temperatura foi aumentada com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 150°C, neste ponto a temperatura foi mantida constante durante 1 hora. Na sequência, a temperatura foi elevada para 300°C, também com taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo mantida constante por 2 horas.

Após este ciclo, o forno foi resfriado a uma taxa natural. Obteve-se como resultado um pó denominado carvão precursor. Este pó precursor foi desaglomerado em almofariz de ágata e passado em malha 325 Mesh. O material obtido foi então calcinado em única etapa em um forno tipo câmara da marca INTI, a 600°C por 2h em atmosfera estática de ar, obtendo-se as nanopartículas recobertas. De acordo com a metodologia proposta, todo procedimento de recobrimento foi realizado por pelo menos três vezes a fim de se obter uma cobertura mais espessa e uniforme ^[83]. O procedimento empregado na síntese das nanopartículas core@shell é mostrado na figura 9.

Figura 9. Fluxograma de preparação das nanopartículas core/shell.



4.1.3 Síntese do carbono amorfo (C/amorfo) e dos compósitos de C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni

Compósitos contendo o ZnO e as nanopartículas core@shell dispersas, em uma matriz de carbono amorfo, foram preparados pelo método de pirólise parcial

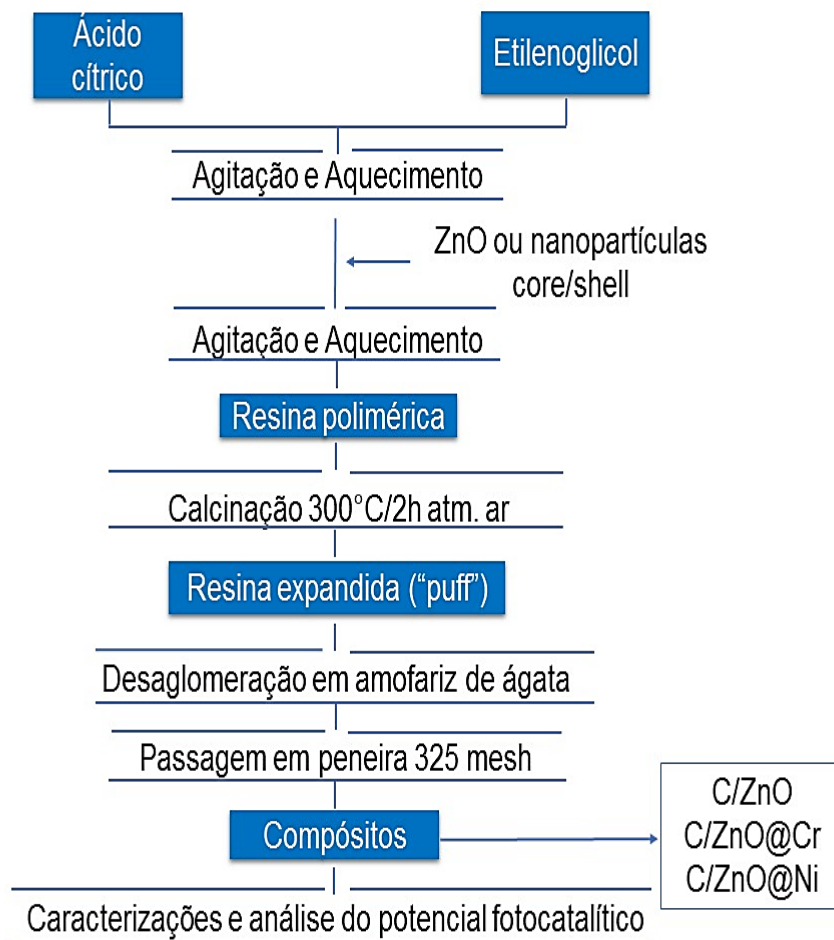
baseado no método Pechini [68,69,78]. Para fins comparativos também foi sintetizado carbono amorfo puro (C/amorfo) utilizando a mesma metodologia.

Os reagentes de partida para a síntese dos nanocompósitos foram a carga inorgânica (ZnO ou nanopartículas core shell ZnO@Cr, ZnO@Ni), ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) e etilenoglicol ($HOCH_2CH_2OH$). A razão molar cátion metálico/ácido cítrico foi de 1:3. A proporção em massa de etilenoglicol foi de 40/60 em relação ao ácido cítrico.

O ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol com agitação contínua entre 70°C e 110°C, para promover a completa solubilização dos componentes. Em seguida, a carga inorgânica foi adicionada e o sistema foi mantido sob agitação e aquecimento até a completa dispersão da carga inorgânica, obtendo um sistema de aspecto homogêneo. A temperatura foi então elevada por volta de 120°C a 140°C, para promover a poliestерificação.

Após a reação de poliestерificação um gel polimérico foi formado. O polímero foi mantido em um béquer e submetido a calcinação em um forno do tipo Mufla. O ciclo de aquecimento foi realizado em uma única etapa. Partindo da temperatura ambiente, a temperatura foi elevada a 300°C com uma taxa de aquecimento de 1°C/min em atmosfera estática de ar. A temperatura foi mantida constante durante 2 horas, obtendo-se uma resina expandida denominada “puff”. O material foi desaglomerado em almofariz de ágata, passado em peneira 325 mesh, obtendo-se os nanocompósitos. Os procedimentos acima descritos são mostrados no fluxograma da figura 10.

Figura 10. Fluxograma de preparação dos compósitos com carbono amorfo.



4.2 Métodos de caracterização

As propriedades de materiais, em geral, e de nanomateriais estão intimamente ligadas à composição e forma do material, bem como ao meio em que estão inseridos. Neste sentido, a caracterização dos materiais, permite obter informações como composição, estrutura e morfologia, textura, estrutura eletrônica, etc. Em se tratando de catalisadores e fotocatalisadores, o conhecimento destas informações são de grande importância para determinar a aplicação dos mesmos, bem como avaliar a resposta destes materiais em aplicação.

Neste trabalho as caracterizações dos materiais investigados foram realizadas utilizando análise termogravimétrica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis e medidas de condutividade térmica.

4.2.1 Análise termogravimétrica (TG)

A análise térmica é a análise da variação de uma propriedade da amostra, a qual está relacionada com uma mudança imposta na temperatura. A amostra geralmente está em estado sólido e as variações que ocorrem durante o aquecimento incluem fusão, mudança de fase, sublimação e decomposição [18,84,85].

A variação da massa de uma amostra durante o aquecimento é conhecida como análise termogravimétrica (TG – do inglês *thermogravimetric analysis*). As medidas são realizadas usando-se uma termobalança, a qual consiste de uma microbalança eletrônica, um forno de temperatura programável e um controlador que permite que a amostra seja simultaneamente aquecida e pesada. A amostra é pesada em um porta amostra e fica suspensa na balança dentro do forno. A temperatura do forno geralmente sofre um aumento linear, mas esquemas de aquecimento isotérmico e protocolos de resfriamento também podem ser usados. A balança e o forno estão situados dentro de um sistema fechado, de forma que a atmosfera pode ser controlada. Pode-se usar uma atmosfera inerte ou reativa, dependendo da natureza da investigação, e ela ainda pode ser estática ou em fluxo. Uma atmosfera em fluxo tem a vantagem de retirar por arraste qualquer espécie volátil e corrosiva, impedindo a condensação dos produtos de reação. Além disso, essas espécies podem ser introduzidas num espectrômetro de massas para serem identificadas [18].

A análise termogravimétrica é mais útil para os processos de dessorção, decomposição, desidratação e oxidação. Um gráfico de massa ou do percentual de massa em função do tempo é chamado de curva de decomposição térmica. Em instrumentos mais modernos, além da curva de decomposição térmica é possível obter também a primeira derivada desta curva (DTG) ^[18,84]. Apesar da curva DTG trazer as mesmas informações que a curva TG, através dela é possível, a partir da altura do pico, à qualquer temperatura, obter a razão de Δm (variação de massa) naquela temperatura, obter também as temperaturas correspondentes ao início e final da reação com maior exatidão e perceber o instante em que a velocidade de reação é máxima. Ainda, na maioria das vezes, é possível calcular a Δm no caso de sobreposições de reações ^[85].

Neste trabalho, a estabilidade térmica dos pós precursores do ZnO e das nanopartículas core@shell (ZnO@Cr e ZnO@Ni) foi investigada por análise termogravimétrica. As medidas foram realizadas em um analisador térmico NETZSCH TG modelo 209 F1. As análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente até 1000°C, empregando uma massa média de amostra de 8 mg em atmosfera de ar sintético.

4.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

O limite superior para a ampliação possível com um microscópio óptico é de aproximadamente 2000 vezes. Consequentemente, alguns elementos estruturais, em materiais, são muito finos ou pequenos para permitir a sua observação através da microscopia óptica. Sob tais circunstâncias, o microscópio eletrônico, capaz de ampliações muito maiores pode ser empregado ^[86].

A obtenção de uma imagem por um microscópio eletrônico é feita através de um procedimento semelhante ao usado por um microscópio óptico convencional, mas em vez de usar fótons como num microscópio de luz visível, os microscópios eletrônicos usam elétrons. Nestes instrumentos, feixes de elétrons são acelerados através de uma diferença de potencial de 1 a 200 kV, e para focar os elétrons são empregados campos elétricos e magnéticos [18].

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV ou em inglês SEM – *scanning electron microscopy*) a superfície de uma amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons. O feixe de elétrons refletido (ou retroespalhado) é coletado e, então exibido, na mesma taxa de varredura, sobre um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma TV). A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. São possíveis ampliações que variam entre 10 e mais de 50.000 vezes, da mesma forma que são possíveis profundidades de campo muito grandes [86].

A imagem vista com um microscópio eletrônico de transmissão (MET ou em inglês TEM - *transmission electron microscopy*) é formada por um feixe de elétrons que passa através da amostra. Os detalhes das características microestruturais internas se tornam acessíveis à observação; os contrastes na imagem são produzidos por diferenças na dispersão ou difração do feixe entre os vários elementos ou defeitos da microestrutura. O feixe transmitido é projetado sobre uma tela fluorescente ou um filme fotográfico, de modo que a imagem pode ser vista. Ampliações que se aproximam de 1.000.000 de vezes são possíveis através da microscopia eletrônica por transmissão, que é usada com frequência no estudo de discordâncias [86].

Em ambos os microscópios, o feixe de elétrons provoca a produção de raios X com energias características da composição elementar do material. Desta forma, a espectroscopia de energia dispersiva (em inglês *energy dispersive spectroscopy* - EDS) desses raios X característicos é usada para quantificar a constituição química dos materiais por meio de microscópios eletrônicos e acessórios acoplados para esse fim [18].

A morfologia dos materiais preparados foi investigada por microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio Carls Zeiss modelo EVO LS15 operando a 30 kV, equipado com detectores de elétrons secundários (SE) e de

elétrons retroespalhados (BSD). As análises foram realizadas em alto vácuo e temperatura constante. As amostras dos pós foram aplicadas diretamente sobre uma fita condutora de carbono dupla face, fixada em *stub* (porta amostra). A superfície, a ser analisada com elétrons secundários, foi metalizada com uma fina camada de ouro em um Sputtering da marca Quorum, modelo Q150ES. Para as amostras analisadas com elétrons retroespalhados não foi utilizado recobrimento condutor a fim de se obter melhor contraste.

A microestrutura do óxido de zinco e das nanopartículas core@shell foi investigada por microscopia eletrônica de transmissão utilizando um microscópio FEI TECNAI G2 F20 X-TWIN operando a 200 kV em alto vácuo. As amostras foram suspensas em isopropanol por 10 minutos utilizando ultrassom. Em seguida foram depositadas em uma tela condutora de cobre recoberta com carbono. Além das imagens de microscopia eletrônica de transmissão foi também realizada a análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e a microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM - do inglês *high-resolution transmission electron microscopy*).

4.2.3 Difração de raios X

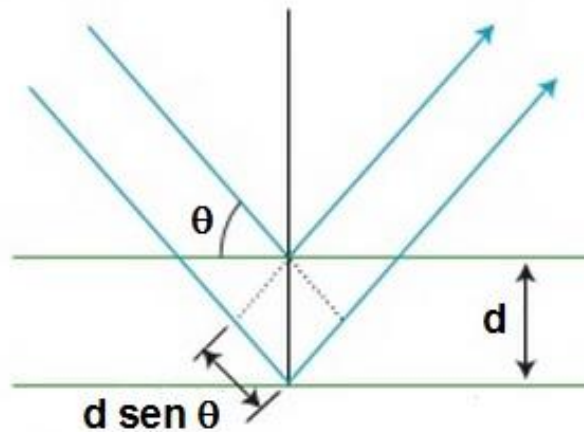
A técnica de difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos hkl , deve satisfazer a Lei de Bragg (equação 11) ^[18]:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (11)$$

onde n é um número inteiro correspondendo à ordem de difração, tipicamente igual a 1, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar

(multiplicada por 2, pois as ondas refletidas em planos sucessivos do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos) e θ o ângulo de incidência do feixe. A figura 11 mostra um esquema representativo da condição onde a Lei de Bragg é satisfeita.

Figura 11. Representação esquemática para a Lei de Bragg.



Fonte: Shriver (2008, p. 192) ^[18]

Existem duas técnicas principais de difração de raios X: o *método do pó* (aplicável a materiais policristalinos consistindo de milhares de pequenos cristalitos) e a *difração de monocristal* (se aplica a materiais que se apresentam como um único cristal com dimensões na faixa de micrômetros) ^[18].

A técnica de difração de raios X possibilita a determinação do tamanho médio de cristalito, segundo o tratamento térmico e, em consequência, a evolução da porosidade e do tamanho de partículas. O tamanho de cristalito é obtido pelo alargamento das raias de difração, quando os efeitos de tensões internas na rede cristalina são desprezíveis. O tamanho de cristalito, D , pode ser calculado através da equação de Scherrer ^[87,88]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

onde D é o tamanho médio de cristalito, k é a constante de proporcionalidade, que depende da forma das partículas (para partículas esféricas = 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação incidente Cu K α (1,5406 Å), β é a largura a meia altura corrigida do pico de difração e θ o ângulo correspondente à difração. Variações desta técnica

podem ser utilizadas para obter informações importantes como cristalinidade e orientações preferenciais durante a formação de um filme.

A microdeformação da rede, por sua vez, pode ser determinada em função do tempo de calcinação, também a partir do alargamento das linhas de difração, usando o método proposto por Williamson–Hall ^[87,88]. A equação proposta para este método é dada por:

$$\beta = \left(\frac{k\lambda}{D\cos\theta} \right) + 4\eta \sin\theta \quad (13)$$

onde β é a largura média a meia altura corrigida (FWHM) da linha de difração selecionada, θ é o ângulo de difração, η é a microdeformação efetiva da rede e k é o fator de forma das partículas, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e D é o tamanho médio de cristalito. As posições 2θ para reflexões múltiplas, tipo linhas (hkl), serão utilizadas para o cálculo do parâmetro η . Considerando o gráfico $\beta \cos \theta$ versus $\sin \theta$, η pode ser determinado a partir do coeficiente angular da reta utilizando o método dos mínimos quadrados ^[87,88].

Também, a partir dos dados de difração de raios X, é possível obter os parâmetros estruturais dos materiais investigados utilizando o Método de Rietveld. O Método de Rietveld, de refinamento de estruturas cristalinas, consiste no ajuste dos dados obtidos pela difração de raios X e os dados calculados por meio de um modelo fenomenológico, pelo método dos mínimos quadrados ^[88].

Os materiais obtidos (ZnO, nanopartículas core@shell, carbono amorfo e os compósitos contendo carbono amorfo) foram caracterizados por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060$) operando a 40 kV, 30 mA e um monocromador de grafite, no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$. A taxa de varredura foi de $1^\circ/\text{min}$, passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem fixo de 1,2 s. As fendas de divergência e espalhamento utilizadas foram respectivamente de $1,00^\circ$ e a fenda de recebimento de 0,30 mm. As amostras foram preparadas compactando-se os pós em porta amostra de vidro. A figura 12 mostra o interior do difratômetro utilizado.

Figura 12. Difratorômetro de raios X.



Fonte: Própria

Para os materiais cristalinos, o tamanho médio de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer ^[87,88] utilizando o programa Jade 8 Plus ^[89]. Jade 8 Plus é um programa completo e ao mesmo tempo complexo, com funções variadas que possibilitam um tratamento completo dos dados obtidos por difração de raios X. A microdeformação da rede foi calculada pelo método gráfico de Williamsom-Hall, onde a largura a meia altura dos picos de difração (FWHM) foi calculada utilizando também o programa Jade 8 Plus ^[89].

4.2.3.1 Método de Rietveld

O Método de Rietveld ^[90,91] foi inicialmente criado para os estudos com difração de nêutrons, sendo posteriormente adaptado para a difração de raios X. Este método tem como objetivo produzir o refinamento, ou o ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina, a partir de dados obtidos pela difração de raios X da amostra. O método é amplamente utilizado como instrumento para obter informações estruturais de um determinado material, tais como parâmetros de rede, posições atômicas, fatores de vibração térmica, números de ocupação, identificação de impurezas e, em uma análise mais profunda, tamanho de partículas e quantificação de fases ^[90,91].

No método de Rietveld, o refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais é obtido, basicamente, a partir da minimização da soma de quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a observada, para cada ponto do padrão de difração do pó. A quantidade a ser minimizada é dada por:

$$S = \sum_i w_i (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (14)$$

onde $I_{(obs)i}$ e $I_{(calc)i}$ são as intensidades observada (ou experimental) e calculada para cada passo, respectivamente, e w_i é o peso para cada ponto medido. A intensidade calculada para cada ponto i no padrão de difração tem a seguinte expressão:

$$I_{i(calc)} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k + I_{i(back)} \quad (15)$$

onde s representa o fator de escala, k representa os índices de Miller, hkl , para cada reflexão de Bragg, F_k (ou F_{hkl}) representa o fator de estrutura para a K -ésima reflexão de Bragg, a função $\Phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é uma função de perfil da reflexão, P_k representa uma função de orientação preferencial, $I_{i(back)}$ é a intensidade do background para o i -ésimo ponto e L_k contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade de acordo com a seguinte expressão:

$$L_k = \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \left(\frac{1}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \right) p \quad (16)$$

O fator de estrutura, F_k , é a função de onda dos raios X espalhados pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. Esse fator é definido pela equação (17).

$$F_k = F_{hkl} = \sum_{n=1}^N N_n \cdot f_n \cdot \exp \left[-\frac{\beta \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2} \right] \cdot \exp[2\pi(h \cdot x_n + k \cdot y_n + l \cdot z_n)] \quad (17)$$

Esta expressão representa o fator de estrutura para a reflexão (hkl) considerando os efeitos da temperatura, onde x_n , y_n e z_n são as coordenadas da posição do n -ésimo átomo da cela unitária, N_n é o fator de ocupação para o n -ésimo sítio atômico, f_n é o fator de espalhamento para n -ésimo átomo da cela unitária em

repouso, B é o deslocamento do átomo devido à temperatura e $\exp\left(-\frac{B \cdot \sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) = e^{-2M}$ é conhecido como fator de Debye-Waller.

Após o refinamento da estrutura, o método de Rietveld fornece parâmetros estruturais como: parâmetros de rede, fator de ocupação, concentração e a largura do pico a meia altura (FWHM), mesmo que eles apareçam convolucionados com outros picos [90,91]. É considerado o melhor resultado aquele que fornecer um difratograma de raios X calculado mais próximo possível do observado, ou seja, o que fornecer o mais baixo índice R_{wp} , que é definido por:

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (I_{io} - I_{ic})^2}{\sum_i w_i I_{io}^2} \quad (18)$$

onde w_i é o peso atribuído ao i^o ponto durante o refinamento ($w_i = 1/I_{io}$), I_{io} a intensidade observada e I_{ic} a intensidade calculada. Outros índices também são utilizados para auxiliar o julgamento da qualidade do refinamento, um deles é o R_{exp} que é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} definido como:

$$R_{exp} = \left(\frac{(N-P)}{\sum w_i (I_{io})^2} \right)^{1/2} \quad (19)$$

onde P é o número de parâmetros refinados e N é o número de observações. Outro fator é o parâmetro S ou “goodness of fit” (também chamado χ^2), que compara o valor de R_{wp} obtido no refinamento com o esperado R_{exp} , ou seja,

$$S = R_{wp}/R_{exp} \quad (20)$$

O melhor grau de refinamento é dado para valores de S até 1,7% sendo aceitáveis na prática valores até 4%. Um terceiro fator que permite avaliar a qualidade do refinamento é o R_{Bragg} , que está relacionado as posições de Bragg responsáveis pelos picos de difração. O valor ideal deste parâmetro é de até 5% [91]. Convém destacar que estes fatores de qualidade são essencialmente numéricos, podendo não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. É necessário avaliar os gráficos obtidos a partir do refinamento observando se os picos propostos pelo modelo calculado coincidem com os picos observados experimentalmente. Somente a junção de todos

estes fatores permitirão uma avaliação segura sobre a qualidade do refinamento obtido [91].

Neste trabalho, para os materiais cristalinos, os parâmetros estruturais foram determinados pelo Método de Rietveld, utilizando o programa FullProf [92]. Os dados obtidos, a partir do refinamento dos parâmetros estruturais, foram utilizados no programa Diamond 3.2 [93]. A vasta gama de ferramentas oferecidas pelo programa possibilita a identificação de inúmeras características intrínsecas ao cristal estudado como, por exemplo, estrutura dos sítios, espaço recíproco e espaço direto, simetria das faces internas e externas e distâncias interatômicas das ligações oxigênio e metais de transição nos diferentes sítios. Dessa maneira, os materiais preparados puderam ser estudados a nível atômico, com uma precisão microscópica.

4.2.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente 12.800 a 10 cm^{-1} . Ao contrário do que acontece com a radiação ultravioleta, visível e com os raios X, a radiação infravermelha não é energética o suficiente para promover transições eletrônicas. A absorção da radiação infravermelha está muito restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre vários estados vibracionais e rotacionais [84]. Neste sentido, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho é uma técnica que se baseia na vibração de átomos em uma molécula [94].

Qualquer ligação entre dois átomos vibra quando os átomos se aproximam e se afastam. Esse tipo de movimento é denominado *deformação axial* ou *estiramento*. As moléculas poliatômicas também podem vibrar alterando os ângulos de ligação, que aumentam e diminuem periodicamente, o que denomina-se como *deformação angular* ou *dobramento* [19].

Cada vibração de deformação axial e angular de uma ligação química ocorre em uma frequência característica. Quando uma substância é bombardeada com

radiação, em uma frequência que atinge exatamente a frequência de uma de suas deformações, a molécula absorverá energia. Isso permite que as ligações sofram maiores deformações axiais e angulares. Assim, a absorção aumenta a amplitude da deformação, mas não modifica sua frequência ^[95]. Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos ^[84,94]. A frequência com que uma molécula vibra vai depender das massas dos átomos, da rigidez das ligações e do modo vibracional (estiramento ou deformação) ^[19].

Do ponto de vista, tanto da aplicação como da instrumentação, o espectro de infravermelho é comumente dividido em radiação no infravermelho próximo, médio e distante, os limites de cada radiação podem ser observados na Tabela 4 ^[96].

Tabela 4 – Valores de número de onda ($\bar{\nu}$) e frequência (ν) nas regiões do infravermelho próximo, médio e distante.

Região do Infravermelho	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	ν (Hz)
Próximo	12.800 – 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ - $1,2 \times 10^{14}$
Médio	4.000 – 200	$1,2 \times 10^{14}$ – 6×10^{12}
Distante	200 - 10	$6,0 \times 10^{12}$ – $3,0 \times 10^{11}$

Usualmente a maioria das investigações na região do infravermelho compreende a região de 4000 a 200 cm⁻¹, que possui a energia exata correspondente às vibrações de estiramento e deformação de compostos orgânicos e inorgânicos ^[95]. Dentre os diversos fatores que podem ser monitorados por essa espectroscopia pode-se citar estrutura cristalina, coordenação, massa atômica dos átomos constituintes e a força da ligação ou grupos de ligações ^[18,96].

Neste trabalho, a análise das ligações químicas dos compostos investigados foi realizada por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção no infravermelho da marca

DIGILAB modelo Excalibur FTS 3100 HE série FTIR, com periférico de reflectância difusa (figura 13). O intervalo espectral de medida foi de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 8 cm^{-1} e 100 scans. As amostras foram dispersas em KBr na proporção 1:100 e depositadas em um porta amostra.

Figura 13. Espectrômetro de absorção no infravermelho.



Fonte: Própria

4.2.5 Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis

A espectroscopia ultravioleta-visível (espectroscopia UV-Vis) é a observação da absorção da radiação eletromagnética nas regiões do visível (400 - 780 nm) e do Ultravioleta (180 – 400 nm) do espectro. Ela é algumas vezes chamada de *espectroscopia eletrônica*, porque a energia é usada para promoção de elétrons para um orbital molecular de maior energia. Entre as transições que podem ser monitoradas por essa espectroscopia estão as transições do tipo π - π^* (ligante – antiligante), n – π^* (não ligante – antiligante), d - d (entre orbitais d em um íon de metal

de transição) e transferência de carga (onde elétrons ligados a um átomo central migram para orbitais d de um metal de transição ou vice-versa) [18,19,95]. O aparecimento de bandas de absorção nos espectros UV-Vis está ligado à presença de certos grupos característicos de átomos nas moléculas, onde estas transições podem ser observadas. Estes grupos são denominados *cromóforos* [19].

A espectroscopia de absorção molecular está baseada na medida de transmitância (T) ou absorbância (A) de soluções contidas em células transparentes com um caminho óptico de b cm. A concentração de um analito absorvente está relacionada linearmente com a absorbância, de acordo com a Lei de Lambert-Beer representada abaixo pela equação (21) [84]

$$A = \varepsilon bc \quad (21)$$

onde A é a absorbância, sendo $A = -\log T$, ε é a absortividade molar, b é o caminho óptico e c é a concentração do analito na solução em análise.

Em geral, a obtenção de espectros na região do UV-Vis de amostras sólidas, através de técnicas convencionais, é mais dificultada quando comparada com amostras líquidas. Os sólidos, principalmente os que possuem elevada área superficial, dão origem a espectros de baixa qualidade, normalmente devido ao espalhamento de luz. Além disso, frequentemente, as medidas são realizadas com a amostra dispersa em meio líquido, o que pode levar a precipitação se o tamanho das partículas não é suficientemente pequeno. Neste sentido, a utilização da Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis para estudo e caracterização de sólidos se mostra como uma alternativa a essas questões [97].

Na técnica, quando um material sólido é iluminado utilizando radiação UV-Vis, uma parte da radiação incidente penetra na amostra e uma parte é refletida pela superfície. A porção que penetra na amostra, por sua vez, é dispersada por um grande número de pontos na sua trajetória, assim como é transmitida através das partículas [98]. Apenas a parte da radiação que é devolvida para a superfície da amostra e volta para fora é considerada reflexão difusa. Assim, pode ocorrer reflexão especular, onde a luz é refletida simetricamente, ou pode ocorrer reflexão difusa, onde ela é refletida em diferentes direções. Dessa forma, a intensidade da luz espalhada no material é comparada a uma referência não absorvedora da radiação e a razão entre a luz

espalhada pela amostra e pela referência é registrada em função do comprimento de onda ^[98]. Além da determinação quantitativa de diversas espécies orgânicas e inorgânicas, a técnica pode ser aplicada à determinação da energia de band gap em semicondutores ^[97].

As medidas de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis para o ZnO e para as nanopartículas core@shell (ZnO@Cr e ZnO@Ni) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de feixe duplo UV/Vis/NIR da marca Varian modelo Cary 500 Scan, equipado com periférico de reflectância difusa. O intervalo espectral de medida foi de 200-900 nm. Para a análise foi empregado o sulfato de magnésio (MgSO₄) como referência de reflexão total.

4.2.6 Condutividade térmica

A condução térmica é o fenômeno pelo qual o calor é transportado das regiões de alta temperatura para as de baixa temperatura em uma substância. A propriedade que caracteriza a habilidade de um material transferir calor é a *condutividade térmica*, definida pela expressão:

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (22)$$

onde q indica o *fluxo de calor*, ou o transporte de calor, por unidade de tempo por unidade de área (a área sendo tomada como aquela perpendicular ao fluxo), k é a condutividade térmica e dT/dx é o *gradiente de temperatura* através do meio de condução. As unidades de q e k são W/m² e W/m.K, respectivamente ^[86]. É uma das propriedades físicas mais importantes de um material, uma vez que é a propriedade que estabelece os níveis de temperatura de trabalho do mesmo, sendo um parâmetro importante em problemas envolvendo transferência de calor em regime estacionário ^[99].

O método de medida de condutividade térmica para materiais refratários mais usado hoje em todo o mundo, tanto nos centros de pesquisa, quanto nos laboratórios industriais, é o Método do Fio Quente Transiente, onde a condutividade térmica é calculada a partir do transiente de temperatura gerado por uma fonte de calor ideal, infinitamente longa e fina num meio material infinito [99].

A resposta de temperatura da fonte (ΔT) em função do tempo (t) é dada pela equação (23) [100]:

$$\Delta T = -\frac{q}{4\pi k} E_i\left(\frac{-r^2}{4Dt}\right) \quad (23)$$

onde k é a condutividade térmica do meio onde o fio está inserido, D é a difusividade térmica do meio, r é a distância da linha onde a temperatura é medida e E_i é uma função exponencial integral que pode ser definida e aproximada pela equação (24):

$$-E_i(-\alpha) = \int_{\alpha}^{\infty} \left(\frac{1}{u}\right) e^{-u} du = -\gamma - \ln \alpha - \frac{\alpha^2}{4} + \dots \quad (24)$$

onde γ é a constante de Euler que equivale a 0,5772 e $\alpha = \frac{r^2}{4Dt}$ [100].

Para altos valores de t , quando se têm altos valores de D e baixos valores de r , os termos depois de $\ln$ na equação acima podem ser desprezados. Assim a equação (24) pode ser simplificada na equação (25):

$$\Delta T = -\frac{q}{4\pi k} \ln t + C \quad (25)$$

onde C é uma constante. Traçando um gráfico de ΔT em função de $\ln(t)$, após períodos relativamente longos, têm-se uma região linear cujo coeficiente angular é $m = q / 4\pi k$. Logo, a condutividade térmica do meio pode ser determinada a partir deste coeficiente como mostra a equação (26) [100]:

$$k = \frac{q}{4\pi m} \quad (26).$$

Neste trabalho, medidas de condutividade térmica para o ZnO, para as nanopartículas core@shell (ZnO@Cr e ZnO@Ni), para o carbono amorfo e para os compósitos contendo carbono amorfo (C/ZnO, C/ZnO@Cr, C/ZnO@Ni) foram realizadas utilizando um analisador de propriedades térmicas KD2 PRO DECAGON

DEVICES, o qual tem uma precisão de cerca de $\pm 0,01 \text{ W/mK}$ (figura 14). O equipamento utiliza o método do fio quente transiente, obedecendo a Aplicação de Direção do Conselho 89/336/CEE ^[100,101], a qual segue as normas internacionais EN55022: 1987 e EN500082-1: 1991^[100,101].

Figura 14. Analisador de propriedades térmicas KD2 Pró Decagon.



Fonte: Própria

O equipamento possui três tipos de sondas denominadas “agulhas” para medições nos mais diversos materiais. Neste trabalho, medidas de condutividade térmica foram realizadas a partir da dispersão dos materiais investigados em um fluido base. Assim, a sonda utilizada para as medições foi a KS-1. A sonda possui 6 cm de comprimento, 0,13 cm de diâmetro e de acordo com o fabricante é indicada para medições em meio líquido (figura 15). O tempo de medida da KS-1 é de 1 minuto, sendo dividido em dois tempos (aquecimento e arrefecimento), cada um com 30 segundos.

Figura 15. Sonda KS-1 do analisador de propriedades térmicas.



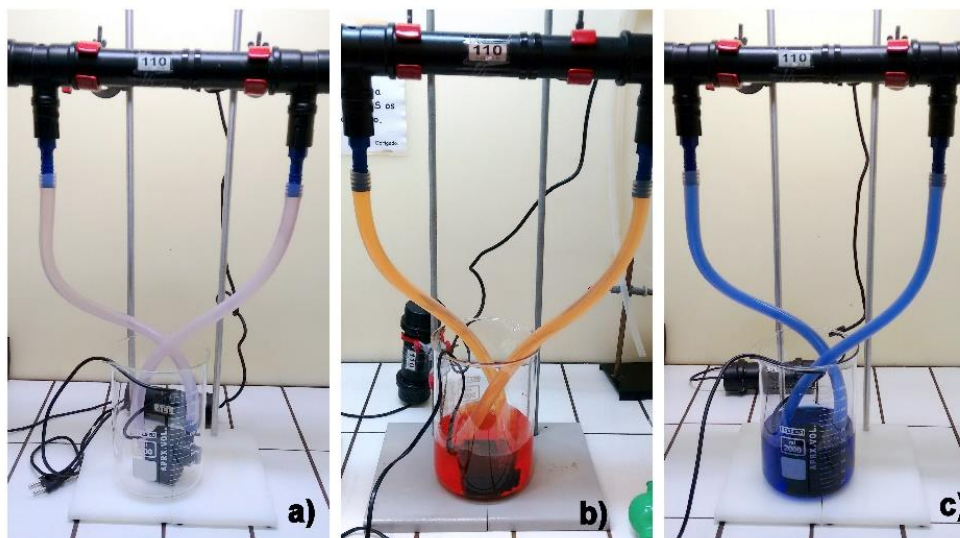
Fonte: Própria

Para a realização das medidas de condutividade térmica, nanofluidos dos materiais investigados foram preparados pelo método de dois passos ^[102,103], onde as nanopartículas dos materiais investigados foram dispersas em um fluido base utilizando um banho ultrassônico de baixa potência (25 kHz). A massa de nanopartículas utilizada foi de 300 mg e o volume de fluido base foi de 40 mL. O fluido base utilizado foi a glicerina (VETEC, 99% $\rho = 1,26 \text{ g.cm}^{-3}$), sendo este também o fluido de calibração que acompanha o equipamento. Após a dispersão em ultrassom por 30 minutos, os nanofluidos preparados foram retirados do banho, acondicionados em um frasco de medida e conectados ao analisador. Após 15 minutos de estabilização térmica foram realizadas as medidas.

4.3 Análise do potencial fotocatalítico

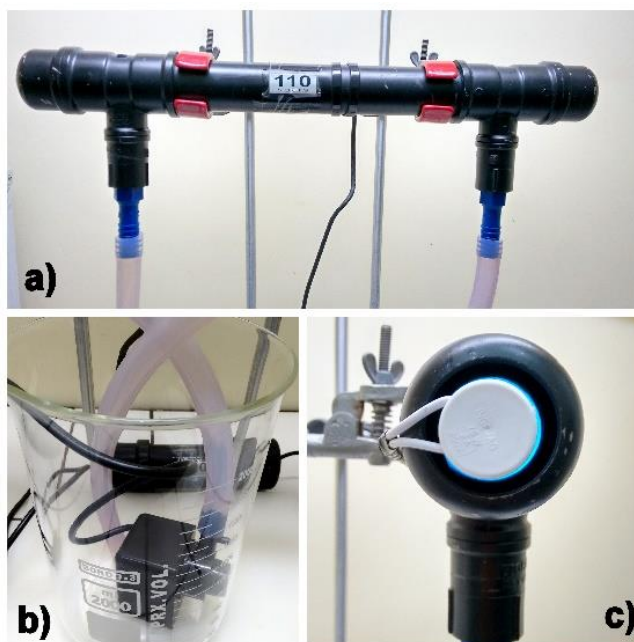
A atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados foi investigada seguindo a cinética de desaparecimento dos corantes vermelho de fenol e basic blue 41 como moléculas teste. Um reator de baixo fluxo dinâmico, aberto ao ar, foi utilizado (figura 16). Este reator foi desenvolvido junto ao Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais (LaCCeF). O reator possui 45 cm de comprimento com um diâmetro de 40,15 cm (figura 17a). A vazão utilizada foi de 180 l/h, promovida por uma moto bomba aquática utilizada para circulação do sistema (figura 17b). Uma lâmpada UV-C (285 nm) de baixa potência (15 W) foi utilizada como fonte de radiação, com uma distância de aproximadamente 2 cm da solução (figura 17c).

Figura 16. Sistema empregado para os testes fotocatalíticos a) vazio b) com solução de vermelho de fenol c) com solução de basic blue 41.



Fonte: Própria

Figura 17. Detalhes do sistema fotocatalítico utilizado a) reator fotocatalítico equipado com lâmpada UV-C, b) moto bomba aquática, c) lâmpada UV-C acondicionada dentro do reator.



Fonte: Própria

Ensaio fotocatalítico foram realizados a 25°C utilizando uma carga de catalisador equivalente 100 mg, em 1l de solução de corante com concentração de

12,5 mg/l, sem ajuste de pH. Antes da realização dos testes seguiu-se um protocolo de adsorção por 1 hora em escuro, a fim de se estabelecer o equilíbrio de adsorção/dessorção entre o fotocatalisador e o corante. Após este período o sistema e a lâmpada foram ligados e coletaram-se alíquotas de 5ml em diversos tempos durante 4 horas. O fotocatalisador foi separado da solução por filtração. Após a filtração foram realizadas leituras de absorbância em um espectrofotômetro UV-Vis de feixe duplo da marca Perkin Elmer modelo Lambda 25 (figura 18). As varreduras foram realizadas no intervalo de 350 a 700 nm, com passo de 1 nm e velocidade de varredura de 480 nm/min. A partir das curvas obtidas determinou-se a absorbância no ponto de máxima absorção, sendo de 430 nm para o vermelho de fenol e de 609 nm para o basic blue 41.

Figura 18. Espectrofotômetro Uv-Vis.



Fonte: Central de laboratórios didáticos - FCT Unesp

O desaparecimento dos corantes vermelho de fenol e basic blue 41 foi reportado em termos da conversão de X obtido através da expressão

$$X = [(A_0 - A_t) / A_0] \cdot 100 \approx [(C_0 - C_t) / C_0] \cdot 100 \quad (27)$$

onde C_0 é a concentração inicial do corante, C_t é a concentração no tempo de reação t , e A_0 e A_t são a absorbância inicial e a absorbância no tempo de reação t , respectivamente.

A constante de velocidade da reação foi determinada pela concentração do corante em função do tempo para uma reação de primeira ordem, de acordo com a equação (28):

$$\ln (C_0/C_t) = k_{app} t + a \quad (28)$$

onde k_{app} é a constante de velocidade aparente da reação, t é o tempo de reação, C_0 e C_t são a concentração inicial e a concentração no tempo t , respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

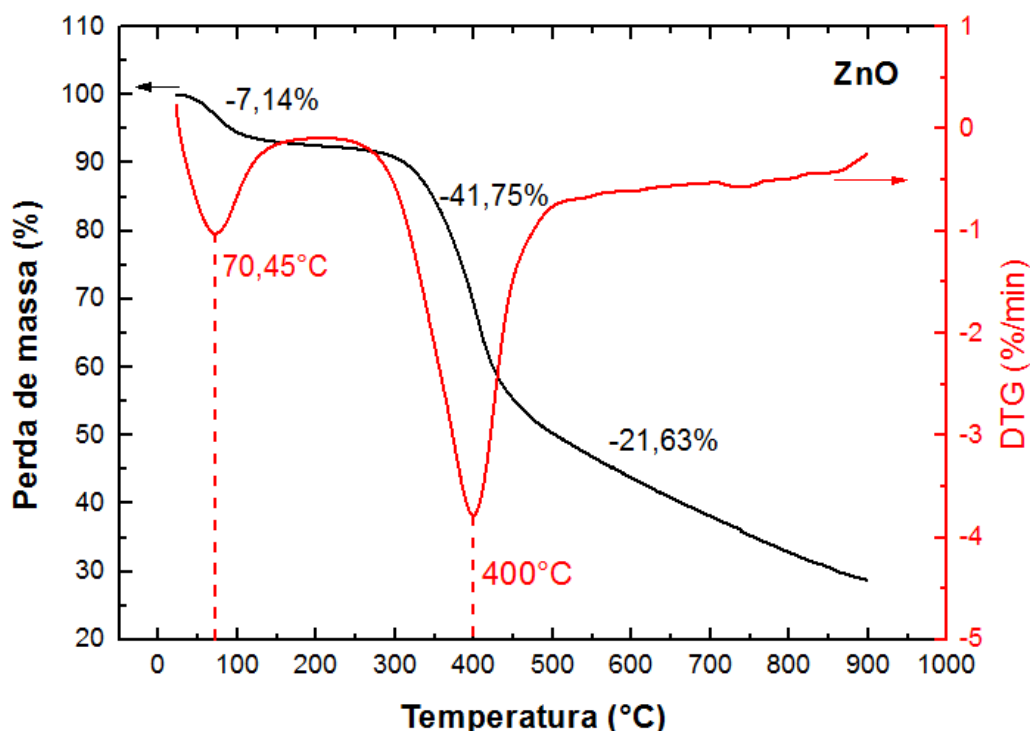
5.1 Análise térmica

A estabilidade térmica dos pós precursores do ZnO e das nanopartículas core@shell (ZnO@Cr e ZnO@Ni) foi investigada por análise termogravimétrica. Para os pós precursores das nanopartículas core@shell foi realizada a análise termogravimétrica (TG) após uma e três coberturas do ZnO. O objetivo de analisar os precursores nestas duas situações foi avaliar o efeito dos recobrimentos, tanto sobre o ZnO, quanto sobre o ZnO já recoberto por uma camada.

5.1.1 Análise termogravimétrica (TG) para o pó precursor do ZnO

As curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica diferencial (DTG) para o pó precursor do óxido de zinco (ZnO) são apresentadas na figura 19.

Figura 19. Curvas TG e DTG para o pó precursor do ZnO sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



Analisando a figura 19 é possível identificar, na curva TG, três regiões distintas de perda de massa totalizando uma perda de massa de 70,52%. A primeira região de perda de massa, compreendida entre 21°C e 200°C , pode estar associada à eliminação de moléculas de água de hidratação da amostra, bem como de gases adsorvidos, tais como CO_2 [104-106]. Esta perda corresponde a cerca de 7,14%.

No intervalo entre 270°C e 497°C observa-se na curva TG uma brusca variação de massa, correspondendo a uma perda de 41,75%. Esta perda de massa está associada a queima da matéria orgânica presente no poliéster obtido pelo método Pechini [78-82]. Neste ponto, onde a queima da matéria orgânica é máxima, também inicia-se o processo de oxidação do metal para formação dos cristalitos que compõem a fase wurtzita do ZnO [81,104-106].

No intervalo entre 500°C e 900°C observa-se, na curva TG, a terceira região de perda de massa. Esta perda corresponde a 21,63% e pode estar associada à combustão e volatilização de matéria orgânica, ainda restante do processo anterior [104-106].

5.1.2 Análise termogravimétrica para os pós precursores das nanopartículas ZnO@Cr com uma e com três coberturas

As figuras 20 e 21 mostram as curvas termogravimétricas e as curvas termogravimétricas diferenciais para os pós precursores de ZnO recoberto com Cr, contendo uma e três coberturas, respectivamente.

Figura 20. Curvas TG e DTG para o pó precursor de ZnO@Cr com uma cobertura sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

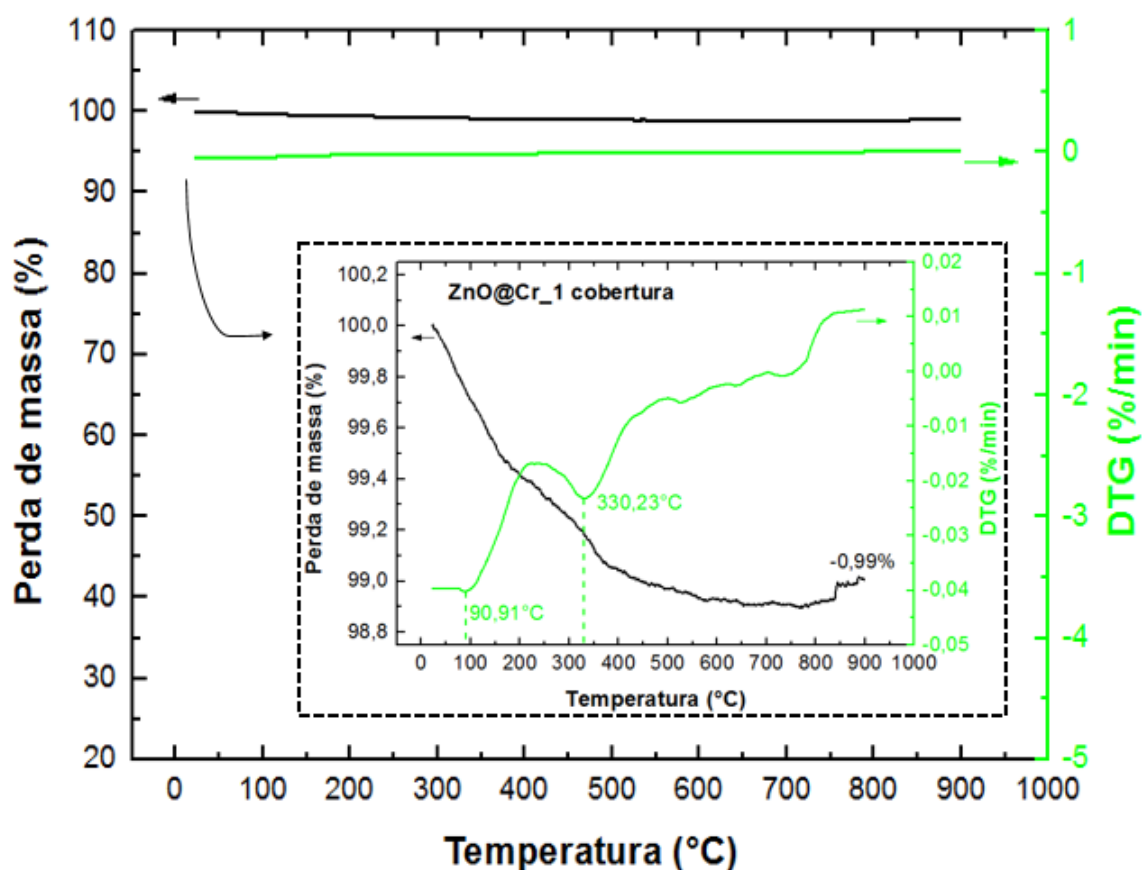
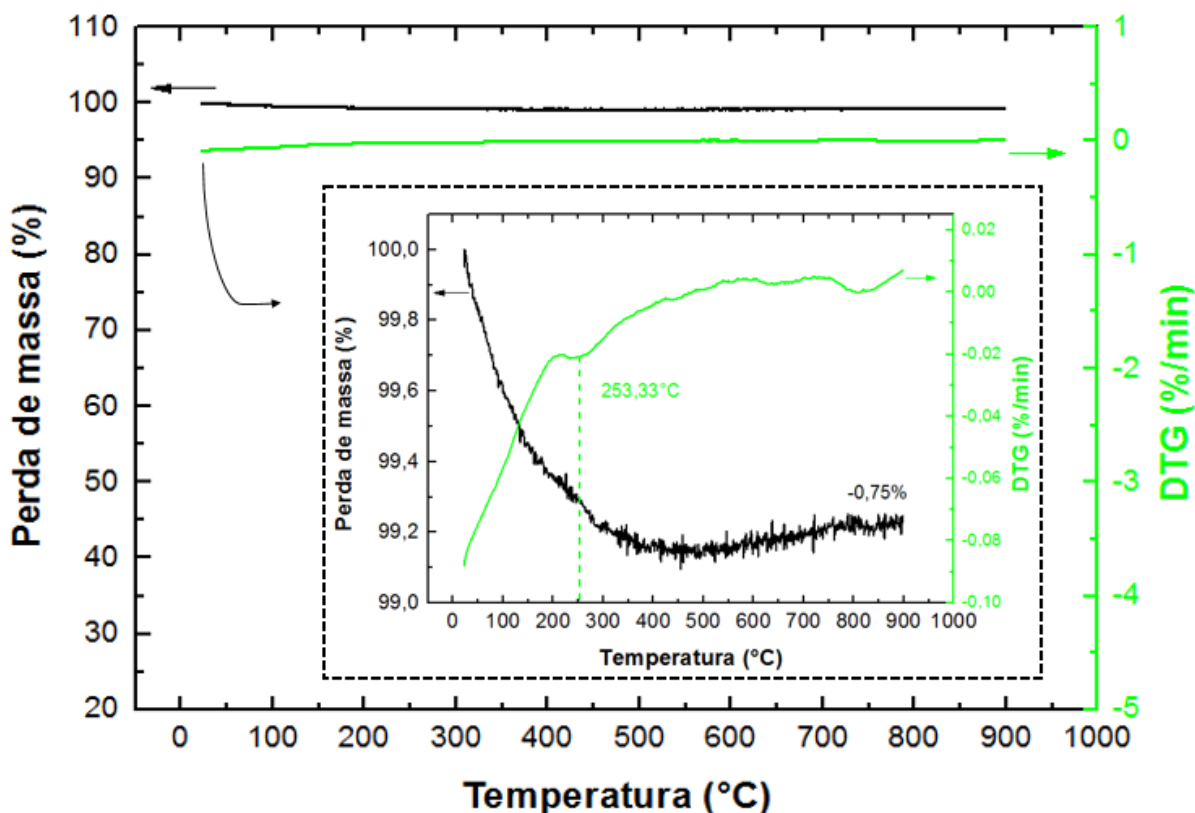


Figura 21. Curvas TG e DTG para o pó precursor de ZnO@Cr com três coberturas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



A partir das figuras 20 e 21 é possível observar que ambas as curvas TG apresentaram perfis semelhantes com uma perda de massa total desprezível de aproximadamente 1%. Esta perda de massa pode ser associada à eliminação de moléculas de água, gases adsorvidos no material e matéria orgânica oriunda da resina polimérica obtida durante o recobrimento [104-106]. O comportamento observado é compatível com o fato de que grande parte da amostra consiste de ZnO núcleo das nanopartículas core@shell e termicamente estável.

5.1.3 Análise termogravimétrica para os pós precursores de ZnO@Ni com uma e com três coberturas

As figuras 22 e 23 mostram as curvas termogravimétricas e as curvas termogravimétricas diferenciais para os pós precursores de ZnO recoberto com Ni, contendo uma e três coberturas, respectivamente.

Figura 22. Curvas TG e DTG para o pó precursor de ZnO@Ni com uma cobertura sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

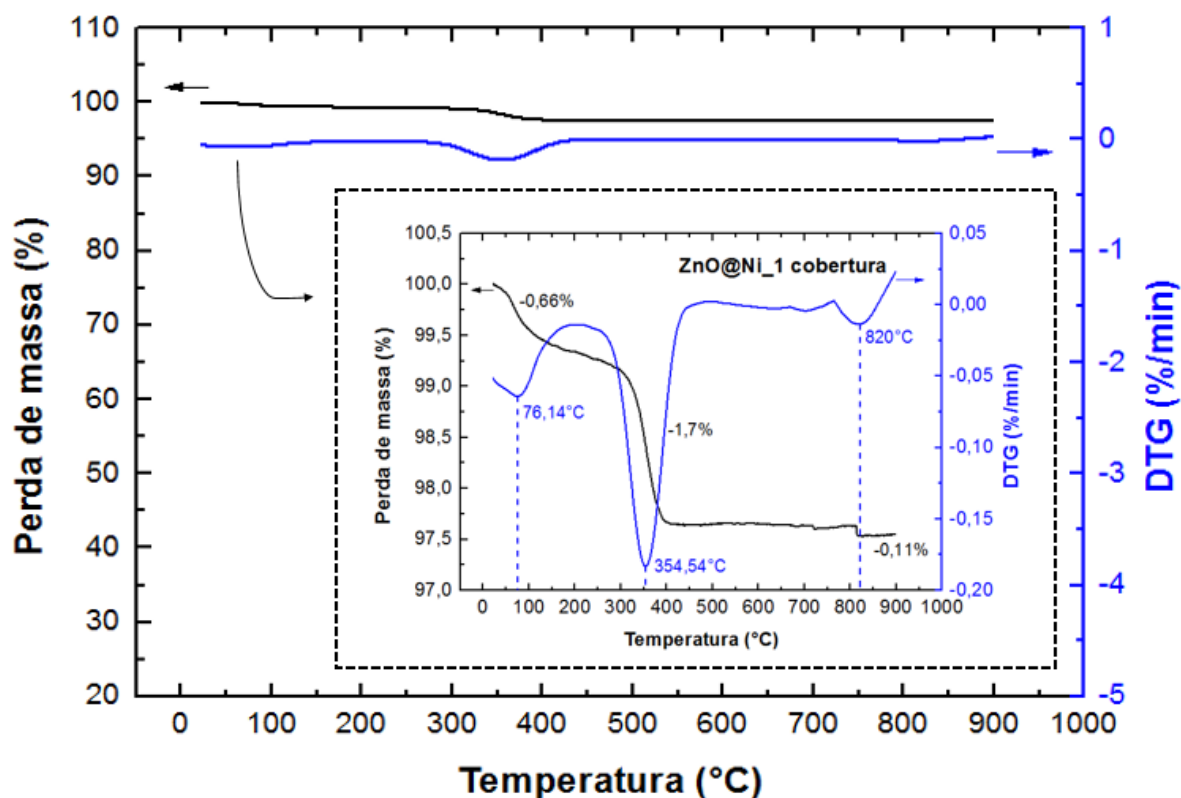
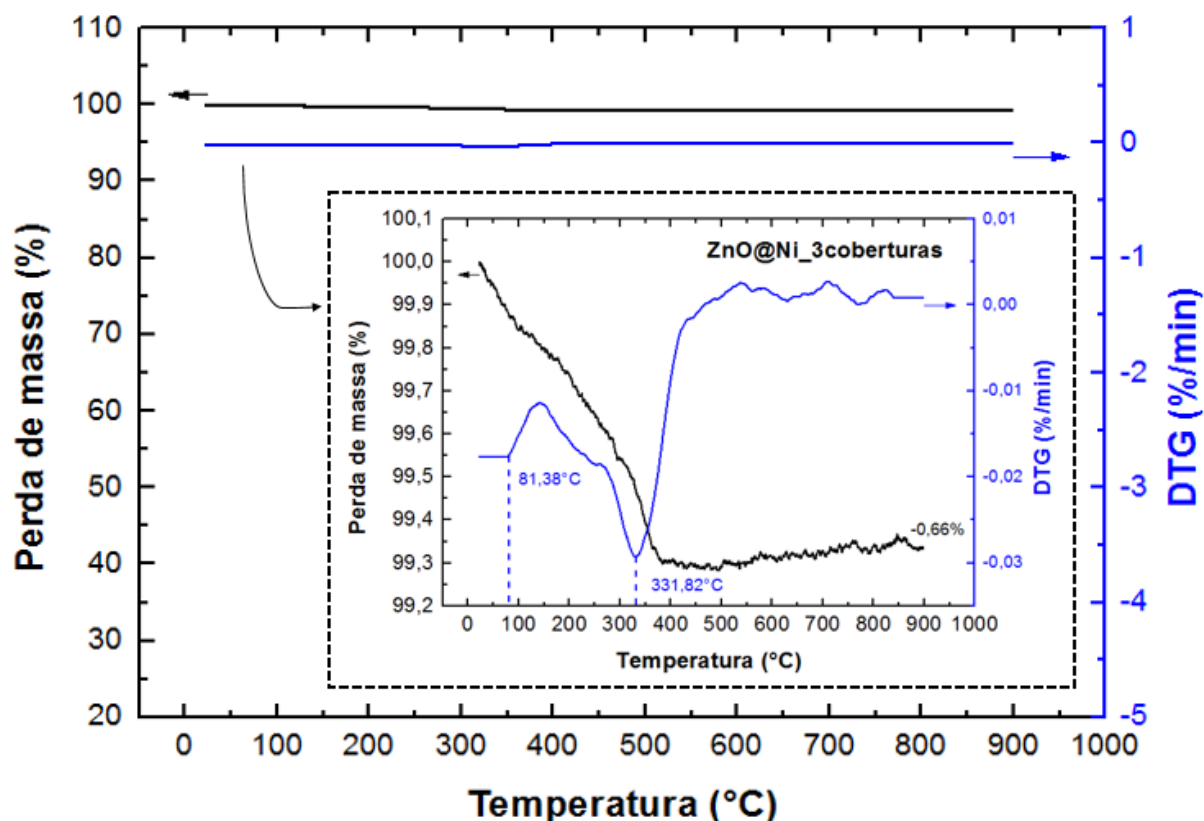


Figura 23. Curvas TG e DTG para o pó precursor de ZnO@Ni com três coberturas sob atmosfera dinâmica de ar sintético e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.



De modo geral, as curvas mostradas nas figuras 22 e 23 apresentaram comportamento semelhante ao que foi observado para os recobrimentos com Cr. No entanto, com a relação a perda de massa total, as amostras contendo uma e três coberturas de níquel divergiram bastante entre si apresentando valores de 2,47% e 0,66%, respectivamente. Essas diferenças podem ser associadas a quantidade de amostra utilizada nas análises sendo de 11,394 mg e 6,786 mg para uma e três coberturas de níquel, respectivamente.

Semelhantemente ao que se observou para os recobrimentos com Cr, a perda de massa observada nas curvas TG das figuras 22 e 23 pode ser associada à eliminação de moléculas de água, gases adsorvidos no material e matéria orgânica oriunda da resina polimérica obtida durante o recobrimento [104-106]. Novamente o comportamento observado é compatível com o fato de que grande parte da amostra consiste de ZnO núcleo das nanopartículas core@shell e termicamente estável.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos pós sintetizados foi investigada utilizando a microscopia eletrônica de varredura. Para as análises foram utilizados dois tipos de detectores: elétrons secundários (SE do inglês *secondary electrons*) e elétrons retroespalhados (BSD do inglês *backscattering electrons*).

O primeiro tipo de detector obtém imagens formadas a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra por elétrons de baixa energia. Esses elétrons permitem uma alta resolução de imagem e garantem um contraste associado principalmente à topografia da amostra. No segundo tipo de detector, a imagem é obtida fundamentalmente a partir das interações do feixe de elétrons com a amostra, provenientes de elétrons de alta energia, que sofrem uma colisão elástica com a superfície da amostra. Nesta situação, não são conseguidas grandes ampliações. Entretanto, é possível obter informações como a topografia da amostra (contraste em função do relevo), bem como uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) ^[107].

As amostras analisadas por elétrons secundários foram coletadas com magnificação de 25.000 vezes (Mag) e para as amostras analisadas por elétrons retroespalhados, as imagens foram coletadas com magnificação de 1.000 vezes (Mag), uma vez que, como já mencionado, a técnica não permite grandes ampliações. O tratamento estatístico das imagens foi realizado utilizando o software Image J ^[108].

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.

As figuras 24, 25 e 26 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o pó de ZnO e para os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni, utilizando elétrons

secundários. Também são mostrados os histogramas obtidos a partir do tratamento estatístico das imagens.

Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO tratado termicamente a 700°C por 2 horas utilizando elétrons secundários e histograma da distribuição do tamanho das partículas.

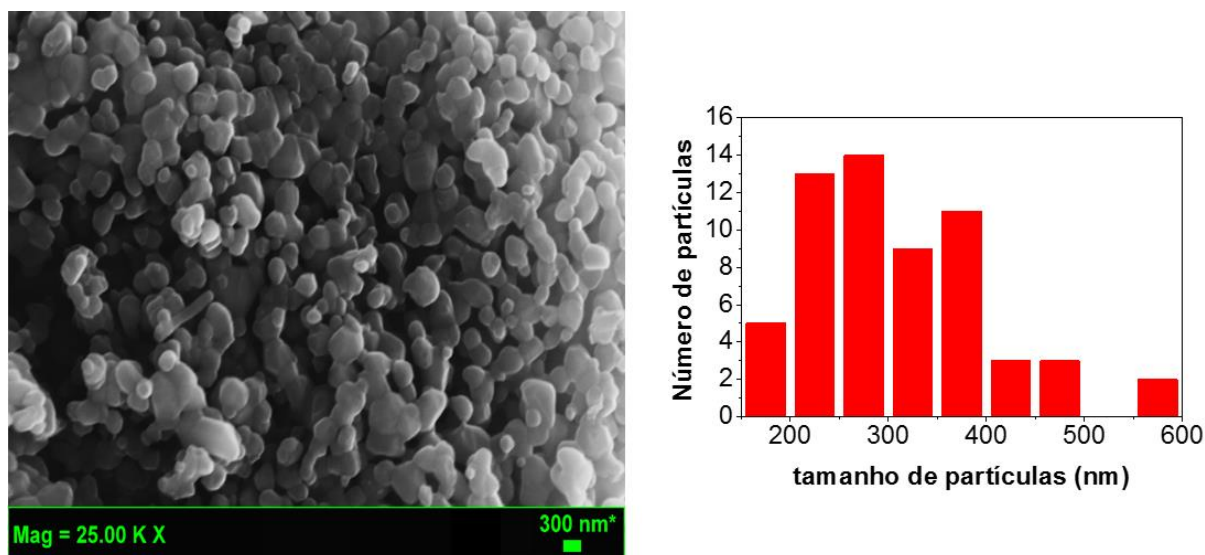


Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO@Cr calcinado a 600°C por 2 horas, utilizando elétrons secundários e histograma da distribuição do tamanho das partículas.

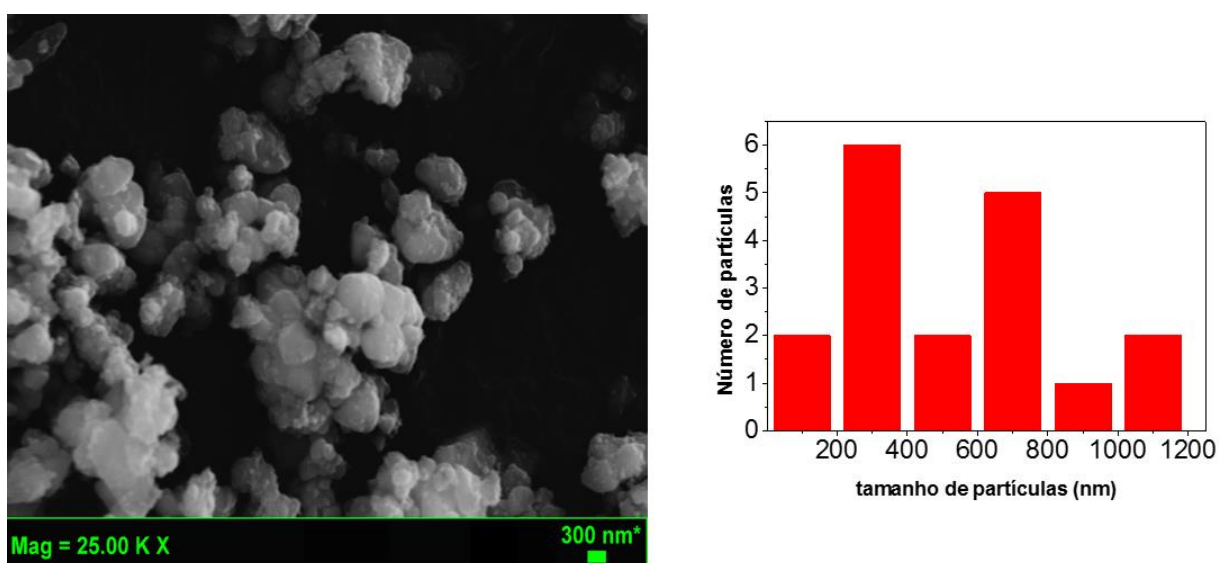
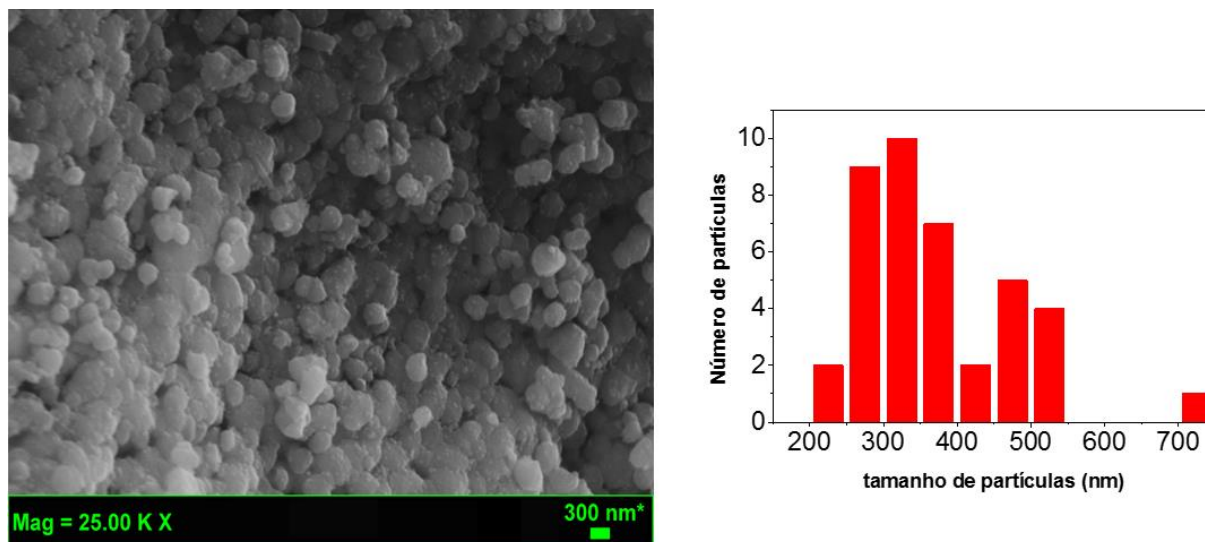


Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas, utilizando elétrons secundários e histograma da distribuição do tamanho das partículas.



As figuras 27, 28 e 29 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o pó de ZnO e para os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni utilizando elétrons retroespalhados.

Figura 27. a) Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas, utilizando elétrons retroespalhados.

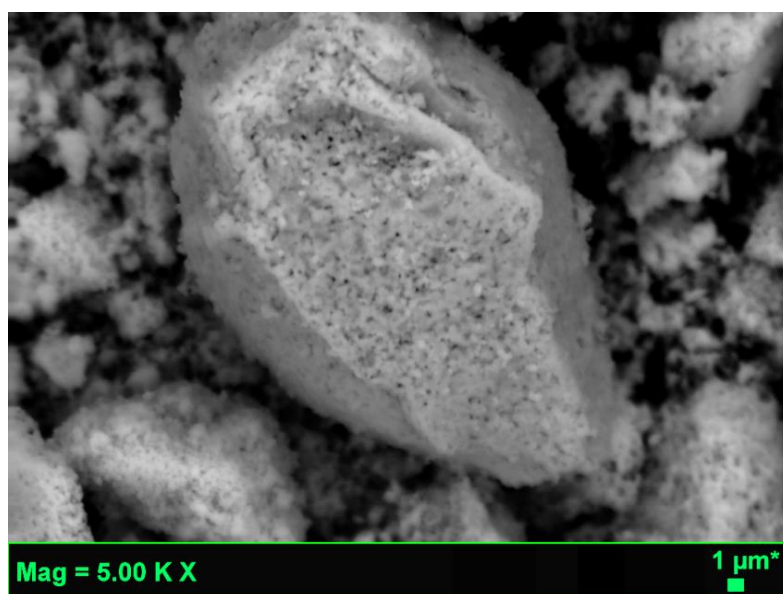


Figura 28. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO@Cr calcinado a 600°C por 2 horas, utilizando elétrons retroespalhados.

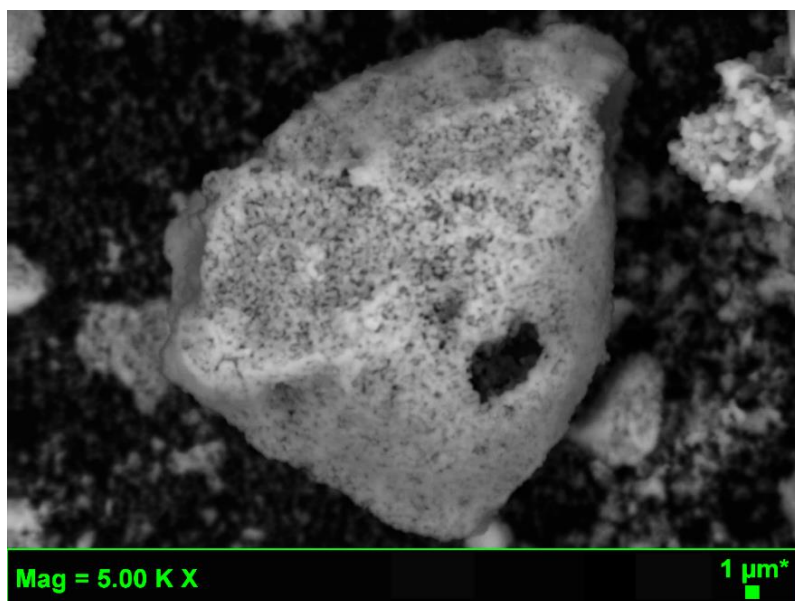
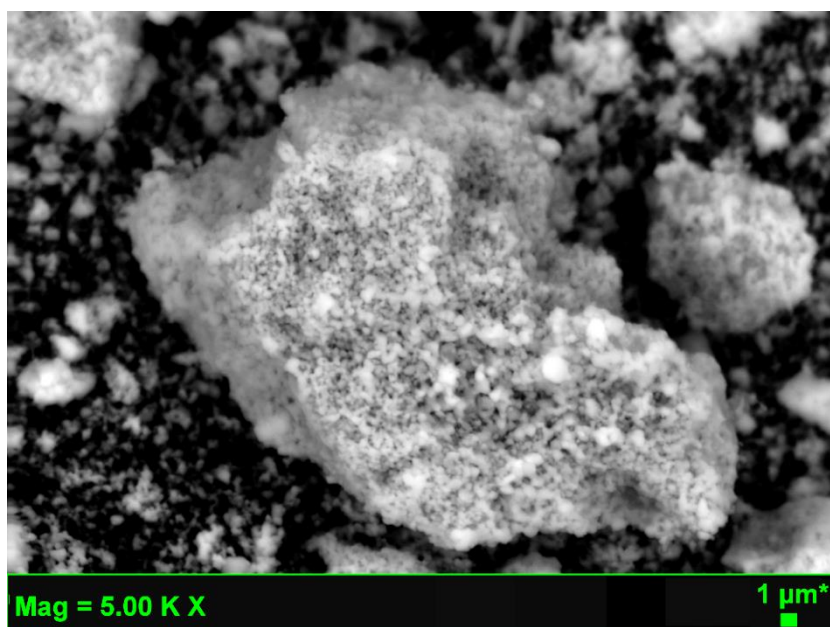


Figura 29. Microscopia eletrônica de varredura para o pó precursor de ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas, utilizando elétrons retroespalhados.



De modo geral, as micrografias mostram a presença de partículas esferoidais densamente aglomeradas e com diferentes tamanhos, indicando a coalescência de nanopartículas. Os tamanhos médios de partículas variaram entre 300 e 500 nm. É

possível observar que os diâmetros das partículas são muito superiores aos tamanhos de cristalitos determinados por DRX (seção 5.4.6). Sabe-se que partículas com tamanhos nanométricos, quando analisadas por MEV, apresentam tamanhos diferentes dos indicados nos dados de DRX. Isso ocorre devido às partículas serem compostas por grande número de nanocristalitos primários agregados ^[109].

Com relação aos recobrimentos das superfícies, observa-se que os recobrimentos, tanto de cromo quanto de níquel, sobre a superfície dos aglomerados de ZnO, levam a uma perda do perfil esferoidal e liso. As análises por elétrons secundários mostraram uma pequena diferença de contraste, à medida que os recobrimentos ocorrem, caracterizadas por pontos mais escuros em meio aos pontos claros nos aglomerados. Para o recobrimento com níquel esta percepção é mais acentuada. Como já mencionado (Seção 5.2), o detector de elétrons secundários permite obter um contraste em função da composição do material. Uma vez que Zn, Cr e Ni pertencem ao mesmo período da tabela periódica ^[18], esperar-se-ia que este contraste fosse pequeno. Entretanto, como Zn e Ni estão mais distantes dentro do período, esse contraste acaba sendo maior que em relação ao cromo.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura para o C/amorfo e para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

As figuras 30 a 33 mostram as micrografias obtidas para o C/amorfo, bem como para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni tratados termicamente a 300°C por 2 horas, respectivamente. As micrografias foram obtidas utilizando elétrons secundários.

Figura 30. Micrografia eletrônica de varredura para o C/amorfo tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons secundários.

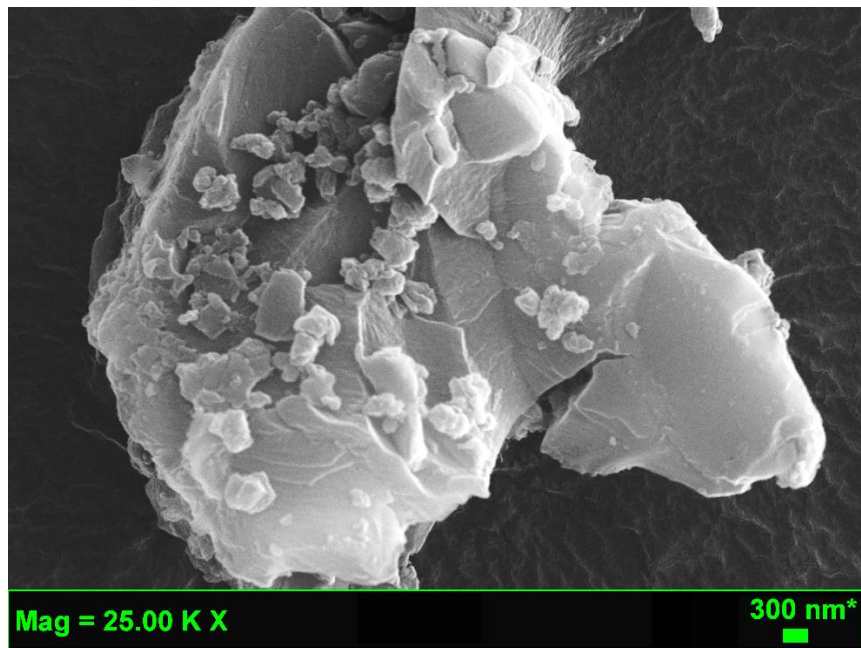


Figura 31. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons secundários.

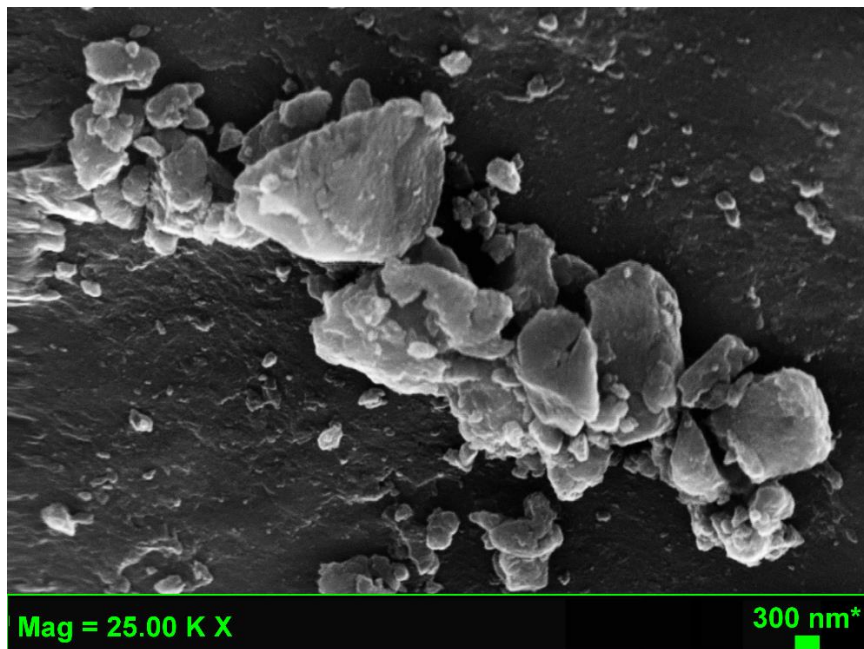


Figura 32. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO@Cr tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons secundários.

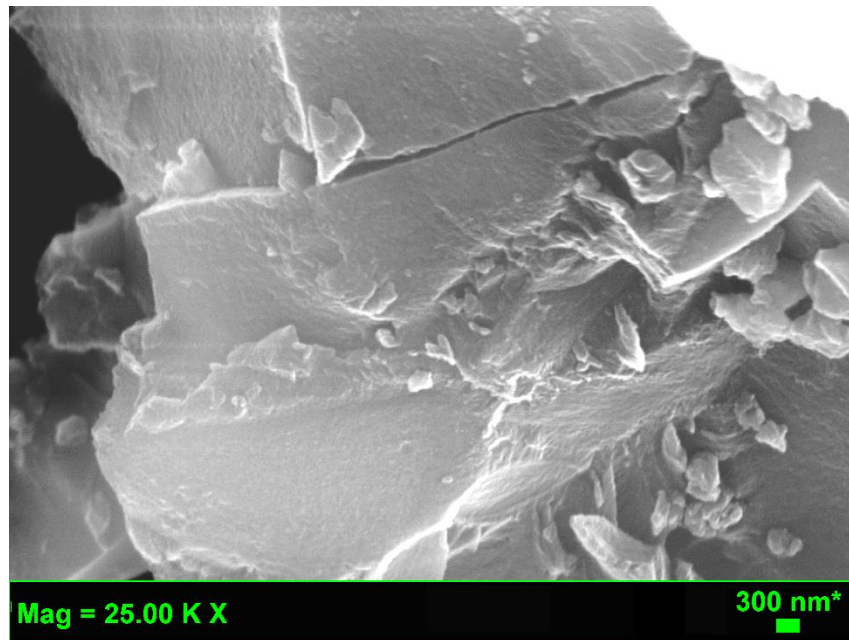
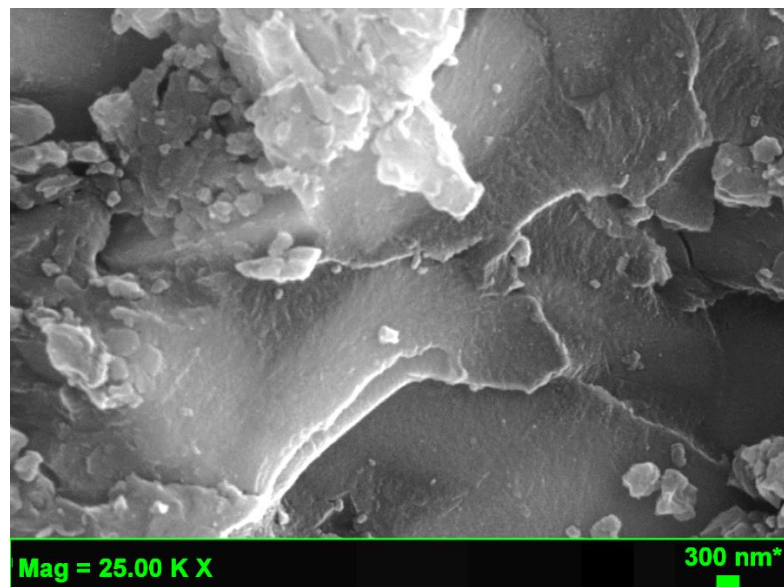


Figura 33. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO@Ni tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons secundários.



As figuras 34, 35 e 36 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o pó de ZnO e para os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni, utilizando elétrons

retrospalhados. Também são mostrados os histogramas obtidos a partir do tratamento estatístico das imagens.

Figura 34. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons retroespalhados e histograma da distribuição do tamanho das partículas.

