



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

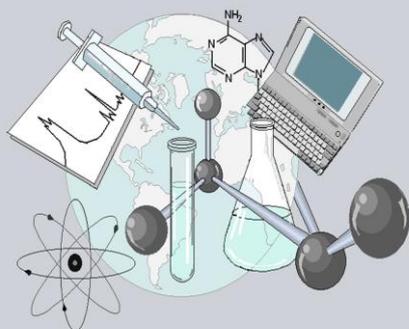
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de
Óxidos Nanoestruturados Puros e Dopados de Zinco e
Alumínio”**

Dissertação apresentada por
Jéssica de Lara Andrade ao Programa
de Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro
de Ciências Exatas da Universidade
Estadual de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química

CEE



**Centro de
Ciências Exatas**

MARINGÁ, FEVEREIRO/2016

“Síntese, Caracterização e Atividade Fotocatalítica de Óxidos Nanoestruturados Puros e Dopados de Zinco e Alumínio”

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciência Exatas da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

ACADÊMICA: Jéssica de Lara Andrade

ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Daniela Martins Fernandes de Oliveira

Maringá, Fevereiro/2016.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

A553s Andrade, Jéssica de Lara
Síntese, caracterização e atividades fotocatalítica de óxidos nanoestruturados puros e dopados de zinco e alumínio/ Jéssica de Lara Andrade. -- Maringá, 2016.
102 f. : il. color, figs. , tabs.

Orientadora: Prof.a. Dr.a. Daniela Martins Fernandes de Oliveira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2016.

1. Nanotecnologia. 2. Óxidos dopados nanoestruturados - Síntese - Caracterização. . 3. Semicondutores. 4. ZnO. 5. Al₂O₃. 6. Aplicação em fotocatalise. 7. Fisico-química. I.Oliveira, Daniela Martins Fernandes de, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

CDD 22. ED.620.5

JLM-001647



Universidade Estadual de Maringá

Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Jéssica de Lara Andrade**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 26 de fevereiro de 2016.

COMISSÃO JULGADORA:

Daniela Martins Fernandes de Oliveira

Profa. Dra. Daniela Martins Fernandes de Oliveira
Presidente - DQI/UEM

Profa. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Roberto de Matos
Membro - UEL

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, que presenciou todo o esforço empenhado para a o desenvolvimento e conclusão deste.

A minha mãe Leonilda e ao meu pai Valdenilson (*in memorian*), que são minha base, meu refúgio.

A minha irmã e cunhado, Glace e Marcio, e ao presente mais precioso que já recebemos o pequeno Arthur.

As irmãs que a vida me apresentou, Angélica e Ana Carolina.

A meu melhor amigo, companheiro e amor, Fernando, por toda sua paciência demonstrada durante toda minha jornada acadêmica, por me incentivar e me fazer acreditar que sou capaz.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em sua infinita bondade e misericórdia, por permitir a realização deste trabalho, concedendo-me saúde e capacidade intelectual, e por todas as bençãos em minha vida.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A minha orientadora, Prof^ª. Dr^ª. Daniela Martins Fernandes de Oliveira, por ser um exemplo de profissional a ser seguido, pela seriedade, dedicação, atenção e confiança em mim depositada e pela paciência com que compartilhou seus conhecimentos e experiências durante todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Dr. Edgardo Alfonso Gómez Pineda e Dra. Ana Adelina W. Hechenleitner, pela sabedoria, conhecimentos compartilhados e também pela amizade sempre demonstrada.

Aos amigos de laboratório, que estiveram junto comigo nesta caminhada.

Ao Departamento de Física da UEM, pelas análises de FTIR, DRX e Raman, e em especial ao aluno de pós doutorado Vinicius, pelos espectros de PAS.

Ao Prof^º Sandro Marcio Lima, da UEMS, pelas análises de fotoluminescência.

Ao COMCAP (Complexo de Centrais Apoio à Pesquisa) da UEM, pelos equipamentos disponibilizados, como os Microscópios Eletrônicos de Transmissão e Varredura e Difrátômetro de Raios-X, e aos técnicos responsáveis Suzana e Andressa, Valmir e Ana Cláudia, respectivamente.

Ao Prof. Dr. Vitor de Cinque Almeida, pela permissão em utilizar seus equipamentos e aos seus alunos Karen e André pelo auxílio em medidas instrumentais.

À Prof^ª. Dra. Juliana Carla Garcia Moraes, pelas sugestões nos experimentos de fotocatalise.

A todos os professores do Departamento de Química e Pós-Graduação em química, pelos ensinamentos, apoio e colaboração.

Aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Química, Claudemir e Cristina, pela amizade e atenção sempre demonstrada.

Aos familiares e amigos, por aceitarem minha ausência em muitas ocasiões, para o desenvolvimento deste trabalho, e pelo apoio e incentivo sempre demonstrados.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para a realização e conclusão deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizados semicondutores nanoestruturados à base de óxidos de zinco e alumínio puros (ZnO e Al_2O_3), e dopados (ZnO-Al_x e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}_x$, com x igual a 1, 3, 5 e 10% em mol do respectivo íon dopante), através de um método sol-gel modificado. As propriedades estruturais, ópticas e também a morfologia destes óxidos foram investigadas por FTIR, DRX, Raman, PAS, PL, MET e MEV. Bandas de absorção características de vibrações Zn-O e Al-O foram detectadas nos espectros de FTIR dos respectivos óxidos puros e dopados. Os óxidos de zinco dopados com Al^{3+} calcinados a 500°C apresentaram picos cristalográficos característicos do ZnO, e a incorporação do íon dopante causou uma significativa diminuição no tamanho médio de cristalito de 25 para 7 nm. Os óxidos de alumínio dopados com Zn^{2+} calcinados a 1100°C exibiram picos característicos das fases cristalinas θ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, e o tamanho médio de cristalito também diminuiu com a dopagem, de 41 para 34 nm. A energia de banda gap (E_g) do ZnO diminuiu de 3,12 para 2,95 eV com a inserção de 3% em mol de Al^{3+} , enquanto que a E_g do Al_2O_3 diminuiu de 4,01 para 3,88 eV, quando 10% em mol de íons Zn^{2+} foram incorporados. A ampla fotoluminescência do ZnO centrada ao redor de 550 nm teve sua intensidade aumentada com a incorporação de íons Al^{3+} . No entanto, a intensa emissão do Al_2O_3 diminuiu consideravelmente com a inserção de íons Zn^{2+} . Tais mudanças nas propriedades ópticas de ambos os óxidos com a dopagem podem estar relacionadas com o aumento de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, como sugerido também a partir dos resultados de Raman. As nanopartículas de Al_2O_3 puro e dopado com íons Zn^{2+} apresentam morfologia alongada semelhante à *nanoneedles*, enquanto que os óxidos dopados ZnO-Al x , exibem morfologia lamelar, diferente do ZnO puro que exibe um aspecto mais poroso. A atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados foi avaliada frente à degradação do corante Vermelho Congo, sob luz visível, em pH 12,0 e concentração de óxido igual a $1,000 \text{ g L}^{-1}$. Estes estudos demonstraram que a eficiência fotocatalítica dos óxidos puros diminuiu com a dopagem e também, que os óxidos ZnO-Al x exibem atividade fotocatalítica superior aos óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}_x$. Após 300 minutos de irradiação sob luz visível, o ZnO degradou aproximadamente 96% do corante VC, seguido do ZnO-Al 1% que degradou cerca de 80% deste corante. Por sua vez, o Al_2O_3 , apresentou uma taxa de degradação de 43% para o VC nas mesmas condições mencionadas anteriormente, seguido do $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}_x$ 10%, o qual degradou apenas 28% do corante.

PALAVRAS-CHAVE: Nanotecnologia; Semicondutores; ZnO; Al_2O_3 ; Fotocatálise.

ABSTRACT

In the present work nanostructured semiconductors based on zinc and aluminium oxides (ZnO e Al_2O_3), and doped ($\text{ZnO-Al } x$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$, with x equal to 1, 3, 5 e 10 in mol% of respective dopant ion) were synthesized by means of modified sol-gel method. Structural, optical and morphological properties of these oxides were investigated by means of FTIR, XRD, Raman, PAS, PL, TEM and SEM. Characteristic absorption bands of vibrations Zn-O and Al-O were detected in the FTIR spectra of the respective pure (undoped) and doped oxides. Al^{3+} doped zinc oxides were calcined at 500 °C and showed crystallographic peaks characteristic of ZnO, and the incorporation of Al^{3+} dopant caused a significant decrease in the average crystallite size from 25 to 7 nm. Zn^{2+} doped aluminum oxides calcined at 1100°C exhibited peaks characteristic of θ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystalline phases, and the average crystallite size also decreased with the doping, from 41 to 34 nm. The band gap energy (E_g) of the ZnO decreased from 3.12 to 2.95 eV with the insertion of 3 mol% of Al^{3+} , while for Al_2O_3 the E_g decreased from 4.01 to 3.88 eV, when 10 mol% of Zn^{2+} ions were incorporated. The intensity of the large photoluminescence of ZnO centered at approximately 550 nm increased with the addition of Al^{3+} . However, the intense emission of Al_2O_3 was significantly reduced with insertion of Zn^{2+} . These changes on optical properties of both oxides with the doping can be associated with increases of structural defects, such as oxygen vacancies, as suggested also by Raman results. Undoped and Zn-doped Al_2O_3 nanoparticles showed elongated morphology similar to nanoneedles, whereas the ZnO-Al x oxides exhibited lamellar morphology, different from the morphology exhibited by undoped ZnO, which shows a porous aspect. The photocatalytic activity of the synthesized oxides was evaluated for Congo Red (CR) photodegradation, under visible light, at pH 12.0 and oxide concentration of 1.000 g L⁻¹. These studies demonstrated that the photocatalytic efficiency of undoped oxides decreases with the insertion of dopants and, the ZnO-Al x oxides exhibit higher photocatalytic activity than $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$ oxides. After a 300-min irradiation with visible light, ZnO degraded approximately 96% of CR dye, followed by ZnO-Al 1% which degraded around 80% of this dye. Al_2O_3 showed a degradation rate of 43% for the CR dye, followed by $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 10\%$, which degraded only 28% of this dye.

KEYWORDS: Nanotechnology; Semiconductors; ZnO; Al_2O_3 ; Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação das bandas de energia que diferenciam os materiais isolantes, semicondutores e condutores.....	7
Figura 2 - Estrutura de bandas de um semiconductor extrínseco: a) <i>Tipo-n</i> e b) <i>Tipo-p</i> ...	8
Figura 3 - Representação esquemática de uma célula unitária da estrutura cristalina tipo wurtzita do ZnO.....	10
Figura 4 – Estruturas cristalinas comuns para o óxido de alumínio Al ₂ O ₃ . a) Estrutura cristalina do tipo espinélio numa célula unitária da fase γ -Al ₂ O ₃ ; b) Estrutura cristalina monoclinica numa célula unitária da fase θ -Al ₂ O ₃ ; c) Arranjo hexagonal compacto dos ânions O ²⁻ na α -Al ₂ O ₃ , onde os cátions Al ³⁺ ocupam sítios octaédricos.	14
Figura 5 – Esquema das transformações térmicas de hidratos de alumina até chegar a α -alumina, apresentando as faixas de existência das diferentes aluminas de transição.....	15
Figura 6 - Esquema do mecanismo de foto-ativação de um fotocatalisador.	22
Figura 7 – Representação esquemática da superfície de um óxido.....	25
Figura 8 – Estrutura molecular do corante Vermelho Congo.....	28
Figura 9 – Produtos intermediários formados na degradação fotocatalítica do corante Vermelho Congo.	29
Figura 10 - Esquema do experimento de fotocatalise.....	36
Figura 11 - Espectros de FTIR dos óxidos nanoestruturados puros e dopados obtidos após calcinação dos precursores em atmosfera de ar por 4 horas. a) ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de Al ³⁺ (ZnO-Al x) calcinados em 500 °C. b) Al ₂ O ₃ puro e dopado com diferentes concentrações de Zn ²⁺ (Al ₂ O ₃ -Zn x) calcinados em 1100 °C. 38	
Figura 12 - Difratoogramas de Raios-X do ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de Al ³⁺ (ZnO-Al x), calcinados em atmosfera de ar a 500 °C e Al ₂ O ₃ calcinado em ar a 1100 °C.....	39
Figura 13 - Difratoogramas de Raios-X do óxido Al ₂ O ₃ puro, obtido após calcinação do precursor em atmosfera de ar em diferentes temperaturas: 400, 500, 600, 800, 1000, 1100 e 1300°C.	42
Figura 14 - Difratoogramas de Raios-X dos óxidos nanoestruturados puros (Al ₂ O ₃ e ZnO) e dopados com diferentes concentrações de Zn ²⁺ (Al ₂ O ₃ -Zn x), calcinados em atmosfera de ar a 1100 °C.	43
Figura 15 - Difratoogramas de raios-X obtidos para os óxidos puros Al ₂ O ₃ e ZnO calcinados à 1100 e 500°C respectivamente e: a) Precursor do Al ₂ O ₃ -Zn 10% calcinado	

em diferentes temperaturas; b) Mistura física dos precursores de Al_2O_3 e ZnO , seguida de calcinação em diferentes temperaturas.	46
Figura 16 - Espectros Raman obtidos para o ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de Al^{3+} (ZnO-Al x), calcinados em atmosfera de ar a 500°C	48
Figura 17 - Espectros Raman obtidos para os óxidos Al_2O_3 puro e dopado com diferentes teores de Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn x}$), calcinados em atmosfera de ar à 1100°C	50
Figura 18- Espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis para: a) ZnO puro e dopado com Al^{3+} em diferentes composições (ZnO-Al x), calcinados em atmosfera de ar a 500°C ; b) Al_2O_3 puro e dopado com diferentes concentrações de Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn x}$), calcinados em atmosfera de ar a 1100°C	51
Figura 19 - Relação entre $h\nu$ (eV) versus $(\alpha h\nu)^2$ para a obtenção das energias de banda gap (E_g) dos óxidos. a) ZnO puro e dopados ($\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}$) calcinados em atmosfera de ar a 500°C . b) Al_2O_3 puro e dopados ($\text{Al}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$) calcinados em atmosfera de ar a 1100°C	52
Figura 20 - Espectros de fotoluminescência obtidos para os óxidos puros e dopados com 1, 5 e 10% em mol obtidos em temperatura ambiente, excitados em $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm. a) ZnO puro e dopado com Al^{3+} (ZnO-Al x); b) Al_2O_3 puro e dopado com Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn x}$).	55
Figura 21 - Diagrama esquemático proposto para emissões na região verde através das vacâncias de oxigênio para o ZnO	56
Figura 22 – Imagens obtidas por MET para os óxidos nanoestruturados: a) ZnO ; b) ZnO-Al 10% após calcinação em atmosfera de ar a 500°C ; c) Al_2O_3 ; d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 10% após calcinação em atmosfera de ar a 1100°C	59
Figura 23 – Imagens obtidas por MEV para os óxidos nanoestruturados: a) ZnO ; b) ZnO-Al 1%; c) ZnO-Al 5% e d) ZnO-Al 10% após calcinação em atmosfera de ar a 500°C	60
Figura 24 – Imagens obtidas por MEV para os óxidos nanoestruturados: a) Al_2O_3 ; b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 1%; c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 5%; d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 10% após calcinação em atmosfera de ar a 1100°C	61
Figura 25 - Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio (Empalux, 125 W) utilizada nos experimentos de fotocatalise e comparação da região de máxima emissão da lâmpada com o espectro eletromagnético.	65

Figura 26 - Porcentagem de degradação do corante vermelho congo (VC) em função do tempo de irradiação utilizando como fotocatalisador o óxido ZnO-Al 10% (1,000 g L ⁻¹) em diferentes valores de pH inicial.	66
Figura 27 - Cinética de fotodegradação corante Vermelho Congo (20 mg L ⁻¹) utilizando diferentes concentração do catalisador ZnO-Al 10%.	68
Figura 28 - a) Cinética de fotodegradação do corante VC, utilizando como catalisadores o ZnO puro e dopado com 1,3,5 e 10% de Al ³⁺ na concentração de 1,000 g L ⁻¹ e pH 12,0; b) Taxa de degrada do VC utilizando diferentes catalisadores após 300 min de irradiação com luz visível.....	70
Figura 29 - Porcentagem de degradação do corante Vermelho Congo (VC) em função do tempo de irradiação utilizando como fotocatalisador o óxido Al ₂ O ₃ -Zn 10% (1,000 g L ⁻¹) em diferentes valores de pH inicial.	74
Figura 30 - Cinética de degradação para comparação do efeito da concentração do catalisador Al ₂ O ₃ -Zn 10% na fotodegradação do corante VC.	75
Figura 31 - a) Cinética de fotodegradação do corante VC, utilizando como catalisadores o Al ₂ O ₃ puro e dopado com 1,3,5 e 10% de Zn ²⁺ na concentração de 1,000 g L ⁻¹ e pH 12,0; b) Taxa de degradação do VC utilizando diferentes catalisadores após irradiação por 300 minutos de irradiação com luz visível.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diâmetro médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer para os óxidos puros e dopados de ZnO e Al ₂ O ₃ em diferentes concentrações e em diferentes temperaturas de calcinação dos respectivos precursores.	45
Tabela 2 - Valores de Energia de Banda Gap (E _g) estimados para o ZnO puro e dopado (ZnO-Al x) calcinados em atmosfera de ar a 500 °C e Al ₂ O ₃ puro e dopado (Al ₂ O ₃ -Zn x) calcinados em atmosfera de ar a 1100 °C.	53
Tabela 3 – Área superficial específica total determinada por BET para alguns dos óxidos sintetizados.....	62
Tabela 4 – Valores de pH _{pez} estimados para a superfície dos óxidos sintetizados.....	63
Tabela 5 - Constantes de velocidade aparente (k _{ap}) obtidas para as reações de primeira ordem de degradação fotocatalítica do VC sob luz visível, utilizando ZnO-Al 10% como catalisador em diferentes concentrações, e pH inicial fixado em pH 12,0 em temperatura ambiente (≈ 30 °C).	69
Tabela 6 - Constantes de velocidade aparente (k _{ap}) obtidas para as reações de primeira ordem de degradação fotocatalítica do VC sob luz visível, utilizando os óxidos nanoestruturados ZnO-Al x (1,000 g L ⁻¹) como catalisadores em pH 12,0 em temperatura ambiente (≈ 30 °C).	71
Tabela 7 - Constantes de velocidade aparente (k _{ap}) obtidas para as reações de primeira ordem de degradação fotocatalítica do VC sob luz visível, utilizando Al ₂ O ₃ -Zn 10% como catalisador em diferentes concentrações, e pH inicial fixado em pH 12,0 em temperatura ambiente (≈ 30 °C).	76
Tabela 8 - Constantes de velocidade aparente (k _{ap}) obtida para as reações de primeira ordem de degradação fotocatalítica do VC, utilizando os óxidos nanoestruturados Al ₂ O ₃ -Zn x (1,000 g L ⁻¹) como catalisadores em pH 12,0 em temperatura ambiente (≈ 30 °C).....	78

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

LEDs	Diodo Emissor de Luz do inglês “ <i>Light Emitting Diode</i> ”
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier
DRX	Difração de raios-X
Raman	Espectroscopia de espalhamento Raman
PAS	Espectros de absorção fotoacústica do inglês “ <i>Photoacoustic Spectroscopy</i> ”
UV-Vis	Ultravioleta Visível
PL	Espectroscopia de fotoluminescência do inglês “ <i>photoluminescence Spectroscopy</i> ”
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
BET	Brunauer, Emmet e Teller
pH _{pcz}	Ponto de carga zero
BV	Banda de Valência
BC	Banda de Condução
E _g	Energia de banda gap
POAs	Processos oxidativos avançados
O ₂ ⁻	Íon superóxido
OH•	Radical hidroxila
e ⁻	Elétron fotogerado
h ⁺	Vacância fotogerada
L-H	Modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood
PVA	Poli(álcool vinílico)
VC	Vermelho Congo
ZnO-Al x	Óxido de Zinco dopado com x% (em mol) de íons alumínio
Al ₂ O ₃ -Zn x	Óxido de Alumínio dopado com x% (em mol) de íons zinco
MF_90Al10Zn	Mistura física contendo 90% de Al ₂ O ₃ + 10% de ZnO (% em mol)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. NANOTECNOLOGIA	5
2.2. SEMICONDUTORES	6
2.3. SEMICONDUTORES À BASE DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS	9
2.3.1. Óxido de Zinco	9
2.3.2. Óxido de Alumínio	13
2.3.3. Semicondutores a base de óxidos dopados nanoestruturados	16
2.4. MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS PUROS E DOPADOS	17
2.5. UTILIZAÇÃO DE SEMICONDUTORES À BASE DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOESTRUTURADOS EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	20
2.5.1. Fatores que afetam a fotocatalise heterogênea	24
2.5.1.1. pH do meio reacional.....	24
2.5.1.2. Concentração de fotocatalisador.....	25
2.5.2. Cinética de reações fotocatalíticas.....	25
2.5.3. Corante Vermelho Congo.....	27
3. OBJETIVOS	30
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	30
4.1. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1.1. Reagentes.....	30
4.1.2. Equipamentos	30
4.1.3. Síntese dos óxidos nanoestruturados	31
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS	32
4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	32
4.2.2. Difração de Raios-X	32
4.2.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman	33
4.2.4. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica na Região do UV-Vis.....	33
4.2.5. Espectroscopia de Fotoluminescência	33
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	34
4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
4.2.8. Área Superficial Específica Total dos óxidos nanoestruturados determinada a partir de isotermas do tipo BET	34

4.2.9. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) da superfície dos óxidos nanoestruturados pelo método drift.....	35
4.3. ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS.....	37
5.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	37
5.1.2. Difração de Raios-X (DRX).....	38
5.1.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman	47
5.1.4. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica na Região do UV-Vis (PAS)...	50
5.1.5. Espectroscopia de Fotoluminescência	54
5.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	58
5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
5.1.8. Área Superficial Específica Total dos óxidos nanoestruturados determinada a partir de isotermas do tipo por BET.....	62
5.1.9. Ponto de carga zero (pH_{pcz}) da superfície dos óxidos nanoestruturados ...	63
5.2. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS ÓXIDOS NANOESTRUTURADOS	64
5.2.1. Atividade fotocatalítica do óxido de zinco puro e dopado com alumínio ..	66
5.2.1.1. Efeito do pH da solução.....	66
5.2.1.2. Efeito da concentração de catalisador na solução	68
5.2.1.3. Efeito do teor de íons Al^{3+} na atividade fotocatalítica dos óxidos ZnO-Al_x	69
5.2.2. Atividade fotocatalítica do óxido de alumínio puro e dopado com zinco ..	73
5.2.2.1. Efeito do pH da solução.....	73
5.2.2.2. Efeito da concentração de catalisador na solução	75
5.2.2.3. Efeito do teor de íons Zn^{2+} na atividade fotocatalítica dos óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}_x$	76
6. CONCLUSÕES.....	79
7. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	81
REFERÊNCIAS	82
APÊNDICE	96

1. INTRODUÇÃO

Estudos envolvendo a obtenção e caracterização de materiais nanoestruturados têm despertado o interesse de diversos grupos de pesquisa em diferentes áreas, como na Química, Física, Medicina, Engenharia, dentre outras. O grande interesse da pesquisa fundamental e tecnológica pelos materiais nanoestruturados é justificado pelas possibilidades de melhora nas propriedades destes materiais em escala nanométrica, em comparação aos mesmos materiais em escala macroscópica, obtidos por métodos convencionais [1,2]. A nanotecnologia consiste na manipulação da matéria em escala nanométrica, com o objetivo de criar novas estruturas, com propriedades diferentes, que possam ser exploradas para fins industriais. Para a maioria dos pesquisadores, a faixa de interesse na escala nanométrica compreende o intervalo de 1 a 100 nm [1].

Os materiais nanoestruturados apresentam comportamento e propriedades diferentes da matéria em escala macroscópica, devido principalmente a dois efeitos: o efeito de confinamento quântico e o efeito de superfície [3]. Assim, o controle do tamanho das nanopartículas é extremamente importante para conferir novas propriedades a estes materiais. Diante disso, diversos métodos têm sido utilizados para a obtenção de materiais nanoestruturados, tais como, o método de deposição química em fase de vapor [4], método sonoquímico [5], hidrotérmico [6], de combustão [7], Pechini [8], sol-gel [9], dentre outros, tendo como objetivo o controle de parâmetros como cristalinidade, tamanho dos cristais, pureza e morfologia.

Dentre os materiais nanoestruturados que vem sendo intensivamente estudados, estão os semicondutores à base de óxidos metálicos [1,4,10], devido às suas propriedades elétricas serem intermediárias à dos condutores elétricos e isolantes. Além disso, a presença de pequenas concentrações de impurezas podem alterar significativamente algumas das propriedades destes materiais [11], principalmente quando estes se encontram em escala nanométrica.

O óxido de zinco (ZnO) é um importante material semicondutor do *tipo-n*, com estrutura cristalina do tipo wurtzita, que tem atraído muita atenção devido às suas interessantes propriedades ópticas, elétricas, sua alta estabilidade térmica e química, baixo custo e baixa toxicidade [12,13]. O ZnO possui uma ampla banda gap relatada ao

redor de 3,3 eV [13] e tem sido aplicado em dispositivos de alta tecnologia como em células solares, em diodos emissores de luz (LEDs), sensores gasosos, osciladores ultrassônicos [12], bem como, em Processos Oxidativos Avançados (POAs) [14]. Nanopartículas de ZnO com diferentes morfologias, como nanoagulhas, nanobastões e nanopirâmides foram obtidas por Klauson, D. et al (2015), os quais analisaram a atividade fotocatalítica destes óxidos na fotodegradação de diversos poluentes orgânicos, tais como: Éter metil terc-butílico, Ácido húmico, N,N-dimetil-p-nitrosoanilina e Prednisolona. Os resultados obtidos por estes pesquisadores demonstraram que o ZnO exibiu desempenho superior ao TiO₂ [15], que ainda é o fotocatalisador mais utilizado comercialmente.

O TiO₂ tem sido o material mais empregado como catalisador para a fotodegradação de compostos orgânicos, devido à sua baixa toxicidade, alta reatividade e estabilidade física e química [16]. Entretanto sua aplicação muitas vezes é limitada por sua baixa eficiência quântica, uma vez que o tempo de vida de suas cargas fotogeradas é muito pequeno, comprometendo sua eficiência fotocatalítica [17], e também, por absorver uma pequena fração do espectro solar (3-5%) [18]. Neste contexto, o ZnO tem sido amplamente estudado e utilizado em aplicações fotocatalíticas em substituição ao TiO₂, pois, além de possuir as características descritas acima, apresenta elevada fotoestabilidade, fotosensibilidade, alto poder oxidativo, elevada eficiência na geração e separação de elétrons e vacâncias fotoinduzidos, além de absorver uma maior fração da luz solar [16,19]. Diversos trabalhos relatam a dopagem do ZnO, ou seja a incorporação em pequenas quantidades de um outro elemento em sua estrutura cristalina, sendo muitas vezes íons metálicos como íons de alumínio, magnésio, cério, dentre outros, com o objetivo de modificar/moldar suas propriedades, potencializar suas aplicações, e até mesmo melhorar o desempenho fotocatalítico do ZnO para a degradação de poluentes orgânicos [7,14,20].

O óxido de alumínio (Al₂O₃) é considerado um semicondutor do *tipo p* [21]. Dependendo das condições de temperatura e pressão empregadas no método de síntese, este óxido pode apresentar diferentes fases cristalinas como as fases: α , γ , δ , η , θ , κ , e ξ , sendo a fase α -Al₂O₃, a termodinamicamente mais estável, também conhecida como alumina ou corundum. As demais fases são chamadas de aluminas de transição e são estabilizadas por suas baixas energias superficiais, devido ao arranjo cristalino estável [22,23]. O polimorfismo da alumina pode variar de acordo com o método de síntese,

além disso, a sequência de transição de fases pode realizar-se por várias vias [24]. O óxido de alumínio possui interessantes propriedades físico-químicas, tais como alto ponto de fusão, elevada estabilidade química, térmica e mecânica, propriedades estas que dependem fortemente do arranjo atômico [25]. Quando nanoestruturado, possui energia de banda gap ao redor de 4,0 eV [9]. O Al_2O_3 é uma matéria-prima tecnologicamente valiosa, uma vez que possui potencial para várias aplicações, sendo utilizado principalmente em materiais refratários, em compósitos de alta resistência, como suporte para catalisadores e como catalisador [26].

Com o avanço industrial da sociedade moderna, a contaminação do meio ambiente, principalmente de águas naturais, tem se apresentado como um dos principais problemas ambientais. Estima-se que somente o setor têxtil consome em média, cerca de 150 litros de água para cada quilo de tecido processado, nos diversos processos como lavagem, tingimento e acabamento. Como consequência, acaba gerando um grande fluxo de águas residuais, que possuem uma grande quantidade de sólidos em suspensão, carbono orgânico dissolvido (COD), agentes tensoativos, corantes, dentre outros contaminantes [27]. Além disso, estima-se que acima de 15% da produção mundial de corantes é perdida durante o processo de tingimento e liberado nos efluentes [28]. Desta forma, a incessante busca pelo controle da poluição ambiental e a procura por processos de tratamento de resíduos que sejam mais adequados, e que garantam um baixo nível de contaminantes, tem se mostrado cada vez mais necessário. Nesse contexto, um novo conjunto de métodos, chamados de Processos Oxidativos Avançados (POAs) [29], para degradar principalmente poluentes orgânicos em águas residuais, tem atraído o interesse de diversos pesquisadores em todo o mundo.

A grande vantagem dos processos oxidativos avançados (POAs) é que durante o tratamento, os poluentes são destruídos por espécies oxidantes geradas no próprio meio reacional, e não apenas transferidos de uma fase para outra, como ocorre em alguns tratamentos convencionais como, por exemplo, adsorção em carvão ativado, coagulação/filtração e ultrafiltração por membranas. Além disso, os POAs podem ser conduzidos à temperatura ambiente, e não necessita de ser combinado com outros métodos, como o tratamento biológico, pois estes possibilitam a completa mineralização de poluentes orgânicos. Os POAs baseiam-se na utilização de óxidos metálicos semicondutores como fotocatalisadores, como por exemplo, ZnO , Fe_2O_3 , TiO_2 , CuO e outros [30], os quais, quando irradiados (excitados com radiação eletromagnética),

podem gerar pares de elétrons-vacâncias, que levam à formação de radicais como os radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), sendo este um forte agente oxidante com potencial de oxidação de 2,8 V [31], ficando seu potencial de oxidação apenas abaixo do flúor que possui potencial de oxidação igual a 3,03 V.

O tratamento de resíduos tais como os produzidos em processos que utilizam corantes, contém grande quantidade de outros compostos orgânicos que podem ser transformados em compostos carcinogênicos no meio-ambiente. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem surgido como uma possibilidade para alcançar a mineralização total destes poluentes [32]. Mesmo que em alguns casos não se alcance a mineralização total dos compostos, os subprodutos da fotocatalise heterogênea poderão apresentar menor toxicidade, maior solubilidade em meio aquoso ou maior caráter biodegradável. Assim, os óxidos nanoestruturados como o ZnO e o Al_2O_3 surgem como materiais semicondutores que possuem boas propriedades para serem utilizados como catalisadores na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos de efluentes industriais.

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas de óxidos de zinco e alumínio puros (ZnO e Al_2O_3), bem como, de óxidos de zinco dopados com alumínio (ZnO-Al_x) e óxidos de alumínio dopados com zinco ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}_x$), os quais foram sintetizados por um método sol-gel modificado, cuja principal vantagem é a utilização de água como único solvente. Os óxidos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman, espectroscopia de absorção fotoacústica na região do UV-Vis (PAS), espectroscopia de fotoluminescência (PL), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). A atividade fotocatalítica dos óxidos nanoestruturados puros e dopados sintetizados foi avaliada frente à degradação do corante Vermelho Congo, sob luz visível.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanotecnologia

As primeiras ideias sobre nanociência ou nanotecnologia, surgiram a partir de uma palestra proferida pelo físico Richard Feynman em 1959, intitulada de “*There’s plenty of room at the bottom*”. Nesta palestra, Feynman instigou a plateia sobre a possibilidade de escrever toda a Enciclopédia Britânica na cabeça de um alfinete [33]. Sem saber exatamente como isso aconteceria, o pesquisador estava convencido de que seria possível manipular átomo a átomo individualmente. Posteriormente em 1990, à manipulação individual de átomos tornou-se possível, quando cientistas da *International Business Machines*, utilizando um microscópio de tunelamento quântico, movimentaram átomos de xenônio individualmente, de forma a “escrever” as iniciais “I-B-M” [3], abrindo caminhos para uma nova revolução tecnológica no século XXI, a nanotecnologia.

Muitas vezes os termos nanociência e nanotecnologia são utilizados com a mesma conotação, entretanto, a definição de nanociência está relacionada ao estudo para descobrir novos materiais que apresentem comportamentos e propriedades diferentes em dimensões nanométricas. Por sua vez, o termo nanotecnologia está relacionado com a aplicação destes novos materiais nanoestruturados. A nanotecnologia diz respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades químicas significativamente novas e modificadas devido à sua escala nanométrica, e por isso, recebem novas aplicações como na terapia contra o câncer [2], em dispositivos eletrônicos como os biosensores de alta sensibilidade [34], em catálise heterogênea [35] [36], em biotecnologia e agricultura [1], dentre outras aplicações [37].

As propriedades únicas exibidas pelos materiais nanoestruturados, resultam basicamente de dois efeitos: o efeito do confinamento quântico e efeitos de estado de superfície. O efeito do confinamento quântico é um fenômeno físico, onde a energia cinética dos portadores de cargas torna-se quantizada e as bandas de valência e de condução desdobram-se em um conjunto de níveis atômicos, originando assim novas propriedades físicas. O efeito de estado de superfície está relacionado à elevada razão superfície/volume que existe quando o material encontra-se em dimensões nanométricas, provocando aumento significativo em sua reatividade, tornando este

material promissor para ser empregado especialmente em catálise heterogênea e em sensores [1].

Além disso, as propriedades dos nanomateriais são altamente dependentes do tamanho, da cristalinidade, da pureza e da morfologia das nanopartículas, sendo, portanto um desafio, o controle de tais propriedades. A escolha do método de síntese é extremamente importante, pois pode permitir a obtenção de materiais com diferentes graus de pureza, tamanho de partícula, reatividades superficiais, cristalinidade e estruturas cristalinas. Atualmente existem vários métodos de síntese que podem ser utilizados para a obtenção de materiais nanoestruturados como os semicondutores, os quais serão descritos adiante. Os semicondutores nanoestruturados, despertam grande interesse por apresentarem a possibilidade de conversão de energia solar em energia química, podendo ser empregados em diversos dispositivos de alta tecnologia, bem como, em processos relativamente simples, como os processos fotocatalíticos, para a descontaminação de águas residuais.

2.2. Semicondutores

A condutividade elétrica de materiais semicondutores é particularmente sensível ao tipo e teor de impureza, bem como à temperatura. A adição de pequenas concentrações de alguns tipos de impurezas (outros elementos) pode acentuar drasticamente a condutibilidade destes materiais e pode muitas vezes provocar mudanças drásticas também em algumas de suas propriedades. O processo pelo qual uma quantidade muito pequena de íons é adicionada à matriz hospedeira, é conhecido por dopagem. Nos óxidos dopados, os íons de impurezas, adicionados intencionalmente, devem substituir eficientemente os átomos ou íons da matriz hospedeira, porém, sem alterar sua estrutura cristalina original, visando modificar apenas algumas de suas propriedades, como por exemplo, as propriedades ópticas e eletrônicas [38].

Sabe-se que um material no estado sólido é constituído por um conjunto de átomos que ocupam posições espaciais fixas, a fim de formar uma estrutura cristalina ordenada. Em distâncias de separação relativamente grandes, cada átomo terá níveis de energia atômicos e configurações eletrônicas como se estivesse isolado. Entretanto, à medida que os átomos se aproximam, elétrons podem ser perturbados pelos elétrons e núcleos de átomos vizinhos. Esta influência faz com que cada estado atômico distinto possa se dividir numa série de estados eletrônicos estreitamente espaçados no sólido,

para formar o que é denominada uma banda de energia eletrônica [39]. Os orbitais moleculares ligantes compõem a denominada banda de valência (BV – que contém os elétrons de mais alta energia) e, os orbitais antiligantes compõem a banda de condução (BC – virtualmente desocupada por elétrons). Ao espaçamento entre as bandas de valência e de condução, dá-se o nome de banda proibida, onde a probabilidade de se encontrar um elétron é muito pequena.

O fator predominante para se classificar um material como isolante, condutor ou semicondutor é esse espaçamento entre as bandas de valência e de condução. Um material isolante possui a separação energética entre as bandas muito maior do que a dos semicondutores, de forma que a promoção de um elétron da BV para BC é bastante dificultada. Em um material condutor a BV sobrepõem a BC e não existe barreira energética para a mobilidade dos transportadores de carga (elétrons). Para um semicondutor, a energia necessária para romper a barreira energética da banda proibida, e promover um elétron da banda de valência para banda de condução, é intermediária a dos isolantes e dos condutores, e é chamada energia de banda gap (E_g). A Figura 1 ilustra a estrutura de bandas para cada um destes diferentes tipos de materiais.

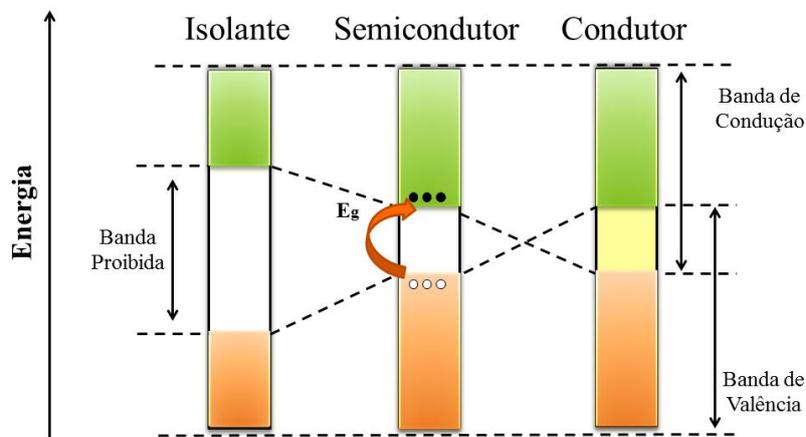


Figura 1 – Representação das bandas de energia que diferenciam os materiais isolantes, semicondutores e condutores (adaptado de [40]).

Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Em um semicondutor intrínseco, o comportamento elétrico tem por base a estrutura eletrônica inerente ao metal puro, pois a separação energética entre as bandas é tão pequena que apenas a energia térmica faz com que alguns elétrons passem para banda de condução. Os semicondutores extrínsecos apresentam condutividade devido à

presença de impurezas adicionadas intencionalmente, através do processo de dopagem [11].

Os semicondutores extrínsecos podem ser classificados com relação ao tipo de átomos de impurezas que possuem. Os semicondutores extrínsecos do *tipo-n*, considera que o átomo dopante possua mais elétrons na banda de valência do que os átomos que constituem a rede cristalina hospedeira. Neste caso os elétrons do átomo dopante, estarão localizados e formarão uma banda estreita mais próxima da banda de condução dos átomos hospedeiros, como ilustrado na figura 2(a). Quando energia é fornecida ao material, este poderá promover elétrons da BV do átomo dopante para a BC do átomo que constitui a rede cristalina hospedeira, e assim os portadores de cargas serão negativos.

Por outro lado, os semicondutores extrínsecos do *tipo-p*, considera que o átomo dopante contenha menos elétrons na banda de valência, do que os átomos que constituem a rede cristalina hospedeira. Os átomos dopantes formarão uma banda receptora muito estreita e vazia, localizada acima da banda de valência dos átomos hospedeiros, como ilustrado na Figura 2(b). Logo, quando energia é fornecida ao material, elétrons da banda de valência do átomo hospedeiro, poderão ser introduzidos na banda receptora dos átomos dopantes, deixando uma vacância na banda de valência do átomo hospedeiro, então elétrons remanescentes desta banda ganharão mobilidade. Neste caso, os transportadores de cargas são positivos.

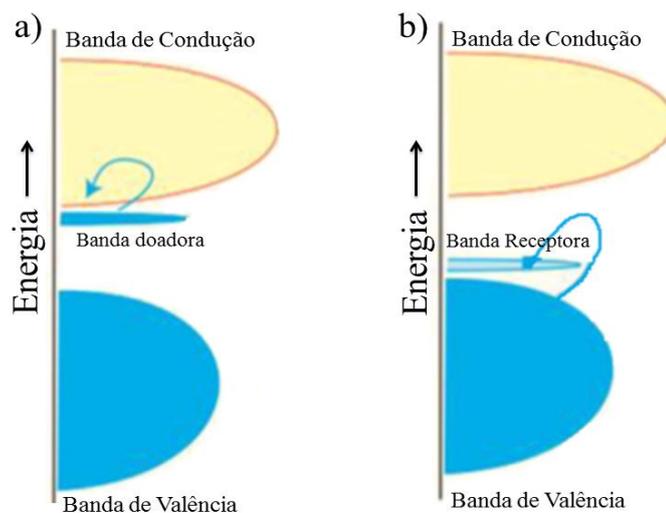


Figura 2 - Estrutura de bandas de um semicondutor extrínseco: a) *Tipo-n* e b) *Tipo-p* (Adaptado de [11]).

Assim, o entendimento das propriedades dos semicondutores nanoestruturados é de grande interesse, por causa de suas aplicações tecnológicas como em dispositivos eletrônicos, na microeletrônica, em células solares e na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, possibilitando inclusive a purificação de água. O TiO_2 , é comumente relatado como um óxido semiconductor, que apresenta atividade fotocatalítica para a degradação de diversos poluentes orgânicos como por exemplo, corantes [41], e medicamentos [42]. Entretanto, uma das limitações deste óxido semiconductor encontra-se em sua estreita absorção na região do visível, impossibilitando assim que seja utilizado em experimentos conduzidos sob radiação solar. Assim, como mencionado anteriormente, o ZnO tem sido amplamente testado em substituição ao TiO_2 em diversas aplicações [43], pois, além de apresentar elevada estabilidade química e física, ainda absorve uma fração do espectro solar maior que o TiO_2 , e apresenta menor custo [19].

Desta forma, semicondutores à base de óxidos nanoestruturados possuem interessantes propriedades ópticas e eletrônicas. Sendo, portanto, o óxido de zinco e o óxido de alumínio exemplos de materiais nanoestruturados que exibem interessantes propriedades a serem exploradas. Além disso, algumas destas propriedades podem ser ajustadas a partir do processo de dopagem, como a energia de banda gap, por exemplo. A dopagem pode ser obtida utilizando diferentes métodos de síntese ou ainda, com algumas mudanças nas condições reacionais [26,44].

2.3. Semicondutores à base de óxidos nanoestruturados

2.3.1. Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um importante material semiconductor do *tipo-n*, que devido principalmente às suas propriedades ópticas, é considerado um promissor candidato para várias aplicações, como por exemplo em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [44]. Este semiconductor possui grande quantidade de transportadores de cargas livres devido principalmente a os defeitos estruturais e falhas na estequiometria. O ZnO apresenta energia de banda gap ao redor de 3,3 eV à temperatura ambiente e energia de excitação de aproximadamente 60 meV, além de absorver uma fração do espectro solar maior que o óxido de titânio [45], e por isso tem sido muito usado em

substituição ao TiO_2 em aplicações fotocatalíticas [19]. Pode ser encontrado em estruturas cristalinas do tipo sal-de-rocha e blenda de zinco, contudo, sua fase cristalina termodinamicamente mais estável é a wurtzita, que consiste em uma estrutura hexagonal na qual, na célula unitária, cada átomo de zinco encontra-se no centro de um tetraedro, coordenado a quatro átomos de oxigênio [46], como mostrado na Figura 3. Essa estrutura apresenta facilidade de incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo. Outras vantagens do óxido de zinco são o seu baixo custo, baixa toxicidade, insolubilidade em água, fotoestabilidade, estabilidade química em uma ampla faixa de pH, possibilidade de ativação por luz solar e também, a possibilidade de ser imobilizado em matrizes sólidas [47].

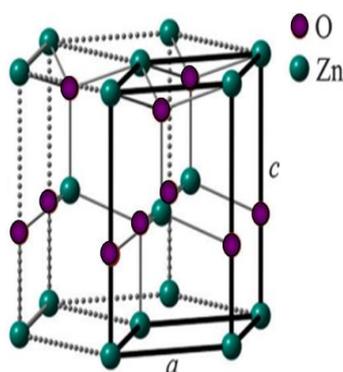


Figura 3 - Representação esquemática de uma célula unitária da estrutura cristalina tipo wurtzita do ZnO (adaptado de [48]).

Com suas características de material semicondutor, fotocondutor e piezoelétrico, é amplamente utilizado como eletrodo transparente em células solares [45], em varistores [49] em sensores químicos e gasosos [50], cristais fotônicos [51], diodos emissores de luz [52], e em materiais fotoluminescentes [53]. A literatura relata estruturas ramificadas de ZnO nanoestruturado, obtidas a partir de sua deposição em substratos de Ouro/vidro, através do método de deposição eletroquímica, onde foi investigada a estrutura, a morfologia e também o desempenho eletroquímico deste material. A resposta eletroquímica foi analisada com relação à sensibilidade a hidrazina, um perigoso composto carcinogênico. Os resultados mostraram que o ZnO ramificado apresenta elevada sensibilidade, com tempo de resposta de apenas 3 segundos. Os resultados encontrados foram atribuídos à elevada área superficial das matrizes hierárquicas de ZnO ramificado, revelando assim, o grande potencial deste material para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos de alta performance [54].

Outra vantagem do ZnO é que este tem se mostrado um fotocatalisador muito apropriado para a oxidação fotocatalítica de compostos orgânicos na presença de luz solar [55-57]. Nanopartículas de ZnO com diferentes morfologias, como nanobastões, nanoesferas e nanofolhas obtidas a partir da pirólise de sais de zinco foram testadas quanto à sua atividade fotocatalítica na degradação dos corantes/contaminantes Rodamina B e Alaranjado de Metila. Os resultados revelaram que os nanobastões de ZnO apresentam atividade fotocatalítica superior ao ZnO com outras morfologias, degradando aproximadamente 100% da Rodamina B e 70% do Alaranjado de Metila após 100 min de irradiação, utilizando luz visível [58].

A literatura relata ZnO com morfologia semelhante a flores (*nanoflowers*), preparado pelo método hidrotérmico. A influência da concentração dos reagentes utilizados nesta síntese específica, como o citrato trissódico e o acetato de zinco di-hidratado, na morfologia deste óxido, foi investigada. A atividade fotocatalítica do ZnO sintetizado com diferentes morfologias foi avaliada frente à degradação do corante Rodamina B sob irradiação UV, e a taxa de degradação do corante esteve entre 90 e 57%, dependendo da organização destas nanoestruturas. Os resultados demonstraram que o óxido que apresentou melhor eficiência fotocatalítica foi o sintetizado com maior quantidade de sal de zinco [59].

Atualmente, existe um intenso esforço da comunidade científica em busca da obtenção de ZnO dopado com outros metais e/ou íons metálicos como Mg [60], Ni [61], Ga [4], Cu [62], Al [63], Ce [20] dentre outros, com o objetivo de se conseguir um novo material com propriedades sinérgicas, ou mesmo, com propriedades diferentes das dos materiais isolados. A literatura relata nanopartículas de ZnO dopado com Ce^{4+} preparadas em diversas concentrações através do método da combustão. Tais nanopartículas apresentaram boas propriedades estruturais e ópticas e os pesquisadores também investigaram o potencial fotocatalítico de tais óxidos frente à degradação do corante Vermelho Direto-23, constatando que os óxidos dopados com até $\approx 3\%$ de Ce^{4+} apresentaram desempenho fotocatalítico superior ao ZnO puro após 70 minutos de irradiação da solução sob luz UV [20].

Ghiloufi, I. et al (2016), preparam ZnO dopado com Gálio com 1, 3 e 5% em massa [64], pelo método sol-gel e estudaram as características morfológicas e microestruturais destes materiais. Além disso, foi investigada a capacidade de adsorção

das nanopartículas de ZnO dopadas com Ga para a remoção de metais pesados em água, como Cd (II) e Cr (VI). Os pesquisadores encontraram que o óxido dopado com 1% em massa de átomo dopante, foi o material mais eficiente para a remoção de Cd (II) e Cr (VI), revelando assim que a incorporação de Ga em ZnO aumenta a capacidade adsorvente deste material.

Óxido de zinco dopado com Carbono foi sintetizado pelo método hidrotérmico por Bechambi, O. et al (2015) [65] e as propriedades ópticas e estruturais foram investigadas. A atividade fotocatalítica dos óxidos foi avaliada frente à degradação do Bisfenol A (BPA), que é um composto orgânico utilizado na produção de plásticos, e que em excesso, pode ser um produto potencialmente carcinogênico. Parâmetros fotocatalíticos como concentração de catalisador, teor de dopante, concentração de H₂O₂ e pH inicial da solução foram estudados. O estudo revelou que o óxido de zinco dopado com 4% em mol de carbono, apresentou melhor desempenho fotocatalítico degradando 100% do Bisfenol A após 24 h de irradiação sob luz UV [65].

Tem sido relatado também que, nanopartículas de ZnO dopado com alumínio, foram preparadas por Su, C. Y. et al (2013), através de um procedimento de deposição de alta energia [66]. Foram analisadas as propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e a atividade fotocatalítica deste material frente à degradação do corante Azul de Metileno. Após duas horas de irradiação ultravioleta-visível o óxido de zinco dopado com alumínio, mostrou desempenho fotocatalítico superior ao ZnO puro, revelando assim uma potencial aplicação para este tipo de material.

Ahmad, M. et al (2013), também prepararam óxido de zinco dopado com alumínio pelo método de combustão, e avaliaram a atividade fotocatalítica dos óxidos na fotodegradação do corante Alaranjado de Metila, sob irradiação solar. Os resultados revelaram que o óxido dopado com 4% em mol de Al³⁺ exibe atividade fotocatalítica cinco vezes maior do que o ZnO puro. O melhor desempenho do óxido dopado foi atribuído às melhores propriedades ópticas deste, pois absorve uma fração do espectro solar maior, em relação ao ZnO não dopado, inibindo então a recombinação das cargas fotogeradas, além de melhorar a adsorção do corante na superfície do fotocatalisador [7]. Além disso, a atividade fotocatalítica superior do ZnO dopado com Al³⁺ tem sido atribuída à maior área superficial dos óxidos dopados em relação ao ZnO puro, como

foi observado também na fotodegradação do corante Azul de Metileno sob irradiação com luz UV [67].

2.3.2. Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio (Al_2O_3) dependendo das condições de obtenção pode ser considerado um interessante semicondutor, que têm encontrado diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, em materiais de alta resistência elétrica, eletrônicos, sensores, eletrodos de células de combustível e também como catalisadores e suporte para catalisadores [9]. Isso devido à sua combinação singular de propriedades físico-químicas, tais como, resistência à compressão, resistência à abrasão, resistência ao choque térmico, alto grau de refratariedade e resistência dielétrica e térmica [9,68].

O óxido de alumínio é um material cerâmico considerado semicondutor do *tipo-p* [21]. Suas propriedades são dependentes de uma série de fatores, dentre os quais destacam-se, sua forma cristalina e impurezas na estrutura. Para o óxido de alumínio calcinado, livre de água, são conhecidas sete fases cristalinas, sendo estas: alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi (α , γ , δ , η , θ , κ , e ξ). Dentre estas fases cristalinas, a termodinamicamente mais estável em temperatura e pressão ambiente é a α - Al_2O_3 [22], também conhecida como alumina ou corundum. Outras fases metaestáveis são comuns à temperatura ambiente e são chamadas aluminas de transição, as quais são estabilizadas pelas suas baixas energias de superfície [22,69]. Uma destas fases de transição mais comumente estudada é a fase gama (γ - Al_2O_3), que possui uma estrutura do tipo espinélio, numa célula unitária cúbica, onde os cátions podem assumir sítios tetraédricos e também octaédricos, podendo também exibir diferentes combinações de tamanhos e cargas de valência, como mostrado na Figura 4(a). Outra fase de transição é a θ - Al_2O_3 , que possui uma estrutura cristalina monoclinica [70] como apresentada na Figura 4(b), com átomos de oxigênio distribuídos de forma semelhante a uma estrutura cúbica de face centrada, e os cátions Al^{3+} distribuídos em números iguais de sítios tetraédricos (AlO_4) e octaédricos (AlO_6) [71].

A fase α - Al_2O_3 , por sua vez, é formada a partir da nucleação e crescimento dos cristais da fase θ - Al_2O_3 [72]. A α - Al_2O_3 apresenta estrutura cristalina trigonal, comumente descrita em termos hexagonais [73]. No arranjo atômico da estrutura α - Al_2O_3 , cada íon de Al^{3+} é circundado por seis íons O^{2-} formando um octaedro ($[\text{AlO}_6]^{-9}$), onde dois terços dos sítios octaédricos são ocupados por cátions Al^{3+} . Por sua vez, os íons O^{2-} são arranjados em um sistema de empacotamento hexagonal, como mostra a Figura 4(c). Os íons de oxigênio encontram-se nas camadas A e B, enquanto que os íons de alumínio e suas respectivas vacâncias encontram-se na camada C. Assim, este tipo de estrutura resulta em um número de coordenação seis para os cátions Al^{3+} e quatro para os ânions O^{2-} .

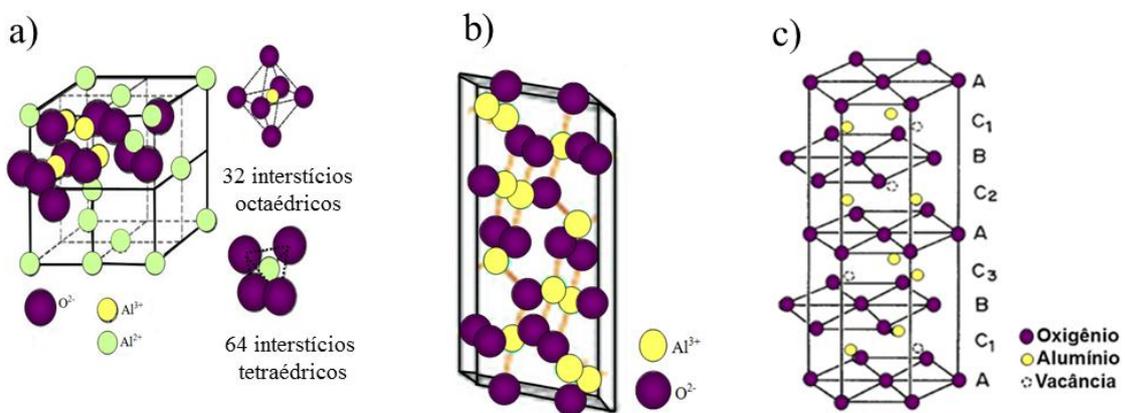


Figura 4 – Estruturas cristalinas comuns para o óxido de alumínio Al_2O_3 . a) Estrutura cristalina do tipo espinélio numa célula unitária da fase γ - Al_2O_3 ; b) Estrutura cristalina monoclinica numa célula unitária da fase θ - Al_2O_3 ; c) Arranjo hexagonal compacto dos ânions O^{2-} na α - Al_2O_3 , onde os cátions Al^{3+} ocupam sítios octaédricos (adaptado de [74-76]).

A manifestação do polimorfismo do óxido de alumínio pode variar dependendo do método de síntese e a conversão para estrutura cristalina tipo corundum (α - Al_2O_3) depende do tempo e temperatura empregados no tratamento térmico. São relatados diversos métodos de síntese para a obtenção de alumina. Dentre estes, o Processo de Bayer é muito conhecido, uma vez que consiste na obtenção da alumina a partir da bauxita [24], um mineral de grande abundância na crosta terrestre. Neste processo, o tipo de alumina formada depende do tipo de bauxita, isso porque há diferentes tipos e concentrações de hidratos de alumina presentes nesta. A Figura 5 apresenta um esquema que demonstra as sequências de transformação seguidas pelos hidratos de alumina

durante a desidratação em função da temperatura até chegar a α -alumina [24,77]. Por exemplo, partindo do minério Boemita (γ -AlO(OH)), com o aquecimento, a sequência de transições de fase será $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$, onde a fase γ mantém-se estável entre 500 e 800 °C, a fase δ entre 800 e 900 °C, a fase θ entre 900 a 1050 °C e finalmente a fase α -Al₂O₃ mantém-se estável em temperaturas superiores 1050 °C.

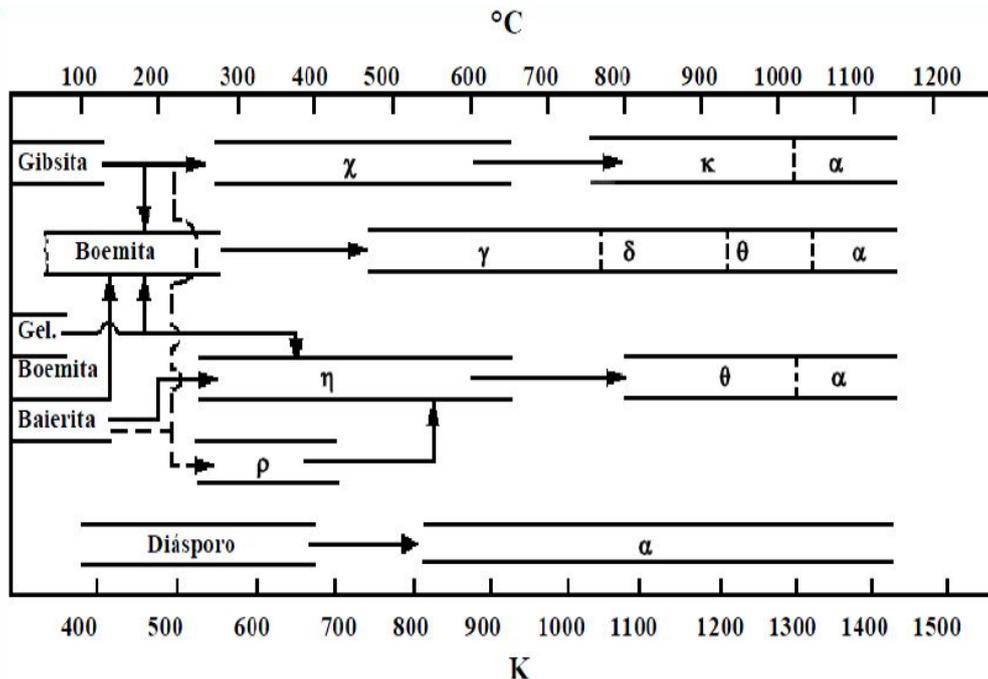


Figura 5 – Esquema das transformações térmicas de hidratos de alumina até chegar a α -alumina, apresentando as faixas de existência das diferentes aluminas de transição [77].

A alumina tem sido utilizada em capacitores dielétricos e tem se revelado como uma porta de entrada para os óxidos em dispositivos de memória, devido à sua alta constante dielétrica, baixa permeabilidade e elevada condutividade térmica [78]. Além disso, nanofios ocos de alumina podem ser utilizados como meio de transporte óptico, como nanoreatores em transporte molecular, ou seja, como *drug delivery* e também como *gene delivery*, em aplicações na área de biotecnologia [79]. Devido às suas propriedades, como elevada resistência, dureza e estabilidade térmica, o Al₂O₃ pode também ser empregado em cadinhos para a fundição de metais, fornos tubulares para aplicações em de altas temperaturas, e também na síntese de nanoestruturas unidimensionais [23].

Nanopartículas de óxido de alumínio podem ser preparadas a partir de vários métodos, tais como, hidrotérmico, precipitação [68], deposição química em fase gasosa [23] e pelo método sol-gel [80]. Dentre estes métodos, o método de precipitação tem

sido comumente utilizado, pois pode produzir nanopartículas de elevada qualidade, e por ter se revelado um método relativamente barato [81].

A literatura relata que o desenvolvimento de aluminas cristalinas em escala nanométrica, através do método sol-gel convencional, também produz partículas de elevada pureza e elevada área superficial, porém, tal método geralmente faz uso de reagentes de elevado custo, como os alcóxidos de alumínio. Shijaie-Bahaabad et al (2008), obtiveram nanopartículas de alumina a partir de reagentes simples e baratos, como o cloreto de alumínio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e quando calcinaram estas acima de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, obtiveram α -alumina de alta cristalinidade [80].

Zhang, T. et al (2014), desenvolveram uma nova abordagem para a fabricação de fibras cerâmicas de Al_2O_3 estruturadas hierarquicamente combinando um molde biológico e o método hidrotérmico. As fibras ocas de Al_2O_3 foram preparadas a partir da síntese dirigida, empregando nitrato de alumínio e fibras de algodão como *templates*. Após calcinação, as fibras ocas de Al_2O_3 apresentaram elevada área superficial, chegando a $203\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e grande volume de poros, possuindo potencial para serem empregadas como adsorventes, catalisadores, cerâmicas porosas, e suportes para catalisadores [82].

O Al_2O_3 tem sido geralmente reportado como suporte para catalisadores [83], ou como nanocompósito com diversos óxidos, como por exemplo, o TiO_2 . Nanocompósitos tipo *core-shell* de Al_2O_3 - TiO_2 foram utilizados como fotocatalisadores para a fotodegradação de corantes como o Alaranjado de Metila e a Rodamina-B, e revelaram elevada eficiência [84]. Nanocompósitos de Al_2O_3 - TiO_2 também tem sido empregados na fotodegradação de herbicidas como o Imazapyr, e os resultados revelaram que o nanocompósito contendo 2% de Al_2O_3 apresenta desempenho superior ao TiO_2 puro, pois o óxido de alumínio possibilita a criação de níveis eletrônicos adicionais e aumenta de forma eficiente a separação entre as cargas fotogeradas (elétron-vacância) [85].

2.3.3. Semicondutores a base de óxidos dopados nanoestruturados

A obtenção de semicondutores baseados na junção de óxidos dopados nanoestruturados, permite que se combinem as propriedades físicas e químicas individuais destes materiais, em um único sistema. Tais materiais podem apresentar desempenho funcional superior em relação aos óxidos puros.

Assim, nos últimos anos o desenvolvimento de novas tecnologias tem impulsionado o grande interesse pela obtenção de novos materiais, que possuam melhores propriedades, elétricas, ópticas e também, maior resistência térmica e mecânica, dentre outras. Assim, os óxidos dopados surgem como uma possibilidade para obtenção de materiais com diferentes propriedades sinérgicas, ou mesmo, com propriedades diferentes das exibidas pelos materiais individuais. A agregação de algumas propriedades como ópticas, magnéticas, elétricas e mecânicas em um único material, pode potencializar as possíveis aplicações deste em diversos campos.

O ZnO tem sido dopado com diferentes metais e/ou íons metálicos, como por exemplo Ni [61], Co [86], Cu [87], Ce [20], e Al [63] dentre outros, a fim de se ajustar suas já interessantes propriedades para aplicações específicas. Até o momento, são poucos os relatos na literatura a respeito de ZnO dopado com alumínio, a fim de se obter um material destinado à aplicação fotocatalítica para a degradação de corantes orgânicos. É importante destacar também, que são raros os relatos sobre a síntese de Al_2O_3 dopado com zinco e sua aplicação em fotocatalise heterogênea.

A carência de estudos sobre as propriedades de ZnO dopado com Al^{3+} e principalmente, sobre Al_2O_3 dopado com Zn^{2+} , bem como, a aplicação específica destes materiais em fotocatalise heterogênea, foi uma das principais motivações do presente trabalho. A possibilidade de obtenção de um óxido dopado, em que os íons dopantes possam substituir os íons que compõem a rede cristalina hospedeira de maneira eficiente, pode ser facilitada ou não, dependendo do método de síntese utilizado. Assim diversos são os métodos para obtenção de óxidos dopados nanoestruturados descritos na literatura, e alguns destes são descritos abaixo.

2.4. Métodos de preparação de óxidos nanoestruturados puros e dopados

Diversos são os métodos de síntese que têm sido utilizados para a obtenção de materiais nanoestruturados. Isso porque, em escala nanométrica as propriedades são fortemente dependentes do tamanho, o qual é influenciado pelo método de síntese e parâmetros reacionais. Os métodos de obtenção de nanopartículas podem ser classificados como métodos físicos (moagem mecânica) ou químicos (sonoquímico,

Pechini, síntese hidrotérmico, co-precipitação, combustão, pirólise, sol-gel, entre outros) [88]. Os diferentes métodos permitem o controle das propriedades e características dos nanomateriais, como cristalinidade, morfologia, área superficial dentre outras. Algumas destas técnicas são utilizadas também para a obtenção de óxidos dopados nanoestruturados.

O método físico de moagem mecânica, ou moagem em moinhos de bolas, consiste em colocar o material precursor em um moinho com esferas, que são agitadas vigorosamente, a fim de se produzir colisões de alta energia. O atrito resultante pode promover reação de fase sólida entre os reagentes e quebrar as partículas em tamanhos menores. É um método relativamente simples de baixo custo, todavia os produtos obtidos geralmente são amorfos ou pouco cristalinos, sendo necessária algumas vezes a realização de um tratamento térmico [89].

O método Sonoquímico tem sido utilizado para a obtenção de materiais nanoestruturados [5] e consiste em utilizar ondas ultrassônicas (20 kHz – 10 MHz) para fornecer energia para reação química. As reações ocorrem através do processo de cavitação acústica, que envolve a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas de gás em uma fase líquida. O colapso promove aquecimento local intenso (de até 5000 K) e elevada pressão de até 1800 atm, que resulta em colisões de alta velocidade interpartículas, cuja energia promove a síntese [90]. A alta intensidade de choques pelas ondas de ultrassom pode prevenir a aglomeração e o crescimento rápido dos cristais. Assim, nanopartículas obtidas por esse método apresentam tamanhos, morfologias e estruturas variadas [91]. Além disso, o método sonoquímico apresenta a vantagem de ser ambientalmente viável, pois não utiliza solventes tóxicos. É indicado para deposição de nanopartículas sobre superfícies cerâmicas e também para inserção de nanomateriais dentro de materiais mesoporosos [92].

A síntese hidrotérmica também é utilizada para a obtenção de diversos materiais nanoestruturados [6], e consiste em uma reação heterogênea, que devido à necessidade do solvente (água) estar em elevada temperatura e pressão, é conduzido em autoclave. Nestas condições, a água atua acelerando o processo cinético das reações de hidrólise e desidratação dos sais metálicos utilizados. A elevada temperatura contribui para a alta difusividade dos reagentes em água, o que permite maior rapidez e uniformidade dos precipitados, já que esses podem ser formados devido à solubilidade muito baixa dos

hidróxidos e óxidos metálicos. Os parâmetros reacionais como pressão e temperatura podem ser ajustados, de forma a controlar a taxa de nucleação e morfologia do material [93]. Além disso, algumas adaptações da síntese hidrotérmica têm sido realizadas, como por exemplo, a utilização de solventes orgânicos, onde o método passa a ser chamado de solvotérmico [94], e também, a utilização do campo magnético das micro-ondas, para acelerar a cinética da reação, onde o processo passa a ser denominada de método hidrotérmico assistido por micro-ondas [95].

O método de combustão também tem sido utilizado para a preparação de nanopartículas, e ainda apresenta as vantagens de ser rápido, de baixo custo e não requerer procedimentos complicados. O método se baseia na ocorrência de uma reação redox. Uma reação exotérmica entre um nitrato metálico, como um agente oxidante e um combustível orgânico como agente redutor. A escolha de um combustível apropriado é de suma importância no processo, uma vez que este deve reagir de maneira não violenta, produzir gases não-tóxicos e também atuar como um material quelante adequado para cátions metálicos [7,96].

O método sol-gel representa uma rota de preparo de materiais inorgânicos ou híbridos orgânico-inorgânico, com o controle de características específicas, como alta pureza, homogeneidade, área superficial e porosidade, sendo extensivamente utilizado na produção de nanopartículas [9,86,97]. O processo sol-gel envolve inicialmente a formação de um sol, seguida da formação de um gel. O sistema sol, ou seja, suspensão coloidal de partículas sólidas dispersas em um líquido é obtido pela hidrólise e condensação do material precursor que geralmente são alcóxidos ou hidroxilatos e solventes orgânicos. A condensação das partículas do sol em uma rede tridimensional produz o gel, ou seja, uma suspensão coloidal de partículas líquidas dispersas num sólido, como um sólido encapsulando um solvente. Diversos materiais podem ser preparados utilizando o método sol-gel, variando-se a metodologia, como por exemplo, filmes densos, podem ser obtidos a partir do aquecimento do xerogel, partículas uniformes podem ser obtidas a partir da precipitação da fase sol, fibras cerâmicas podem ser obtidas a partir da centrifugação e tratamento térmico da fase sol, entre outros tipos de materiais [25,98].

Sempre que possível a exposição à solventes orgânicos, como álcoois, hidrocarbonetos, éteres e cetonas deve ser evitada. Uma vez que a exposição por longos

períodos de tempos pode ser prejudicial à saúde, podendo provocar irritações na pele e mucosas, e até mesmo causar depressão do sistema nervoso central (SNC), e se alojar em órgãos que possuam tecido adiposo, devido ao seu caráter lipofílico. Além disso, se o descarte do excesso do solvente utilizado for feito de maneira inapropriada, estes podem chegar a contaminar o meio ambiente, chegando até os rios e lagos. É por isso que a utilização e manipulação de solventes orgânicos devem ser feita de forma racional. Neste sentido, a busca por métodos de síntese de nanomateriais mais viáveis ecologicamente e que, de preferência, não façam uso de solventes orgânicos é crescente nos últimos anos.

No presente estudo, os óxidos puros e dopados de zinco e alumínio foram sintetizados por um método sol-gel modificado [99], que foi desenvolvido e tem sido utilizado por nosso grupo de pesquisa nos últimos anos, para a síntese de diversos óxidos puros e dopados. Este método sol-gel modificado tem possibilitado a síntese de óxidos puros, dopados e mistos de ZnO, CuO, Co₃O₄, Fe₂O₃, NiO, CaO, MgO, e outros, com diâmetro médio de cristalito inferior a 50 nm, e, alguns destes, exibindo boas propriedades fotocatalíticas e antimicrobianas [86,99-101]. Os resultados obtidos até o momento têm demonstrado que as nanopartículas de ZnO dopadas com alguns íons metálicos como Ni²⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺, apresentam atividade fotocatalítica para a degradação de corantes têxteis como o Azul de Metileno e Alaranjado de Metila. A dopagem do ZnO com Al³⁺ e do Al₂O₃ com íons Zn²⁺, foco do presente estudo, objetivou principalmente a combinação das principais propriedades de ambos os óxidos, visando a obtenção de materiais com características diferenciadas, com potencial para diversas aplicações, em especial, como catalisadores em fotocatalise heterogênea.

2.5. Utilização de semicondutores à base de óxidos metálicos nanoestruturados em fotocatalise heterogênea

A remoção de poluentes orgânicos, como corantes, medicamentos e pesticidas, utilizados em diversos seguimentos, vem mostrando-se como um desafio tecnológico, pois os tratamentos convencionais, como por exemplo, adsorção em carvão ativado e incineração, muitas vezes não são capazes de removê-los de forma eficiente. Neste sentido, a comunidade científica esforça-se para desenvolver metodologias mais efetivas, que levem à sua completa destruição ou mineralização. Ou seja, os poluentes

não são transferidos de fase, mas destruídos e transformados em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos (não tóxicos ou de menor potencial toxicológico).

Neste cenário, os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido vistos como uma opção para a recuperação de efluentes contaminados por diversos tipos de poluentes orgânicos. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea tem ganhado destaque, pois utiliza materiais de baixo custo, quando comparado a seu custo e benefícios, como os semicondutores à base de óxidos metálicos. Os óxidos semicondutores nanoestruturados, apresentam como uma das vantagens, a elevada área superficial para reagir com os poluentes orgânicos, e através de mecanismos fotocatalíticos, levar à completa mineralização destes compostos.

As propriedades fotocatalíticas dos óxidos semicondutores são provenientes da formação de cargas fotogeradas (vacâncias (h^+) e elétrons (e^-)), que ocorre após absorção de radiação ultravioleta e/ou visível (UV-Vis), correspondente à energia de banda gap deste semicondutor. A reação (1) mostra um exemplo de formação de espécies fotogeradas para o ZnO. