



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Síntese, caracterização e aplicação fotocatalítica de filmes nanoestruturados
de óxido de zinco**

SAMUEL PEREIRA COTINHO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

**São Paulo
2024**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Síntese, caracterização e aplicação fotocatalítica de filmes
nanoestruturados de óxido de zinco**

Versão Original

Versão Original disponível no IPEN

SAMUEL PEREIRA COTINHO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Marina Fuser Pillis**

**São Paulo
2024**

Fonte de Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

COTINHO, S. P. ***Síntese, caracterização e aplicação fotocatalítica de filmes nanoestruturados de óxido de zinco***. 2024. 77 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Cotinho, Samuel Pereira

Síntese, caracterização e aplicação fotocatalítica de filmes nanoestruturados de óxido de zinco / Samuel Pereira Cotinho; orientadora Marina Fuser Pillis. -- São Paulo, 2024.

77 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2024.

1. fotocatalise heterogênea. 2. filmes de ZnO. 3. sol-gel. I. Pillis, Marina Fuser, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Samuel Pereira Cotinho

Título: Síntese, caracterização e aplicação fotocatalítica de filmes nanoestruturados de óxido de zinco.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 08/03/2024

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a: Marina Fuser Pillis

Instituição: IPEN-CNEN/USP Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Rodrigo Teixeira Bento

Instituição: Universidade São Judas Tadeu Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Renato Altobelli Antunes

Instituição: Universidade Federal do ABC Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por prover a vida, sustentar os meus passos e sempre cuidar de tudo que a mim é necessário.

Dedico este trabalho aos meus pais e irmãos, pois sem todo apoio, carinho, compreensão e incentivo não conseguiria chegar até aqui.

Agradeço a minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis, por todo carinho, apoio, dedicação, amizade e principalmente, paciência para direcionar e ensinar ao longo desta etapa.

Agradeço aos meus colegas de laboratório, pela amizade, motivação, ajuda e partilha de bons momentos de aprendizado e descontração. Agradeço aos meus amigos Diego Santiago Matos, Gabriel Paulino e Lucas Aparecido, pelo companheirismo, amizade e leveza que me trouxeram durante essa jornada.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de estudo concedida.

Agradeço aos colaboradores do CCTM-IPEN Dr. Rene Ramos de Oliveira e Dr Marcos Yovanovich, pela realização das análises de DRX; Ao Dr. Glauson Aparecido Ferreira Machado pela realização das análises MEV-FEG. Agradeço a Prof.^a Dr.^a Denise Freitas Siqueira Petri e sua aluna Daiana Maria Furlan Sandrini, do Instituto de Química da USP, pelo auxílio na realização das medidas de ângulo de contato. Ao colaborador técnico da Faculdade de Engenharia Elétrica da Poli-USP, Igor Yamamoto Abe, pela realização das análises de Espectrofotometria.

Por fim, agradeço aos professores, colaboradores e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN) da USP pela oportunidade concedida, proporcionando aperfeiçoamento profissional e humano.

RESUMO

Síntese, caracterização e aplicação fotocatalítica de filmes nanoestruturados de óxido de zinco

Samuel Pereira Cotinho

Grande parte dos corantes utilizados em larga escala nos processos industriais de setores como o têxtil, de couro e de papel corresponde a azo-corantes, sendo os principais o alaranjado de metila e o amaranto. Uma alternativa para a remoção de poluentes orgânicos é a fotocatalise heterogênea, que tem se mostrado um método verde eficiente para eliminação de corantes orgânicos em águas residuais. Este trabalho de pesquisa teve por objetivo a síntese e a caracterização de filmes nanoestruturados de óxido de zinco para obtenção de um fotocatalisador ativado por luz ultravioleta, capaz de degradar compostos orgânicos. Os filmes foram sintetizados pelo método sol-gel. A solução foi depositada pelas técnicas de spray a frio e spray pirólise em substratos de vidro borossilicato. As amostras foram tratadas termicamente em tempos e temperaturas diferentes, os filmes apresentaram valores distintos de espessura. Através da análise termogravimétrica foram definidas as temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C para tratamento térmico dos filmes depositados por spray a frio. A eficiência dos filmes foi avaliada pela descoloração do corante alaranjado de metila sob radiação UVA. Os filmes depositados a frio e tratados a temperatura de 400°C apresentaram atividade fotocatalítica inferior a 10%. O melhor desempenho fotocatalítico entre os filmes depositados a frio foi o filme tratado termicamente a 500°C por 45 min e 10 passes, apresentando 48,6% de degradação. Entre os filmes depositados a quente, o que desempenhou maior atividade fotocatalítica foi depositado a 300°C com 10 passes, apresentando 65,0% de degradação. Em todas as condições observou-se a formação de wurtzita. Foi observado que os filmes apresentaram diferenças na morfologia superficial e atividades fotocatalíticas nas duas rotas de síntese. Ambas as rotas de síntese possibilitaram a obtenção de filmes nanoestruturados e fotoativos em luz UVA.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, filmes de ZnO, sol-gel.

ABSTRACT

Synthesis, characterization and photocatalytic application of nanostructured zinc oxide films

Samuel Pereira Cotinho

A significant portion of the dyes widely used in industrial processes, such as textiles, leather, and paper, are azo dyes, with methyl orange and amaranth being the main ones. An alternative for the removal of organic pollutants is heterogeneous photocatalysis, which has proven to be an efficient green method for eliminating organic dyes in wastewater. This research aimed to synthesize and characterize nanostructured zinc oxide films to obtain a UV-activated photocatalyst capable of degrading organic compounds. The films were synthesized using the sol-gel method, and the solution was deposited using cold spray and pyrolysis spray techniques on borosilicate glass substrates. The samples were heat treated at different times and temperatures, resulting in films of varying thickness. Heat treatment temperatures of 400°C, 450°C, and 500°C were defined for films deposited by cold spray through thermogravimetric analysis. The efficiency of the films was assessed by the decolorization of methyl orange dye under UVA light. Films deposited by cold spray and treated at 400°C exhibited photocatalytic activity below 10%. The best photocatalytic performance among cold-sprayed films was observed in the film treated at 500°C for 45 minutes and 10 applications, showing a 48.6% degradation. Among spray pyrolyzed films, the highest photocatalytic activity was observed in the film deposited at 300°C with 10 applications, showing a 65.0% degradation. Wurtzite formation was observed in all conditions. The films exhibited differences in surface morphology and photocatalytic activities in both synthesis routes. Both synthesis routes enabled the production of nanostructured and photoactive films under UVA light.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, ZnO films, sol-gel.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Constantes dielétricas e pontos de ebulição de alguns do álcoois mais utilizado como solventes no método sol-gel.....	27
Tabela 2: Dados de degradação na presença de filmes tratados termicamente a 450°C por 30, 45 e 60 minutos com 10, 15 e 20 aplicações.	40
Tabela 3: Dados de degradação do corante na presença de filmes tratados termicamente a 500°C por 30, 45 e 60 minutos com 10, 15 e 20 aplicações.	43
Tabela 4: Valores de tamanho médio de cristalito e valores de largura à meia altura dos filmes depositados a frio e tratados termicamente a 450°C e 500°C.	45
Tabela 5: Valores de energia de <i>band gap</i> dos filmes depositados a frio e tratados termicamente a 450°C e 500°C.....	51
Tabela 6: Valores de degradação do corante alaranjado de metila dos filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C e tratados termicamente por 45 minutos a 500°C.....	52
Tabela 7: Porcentagem de degradação do corante alaranjado de metila na presença de filmes depositados a 300°C com diferentes aplicações.....	53
Tabela 8: Valores de tamanho de cristalito dos filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C.	55
Tabela 9: Valores de espessura média dos filmes depositados a quente.....	58
Tabela 10: Valores de energia de <i>band gap</i> dos filmes depositados a 250°C, 300°C e 350°C.	62
Tabela 11: Resumo da análise global das propriedades e características dos filmes de ZnO.....	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática do modelo de bandas eletrônicas dos materiais condutores, isolantes e semicondutores.....	19
Figura 2: Modelo de bolas e varetas das estruturas cristalinas do ZnO: a) Sal-rocha, b) Blenda de Zinco e c) wurtzita.....	20
Figura 3: Representação esquemática da estrutura da wurtzita com constantes de rede a no plano basal e c na direção basal.....	21
Figura 4: Representação esquemática da estrutura da wurtzita com constantes de rede a no plano basal e c na direção basal.....	22
Figura 5: Representação esquemática da separação e transferência de cargas em um sistema ZnO sob irradiação nas condições de potencial vs. NHE.	23
Figura 6: Representação esquemática das principais etapas de preparação de filmes finos e pós pelo método sol-gel.....	25
Figura 7: Representação esquemática do reator fotocatalítico.....	31
Figura 8: Representação esquemática do ensaio de ângulo de contato.....	35
Figura 9: Curva TGA do sol-gel de ZnO.....	36
Figura 10: Curva analítica do corante alaranjado de metila para calibração do espectrofotômetro.	37
Figura 11: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 450°C com 10 aplicações.	38
Figura 12: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição em luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 450°C, com 15 aplicações.	39
Figura 13 Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 450°C com 20 aplicações.	40
Figura 14: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados	

termicamente em diferentes tempos na temperatura de 500°C, com 10 aplicações.	41
Figura 15: Gráfico C/C ₀ do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 500°C, com 15 aplicações.	42
Figura 16: Gráfico C/C ₀ do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 500°C com 20 aplicações.	43
Figura 17: Espectros de raios X dos filmes depositados a frio dos filmes tratados a	44
Figura 18: Imagens MEV-FEG do filme depositado a frio, com 10 passes e tratamento térmico de 450°C: a) superfície, b) aumento em região de a), e c) secção transversal.	46
Figura 19: Imagens MEV-FEG do filme depositado a frio, com 10 passes e tratamento térmico de 500°C: a) superfície, b) aumento em região de a), e c) secção transversal.	47
Figura 20: Gráficos de coluna da distribuição de tamanho de partícula dos filmes tratados a: a) 450°C e b) 500°C.	48
Figura 21: Perfil da gota de água deionizada (5 µL) sobre a superfície dos filmes de ZnO depositados a frio, com 10 passes e tratados termicamente a a) 450°C e b) 500°C por 45 minutos.	49
Figura 22: a) Espectro de absorbância dos filmes depositados a frio e tratados termicamente nas temperaturas de 450°C e 500°C. Medidas de energia de <i>band gap</i> estimada pelo método de Tauc dos filmes b) 450°C e c) 500°C.	50
Figura 23: Gráfico C/C ₀ do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO depositados, com 10 aplicações, em diferentes temperaturas do substrato e tratados termicamente a 500°C por 45 minutos.	52
Figura 24: Gráfico C/C ₀ do alaranjado de metila em função do tempo de exposição em luz UVA na presença de filmes de ZnO depositados a	

300°C com 5, 10 e 15 aplicações, tratados termicamente a 500°C por 45 minutos.....	53
Figura 25: Espectros de difração de raios X dos filmes depositados a 250°C, 300°C e 350°C.	54
Figura 26: Imagens de MEV-FEG dos filmes depositados a 250°C, 300°C e 350°C. 26a, 26c e 26e são as imagens de superfície dos filmes respectivamente; 26b, 26d e 26f são as imagens ampliadas da superfície dos filmes nas regiões destacadas.....	56
Figura 27: Imagens MEV-FEG da secção dos filmes depositados a quente nas temperaturas de: a) 250°C, b) 300°C, e c) 350°C.	57
Figura 28: Gráficos de coluna da distribuição de tamanho de partícula dos filmes depositados a: a) 250°C, b) 300°C e c) 350°C.....	59
Figura 29: Perfil da gota de água deionizada (5 µL) sobre a superfície dos filmes de ZnO depositados a a) 250°C, b) 300°C e c) 350°C.....	60
Figura 30: a) Espectros de absorvância dos filmes depositados a quente e medidas de energia de <i>band gap</i> estimados pelo método de Tauc para os filmes depositados a b) 250°C, c) 300°C e d) 350°C.....	61
Figura 31: Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes com melhor desempenho fotocatalítico ante ao corante alaranjado de metila por radiação UVA.....	63
Figura 32: Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico para os filmes nanoestruturados de ZnO obtidos pelas rotas de deposição por spray a frio e spray pirólise.	65

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral	Erro! Indicador não definido.
2.2 Objetivos Específicos	Erro! Indicador não definido.
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Processos oxidativos avançados (POA)	17
3.2 Semicondutores	19
3.2.1 O óxido de zinco como semicondutor	20
3.2.2 Óxido de zinco como fotocatalisador	21
3.3 Métodos de síntese de filmes de ZnO	24
3.3.1 O método sol-gel	25
3.3.2 Precursores	26
3.3.3 Solventes	26
3.3.4 Aditivos	27
3.3.5 Técnicas de deposição dos filmes de ZnO	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 Substratos	30
4.2 Síntese dos filmes nanoestruturados de ZnO	30
4.3 Testes fotocatalíticos	31
4.4 Caracterização	32
4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	32
4.4.2 Difractometria de raios X (DRX)	32
4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)	33
4.4.4 Espectrofotometria UV-Vis	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 Termogravimetria do Sol-Gel de ZnO	36
5.2 Calibração do equipamento	37
5.3 Filmes de ZnO depositados a frio	38
5.3.1 Ensaio fotocatalítico	38
5.3.2 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes	44

5.4 Filmes de ZnO Depositados a Quente	51
5.4.1 Ensaio fotocatalítico.....	51
5.4.2 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes depositados a quente:..	54
6 CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

Todos os anos, uma grande quantidade de poluentes orgânicos como pigmentos, surfactantes, solventes e fertilizantes são descartados nos rejeitos de diferentes setores como o alimentício, de cosméticos, de plásticos, de tintas, de couro, o têxtil, entre outros. Estes poluentes têm grande impacto na saúde humana, na fauna e flora, bem como nos sistemas aquáticos [1-3]. Os corantes orgânicos são muito comuns nas indústrias de papel e têxteis, apresentando potencial dano ao planeta. Cerca de 20% dos corantes que são utilizados nos diversos processos industriais são descartados e podem acabar em corpos d'água [4], pois estes corantes apresentam alta toxicidade e são estáveis, o que dificulta sua eliminação pela natureza [5]. Tecnologias tradicionais de tratamento de água, como os métodos químicos, de filtração por membrana e adsorção podem não ser eficientes nestes casos [6-8].

Os processos oxidativos avançados (POAs) demonstram ser uma tecnologia segura e promissora na remoção de corantes persistentes, modificando as moléculas complexas destes para moléculas simples [8,9]. A eficiência de mineralização e a rápida taxa de reação de oxidação tornam os POAs um processo atrativo na remoção de poluentes orgânicos. Na fotocatalise homogênea o catalisador se encontra dissolvido na solução formando uma única fase, enquanto que na fotocatalise heterogênea o catalisador é, geralmente, um semicondutor presente na solução. Na fotocatalise heterogênea, o semicondutor é irradiado por uma energia maior ou igual ao seu valor do *band gap*. Assim, a energia fornecida promove a movimentação de cargas da banda de valência para a banda de condução. Essa movimentação resulta na formação de pares elétron/buraco (e^-/h^+) [9-11].

Entre os semicondutores mais empregados no processo de fotocatalise heterogênea, o óxido de zinco (ZnO) tem sido amplamente utilizado como um fotocatalisador para a remoção de contaminantes orgânicos presentes em águas residuais [10-12]. A estrutura do semicondutor influencia grandemente as

propriedades do fotocatalisador, sendo que para o ZnO, apenas a estrutura wurtzita apresenta fotoatividade, por ser a única estável termodinamicamente [13]. Algumas das características que têm tornado o ZnO atrativo para fotodegradação são: estabilidade física e química, alta capacidade oxidativa, energia de *band gap* (3,4 eV) na região do UV do espectro eletromagnético da luz e baixa toxicidade [14,15]

No presente trabalho foram sintetizados filmes nanoestruturados de ZnO utilizando o método sol-gel, e com o emprego das técnicas de deposição por spray a frio e por spray pirólise, a fim de se obter um fotocatalisador ativo sob irradiação UV para degradação do corante alaranjado de metila.

Este estudo está dividido em 6 capítulos. No capítulo 2 encontram-se os objetivos da pesquisa. No capítulo 3 se encontra a revisão bibliográfica referente aos POAs, ZnO como semicondutor, fotocatalisador e ainda métodos de síntese do ZnO. No capítulo 4 está apresentado o procedimento experimental utilizado para a síntese, deposição e caracterização, bem como o descritivo do método de realização dos ensaios fotocatalíticos. No capítulo 5 consta a apresentação e discussão dos resultados obtidos, e no capítulo 6 estão apresentadas as conclusões.

2 OBJETIVOS

Esta pesquisa teve por objetivos a síntese de filmes de óxido de zinco com a utilização das técnicas de deposição por spray a frio e spray pirólise, a fim de avaliar a eficiência dos filmes na remoção do corante alaranjado de metila, sob irradiação UVA, bem como investigar a influencia nas características estruturais e morfológicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

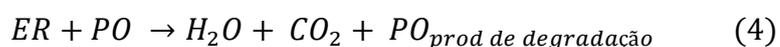
3.1 Processos oxidativos avançados (POA)

Os chamados processos oxidativos avançados são considerados tecnologias eficientes quanto ao tratamento de poluentes orgânicos tóxicos ou recalcitrantes. Vários estudos foram publicados nos últimos anos a fim de se investigar a efetividade dos POAs [16-20]. Com o desenvolvimento de diversos setores na indústria, grandes quantidades de águas contaminadas por poluentes orgânicos são devolvidas à natureza. A disposição destes contaminantes na natureza é prejudicial não somente aos corpos d'água, mas também ao ser humano [10, 18]. Os métodos mais comuns de tratamento de água de descarte são os métodos físico, químico e biológico. O método físico envolve processos de sedimentação [22], adsorção [23] e filtração por membrana [24]. O método biológico envolve processos que resultam na formação de um lodo, sendo um processo longo e com muitos ciclos de preparo [25]. O método químico envolve os processos mais efetivos na remoção de compostos orgânicos estáveis, através dos POAs, como os de reações Fenton, reações eletroquímicas, fotocatalise, e outros [17, 18].

Nos POAs, a remoção dos poluentes orgânicos ocorre pela geração de espécies reativas oxigenadas como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) e superóxidos ($\text{O}^{2-\bullet}$). Como radical mais comum a hidroxila possui forte potencial de oxidação (2,8 eV) [26-29]. O radical hidroxila reage com as moléculas complexas dos contaminantes formando produtos mais simples como CO_2 , H_2O e íons inorgânicos. Os POAs citados anteriormente podem ser heterogêneos ou homogêneos, o que os diferencia é a presença de um material catalisador na forma sólida [10, 18, 30].

A fotocatalise heterogênea é o processo oxidativo avançado que utiliza da fotoexcitação de um semicondutor em meio aquoso, de modo a se promover a geração das espécies reativas, como o radical hidroxila. A atividade fotocatalítica está diretamente relacionada à estrutura eletrônica do semicondutor [31]. Por se tratar de uma tecnologia verde a fotocatalise se torna muito atrativa para a pesquisa. O principal mecanismo da fotocatalise heterogênea é a movimentação

de elétrons (e^-) na banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) sob radiação ($h\nu$) no comprimento de onda do espectro eletromagnético maior ou igual a energia de *band gap* do fotocatalisador, o que leva à geração de buracos oxidativos (h^+) (Eq (1)) na banda de valência. Isso resulta na produção de pares e^-/h^+ . Assim ocorre a reação entre os pares e^-/h^+ com oxigênio dissolvido (Eq (2)) e água (Eq (3)), formando as espécies reativas (ER) que interagem com os poluentes orgânicos (PO) e produzem CO_2 e H_2O [32].



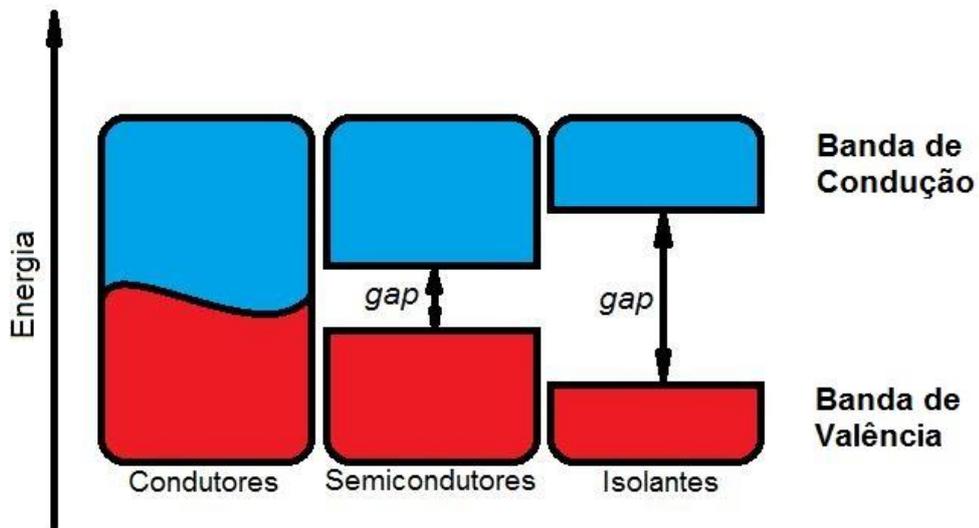
Boughelout et al. [33] utilizaram a fotocatalise heterogênea a fim de investigar a eficiência fotocatalítica de filmes de ZnO na descoloração dos corantes rodamina B e alaranjado de metila em um sistema de fotocatalise heterogênea. O fotocatalisador foi irradiado com uma lâmpada solar durante 6 horas. Os autores relataram que 53% do corante alaranjado de metila e 61% do corante rodamina B foram removidos.

Lakhdari et al. [34] aplicaram a fotocatalise heterogênea para investigar a eficiência de filmes sintetizados por eletrodeposição na remoção do corante alaranjado de metila por eletrofotocatalise. Os resultados indicaram que os pulsos utilizados na síntese dos filmes influenciaram na morfologia dos mesmos, resultando em diferenças no desempenho fotocatalítico. O filme com menor tempo de pulso apresentou melhor resultado de descoloração, com 67%, após 6 horas de irradiação.

3.2 Semicondutores

Os materiais cristalinos se caracterizam como condutores, isolantes e semicondutores e podem ser descritos pelo modelo de bandas eletrônicas para substâncias sólidas. Este modelo indica que os materiais apresentam espécies (átomos ou íons) nos reticulados cristalinos. Os orbitais destas espécies interagem entre si, e esta interação proporciona a formação de diferentes níveis de energia para os vários materiais; estes níveis de energia recebem o nome de bandas. Os materiais possuem duas bandas distintas, a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). A presença de uma diferença energética entre essas bandas indica um intervalo de energia denominado de *band gap* [35,36]. O *band gap* determina a classificação destes materiais e representa a energia mínima necessária para a movimentação de cargas nos materiais. Para os materiais condutores a energia de *band gap* (E_g) é igual a zero, os isolantes apresentam energia de *band gap* maior que 4 eV e os semicondutores apresentam energia de *band gap* entre 0 e 4 eV [37]. A Fig 1 exibe as estruturas de banda dos materiais condutores, semicondutores e isolantes.

Figura 1: Representação esquemática do modelo de bandas eletrônicas dos materiais condutores, isolantes e semicondutores.

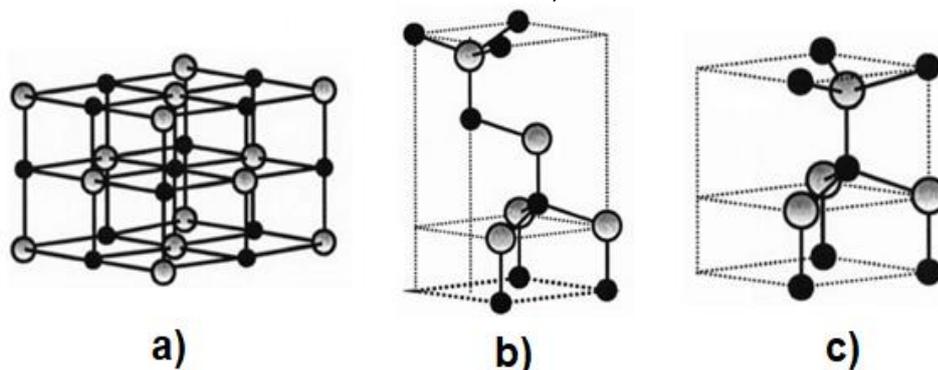


Fonte: Adaptado da referência [35]

3.2.1 O óxido de zinco como semicondutor

Diversos semicondutores são amplamente empregados em uma variada gama de aplicações, como células fotovoltaicas, sensores de gás e fotocatalise [38-41]. Dentre os diferentes catalisadores, tais quais o dióxido de titânio (TiO_2), óxido de ferro (Fe_2O_3), óxido de zircônio (ZrO_2), óxido de vanádio (V_2O_5) e trióxido de tungstênio (WO_3), o óxido de zinco (ZnO) tem se mostrado um semicondutor promissor em diversas áreas de aplicação. O ZnO é um material atóxico, o que o torna atrativo em aplicações que não colocam em risco a saúde humana e nem trazem impactos ao meio ambiente [42-44]. O ZnO possui alta capacidade de absorção em uma ampla faixa do espectro eletromagnético quando comparado a outros semicondutores de óxidos metálicos [45]. O ZnO apresenta energia de *band gap* semelhante à do TiO_2 (3,2 eV), e, desta forma, sua capacidade fotocatalítica é estimada como sendo similar à do TiO_2 [46]. O ZnO pode se apresentar em três estruturas distintas que são o sal-rocha, a cúbica (ou blenda de zinco) e a wurtzita. A Figura 2 apresenta as estruturas do ZnO pelo modelo de bolas e varetas e a wurtzita é a fase mais estável termodinamicamente dentre as três [46-48].

Figura 2: Modelo de bolas e varetas das estruturas cristalinas do ZnO : a) Sal-rocha, b) Blenda de Zinco e c) wurtzita.

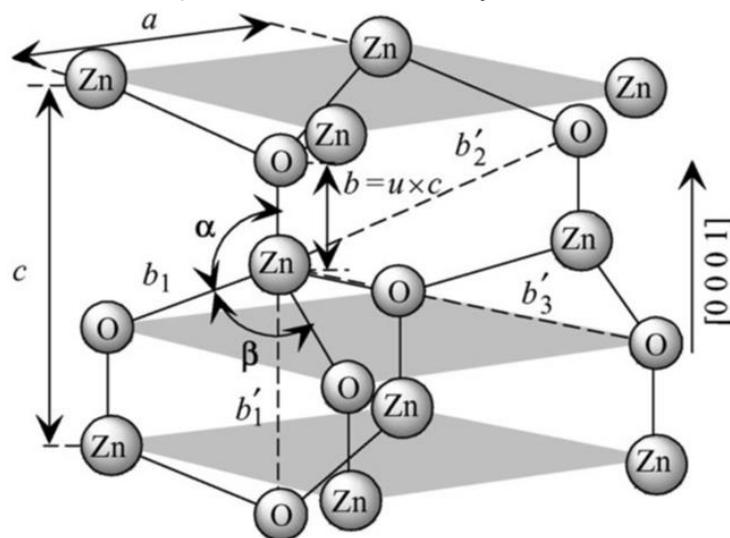


Fonte: Adaptado da referência [48]

A wurtzita apresenta estrutura cristalina hexagonal, com dois parâmetros a e c com relação de $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$. A Figura 3 exhibe a representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO em condições ideais

para coordenadas fracionadas[48]. A wurtzita é constituída de duas redes hexagonais compactas, que possuem um átomo deslocado ao longo do eixo c , para o qual $u = 3 / 8 = 0,375$ (para uma condição idealizada e coordenada fracionada). O parâmetro u representa o comprimento da ligação paralela ao eixo c , α e β correspondem ao ângulo $109,47^\circ$. Em uma situação real, a estrutura wurtzita desvia do arranjo ideal, as diferenças ocorrem na relação c/a ou no valor de u [48].

Figura 3: Representação esquemática da estrutura da wurtzita com constantes de rede a no plano basal e c na direção basal.



Fonte: Adaptado da referência [48]

3.2.2 Óxido de zinco como fotocatalisador

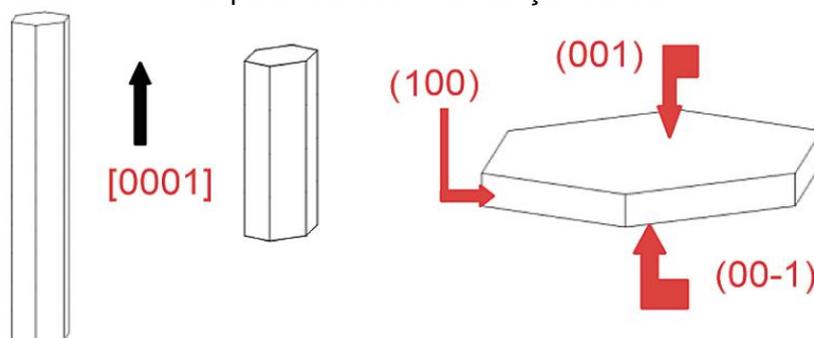
O ZnO é um fotocatalisador amplamente estudado devido às suas propriedades semicondutoras e à grande variedade de propriedades e aplicações, dentre elas a fotocatalise. O ZnO possui energia de *band gap* de 3,4 eV e energia de ligação de 60 meV além de boas propriedades ópticas e baixa toxicidade quando comparado a outros semicondutores [49].

O mecanismo de fotodegradação segue uma série de passos essenciais. Inicialmente, ocorre a absorção de energia na forma de luz para geração de pares e^-/h^+ , e logo após ocorre separação de cargas a fim de que haja o transporte dos elétrons e lacunas do ZnO e então a interação desses radicais

nas reações redox. A grande maioria desses pares e^-/h^+ se recombina ou se agrupa na superfície do semiconductor. Essa recombinação resulta na dissipação da energia na forma de luz ou calor [50, 51].

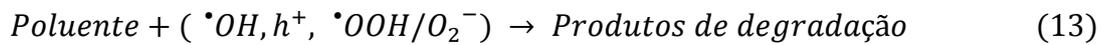
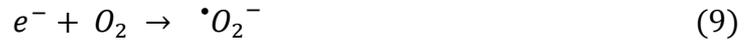
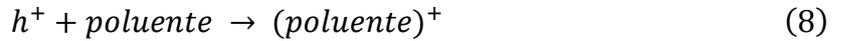
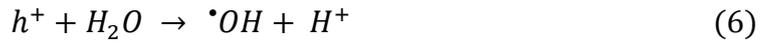
A wurtzita tem seu crescimento preferencial em faces cristalográficas bem definidas, como o plano basal (100), o plano paralelo (002) e o plano de baixa simetria (101), como mostra a Figura 4. Os planos terminados em (001) são ativos no crescimento na direção [0001], o que gera uma face rica em Zn [52], a qual adsorve os íons OH^- , o que leva a uma maior taxa de geração de radicais hidroxila ($\bullet OH$) [52].

Figura 4: Representação esquemática da estrutura da wurtzita com constantes de rede a no plano basal e c na direção basal.



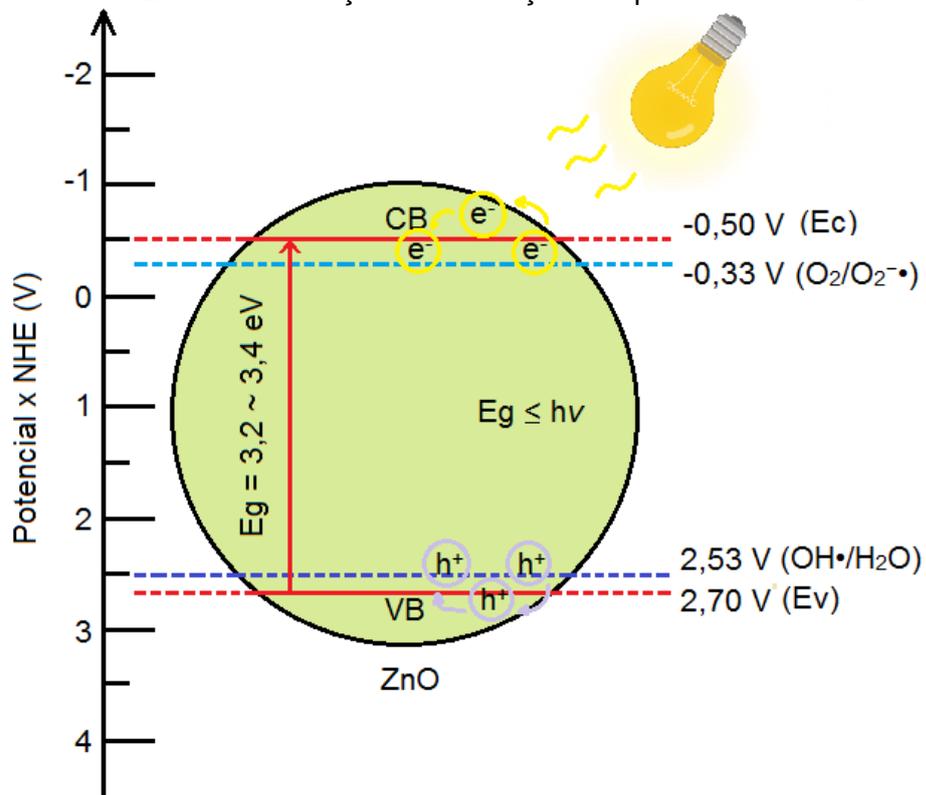
Fonte: Adaptado da referência [52]

A velocidade de recombinação dos pares e^-/h^+ ocorre de maneira extremamente rápida (da ordem de nanossegundos). Apesar da rápida recombinação destes pares, os e^- e as h^+ interagem na superfície do ZnO, o que gera os radicais hidroxila ($\bullet OH$) e ânions de superóxido ($O^{2-\bullet}$). A banda de condução do ZnO tem energia base de -0,5 eV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE - *normal hydrogen electrode*) que acaba por ser mais negativo que o potencial redox de O^2/O^{2-} (-0,33 eV vs. NHE), e desta forma, o radical superóxido ($O^{2-\bullet}$) é formado. A banda de valência possui energia base de 2,7 eV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (NHE), energia essa relativamente maior que o potencial redox do $\bullet OH/H_2O$ (2,53 eV vs. NHE), e assim h^+ reage com a água para gerar $\bullet OH$ interagindo com os poluentes orgânicos e formando H_2O e CO_2 [50-53]. As equações referentes às reações estão apresentadas a seguir [50]:



Na figura 5 está apresentada a representação esquemática do sistema de formação de cargas para o sistema ZnO em condições ideais de potencial pelo eletrodo padrão de hidrogênio.

Figura 5: Representação esquemática da separação e transferência de cargas em um sistema ZnO sob irradiação nas condições de potencial vs. NHE.



Fonte: Adaptado da referência [50]

A geração de radicais $\bullet\text{OH}$ ocorre provavelmente pela oxidação da água e do ânion hidróxido, e a oxidação ocorre pela reação com os h^+ . A presença de O_2 é diminuída pela reação com os e^- gerando $\text{O}_2^- \bullet$ em seguida a reação com as lacunas produz $\bullet\text{OOH}$ e outra redução, gerando radicais $\bullet\text{OH}$ [50, 51].

3.3 Métodos de síntese de filmes de ZnO

Compreende-se por filmes finos materiais dispostos em substratos de geometria planar. Sua síntese ocorre por meio de processos físico-químicos e apresentam espessuras de ordem abaixo de 1 micrón (10^{-6} m). Filmes com camadas acima de 1 micrón são chamados de revestimento ou filme espesso [54].

Os filmes finos apresentam uma vantagem distinta em comparação com os demais materiais, pois as técnicas de síntese de filmes são em sua maioria realizadas em condições de não equilíbrio. A técnica utilizada para a síntese do filme é o que garante, primariamente, todas as propriedades do mesmo e ainda possibilita a modificação para a adequação à aplicação desejada [54-56].

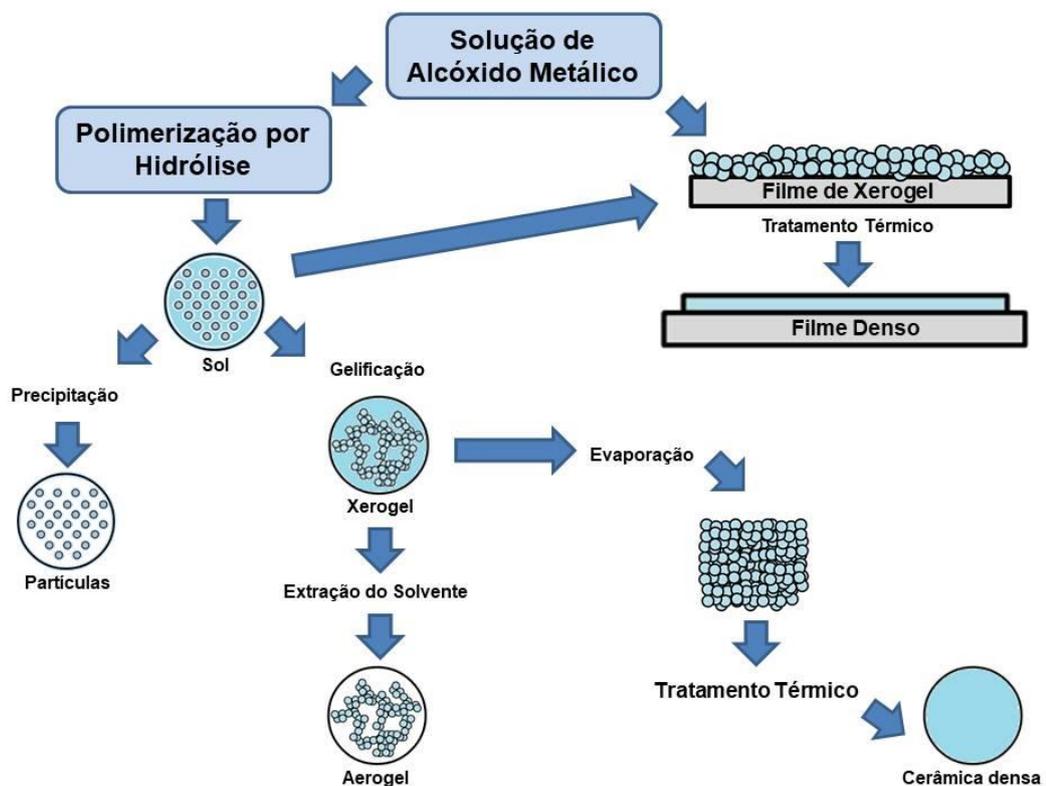
As propriedades de microestrutura, morfologia de superfície, elétrica, óptica e corrosão dos filmes estão diretamente ligadas às técnicas de síntese. O processo de síntese pode ocorrer por três vias mais comuns, que são: por meio gasoso, por meio líquido e por meio eletroquímico [57-59]. Desta forma, pode-se destacar os processos mais usuais como a deposição química em fase vapor (CVD), a deposição física em fase vapor (PVD), *magnetron sputtering*, métodos solvotérmico e hidrotérmico, eletrodeposição e o método sol-gel [60-63].

Muitos métodos têm sido empregados na síntese de filmes de ZnO, como citado anteriormente, entretanto o método sol-gel destaca-se por produzir coloides de ZnO e filmes finos de maneira simples, com bom controle de processo e baixo custo [64].

3.3.1 O método sol-gel

O método sol-gel vem sendo foco de muitas pesquisas ao longo das últimas décadas, pois permite a formação de um material sólido a partir de uma solução que pode utilizar de um sol ou um gel como uma etapa intermediária, realizado em baixas temperaturas quando comparado a métodos tradicionais. Permite a síntese de pós de vidros e cerâmicas, fibras e filmes finos diretamente da solução. A síntese de materiais pelo método sol-gel ocorre frequentemente por meio de reações químicas de via úmida, baseadas na transformação dos precursores em uma rede molecular de óxidos por reações de hidrólise e condensação [65-70]. As principais etapas para a síntese de filmes e pós podem ser resumidas pela preparação da solução precursora (solução de alcóxido metálico), a deposição do sol ou da própria solução precursora no substrato utilizando-se a técnica apropriada e o tratamento térmico do filme de xerogel. As principais etapas do processo sol-gel estão representadas na figura 6.

Figura 6: Representação esquemática das principais etapas de preparação de filmes finos e pós pelo método sol-gel



Fonte: Adaptado das referências [64, 69 e 70]

No método sol-gel, os precursores quando em solução homogênea sofrem uma série de transformações sucessivas, que são: a hidrólise do precursor, a polimerização pela formação de íons moleculares, a condensação por desidratação, a nucleação e o crescimento de partículas. Existem duas rotas de síntese comumente usadas, uma se dá pelo emprego de alcóxidos metálicos em solventes orgânicos e a outra ocorre pela utilização de sais metálicos em soluções aquosas [66, 67].

3.3.2 Precursores

Dentre os precursores mais utilizados estão os nitratos, cloretos, percloratos, alcóxidos, acetilacetatos e os acetatos, que são os mais utilizados. Embora os nitratos sejam frequentemente utilizados no método sol-gel, sua utilização implica na inclusão de espécies aniônicas no produto final, e estas podem ser de difícil remoção. Entretanto, aplicando-se o acetato de zinco como um precursor, os grupos acetato são facilmente removidos na etapa de tratamento térmico, visto que estes se decompõem em temperaturas acima de 200°C, produzindo voláteis da combustão [68, 71].

Znaidi et al. [72] demonstraram a importância da utilização de um agente complexante na estabilidade do sol-gel sintetizado a partir do acetato de zinco e a partir do nitrato de zinco. Comparativamente, o sol-gel sintetizado a partir do acetato de zinco na presença do agente complexante monoetanolamina (MEA) resultou em um sol estável de aspecto translúcido. Entretanto, não observaram a formação de sóis ao se empregar o nitrato de zinco como precursor.

3.3.3 Solventes

O solvente a ser utilizado deve apresentar uma constante dielétrica relativamente alta a fim de que possa ocorrer a dissolução dos sais. Grande parte dos álcoois é dipolar e anfiprótica, e sua constante dielétrica depende do comprimento de cadeia da molécula. A Tabela 1 apresenta as constantes dielétricas e pontos de ebulição de alguns dos álcoois mais utilizados [73, 74].

Tabela 1: Constantes dielétricas e pontos de ebulição de alguns do álcoois mais utilizado como solventes no método sol-gel.

Álcool	Fórmula Química	Constante Dielétrica a 20°C	Ponto de Ebulição (°C)
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	25,00	78,3
1-Propanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	20,81; 20,10 (a 25 °C)	97,2
2-Propanol	CH ₃ CH(OH)CH ₃	18,62	82,2
1-Butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	17,80	117,7

Fonte: Adaptado da referência [73]

Os álcoois mais comumente utilizados são os que possuem até quatro carbonos na cadeia, ou seja, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol, e 2-metoxietanol [64, 73]. Dentre estes, trabalhos utilizando etanol e 2-propanol são mais comumente encontrados. O metanol e o 2-metoxietanol foram desconsiderados face à toxicidade destes.

Tokumoto et al. [74] identificaram a formação de oxiacetato de zinco ((Zn₄O(Ac)₆) pela dissolução do acetato de zinco em etanol. Este acaba sofrendo hidrólise e polimerização inorgânica que, quando submetidos a tratamentos térmicos sofrem transformações que o leva à formação de nanopartículas de ZnO.

3.3.4 Aditivos

Os aditivos são espécies químicas que partilham de ao menos um grupo funcional. Eles podem atuar como agentes básicos, ácidos e/ou quelantes. Podem ainda auxiliar na dissolução do precursor de zinco em álcool. Dentre os mais usados destacam-se a monoetanolamina, a trietanolamina e o ácido láctico, os quais promovem a formação de um sol estável. Os grupos amino favorecem a organização dos átomos metálicos dos alcóxidos e deste modo promovem a melhora da solubilidade e estabilidade ante a hidrólise dos alcóxidos [75, 76].

3.3.5 Técnicas de deposição dos filmes de ZnO

Dentre os métodos de deposição de filmes, as técnicas *spin coating* [77], *dip coating* [78] e spray pirólise [79] são as mais empregadas. Esta última possui muitas semelhanças com a técnica de *spray coating* [80], muito utilizada na síntese de filmes em diversas aplicações. Entretanto, sua aplicação na síntese de filmes aplicados a processos fotocatalíticos ainda é pouco empregada.

Em resumo, o que distingue os dois processos é a temperatura dos substratos no momento da aplicação do sol-gel. No *spray coating* a deposição ocorre pelo uso de um aerógrafo ou pistola e um gás de arraste que promove o transporte do sol-gel. A técnica *spray coating* é comumente utilizada para a deposição de materiais na forma de particulados em superfícies de menor dureza em relação ao material de depósito, além de ser realizada a frio [80].

O emprego da técnica *spray coating* vem sendo observado com maior frequência ao longo dos anos, por ser uma técnica que possibilita a síntese de filmes em larga escala quando comparadas às técnicas *dip coating* e *spin coating* [81, 82]. Firdaus et al. [83] sintetizaram filmes de ZnO e híbridos de ZnO: TiO₂ por uma técnica que une a deposição por *spray coating* e *spin coating* denominada *spray-spin coating*. Foi observada, segundo os autores, a modificação morfológica dos filmes afetando as propriedades ópticas, na qual a energia de *band gap* estimada dos filmes apresentou valores menores para os filmes de menor espessura.

Abraham et al. [84] investigaram as propriedades morfológicas e ópticas de filmes de ZnO sintetizados pelo processo sol-gel e depositados pela técnica de spray pirólise. De acordo com os autores, os filmes apresentaram cristalinidade elevada pela presença da fase wurtzita, com orientação preferencial no plano (002), além de superfície com morfologia compacta formada por partículas esféricas e com contornos bem definidos. Os filmes apresentaram ainda energia de *band gap* estimada de 3,2eV.

M Bizarro [85] investigou a influência da temperatura de deposição de filmes de ZnO, sintetizados pelo método sol-gel utilizando a técnica de spray pirólise com temperaturas de deposição variando de 350°C a 550°C, na atividade

fotocatalítica. O autor observou que o filme depositado a 450°C desempenhou a melhor combinação entre espessura e acabamento superficial, visto que filmes com maior rugosidade proporcionam maior superfície de contato e filmes depositados em temperaturas maiores que 500°C apresentaram menor espessura e pouca aderência. Shelke et al. [86] estudaram a influência do número de ciclos de deposição dos filmes tratados termicamente na temperatura de 375°C por uma hora nas propriedades ópticas dos filmes. Os autores observaram o aumento da cristalinidade dos filmes com o aumento no número de ciclos de revestimento bem como aumento da absorção na região do ultravioleta.

Existem diversas pesquisas que indicam o interesse do uso do ZnO na forma de filmes em processos para o tratamento de água, desta forma, o estudo de técnicas de síntese que resultem em boas propriedades para estes é necessário.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Substratos

Lâminas de vidro borossilicato (25 mm x 75 mm x 1 mm) foram utilizadas como substrato, os quais foram limpos com solução aquosa a 5% em volume de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A seguir, os substratos foram enxaguados com água deionizada e secos em nitrogênio.

4.2 Síntese dos filmes nanoestruturados de ZnO

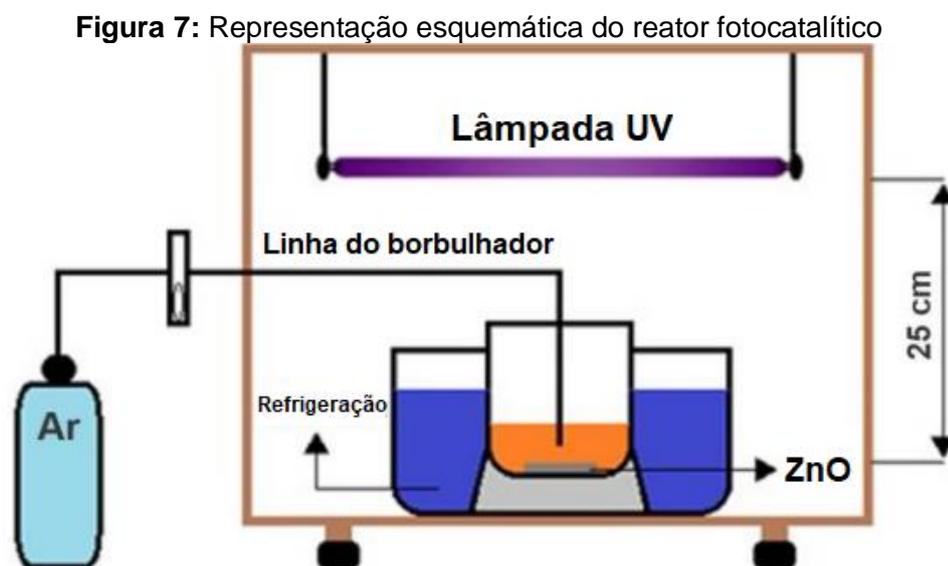
Os filmes de ZnO foram sintetizados a partir da técnica sol-gel em que acetato de zinco ($C_4H_6O_4$) (Casa Americana) foi o precursor de zinco e monoetanolamina (C_2H_7NO) (Casa Americana) foi o agente quelante da solução. Os compostos foram utilizados na proporção de 1:1 dissolvidos em 15 mL de etanol. A solução foi mantida a 70°C por uma hora sob agitação constante.

Foram utilizadas duas rotas de síntese, que compreendem as técnicas de *spray coating* e spray pirólise. A deposição ocorre utilizando-se um aerógrafo fixado a 45° em relação ao substrato preparado conforme descrito acima. Na técnica de *spray coating*, os filmes foram depositados em temperatura ambiente. Passes de sol-gel foram feitos sobre o substrato. A cada cinco passes, as amostras foram secas em estufa por 20 minutos a 100°C. A quantidade de passes foi definida em 10, 15 e 20 passes, seguido de tratamento térmico nas temperaturas de 400°C, 450°C e 500°C nos tempos de 30, 45 e 60 minutos em forno tipo mufla.

Na técnica spray pirólise os filmes foram depositados com o substrato pré-aquecido em chapa aquecedora IKA nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C. Foram feitos dez passes em cada amostra. Após a deposição a quente os filmes foram tratados termicamente na temperatura de 500°C por 45 minutos em forno mufla.

4.3 Testes fotocatalíticos

Os testes foram realizados em reator desenvolvido pelo grupo de pesquisa anteriormente [87, 88], o qual está apresentado esquematicamente na Figura 7. O reator consiste de um recipiente de vidro que comporta 40 mL de solução aquosa do poluente modelo de alaranjado de metila, o fotocatalisador (ZnO) e a fonte de radiação (UVA). A temperatura da solução de corante foi mantida entre 19-20°C em sistema fechado e sob borbulhamento constante de ar sintético. As amostras foram mantidas no escuro por um período de 1h a fim de que ocorresse o equilíbrio adsorção-dessorção entre solução de corante e fotocatalisador. A cada 30 min foram tomadas as medidas de absorbância em alíquotas de 3 mL, que eram devolvidas à solução após as análises. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível *Global Trade Technology*, utilizando-se cubetas de vidro de 10 mm de caminho óptico.



Fonte: Adaptado da referência [87]

Como fonte de radiação foram utilizadas duas lâmpadas com potência de 15 W cada e comprimento de onda de $\lambda = 352 \text{ nm}$ (3,52 eV). O fotocatalisador fica posicionado a 25 cm da fonte de radiação.

É possível determinar a remoção do corante alaranjado de metila através das curvas de C/C_0 pelo tempo de radiação, para C como sendo o valor

da concentração do corante em cada instante de tempo e C_0 a concentração inicial. De modo a se verificar a possibilidade de remoção do corante com apenas a exposição do mesmo à radiação UVA foi realizado o ensaio de fotólise nas mesmas condições citadas anteriormente.

A eficiência fotocatalítica dos filmes foi avaliada pela porcentagem de remoção do corante, bem como pela constante de velocidade aparente (k_{ap}) obtidos assumindo uma reação de pseudo-primeira ordem. A constante (k_{ap}) foi estimada assumindo a Equação 18, conforme Demirci et al. [17], na qual t é o tempo.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{ap}t \quad (14)$$

4.4 Caracterização

Um conjunto de técnicas de análise foi aplicado para análise morfológica e estrutural dos filmes de ZnO, a fim de se avaliar a influência destas características na atividade fotocatalítica dos filmes.

4.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A fim de se determinar as temperaturas de decomposição de voláteis do sol-gel de ZnO foi feita a análise termogravimétrica do sol, utilizando-se um equipamento Shimadzu modelo TGA-51. O ensaio foi realizado em atmosfera inerte de N_2 (99,99%), com vazão de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 550°C .

4.4.2 Difractometria de raios X (DRX)

As fases cristalinas presentes nos filmes foram determinadas por difração de raios X. O equipamento utilizado foi um difratômetro *Rigaku Multiflex*

com fonte de radiação monocromática Cu K α ($\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$) com configuração θ - 2θ no intervalo de 10° a 80° e passo de $0,05^\circ$. As fases foram então identificadas de acordo com o banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

A partir dos espectros de difração de raios X é possível estimar os valores de tamanho médio de cristalito para os filmes pela equação de Scherrer (Eq. (14)):

$$D_{(hkl)} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (15)$$

Em que $D_{(hkl)}$ é o tamanho médio de cristalito, k é o fator de forma das partículas (neste caso com valor $k = 0,94$ para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda de raios X para Cu K α ($\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$), θ é o ângulo de Bragg em radianos e β é a largura à meia altura do principal pico de difração dado pela equação (15):

$$\beta = \Delta 2\theta \quad (16)$$

4.4.3 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)

As imagens de superfície e secção transversal foram obtidas pela técnica de microscopia MEV-FEG. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG) modelo JSM6701F. A medida de espessura dos filmes foi realizada na secção transversal dos filmes.

4.4.4 Espectrofotometria UV-Vis

Pode-se obter o espectro de absorção de um semicondutor pela incidência de um feixe de radiação correspondente ao comprimento de onda da região do espectro eletromagnético na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis). Com o espectro de absorção, é possível estimar a energia de *band gap* do mesmo. O espectro foi gerado a partir de um espectrofotômetro UV-Vis *Shimadzu*, modelo UV-650PC compreendendo a faixa de $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1200 \text{ nm}$, e passo de 1 nm.

A região de máxima absorbância é indicada pela energia de *band gap* (E_g) de um semicondutor. A energia de *band gap* é inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ) absorvido e a equação (16) descreve essa relação.

$$E_g = \frac{1237,5}{\lambda} \quad (17)$$

A partir do método proposto por Tauc em 1966 a estimativa da energia de *band gap* de materiais semicondutores é possível ao se considerar o coeficiente de absorção α expresso pela equação (17):

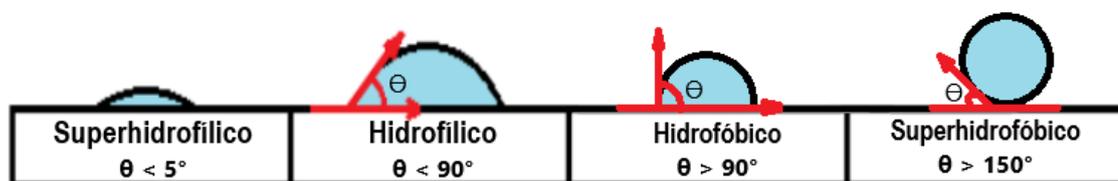
$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (18)$$

Para h sendo a constante de Planck; ν é a frequência do fóton; B é uma constante; e E_g é a energia de *band gap*. O expoente $1/n$ é um fator intrínseco à natureza de transição do elétron que é igual a $1/2$ para o grupo de semicondutores de transição direta como o ZnO e 2 para os semicondutores do grupo de transição indireta. A energia de *band gap* é obtida a partir do ajuste linear no método gráfico ao se plotar a curva de Tauc para $(\alpha \cdot h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$. A intersecção no eixo X fornece o valor estimado da energia de *band gap* (E_g).

4.4.5 Ensaio de Molhabilidade

O teste de molhabilidade é o ensaio responsável pela aferição da afinidade que um líquido possa ter com a superfície do filme. É um parâmetro de grande importância em estudos que envolvem aplicações fotocatalíticas. Desta forma, a fim de se avaliar a hidrofiliicidade dos filmes de ZnO foi utilizado o teste de ângulo de contato pelo método de gota séssil conforme metodologia proposta por Philippsen et al.[58]. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente com o medidor de ângulo de contato *SEO*, modelo *Phoenix-i*. As amostras devem estar por pelo menos 120 horas sem exposição à luz de modo a minimizar a interferência no momento da medição. A interação com a radiação luminosa pode sensibilizar a superfície do filme, permitindo a formação de vacâncias de oxigênio que por sua vez adsorvem as moléculas de água gerando radicais $\bullet\text{OH}$ fazendo com que a gota se espalhe mais na superfície do filme [58]. As medidas são tomadas sob luz visível ao se gotejar 5 μL de água deionizada na superfície dos filmes com auxílio de um micropipetador. Por fim a imagem da gota é realizada por uma câmera digital acoplada ao equipamento e os valores das medidas são dados pelo ângulo formado entre a superfície do filme e a reta que tangencia a gota, os resultados finais dos ângulos são apresentados pelo software *Surfaceware*. A representação esquemática da relação do ângulo formado entre a gota e a superfície da amostra está apresentada na Figura 8.

Figura 8: Representação esquemática do ensaio de ângulo de contato



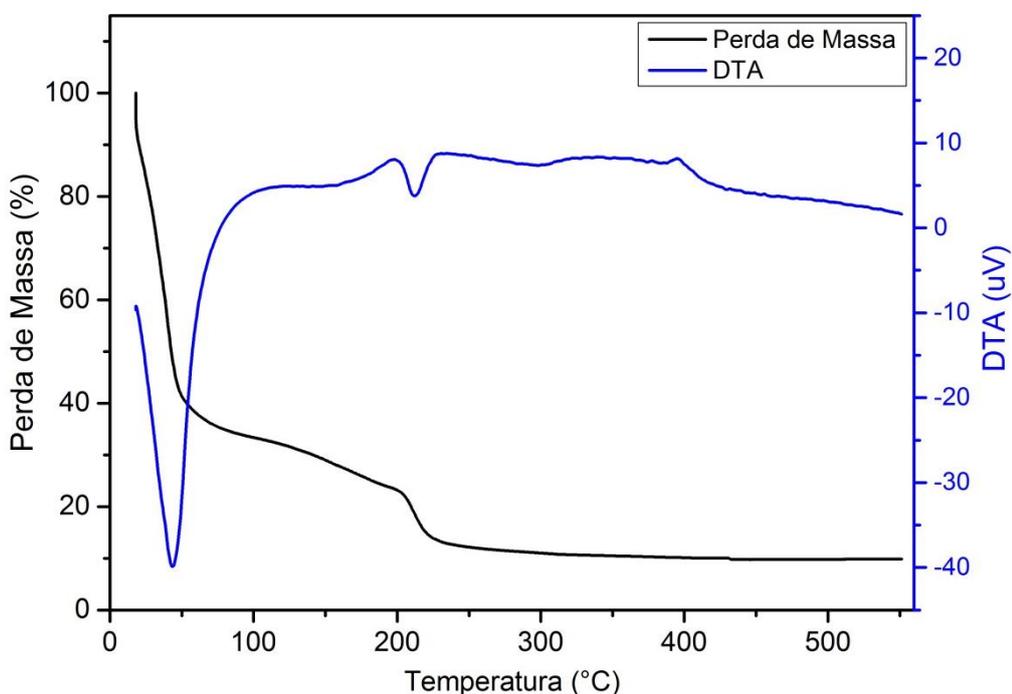
Fonte: O autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Termogravimetria do Sol-Gel de ZnO

A análise termogravimétrica do sol-gel ZnO foi realizada a fim de se determinar as temperaturas de tratamento térmico dos filmes. Na Figura 9 é possível observar três regiões de perda de massa nos intervalos de temperatura situados entre 25°C e 60°C, 60°C e 200°C e 200°C e 450°C.

Figura 9: Curva TGA do sol-gel de ZnO.



Fonte: O autor.

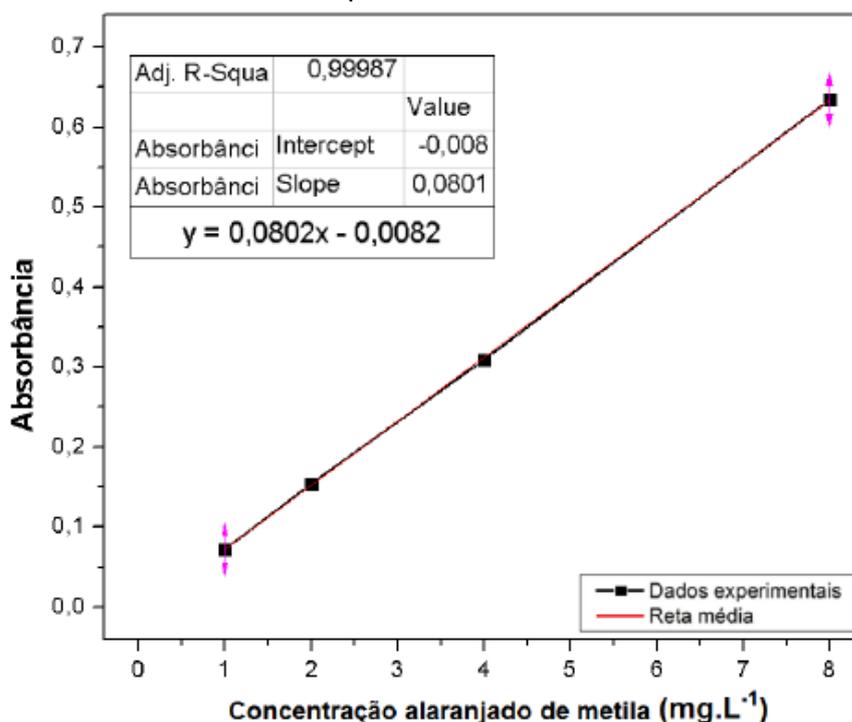
A primeira região situada entre 25 e 60 °C apresenta perda de cerca de 50% de massa que pode ser atribuída à evaporação do etanol. A segunda região, situada entre 60°C e 200°C apresenta perda de massa em torno de 15% e pode ser atribuída à evaporação da monoetanolamina. Ainda, em torno de 200°C passa a ocorrer a degradação térmica do oxiacetato de zinco, que se transforma em hidróxido de zinco. Por fim, em torno de 300°C passa a ocorrer a degradação térmica do oxiacetato de zinco, que se transforma em hidróxido de zinco. Por fim, em torno de 400°C ocorre a transformação final do hidróxido de zinco com início da formação das partículas de óxido de zinco [17]. Desta forma, foram selecionadas as temperaturas de tratamento térmico de

400°C, 450°C e 500°C, pois de acordo com a curva termogravimétrica é possível observar que a partir de 300°C não há resíduos orgânicos retidos no filme.

5.2 Calibração do equipamento

Testes de degradação fotocatalítica foram realizados a fim de se verificar a eficiência fotocatalítica dos filmes, pela degradação do corante alaranjado de metila na concentração de 5 mg.L⁻¹ em volume de 40 mL e pH = 7. O pH neutro foi definido com base na literatura [18]. A curva de calibração do equipamento, referente à concentração de corante utilizada, foi realizada pelo grupo em trabalhos anteriores [87, 88] e pode ser observada na figura 10.

Figura 10: Curva analítica do corante alaranjado de metila para calibração do espectrofotômetro.



Fonte: Referência 87.

Com a curva analítica pode-se obter o coeficiente de fidelidade dos valores experimentais pela reta média ($R^2 = 0,99987$) e quanto mais próximo de 1 o valor de R^2 mais confiáveis serão os resultados obtidos.

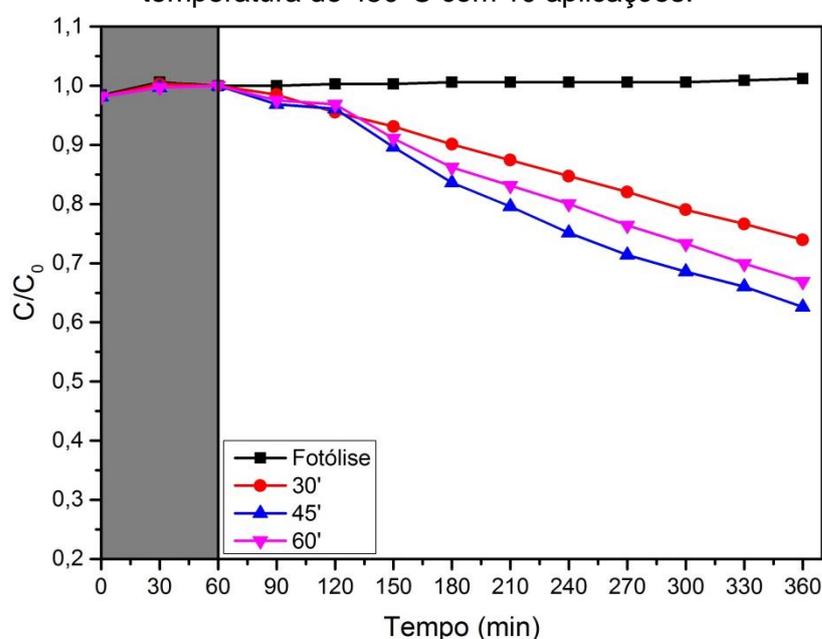
5.3 Filmes de ZnO depositados a frio

5.3.1 Ensaio fotocatalítico dos filmes depositados a frio

Os filmes depositados a frio e tratados termicamente a 400°C apresentaram atividade fotocatalítica inferior a 5% e foram desconsiderados. A seguir estão apresentadas as curvas de degradação do corante alaranjado de metila na presença de filmes depositados a frio e tratados termicamente nas temperaturas de 450°C e 500°C. Os filmes foram depositados com 10, 15 e 20 aplicações, sendo tratados termicamente em tempos de 30, 45 e 60 minutos a fim de se observar a influência da espessura e do tempo de tratamento térmico na eficiência fotocatalítica dos filmes.

A figura 11 apresenta as curvas de degradação dos filmes com 10 aplicações tratados termicamente na temperatura de 450 °C pelos tempos de 30, 45 e 60 minutos. Nota-se pela curva que o filme que apresentou melhor atividade fotocatalítica foi o filme tratado termicamente por 45 minutos, com 37,4% de degradação do corante após 300 minutos de exposição à radiação UVA.

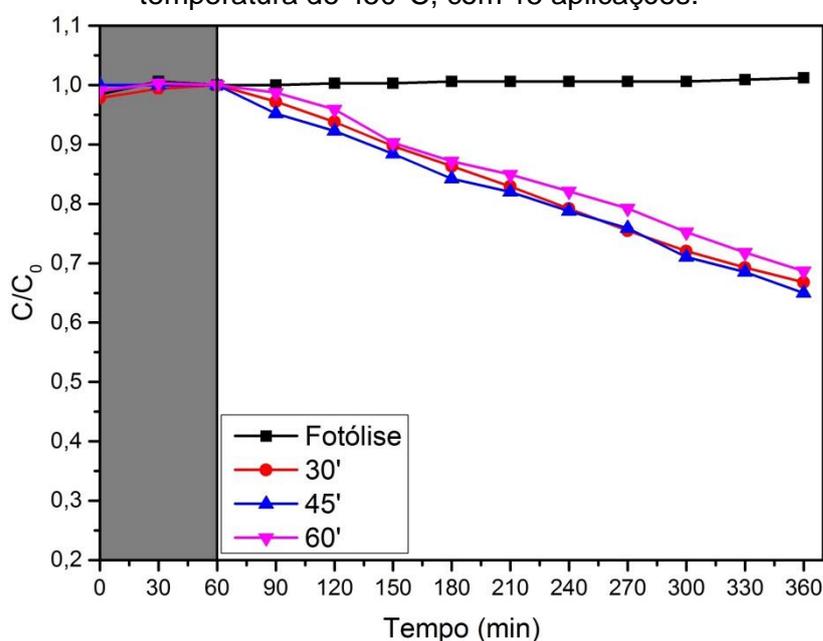
Figura 11: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 450°C com 10 aplicações.



Fonte: O autor.

Na figura 12 estão apresentadas as curvas de degradação dos filmes com 15 aplicações, tratados termicamente na temperatura de 450 °C durante 30, 45 e 60 minutos. É possível observar que os filmes com 15 aplicações tratados termicamente a 450 °C apresentaram desempenho similar, e o filme que apresentou resultado de fotocatalise levemente superior foi o filme tratado por 45 minutos com 33,8% de degradação de corante em 300 minutos de exposição à luz UVA.

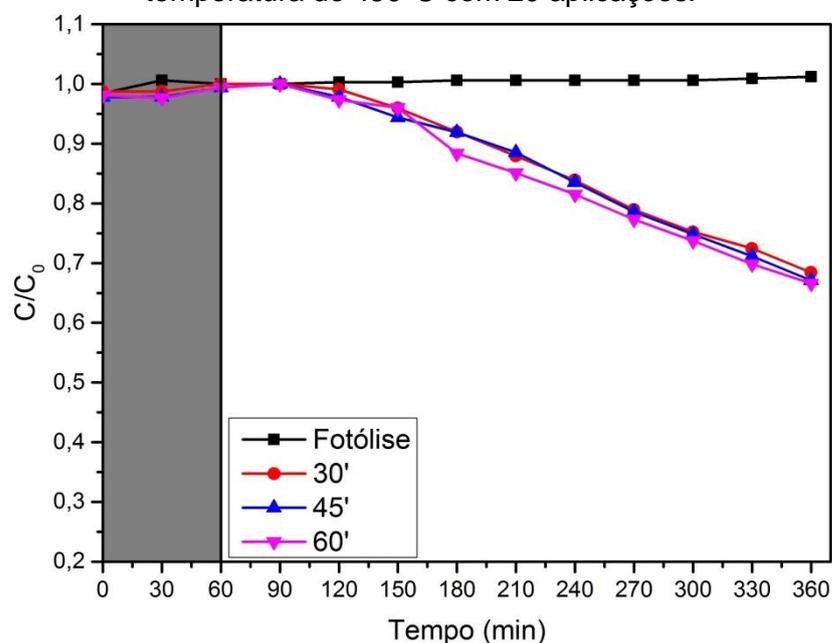
Figura 12: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição em luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 450°C, com 15 aplicações.



Fonte: O autor.

A figura 13 apresenta as curvas de degradação dos filmes com 20 aplicações, tratados termicamente na temperatura de 450 °C por 30, 45 e 60 minutos. Também é possível observar que os filmes com 20 aplicações tratados termicamente a 450 °C apresentaram desempenho bastante similar. O filme que apresentou resultado de fotocatalise levemente superior foi o filme tratado por 45 minutos com 36,3% de degradação de corante em 300 minutos de exposição à luz UVA.

Figura 13 Gráfico C/C₀ do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 450°C com 20 aplicações.



Fonte: O autor.

A Tabela 2 mostra os dados de degradação do corante alaranjado de metila para os filmes tratados termicamente a 450°C por 30, 45 e 60 minutos com 10, 15 e 20 aplicações.

Tabela 2: Dados de degradação na presença de filmes tratados termicamente a 450°C por 30, 45 e 60 minutos com 10, 15 e 20 aplicações.

450°C	30 minutos	45 minutos	60 minutos
10 aplicações	26,0%	37,4%	33,1%
15 aplicações	32,1%	33,8%	33,5%
20 aplicações	35,3%	36,3%	36,1%

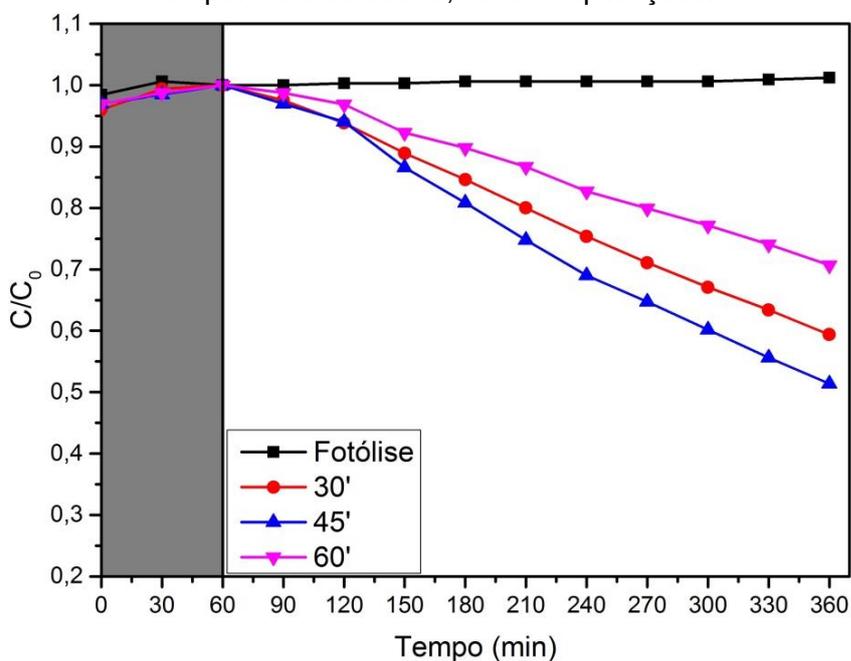
Fonte: O autor.

Com os dados obtidos a partir das curvas de fotocatalise dos filmes tratados termicamente a 450°C é possível observar que com o aumento da espessura dos filmes tratados por 30 minutos, ocorre o aumento da atividade

fotocatalítica. Os filmes tratados por 45 minutos apresentaram aumento da atividade fotocatalítica com 15 aplicações e diminuição com 20 aplicações. Os filmes tratados por 60 minutos apresentaram diminuição da degradação do corante para o filme com 15 aplicações e com 20 aplicações a degradação aumenta novamente. Portanto observou-se que os filmes tratados a 450°C demonstraram um comportamento menos uniforme nos tempos de 45 e 60 minutos, enquanto o filme tratado por 30 minutos apresentou aumento na porcentagem de degradação do corante.

Estão apresentados a seguir os gráficos C/C_0 dos filmes depositados a frio com 10, 15 e 20 aplicações tratados termicamente a 500°C nos tempos de 30, 45 e 60 minutos. A figura 14 apresenta as curvas de degradação dos filmes com 10 aplicações tratados termicamente na temperatura de 500°C pelos tempos de 30, 45 e 60 minutos. Observa-se que entre os filmes com 10 aplicações tratados termicamente a 500°C, o filme que mostrou melhor resultado na degradação do corante alaranjado de metila foi o filme tratado por 45 minutos com 48,6%.

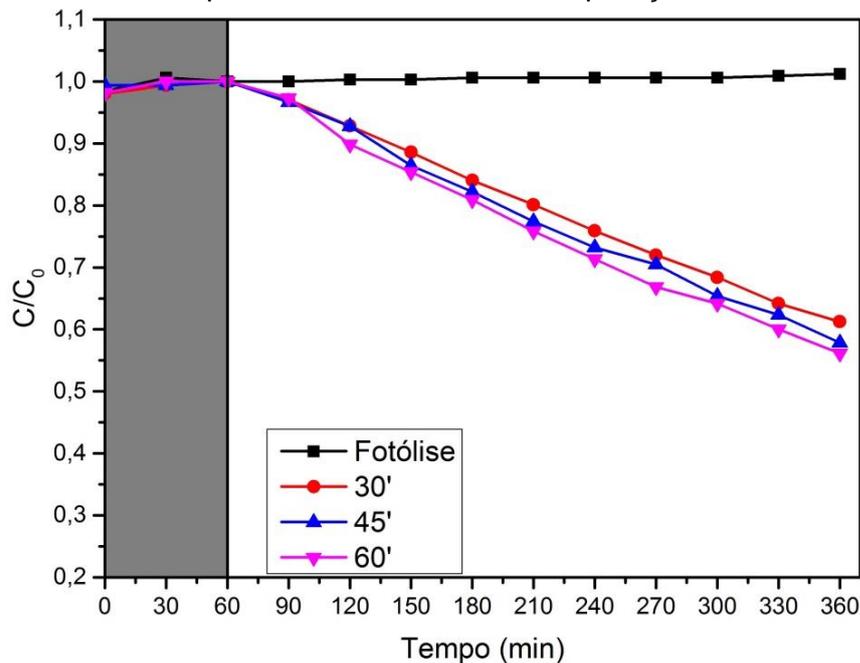
Figura 14: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 500°C, com 10 aplicações.



Fonte: O autor.

A figura 15 apresenta as curvas de degradação para os filmes tratados termicamente a 500 °C com 15 aplicações em diferentes tempos. O melhor resultado em fotocatalise foi observado para o filme tratado por 60 minutos com 43,9%.

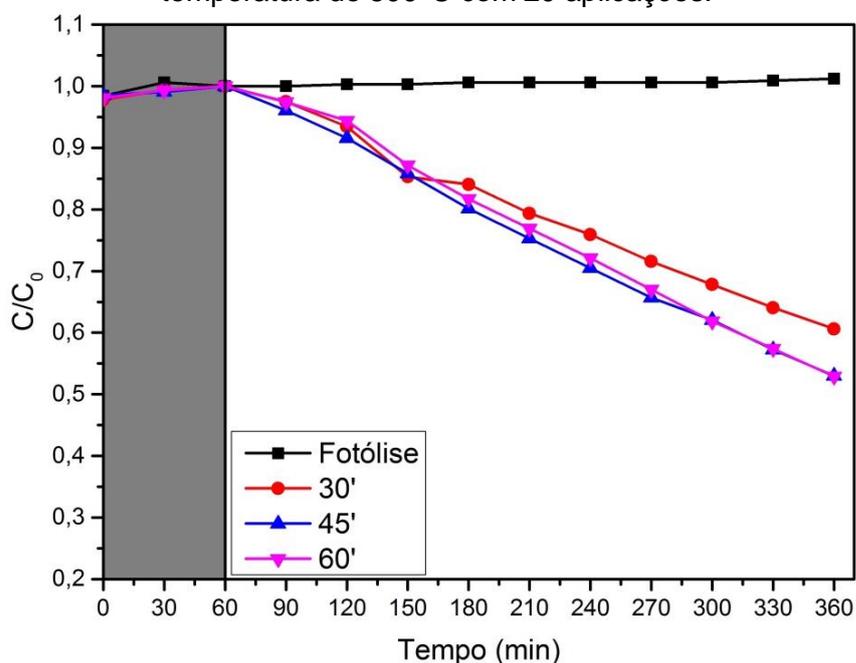
Figura 15: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 500°C, com 15 aplicações.



Fonte: O autor.

A figura 16 apresenta as curvas de degradação do corante para os filmes tratados termicamente a 500 °C em diferentes tempos, com 20 aplicações. Entre os filmes com 20 aplicações a frio tratados a 500 °C em diferentes tempos, os filmes tratados por 45 e 60 minutos apresentaram resultados de fotocatalise semelhantes de 47,0% e 47,1% respectivamente.

Figura 16: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO tratados termicamente em diferentes tempos na temperatura de 500°C com 20 aplicações.



Fonte: O autor.

A Tabela 3 apresenta os dados de degradação do corante alaranjado de metila para os filmes tratados termicamente a 500°C por 30, 45 e 60 minutos com 10, 15 e 20 aplicações.

Tabela 3: Dados de degradação do corante na presença de filmes tratados termicamente a 500°C por 30, 45 e 60 minutos com 10, 15 e 20 aplicações.

500°C	30 minutos	45 minutos	60 minutos
10 aplicações	40,6%	48,6%	29,3%
15 aplicações	38,8%	42,2%	43,9%
20 aplicações	39,4%	47,0%	47,1%

Fonte: O autor.

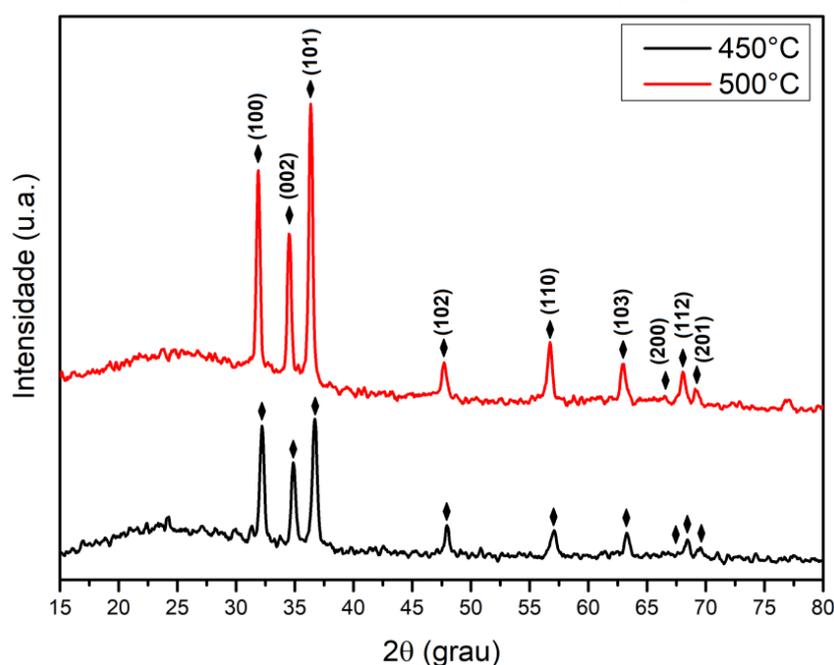
É possível observar que os filmes tratados termicamente a 500°C por 30 minutos apresentaram leve diminuição na porcentagem de degradação para o filme com 15 aplicações, seguido de um pequeno aumento do valor de degradação do corante para o filme com 20 aplicações. Os filmes tratados por 45

minutos demonstraram comportamento semelhante aos filmes tratados por 30 minutos, ocorre diminuição na degradação do corante com o aumento da espessura do filme para 15 aplicações seguido de crescimento do valor de degradação para o filme com 20 aplicações. Os filmes tratados termicamente por 60 minutos demonstraram aumento do valor de degradação com o aumento da espessura dos filmes, apresentando um comportamento mais uniforme com relação aos filmes tratados por 30 e 45 minutos.

5.3.2 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes

Na figura 17 estão apresentados os difratogramas de raios X dos filmes depositados a frio tratados termicamente a 450°C e 500°C por 45 minutos com 10 aplicações, condições estas que mostraram o melhor desempenho fotocatalítico. É possível identificar picos em ângulos 2θ em 32,2°, 34,9°, 36,8°, 48,0°, 57,1°, 63,3°, 66,4°, 68,0° e 69,1°. Estes picos são equivalentes aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) que são característicos da fase wurtzita (JCPDS 36-1451).

Figura 17: Espectros de raios X dos filmes depositados a frio dos filmes tratados a 450°C e 500°C por 45 minutos com 10 aplicações.



Fonte: O autor.

É possível observar aumento na intensidade e estreitamento dos picos em decorrência do aumento da temperatura de tratamento térmico dos filmes, possivelmente pelo aumento da cristalinidade (Tabela 4). O filme tratado termicamente a 450°C apresentou tamanho médio de cristalito de 35,9 nm, o que está de acordo com o observado na literatura, visto que o ZnO quando tratado termicamente em temperaturas menores que 450°C, apresenta menores tamanhos de cristalito tendendo à amorfização [17-21]. O filme tratado termicamente a 500°C apresentou tamanho médio de cristalito de 56,5 nm, como pode ser observado na Tabela 4, a qual apresenta os valores de tamanho de cristalito e da largura à meia altura dos filmes depositados a frio e tratados a 450 e 500°C. Observa-se que o tamanho médio de cristalito aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este comportamento também pode ser observado na literatura, e temperaturas maiores de aquecimento dos filmes resultam em maior cristalinidade, assim o filme tratado termicamente é o mais favorável a fotocatalise [22].

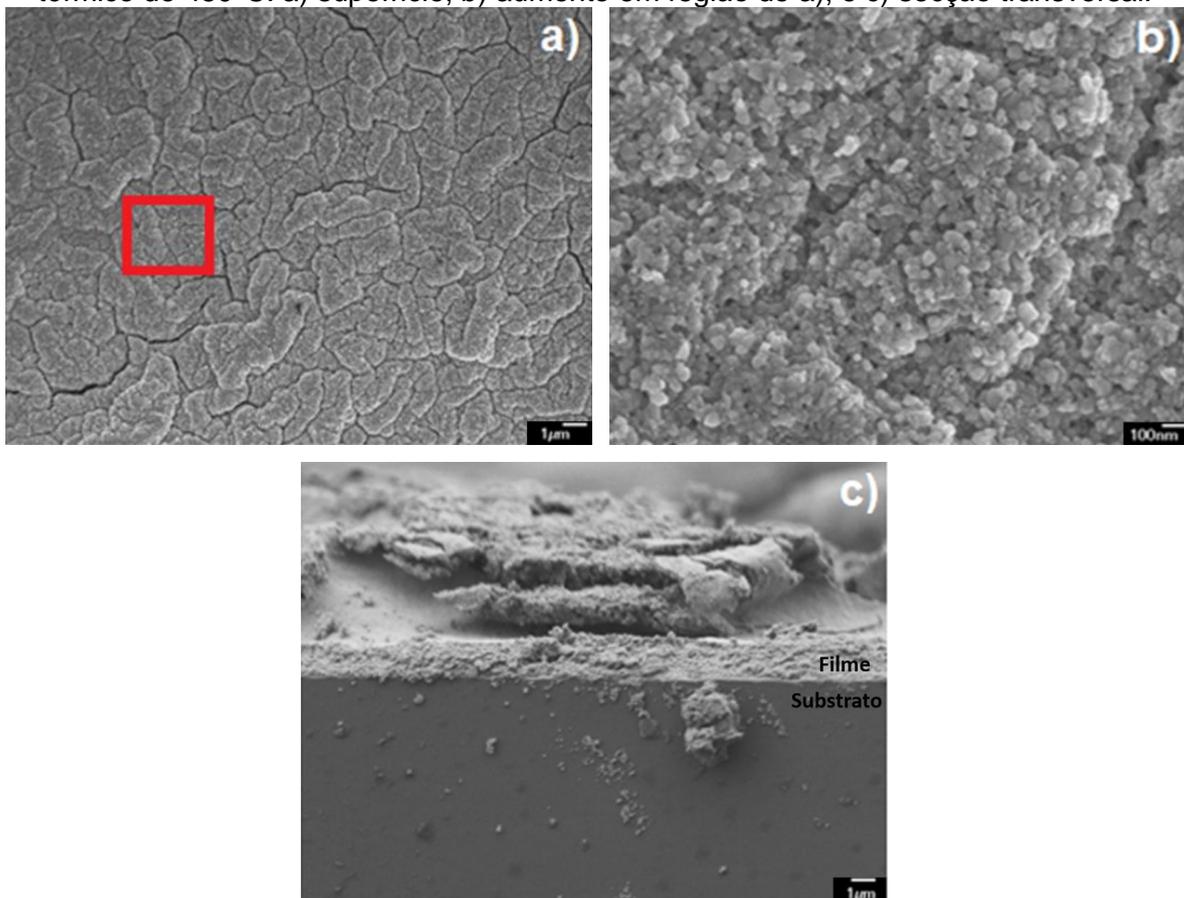
Tabela 4: Valores de tamanho médio de cristalito e valores de largura à meia altura dos filmes depositados a frio e tratados termicamente a 450°C e 500°C.

Temperatura de tratamento térmico	Tamanho de cristalito (nm)	Largura à meia altura
450°C	35,9	1,53
500°C	56,5	0,47

Fonte: O autor.

Na figura 18 estão apresentadas imagens do filme de ZnO depositado a frio e tratado termicamente a 450°C. A figura 18a apresenta a superfície do filme. A figura 18b é um aumento da região destacada na figura 18a. Na figura 18c está apresentada a imagem de secção transversal do filme.

Figura 18: Imagens MEV-FEG do filme depositado a frio, com 10 passes e tratamento térmico de 450°C: a) superfície, b) aumento em região de a), e c) secção transversal.

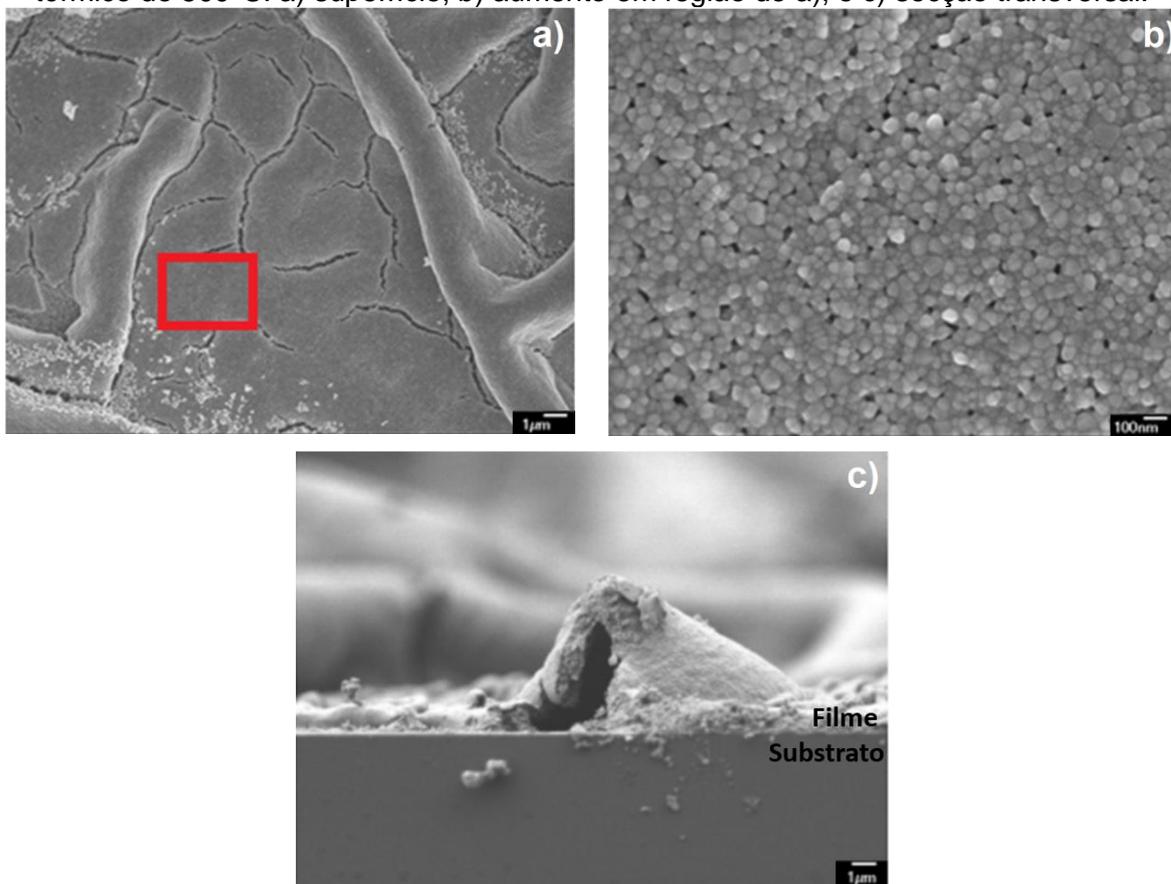


Fonte: O autor.

Observa-se nas imagens de superfície dos filmes o aspecto craquelado e a presença de trincas. É possível observar ainda que a morfologia das nanopartículas (figura 18b) é de aspecto irregular.

Na figura 19 estão apresentadas imagens da superfície do filme de ZnO depositado a frio e tratado termicamente a 500°C. Na figura 19a, se notam várias trincas e algumas estruturas grosseiras. A figura 19b apresenta aumento da região destacada na figura 19a. Na figura 19c está apresentada a imagem de secção transversal do filme.

Figura 19: Imagens MEV-FEG do filme depositado a frio, com 10 passes e tratamento térmico de 500°C: a) superfície, b) aumento em região de a), e c) secção transversal.



Fonte: O autor.

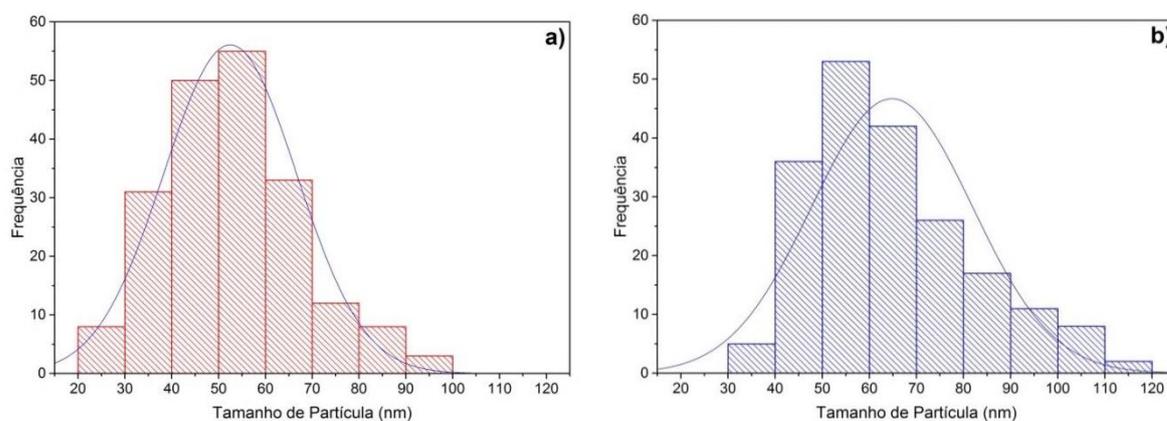
No filme depositado em temperatura ambiente e tratado a 500°C é possível observar a formação de uma estrutura uniforme e bem distribuída. O filme apresenta aspecto craquelado com trincas distribuídas ao longo da superfície. Observa-se também a formação de estruturas grosseiras, como descrito anteriormente, entretanto, estas estruturas estão mais bem definidas. No filme depositado em temperatura ambiente e tratado a 450°C, a incidência destas estruturas grosseiras é menor. Ainda, a morfologia das partículas é também mais bem definida, com aspecto esférico e sua distribuição é mais homogênea.

A formação destas estruturas grosseiras pode estar relacionada à volatilização da MEA, que ocorre a cerca de 170°C e, possivelmente, durante a etapa de aquecimento do tratamento térmico não houve tempo suficiente para a saída dos produtos voláteis do sol-gel. Logo, isso pode ter gerado tensões mecânicas no filme resultando na formação das estruturas grosseiras [89-91]. É

possível observar na imagem 19c a estrutura da formação grosseira nos filmes. Nota-se que a mesma ilustra bem o que poderia ser uma região do filme que sofreu deformação pelo aprisionamento dos voláteis no momento de tratamento térmico. Assim, não foi possível mensurar as espessuras dos filmes depositados a frio.

A figura 20 apresenta os gráficos de colunas da distribuição dos tamanhos de partícula para os filmes tratados por 45 minutos, com 10 aplicações do sol-gel nas temperaturas de 450°C e 500°C.

Figura 20: Gráficos de coluna da distribuição de tamanho de partícula dos filmes tratados a) 450°C e b) 500°C.

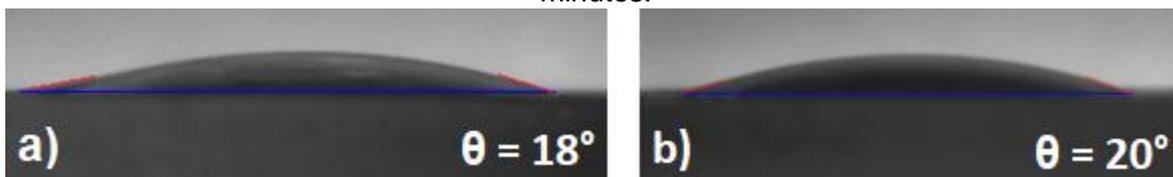


Fonte: O autor.

Observando-se as figuras 20a e 20b fica evidente a frequência de tamanhos de partícula da ordem de 40 a 70 nm em ambas as temperaturas de tratamento. A diferença passa a ocorrer nas partículas menores que 40 nm, na qual para os filmes tratados termicamente a 450°C observa-se maior incidência de partículas de tamanho entre 20 e 30 nm. A incidência de partículas de tamanho abaixo dos 40 nm é menor nos filmes tratados termicamente a 500°C, visto que as partículas passam por um aumento de tamanho indicado pela maior incidência de partículas de tamanho acima dos 70 nm e ainda, o surgimento de partículas de tamanho acima dos 110 nm. Este aumento no tamanho de partículas é esperado, visto que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, é fornecida energia suficiente para as partículas nuclearem e crescerem.

Na Figura 21 estão apresentados os resultados do teste de medição de ângulo de contato realizados nos filmes depositados a frio e tratados termicamente a 450 e 500 °C. Observa-se que ambos os filmes apresentaram caráter hidrofílico.

Figura 21: Perfil da gota de água deionizada (5 μL) sobre a superfície dos filmes de ZnO depositados a frio, com 10 passes e tratados termicamente a a) 450°C e b) 500°C por 45 minutos.



Fonte: O autor.

É possível observar que os filmes depositados a frio apresentaram resultado de molhabilidade correspondentes a filmes hidrofílicos, isso indica que os filmes têm boa interação com o poluente modelo no momento dos ensaios fotocatalíticos. Esse caráter hidrofílico é justificado pela presença de vacâncias de oxigênio na superfície dos filmes.

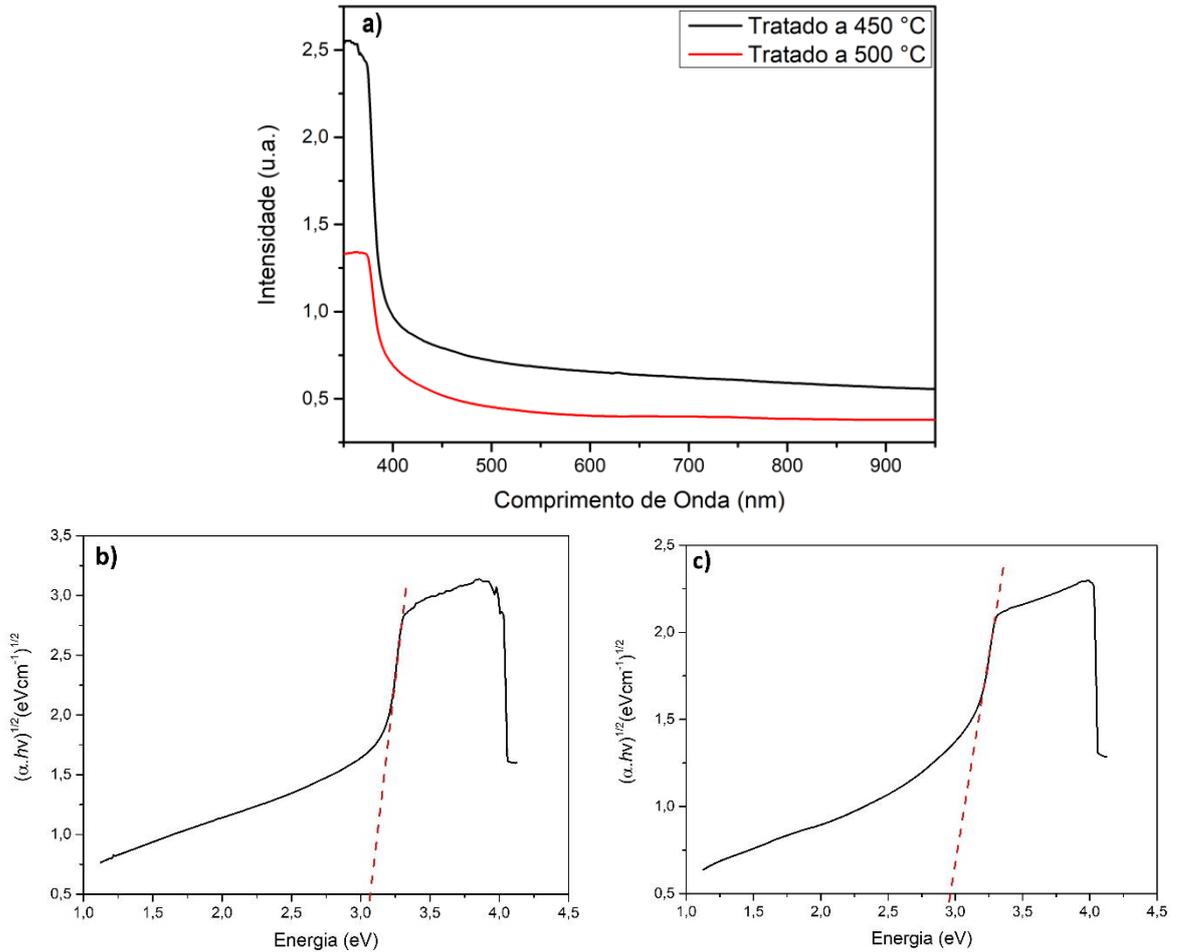
Mrabet et al. [92] propuseram que a existência de vacâncias de oxigênio favorece a dissociação da água em grupos hidroxila, pois atuam como sítios ativos promovendo a interação da água com cátions disponibilizados por estas vacâncias e ainda promovem a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e a água.

5.3.3 Propriedades ópticas e elétricas dos filmes depositados a frio

A figura 22 apresenta os espectros de absorbância (Figura 22a) e as curvas de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ obtidas pelo método de Tauc para obtenção dos valores de energia de *band gap* dos filmes tratados termicamente a 450°C (Figura 22b) e 500°C (Figura 22c), com 10 aplicações por 45 minutos. É possível observar nas curvas a borda de absorção bem definida por volta de 380 nm. O filme depositado a frio e tratado à temperatura de 450°C apresentou maior absorbância, enquanto que o filme depositado a frio e tratado a 500°C apresentou

menor absorbância. Quanto maior o valor da absorbância, maior será a fração de energia luminosa absorvida pelo material.

Figura 22: a) Espectro de absorbância dos filmes depositados a frio e tratados termicamente nas temperaturas de 450°C e 500°C. Medidas de energia de *band gap* estimada pelo método de Tauc dos filmes b) 450°C e c) 500°C.



Fonte: O autor.

Na Tabela 5, para melhor visualização, estão apresentados os valores de energia de *band gap* dos filmes depositados a frio e tratados termicamente a 450°C e 500°C.

Tabela 5: Valores de energia de *band gap* dos filmes depositados a frio e tratados termicamente a 450°C e 500°C.

Temperatura de tratamento térmico	Energia de <i>band gap</i> (eV)
450°C	3,07
500°C	2,94

Fonte: O autor.

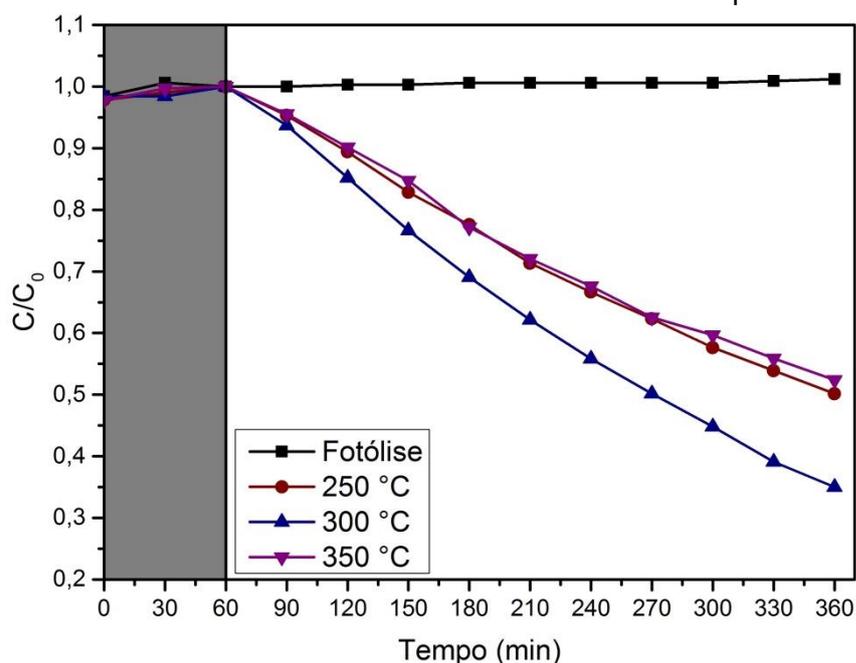
A partir da análise das curvas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ foi possível obter os valores de energia de *band gap* de 3,07 eV para o filme tratado termicamente a 450°C. Para o filme tratado a 500°C foi obtido o valor de 2,94 eV. Essa diminuição da energia de *band gap* pode ser atribuída à melhora da cristalinidade, morfologia e tamanho das partículas, proporcionada pelo aumento de temperatura de tratamento térmico [91, 92]. A diminuição da energia de *band gap* pelo aumento da cristalinidade pode ocorrer devido à maior incidência de planos fotoativos, indicada pela maior intensidade do pico (100) [54]. Assim, apesar da menor absorvância de energia na região do UV, a diminuição da energia de *band gap* com o aumento da temperatura de tratamento térmico dos filmes é compensada pela interação do filme com energias de menor intensidade, o que por fim, justificaria o acréscimo de cerca de 10% na atividade fotocatalítica.

5.4 Filmes de ZnO Depositados a Quente

5.4.1 Ensaio fotocatalítico dos filmes depositados a quente

Na figura 23 estão apresentadas as curvas de degradação do corante alaranjado de metila na presença dos filmes depositados sobre o substrato pré-aquecido nas temperaturas de 250, 300 e 350 °C, com 10 aplicações e tratadas termicamente a 500 °C por 45 minutos, visto que esta é a temperatura que apontou o maior valor de degradação do corante anteriormente.

Figura 23: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição à luz UVA na presença de filmes de ZnO depositados, com 10 aplicações, em diferentes temperaturas do substrato e tratados termicamente a 500°C por 45 minutos.



Fonte: O autor.

É possível observar que o filme que apresenta melhor resultado de degradação do corante alaranjado de metila nas condições descritas é o filme depositado com aquecimento do substrato a 300°C, com 65,0% de degradação. A Tabela 6 apresenta os valores de degradação do corante relativos aos dados apresentados na figura 23.

Tabela 6: Valores de degradação do corante alaranjado de metila dos filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C e tratados termicamente por 45 minutos a 500°C.

Temperatura	250°C	300°C	350°C
Descoloração	49,8%	65,0%	47,6

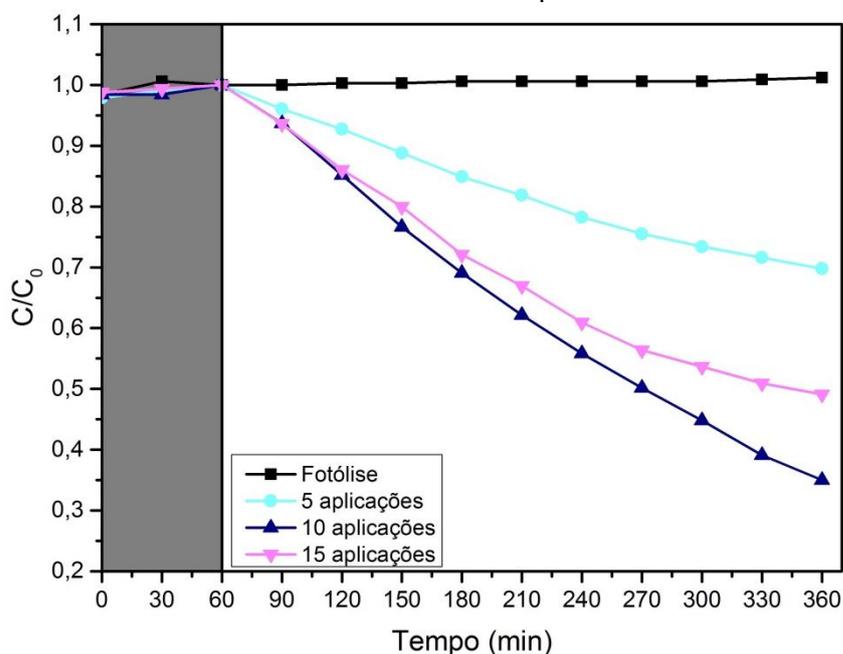
Fonte: O autor.

A fim de observar a influência da espessura na atividade fotocatalítica dos filmes depositados a quente, foi escolhida a temperatura de deposição de 300°C (melhor desempenho entre os filmes tratados termicamente) variando a

quantidade de aplicações sobre o substrato. Os filmes foram depositados com 5, 10 e 15 aplicações.

A figura 24 apresenta as curvas de degradação dos filmes depositados a 300°C com 5, 10 e 15 aplicações. Os filmes foram posteriormente tratados termicamente a 500°C por 45 minutos de modo a se remover os voláteis ainda presentes da deposição.

Figura 24: Gráfico C/C_0 do alaranjado de metila em função do tempo de exposição em luz UVA na presença de filmes de ZnO depositados a 300°C com 5, 10 e 15 aplicações, tratados termicamente a 500°C por 45 minutos.



Fonte: O autor.

A Tabela 7 apresenta os valores de degradação dos filmes depositados a 300°C com 5, 10 e 15 aplicações e tratados termicamente a 500°C.

Tabela 7: Porcentagem de degradação do corante alaranjado de metila na presença de filmes depositados a 300°C com diferentes aplicações.

Aplicações	5	10	15
Degradação	30,2%	65,0%	50,9%

Fonte: O autor.

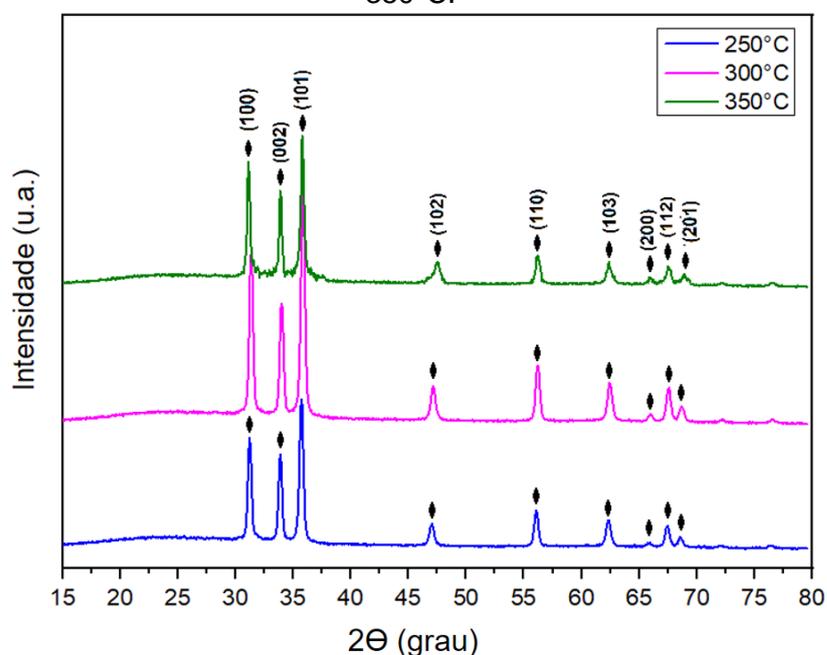
Observa-se a partir da figura 24 e da Tabela 7 que o filme que desempenha melhor resultado de degradação é o filme com 10 aplicações,

apresentando 65,0% de degradação do corante alaranjado de metila. Nota-se que a degradação aumenta e logo diminui com o aumento da espessura dos filmes, o que sugere uma espessura ótima.

5.4.2 Caracterização morfológica e estrutural dos filmes depositados a quente:

Na figura 25 estão apresentados os difratogramas de raios X dos filmes depositados a 250°C, 300°C e 350°C, que foram posteriormente tratados a 500°C por 45 minutos. Os filmes possuem 10 aplicações.

Figura 25: Espectros de difração de raios X dos filmes depositados a 250°C, 300°C e 350°C.



Fonte: O autor.

Os picos correspondem à fase wurtzita nos ângulos 2θ 32,2°, 34,9°, 36,8°, 48,0°, 57,1°, 63,3°, 66,4°, 68,0° e 69,1°. Estes picos referem-se aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201) (JCPDS 36-1451). Os filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C apresentaram tamanho médio de cristalito de 51,8 nm, 51,5 nm e 52,9 nm, respectivamente. Este comportamento é observado na literatura, em que filmes depositados a baixas temperaturas apresentam tamanhos médios de cristalito próximos, ocorrendo aumento apenas para temperaturas superiores a 300°C [23].

A fim de uma melhor visualização, a Tabela 8 apresenta os valores dos tamanhos de cristalito e largura à meia altura dos filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C.

Tabela 8: Valores de tamanho de cristalito dos filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C.

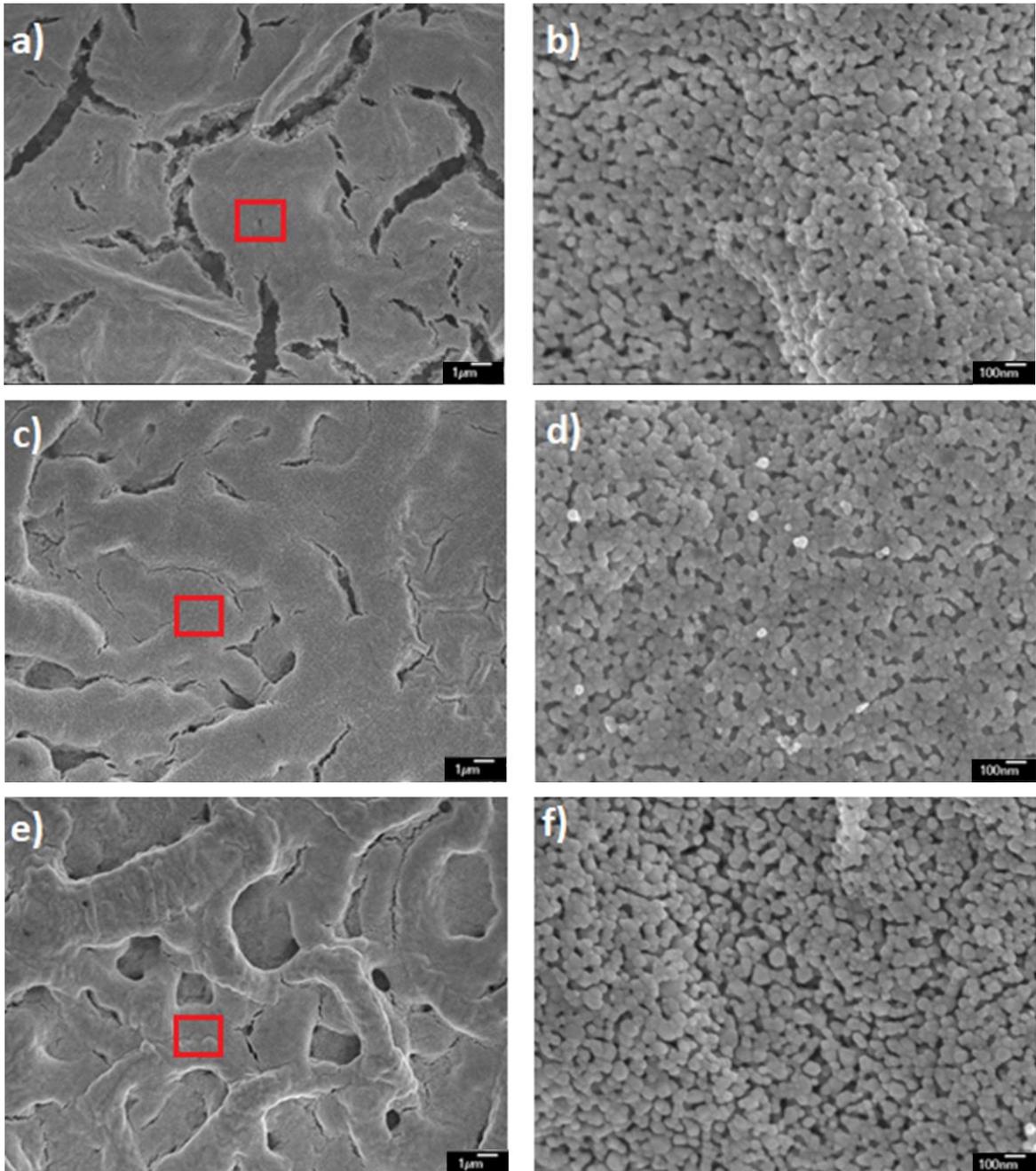
Temperatura de deposição	Tamanho de Cristalito (nm)	Largura à meia altura
250°C	51,8	0,65
300°C	51,5	0,74
350°C	52,9	0,79

Fonte: O autor.

A figura 26 apresenta as imagens da superfície dos filmes depositados sobre substratos aquecidos nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C, obtidas por MEV-FEG. Nas figuras 26a, 26c e 26e estão apresentados os filmes depositados a 250°C, 300°C e 350°C, respectivamente. Nas figuras 26b, 26d e 26f estão apresentadas imagens ampliadas da região central das superfícies comentadas anteriormente. É possível observar que todos os filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C apresentaram a formação de estruturas grosseiras (figuras 26a, 26c e 26e) de maneira semelhante aos filmes depositados a frio. A formação desta morfologia é comum para filmes sintetizados pela técnica spray pirólise [85]. A formação e incidência destas estruturas grosseiras são afetadas pela temperatura de deposição dos filmes, visto que os filmes depositados a frio e tratados termicamente a 450°C e 500°C apresentaram maior incidência de estruturas grosseiras. Embora a morfologia seja semelhante, pode-se observar que o filme depositado a 250°C apresenta trincas grosseiras. O filme depositado a 300°C apresenta morfologia mais regular, visto que as trincas presentes são menos grosseiras e ocorrem com menor frequência. Já o filme depositado a 350°C, apesar de apresentar trincas mais estreitas e em menor quantidade, apresenta grande quantidade de estruturas grosseiras. Essas estruturas são semelhantes as estruturas grosseiras observadas anteriormente nos filmes depositados a frio, porém, pode-se atribuir a formação destas

estruturas às tensões decorrentes da deposição a quente e tratamento térmico, visto que a interferência causada pela volatilização é consideravelmente menor.

Figura 26: Imagens de MEV-FEG dos filmes depositados a 250°C, 300°C e 350°C. 26a, 26c e 26e são as imagens de superfície dos filmes respectivamente; 26b, 26d e 26f são as imagens ampliadas da superfície dos filmes nas regiões destacadas.



Fonte: O autor.

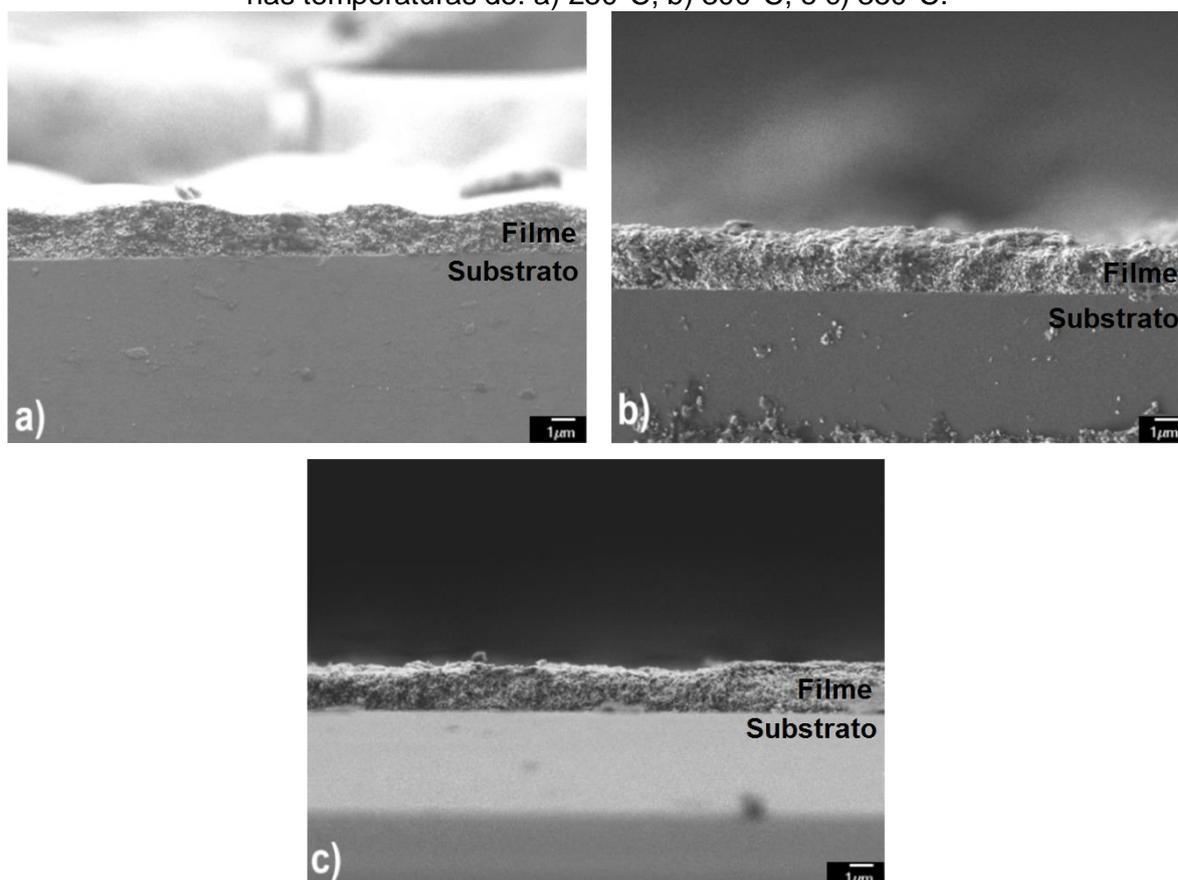
Kwon S. et al. [91] atribuem a formação das estruturas ao aumento da tensão volumétrica em decorrência da volatilização e à ocorrência de tensões

durante a formação do filme no momento da deposição a quente. As tensões ocorrem pela diferença de energia na interface sólido-vapor, que por sua vez é maior que a energia de interface sólido-líquido. Por fim, ocorre a contração espontânea do xerogel depositado e formação das estruturas grosseiras.

É possível se observar que a morfologia das partículas também é afetada pela temperatura de deposição (figuras 26b, 26d e 26f). Visto que o filme depositado a 350°C apresenta partículas com morfologia mais alongada, e a ocorrência dessa morfologia pode ser atribuída à possibilidade de coalescimento das partículas durante o tratamento térmico posterior à deposição dos filmes.

Na figura 27 estão apresentadas as imagens de secção transversal dos filmes depositados a quente obtidas por MEV-FEG, sendo a figura 27a referente ao filme depositado a 250°C, a figura 27b referente ao filme depositado a 300°C e a figura 27c referente ao filme depositado a 350°C.

Figura 27: Imagens MEV-FEG da secção dos filmes depositados a quente nas temperaturas de: a) 250°C, b) 300°C, e c) 350°C.



Fonte: O autor.

Na Figura 27 nota-se uma tendência à formação de uma espessura mais regular com o aumento da temperatura. É perceptível na figura 27a a formação de uma camada ondulada. Enquanto que nas figuras 27b e 27c, a espessura se mostra mais homogênea. Quando os filmes são depositados a uma temperatura maior que a temperatura de volatilização da MEA, a morfologia do filme pode ser influenciada pela tensão gerada no tratamento térmico. Embora ainda haja influência da volatilização, ocorre em menor intensidade. A espessura ondulada na figura 27a pode ser atribuída à temperatura, que é mais próxima da temperatura de volatilização da MEA. Em temperaturas maiores, nota-se a formação de um filme mais regular e homogêneo. Isto pode ser atribuído a diminuição da influência da volatilização no momento de deposição dos filmes. Na Tabela 9 estão apresentados os valores de espessura dos filmes depositados a quente. Os valores foram obtidos pela medição na secção transversal dos filmes apresentados na figura 27. Nota-se que os filmes apresentaram espessura da ordem de 2000 nm.

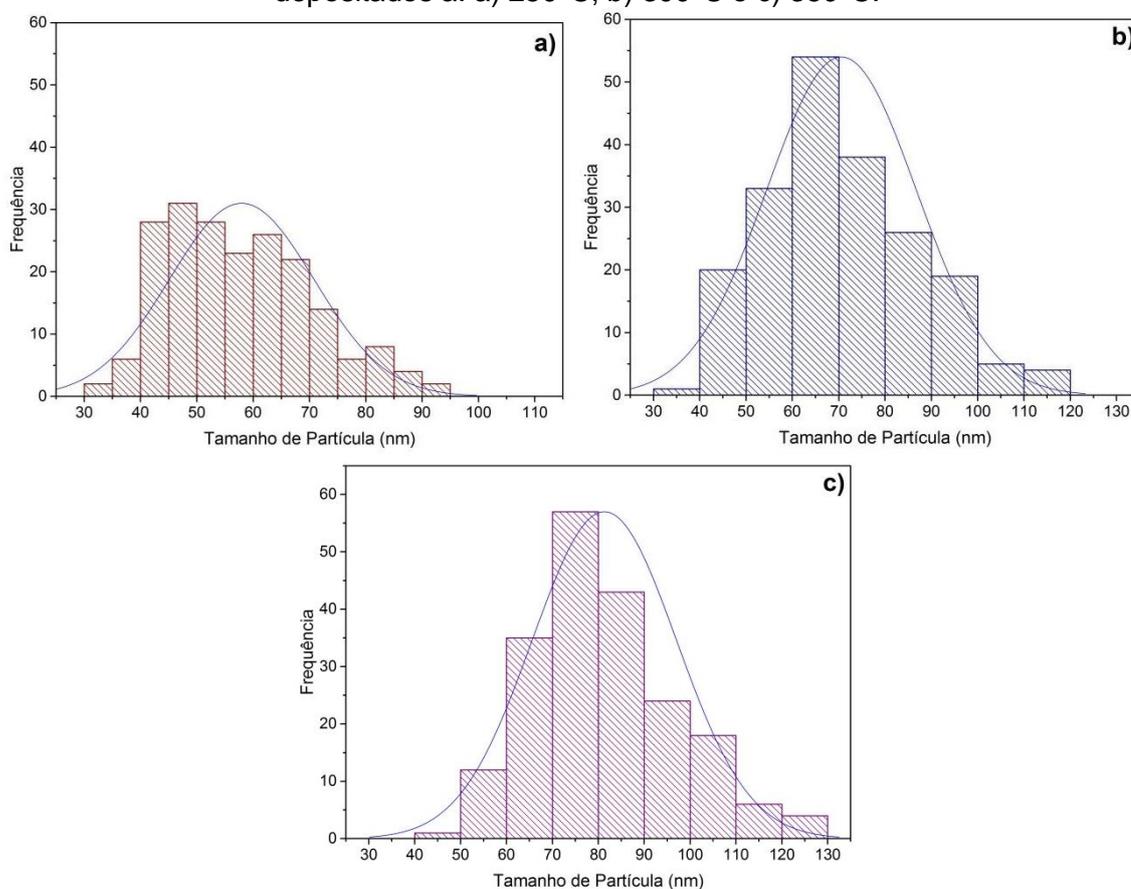
Tabela 9: Valores de espessura média dos filmes depositados a quente.

Temperatura de deposição	Espessura (nm)
250°C	1981 ± 206
300°C	2118 ± 349
350°C	2009 ± 280

Fonte: O autor.

A figura 28 apresenta os gráficos de colunas da distribuição dos tamanhos de partícula para os filmes depositados a quente nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C.

Figura 28: Gráficos de coluna da distribuição de tamanho de partícula dos filmes depositados a: a) 250°C, b) 300°C e c) 350°C.



Fonte: O autor.

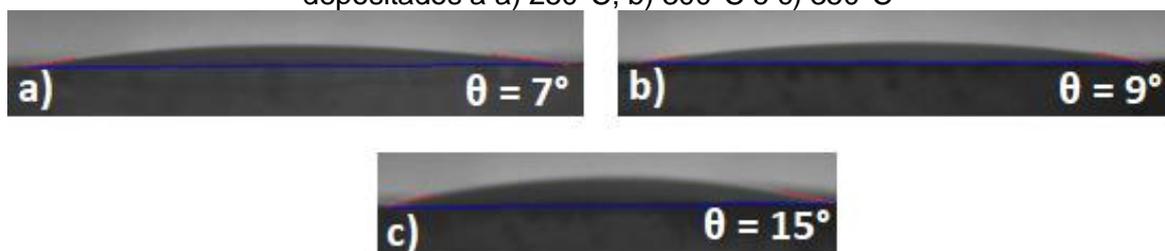
É possível observar na figura 28a a tendência ao achatamento do gráfico, visto que, há maior frequência de partículas em tamanhos menores, indicada pela baixa altura das colunas e pela proximidade das mesmas do eixo y no gráfico. É possível observar maior frequência para as partículas com tamanho entre 40 e 50 nm. Na figura 28b observa-se a tendência ao afastamento do eixo y, bem como o aumento no tamanho das barras e distribuição menos uniforme. Isso indica que houve aumento no tamanho de partícula, com aumento da frequência para partículas de tamanho entre 60 e 70 nm. Ainda, na figura 28c observa-se aumento na frequência de partículas de tamanho entre 70 e 80nm.

Pode-se observar que há uma tendência a um tamanho de partícula que resulte em uma boa atividade fotocatalítica, visto que o filme depositado a 300°C apresentou o melhor desempenho. Desta forma, assim como há uma

espessura ideal como apontado anteriormente, há também um tamanho de partícula mais adequado atrelado à eficiência da atividade fotocatalítica.

A figura 29 apresenta os resultados do teste de medição de ângulo de contato realizados nos filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C e tratados termicamente na temperatura de 500°C. Observa-se que os filmes apresentaram caráter hidrofílico.

Figura 29: Perfil da gota de água deionizada (5 μ L) sobre a superfície dos filmes de ZnO depositados a a) 250°C, b) 300°C e c) 350°C



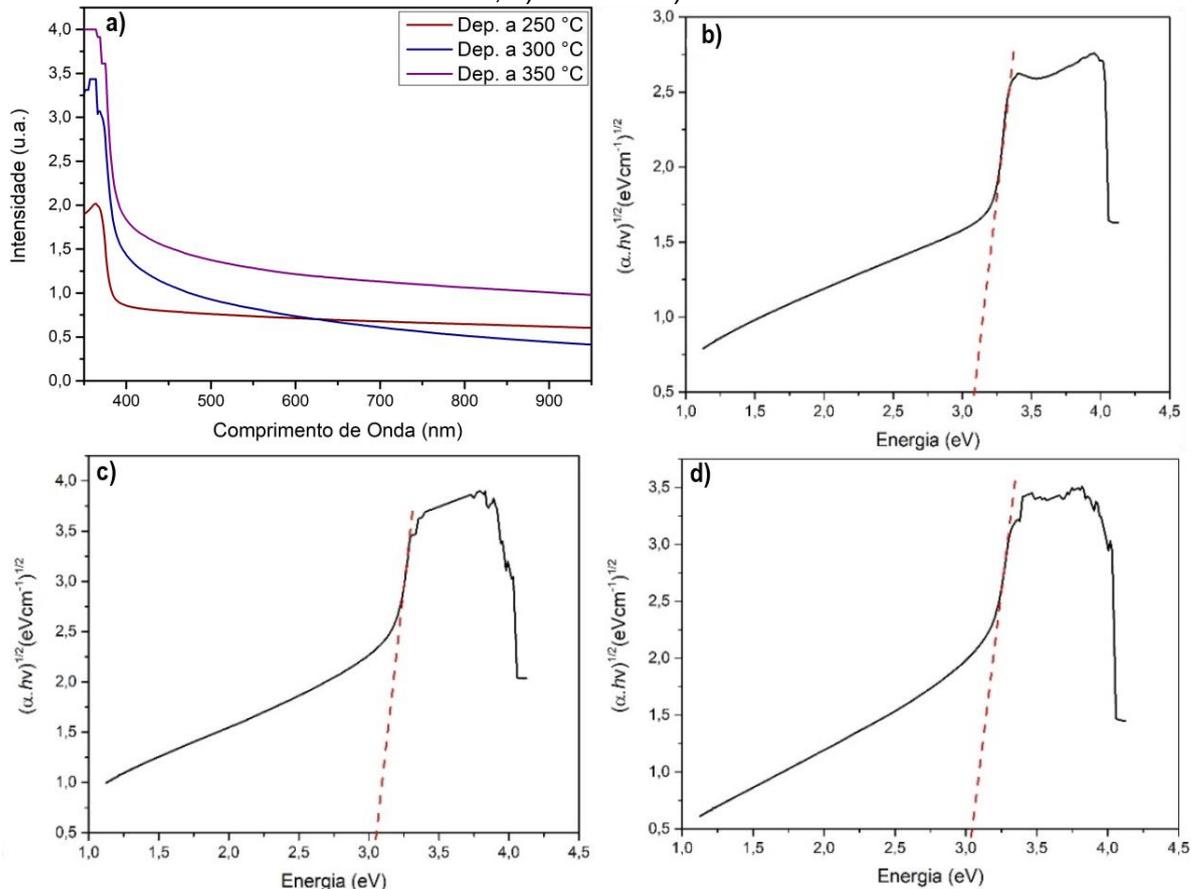
Fonte: O autor

É possível observar que os filmes depositados a quente nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C apresentaram resultado de molhabilidade correspondentes a filmes hidrofílicos, isso indica que os filmes têm boa interação com o poluente modelo no momento dos ensaios fotocatalíticos. Esse caráter hidrofílico é justificado pela presença de vacâncias de oxigênio na superfície dos filmes [86]. É possível observar que ocorre um aumento da hidroflicidade dos filmes depositados a quente quando comparados com os filmes depositados a frio, isso pode estar relacionado a morfologia superficial dos filmes visto que a presença das estruturas grosseiras pode modificar a rugosidade dos filmes melhorando a molhabilidade.

5.4.3 Propriedades ópticas e elétricas dos filmes depositados a quente

Na figura 30a está apresentado o espectro de absorbância dos filmes depositados a quente. Nas figuras 30b, 30c e 30d estão apresentadas as curvas de $(ahv)^2$ versus hv obtidas pelo método de Tauc para obtenção dos valores de energia de *band gap* dos filmes depositados a quente nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C e tratados termicamente a 500°C com 10 aplicações por 45 minutos.

Figura 30: a) Espectros de absorvância dos filmes depositados a quente e medidas de energia de *band gap* estimados pelo método de Tauc para os filmes depositados a b) 250°C, c) 300°C e d) 350°C



Fonte: O autor.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores de energia de *band gap* dos filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C, para melhor visualização dos dados. Observa-se a partir da Tabela 11, os valores de energia de *band gap* dos filmes depositados nas temperaturas de 250°C, 300°C e 350°C. Nota-se que a variação nos valores é pequena, desta forma os fatores mais prováveis de influência na atividade fotocatalítica são atribuídos às características morfológicas e estruturais dos filmes. A diminuição da energia de *band gap* pode ter ocorrido pelo aumento no tamanho de partícula. A diminuição da energia de *band gap* também pode ter ocorrido pelo aumento da cristalinidade, a qual favorece a formação de planos fotoativos indicado pela maior intensidade do pico (100) [54]. Portanto, de acordo com os dados observados, a atividade fotocatalítica dos filmes é maior influenciada pelas propriedades morfológicas e estruturais.

Tabela 10: Valores de energia de *band gap* dos filmes depositados a 250°C, 300°C e 350°C.

Temperatura de deposição	Energia de <i>band gap</i> (eV)
250°C	3,08
300°C	3,07
350°C	3,05

Fonte: O autor.

5.5 Análise global das propriedades dos filmes

A Tabela 11 apresenta a síntese da análise global das propriedades e características dos filmes de ZnO em suas respectivas rotas de síntese. É possível observar que os filmes apresentam propriedades ópticas, estruturais e de molhabilidade semelhantes. Os filmes distinguem em suas propriedades elétricas e características morfológicas.

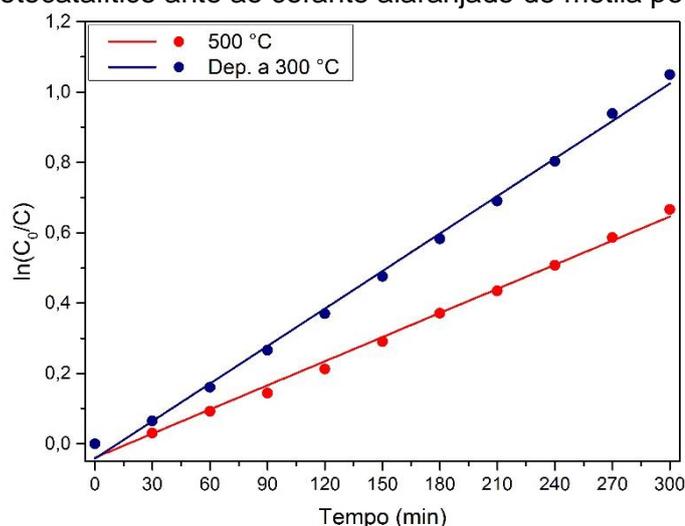
Tabela 11: Resumo da análise global das propriedades e características dos filmes de ZnO.

Análise	Filmes depositados a frio	Filmes depositados a quente
Estrutural	Ambos apresentaram fase wurtzita.	Todos apresentaram fase wurtzita.
Morfológica	Ambos apresentaram morfologia e espessura irregular.	Todos apresentaram morfologia e espessura mais uniforme.
Molhabilidade	Ambos apresentaram caráter hidrofílico.	Todos apresentaram caráter hidrofílico
Óptica	Ambos apresentaram borda de absorção na região do UV.	Todos apresentaram borda de absorção na região do UV.
Elétrica	Energia de <i>band gap</i> diminuiu com aumento de temperatura de tratamento.	Energia de <i>band gap</i> se manteve semelhante com aumento da temperatura de deposição.
Fotocatalítica	Desempenho de descoloração 48,6% para o filme depositado a frio e tratado a 500°C por 45min	Desempenho de descoloração de 65,0% para o melhor desempenho no filme depositado a 300 °C

Fonte: O autor.

A partir do gráfico $\ln(C_0/C)$ foi possível estimar a constante de velocidade aparente (k_{ap}), de modo a se avaliar a taxa de remoção do corante alaranjado de metila. A Figura 31 apresenta as curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes com melhor desempenho fotocatalítico ante ao corante alaranjado de metila sob radiação UVA. É possível observar um aumento no valor de (k_{ap}) estimado de $2,29 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ do filme depositado a frio e tratado termicamente a 500°C , para $3,35 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, correspondente ao filme depositado a 300°C , o que indica o aumento da velocidade de degradação do corante alaranjado de metila sob irradiação UVA. A utilização da técnica de deposição por spray pirólise pôde resultar em uma otimização de cerca de 16% na remoção do corante alaranjado de metila.

Figura 31: Curvas cinéticas de pseudo-primeira ordem dos filmes com melhor desempenho fotocatalítico ante ao corante alaranjado de metila por radiação UVA



Fonte: O autor.

5.5.1 Mecanismo fotocatalítico dos filmes de ZnO

A partir dos resultados apresentados e discutidos anteriormente, o mecanismo fotocatalítico para os filmes nanoestruturados de ZnO pode ser proposto. A influência no potencial energético da BV e da BC dos fotocatalisadores foi estimada a partir das equações abaixo:

$$E_{BV} = X - E^e + 0,5E_g \quad (19)$$

$$E_{BC} = E_{BV} - E_g \quad (20)$$

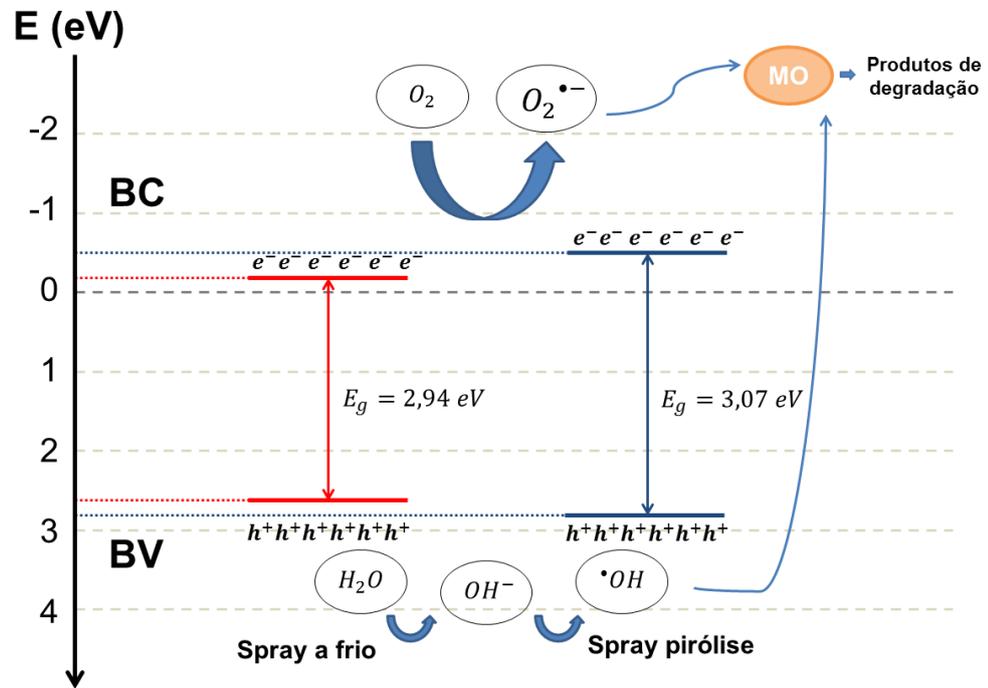
nas quais X representa a eletronegatividade absoluta do semicondutor (5,78 eV para o ZnO) [93]; E^e a energia dos elétrons livres, na escala NHE, corresponde a 4,5 eV; e E_g é a energia de *band gap* estimada a partir das curvas exibidas nas Figuras 22 e 30.

Para o filme depositado a frio e tratado a 500°C por 45 minutos os potenciais energéticos estimados de E_{BV} e E_{BC} foram de 2,73 eV e -0,17 eV. Já o filme depositado a 300°C apresentou os valores de potencial energético de E_{BV} e E_{BC} de 2,82 eV e -0,6 eV. Os valores de potencial para ambos os filmes são semelhantes aos valores encontrados em literatura [93]. Portanto, baseado nas energias de *band gap* encontradas, espectros de absorção UV-Vis e nos resultados fotocatalíticos pode-se propor um possível mecanismo de reação fotocatalítica para os filmes sintetizados por ambas as rotas.

Sob irradiação de luz UVA, os elétrons (e^-) são excitados da BV para a BC do semicondutor. Com esse efeito, os elétrons (e^-) promovidos reagem com as moléculas de corante e de oxigênio dissolvidos. Essa interação promove a redução do O_2 , formando os radicais superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Com a promoção do elétron (e^-) ocorre a geração de buracos (h^+), formando radicais hidroxila ($\cdot OH$) através da dissociação de moléculas de água pela interação entre os buracos (h^+) e os ânions hidroxila (OH^-). Por fim, os elétrons (e^-) e os radicais $O_2^{\cdot-}$, auxiliados pelos radicais $\cdot OH$, promovem a descoloração do corante alaranjado de metila, adsorvido na superfície do filme até que ocorra sua saturação [50-53, 88, 93].

A Figura 32 apresenta o mecanismo de reações fotocatalíticas do filme depositados por spray a frio e do filme depositado por spray pirólise.

Figura 32: Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico para os filmes nanoestruturados de ZnO obtidos pelas rotas de deposição por spray a frio e spray pirólise.



Fonte: O autor.

6 CONCLUSÕES

A presente pesquisa apresentou o estudo comparativo da atividade fotocatalítica e das características morfológicas e estruturais dos filmes de ZnO sintetizados pelo método sol-gel e depositados pelas técnicas spray a frio e spray pirólise em diferentes temperaturas de deposição e tratamento térmico. A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

1. O método sol-gel mostrou-se eficiente para a síntese de filmes nanoestruturados de ZnO com boa adesão e homogeneidade utilizando-se ambos os métodos de deposição. Os filmes apresentaram estruturas grosseiras compostas por partículas nanométricas;
2. A análise sistemática da temperatura de deposição dos filmes por spray pirólise sugeriu a existência de uma temperatura de deposição ótima que implica na melhor combinação de propriedades morfológicas e estruturais dos filmes;
3. A técnica de deposição por spray pirólise oferece melhor controle sobre as propriedades morfológicas dos filmes, visto que resulta em filmes de morfologia mais regular e homogênea quando comparada a técnica de deposição por spray a frio seguida de tratamento térmico;
4. Os filmes obtidos nas diversas condições de síntese apresentaram apenas a presença da fase wurtzita, os picos de difração indicaram diferentes intensidades. Em especial o pico (100) que culminou no aumento da presença de planos fotoativos.
5. O melhor desempenho observado para o filme depositado a frio, foi do filme tratado a 500 °C por 45 minutos com 10 aplicações. O mesmo apresentou desempenho de 48,6% de degradação do corante alaranjado de metila.
6. O valor da energia de *band gap* para o filme depositado a frio e tratado a 500 °C por 45 minutos e com 10 aplicações foi menor (2,94 eV) que o

filme depositado a frio e tratado a 450 °C (3,07). O que justifica o aumento de cerca de 10% na atividade fotocatalítica.

7. O melhor desempenho observado para o filme depositado a quente foi do filme depositado a 300 °C e tratado a 500 °C por 45 minutos com 10 aplicações. O mesmo apresentou desempenho de 65,0% de degradação do corante alaranjado de metila.
8. O valor da energia de *band gap* dos filmes depositados a 250 °C (3,07 eV), 300 °C (3,05 eV) e 350 °C (3,02 eV) foi semelhante. O ganho de cerca de 15% entre os filmes é justificado pela melhora na morfologia e estrutura cristalina dos filmes.
9. Os resultados indicam uma promissora rota de síntese de filmes nanoestruturados de ZnO utilizados para descoloração em temperatura ambiente sob radiação UVA.

REFERÊNCIAS

- 1 HAO, M.; QIU, M.; YANG, H.; HU, B.; WANG, X.; Recent advances on preparation and environmental applications of MOF-derived carbons in catalysis. **Science of the Total Environment**, v. 760, p. 143333, 2021.
- 2 JABBAR, Z. H.; GRAIMED, B. H.; Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 47, p. 102671, 2022.
- 3 TIAN, Ba; LI, C; GU, F; JIANG, H.; HU, Y.; ZHANG, J.; Flame sprayed V-doped TiO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 220–227, 2009.
- 4 GNANAPRAKASAM, A.; SIVAKUMAR, V. M.; THIRUMARIMURUGAN, M. Influencing Parameters in the Photocatalytic Degradation of Organic Effluent via Nanometal Oxide Catalyst: A Review. **Indian Journal of Materials Science**, v. 2015, p. 1–16, 2015.
- 5 BA-ABBAD, M. M.; KADHUM, A. A. H.; MOHAMAD, A. B.; Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺-doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. **Chemosphere**, v. 91, n. 11, p. 1604–1611, 2013.
- 6 JABBAR, Z. H.; EBRAHIM, S. E.; Synthesis, characterization, and photocatalytic degradation activity of core/shell magnetic nanocomposites (Fe₃O₄@SiO₂@Ag₂WO₄@Ag₂S) under visible light irradiation. **Optical Materials**, v. 122, 2021.
- 7 KARIMI, L.; ZOHOORI, S.; YAZDANSHENAS, M. E.; Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 581–588, 2014.
- 8 BAI, H.; HE, P.; HAO, L.; Waste-treating-waste: Upcycling discarded polyester into metal–organic framework nanorod for synergistic interfacial solar

- evaporation and sulfate-based advanced oxidation process. **Chemical Engineering Journal**, v. 456, p. 140994, 2023.
- 9 HOSSEINI, A.; KARIMI, H.; FOROUGHI, J.; Heterogeneous photoelectro-Fenton using ZnO and TiO₂ thin film as photocatalyst for photocatalytic degradation Malachite Green. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100126, 2021.
 - 10 MA, D.; YI, H.; LAI, C.; Critical review of advanced oxidation processes in organic wastewater treatment. **Chemosphere**, 275, p. 130104, 2021.
 - 11 PEARTON, S.J.; NORTON, D.P.; IP, K.; Recent progress in processing and properties of ZnO. **Superlattices and Microstructures**, v. 34, n. 1–2, p. 3–32, 2003.
 - 12 DUTTA, S.; CHATTOPADHYAY, S.; SARKAR, A.; Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, v. 54, n. 1, p. 89–136, 2009.
 - 13 HADIS MORKO; UMIT ÖZGÜR. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Wiley-VCH, 2008.
 - 14 WETCHAKUN, K.; WETCHAKUN, N.; SAKULSERMSUK, S.; An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 2019.
 - 15 XUE, B.; ZOU, Y.; High photocatalytic activity of ZnO–graphene composite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 529, p. 306–313, 2018.
 - 16 HENA, S.; GUTIERREZ, L.; CROUÉ, J. P.; Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 403, p. 124041, 2021.
 - 17 DEMIRCI, S.; DIKICI, T.; TÜNÇAY, M. M.; KAYA, N.; A study of heating rate effect on the photocatalytic performances of ZnO powders prepared by sol-gel route: Their kinetic and thermodynamic studies. **Applied Surface Science**, v. 507, p. 145083, 2020.
 - 18 VASSEGHIAN, Y.; BERKANI, M.; ALMOMANI, F.; Data mining for pesticide decontamination using heterogeneous photocatalytic processes. **Chemosphere**, v. 270, p. 129449, 2021.

- 19 GANIYU, S. O.; SABLE, S.; GAMAL EL-DIN, M.; Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132492, 2022.
- 20 RAYAROTH, M. P.; ARAVINDAKUMAR, C. T.; SHAH, N. S.; Advanced oxidation processes (AOPs) based wastewater treatment - unexpected nitration side reactions - a serious environmental issue: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 133002, 2022.
- 21 FU, R.; ZHANG, P. S.; JIANG, Y. X.; Wastewater treatment by anodic oxidation in electrochemical advanced oxidation process: Advance in mechanism, direct and indirect oxidation detection methods. **Chemosphere**, v. 311, p. 136993, 2023.
- 22 LIN, L.; LI, Y.; LI, X.; Acidogenic sludge fermentation to recover soluble organics as the carbon source for denitrification in wastewater treatment: Comparison of sludge types. **Frontiers of Environmental Science and Engineering**, v. 12, p. 1-8, 2018.
- 23 MUSTAFA, R.; ASMATULU, E.; Preparation of activated carbon using fruit, paper and clothing wastes for wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101239, 2020.
- 24 YANG, X.; WANG, Z.; SHAO, L.; Construction of oil-unidirectional membrane for integrated oil collection with lossless transportation and oil-in-water emulsion purification. **Journal of Membrane Science**, v. 549, p. 67–74, 2018.
- 25 ZHANG, X.; ZHANG, M.; LIU, H.; Environmental sustainability: a pressing challenge to biological sewage treatment processes. **Current Opinion in Environmental Science and Health**, v. 12, p. 1–5, 2019.
- 26 LIU, B.; ZHAN, Y.; XIE, R.; Efficient photocatalytic oxidation of gaseous toluene in a bubbling reactor of water. **Chemosphere**, v. 233, p. 754–761, 2019.
- 27 GUO, L.; HAN, C.; ZHANG, S.; Enhancement effects of [rad]O₂⁻ and [rad]OH radicals on NO_x removal in the presence of SO₂ by using an O₃/H₂O₂ AOP system with inadequate O₃ (O₃/NO molar ratio = 0.5). **Fuel**, v. 233, p. 769–777, 2018.

- 28 WANG, J.; ZHUAN, R.; Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview. **Science of the Total Environment**, v. 701, p. 135023, 2020.
- 29 YI, H.; JIANG, M.; HUANG, D.; Advanced photocatalytic Fenton-like process over biomimetic hemin-Bi₂WO₆ with enhanced pH. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 184–192, 2018.
- 30 WANG, H.; LI, X.; ZHAO, X.; A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: From semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178–214, 2022.
- 31 PANG, X.; SKILLEN, N.; GUNARATNE, N.; Removal of phthalates from aqueous solution by semiconductor photocatalysis: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 402, p. 123461, 2021.
- 32 ZHANG, Y; ZHOU, B.; CHEN, H.; Heterogeneous photocatalytic oxidation for the removal of organophosphorus pollutants from aqueous solutions: A review. **Science of the Total Environment**, v. 856, p. 159048, 2023.
- 33 BOUGHELOUT, A.; MACALUSO, R.; KECHOUANE, M.; *et al.* Photocatalysis of rhodamine B and methyl orange degradation under solar light on ZnO and Cu₂O thin films. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 129, n. 2, p. 1115–1130, 2020.
- 34 LAKHDARI, M.; HABELHAMES, F.; Morphological and structural control of pulse electrodeposited ZnO thin films and its influence on the photoelectrocatalytic degradation of methyl orange. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 6, p. 6107–6115, 2019.
- 35 CALLISTER, William. **Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução** . [s.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000.
- 36 PETER, Y U; CARDONA, M.; **Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties**. [s.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- 37 SRIVATHSA, M.; KUMAR, P.; RAJENDRA, B. V. Ultraviolet photoconductivity and photoluminescence properties of spray pyrolyzed ZnO nanostructure: Effect of deposition temperature. **Optical Materials**, v. 131, 2022.
- 38 OGALE, S. B. **Thin films and heterostructures for oxide electronics**. [s.l.]: Springer Science & Business Media, 2005.

- 39 NICKEL, N.; H; TERUKOV, E.; **Zinc Oxide-A Material for Micro-and Optoelectronic Applications: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Zinc Oxide as a Material for Micro-and Optoelectronic Applications, held in St. Petersburg, Russia, from 23 to 25 June 2004.** [s.l.]: Springer Science & Business Media, 2005.
- 40 CAPPER, P.; KASAP, S. O; WILLOUGHBY, A.; **Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications.** [s.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- 41 JAGADISH, C.; PEARTON, S. J.; **Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications.:** Elsevier, 2011.
- 42 SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L.; ZnO-nanostructures, defects, and devices. **Materials today**, v. 10, n. 5, p. 40–48, 2007.
- 43 ANANDAN, S.; OHASHI, N.; MIYAUCHI, M.; ZnO-based visible-light photocatalyst: Band-gap engineering and multi-electron reduction by co-catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 100, n. 3–4, p. 502–509, 2010.
- 44 HASNAT, M. A.; UDDIN, M. M.; SAMED, A. J.F.; *et al.* Adsorption and photocatalytic decolorization of a synthetic dye erythrosine on anatase TiO₂ and ZnO surfaces. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 471–477, 2007.
- 45 BEHNAJADY, M. A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1–3, p. 226–232, 2006.
- 46 DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 162, n. 2–3, p. 317–322, 2004.
- 47 DUBBAKA, S.; VARADAN, V. K. **Branched zinc oxide nanostructures: Synthesis and photo catalysis study for application in dye sensitized solar cells.** United States - Arkansas, 2008.

- 48 ÖZGÜR, Ü; ALIVOV, Ya I.; LIU, C.; *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 1–103, 2005.
- 49 PEDANEKAR, R. S.; SHAIKH, S. K.; RAJPURE, K. Y. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. **Current Applied Physics**, v. 20, n. 8, p. 931–952, 2020.
- 50 GOKTAS, S.; GOKTAS, A. A comparative study on recent progress in efficient ZnO based nanocomposite and heterojunction photocatalysts: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, p. 158734, 2021.
- 51 ABDULLAH, F. H.; BAKAR, N. H.H.Abu; BAKAR, M. Abu. Current advancements on the fabrication, modification, and industrial application of zinc oxide as photocatalyst in the removal of organic and inorganic contaminants in aquatic systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 424, p. 127416, 2022.
- 52 MCLAREN, A.; VALDES-SOLIS, T.; LI, G.; **Shape and Size Effect of ZnO nanocrystals on Photocatalytic Activity Supporting Information**. v. 131, n. 35, p. 12540-12541, 2009.
- 53 GHOSH, A.; NAYAK, A. K.; PAL, A.; Nano-Particle-Mediated Wastewater Treatment: a Review. **Current Pollution Reports**, v. 3, n. 1, p. 17–30, 2017.
- 54 ABEGUNDE, O. O.; AKINLABI, E. T.; OLADIJO, O. Philip; Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 174–199, 2019.
- 55 KRISHNA S.; DOMINIC S.; **Handbook of Thin Film Deposition: Fourth Edition**. 4. ed. Oxford : Matthew Deans , 2018.
- 56 MARTIN, P.; **Introduction to surface engineering and functionally engineered materials**: John Wiley & Sons, 2011.
- 57 KUMAR, R.; KUMAR, G.; AL-DOSSARY, O.; ZnO nanostructured thin films: Depositions, properties and applications—A review. **Materials Express**, v. 5, n. 1, p. 3–23, 2015.
- 58 PHILIPPSSEN, TOMIYAMA, M. E.; IRALA, D. R.; STYHALSKI, J.; FONTANA, L. C. Molhabilidade de filmes de TiO₂ Depositados sobre substratos de vidro soda-lime. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 35, n. 3, p. 128-132, 2017.

- 59 ZHANG, Y.; WAN, J.; KE, Y.; A novel approach of preparing TiO₂ films at low temperature and its application in photocatalytic degradation of methyl orange. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1–3, p. 750–754, 2010.
- 60 LAURENTI, M.; CAUDA, V.; Porous zinc oxide thin films: **Synthesis approaches and applications**. *Coatings*, v. 8, n. 2, p. 67, 2018.
- 61 BOUKHARI, A.; DEGHEFEL, B.; MAHROUG, A.; Thickness effect on the properties of Mn-doped ZnO thin films synthesis by sol-gel and comparison to first-principles calculations. **Ceramics International**, v. 47, n. 12, p. 17276–17285, 2021.
- 62 CHEN, Z.; SHUM, K.; SALAGAJ, T.; ZnO thin films synthesized by chemical vapor deposition. *In: 2010 IEEE Long Island Systems, Applications and Technology Conference*. : IEEE, p. 1–6, 2010.
- 63 TARI, O.; ARONNE, A.; ADDONIZIO, M. L.; Sol-gel synthesis of ZnO transparent and conductive films: A critical approach. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 105, p. 179–186, 2012.
- 64 ZNAIDI, L.; Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. *In: Materials Science and Engineering: B*. Elsevier Ltd, 2010, v. 174, p. 18–30.
- 65 AEGERTER, M A; MEHROTA, R C; OEHME, I;. **Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996, p. 149–194.
- 66 CORADIN, T.; LIVAGE, J.; Sol–Gel Synthesis of Solids. *In: Encyclopedia of Inorganic Chemistry*., 2005.
- 67 LIVAGE, J; GANGULI, D.; Sol–gel electrochromic coatings and devices: a review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 68, n. 3–4, p. 365–381, 2001.
- 68 GUGLIELMI, M.; CARTURAN, G. Precursors for sol-gel preparations. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 100, n. 1–3, p. 16–30, 1988.
- 69 TRINDADE, F.; POLITI, M. J.; Sol-gel chemistry—deals with sol–gel processes. *In: Nano Design for Smart Gels*: Elsevier, 2019, p. 15–34.
- 70 BRINKER, C J.; SCHERER, G. W.; **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**: Academic press, 2013.

- 71 ARMELAO, L.; FABRIZIO, M.; GIALANELLA, S.; Sol-gel synthesis and characterisation of ZnO-based nanosystems. **Thin Solid Films**, v. 394, n. 1–2, p. 89–95, 2001.
- 72 ZNAIDI, L; ILLIA, G J A A S.; LE GUENNIC, R; **Elaboration of ZnO Thin Films with Preferential Orientation by a Soft Chemistry Route**. v. 26, n. 1, p. 817-821, 2003.
- 73 HU, M. Z.C.; PAYZANT, E. A.; BYERS, C. H. Sol-gel and ultrafine particle formation via dielectric tuning of inorganic salt-alcohol-water solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 222, n. 1, p. 20–36, 2000.
- 74 TOKUMOTO, M S; BRIOIS, V; SANTILLI, C V; **Preparation of ZnO Nanoparticles: Structural Study of the Molecular Precursor**. v. 26, n. 1, p. 547-551, 2003.
- 75 HU, Z.; OSKAM, G.; SEARSON, P. C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 454–460, 2003.
- 76 OHYAMA, M.; KOZUKA, H.; YOKO, T.; **Preparation of ZnO Films with Preferential Orientation by Sol-Gel Method**. v. 104, n. 1208, p. 296-300, 1996.
- 77 SAHU, N.; PARIJA, B; PANIGRAHI, S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. **Indian Journal of Physics**, v. 83, n. 4, p. 493–502, 2009.
- 78 BRINKER, C. J.; HURD, A. J.; Fundamentals of sol-gel dip-coating. **Journal de Physique III**, v. 4, n. 7, p. 1231–1242, 1994.
- 79 KANEVA, N.; STAMBOLOVA, I.; BLASKOV, V.; A comparative study on the photocatalytic efficiency of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis and sol-gel method. **Surface and Coatings Technology**, v. 207, p. 5–10, 2012.
- 80 MORIDI, A; HASSANI-GANGARAJ, S M; GUAGLIANO, M; *et al.* **Cold spray coating: review of material systems and future perspectives**. v. 30, n. 6, p. 369-395, 2014.
- 81 AZIZ, F.; ISMAIL, A. F. Spray coating methods for polymer solar cells fabrication: A review. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 39, p. 416–425, 2015.

- 82 KREBS, F. C.; Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 394–412, 2009.
- 83 FIRDAUS, C. M.; SHAH RIZAM, M. S.B.; RUSOP, M.; *et al.* Characterization of ZnO and ZnO: TiO₂ thin films prepared by sol-gel spray-spin coating technique. *In: Procedia Engineering*. [s.l.]: Elsevier Ltd, 2012, v. 41, p. 1367–1373.
- 84 ABRAHAM, P.; SHAJI, S.; AVELLANEDA, D. A.; (002) oriented ZnO and ZnO:S thin films by direct ultrasonic spray pyrolysis: A comparative analysis of structure, morphology and physical properties. **Materials Today Communications**, v. 35, p. 105909, 2023.
- 85 BIZARRO, M.; High photocatalytic activity of ZnO and ZnO:Al nanostructured films deposited by spray pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1–2, p. 198–203, 2010.
- 86 SHELKE, V.; BHOLE, M. P.; PATIL, D. S. Effect of open air annealing on spin coated aluminum doped ZnO nanostructure. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 81–88, 2013.
- 87 RODRIGO BENTO. **Estudo da atividade fotocatalítica de filmes de TiO₂ dopados com enxofre**. Dissertação, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.
- 88 RODRIGO BENTO. **Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de TiO₂/C para aplicações fotocatalíticas**. Tese, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.
- 89 BAIG, F.; FAHAD, H. M.; NAEEM, I.; Effects of pre-heating method on the optical, wetting, photo-catalytic and UV sensing properties of Al:ZnO thin films. **Results in Optics**, v. 12, p. 100485, 2023.
- 90 HOU, Y.; SOLEIMANPOUR, A. M.; JAYATISSA, A. H.; Low resistive aluminum doped nanocrystalline zinc oxide for reducing gas sensor application via sol-gel process. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 177, p. 761–769, 2013.
- 91 KWON, S. J.; PARK, J. H.; PARK, J. G.; Wrinkling of a sol-gel-derived thin film. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 71, n. 1, p. 011604, 2005.

- 92 MRABET, C.; MAHDHI, N.; BOUKHACHEM, A.; Effects of surface oxygen vacancies content on wettability of zinc oxide nanorods doped with lanthanum. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 122–132, 2016.
- 93 Bai, N., Liu, X., Li, Z., Ke, X., Zhang, K., Wu, Q.; High-efficiency TiO₂/ZnO nanocomposites photocatalysts by sol–gel and hydrothermal methods. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 99, n. 1, p. 92-100, 2021.
- 94 DANESHVAR, N.; SALARI, D.; KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. **Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry**, v. 162, n. 2-3, p. 317-322, 2004.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**