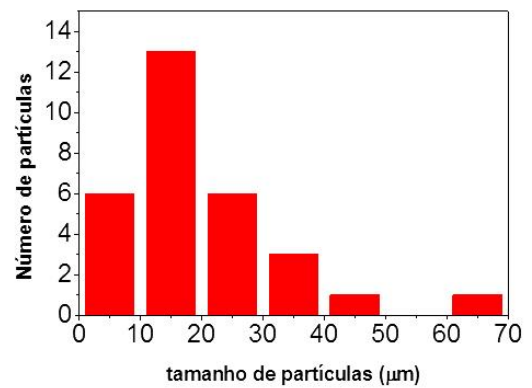
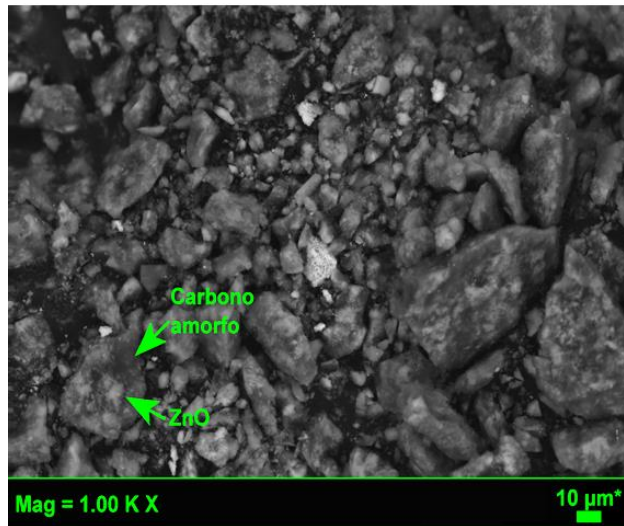


Figura 35. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO@Cr tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons retroespalhados e histograma da distribuição do tamanho das partículas.

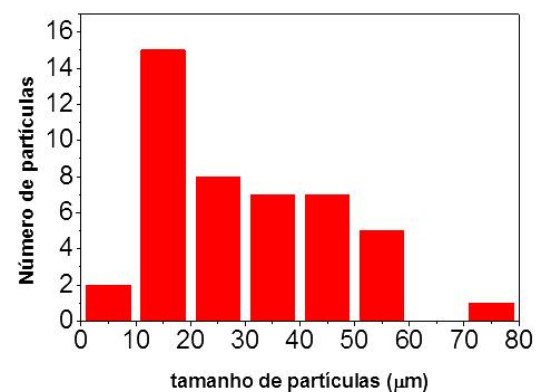
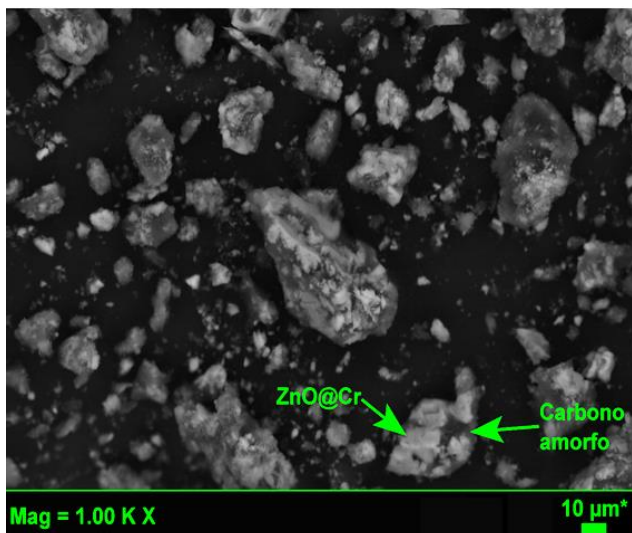
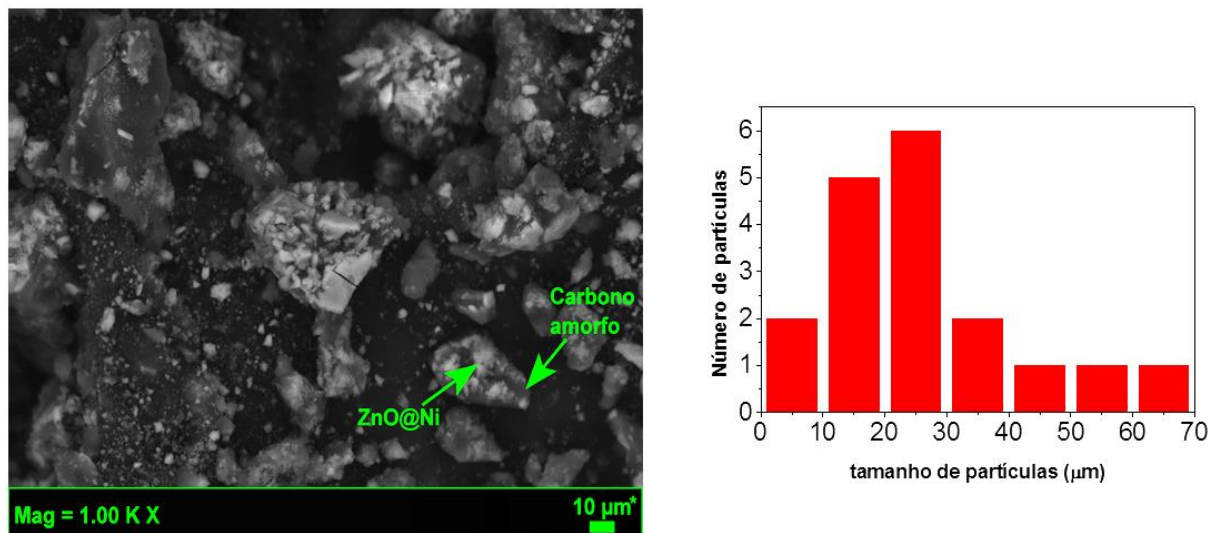


Figura 36. Microscopia eletrônica de varredura para o compósito C/ZnO@Ni tratado termicamente a 300°C por 2 horas utilizando elétrons retroespalhados e histograma da distribuição do tamanho das partículas.



A micrografia obtida para o C/amorfo, utilizando elétrons secundários, mostra a presença de *clusters* com diferentes tamanhos e formas, constituindo uma matriz com alto teor de carbono e organizada na forma de placas sobrepostas. Resultados semelhantes se observam para os compósitos. Essa aglomeração é um dos desafios na síntese de compósitos orgânico/inorgânico. Algumas alternativas, como a funcionalização da superfície da carga inorgânica e o uso de métodos físicos (tais como ultrassom) têm sido testadas, de forma a garantir uma melhor dispersão dessa carga na matriz orgânica [18,62,63].

A análise utilizando elétrons retroespalhados mostra ambos os componentes dos compósitos, onde a matriz de carbono é apresentada como uma grande massa acinzentada incrustada por pontos brancos, possivelmente ZnO e as nanopartículas core/shell. Em função dessa grande quantidade de carbono, não foi possível detectar grandes diferenças entre as partículas recobertas e o ZnO, dentro de cada compósito, pois ambos apareceram como uma região branca na imagem. O tamanho médio dos *clusters* foi estimado da ordem de 9 a 24 micrometros.

Finalmente, podemos destacar que as micrografias mostram uma diferença na composição de matéria orgânica do compósito C/ZnO com os demais, onde se observa uma menor quantidade da matriz de carbono neste compósito. Tal observação será melhor detalhada mais adiante (seção 5.4.6).

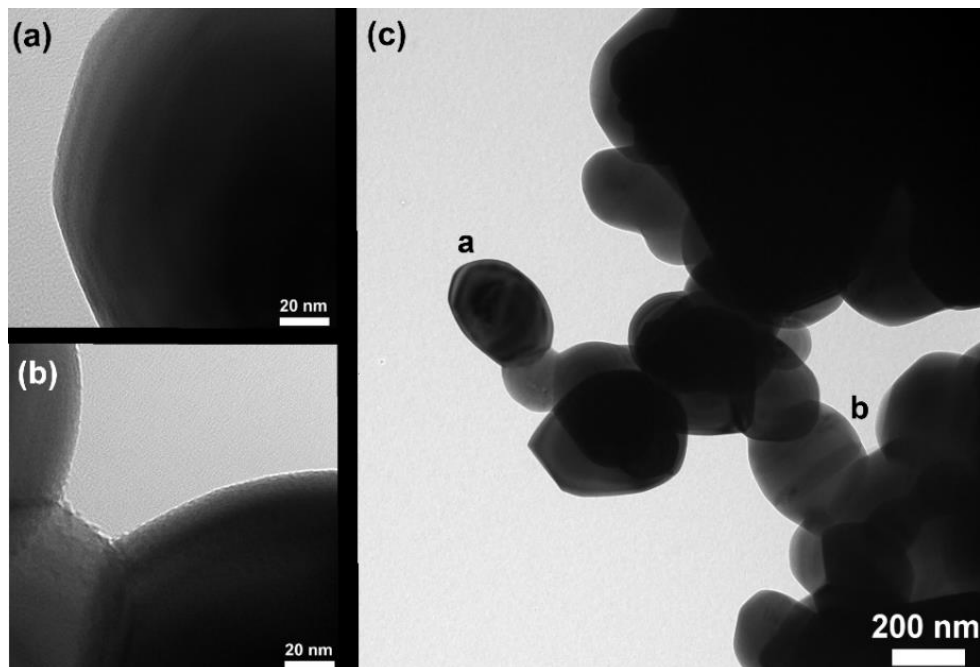
5.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Para investigar a formação de nanopartículas do tipo core/shell, o ZnO e as nanopartículas core/shell de ZnO@Cr e ZnO@Ni, sintetizadas pelo método Pechini Modificado, foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRTEM). Para obter maiores informações, as imagens foram tratadas utilizando o software Image J aplicando, entre outras ferramentas, a Transformada de Fourier. Esta ferramenta permite recuperar um padrão de frequência similar ao obtido por difração de elétrons, permitindo levantar informações mais detalhadas sobre as partículas micrografadas [108,110]. A fim de complementar os estudos, também foi realizada a caracterização das nanopartículas core/shell por espectroscopia de energia dispersiva (do inglês EDS).

5.3.1 Microscopia eletrônica de transmissão para o ZnO

A figura 37 mostra as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para o pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.

Figura 37. Micrografia eletrônica de transmissão para o pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas em atmosfera estática de ar: a) e b) detalhes da borda das partículas representadas em c).



Observa-se nas imagens partículas densamente aglomeradas com borda lisa e forma esférica a ovalada, o que confirma os resultados já obtidos por microscopia eletrônica de varredura.

5.3.2 Microscopia eletrônica de transmissão para as nanopartículas ZnO@Cr e ZnO@Ni.

As figuras 38, 39 e 40 mostram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as nanopartículas core@shell de ZnO@Cr. Foram realizadas diversas imagens a fim de se obter maiores informações sobre o comportamento geral do sistema.

Figura 38. Micrografias eletrônicas de transmissão para o sistema ZnO@Cr mostrando a presença dos recobrimentos e medições da espessura dos mesmos.

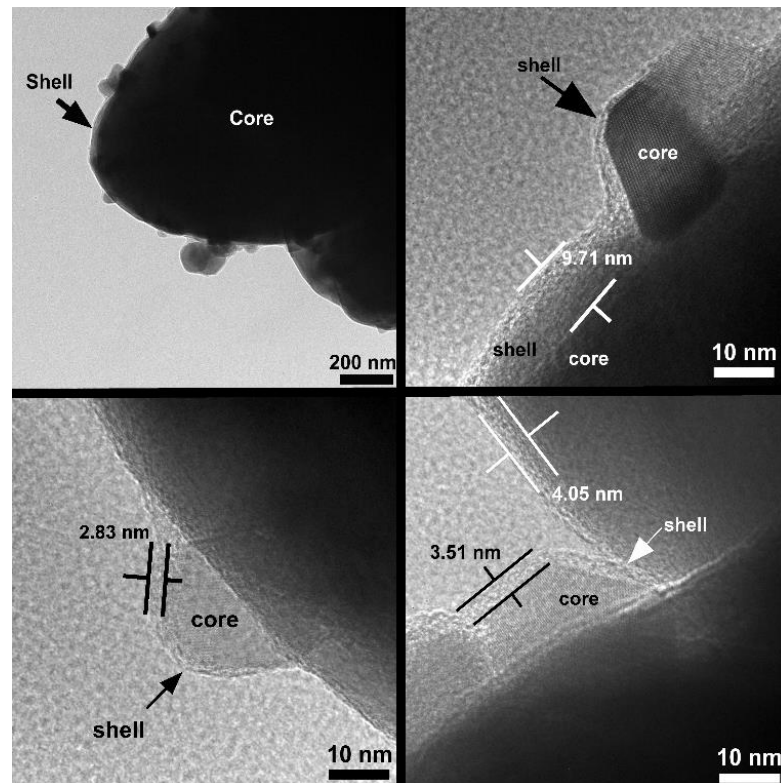


Figura 39. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Cr I. a) visão geral das partículas, b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).

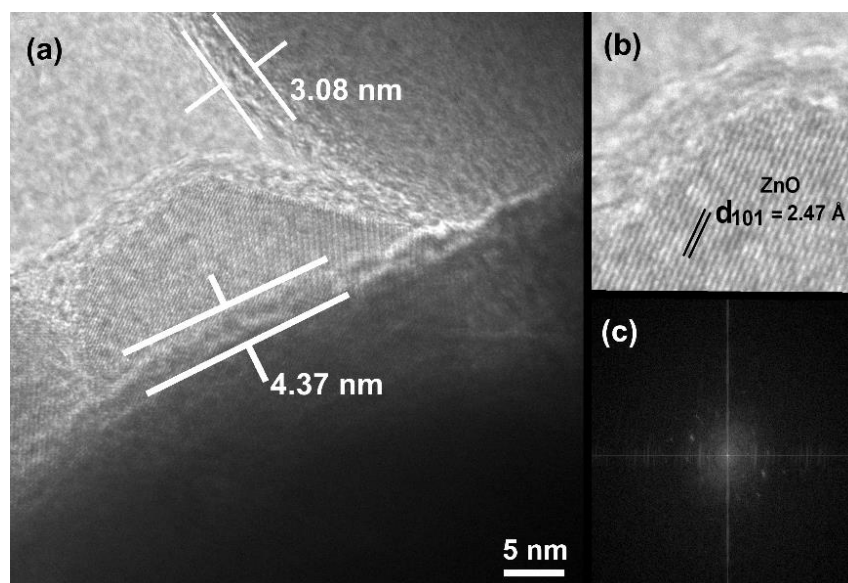
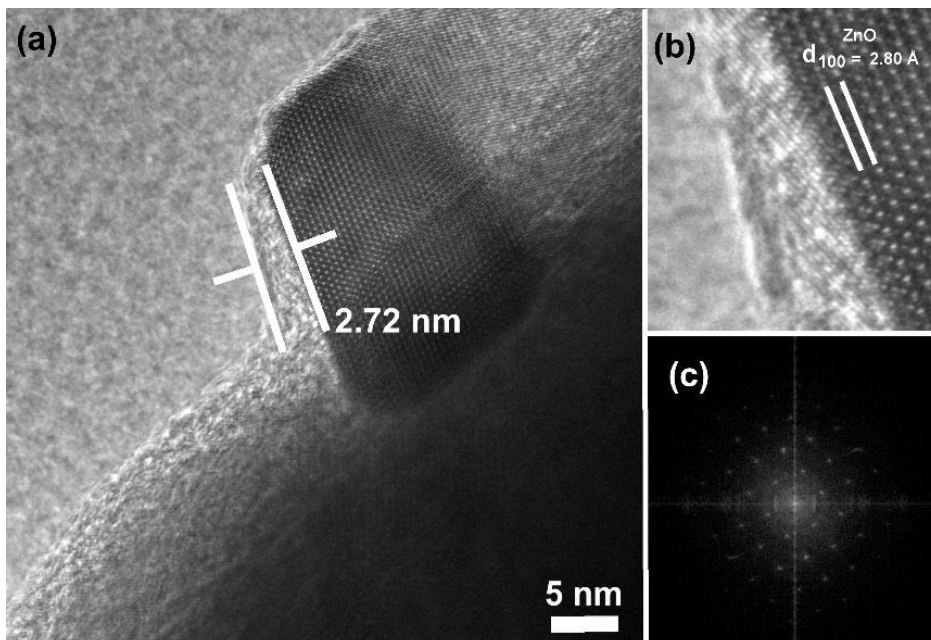


Figura 40. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Cr II. a) visão geral das partículas, b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).



A figura 38 mostra a presença de partículas esféricas a ovaladas densamente aglomeradas, tais como as apresentadas na figura 37 (seção 5.3.1). Entretanto, com relação a borda, as partículas mostradas na figura 38 mostram a presença de uma capa sobre a borda anteriormente lisa, associada às partículas de ZnO. Esta observação confirma a obtenção do recobrimento das partículas de ZnO com Cr, obtendo-se assim um sistema do tipo core@shell. Estes resultados também estão de acordo com o que foi observado nas análises por microscopia eletrônica de varredura (seção 5.2.1).

Ainda, com base na figura 38, observa-se que este recobrimento acontece na superfície de aglomerados e não partícula a partícula individualmente. Com relação a esta observação, algumas considerações podem ser feitas. Nanopartículas geralmente apresentam elevada área superficial por unidade de volume. Neste sentido, estes sistemas são bastante influenciados por forças superficiais entre as partículas, dentre as quais se destacam forças atrativas do tipo Van der Waals. A atuação das forças superficiais de Van der Waals favorece a formação de aglomerados entre as partículas ^[54]. Uma vez que as nanopartículas de ZnO obtidas

pelo método Pechini já se apresentaram aglomeradas, é de se esperar que este grau de aglomeração seja aumentado com o processo de recobrimento.

As figuras 39(a) e 40(a) mostram em ampliação duas micrografias mostradas na figura 38. A partir do tratamento destas imagens observa-se que os recobrimentos obtidos são do tipo amorfo, caracterizados pela ausência de um padrão textural organizado. Esta observação fica evidente nas figuras 39(b) e 40(b) onde somente no núcleo das partículas recobertas foi possível realizar a indexação de planos cristalinos. Os planos cristalinos indexados foram o (101) e o (100) associados à estrutura wurtzita do ZnO [43].

A Transformada de Fourier mostrada nas figuras 39(c) e 40(c) também confirma os resultados já discutidos. Nestas imagens observam-se pequenos pontos luminosos (*spots*) em meio a anéis difusos. Os spots podem ser associados aos padrões cristalinos da estrutura micrografada, enquanto os anéis difusos podem indicar ou sobreposição de diferentes padrões cristalinos ou a presença de um material amorfo [110]. Esta configuração é compatível com o ZnO (cristalino), sendo recoberto por uma camada amorfa de Cr.

Finalmente, a partir das figuras 38, 39 e 40 estabeleceu-se um tamanho médio de recobrimento. Uma vez que os recobrimentos não aconteceram de maneira uniforme e individualizada foi necessário a realização de medições em diversos pontos das micrografias, estabelecendo assim um comportamento médio. Para as nanopartículas de ZnO@Cr determinou-se que a espessura média do recobrimento (shell) foi da ordem de 3,88 nm.

As figuras 41 a 44 mostram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão para as nanopartículas core@shell de ZnO@Ni. Semelhantemente ao que já foi observado para as nanopartículas de ZnO@Cr, as imagens na figura 41 mostram a formação do recobrimento de Ni sobre a estrutura do ZnO. Esta formação é caracterizada pela presença de uma capa sobre as partículas recobertas, o que está em acordo com o que foi observado nas análises por microscopia eletrônica de varredura (seção 5.2.1). Também se observa que os recobrimentos ocorrem sobre a superfície de aglomerados, tal como nos recobrimentos com Cr, já discutidos anteriormente.

Figura 41. Micrografias eletrônicas de transmissão para o sistema ZnO@Ni mostrando a presença dos recobrimentos e medições de espessura dos mesmos.

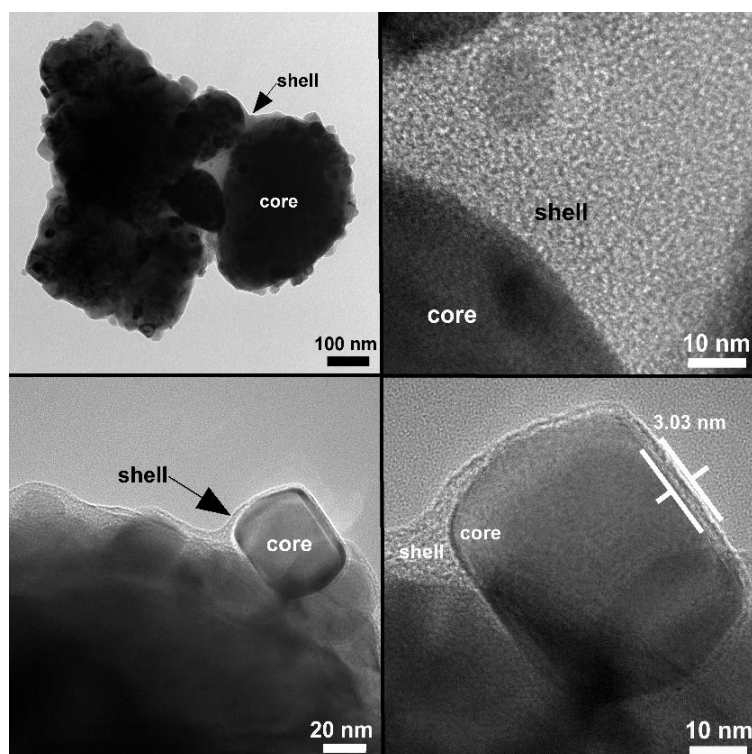


Figura 42 Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Ni I. a) visão geral das partículas, b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).

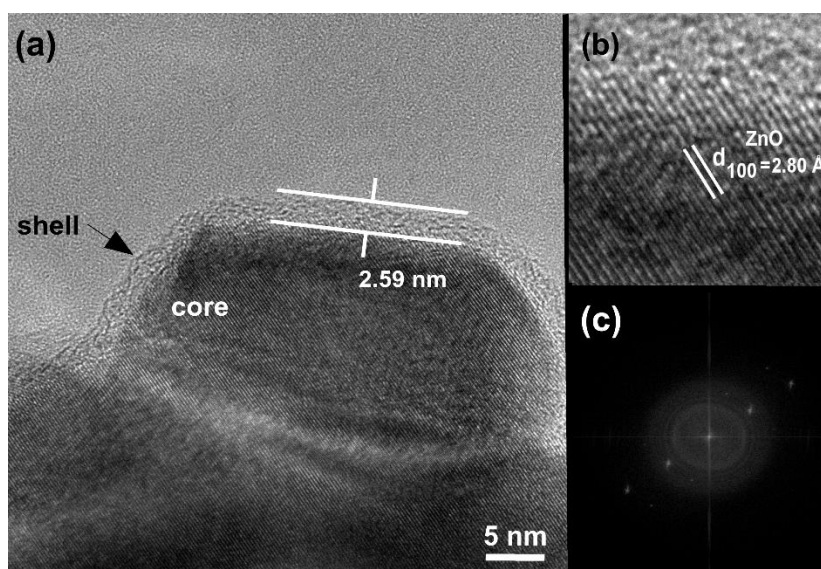


Figura 43. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Ni II. a) visão geral das partículas, b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).

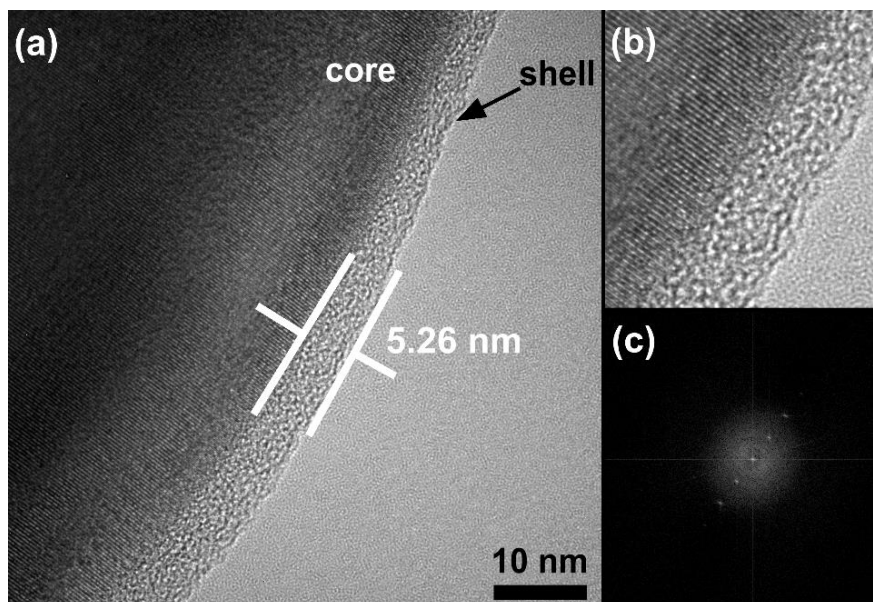
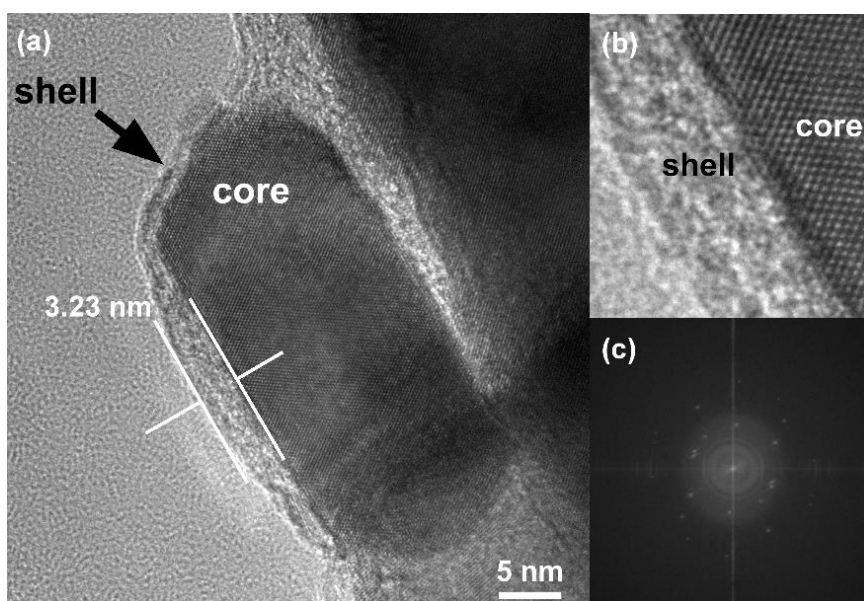


Figura 44. Micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) para o sistema ZnO@Ni III. a) visão geral das partículas b) Indexação dos planos cristalográficos em detalhe da imagem (a), c) Transformada de Fourier aplicada a imagem (b).



As micrografias eletrônicas de transmissão em alta resolução (HRTEM) mostradas nas figuras 42(a), 43(a), e 44(a) confirmam as considerações feitas para a figura 41. Nestas imagens também observa-se a presença de um recobrimento em torno das partículas. Este recobrimento não apresenta padrões texturais organizados, tal como ocorre com as nanopartículas de ZnO@Cr, o recobrimento de Ni sobre o ZnO é do tipo amorfo. O tamanho médio do recobrimento foi estimado da ordem de 2,72 nm. Com relação a porção cristalina das nanopartículas core@shell foi possível indexar, em apenas uma das imagens, o plano cristalográfico (100) associado a fase wurtzita do ZnO ^[43]. A Transformada de Fourier apresentada nas imagens 42(c), 43(c) e 44(c) mostra a presença de spots luminosos em meio a anéis difusos. Semelhantemente ao que ocorre com os recobrimentos de Cr, esta configuração confirma a presença do ZnO cristalino (core), sendo recoberto por uma camada amorfa de Ni (shell).

5.3.2.1 Espectroscopia de energia dispersiva

A fim de complementar as investigações realizadas por microscopia eletrônica de transmissão, também foram obtidas análises dos sistemas core shell por espectroscopia de energia dispersiva, que são mostradas nas figuras 45 a 48. Convém destacar que as análises foram realizadas ou variando-se a partícula em foco ou variando-se a região de observação.

Figura 45. Espectro de energia dispersiva para o sistema ZnO@Cr I.

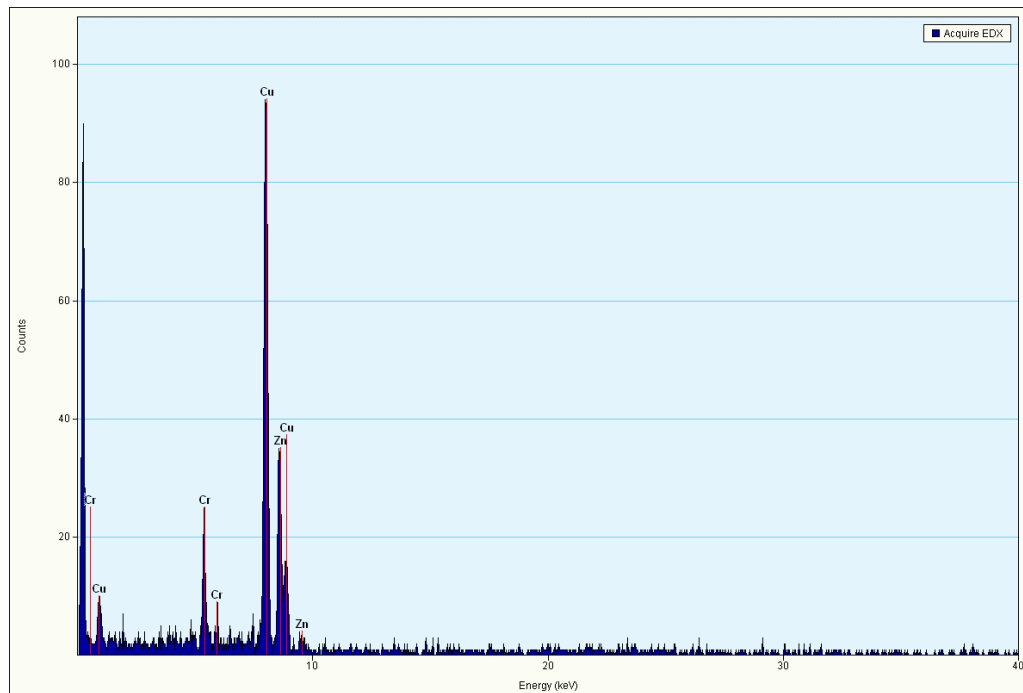


Figura 46. Espectro de energia dispersiva para o sistema ZnO@Cr II.

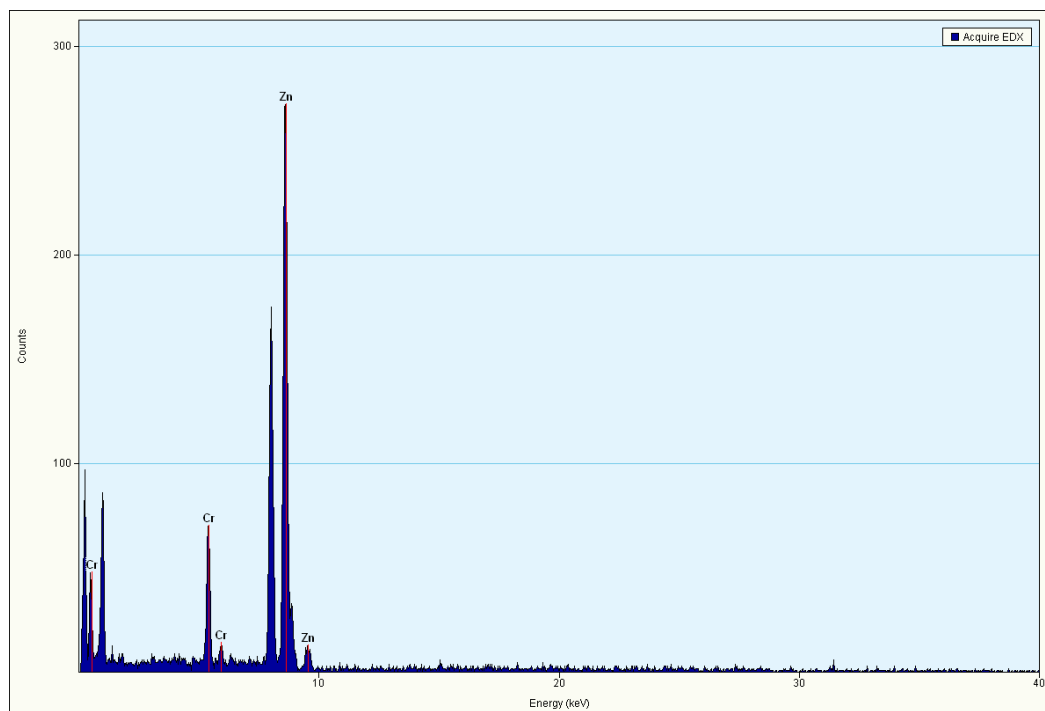


Figura 47. Espectro de energia dispersiva para o sistema ZnO@Ni I.

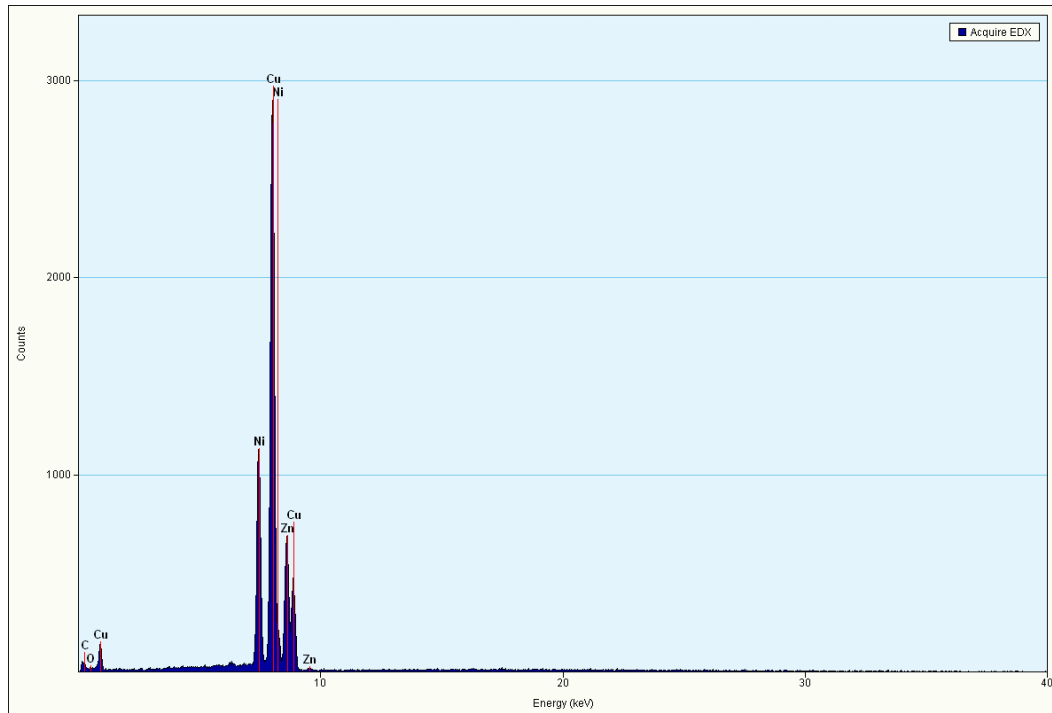
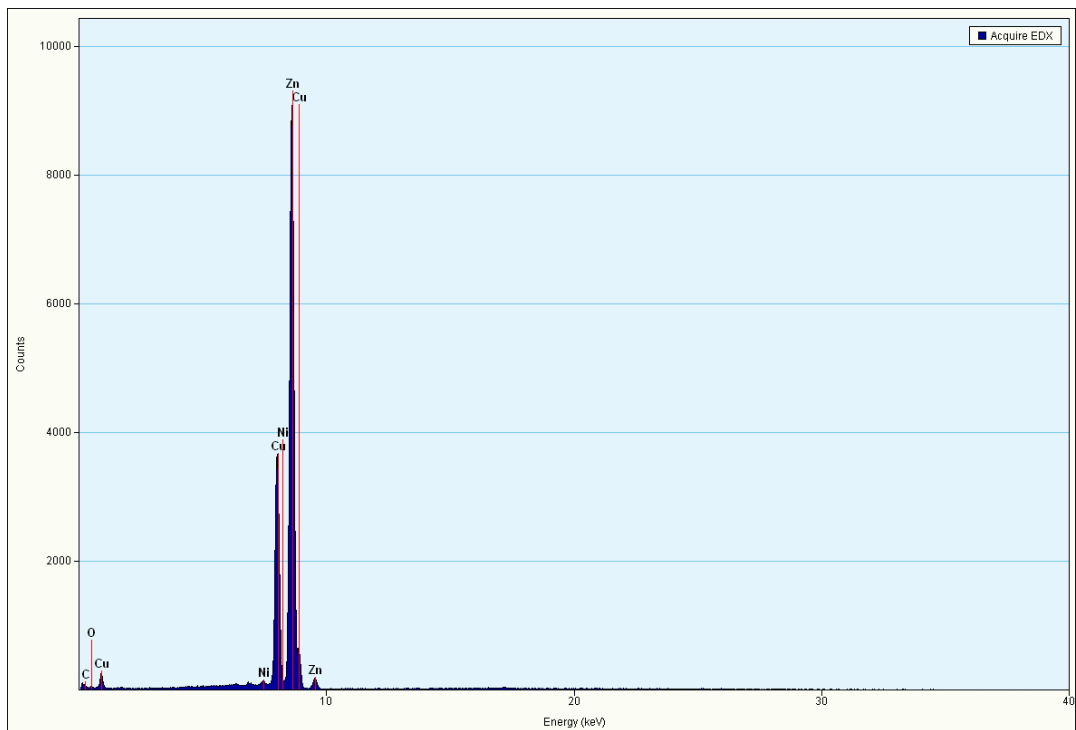


Figura 48. Espectro de energia dispersiva para o sistema ZnO@Ni II.



As imagens mostram picos com os valores típicos de energia dos elementos C e Cu, que são provenientes do suporte utilizado (tela condutora) em todos os espectros. Observa-se também, a presença de picos relacionados aos metais que compõem os materiais investigados (Zn, Cr e Ni). A intensidade destes picos varia em cada análise. Possivelmente nas amostras com picos mais intensos de Zn e picos de baixa intensidade para os metais de recobrimento (Cr e Ni), a análise está sendo realizada mais próxima do núcleo das partículas mais rico em Zn. Em um raciocínio análogo, as análises com picos de baixa intensidade para o Zn e picos mais intensos para os metais de recobrimento estariam sendo realizadas mais próximas a camada amorfa, rica nestes metais. Também é possível considerar a distribuição não homogênea dos recobrimentos, uma vez que ocorreram sobre a superfície de aglomerados. Os dados são para uma pequena região das partículas micrografadas e, portanto torna-se difícil correlacionar com a concentração das camadas preparadas. Entretanto, evidencia-se a presença dos elementos de interesse. Para a determinação quantitativa, seria preciso utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados e a realização de algumas correções matemáticas^[111].

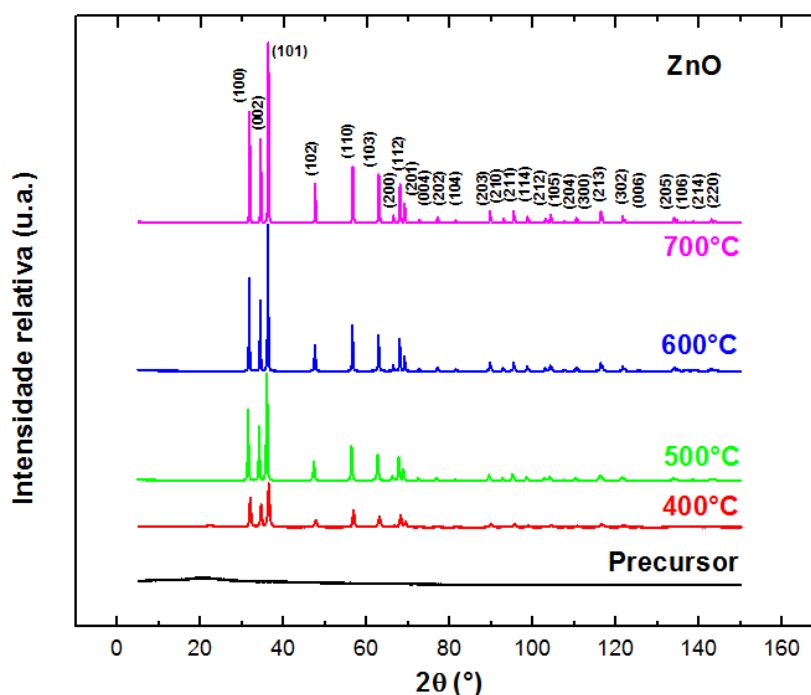
5.4 Difração de raios X

5.4.1 Caracterização por difração de raios X do pó precursor de ZnO sem tratamento térmico e dos pós de ZnO tratados termicamente entre 400 e 700°C por 2 horas

A caracterização estrutural do pó precursor de ZnO, obtido pelo método Pechini e tratado termicamente em várias temperaturas, foi realizada por difração de raios X.

A evolução do grau de cristalinidade do pó precursor de ZnO com o tratamento térmico é mostrada nos difratogramas da figura 49.

Figura 49. Difratogramas de raios X para o pó precursor de ZnO sem tratamento térmico e para os pós precursores de ZnO tratados termicamente a diversas temperaturas em atmosfera de ar.



De acordo com os difratogramas mostrados, com o tratamento térmico do precursor a partir de 400°C, obtiveram-se pós monofásicos e cristalinos sendo identificados pela ficha JCPDS 36-1451 com simetria hexagonal e grupo espacial P6₃mc^[113] (vide Anexos). A evolução do grau de cristalinidade do pó precursor, com o tratamento térmico realizado em temperaturas a partir de 400°C, mostrou um aumento da cristalinidade, com uma diminuição da largura dos picos de difração e um aumento da intensidade relativa. Estes resultados estão coerentes com o que foi observado na análise térmica do pó precursor do ZnO (figura 19, seção 5.1.1).

Embora a partir de 400°C a fase wurtzita do ZnO já esteja formada, a temperatura de 700°C foi definida como a melhor condição de obtenção da fase de interesse neste trabalho. A justificativa reside no fato de que, apesar da fase de interesse já estar formada a 400°C, o pó obtido ainda apresentou elevado teor de matéria orgânica proveniente do pó precursor. Além disso, a análise térmica

demonstrou que, embora a maior parte da matéria orgânica seja eliminada a 400°C esta eliminação não é completa nesta temperatura. Assim, foi necessária uma maior temperatura de calcinação para obtenção da fase de interesse livre de matéria orgânica residual.

5.4.2 Caracterização por difração de raios X das nanopartículas core@shell de ZnO@Cr e ZnO@Ni

A caracterização das nanopartículas core/shell de ZnO@Cr e de ZnO@Ni, obtidas pelo método Pechini Modificado e tratadas termicamente a 600°C em atmosfera estática de ar, também foi realizada por difração de raios X. As figuras 50 e 51 mostram os difratogramas obtidos.

Figura 50. Difratograma de raios X para o pó precursor de ZnO@Cr tratado termicamente a 600°C por 2 horas.

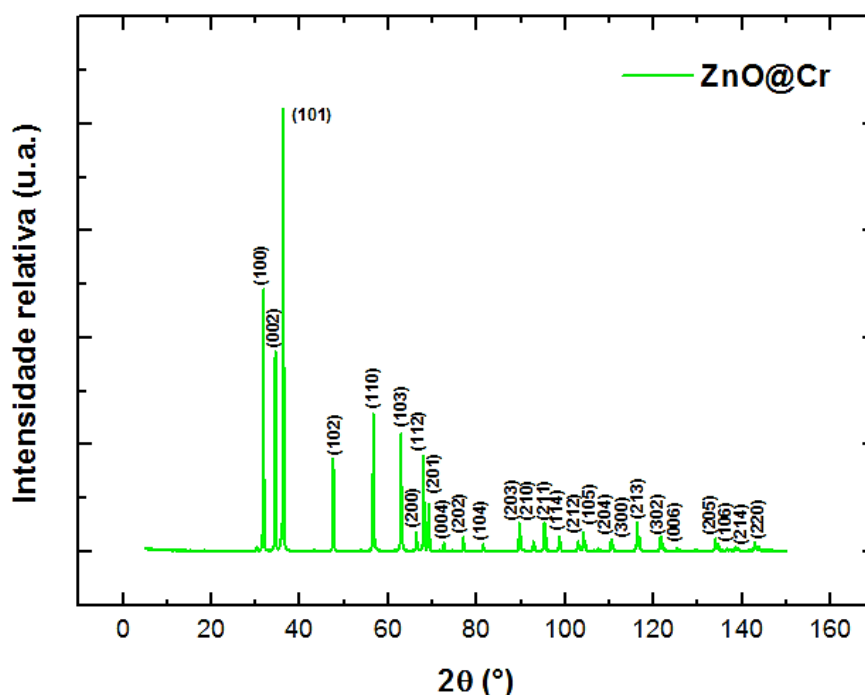
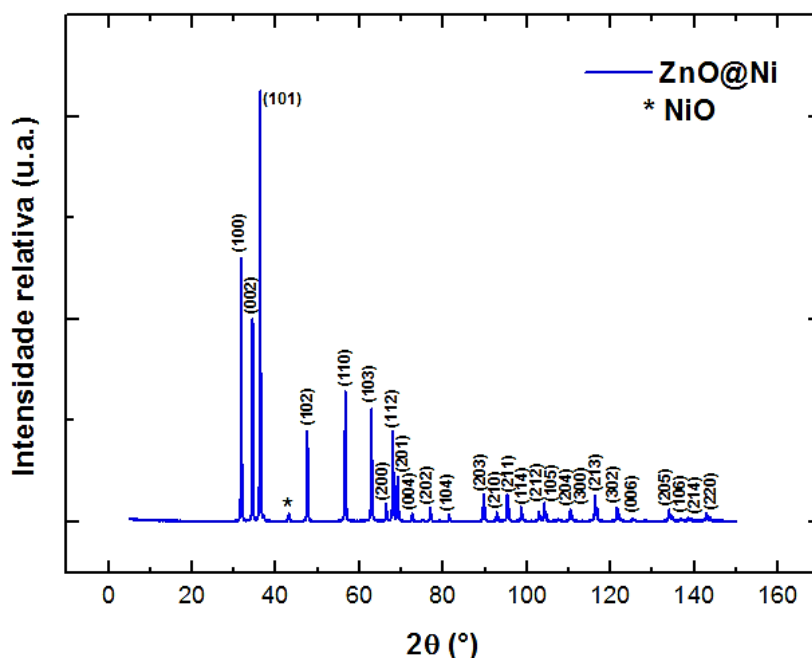


Figura 51. Difratoograma de raios X para o pó precursor de ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas.

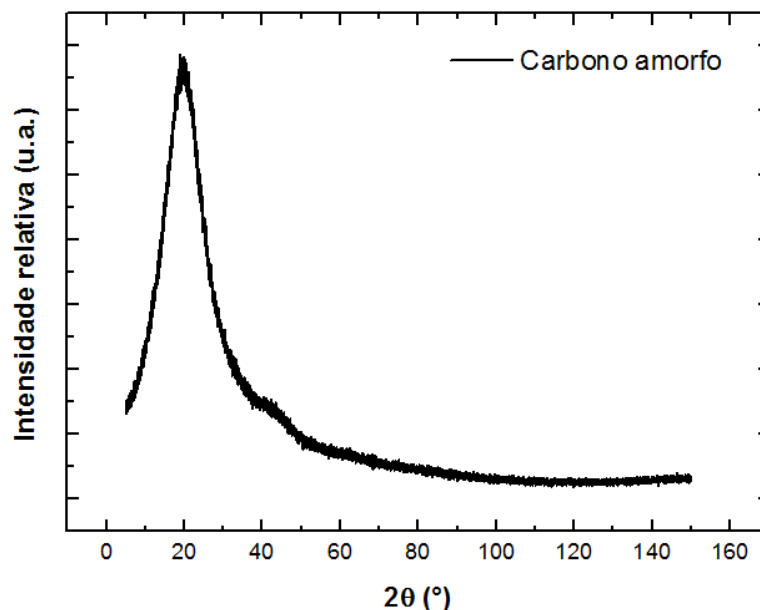


Os difratogramas mostram que, tanto para os recobrimentos com Cr quanto para os recobrimentos com Ni, após cada cobertura obtiveram-se pós cristalinos, sendo identificados pela ficha JCPDS 36-14-51 (vide Apêndice A). Para o pó de ZnO@Ni observa-se a presença de um pico em $2\theta = 43^\circ$ associado ao NiO (vide Anexos). A literatura reporta que para a formação de soluções sólidas entre Ni e ZnO o limite é de 3% em mol ^[47,48]. Assim a presença deste pico pode ser associada a variações nas pesagens durante o processo de recobrimento uma vez que, neste trabalho, a concentração total de Ni após três coberturas foi de 3% em mol.

5.4.3 Caracterização por difração de raios X para o C/amorfo

A caracterização estrutural para o C/amorfo, obtido pelo método de pirólise parcial, foi realizada por difração de raios X. A figura 52 mostra o difratograma obtido para o material tratado termicamente a 300°C por 2h em atmosfera estática de ar.

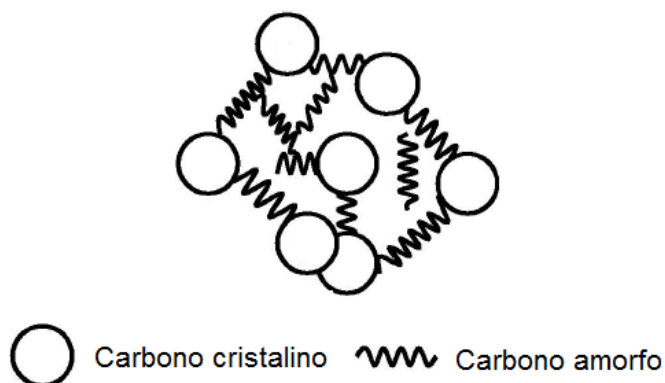
Figura 52. Difratoograma de raios X para o C/amorfo tratado termicamente a 300°C por 2h em atmosfera estática de ar.



De acordo com o difratograma mostrado na figura 52, o material obtido apresenta características de um material amorfo, tais como alargamento dos picos de difração e ausência de reflexões definidas. Este comportamento também foi observado por outros autores em suas investigações sobre materiais carbonosos oriundos de pirólise [114-116].

Lu et al. (2001) [114] realizaram um estudo de difração de raios X com diversas amostras de carvões australianos, obtendo difratogramas muito semelhantes ao apresentado na figura 52. De acordo com os autores, estes materiais carbonosos oriundos de pirólise, possuem uma estrutura do tipo randômica, constituída de duas espécies diferentes de carbono. A primeira espécie consiste em uma estrutura do tipo grafite de curto alcance, com microcristalitos muito pequenos. Em termos de cristalinidade, essa estrutura situa-se entre o carbono grafite e o carbono amorfo, sendo denominada turbostrática ou reticular aleatória (figura 53). Já a segunda espécie presente no material trata-se de carbono amorfo, uma espécie de carbono altamente desordenada e do tipo não aromática.

Figura 53. Representação esquemática para a estrutura turbostrática proposta por difração de raios X.



Fonte: Adaptado de Lu et al. (2001, p.1825) ^[114]

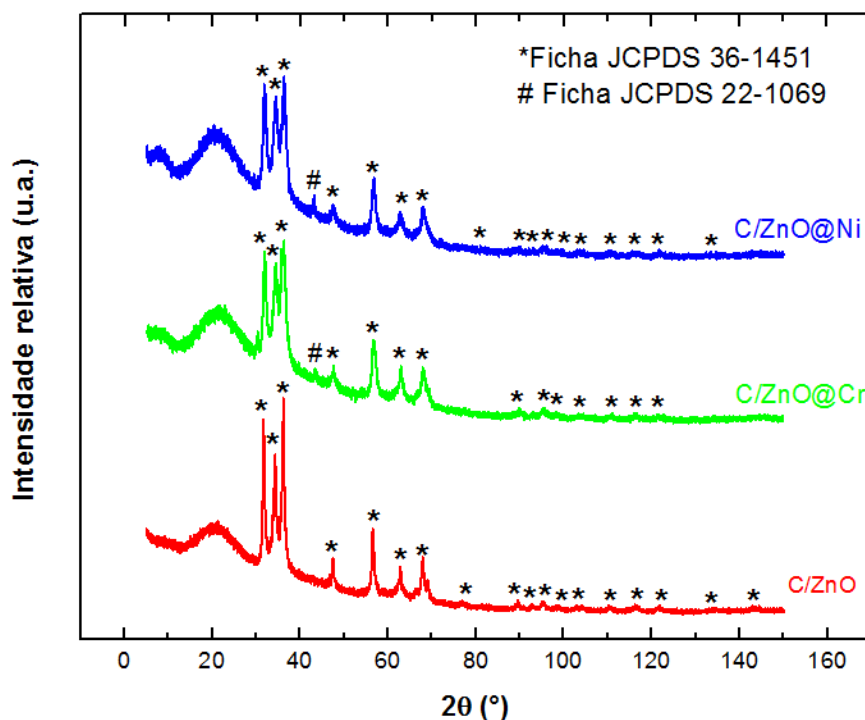
A presença destas duas espécies de carbono nos materiais resulta em diferentes contribuições para o perfil dos difratogramas obtidos. Enquanto o carbono amorfo contribui de forma pouco significativa para o perfil do difratograma (apenas varia a intensidade do background), a espécie turbostrática é responsável pelo aparecimento do intenso halo em $2\theta = 20^\circ$. Segundo diversos autores ^[114-119], este halo está associado à distância interplanar entre as camadas gráficas (L_a), ou seja, está associado ao plano (002) da estrutura do grafite. Este parâmetro é de grande importância em materiais carbonosos, pois pode ser relacionado ao tamanho dos microcristalitos tipo grafite que por sua vez podem ser relacionados a porosidade destes materiais ^[114-119]. Esta relação se estabelece no sentido que, quanto maior for o parâmetro L_a maior a porosidade destes materiais, o que é de grande importância na produção de carvões ativados ^[114-119].

5.4.4 Caracterização por difração de raios X para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni

A análise dos compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni, obtidos pelo método de pirólise parcial e tratados termicamente a 300°C por 2h em atmosfera

estática de ar, também foi realizada por difração de raios X. A figura 54 mostra os difratogramas obtidos.

Figura 54. Difratogramas de raios X para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni tratados termicamente a 300°C por 2h em atmosfera estática de ar.



De maneira geral, os difratogramas mostram que os compósitos obtidos apresentam linhas de difração cristalina pouco definidas, sobrepostas por halos provenientes da matriz de carbono. As linhas observadas podem ser indexadas como as reflexões de Bragg do ZnO, com simetria hexagonal e grupo espacial $P6mc$ [113]. Nos espectros dos compósitos contendo as nanopartículas core@shell, identificou-se ainda uma linha em $2\theta \sim 43^\circ$ associada ao Carbono na fase chaoíta [113]. Também é possível observar que, os compósitos apresentam em $2\theta \sim 10^\circ$ indícios da presença de um segundo halo de difração, além daquele já identificado na estrutura do carbono amorfo. Em materiais carbonosos obtidos por pirólise, tais como carvões ativados, o surgimento de halos da estrutura turbostrática em baixos ângulos de difração está relacionado a variações do empilhamento entre as camadas gráficas, o que pode influenciar o tamanho dos microcristalitos tipo grafite, bem como a porosidade do material [114-119].

Para o compósito C/ZnO um maior número de linhas de difração cristalina pode ser indexado, quando comparado aos materiais recobertos. As linhas indexadas neste compósito também se mostraram mais intensas e menos alargadas.

No método Pechini, durante a etapa de pirólise, os metais atuam como formadores de rede, sofrendo oxidação durante a queima da matéria orgânica para formação dos cristalitos ^[81]. Uma vez que o método de pirólise parcial se baseia no método Pechini, a maior indexação de linhas de difração, para o compósito contendo ZnO, pode estar associada ao fato de neste sistema o Zn ter maior liberdade para atuar como formador de rede durante a etapa de pirólise, o que acontece em menor grau com os materiais recobertos por cromo e níquel. Estas observações estão de acordo com o que foi observado nas análises por microscopia eletrônica de varredura (seção 5.2.2).

5.4.5 Refinamento estrutural pelo método de Rietveld

Os parâmetros estruturais para o pó de ZnO e para os pós de ZnO@Cr e de ZnO@Ni foram determinados pelo método de Rietveld, utilizando a plataforma *WinPlotr* da Suíte FullProf ^[92]. A difração de raios X foi indexada com base na unidade de célula hexagonal no intervalo $20^\circ \leq 2\theta \leq 150^\circ$ para obtenção de um melhor ajuste. Os refinamentos foram realizados considerando o grupo espacial P63mc (186).

5.4.5.1 Refinamento estrutural do ZnO e das nanopartículas core@shell ZnO@Cr e ZnO@Ni

As figuras 55, 56 e 57 mostram os gráficos de Rietveld para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni obtidos após o refinamento estrutural utilizando o programa FullProf.

Figura 55. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas, em atmosfera estática de ar.

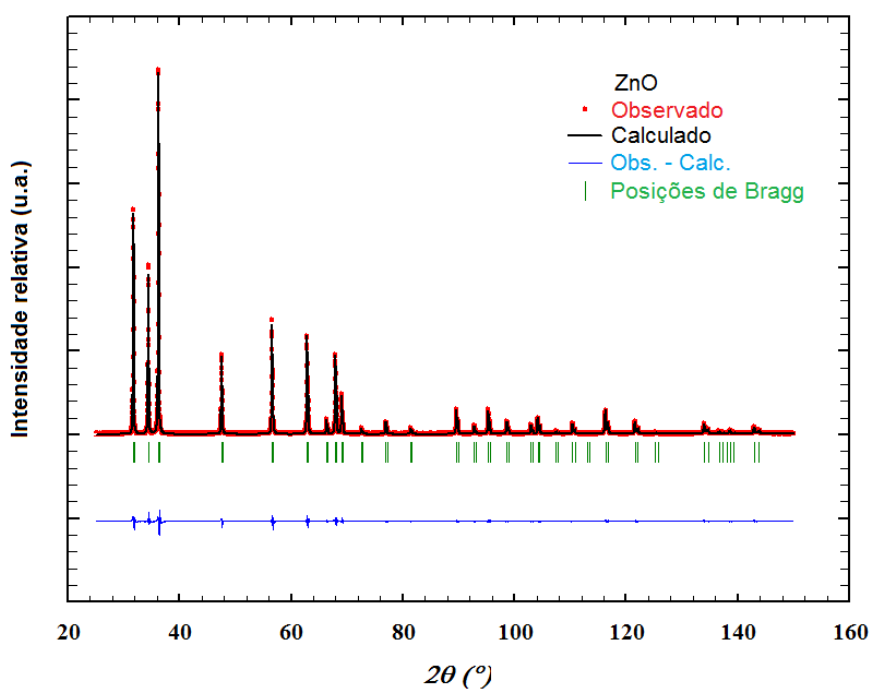


Figura 56. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do ZnO@Cr calcinado a 600°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.

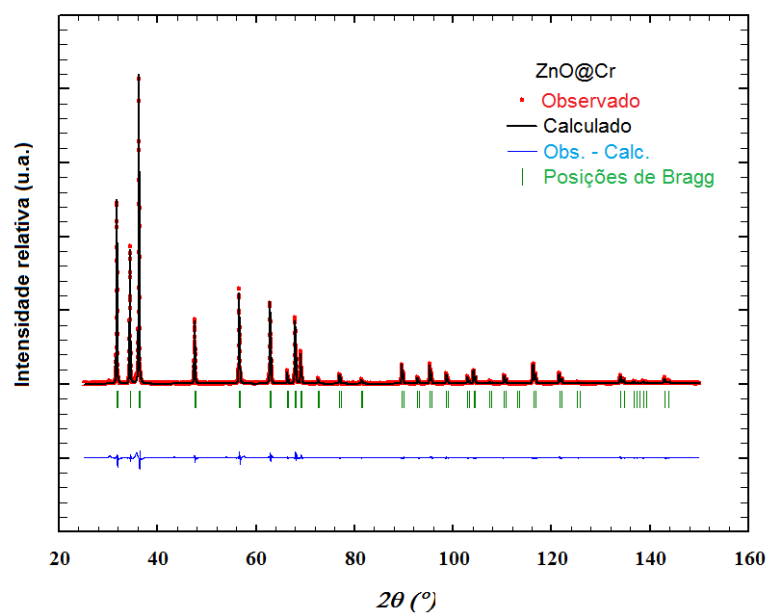
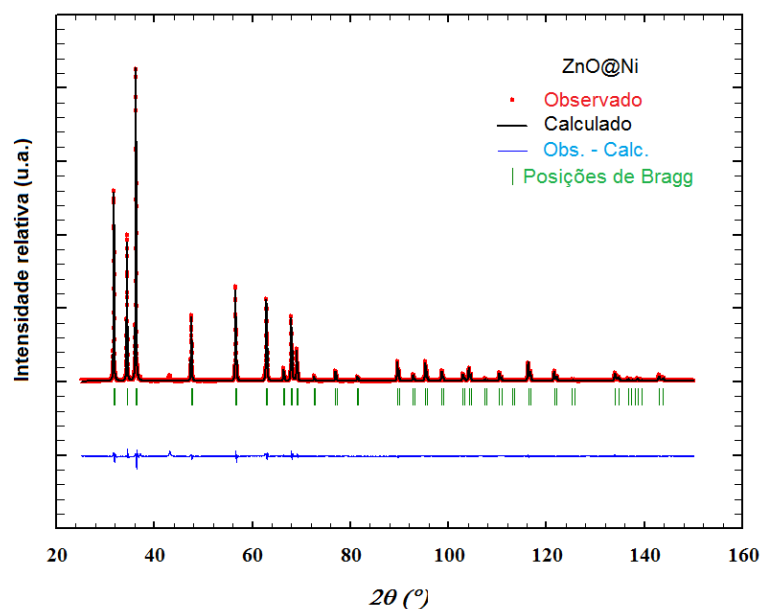


Figura 57. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.



A figura 55 mostra que, para o pó precursor do ZnO calcinado a 700°C por 2 horas, uma boa correlação entre a curva teórica e experimental foi obtida. A pequena

variação ao longo do ângulo de difração 2θ , confirma a formação do pó de ZnO monofásico e cristalino. Os valores de parâmetro de rede obtidos também foram bem próximos aos reportados na literatura para este material ($a = 3,249 \text{ \AA}$ e $c = 5,207 \text{ \AA}$) [43]. Semelhantemente, para os pós precursores de ZnO@Cr e ZnO@Ni calcinados a 600°C por 2h, as figuras 56 e 57 também mostram um bom ajuste ao modelo estrutural adotado, bem como a obtenção de materiais cristalinos. Os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Dados estruturais e índices de refinamento para o ZnO e para as nanopartículas core@shell ZnO@Cr e ZnO@Ni

Dados cristalográficos			
Fase	ZnO	ZnO@Cr	ZnO@Ni
Temperatura de calcinação	700°C	600°C	600°C
Sistema cristalino	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Grupo espacial	P63mc (186)	P63mc (186)	P63mc (186)
$a \text{ (\AA)}$	3,2493	3,2494	3,2492
$c \text{ (\AA)}$	5,2042	5,2044	5,2039
$V \text{ (\AA}^3\text{)}$	47,58	47,59	47,58
Índices do refinamento			
Programa	FullProf	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial-ordem 6	Polinomial-ordem 6	Polinomial-ordem 6
Função para formato de pico	Pseudo-Voight	Pseudo-Voight	Pseudo-Voight
cR_p	7,02	8,91	8,07
cR_{wp}	9,77	14,4	13,0
R_{exp}	5,56	5,88	5,65
R_{Bragg}	1,59	2,59	2,00
R_f	1,63	2,41	2,02
χ^2	3,51	5,88	5,65

Todos os indicadores estatísticos de qualidade do refinamento estrutural, encontrados para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni apresentam valores satisfatórios, indicando que o modelo estrutural adotado é adequado. Os dados da Tabela 5 mostram ainda que, em comparação com os valores obtidos para o ZnO, os parâmetros de rede obtidos para os sistemas recobertos mostraram-se praticamente invariantes. Resultados semelhantes são observados para os valores de volume de célula unitária. Estes resultados são coerentes com a obtenção de um sistema core@shell composto pelo ZnO cristalino recoberto com uma camada amorfa tanto de Cr quanto de Ni.

As tabelas 6, 7 e 8 listam os dados de ocupação relativa, coordenadas atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial, obtidos no refinamento de Rietveld para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni, respectivamente.

Tabela 6. Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P, para o pó precursor de ZnO calcinado a 700°C por 2 horas.

Átomos	Posição Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B_{iso} (Å ²)	P
Zn	2b	0,33330	0,66670	0,0000	0,585	0,46
O	2b	0,33330	0,66670	0,38204	0,834	0,49

Tabela 7. Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P, para o pó precursor de ZnO@Cr calcinado a 600°C por 2 horas.

Átomos	Posição Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B_{iso} (Å ²)	P
Zn	2b	0,33330	0,66670	0,0000	0,613	0,26
Cr	2b	0,33330	0,66670	0,0000	0,613	0,26
O	2b	0,33330	0,66670	0,37883	0,858	0,51

Tabela 8. Coordenadas atômicas, parâmetro térmico isotrópico B_{iso} , ocupação relativa P , para o pó precursor de ZnO@Ni calcinado a 600°C por 2 horas.

Átomos	Posição Wyckoff	x/a	y/b	z/c	B_{iso} (Å ²)	P
Zn	2b	0,33330	0,66670	0,0000	0,450	0,25
Ni	2b	0,33330	0,66670	0,0000	0,450	0,25
O	2b	0,33330	0,66670	0,38021	0,808	0,49

Analisando os valores do parâmetro térmico isotrópico (B_{iso}) observa-se que ocorre um aumento deste parâmetro com o recobrimento de Cr sobre a estrutura do ZnO. Em contra partida, para os recobrimentos de Ni sobre a estrutura do ZnO observa-se uma diminuição de B_{iso} , indicando que neste sistema ocorre um menor grau de desordem estática.

A partir dos dados de ocupação relativa, coordenadas atômicas, parâmetros de rede e grupo espacial, obtidos no refinamento, foi possível simular a estrutura cristalográfica para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni, utilizando o programa Diamond 3.2[®] [93]. As figuras 58, 59 e 60 mostram as estruturas obtidas.

Figura 58. Representações esquemáticas da estrutura wurtzita do ZnO: a) estrutura cristalográfica ao longo do eixo abc, b) super célula ao longo do eixo abc, c) sítio tetraédrico catiônico.

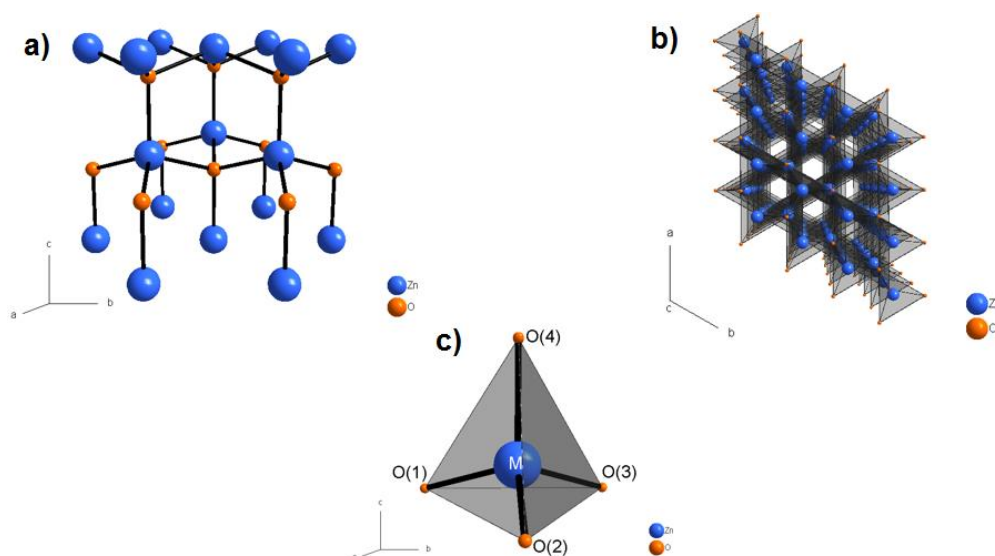


Figura 59. Representações esquemáticas da estrutura do ZnO@Cr_3shell: a) estrutura cristalográfica ao longo do eixo abc, b) super célula ao longo do eixo abc, c) sítio tetraédrico catiônico.

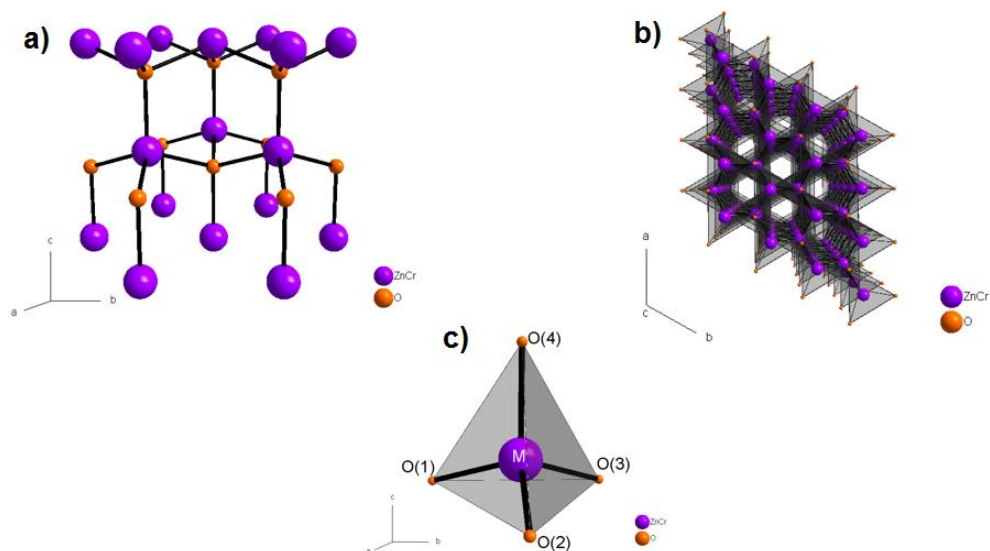
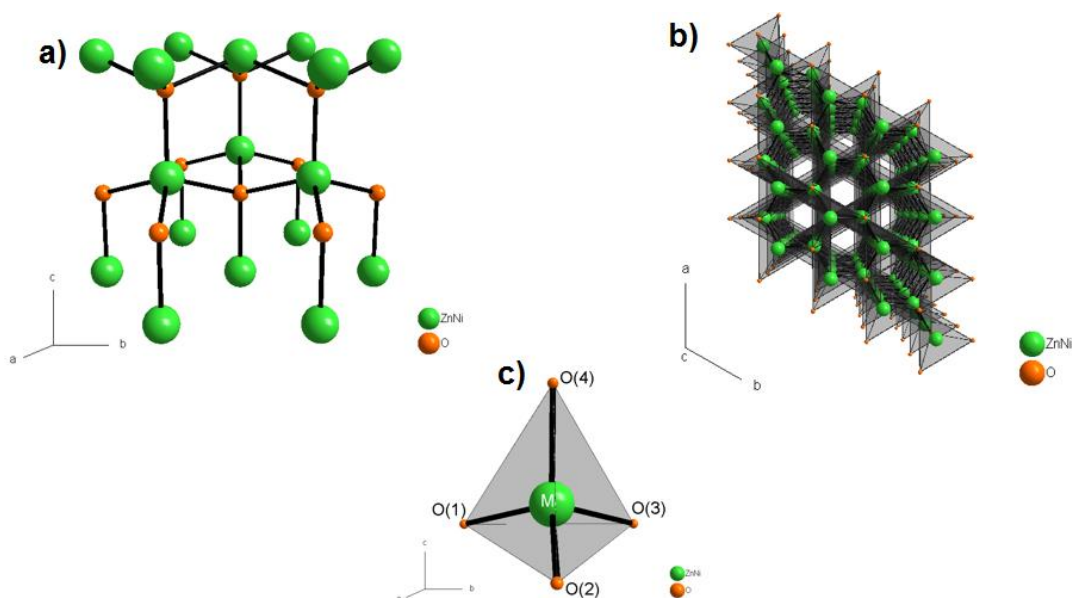


Figura 60. Representações esquemáticas da estrutura do ZnO@Ni_3shell: a) estrutura cristalográfica ao longo do eixo abc, b) super célula ao longo do eixo abc, c) sítio tetraédrico catiônico.



Os resultados obtidos, a partir do refinamento, mostraram que para o ZnO, o melhor grau de refinamento foi obtido considerando o sítio tetraédrico catiônico

ocupado por íons Zn^{2+} e os sítios tetraédricos aniônicos ocupados pelos íons O^{2-} , em um sistema de coordenação do tipo (4,4), característico da estrutura wurtzita do ZnO [39,40].

Para as estruturas recobertas (ZnO@Cr e ZnO@Ni), o melhor grau de refinamento foi obtido com o sítio tetraédrico catiônico ocupado equivalentemente por íons Zn^{2+} e por íons dos metais de recobrimento, enquanto os sítios tetraédricos aniônicos são ocupados pelos íons O^{2-} , mantendo um sistema de coordenação do tipo (4,4), característico da estrutura wurtzita do ZnO [39,40]. Também, a partir da construção das estruturas cristalográficas dos sistemas investigados, foram determinadas as distâncias interatômicas metal – oxigênio (M – O) nos tetraedros que compõem a estrutura. Os valores obtidos são listados na Tabela 9.

Tabela 9: Distâncias de ligação metal – oxigênio nas estruturas do ZnO e dos sistemas ZnO@Cr e ZnO@Ni

Distâncias de ligação (Å)	ZnO	ZnO@Cr	ZnO@Ni
M*—O1	1,9738	1,9791	1,9767
M*—O2	1,9740	1,9793	1,9769
M*—O3	1,9740	1,9793	1,9769
M*—O4	1,9880	1,9714	1,9785

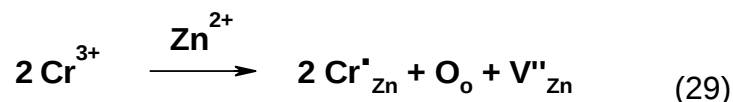
* para as estruturas recobertas M pode representar Zn, Cr ou Ni.

Os resultados na tabela 9 mostram que para as ligações M—O1 a M—O3, associadas aos eixos a e b da estrutura do ZnO, os recobrimentos provocam um pequeno aumento nas distâncias de ligação nestas direções. Em contra partida para as ligações M—O4, associadas às ligações no eixo c da estrutura do ZnO, observa-se uma pequena diminuição das ligações, sendo esta diminuição maior para o recobrimento com Cr.

Conforme já exposto, o modelo de refinamento proposto para as estruturas recobertas leva em conta a substituição parcial de íons Zn^{2+} na estrutura do ZnO por metais do recobrimento (Cr e Ni). De acordo com os dados estatísticos do refinamento

(tabela 5) este modelo é adequado. Assim, pode-se supor que as variações nas distâncias de ligação estejam associadas à formação de uma pequena quantidade de solução sólida na interface ZnO/recobrimento.

De acordo com a literatura, a formação de uma solução sólida de Cr em ZnO é possível até limites de 8% em mol de Cr, limite a partir do qual um composto amorfo de cromo começa a ser formado ($2\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). A partir de 33% em mol, uma fase secundária do tipo espinélio é observada (ZnCr_2O_4) [52]. A formação da solução sólida, com a entrada do cromo na estrutura do ZnO, pode levar à formação de vacâncias de zinco, a fim de se obter uma compensação de cargas, como mostrado na equação (29) [52]:



Para a formação de solução sólida de Ni em ZnO, a literatura reporta ser possível para limites até 3% em mol do cátion substituinte, com ou sem aparecimento de uma fase secundária [47,48]. Uma vez que neste trabalho, tanto para Cr quanto para Ni a porcentagem total de elemento recobridor, após três coberturas foi de 3% em mol, a suposição em ambos os casos é aceitável.

Convém destacar que esta suposição não contraria os resultados já obtidos por microscopia eletrônica de transmissão e também por difração de raios X. Leppert *et al.* [120], em um estudo com nanopartículas core@shell de Au e Pt, realizaram uma simulação computacional dos parâmetros de rede do sistema, aplicando a regra de Vegard e posteriormente compararam os resultados com valores obtidos a partir de difração e espalhamento de raios X em amostras reais. De acordo com os autores, em uma simulação contendo cerca de 64% em Au no sistema, o valor obtido de parâmetro de rede apontava uma presença de apenas 44%. Assim, para a baixa concentração de recobrimento utilizada neste trabalho, é possível que os difratogramas de raios X isoladamente não possam evidenciar claramente a formação de uma solução sólida tal como no refinamento. Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de transmissão evidenciaram que o recobrimento é majoritariamente amorfo o que certamente está influenciando este comportamento.

5.4.6 Determinação do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni

O tamanho médio de cristalito para o ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni foi determinado utilizando o programa Jade 8 Plus ^[89]. O programa calcula o tamanho médio de cristalito aplicando a equação de Scherrer ^[87,88]. Considerou-se o alargamento da largura média a meia altura (FWHM) das linhas de difração do difratograma experimental para as famílias de planos (100), (002), (101), (110) e (103). Os fatores instrumentais foram corrigidos utilizando o padrão de silício (Si). A microdeformação da rede cristalina dos materiais investigados foi calculada utilizando-se a equação de Williamsom-Hall descrita na seção 4.2.3 deste trabalho ^[87].

5.4.6.1 Evolução do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para os pós de ZnO tratados termicamente entre 400 e 700°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.

A tabela 10 mostra os valores de tamanho médio de cristalito, microdeformação da rede cristalina e os valores de correlação linear para os pós precursores de ZnO calcinados entre 400 a 700°C por 2 horas.

Tabela 10. Tamanho médio de cristalito (D), microdeformação de rede (η) e coeficiente de correlação (R) para o pó precursor de ZnO tratado termicamente em diferentes temperaturas.

Temperatura de calcinação	D (nm)	η	Coeficiente de correlação linear (R^2)
400°C	10,33	0,0016	0,484
500°C	17,60	0,0013	0,738
600°C	25,40	0,0009	0,835
700°C	32,40	0,0008	0,920

O maior tamanho médio de cristalito foi observado para o pó precursor calcinado a 700°C. O aumento do tamanho médio de cristalito, com o aumento da temperatura de calcinação, está relacionado ao maior fornecimento de energia térmica, aumentando o processo de difusão e a nucleação dos cristais ^[121]. Com relação a microdeformação da rede, observa-se um menor valor de microdeformação com o aumento da temperatura de calcinação. Este resultado pode estar associado ao fato de que, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, o cristal cresce e consequentemente ocorre uma diminuição do grau de desordem relacionada à diminuição das tensões internas no cristal ^[88,121]. Resultados semelhantes foram obtidos por Zak et. al. ^[109].

A análise do método gráfico de Williamson-Hall (vide Apêndice B) indica que o aumento da temperatura de calcinação leva a uma distribuição mais homogênea das partículas e dos defeitos, verificada pelo aumento do coeficiente de correlação linear.

5.4.6.2 Evolução do tamanho médio de cristalito e da microdeformação da rede para os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni tratados termicamente a 600°C por 2 horas em atmosfera estática de ar

Os valores de tamanho médio de cristalito e microdeformação de rede para os pós precursores de ZnO@Cr e ZnO@Ni, tratados termicamente a 600°C por 2 horas, são listados na tabela 11. Para fins comparativos também são listados os dados obtidos para o ZnO na seção anterior (5.4.5.2).

Tabela 11. Tamanho médio de cristalito (D), microdeformação de rede (η) e coeficiente de correlação (R) para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.

Material	D (nm)	η	Coeficiente de correlação linear (R^2)
ZnO	32,40	0,0008	0,920
ZnO@Cr	37,40	0,0005	0,952
ZnO@Ni	31,80	0,0010	0,956

Os dados da tabela 11 mostram que, o recobrimento de Cr (raio iônico 0,75 Å) ^[52] sobre a estrutura do ZnO (raio iônico Zn = 0,74 Å) ^[109] levou a um aumento no tamanho médio de cristalito e a uma diminuição da microdeformação da rede cristalina. Em contra partida, o recobrimento com Ni (raio iônico 0,69 Å) ^[109] levou a uma diminuição no tamanho médio de cristalito e um aumento da microdeformação na rede cristalina. As variações no tamanho médio de cristalito e na microdeformação de rede, durante os recobrimentos, estão associadas à formação de agregados e mecanismos de transporte de massa. No caso específico do Cr, este processo levou a uma maior taxa de aniquilação de defeitos aumentando a cristalinidade e diminuindo a microdeformação. Para o Ni, o processo de recobrimento levou a uma diminuição da taxa de aniquilação de defeitos, diminuindo a cristalinidade e aumentando a microdeformação. Estas observações estão de acordo com os valores de parâmetro térmico isotrópico discutidos na seção 5.4.5.1. Conforme foi discutido os pós de

ZnO@Ni apresentaram uma menor desordem estrutural estática o que pode estar associado a esta diminuição no tamanho médio de cristalito.

Finalmente, os dados obtidos a partir do método gráfico de Williamson-Hall (Apêndice B) indicam que, os recobrimentos levam a uma distribuição mais homogênea das partículas e dos defeitos, verificada pelo aumento do coeficiente de correlação linear.

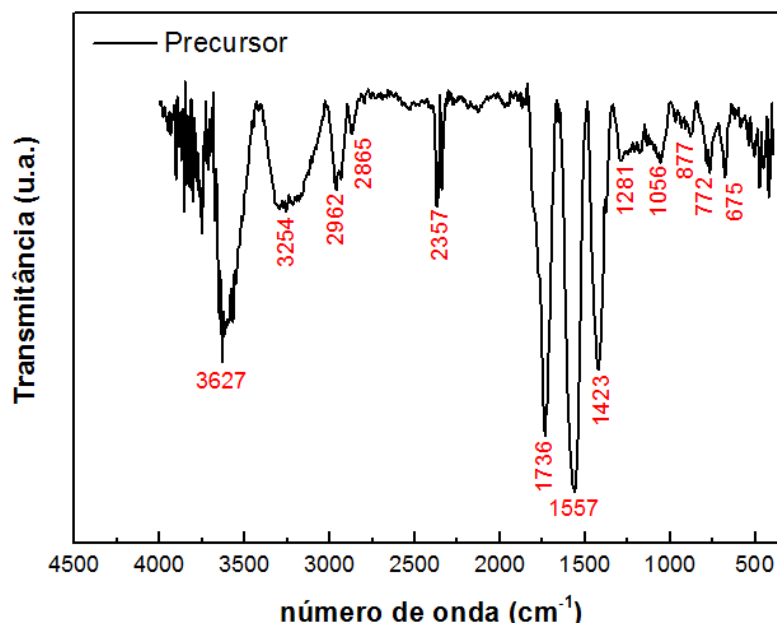
5.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho

A análise dos modos vibracionais, característicos das ligações químicas presentes nos materiais investigados, foi realizada utilizando a espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho.

5.5.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para o pó precursor de ZnO sem tratamento térmico e para os pós precursores tratados termicamente entre 400 e 700°C

O espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do ZnO sem tratamento térmico é mostrado na figura 61.

Figura 61. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} , para o pó precursor de ZnO sem tratamento térmico.

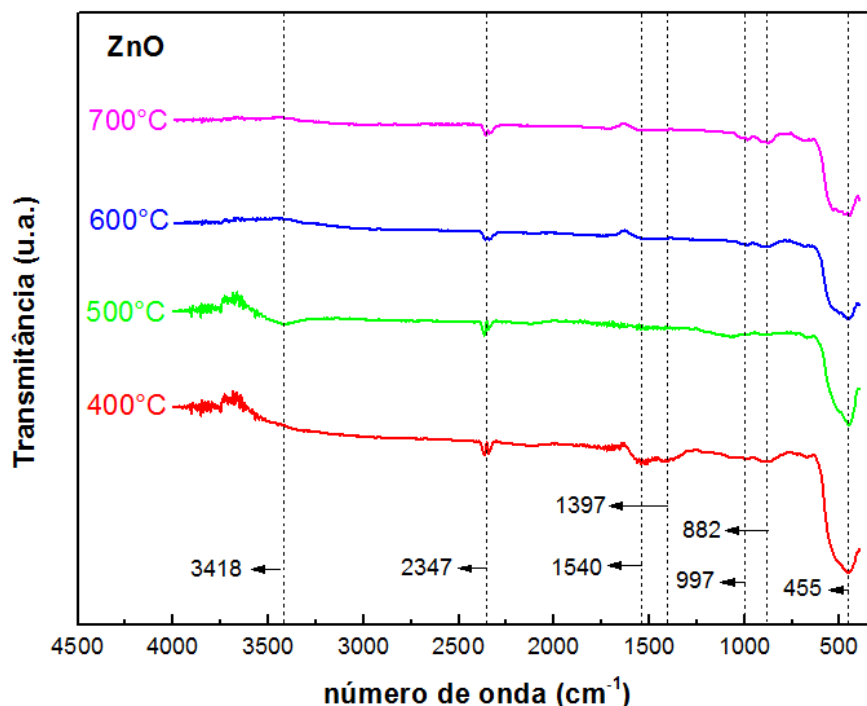


Na região de 3627-3524 cm^{-1} , o espectro do pó precursor do ZnO, sem tratamento térmico, mostra duas bandas largas relacionadas ao estiramento simétrico de grupos hidroxila (OH^-) [122]. A banda em 3627 cm^{-1} pode ser associada a moléculas de água adsorvidas na superfície do pó. Vibrações de deformação deste grupo podem ser observadas na região de 1557 cm^{-1} [122]. A banda em 3524 cm^{-1} pode ser associada a hidroxila de grupos álcool presentes nos reagentes de partida (ácido cítrico e etilenoglicol) [122].

O espectro do pó precursor mostra também bandas associadas ao estiramento C=O de ésteres [122], relacionadas ao poliéster formado durante a síntese pelo método Pechini na região de 1736 cm^{-1} . No intervalo de 2962-2865 cm^{-1} , e no intervalo de 1423 a 1056 cm^{-1} são identificadas bandas associadas ao estiramento simétrico de grupos C-O e a deformação simétrica de grupos C-H [122]. Estes modos vibracionais podem ser relacionados a grupos carboxilato e C-H presentes nos reagentes de partida utilizados na síntese, bem como ao poliéster formado durante a síntese pelo método Pechini. Vibrações de deformação assimétrica destes grupos C-H são observadas em 1557 cm^{-1} [122]. No intervalo de 877-675 cm^{-1} , são observadas bandas relacionadas aos estiramentos C-C [122], associadas tanto aos reagentes de partida quanto à formação do poliéster durante a síntese pelo método Pechini.

A figura 62 mostra os espectros vibracionais de absorção para os pós precursores do ZnO tratado termicamente entre 400 e 700°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.

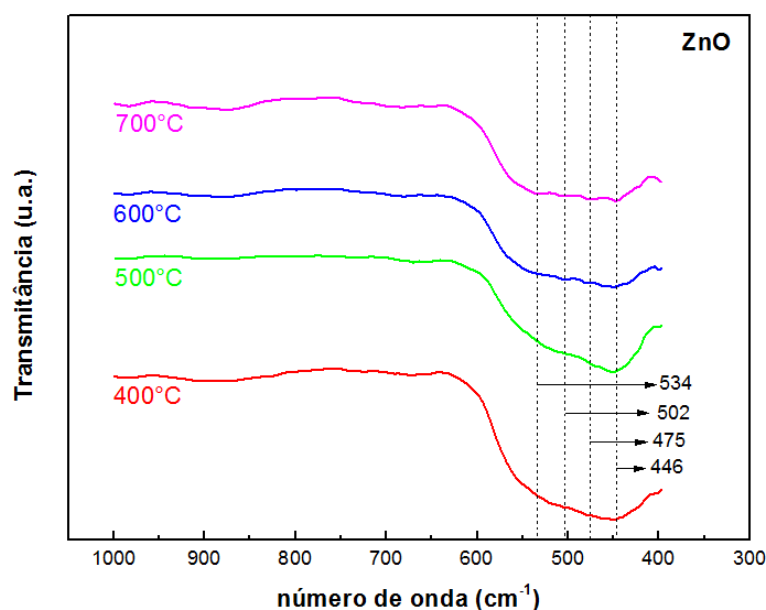
Figura 62. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} , para o pó precursor de ZnO tratado termicamente entre 400 e 700°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.



De modo geral, os espectros na figura 62 mostram a presença de bandas na região de 3418 cm^{-1} associadas ao estiramento do grupo OH ^[122], relacionado às moléculas de água adsorvidas sobre a superfície dos pós. Vibrações de deformação deste grupo podem ser observadas em 1540 cm^{-1} ^[122]. A banda na região de 2347 cm^{-1} pode ser associada ao estiramento simétrico do dióxido de carbono ^[122] presente na atmosfera de medida. Os espectros mostram também bandas na região de 1397-882 cm^{-1} associadas aos estiramentos C-C e C-O ^[122], relacionados a grupos carboxilatos provenientes dos reagentes de partida (ácido cítrico e etilenoglicol), bem como do poliéster formado durante a síntese pelo método Pechini, o que indica a presença de uma pequena fração de matéria orgânica não decomposta do pó precursor. Entretanto, em comparação ao que se observa para o pó precursor, estas bandas apresentam intensidade praticamente irrelevante. Na região de 455 cm^{-1} ^[123],

para os pós precursores calcinados a partir de 400°C, pode ser observada uma banda de maior intensidade relacionada às ligações Zn-O na estrutura do tipo wurtzita hexagonal [39,43,104,122]. Esta região é mostrada em ampliação na figura 63.

Figura 63. Espectro de absorção na região do infravermelho, entre 1000 e 400 cm^{-1} , para o pó precursor do ZnO tratado termicamente entre 400 e 700°C.



De acordo com a figura 63, o modo vibracional observado em 455 cm^{-1} na figura 62 desdobra-se em quatro, sendo observadas bandas em 534, 502, 475 e 446 cm^{-1} . Este desdobramento pode ser associado à presença de ligações Zn-O com diferentes comprimentos na estrutura wurtzita hexagonal [124]. Para esta estrutura são esperados apenas dois modos vibracionais ativos no infravermelho (A_1 e E_1) [125], associados às ligações no plano basal e uniaxial da estrutura [39,40]. Conforme mencionado na seção 2.2, estes dois tipos de ligação possuem comprimentos de 1,992 Å e 1,973 Å respectivamente [39]. Entretanto, na seção 5.4.5 os refinamentos estruturais para o ZnO mostraram a presença de quatro tipos de ligações associados aos tetraedros que compõem a estrutura wurtzita com três diferentes comprimentos de ligação. Este fato é compatível com o desdobramento das bandas Zn-O observado na figura 63. A atribuição das bandas é listada na tabela 12.

Tabela 12. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para o pó precursor do ZnO sem tratamento térmico e para os pós precursores tratados termicamente entre 400 e 700°C por 2 horas.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	Referência
ν_{sim} (OH) da água e de álcoois	3627-3418	[122]
ν_{sim} (C-H)	2962 – 2865	[122]
ν_{sim} (CO ₂)	2357-2347	[122]
ν_{sim} (C=O) éster	1736	[122]
δ O-H	1557-1540	[122]
δ_{ass} C-H	1423	[122]
ν (C-O) éster e δ_{sim} C-H	1397-1056	[122]
ν_{sim} (C-C)	997-675	[122]
Vibrações Zn-O	534-446	[122],[123]

5.5.2 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para os pós precursores de ZnO@Cr e ZnO@Ni calcinados a 600°C por 2 horas.

A figura 64 mostra os espectros vibracionais de absorção para os pós de ZnO e para os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni tratados termicamente a 700 e a 600°C por 2 horas, respectivamente. A figura 65 mostra, em ampliação, a região de 1000 a 400°C cm⁻¹, dos espectros mostrados na figura 67.

Figura 64. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.

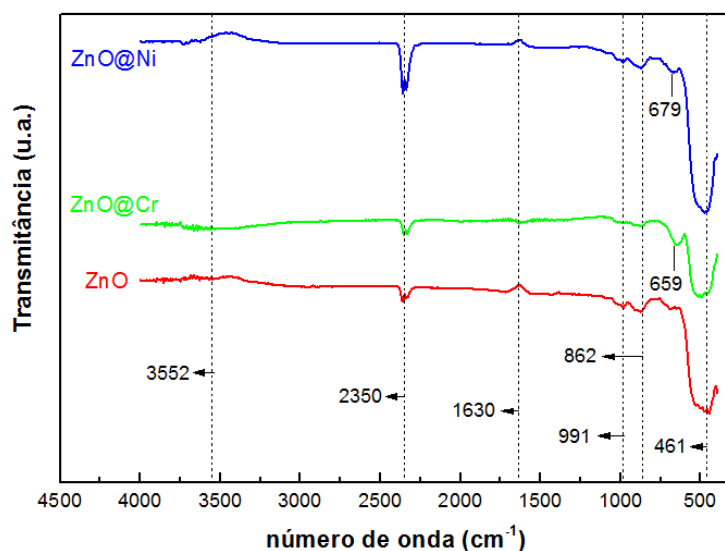
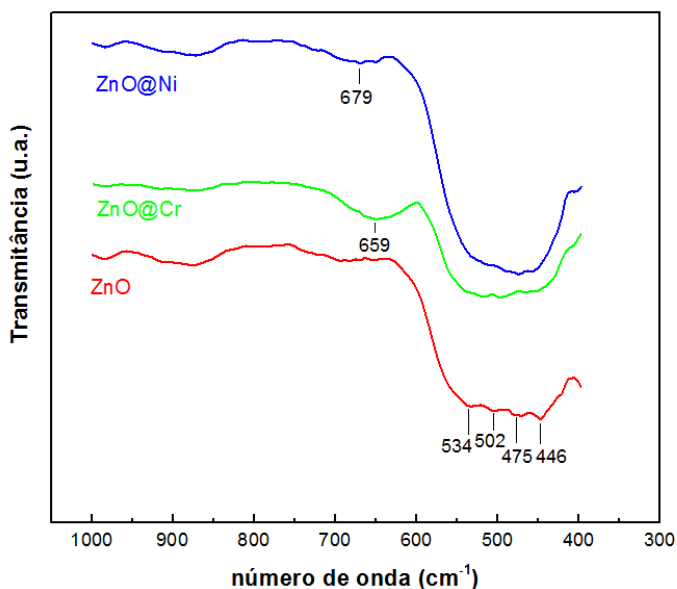


Figura 65. Espectros de absorção na região do infravermelho entre 1000 e 400 cm^{-1} , para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.



De modo geral, nos espectros da figura 64 identificam-se bandas associadas a moléculas de água adsorvidas sobre a superfície dos pós em 3552 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} [122], e de bandas associadas à presença de dióxido de carbono na atmosfera de medida em 2350 cm^{-1} [122]. Bandas associadas à presença de matéria orgânica oriunda

dos reagentes de partida utilizados nas sínteses, bem como do precursor sem tratamento térmico, são observadas em torno de 991-862 cm^{-1} [122].

No intervalo entre 679 – 455 cm^{-1} são observadas bandas atribuídas a vibrações metal – oxigênio [52,123,127] presentes nos sistemas investigados, que podem ser melhor visualizadas na figura 65. Além das bandas características das ligações Zn-O na estrutura hexagonal tipo wurtzita, também podem ser observadas vibrações metal – oxigênio em maiores números de onda (679 e 659 cm^{-1}). Convém destacar que para o material contendo Cr, a formação da banda em 659 cm^{-1} foi bem evidente, entretanto para o material contendo Ni, foi difícil identificar claramente a formação da banda em 679 cm^{-1} , especialmente nos espectros ampliados (figura 68). Diante disso foi realizada a deconvolução dos espectros como será discutido na seção 5.5.2.1.

Como mencionado anteriormente neste trabalho, na estrutura wurtzita, o cátion ocupa o centro de um tetraedro distorcido, sendo rodeado por quatro ânions nos vértices e vice-versa [39,41]. Embora o arranjo tetraédrico seja característico de uma ligação covalente sp^3 , na wurtzita a ligação Zn-O apresenta alto grau de ionicidade [39-43]. Com a formação dos recobrimentos de Cr e Ni, considerando a possível formação de uma solução sólida, a ligação metal – oxigênio tem sua constante de força alterada em função das massas dos átomos o que ocasiona o surgimento de bandas metal – oxigênio em maior número de onda (679 e 659 cm^{-1}), em relação a banda característica da ligação Zn-O. A atribuição das bandas para os pós de ZnO@Cr e para os pós de ZnO@Ni é listada na tabela 13.

Tabela 13. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	Referência
ν_{sim} (OH) da água	3552	[122]
ν (CO_2)	2350	[122]
δ (OH)	1630	[122]
ν (C-C)	991-862	[122]
Vibrações metal* - oxigênio	679-455	[52], [123], [127]

* onde metal pode representar Zn, Cr ou Ni.

5.5.2.1 Análise Quantitativa dos Espectros de Infravermelho dos pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni

Conforme discutido na seção 5.5.2, para os sistemas recobertos identificou-se o aparecimento de bandas em maior número de onda nos espectros de infravermelho (figura 64 e 65). Entretanto, a visualização destas bandas, mesmo nos espectros ampliados foi difícil. Assim, a fim de esclarecer a dúvida quanto a formação ou não destas bandas, uma análise quantitativa das ligações observadas na região característica do ZnO foi realizada a partir da deconvolução dos espectros de infravermelho, utilizando o programa Peakfit ^[126]. O software analisa bandas ocultas em todo intervalo de análise, no modo de absorbância, e faz a separação de bandas não definidas (ou sobrepostas) nos espectros obtidos ^[126]. Durante o procedimento de deconvolução, o programa faz uso de um ajuste de dados usando funções de Gauss, as quais ajustam as bandas em deconvolução com as bandas originais do espectro ^[126]. As deconvoluções dos espectros para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni são mostradas nas figuras 66, 67, e 68

Figura 66. Espectro de absorção na região do infravermelho do ZnO e seu respectivo ajuste teórico.

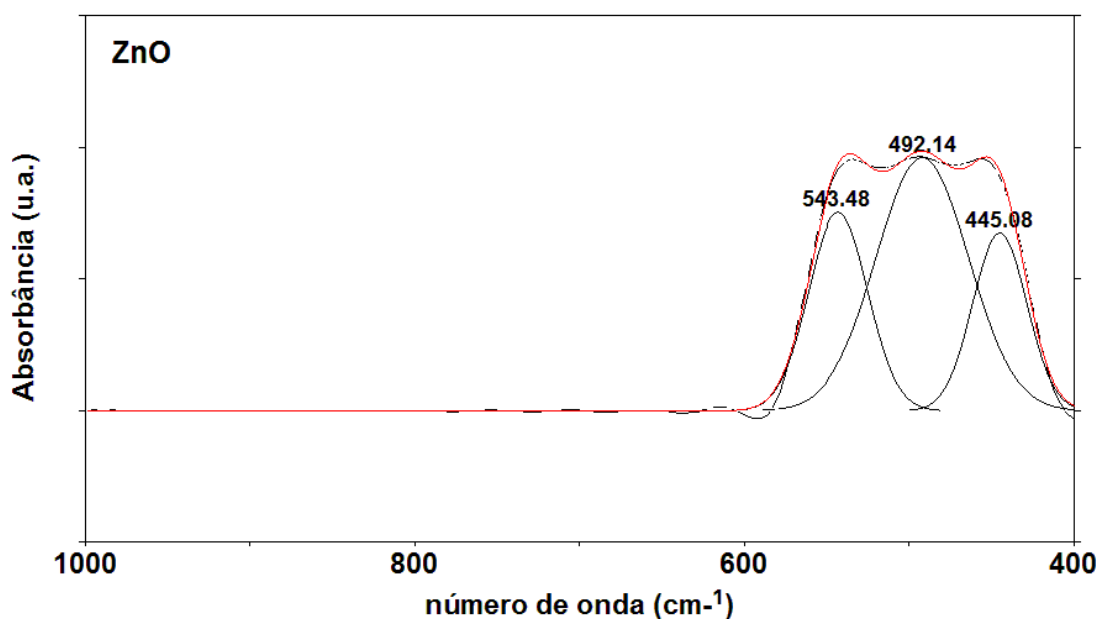


Figura 67. Espectro de absorção na região do infravermelho do ZnO@Cr e seu respectivo ajuste teórico.

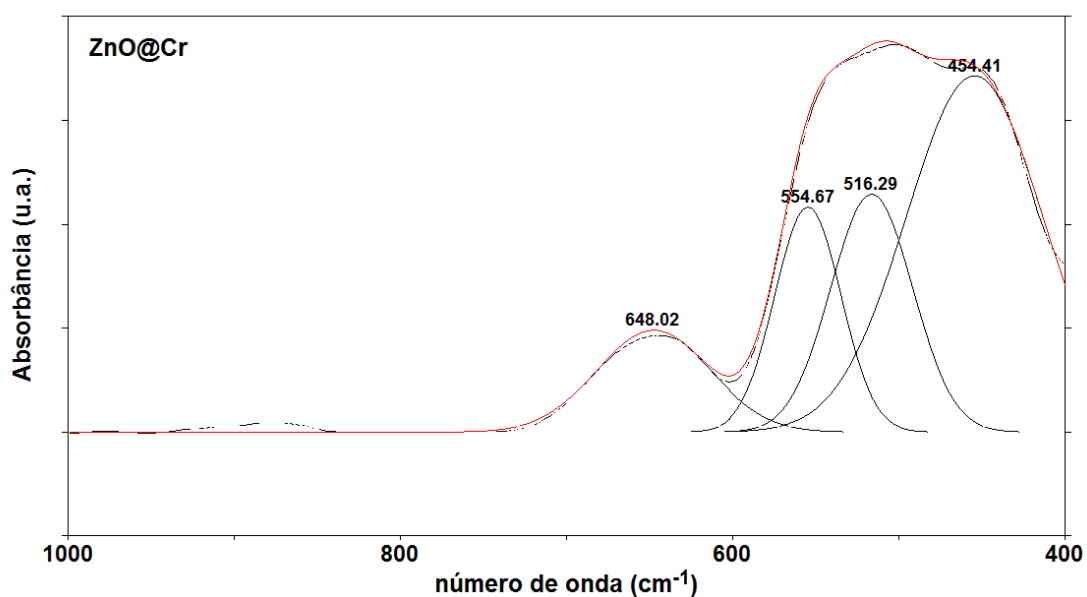
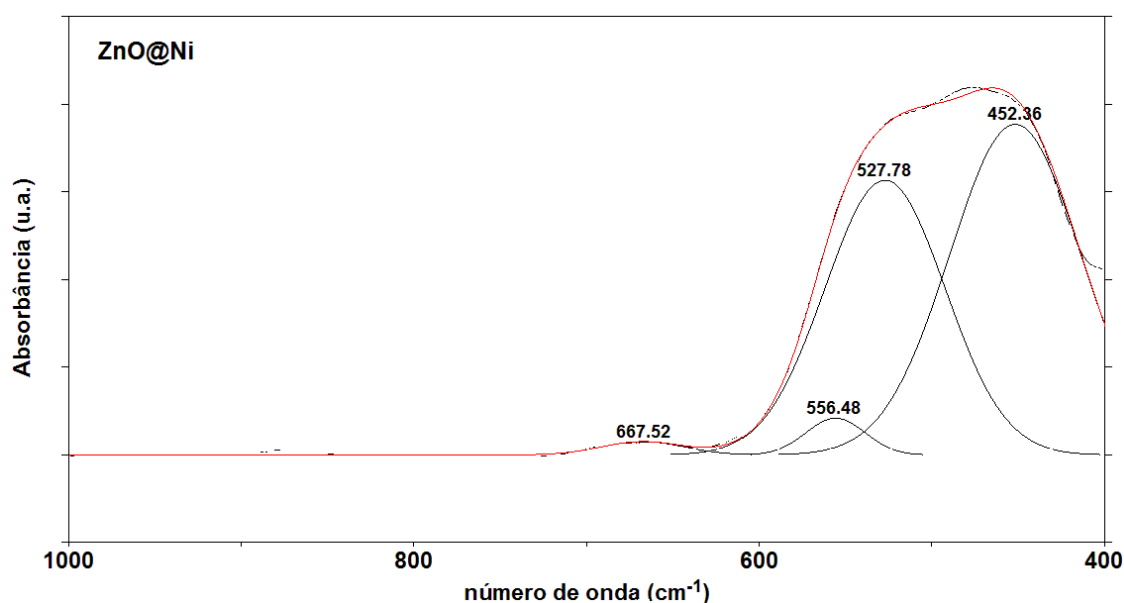


Figura 68. Espectro de absorção na região do infravermelho do ZnO@Ni e seu respectivo ajuste teórico.



As Tabelas 14, 15 e 16 listam os centros das bandas, os valores da largura a meia altura (FWHM) e a área atribuída através da deconvolução dos pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni respectivamente.

Tabela 14: Valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro do ZnO.

Número de onda (cm ⁻¹)	Área	FWHM
445,08	21,39	38,62
492,14	52,19	66,11
543,48	26,42	42,66
<i>Coeficiente de correlação (R²) = 0,9939</i>		

Tabela 15: Valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro do ZnO@Cr.

Número de onda (cm ⁻¹)	Área	FWHM
454,41	51,29	96,44
516,29	20,63	58,12
554,67	15,81	47,14
648,02	12,26	80,66
<i>Coeficiente de correlação (R²) = 0,9982</i>		

Tabela 16: Valores do centro da banda de absorção, largura a meia altura (FWHM) e a área atingida pela deconvolução do espectro do ZnO@Ni.

Número de onda (cm ⁻¹)	Área	FWHM
452,36	54,42	89,47
527,78	41,61	82,04
556,48	2,73	40,32
667,52	1,40	56,79
<i>Coeficiente de correlação (R²) = 0,9973</i>		

A partir das deconvoluções foi observado, na estrutura do ZnO, um conjunto de três bandas entre 400 e 700 cm⁻¹, onde todas as bandas foram atribuídas à ligações

Zn - O [37,43]. Resultados semelhantes foram obtidos para as estruturas recobertas. Embora não tenham sido identificadas quatro bandas associadas às ligações Zn-O como mostrado nas figuras 64 e 65, este resultado está em acordo com os três diferentes comprimentos de ligações identificados no refinamento estrutural pelo Método de Rietveld (seção 5.4.5.1), caracterizando três tipos diferentes de ligações Zn - O. Com relação a posição destas bandas de modo geral, em todas as deconvoluções, as posições das bandas diferiram daquelas estabelecidas por atribuição tentativa (figuras 64 e 65). Entretanto estas variações foram pequenas o que indica que houve um bom grau de ajuste confirmado pelos valores de correlação linear acima de 0,9.

Finalmente, as deconvoluções para o ZnO@Cr e para o ZnO@Ni apresentaram bandas em $648,02\text{ cm}^{-1}$ e $667,62\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, sendo esta última de baixa intensidade. Bandas nesta região não foram encontradas na deconvolução para o ZnO. Conforme proposto na seção 5.5.2 estas bandas podem ser associadas à presença dos recobrimentos de Cr e Ni sobre a superfície do ZnO, respectivamente. Esta relação pode ser estabelecida considerando uma pequena formação de solução sólida na interface núcleo/revestimento, como foi proposto durante o refinamento estrutural pelo método de Rietveld (seção 5.2.3.1).

5.5.3 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho para o C/amorfo e para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

As figuras 69 e 70 mostram os espectros vibracionais para o C/amorfo e para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

Figura 69. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 a 400 cm^{-1} , para o C/amorfo tratado termicamente a 300°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.

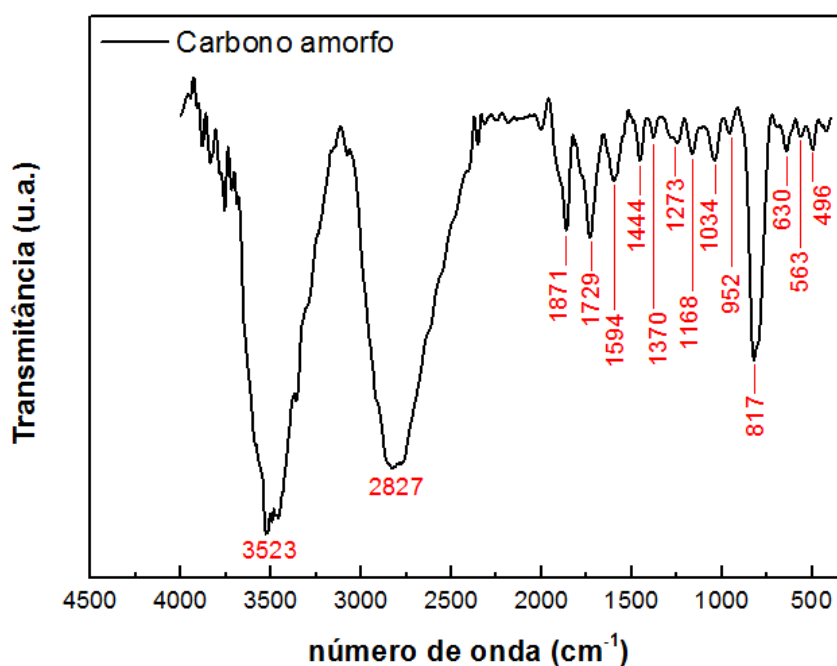
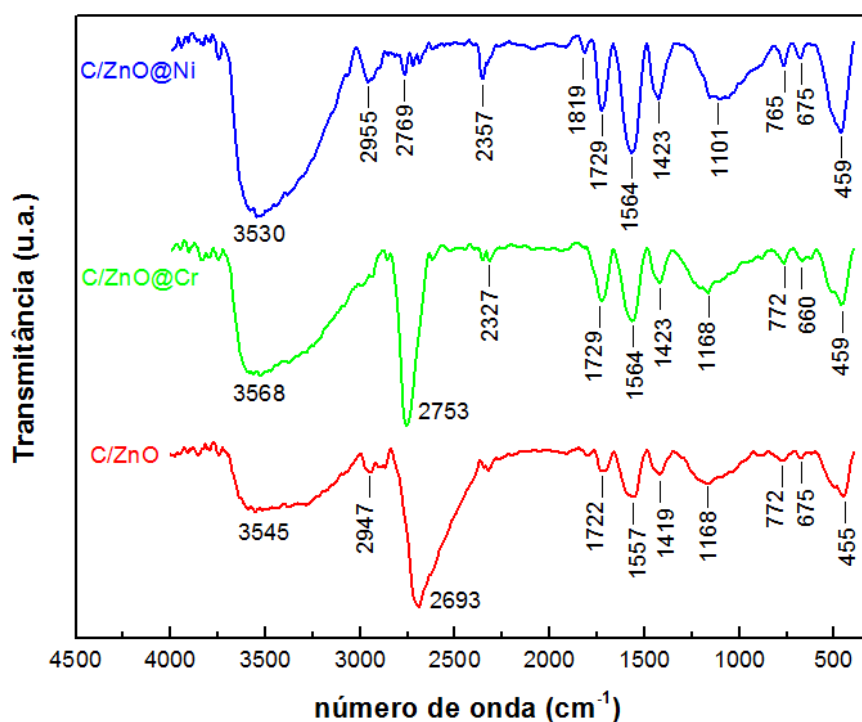


Figura 70. Espectro de absorção na região do infravermelho entre 4000 a 400 cm^{-1} , para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni tratados termicamente a 300°C por 2 horas em atmosfera estática de ar.



Nos espectros obtidos, na região entre 3530-3523 cm^{-1} , observam-se bandas largas e intensas associadas ao estiramento simétrico de grupos hidroxila (OH^-) [68,69,122], relacionados às moléculas de água adsorvidas na superfície dos pós. Vibrações de deformação do grupo OH são observadas entre 1819-1557 cm^{-1} [68,69,122]. No intervalo entre 2947 e 2693 cm^{-1} [68,69,122] são observadas bandas atribuídas ao estiramento C-H [68,69,122], relacionadas tanto aos reagentes de partida (ácido cítrico e etilenoglicol), quanto ao poliéster formado durante o processo de pirólise. Vibrações de deformação do grupo C-H são observadas nas regiões de 1444-1419 cm^{-1} e 1370-1034 cm^{-1} [68,69,122].

Os espectros mostram ainda, bandas associadas ao estiramento do dióxido de carbono (2357 – 2327 cm^{-1}) [68,69,122], presente na atmosfera de medida, bem como bandas associadas ao estiramento C=O (1729 a 1722 cm^{-1}) e C-O (1370 a 1034 cm^{-1}) de ésteres [68,69,122], relacionadas à formação do poliéster durante o processo de pirólise. Também são observadas bandas na região de 952-772 cm^{-1} associadas ao estiramento C-C [68,69,122], que por sua vez também podem ser associadas a reagentes de partida e ao poliéster formado. No intervalo entre 496-459 cm^{-1} são observadas bandas atribuídas a ligações metal – oxigênio tais como Zn-O, Cr-O e Ni-O [52,68,69,122,127]. A tabela 17 lista a atribuição das bandas.

Tabela 17. Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho para o C/amorfo e para os compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

Atribuição	Número de onda (cm^{-1})	Referência
ν_{sim} (OH) da água	3530-3523	[68], [69], [122]
ν_{sim} (C-H)	2947-2693	[68], [69], [122]
ν_{sim} (CO_2)	2357-2327	[68], [69], [122]
ν_{sim} (C=O) éster	1729-1722	[68], [69], [122]
δ O-H	1819-1557	[68], [69], [122]
δ_{ass} C-H	1444-1419	[68], [69], [122]
ν (C-O) éster e δ_{sim} C-H	1370-1034	[68], [69], [122]
ν_{sim} (C-C)	952-772	[68], [69], [122]
Vibrações M-O	660-459	[52],[68], [69], [122], [127]

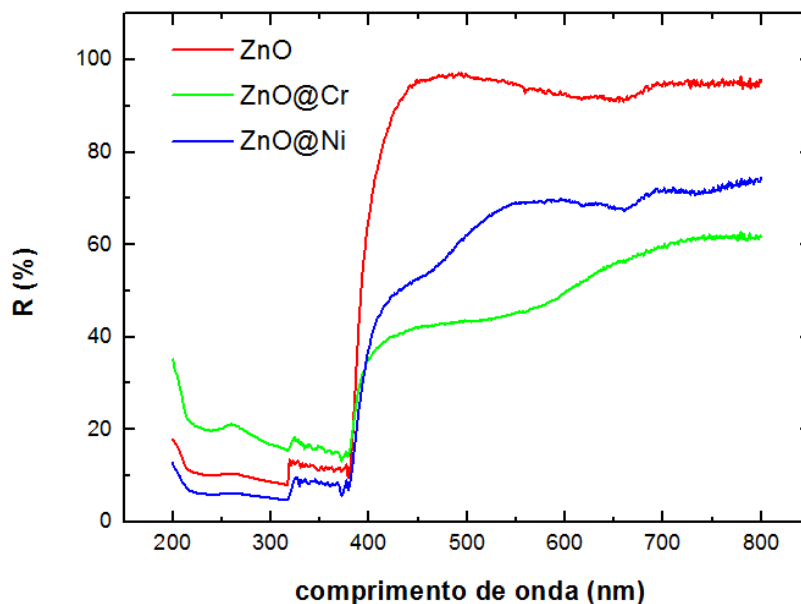
* onde metal pode representar Zn, Cr ou Ni.

5.6 Espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis

O princípio fundamental da fotocatalise se baseia na geração de um par elétron/buraco, como resultado da ativação de um semiconductor por radiação de energia igual ou superior à do seu band gap ^[20,21]. Assim, o conhecimento da estrutura eletrônica de um fotocatalisador é de grande relevância. Entre as técnicas disponíveis para este estudo está a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis), conforme já discutido anteriormente (seção 4.2.5)

Neste trabalho, medidas de reflectância difusa na região do UV-Vis foram realizadas para o ZnO e também para as nanopartículas de ZnO@Cr e ZnO@Ni. A figura 71 mostra os espectros obtidos.

Figura 71. Espectros de reflectância difusa no UV-Vis para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.



Analisando a figura 71 observa-se que o ZnO obtido pelo método Pechini apresenta um perfil característico de semiconductor, como reportado por outros

autores [97,128]. Com relação aos recobrimentos, de modo geral, observa-se que estes provocaram uma intensa redução na reflectância do ZnO a partir de 400 nm, sendo esta redução mais pronunciada para o recobrimento com Cr.

A partir dos dados de reflectância difusa também foram determinados os valores de energia de band gap para os materiais investigados utilizando o método de Tauc [129,130] e a equação de Kubelka-Munk [131].

De acordo com a metodologia proposta por Tauc, Davis e Mott, a energia de band gap pode ser obtida pela seguinte relação:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (30)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência de vibração, α é o coeficiente de absorção, E_g a energia de band gap e A uma constante de proporcionalidade. O expoente n denota a natureza da transição eletrônica, assumindo o valor de $1/2$ para uma transição direta e permitida, $3/2$ para uma transição direta proibida, 2 para uma transição indireta e permitida, 3 para uma transição indireta proibida.

O coeficiente α é obtido a partir dos dados de reflectância através da equação de Kubelka-Munk [131]:

$$\alpha = F(R) = \frac{(1-R)^2}{4R} \quad (31)$$

onde $F(R)$ é a função de Kubelka-Munk e R a reflectância observada para os diferentes comprimentos de onda incidentes. Os comprimentos de onda associados a cada reflectância são transformados em energia (eV), através da relação [129-131]:

$$h\nu = \frac{1239,7}{\lambda} \quad (32)$$

A partir da relação de Tauc e da equação de Kubelka-Munk, traçando um gráfico de $(F(R)h\nu)^{1/n}$ nas ordenadas e $h\nu$ nas abcissas, o valor de energia de band gap é obtido a partir da interseção no eixo das abcissas de uma reta tangente ao ponto de inflexão das curvas obtidas [129-131]. As figuras 72, 73 e 74 mostram os gráficos obtidos pelo método de Tauc para obtenção do band gap dos materiais investigados.

A construção dos gráficos considerou uma transição do tipo permitida e direta ($n = 1/2$).

Figura 72. Gráfico de Tauc para determinação do band gap do ZnO.

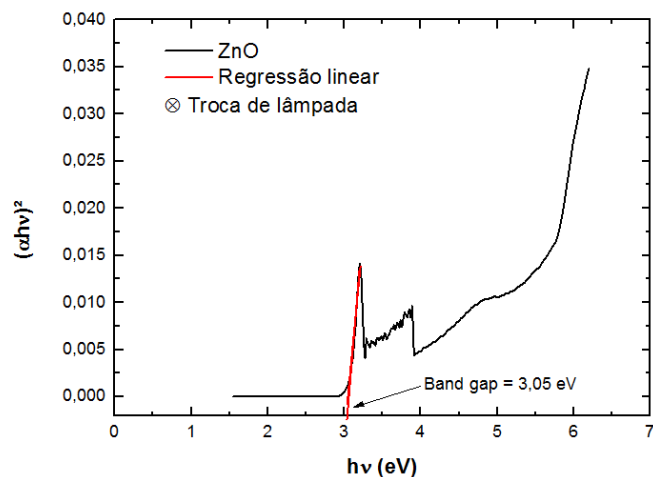


Figura 73. Gráfico de Tauc para determinação do band gap do ZnO@Cr.

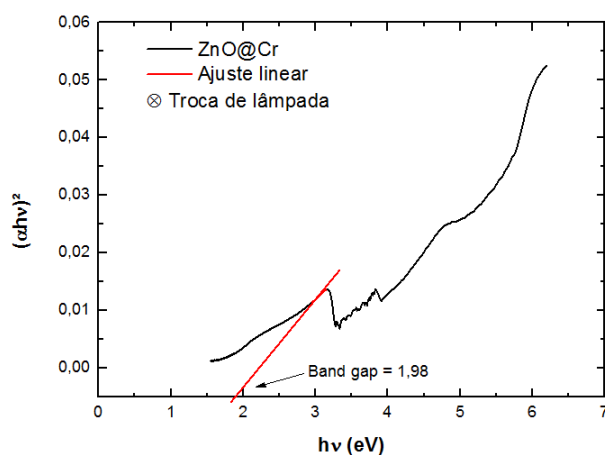
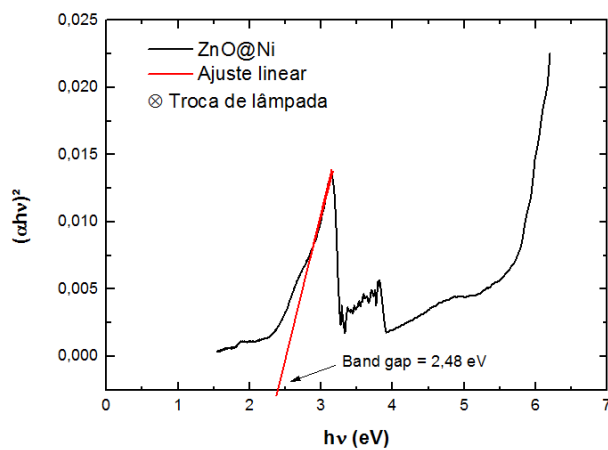


Figura 74. Gráfico de Tauc para determinação do band gap do ZnO@Ni.



A Tabela 18 lista os valores de band gap obtidos bem como os comprimentos de onda associados aos valores obtidos.

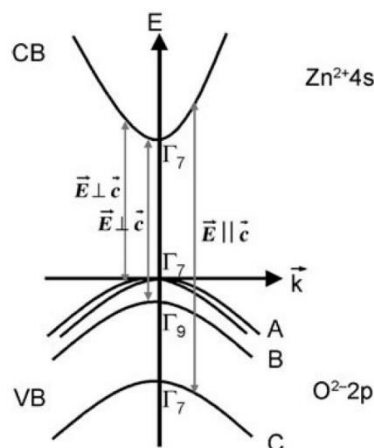
Tabela 18. Energia de band gap e comprimentos de onda associados para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni

Material	Energia de band gap (eV)	λ (nm)
ZnO	3,05	406,46
ZnO@Cr	1,98	626,11
ZnO@Ni	2,48	499,88

Analisando os dados listados na Tabela 18, é possível observar que o ZnO obtido pelo método Pechini obteve um valor de energia da band gap inferior ao reportado em literatura para o ZnO (3,37 eV à temperatura ambiente) ^[40]. Este fato pode estar associado a morfologia das partículas. Kumar et. al. ^[129] investigaram os valores de energia de band gap para nanopartículas de ZnO obtidas por precipitação e calcinadas em diferentes temperaturas. Os autores reportam que para as nanopartículas calcinadas a 700°C obteve-se o menor valor de energia de band gap (3,27 eV), o que foi associado a efeitos de aglomeração das partículas. Com relação as estruturas recobertas, observa-se uma significativa redução nos valores de energia de band gap, especialmente para o material contendo cromo. Nestes materiais, a absorção de energia sofre um deslocamento para região do vermelho no espectro eletromagnético (*red shift*) ^[129].

Para o ZnO, a banda de valência possui um caráter predominantemente p, sendo constituída por orbitais 2p ocupados do íon óxido (O^{2-}) ou de orbitais ligantes sp^3 , podendo sob ação do campo cristalino hexagonal ou de interações de acoplamento spin-órbita ser constituída de três bandas duplamente degeneradas (A, B e C). Em contra partida, a banda de condução possui um caráter predominantemente s, sendo constituída por orbitais vazios 4s do íon Zn^{2+} ou orbitais do tipo sp^3 antiligantes ^[39,42]. A estrutura de bandas do ZnO é mostrada na figura 75.

Figura 75. Estrutura de bandas para o ZnO.



Fonte: Reproduzido de Kinglishirn (2007, p. 787)

Neste sentido, supõe-se que o abaixamento da energia de band gap, em função dos recobrimentos, esteja associada a um mecanismo de transporte de elétrons e buracos entre a matriz (ZnO) e as coberturas, conforme propôs Xie et. al. ^[132] em estudos com holoesferas ocas NiO-ZnO para aplicações fotocatalíticas. De acordo com os autores, quando estes materiais são irradiados com luz UV, portadores de carga (e^-/h^+) são gerados tanto na superfície do NiO quanto na superfície do ZnO. Uma vez que o NiO possui energia de band gap superior ao ZnO (3,42 eV) ^[132], as bandas de valência e de condução deste óxido estão posicionadas energeticamente acima das bandas do ZnO. Assim, os elétrons fotogerados na banda de condução do NiO podem ser injetados na banda de condução do ZnO. Em um raciocínio análogo, os buracos gerados na banda de valência do ZnO podem ser injetados na banda de valência do NiO. O resultado global do processo é uma redução da energia necessária para as transições eletrônicas, ou seja, uma redução na energia de band gap. Vale ressaltar que não apenas este modelo pode explicar os valores encontrados pois existem muitos fatores que alteram o band gap de um material, tais como tamanho médio de partícula, presença de fases espúrias e concentração da camada externa ^[111]. Assim considerando que as nanopartículas ZnO@Cr apresentaram maior tamanho de cristalito (vide seção 5.4.5.2), é esperado que esta maior cristalinidade permita uma aproximação dos níveis energéticos também reduzindo a energia de band gap.

5.7 Condutividade térmica

A condutividade térmica é uma das propriedades físicas mais importantes de um material, uma vez que determina a faixa de trabalho do mesmo [99]. Em fotocatalise, a importância das propriedades térmicas reside no fato de que, um dos fatores limitantes do processo fotocatalítico é a recombinação do par elétron/buraco durante o processo de excitação do fotocatalisador. Este processo é acompanhado da geração de calor [20,21]. Neste sentido, conhecer o comportamento térmico dos materiais sintetizados se faz relevante.

No presente trabalho a investigação da condutividade térmica do ZnO, das nanopartículas de ZnO@Cr e ZnO@Ni, do C/amorfo e dos compósitos C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni foi realizada a partir de medidas em nanofluidos contendo estes materiais. A escolha desta metodologia se justifica pelo fato de que os materiais investigados serão aplicados em processos fotocatalíticos. Assim, medidas de condutividade térmica em meio líquido reproduzem melhor as condições de trabalho do material.

Com relação a escolha do fluido base seria mais efetivo a determinação da condutividade térmica em meio aquoso, uma vez que este é o meio de trabalho majoritário em processos fotocatalíticos. Trabalhos envolvendo a condutividade térmica de nanofluidos aquosos tem sido reportados na literatura [133]. Entretanto, a estabilidade desse tipo de nanofluido é bastante reduzida e o material disperso tem grande tendência a sedimentar por ação de interações eletrostáticas do tipo Van der Waals [102,103]. Optou-se então pela glicerina, que é considerado um fluido padrão de condutividade térmica, além de ser o fluido de calibração do equipamento utilizado [101]. Com relação a massa de material a ser dispersa esta foi determinada em função da disponibilidade de alguns materiais durante a realização das medidas.

A figura 76 mostra os nanofluidos obtidos bem como o fluido base utilizado. De modo geral, os nanofluidos obtidos são do tipo não estáveis, ou seja, apresentam sedimentação após algum tempo. Entre os nanofluidos preparados, os que apresentaram maior velocidade de sedimentação são aqueles contendo materiais

com carbono. Esta observação sugere que estes materiais apresentem baixa molhabilidade frente ao fluido base utilizado. A baixa molhabilidade, por sua vez, é associada a um alto ângulo de contato sólido-líquido, o que configura a este material características hidrofóbicas [133].

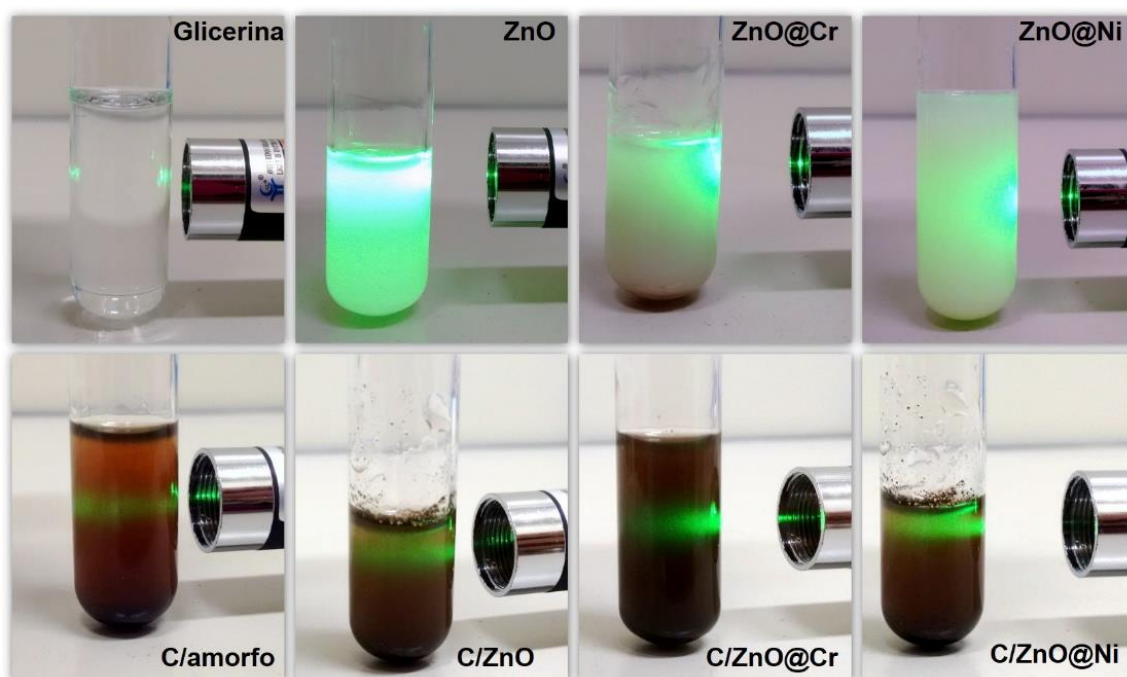
Figura 76. Nanofluidos preparados para as medidas de condutividade térmica.



A figura 77 mostra a investigação da presença das nanopartículas nos nanofluidos utilizando o efeito Tyndall. O Efeito Tyndall é o efeito de dispersão da luz, por partículas coloidais. O fenômeno ocorre porque em uma solução coloidal as partículas são muito pequenas para serem observadas a olho nu, mas são maiores que o comprimento de onda da luz visível [134]. Este efeito é utilizado para confirmação da presença de nanopartículas em nanofluidos [135]. Analisando a figura 77 observa-se que os nanofluidos preparados a partir do ZnO e das nanopartículas de ZnO@Cr e ZnO@Ni apresentam a maior dispersão da luz, o que pode ser associado a maior presença de partículas suspensas. Entre os nanofluidos preparados a partir das nanopartículas core@shell, o nanofluido de ZnO@Cr apresentou menor dispersão de luz, quando comparado ao nanofluido de ZnO. Conforme já mencionado nesta discussão, um dos fatores que influenciam a estabilidade de nanofluidos são interações de atração e repulsão de Van der Waals [102,103,133]. Uma vez que as nanopartículas de ZnO@Cr apresentaram maior tamanho (vide seção 5.4.5.2), é

esperado que apresentem maior tendência a agregação em função de sua menor área superficial. Para os nanofluidos contendo materiais carbonosos, de modo geral, observa-se baixa dispersão do feixe luminoso, o que pode estar associado a presença de poucas partículas suspensas. Este efeito é mais pronunciado para o nanofluido contendo carbono amorfo, o que está de acordo com a observação visual dos nanofluidos na figura 76. Conforme já discutido, essa taxa de sedimentação tem relação com interações partícula-fluido base dentro do nanofluido e supõe-se que neste caso os materiais carbonosos tenham baixa molhabilidade frente a glicerina.

Figura 77. Investigação da presença de nanopartículas nos nanofluidos utilizando o efeito Tyndall.



A tabela 19 mostra o efeito da adição dos materiais investigados sobre a condutividade térmica do fluido base.

Tabela 19: Influência dos materiais investigados sobre a condutividade térmica da glicerina.

Material	Condutividade térmica (W/m.K)
Glicerina	0,275 $\pm$ 0,01
ZnO	0,277 $\pm$ 0,01
ZnO@Cr	0,276 $\pm$ 0,01
ZnO@Ni	0,275 $\pm$ 0,01
C/amorfo	0,274 $\pm$ 0,01
C/ZnO	0,276 $\pm$ 0,01
C/ZnO@Cr	0,274 $\pm$ 0,01
C/ZnO@Ni	0,276 $\pm$ 0,01

De acordo com os dados mostrados na tabela 19, de modo geral, os valores de condutividade térmica da glicerina, em cada fluido, sofreram pequenas variações situadas dentro do erro experimental do equipamento. Neste sentido, pode-se dizer que o comportamento foi praticamente invariante. Estes resultados podem estar associados a diversos fatores entre os quais a estabilidade dos nanofluidos preparados e a baixa massa empregada na preparação dos mesmos.

Em sólidos não metálicos, a transferência de calor é realizada predominantemente por fônons que comparados a elétrons livres são muito menos eficientes neste transporte, pois podem sofrer espalhamento por imperfeições na estrutura do material ^[86]. Considerando os materiais dispersos (nanopartículas core@shell com shell e compósitos contendo carbono amorfo) o comportamento esperado seria uma redução na condutividade térmica do fluido base em função do

nível de organização destes materiais, conforme reporta a literatura [136-138]. Entretanto este comportamento não foi observado.

A condutividade térmica em fluidos é bastante complexa e sofre influência de diversos fatores, tais como pH, temperatura, material das nanopartículas, fluido base, condições de medida, etc. É consenso, até mesmo entre os pesquisadores da área ser muito difícil estabelecer um modelo que explique o fenômeno [102,103]. Neste sentido, a realização de medidas utilizando maior massa de material disperso bem como controlando a estabilidade do nanofluido disperso possivelmente podem levar a resultados mais conclusivos.

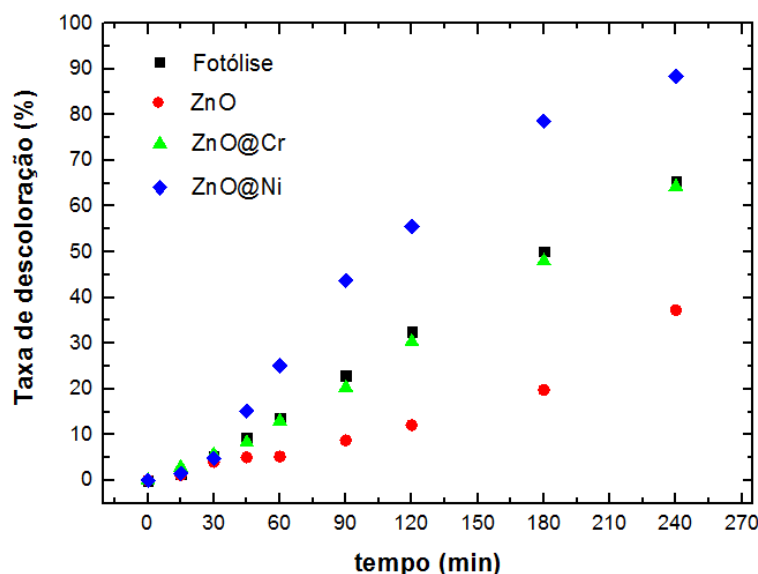
5.8 Atividade fotocatalítica

A análise do potencial fotocatalítico para as nanopartículas de ZnO@Cr e de ZnO@Ni, bem como para os compósitos C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni, foi investigada em termos da cinética de desaparecimento dos corantes vermelho de fenol e basic blue 41. Para fins de comparação, também foram investigadas a cinética de desaparecimento dos corantes em ausência de sólidos (fotólise direta) e na presença do ZnO, do C/amorfo e do compósito C/ZnO. Os espectros de absorção obtidos para os corantes, bem como imagens das alíquotas coletadas durante os testes, podem ser visualizados no Apêndice C deste trabalho.

5.8.1 Fotodegradação do vermelho de fenol sobre os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni

A figura 79 mostra as curvas de descoloração para o corante vermelho de fenol na presença das nanopartículas core@shell. Comparativamente também são mostradas as curvas na ausência de sólidos e na presença de ZnO.

Figura 78. Taxa de descoloração do corante vermelho de fenol em ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.



Analisando a figura 79 primeiramente é preciso considerar que, a fotólise direta tem influência sobre a descoloração do vermelho de fenol, podendo ser considerada não nula nas condições experimentais utilizadas. Observa-se também que nas mesmas condições o ZnO não apresenta atividade fotocatalítica, ao contrário, reduz a atividade fotocatalítica observada para a fotólise direta. Este efeito pode ser associado a um processo de opacificação da solução, quando da presença deste óxido, bloqueando a entrada dos fótons, conforme discutido na seção 2.2 deste trabalho. Esta opacificação pode ser relacionada a mecanismos de agregação do fotocatalisador ^[31], uma vez que o pH natural da solução de vermelho de fenol é ácido. Para as nanopartículas core@shell, observa-se que as nanopartículas de ZnO@Cr não exibiram fotoatividade intrínseca, apresentando um comportamento bem próximo ao da fotólise direta em ausência de sólidos. Este comportamento pode ser associado a dois fatores. O primeiro deles está associado ao processo de adsorção do corante sobre a superfície das partículas. Conforme já discutido anteriormente, as nanopartículas de ZnO@Cr apresentaram alto valor de tamanho de médio de cristalito. Assim, supõe-se que estas partículas possuam baixa área superficial para adsorção limitando o processo fotocatalítico ^[21,23]. O segundo fator tem relação com o valor de energia de band gap encontrado para este sistema. Conforme discutido na seção 5.6, o valor de energia de band gap para o ZnO@Cr foi de 1,98 eV. Este fato

implica em uma alta taxa de recombinação do par e^-/h^+ gerado durante o processo fotocatalítico, limitando a fotoatividade deste material [21,23].

Com relação as nanopartículas de ZnO@Ni observou-se elevada atividade fotocatalítica (88%), sendo os resultados obtidos superiores aos observados para a fotólise direta (65%). Estes resultados estão em acordo ao já reportado por outros autores [49,132,139] utilizando sistemas ZnO/Ni para aplicações fotocatalíticas. Conforme já discutido na seção 5.6, a presença do Ni no sistema auxilia na redução da taxa de recombinação do par e^-/h^+ beneficiando a fotoatividade. Além disso, convém destacar que as nanopartículas ZnO@Ni apresentaram menor valor de tamanho médio de cristalito, o que implica em uma alta área superficial, beneficiando processos de adsorção sobre a superfície das partículas.

Para os testes realizados, também acompanhou-se a cinética do processo fotocatalítico. A figura 80 mostra a cinética de descoloração para os sistemas investigados. Os dados cinéticos para a fotodegradação desse corante na presença desses sólidos, como a constante de velocidade de reação de primeira ordem (k_{app}), equação cinética, tempo de meia vida e coeficiente de correlação linear, são sumarizados na Tabela 20.

Figura 79. Cinética de descoloração para o vermelho de fenol na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.

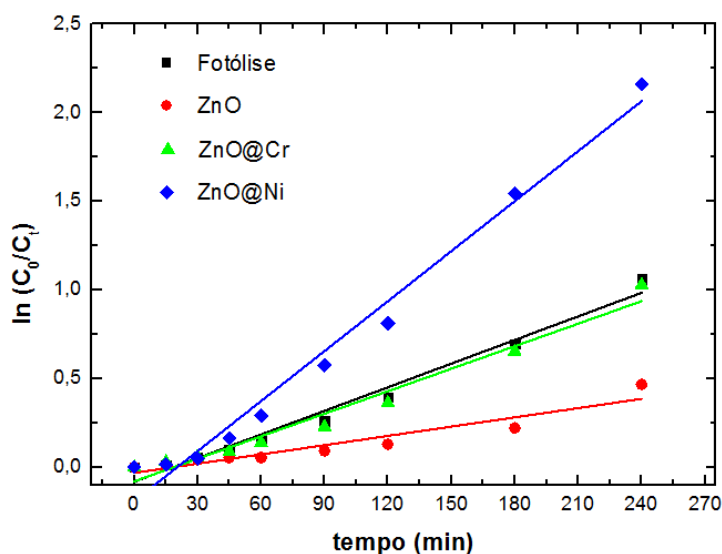


Tabela 20. Sumário dos parâmetros cinéticos para a descoloração do vermelho de fenol na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.

Fotocatalisador	Eq. cinética 1 ^a ordem	k _{app} (min ⁻¹)	t ½ (min)	R ²
-	y = -0,08228 + 0,00444 x	0,00444	156,11	0,9756
ZnO	y = -0,0324 + 0,00174 x	0,00174	398,36	0,89604
ZnO@Cr	y = -0,08009 + 0,00424 x	0,00424	163,48	0,96458
ZnO@Ni	y = -0,19151 + 0,0094 x	0,0094	73,73	0,97872

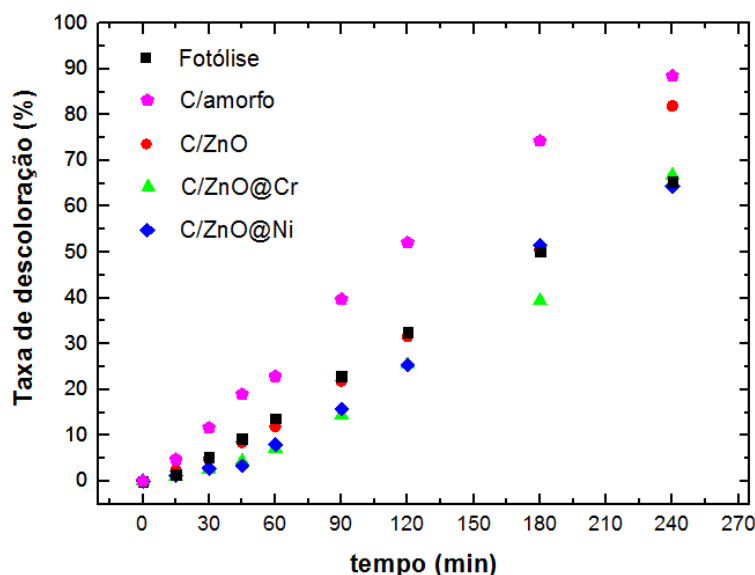
Uma boa correlação linear dos pontos foi obtida para todos os experimentos. Isto pode ser verificado pelo valor do coeficiente de correlação linear, que foi maior que 0,90, com exceção da amostra de ZnO, indicando que a fotodegradação do vermelho de fenol sobre os materiais tem boa correlação com o mecanismo de primeira ordem ^[21]. Observa-se também que o fotocatalisador ZnO@Ni apresenta a maior constante aparente de reação e também o menor tempo de meia-vida. Estes resultados são compatíveis com a maior fotoatividade apresentada por este material.

5.8.2 Fotodegradação do vermelho de fenol sobre os pós de C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni

Diversos autores ^[14,37, 60,67, 140-144] tem reportado o uso de matrizes de carbono para beneficiar a fotoatividade de semicondutores. Neste sentido, investigou-se a fotoatividade das nanopartículas core@shell inseridas em uma matriz de carbono amorfo. A figura 81 mostra as curvas de descoloração para o corante vermelho de fenol na presença dos compósitos C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni. Comparativamente

também são mostradas as curvas na ausência de sólidos e na presença de C/amorfo e C/ZnO.

Figura 80. Taxa de descoloração do corante vermelho de fenol em ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

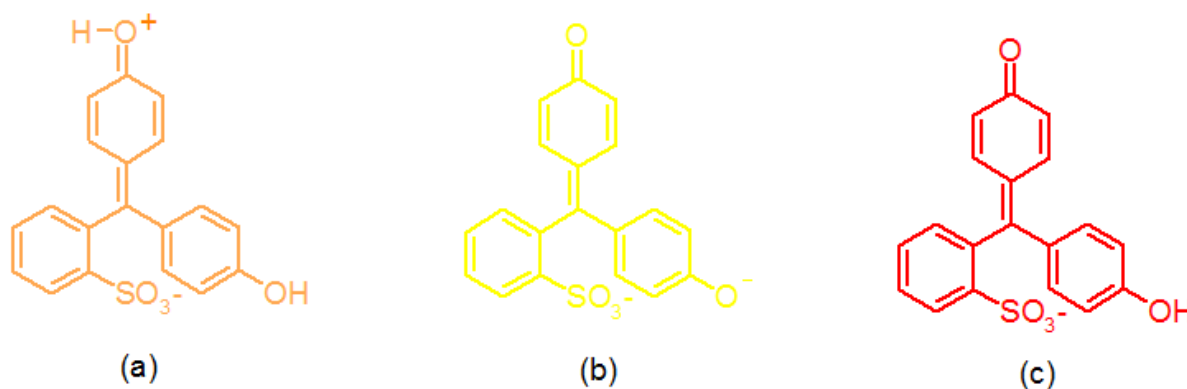


Com base na figura 86, primeiramente observa-se a elevada fotoatividade apresentada pelo carbono amorfo puro (88%). Uma vez que o material não é um semicondutor seria esperado que não apresentasse fotoatividade intrínseca, ou que esta fotoatividade fosse muito baixa. Velasco et. al ^[144] estudaram o comportamento fotocatalítico de materiais carbonosos na fotodegradação de fenol. Segundo os autores, a radiação UV é capaz de acessar orbitais π de grupo superficiais e também dentro dos poros de carvões ativados. Nesta situação, os elétrons desses orbitais seriam ativados gerando portadores de carga capazes de migrar por folhas de grafeno nestas estruturas. Estes transportadores de carga podem então degradar moléculas orgânicas adsorvidas nos poros destes carvões ativados. Embora esta hipótese seja coerente com o comportamento observado, para a descoloração do vermelho de fenol na presença de carbono amorfo, é preciso considerar também, que na presença de matrizes de carbono o processo fotocatalítico é complexo podendo coexistir adsorção e degradação ^[144].

Com relação aos compósitos observa-se que, para o C/ZnO@Cr, a presença da matriz de carbono praticamente não teve influência no perfil de descoloração do

vermelho de fenol já observado para as nanopartículas ZnO@Cr. Em contra partida, para as nanopartículas ZnO@Ni observou-se que a presença da matriz de carbono ocasionou uma redução na atividade fotocatalítica anteriormente apresentada. Esta redução na atividade fotocatalítica, na presença da matriz de carbono, pode ser entendida a partir de dois pontos. O primeiro deles é que a presença dessa matriz possa estar bloqueando o acesso dos fótons ao semicondutor, reduzindo assim a atividade fotocatalítica do mesmo. O segundo ponto a ser considerado diz respeito a adsorção do vermelho de fenol sobre a superfície dos materiais carbonosos. Conforme já discutido na seção 5.5.3, os materiais carbonosos obtidos neste trabalho apresentam grupos oxigenados, conferindo aos mesmos uma característica mais ácida [68,142,143]. Nas condições experimentais, o corante vermelho de fenol apresenta uma estrutura com carga parcial negativa conforme mostra a figura 82. Neste sentido, as interações entre os compósitos e o vermelho de fenol são majoritariamente repulsivas, limitando a adsorção do corante sobre a superfície do fotocatalisador e consequentemente o processo fotocatalítico.

Figura 81. Estruturas propostas para o corante vermelho de fenol em a) meio super ácido, b) meio ácido, c) meio básico.



Fonte: Adaptado de Asiri et. al. (2011, p. 122) [9]

A figura 83 mostra a cinética de descoloração para os sistemas investigados. Os dados cinéticos para a fotodegradação do vermelho de fenol na presença desses sólidos, como a constante de velocidade de reação de primeira ordem (k_{app}), equação

cinética, tempo de meia vida e coeficiente de correlação linear, são sumarizados na Tabela 21.

Figura 82. Cinética de descoloração para o vermelho de fenol na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

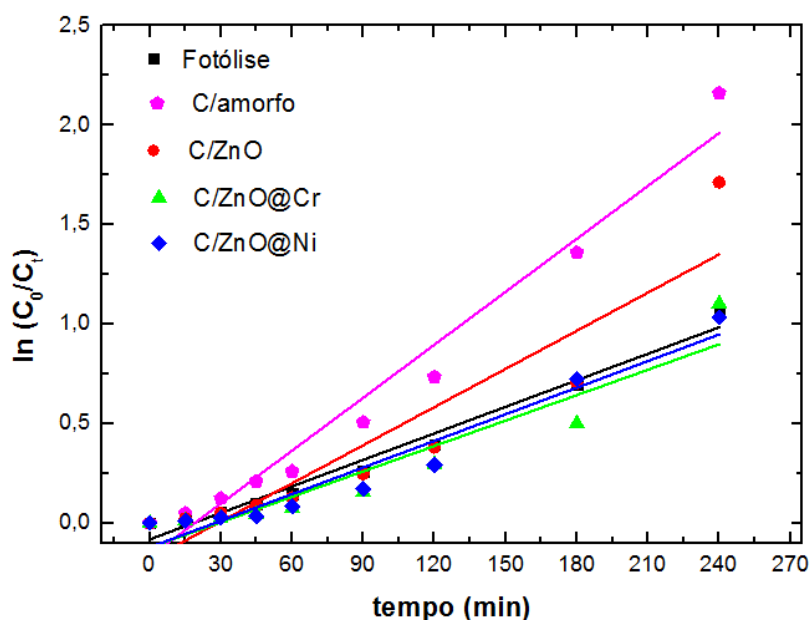


Tabela 21. Sumário dos parâmetros cinéticos para a descoloração do vermelho de fenol na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

Fotocatalisador	Eq. cinética 1ª ordem	K (min ⁻¹)	t ½ (min)	R ²
-	y = -0,08228 + 0,00444 x	0,00444	156,11	0,9756
C/amorfo	y = -0,16829 + 0,00887 x	0,00887	78,14	0,9636
C/ZnO	y = -0,18354 + 0,00639 x	0,00639	108,47	0,85147
C/ZnO@Cr	y = -0,12315 + 0,00426 x	0,00426	162,70	0,88406
C/ZnO@Ni	y = -0,12199 + 0,00446 x	0,00446	155,41	0,93585

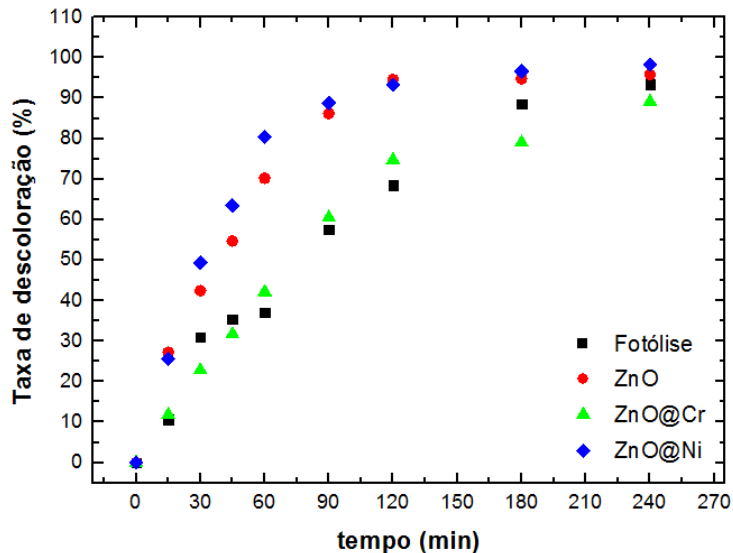
Uma boa correlação linear dos pontos foi obtida para todos os experimentos, indicando que a fotodegradação do vermelho de fenol sobre os materiais tem boa correlação com o mecanismo de primeira ordem. Conforme esperado o carbono amorfo apresentou a maior constante de velocidade aparente de reação e também o

menor tempo de meia-vida. Entre os compósitos contendo as nanopartículas core@shell o compósito contendo Ni apresentou melhores resultados com maior constante de velocidade e menor tempo de meia-vida que o compósito contendo Cr.

5.8.3 Fotodegradação do basic blue 41 sobre os pós de ZnO@Cr e ZnO@Ni

A figura 84 mostra as curvas de descoloração para o basic blue 41 na presença das nanopartículas core@shell. Comparativamente também são mostradas as curvas na ausência de sólidos e na presença de ZnO.

Figura 83. Taxa de descoloração do corante basic blue 41 em ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.



As curvas da figura 84 mostram que, semelhantemente ao que ocorre para o vermelho de fenol, a fotólise direta do corante em ausência de sólidos não pode ser ignorada. Também se observa que para a descoloração deste corante, o ZnO apresentou elevada atividade fotocatalítica. Esta melhora na fotoatividade do ZnO pode ser associada à natureza básica do corante utilizado. De acordo com Cruz et. al.

[145], o ZnO possui ponto de carga nula em pH próximo de 8. Acima deste valor, tal como ocorre na solução de basic blue, a superfície do semiconductor apresenta carga superficial negativa, o que favorece a adsorção de substratos positivamente carregados [146,147]. Uma vez que o corante basic blue 41 [146] é um corante de natureza catiônica (figura 85) essa adsorção é favorecida beneficiando a fotoatividade do semiconductor.

Figura 84. Estrutura do corante basic blue 41 evidenciando sua natureza catiônica.



Fonte: Adaptado de Fraga e Zanoni (2009, p.27) [147]

Para as nanopartículas core@shell, semelhantemente ao que se observa para a descoloração do vermelho de fenol, as nanopartículas de ZnO@Cr apresentaram perfil de descoloração muito próximo ao da fotólise em ausência de sólidos. Conforme já discutido na seção 5.8.1, este comportamento pode ser associado a uma baixa capacidade de adsorção, bem como a um baixo valor de energia de band gap favorecendo o processo de recombinação dos portadores de carga fotogerados (e^-/h^+). Para as nanopartículas de ZnO@Ni, semelhantemente ao que se observa para a descoloração do vermelho de fenol, obteve-se elevada taxa de descoloração (98%). Conforme já discutido também na seção 5.8.1, este comportamento pode ser associado a uma fotoassistência entre o par ZnO/Ni bem como a uma elevada área superficial.

Finalmente, observa-se que a partir de 120 minutos de reação a taxa de descoloração para os sólidos torna-se praticamente constante. Este comportamento também foi observado por Lanfredi et. al. [67], para fotodescoloração de vermelho de fenol sobre um compósito envolvendo carbono amorfo e niobatos de estrutura tungstênio bronze (TB). Segundo os autores esta diminuição na fotoatividade após determinado tempo reacional, está associada a formação de intermediários que competem pelos sítios ativos do catalisador. Considerando que o processo

fotocatalítico siga uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood ^[21], este processo limita a fotoatividade do material investigado pois diminui a fração de sítios ativos disponíveis para adsorção do corante.

A cinética de descoloração do basic blue 41 na presença destes sólidos, foi acompanhada. A figura 86 mostra as curvas obtidas e a tabela 22 sumariza os parâmetros cinéticos levantados.

Figura 85. Cinética de descoloração para o basic blue 41 na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.

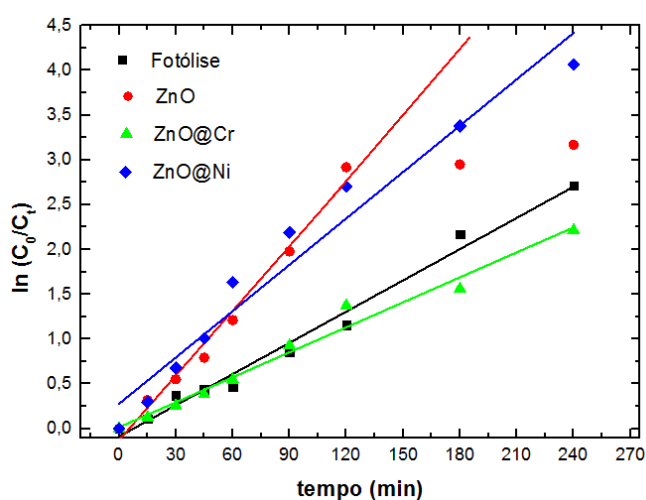


Tabela 22. Sumário dos parâmetros cinéticos para a descoloração do basic blue 41 na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni.

Fotocatalisador	Eq. cinética 1ª ordem	k_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
-	$y = -0,08694 + 0,01162 x$	0,01162	59,65	0,98349
ZnO	$y = -0,12689 + 0,02404 x$	0,02404	28,83	0,98275
ZnO@Cr	$y = 0,01624 + 0,00929 x$	0,00929	74,61	0,9778
ZnO@Ni	$y = 0,27779 + 0,01725 x$	0,01725	40,18	0,95474

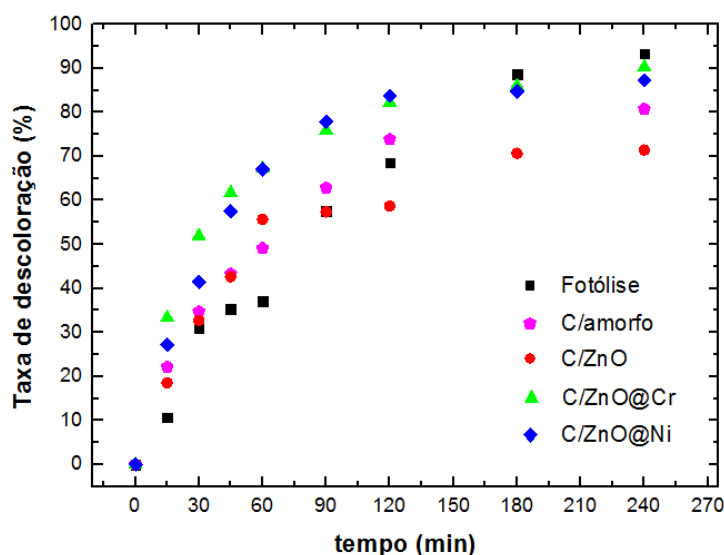
Uma boa correlação linear dos pontos foi obtida para todos os experimentos. Isto pode ser verificado pelo valor do coeficiente linear que foi maior que 0,90, indicando que a fotodegradação do basic blue 41 sobre os materiais tem boa correlação com o mecanismo de primeira ordem. Convém destacar que para o ZnO o ajuste foi realizado considerando o maior conjunto de pontos possíveis, a fim de se obter o melhor grau de ajuste. Com isto, dois pontos das curvas acabaram

desconsiderados como mostra a figura 86. Ainda com base na tabela 22, observa-se que as nanopartículas ZnO@Ni apresentaram a maior constante de velocidade aparente de reação e também o menor tempo de meia-vida. Estes resultados são compatíveis com a maior fotoatividade observada para este sistema.

5.8.1.4 Fotodegradação do basic blue 41 na presença dos pós de C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

A figura 87 mostra as curvas de descoloração para o corante vermelho de fenol na presença dos compósitos C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni. Comparativamente também são mostradas as curvas na ausência de sólidos e na presença de C/amorfo e C/ZnO.

Figura 86. Taxa de descoloração do corante basic blue em ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.



As curvas na figura 87 mostram que, diferentemente do que foi observado para o vermelho de fenol, a presença da matriz de carbono amorfo, provocou uma melhora

na fotoatividade das nanopartículas core@shell. Este fato está em acordo com o que foi discutido na seção 5.8.1.2, onde se supôs que a redução na atividade fotocatalítica dos semicondutores, na presença da matriz de carbono amorfo estava associada ao processo de adsorção do corante sobre os materiais investigados. Conforme foi mencionado, os materiais carbonosos possuem natureza mais ácida em função de seus grupos oxigenados [67,142]. Neste sentido, a adsorção de um corante aniônico como o vermelho de fenol é prejudicada. Em contra partida, a adsorção de um corante catiônico, como o basic blue 41 [146], é favorecida beneficiando a atividade fotocatalítica do sistema.

Além de beneficiar a adsorção promovendo uma maior difusão do corante para a superfície do semicondutor, a presença da matriz de carbono amorfo atua de forma sinérgica com o semicondutor durante o processo fotocatalítico [67,68,140-144]. Este fato pode ser evidenciado especialmente para as nanopartículas de ZnO@Cr, que isoladamente não apresentaram atividade fotocatalítica mas na presença da matriz de carbono (C/ZnO@Cr) apresentaram atividade fotocatalítica superior a fotólise em ausência de sólidos, especialmente nos tempos iniciais. Matos et. al. [142] propõe que este efeito de sinergismo ocorra a partir da excitação de elétrons π a π^* nos grupos oxigenados presentes nos materiais carbonosos. Estes elétrons poderiam ser injetados na banda de condução dos semicondutores beneficiando a fotoatividade dos mesmos. Xiong et al. [140] sugerem que além deste mecanismo, a matriz carbonosa seria capaz de receber portadores de carga fotoinduzidos, aumentando a separação de cargas, inibindo o processo de recombinação e melhorando assim a fotoatividade.

Ainda com relação as curvas da figura 87 observa-se que, semelhantemente ao que ocorre na descoloração do basic blue 41 sobre os semicondutores, após cerca de 120 min de reação ocorre a formação de intermediários que competem pelos sítios do fotocatalisador, levando a fotoatividade a valores praticamente constantes. Para o fotocatalisador C/ZnO@Ni observa-se uma pequena redução da atividade fotocatalítica com relação as nanopartículas isoladas. Este fato pode ser associado a um bloqueio no acesso aos fótons por parte do semicondutor, quando da presença da matriz de carbono amorfo.

A cinética de descoloração para os sistemas investigados foi acompanhada e as curvas obtidas são mostradas na figura 88. Os parâmetros cinéticos levantados são sumarizados na tabela 23.

Figura 87. Cinética de descoloração para o basic blue 41 na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

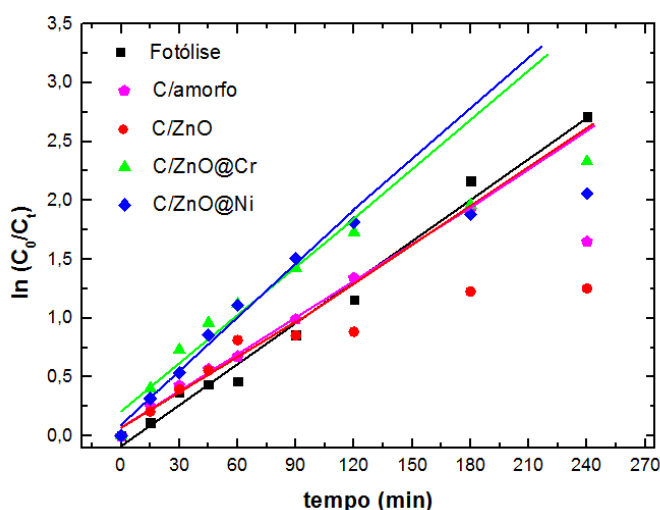


Tabela 22. Sumário dos parâmetros cinéticos para a descoloração do basic blue 41 na ausência de sólidos e na presença dos fotocatalisadores C/amorfo, C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni.

Fotocatalisador	Eq. cinética 1ª ordem	K (min ⁻¹)	t ½ (min)	R ²
-	y = -0,08694 + 0,01162 x	0,01162	59,65	0,98349
C/amorfo	y = -0,07042 + 0,01039 x	0,01039	66,71	0,99571
C/ZnO	y = 0,06964 + 0,01002 x	0,01002	69,18	0,90928
C/ZnO@Cr	y = 0,20905 + 0,01362 x	0,01362	50,89	0,94351
C/ZnO@Ni	y = 0,09457 + 0,01522 x	0,01522	45,54	0,98123

Uma boa correlação linear dos pontos foi obtida para todos os experimentos, isto pode ser verificado pelo valor do coeficiente linear que foi maior que 0,90, indicando que a fotodegradação do basic blue 41 sobre os materiais tem boa correlação com o mecanismo de primeira ordem. Convém destacar que os ajustes foram realizados considerando o maior conjunto de pontos possíveis, a fim de se obter o melhor grau de ajuste. Com isto os pontos finais das curvas acabaram

desconsiderados como mostra a figura 88. Este comportamento não prejudica a análise da cinética do processo, pois conforme discutido para a figura 86 para o basic blue 41 o processo segue uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood até certo ponto, a partir do qual a formação de intermediários de reação limita este processo. Neste sentido, os pontos desconsiderados estão dentro desta consideração.

6. CONCLUSÕES

Os métodos de síntese utilizados para a obtenção do ZnO, das nanopartículas core/shell (ZnO@Cr e ZnO@Ni) e dos compósitos com carbono amorfo (C/ZnO, C/ZnO@Cr e C/ZnO@Ni), mostraram-se adequados.

A análise térmica para o pó precursor do ZnO mostrou que a cristalização da fase wurtzita ocorre a partir de 400°C. Para os pós precursores das nanopartículas de ZnO@Cr e ZnO@Ni, a análise térmica mostrou a eliminação de moléculas de água, gases adsorvidos e matéria orgânica oriundos da resina polimérica formada no processo de recobrimento.

A microscopia eletrônica de varredura permitiu evidenciar a formação dos recobrimentos, caracterizada pela perda do perfil liso e esferoidal das partículas do ZnO. Para os compósitos foi possível observar a formação de grandes aglomerados na forma de placas sobrepostas, onde os semicondutores encontram-se incrustados.

Análises por microscopia eletrônica de transmissão confirmaram a formação de um sistema do tipo core@shell para as nanopartículas recobertas. Observou-se que este recobrimento ocorre sobre a superfície de aglomerados e possui caráter amorfo.

A caracterização por difração de raios X mostrou que foram obtidos pós cristalinos para o ZnO e para as nanopartículas de ZnO@Cr e ZnO@Ni, sendo identificados pela ficha JCPDS 36-1451. Para os compósitos a difração de raios X mostrou a manutenção da estrutura do ZnO e das nanopartículas core@shell em meio a uma matriz de carbono com estrutura turbostrática.

O refinamento estrutural pelo Método de Rietveld mostrou que os recobrimentos resultam em variações nas distâncias de ligação metal-oxigênio, que podem estar associadas a uma pequena formação de solução sólida na interface núcleo/revestimento.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho mostrou, para o ZnO, a presença de uma banda intensa na região de 455 cm⁻¹ característica da ligação Zn-O na estrutura tipo wurtzita hexagonal. Para os sistemas core@shell observou-se o aparecimento de bandas em maior número de onda (659 cm⁻¹ e

679 cm^{-1}), que podem estar associadas a possível formação de solução sólida na interface núcleo/revestimento. A presença destas bandas foi confirmada pela deconvolução dos espectros. Para os compósitos observou-se a manutenção das bandas associadas aos óxidos dispersos na matriz de carbono, bem como a presença de bandas associadas ao poliéster formado durante a síntese pelo método de pirólise parcial.

Resultados de espectroscopia de reflectância difusa no UV-Vis mostraram valores de band gap da ordem de 1,98 eV para as nanopartículas de ZnO@Cr e de 2,48 eV para as nanopartículas de ZnO@Ni. Estes valores são inferiores ao reportado para o ZnO em literatura (3,37 eV), e podem estar associados a criação de subníveis na banda de valência e na banda de condução do ZnO quando dos recobrimentos.

A análise das propriedades térmicas foi inconclusiva nas condições experimentais realizadas o que pode estar associado a fatores como massa de material empregada e estabilidade do nanofluido preparado.

A maior eficiência fotocatalítica, entre as nanopartículas core@shell, foi observada para as nanopartículas de ZnO@Ni, com taxas de descoloração de 88% frente ao corante vermelho de fenol e de 98% frente ao corante basic blue. Entre os compósitos a maior eficiência fotocatalítica foi obtida para o compósito C/ZnO@Cr com taxa de descoloração de 90% frente ao corante vermelho de fenol. Este resultado pode ser associado a um mecanismo de fotoassistência entre a matriz de carbono amorfo e as nanopartículas de ZnO@Cr que quando isoladas apresentaram baixa atividade fotocatalítica. Em todos os experimentos fotocatalíticos, a reação de descoloração dos corantes, seguiu uma cinética do tipo primeira ordem.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- ✓ Otimizar a rota de síntese tanto das nanopartículas core@shell quanto dos compósitos contendo carbono amorfo, de forma a diminuir a aglomeração das partículas.
- ✓ Determinar a área superficial específica dos materiais sintetizados utilizando medidas de BET.
- ✓ Investigar os sítios ácidos e/ou básicos dos materiais por Dessorção a Temperatura Programada (DTP).
- ✓ Investigar os parâmetros associados à estrutura turbostrática relacionando os mesmos com a porosidade dos materiais bem como com sua capacidade de adsorção.
- ✓ Realização de medidas de potencial zeta a fim de se determinar a carga superficial dos materiais sintetizados, correlacionando-a com a condutividade térmica bem como com o potencial fotocatalítico destes sistemas.
- ✓ Realizar medidas de condutividade térmica dos sólidos e também destes dispersos em fluidos diversos do utilizado no trabalho, a fim de melhor avaliar o comportamento térmico destes materiais.
- ✓ Realizar testes fotocatalíticos empregando os mesmos fotocatalisadores e corantes utilizados neste trabalho, variando as condições experimentais que possam ter influência sobre o processo tais como pH, temperatura, concentração de corante e de catalisador e comprimento de onda da fonte de radiação.
- ✓ Investigar o mecanismo de descoloração dos corantes utilizados, durante o processo fotocatalítico.

REFERÊNCIAS

- [1] SU, J. et al. Highly efficient and recyclable triple-shelled Ag@Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ photocatalysts for degradation of organic pollutants and reduction of hexavalent chromium ions. **Nanoscale**, Cambridge, v.6, n. 10, p. 5181 - 5192, 2014.
- [2] BRASIL. Lei nº 9.433/97, de 8 de janeiro de 1997. Da política nacional de recursos hídricos. **Coleção de Leis da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, v. 1, p. 18, jan. 1997.
- [3] _____. Congresso. Senado. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial {da} República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.
- [4] NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.
- [5] _____. et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 400-408, abr. 2007.
- [6] WEI, S. et al. Multifunctional composite core–shell nanoparticles. **Nanoscale**, Cambridge, v. 3, n. 11, p. 4474-4502, 2011.
- [7] JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.
- [8] DENG, Y. et al. Multifunctional mesoporous composite microspheres with well-designed nanostructure: a highly integrated catalyst system. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 132, n. 24, p. 8466–8473, 2010.
- [9] ASIRI, A. M. et al. Photodegradation of rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO₂ under solar irradiation. **Journal of Saudi Chemical Society**, Riyadh, v. 15, n. 2, p. 121–128, 2011.

[10] ASSI, N.; SHARIF, M. A. A.; NAEINI, Q. S. M. Photo catalytic property of ZnO and Mn-ZnO nanoparticles in removal of cibacet turquoise blue G from aquatic solution. **International Journal of Nanodimension, Tonekabon**, v. 5, n. 2, p. 145 – 154, 2014.

[11] FORGACS, E.; CSERHA'TIA, T.; OROSB, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. **Environment International**, New York, v. 30, n. 7, p. 953–971, 2004.

[12] GUARANTINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 1, n. 23, p. 71-78, 2000.

[13] GORDILLO, A. H. et al. Photodegradation of indigo carmine dye by CdS nanostructures under blue-light irradiation emitted by LEDs. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 266, p. 27-35, 2016.

[14] FENGHUA, C. et al. Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ nanoparticles supported by graphene oxide sheets for the repeated adsorption and photocatalytic degradation of rhodamine B under UV irradiation. **Dalton Transactions: an international journal of inorganic chemistry**, Cambridge, v. 43, n. 36, p. 13537 – 13544, 2014.

[15] FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, London, v. 238, n. 7 July, p. 37–38, 1972.

[16] PRUDEN, A. L.; OLLIS, D. F.; Photoassisted heterogeneous catalysis: the degradation of trichloroethylene in water. **Journal of Catalysis**, Maryland Heights, v. 82, n. 2, p. 404-417, 1983.

[17] _____. Degradation of chloroform by photoassisted heterogeneous catalysis in dilute aqueous suspensions of titanium dioxide. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 17, n. 10, p. 628-631, 1983.

[18] SHRIVER, D. F. et al. **Química inorgânica**. Tradução de Roberto de Barros Farias. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

[19] ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Tradução de Ricardo de Bicca Alencastro. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

[20] TAUCHERT, E.; PERALTA-ZAMORA, P. Avaliação de processos fotoeletroquímicos no tratamento de líquidos lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 9, n. 3, p. 197 – 201, 2004.

[21] HERRMANN, J. M. 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.

[22] PHOTOCATALYSIS. {s. l.}, 2005. Disponível em: <<http://dev.nsta.org/evwebs/1952/photocatalysis.htm>>. Acesso em: 13 ago. 2015.

[23] HOFFMAN, M. R. et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, n.1, p. 69-96, 1995.

[24] GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, Amsterdam, v. 8, n. 3-4 p. 501-551, 2004.

[25] ALEXIADIS, A.; MAZZARINO, I. Design guidelines for fixed-bed photocatalytic reactors. **Chemical Engineering and Processing: process intensification**, Lausanne, v. 44, n. 4, p. 453-459, 2005.

[26] PUMA, G. L., YUE, P. L. A novel fountain photocatalytic reactor: model development and experimental validation. **Chemical Engineering Science = Journal International de Genie Chimique**, New York, v. 56, p. 2733-2744, 2001.

[27] TURCHI, C. S.; OLLIS, D. F. Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 92, p. 6852-6853, 1988.

[28] ORTEGA, F. S. et al. Aspectos da reologia e da estabilidade de suspensões cerâmicas: parte III: mecanismo de estabilização eletroestérica de suspensões com alumina. **Cerâmica**, São Paulo, v. 43, n. 281-282, p. 113-119, ago. 1997.

[29] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, Washington, v. 93, n. 2, p. 671–698, Mar./Apr., 1993.

[30] BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. A. C. M. Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 77, p. 102-116, 2001.

[31] GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; MARCO, P. Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater. **Water Science and Technology**, London, v. 35, n. 4, p. 207-213, 1997.

[32] GÁLVEZ, J. B. et al., Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. In: BLESÁ, M. A. **Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea**, La Plata, Argentina, Red CYTED VIII-G, 2001b. cap. 11, p. 201-241.

[33] CARDONA, S. P. P. **Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects**. 2001. 170 f. Tese (Doutorado em Ciências e Técnicas) - École Polytechnique Fédérale De Lausanne, Universidad del Valle, Cali, Colômbia.

[34] ABDULLAH, M.; LOW, G. K. C.; MATTHEWS, R. W. Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbons over illuminated titanium dioxide. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 94, n. 17, p. 6820-6825, Aug. 1990.

[35] KIM, D. H.; ANDERSON, M. A. Solution factors affecting the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of formic acid using supported TiO₂ thin films. **Journal of Photochemical and Photobiology: A: Chemical**, Amsterdam, v. 94, p. 221-229, 1996.

[36] MARSCHALL, R.; WANG, L. Non-metal doping of transition metal oxides for visible-light photocatalysis. **Catalysis Today**, Amsterdam, n. 225, p. 111-135, 2014.

[37] LI, B. et al. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, n. 377, p. 114-121, 2012.

[38] MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 185-186, p. 1-22, 2012.

[39] STEINER, T. **Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications**. Boston: Artech House, 2004.

[40] MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 4, p. 810 - 815, 2010.

[41] ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 98, n. 4, p. 1-103, 2005.

[42] KLINGSHIRN, C. Fundamental properties of ZnO nanostructures. **ChemPhysChem**, Weinheim, v. 8, n. 6, p. 782 – 803, 2007.

[43] KUMAR, R. et al. Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas–sensor applications: a review. **Nano-Micro Letters**, Heidelberg, v. 7, n. 2, p. 97-120, Apr. 2015.

[44] GONÇALVES, A. S.; LIMA, S. A. M.; DAVOLOS, M. R. Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método Pechini. **Eclética Química**, Araraquara, vol. 27, n. spe, p. 293-304, 2002.

[45] JANISCH, R.; GOPAL, P.; SPALDINI, N. Transition metal-doped TiO₂ and ZnO – presente status of the field. **Journal of Physics: condensed matter**, Bristol, v. 17, n. 27, p. 657-689, 2005.

[46] LUO, C. et. al. Preparation of porous micro–nano-structure NiO/ZnO heterojunction and its photocatalytic property. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**, Cambridge, v. 4, n. 6, p. 3090-3095, 2014.

[47] GASKELL, K. J.; STARACE, A.; LANGELL, M. A. Zn_xNi_{1-x}O rocksalt oxide surfaces: novel environment for Zn²⁺ and its effect on the NiO band structure. **Journal of Physical Chemistry**, Ithaca, v. 111, n. 31, p. 13912-13921, 2007.

[48] LIU, W. J. et. al. Oxygen defects mediated magnetism of Ni doped ZnO. **Advances in Condensed Matter Physics**, New York, v. 2013, p. 1-6, 2013.

[49] CAI, X. et. al. Structural and photocatalytic properties of nickel-doped zinc oxide powders with variable dopant contents. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, New York, v. 74, n. 9, p. 1196–1203, 2013.

- [50] BRADFORD, M. C. J.; KONDURU, M. V.; FUENTES, D. X. Characterization and application of Cr_2O_3 -ZnO catalysts for methanol synthesis. **Preprints of Papers**, Washington, v. 47, n.1, p. 134-137, 2002.
- [51] PATIL, A. V. et al. Formulation and characterization of Cr_2O_3 doped ZnO thick films as H_2S gas sensor. **Sensors & Transducers Journal**, {s. l.}, v. 108, n. 9, p. 189–197, 2009.
- [52] ESPARZA, I. et al. Solid state reactions in Cr_2O_3 -ZnO nanoparticles synthesized by triethanolamine chemical precipitation. **Materials Sciences and Applications**, Irvine, v. 2, n. 11, p. 1584-1592, 2011.
- [53] FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.
- [54] CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis, mechanisms, carachterization and applications. **Chemical Reviews**, Washington, v. 112, n. 4, p. 2373-2433, 2012.
- [55] KALELE, S. et al. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications. **Current Science**, Bangalore, v. 91, n. 8, p. 1038-1052. 2006.
- [56] QI, W. et al. Core-shell nanostructures: modeling, fabrication, properties, and applications. **Journal of Nanomaterials**, New York, v. 2012, p.1-2, 2011.
- [57] ZHANG, Y. et al. Facile one-step synthesis of plasmonic/magnetic core/shell nanostructures and their multifunctionality. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 22, n. 21, p. 10779-10786, 2012.
- [58] MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO_2 -coated CoFe_2O_4 photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: general**, Amsterdam, v. 382, n. 2, p. 284–292, 2010.

[59] FILIPPOUSI, M. et al. Polyhedral iron oxide core–shell nanoparticles in a biodegradable polymeric matrix: preparation, characterization and application in magnetic particle hyperthermia and drug delivery. **RSC Advances**: an international journal to further the chemical sciences, Cambridge, v. 3, n. 46, p. 24367-24377, 2013.

[60] WANG, C. et al. ZnO@S-doped ZnO core/shell nanocomposites for highly efficient solar water splitting. **Journal of Power Sources**, Lausanne, v. 269, p. 24-30, 2014.

[61] MORAES, P. G. P. et al. Photocatalytic properties of a hybrid composite of ZnO with amorphous carbon containing homogeneous dispersion of Zn metallic. In: THE ANNUAL WORLD CONFERENCE ON CARBON, 13. , 2013, Rio de Janeiro. **13° Carbon**. Rio de Janeiro, 2013.

[62] JOSÉ, N. M.; PRADO, L. S. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 281-288, 2005.

[63] ESTEVES, A. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 798-806, 2004.

[64] FAKULTA CHEMICKÁ. {s.l.}, {s.d.} **Nanocomposites**. Disponível em: <<http://www.fch.vutbr.cz/cs/laboratore/kompozity/nanocomposites.html>>. Acesso em: 12 mar. 2016.

[65] PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. **Polímeros**: ciência e tecnologia, São Carlos, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.

[66] KALINKE, A. H.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 8, p. 1289-1296, 2014.

[67] NASROLLAHZADEH, M.; JALEH, B.; JABBARI, A. Synthesis, characterization and catalytic activity of graphene oxide/ZnO nanocomposites. **RSC Advances**: an international journal to further the chemical sciences, Cambridge, v. 4, n. 69, p. 36713-36720, 2014.

[68] LANFREDI, S. et al. Photodegradation of phenol red on a Ni-doped niobate/carbon composite. **Ceramics International**, Faenza, v. 40, n. 9, p. 525–9534, 2014.

[69] _____. ZnO/Zn/amorphous carbon matrix nanostructured composite powder: a new photocatalyst for dye. **MRS Advances**, p. 1-6, 2015.

[70] PARK, K. et al. Flexible nanocomposite generator made of BaTiO₃ nanoparticles and graphitic carbons. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 24, n. 22, p. 2999-3004, 2012.

[71] LEE, J. E. et al. Facile and economical synthesis of hierarchical carbon-coated magnetite nanocomposite particles and their applications in lithium ion battery anodes. **Energy & Environmental Science**, {s.l.}, v. 5, n. 11, p. 9528-9533, 2012.

[72] XUE, H. et al. Facile synthesis of nanocrystalline zinc ferrite via a self-propagating combustion method. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 61, p. 347–350, 2007.

[73] SHI, M. et al. Synthesis and characterization of Sr- and Mg-doped LaGaO₃ by using glycine – nitrate combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 425, p. 348-352, 2006.

[74] LULA, R. P. T. et al. Catalisadores cerâmicos de ZnAl_{2-x}Fe_xO₄: síntese de pós nanométricos e sua caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, p.102-106, 2005.

[75] FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process. **Materials Research Bulletin**, New York, v. 32-33, p. 29-34, 1989.

[76] LANFREDI, S. et al. Phase transitions and interface phenomena in the cryogenic temperature domain of a niobate nanostructured ceramic. **Dalton Transactions: an international journal of inorganic chemistry**, Cambridge, v. 43, n. 28, p. 10983-10988, 2014.

[77] FELDMAN C. Polyol - mediated synthesis of nanoscale functional materials. **Solid State Science**, Amsterdam, v. 7, p. 868-873, 2005.

[78] JOB, A. E. et al. **Método de produção de nanocompósitos funcionais constituídos de nanopartículas paramagnéticas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e nanocompósitos funcionais obtidos**. BR n. PI WO2013131159 A1, 9 mar. 2012; 6 mar. 2013; 12 set. 2013.

[78] PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same from a capacitor**. U. S. Patent n. 3330697, 26 Aug. 1963, 11 Jul. 1967.

[79] CERRI, J. A. et al. Polymeric route processing of ZnO based varistor. In: EUROPEAN SOCIETY CONFERENCE, 3. , 1993, Madrid. Third Euro Ceramics: Processing of ceramics. Castellón de la Plana: Faenza Editrice Iberica, 1993. p. 303-307.

[80] NOBRE, M. A. L. Synthesis and sintering of ultra fine NaNbO₃ powder by use of polymeric precursors. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 28, n. 2, p.15-220, 1996.

[81] CASTRO, R. H. R. D. G. Efeito do vapor d'água na síntese pelo método do precursor polimérico de alumina contendo aditivos. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, p.407-411, 2005.

[82] DOMINGUES, S. et al. Caracterização Estrutural da Cerâmica $\text{Ti}_x(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8})_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ pelo Método de Rietveld. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, p. 205-211. 2007.

[83] WANG, H. et al. Core-shell structured $\text{SiO}_2@\text{YVO}_4:\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ phosphor particles: sol-gel preparation and characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 300, p.176–182, 2006.

[84] SKOOG, D.; HOLLER, J. F.; NIEMAN, A. T. **Princípios de análise instrumental**. Tradução de Célio Pasquini. Porto Alegre: Bookman, 2012.

[85] IONASHIRO, M. **Giolito: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

[86] CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Tradução de Sérgio Murilo Stamile Soares. 7. ed. [reimpr.], Rio de Janeiro: LTC, 2012.

- [87] WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**: an international journal for the science of materials, Elmsford, v. 1, n. 22, p. 22-31, 1953.
- [88] LANFREDI, S. et al. Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder. **Journal of Solid State Chemistry**, Maryland Heights, v. 184, n. 5, p. 990–1000, 2011.
- [89] MATERIALS DATA INC. SOFTWARE. **Jade 8 Plus**: XRD pattern processing, identification & quantification: plataforma Windows. {s. l.}, c1995-2007.
- [90] YOUNG, R. A. Introduction to the Rietveld method. In: _____. The Rietveld method. Oxford: University Press, 1993. cap. 1, p.1-38.
- [91] _____.; WILLES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, Chichester, v. 15, p. 430-438, 1982.
- [92] CARVAJAL, J. R. **An introduction to the program FullProff 2000**: version July 2001.-Gif sur Yvette Cedex: Laboratoire Léon Brillouin, 2001.
- [93] CRYSTAL IMPACT GBR. **Diamond version 3.2**: plataforma Windows. Bonn, c1997-2010.
- [94] STUART, B. **Infrared spectroscopy**: fundamentals and applications. West Sussex: J. Wiley, 2004.
- [95] BRUICE, P. Y. **Química orgânica**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. v. 1.
- [96] COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERELEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. 3 ed. San Diego: Academic Press, 2010.
- [97] MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U.; Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of um-suported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**, Cidade do México, v. 53, n. 5, p. 18-22, 2007. Suplemento.

[98] NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P.; Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, Rochester, v. 80, n. 4, p. 1-4, 2009.

[99] SANTOS, F. N. O método de fio quente: técnica em paralelo e técnica de superfície. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, n. 306, p. 86-91, 2002.

[100] DECAGON DEVICES. **KD2 pro compliance to ASTM and IEEE standards: (13945-01 AN)**. São José dos Campos, 2009.

[101] DECAGON DEVICES. **KD2 pro thermal properties analyzer, operator's manual**. 12 ed. Pullman, 2012.

[102] YU, W.; XIE. H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. **Journal of Nanomaterials**, New York, v. 2012, p. 1-17, 2002.

[103] LI, Y. et al. A review on development of nanofluid preparation and characterization. **Powder Technology, Lausanne**, v. 196, n. 2, p. 89–101, 2009.

[104] KWON, Y. J. et al. Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical route. **Journal of Ceramic Processing Research**, Seoul, v. 3, n. 3, p. 146–149, 2002.

[105] FARHADI-KHOUSANI, M. et. al. Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol–gel method: synthesis and characterization. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Dordrecht, v. 64, n. 1, p. 193-199, 2012.

[106] RAZAVI, R. S. et. al. Large scale synthesis of zinc oxide nano- and submicro-structures by Pechini's method: effect of ethylene glycol/citric acid mole ratio on structural and optical properties. **Current Nanoscience**, Bussum, 7, p. 807-812, 2011.

[107] DEDAVID, A. B.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparo de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

[108] NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH. **ImageJ 1.48**: plataforma Windows. Maryland, 1997-2015.

[109] ZAK, A. K. et al. Synthesis, magnetic properties and X-ray analysis of $\text{Zn}_{0.97}\text{X}_{0.03}\text{O}$ nanoparticles (X = Mn, Ni, and Co) using Scherrer and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**, Paris, v. 14, n. 4, p. 488-494, 2012.

[110] BARONI, M. P. M. A. et. al. Aplicação de programa de análise de imagens na interpretação de fotomicrografias de alta resolução de argilominerais. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, p. 179-184, 2006.

[111] SOUZA, G. G. **Modulação das propriedade ópticas de semicondutores pela incorporação de íons terras raras**: 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto, 2013.

[112] LANFREDI, S. et al. Síntese e caracterização estrutural do niobato de potássio e estrôncio com estrutura tipo tetragonal tungstênio bronze TTB. **Cerâmica**, São Paulo, v. 51, p. 151-156, 2005.

[113] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **PCPDFWIN v. 2.1**. Newtown Square, c2000.

[114] LU, L. et al. Quantitative X-ray diffraction analysis an its application to various coals. **Carbon**, Elmsford, v. 39, n. 12, p. 1821-1823, 2001.

[115] CORDERO, T. et al. Preparación de materiales de carbon a partir de lignina. **Optica Pura y Aplicada**, Madrid, v. 40, n. 2, p.161-168, 2007.

[116] SCHETINO-JUNIOR, M. et. al. Preparação e caracterização de carvão ativado quimicamente a partir da casca de arroz. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1663-1668, 2007.

[117] YOSHIZAWA, N. et al. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. **Fuel**, London, v. 81, n. 13, p. 1717-1722, 2002.

[118] _____. XRD evaluation of CO_2 activation process of coal- and coconut shell-based carbons. **Fuel**, London, v. 79, n. 12, p. 1461-1466, 2000.

[119] LILLO-RÓDENAS, M. A. et al. HRTEM study of activated carbons prepared by alkali hydroxide activation of anthracite. **Carbon**, Elmsford, v. 42, n. 7, p.1305–1310, 2004.

[120] LEPPERT, L.; ALBUQUERQUE, R.; KÜMMERL, S. Gold-platinum alloys and Vegard's law on the nanoscale. **Physica Review B: rapid communications**, New York, v. 86, p. 241403-1 – 241403-5, 2012.

[121] LANFREDI, S.; CARDOSO, C. S.; NOBRE, M. A. L. Crystallographic properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$. **Materials Science and Engineering B**, Irvine, v. 112, n. 2-3, p. 139–143, 2004.

[122] SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

[123] REZENDE, C. P.; SILVA, J. B.; MOHALLEN, N. D. S. Influence of drying on the characteristics of ZnO oxide nanoparticles. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 39, n. 1, p. 248-251, 2009.

[124] SIGOLI, F. A. et al. Morfologia e cristalinidade de hidroxicarbonato de zinco obtido via precipitação homogênea: influência dos ânions cloreto e nitrato. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 5, p. 627-631, 2000.

[125] KROUMOVA, E. et al. "Bilbao Crystallographic Server: useful databases and tools for phase transitions studies". **Phase Transitions**, New York, v. 76, n. 1-2, p. 155-170, 2003.

[126] SEASOLVE. **Peak Fit Version 4.12**: plataforma Windows. San Jose, 1999-2003.

[127] RIFAYA, M. N.; THEIVASANTHI, T.; ALAGAR, M. Chemical capping synthesis of nickel oxide nanoparticles and their characterizations studies. **Nanoscience and Nanotechnology**, Rosemead, v. 2, n. 5, p.134-138, 2012.

[128] KUMAR, S. S. et. al. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. **International Nano Letters**, Heidelberg, v. 3, n. 30, p. 1-6, 2013.

[129] TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **Physica Status Solidi B: basic research**, Berlin, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.

[130] MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. Conduction in non-crystalline systems. **Philosophical Magazine**, London, v. 22, n. 179, p. 903-922, 1970.

[131] LOYALKA, S. K.; RIGGS, C. A. Inverse problem in diffuse spectroscopy: accuracy of the Kubelka-Munk equations. **Applied Spectroscopy**, Baltimore, v. 49, n. 8, p. 1107-1110, 1995.

[132] XIE, Q. A facile approach to fabrication of well-dispersed NiO–ZnO composite hollow microspheres. **RSC Advances**: an international journal to further the chemical sciences, Cambridge, v. 3, n. 46, p. 24430-24439, 2013.

[133] MOTA, F. C. **Caracterização da condutividade térmica, viscosidade dinâmica e ângulo de contato em nanofluidos baseados em partículas alumina-água**. 2012. 101.f. Dissertação (Mestrado em térmica e fluidos) - Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, USP, 2012.

[134] BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E. **Química: a ciência central**. Tradução de Robson Matos, André Fernando de Oliveira e Astréa F. de Souza Silva. 9. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2005.

[135] PANG, C. et al. Thermal conductivity measurement of methanol-based nanofluids with Al₂O₃ and SiO₂ nanoparticles. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, Oxford, v. 55, n. 21-22, p. 5597-5602, 2012.

[136] NIKA, D. et al. Thermal conductivity inhibition in phonon engineered core-shell cross-section modulated Si/Ge nanowires. **Applied Physics Letters**, New York, v. 102, n. 21, p. 213109, 2013.

[137] HU, M. et al. Significant reduction of thermal conductivity in Si/Ge core-shell nanowires. **Nano Letters**, Washington, v. 11, n. 2, p. 618–623, 2011.

[138] CHOY, C.L. Thermal conductivity of polymers. **Polymer**, London, v. 18, n. 10, p. 984–1004, 1977.

[139] NISHIRO, R. et al. Nickel and either tantalum or niobium-codoped TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts with visible-light response for H₂ or O₂ evolution from aqueous solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Cambridge, v. 7, n. 10, p. 2441-2445, 2005.

[140] XIONG, P. et al Multi-walled carbon nanotubes supported nickel ferrite: a magnetically recyclable photocatalyst with high photocatalytic activity on degradation of phenols. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 195-196, p. 149-157, 2012.

[141] BUSTOS-RAMÍREZ, K. et al. 4-chlorophenol removal from water using graphite and graphene oxides as photocatalysts. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, London, v. 13, n. 15, p. 1931-1931, 2015.

[142] MATOS, J. et al. Photocatalytic activity of ZnO-Biochar hybrid composites. **Eurasian Chemico-Technological Journal**, Almaty, v. 16, n.4, p. 293-297, 2014.

[143] MATOS, J.; QUINTANA, K., GARCIA, A. Influence of H-type and L-type activated carbon in the photodegradation of methylene blue and phenol under UV and visible light irradiated TiO₂. **Modern Research in Catalysis**, Irvine, v. 1, n. 1, p. 1-9, 2012.

[144] VELASCO, L. F. et al. Photochemical behaviour of activated carbons under UV irradiation. **Carbon**, Elmsford, v. 50, n. 1, p. 249-258, 2012.

[145] CRUZ, L. H. et al. Degradação fotocatalítica de sulfametoxazol, trimetoprima e diclofenaco em solução aquosa. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1270-1274, 2010.

[146] FRAGA, L. E.; ZANONI, M. V. B. Photoelectrocatalytical degradation of basic blue 41 dye using nanoporous semiconductor of Ti/TiO₂. **Eclética Química**, Araraquara, v. 34, n. 4, p. 27-36, 2009.

[147] SILVEIRA, G. S.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Photodegradation of phenol red in a compound of type ZnO@Cr core/shell. **Materials Science Forum**, Aedermannsdorf, No prelo, 2016.

APÊNDICES

Apêndice A – Indexações dos difratogramas para os pós de ZnO, ZnO@Cr e ZnO@Ni

Tabela 23 – Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X do pó de ZnO utilizando a ficha JCPDS 36-1451, relativa ao ZnO.

ZnO					ZnO JCDPS 36-1451	
2θ	d_{hkl} / Å	I	I/I _{max}	FWHM	2θ	hkl
31,7655	2,81471	14124	52	0,227	31,769	100
34,4316	2,60262	13322	49	0,1777	34,421	002
36,2529	2,47593	26944	100	0,1881	36,252	101
47,542	1,91102	7679	28	0,1557	47,538	102
56,5904	1,62506	11584	43	0,155	56,602	110
62,8685	1,47703	10150	38	0,1613	62,862	103
66,3707	1,40733	1534	6	0,1628	66,378	200
67,9498	1,37842	8260	31	0,1642	67,961	112
69,084	1,35853	4153	15	0,1621	69,098	201
76,9615	1,23792	1268	5	0,1703	76,953	202
89,6234	1,09297	2636	10	0,1801	89,605	203
92,79	1,06379	897	3	0,1754	92,781	210
95,3066	1,04224	2640	10	0,1873	95,301	211
98,6404	1,01574	1407	5	0,1867	98,609	114
102,9326	0,98473	950	4	0,2021	102,94	212
104,9326	0,9764	1793	7	0,2034	104,13	105
110,3826	0,93817	1114	4	0,2051	110,38	300
116,2883	0,9069	2675	10	0,2276	116,27	213
121,567	0,88258	1408	5	0,2313	121,56	302
133,9635	0,83694	1122	4	0,3015	133,92	205

Tabela 25 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X do pó de ZnO@Cr utilizando a ficha JCPDS 36-1451, relativa ao ZnO.

ZnO@Cr					ZnO	
					JCPDS 36-1451	
2θ	$d_{hkl} / \text{\AA}$	I	I/I_0	$FWHM$	2θ	hkl
31,7753	2,81386	13383	53	0,2106	31,769	100
34,4397	2,60202	12433	49	0,1712	34,421	002
36,2572	2,47565	25336	100	0,1697	36,252	101
47,5518	1,91065	6940	27	0,1524	47,538	102
56,5998	1,62481	10726	42	0,149	56,602	110
62,8776	1,47684	9451	37	0,1584	62,862	103
66,381	1,40713	1431	6	0,1524	66,378	200
67,958	1,37827	7742	31	0,1563	67,961	112
69,0924	1,35838	3796	15	0,1584	69,098	201
76,9714	1,23779	1145	5	0,1648	76,953	202
89,6307	1,0929	2358	9	0,176	89,605	203
92,7953	1,06374	813	3	0,1758	92,781	210
95,3122	1,04219	2414	10	0,1818	95,301	211
98,6462	1,01569	1264	5	0,1896	98,609	114
102,9425	0,98467	837	3	0,1958	102,94	212
104,1471	0,97637	1571	6	0,2035	104,13	105
110,3903	0,93813	1026	4	0,2063	110,38	300
116,294	0,90687	2448	10	0,2165	116,27	213
121,5709	0,88256	1303	5	0,2276	121,56	302
133,9655	0,83693	1054	4	0,3006	133,92	205

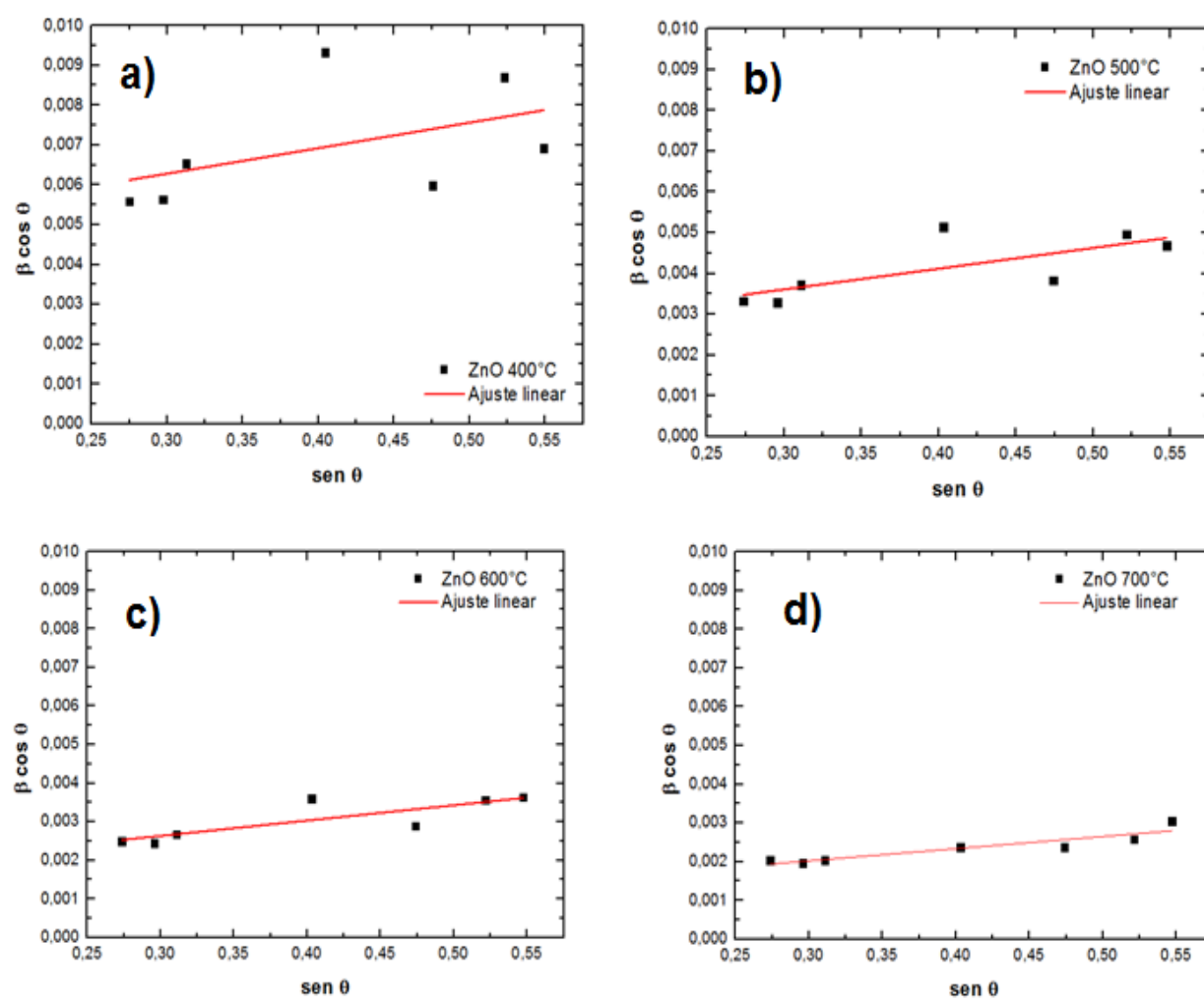
Tabela 26 - Distâncias interplanares e intensidades relativas associadas aos planos hkl extraídos do difratograma de raios X do pó de ZnO@Ni utilizando a ficha JCPDS 36-1451, relativa ao ZnO.

ZnO@Ni					ZnO JCPDS 36-1451	
2θ	$d_{hkl} / \text{\AA}$	I	I/I_0	$FWHM$	2θ	hkl
31,7602	2,81517	13775	58	0,2211	31,769	100
34,4302	2,60272	128866	54	0,18	34,421	002
36,25	2,47612	23858	100	0,2168	36,252	101
47,5411	1,91106	7146	30	0,1599	47,538	102
56,5866	1,62516	10750	45	0,1563	56,602	110
62,8691	1,47704	9545	40	0,1654	62,862	103
66,3681	1,40738	1424	6	0,1611	66,378	200
67,9469	1,37847	7740	32	0,1644	67,961	112
69,079	1,35862	3818	16	0,1666	69,098	201
76,9611	1,23793	1149	5	0,1769	76,953	202
89,6248	1,09295	2336	10	0,1886	89,605	203
92,7869	1,06381	778	3	0,184	92,781	210
95,3014	1,04228	2323	10	0,1903	95,301	211
98,6417	1,01573	1255	5	0,1991	98,609	114
102,9319	0,98474	852	4	0,2036	102,94	212
104,1733	0,97637	1594	7	0,2166	104,13	105
110,3824	0,93818	1030	4	0,2218	110,38	300
116,2898	0,90689	2354	10	0,232	116,27	213
121,5675	0,88258	1240	5	0,2433	121,56	302
133,9675	0,83692	999	4	0,3209	133,92	205

Apêndice B – Gráficos de Williamson-Hall para determinação do grau de microdeformação na rede cristalina

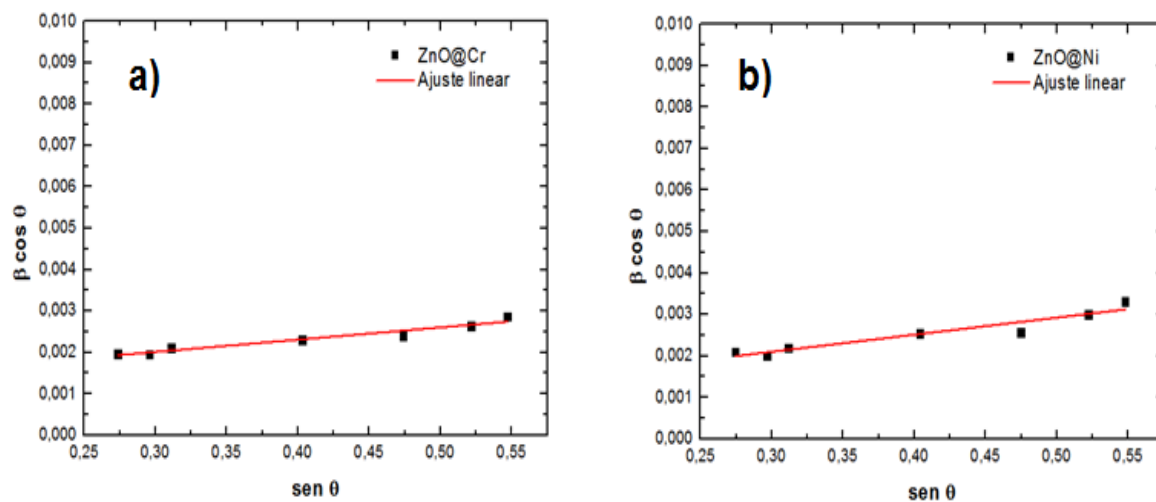
1. Gráficos de Williamson-Hall para os pós precursores de ZnO tratados termicamente entre 400 e 700°C

Figura 88. Gráficos de Williamson-Hall para os pós precursores do ZnO calcinados a a) 400°C, b) 500°C, c) 600°C, d) 700°C.



2. Gráficos de Williamson-Hall para os pós de ZnO@Cr e de ZnO@Ni

Figura 89. Gráficos de Williamson-Hall para os pós de a) ZnO@Cr , b) ZnO@Ni.



Apêndice C – Espectros de absorção dos corantes e imagens das alíquotas coletadas durante os testes catalíticos

1. Testes catalíticos utilizando vermelho de fenol

Figura 90. Teste fotocatalítico em ausência de sólidos a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.

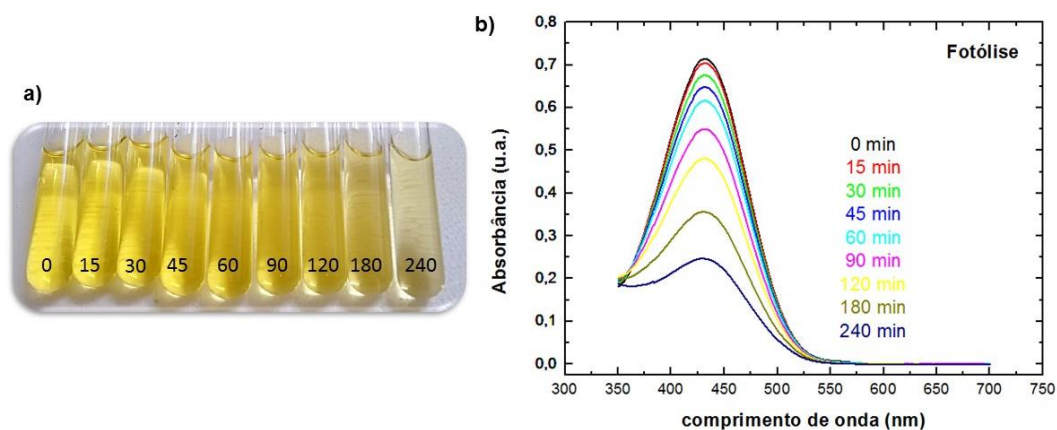


Figura 91. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.

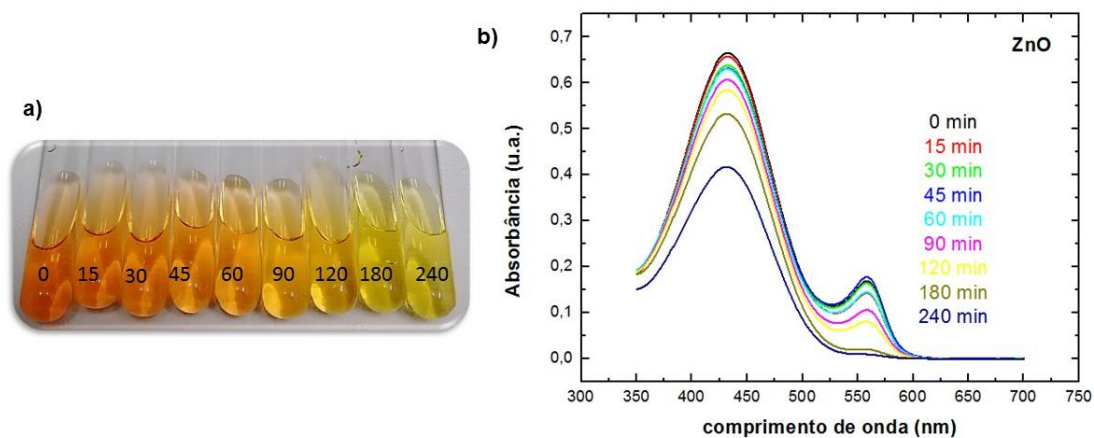


Figura 92. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO@Cr a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.

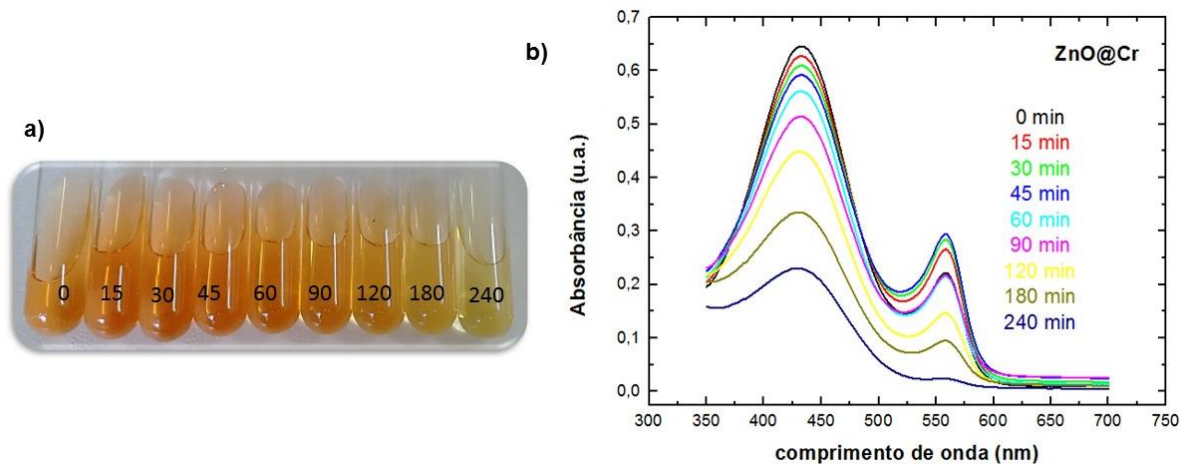


Figura 93. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO@Ni a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.

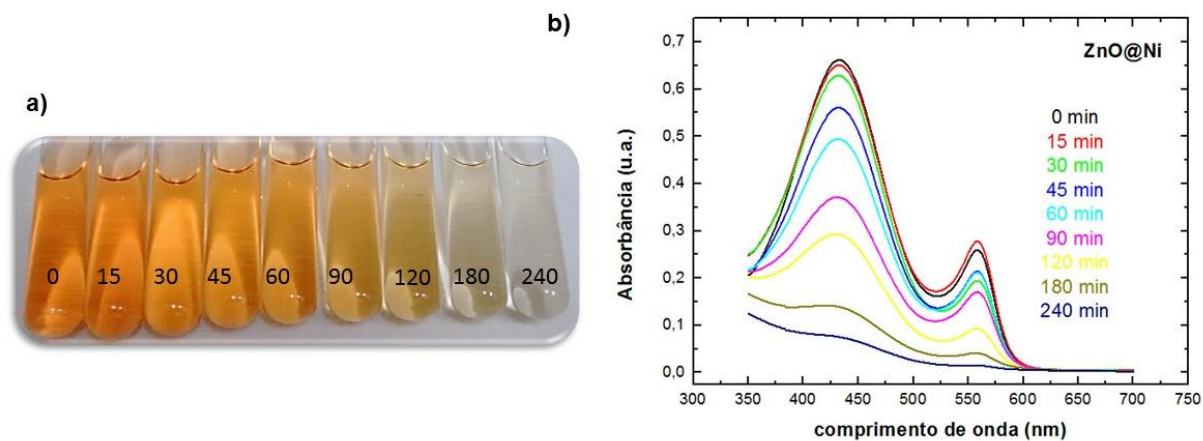


Figura 94. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/amorfo a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.

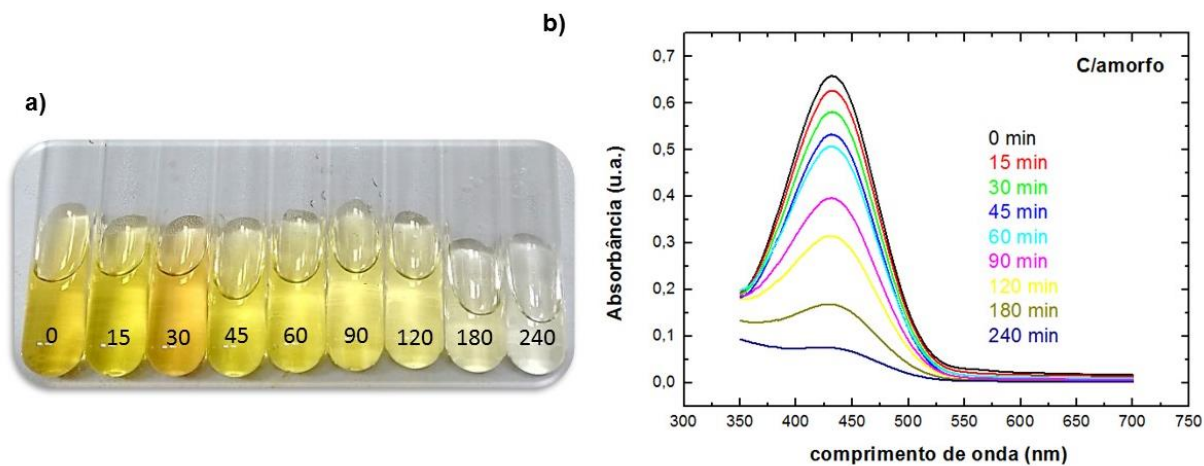


Figura 95. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.

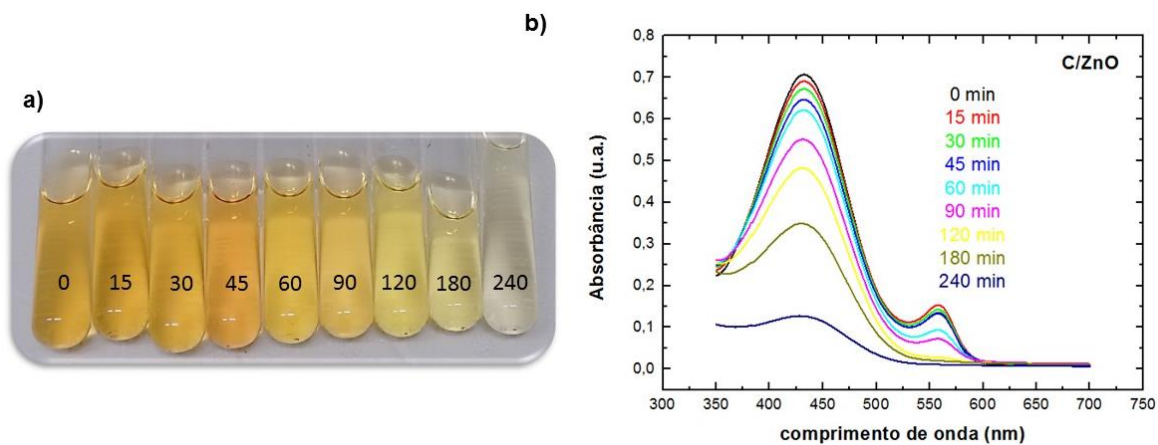


Figura 96. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO@Cr a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.

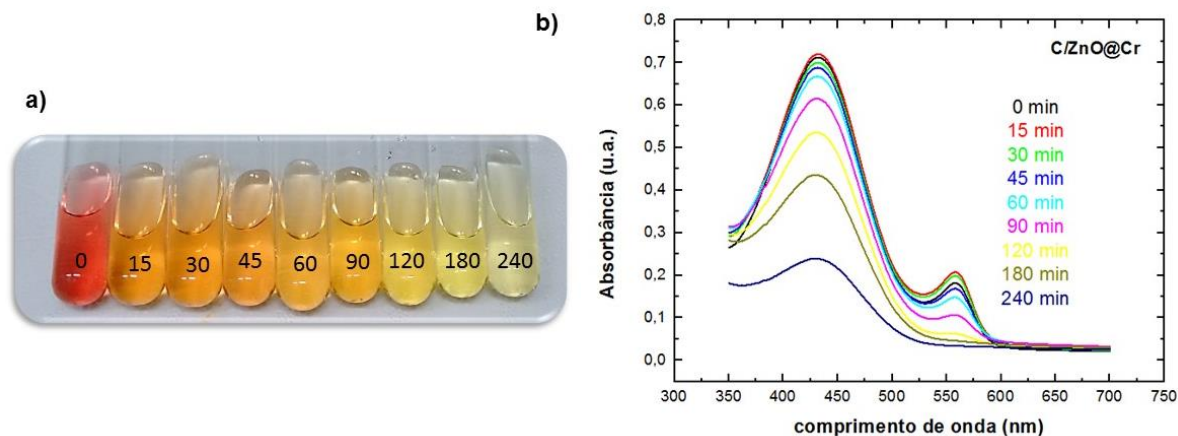
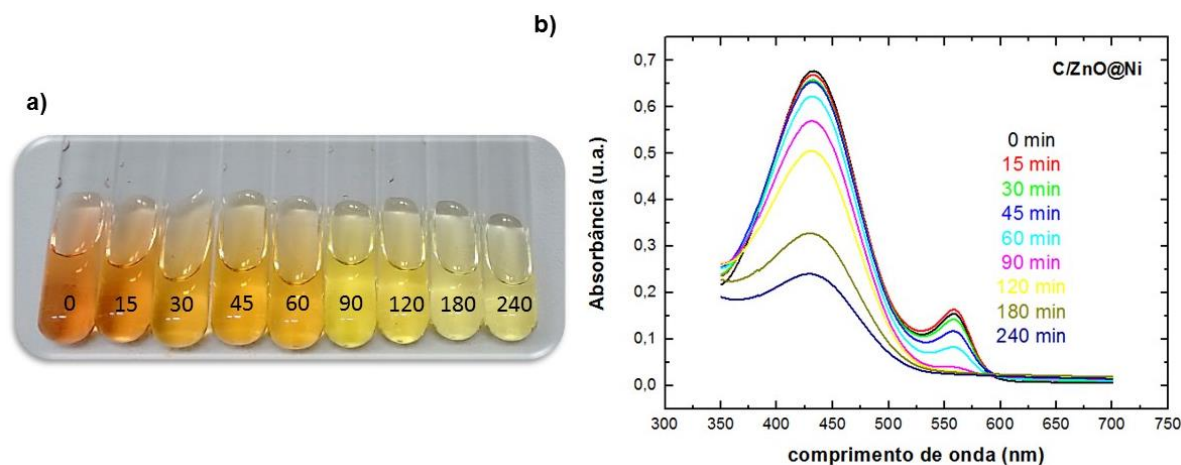


Figura 97. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO@Ni a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do vermelho de fenol para cada alíquota coletada.



2. Testes catalíticos utilizando basic blue 41

Figura 98. Teste fotocatalítico em ausência de sólidos a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.

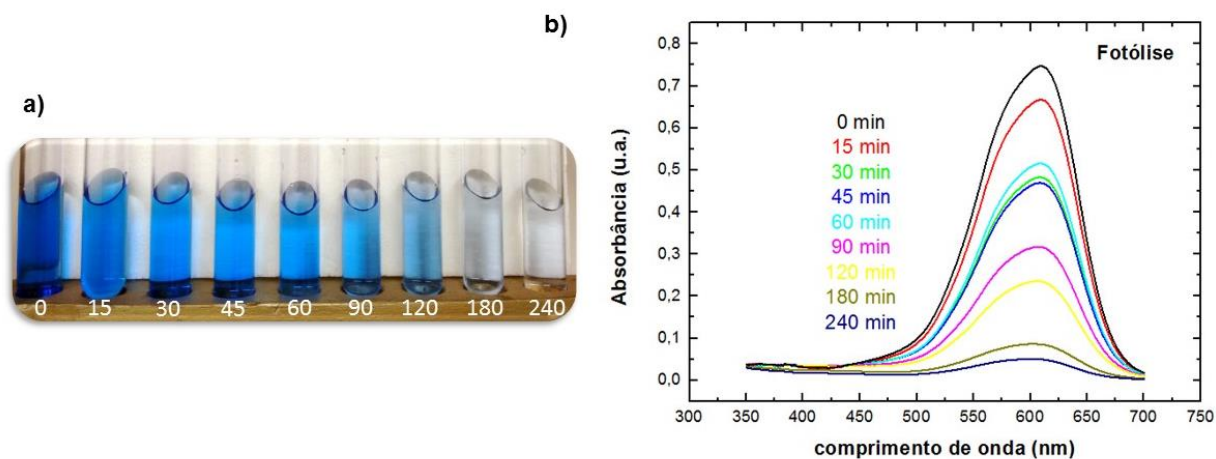


Figura 99. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.

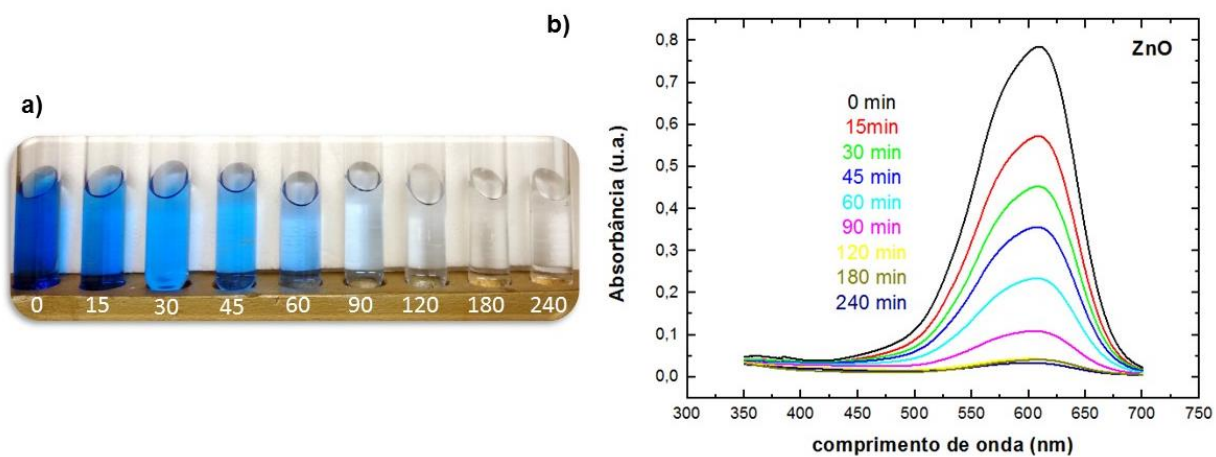


Figura 100. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO@Cr a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.

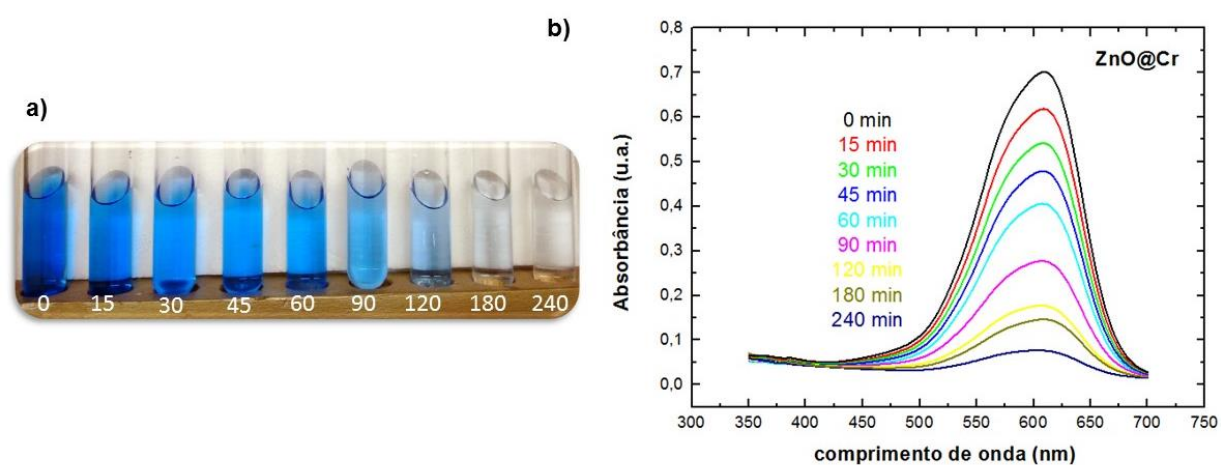


Figura 101. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador ZnO@Ni a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.

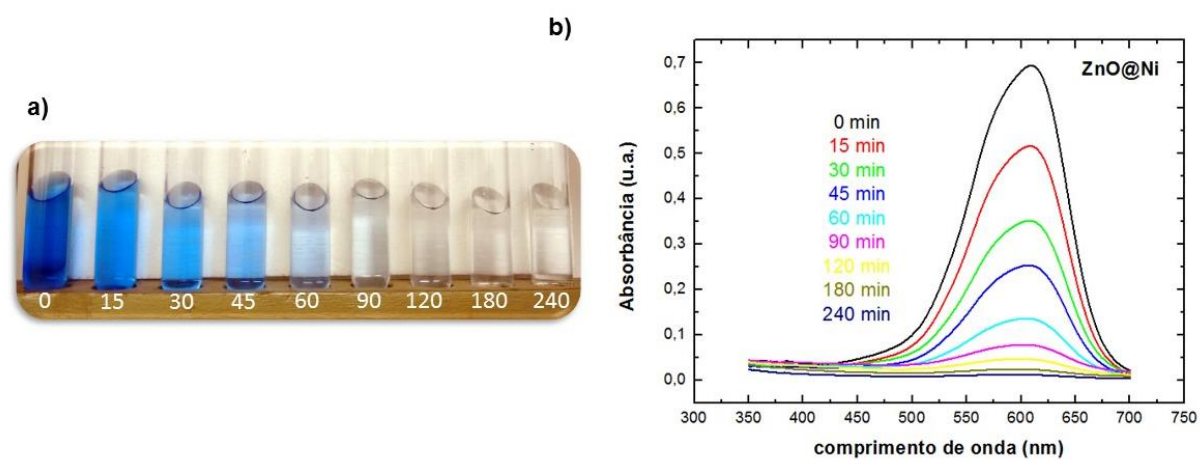


Figura 102. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/amorfo a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.

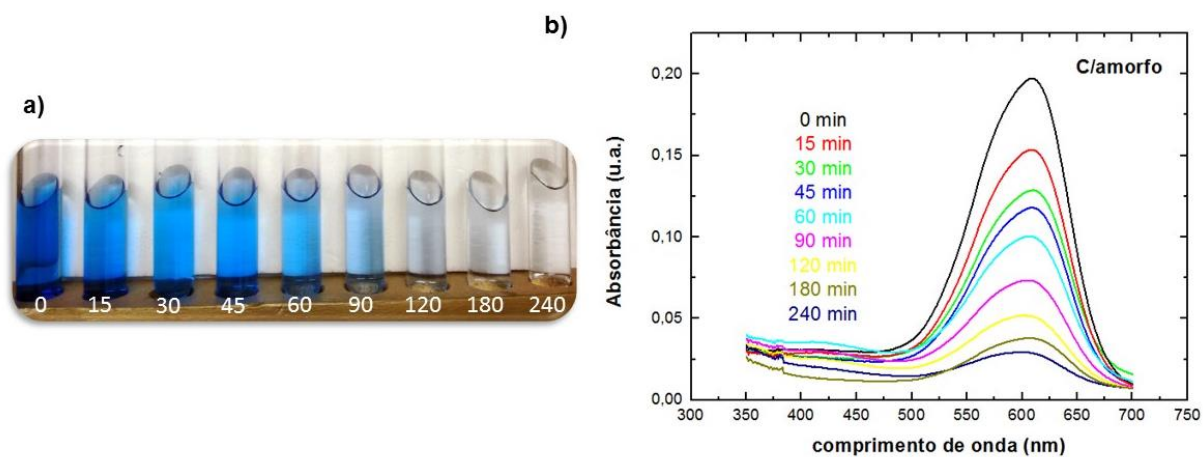


Figura 103. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.

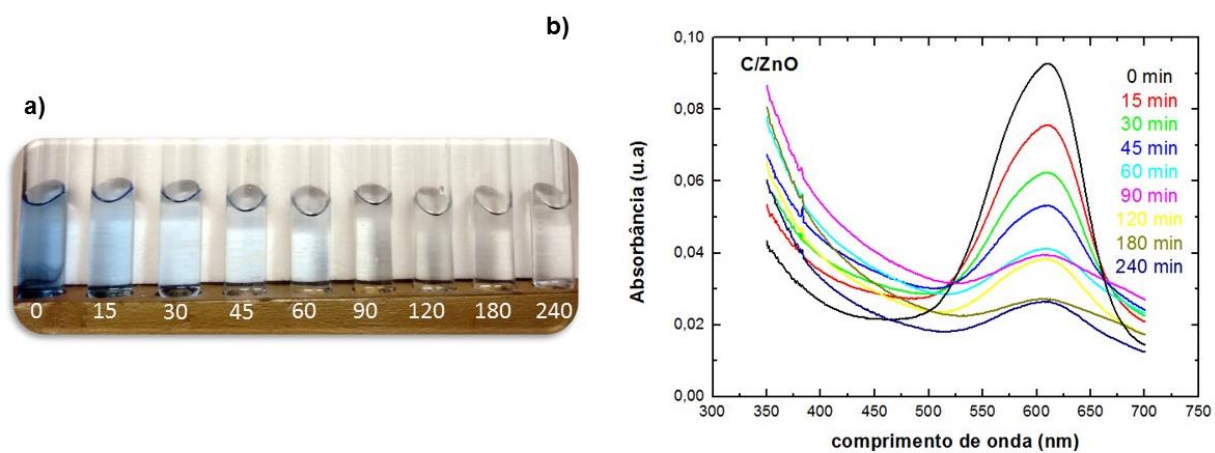


Figura 104. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO@Cr a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.

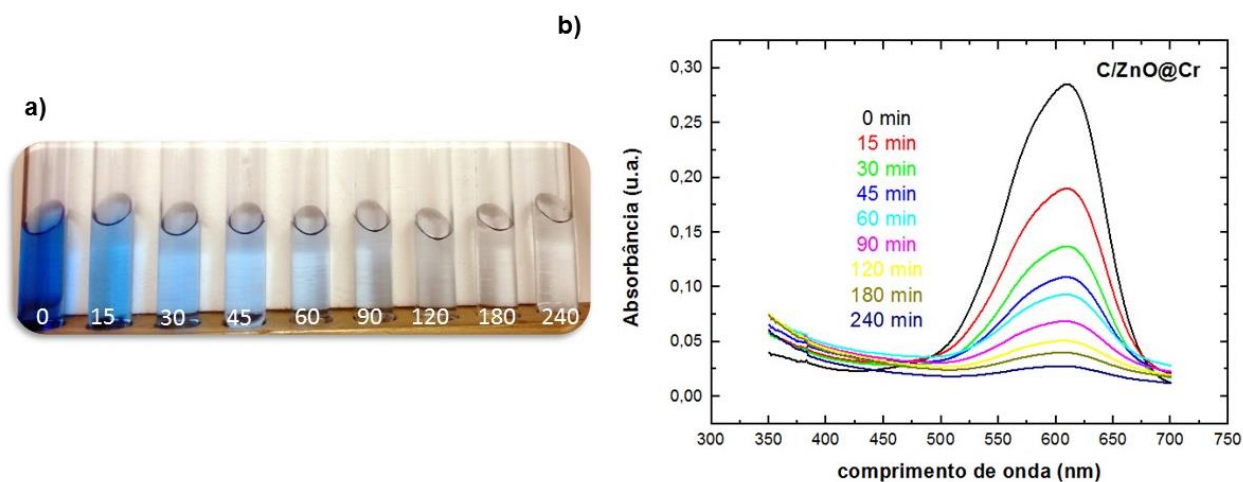
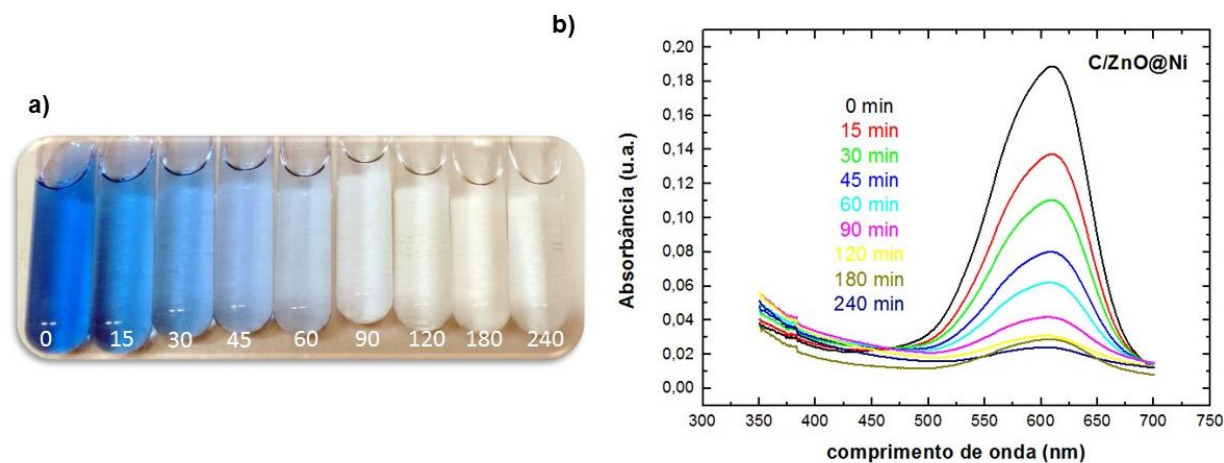


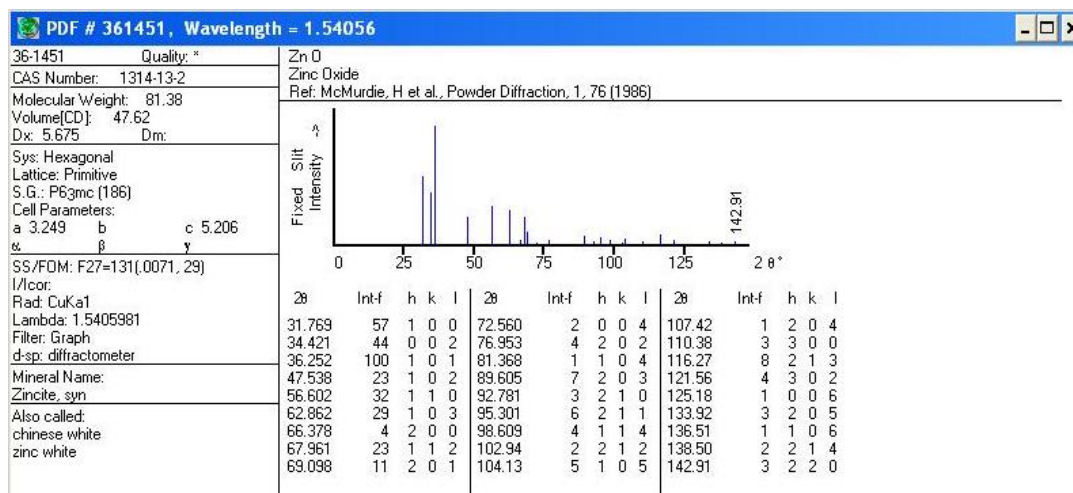
Figura 105. Teste fotocatalítico para o fotocatalisador C/ZnO@Ni a) Alíquotas coletadas em intervalos regulares, b) Espectros de absorção do basic blue 41 para cada alíquota coletada.



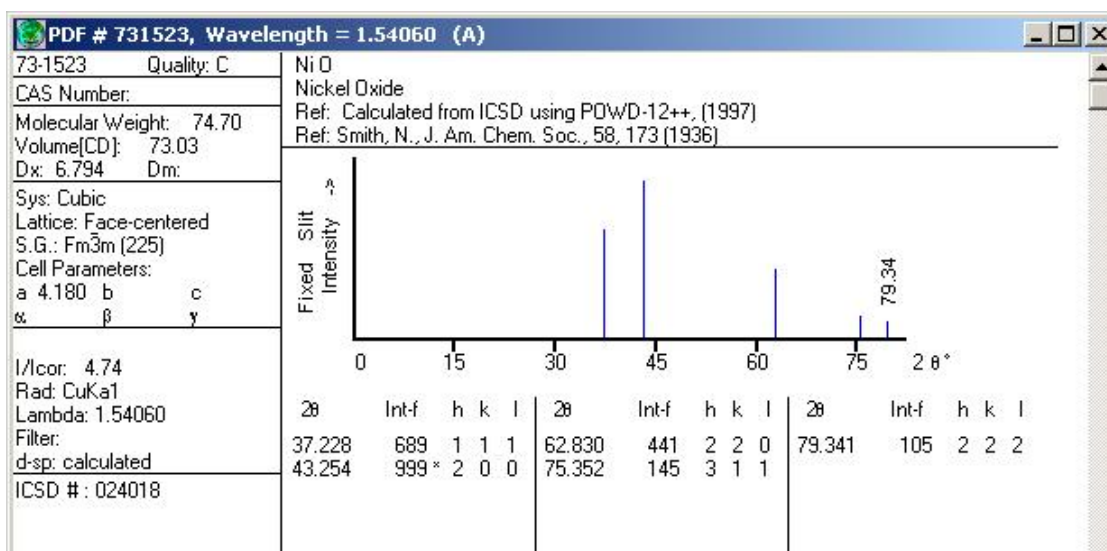
ANEXOS

Anexo A – Fichas cristalográficas

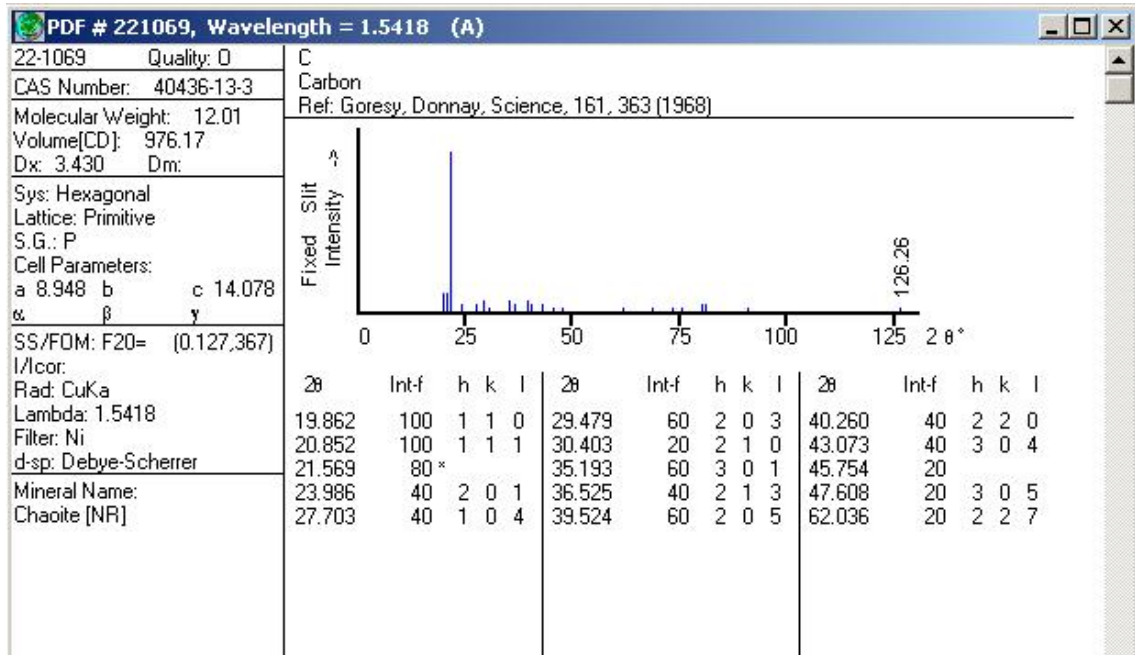
✓ Ficha JCPDS 36-1451 – ZnO



✓ Ficha JCPDS 73-1253 NiO



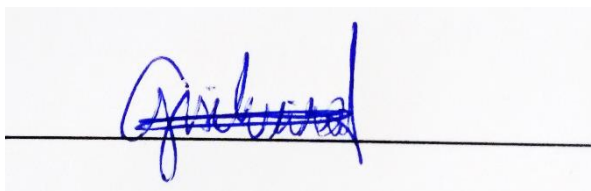
✓ Ficha JCPDS 22-0169 Carbono (fase chaoíta)



TERMO DE REPRODUÇÃO XEROGRÁFICA

Autorizo a reprodução xerográfica do presente Trabalho de Conclusão, na íntegra ou em partes, para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 29/04/2016

A handwritten signature in blue ink is written over a solid black horizontal line. The signature is stylized and appears to be 'Gisela'.

Assinatura do autor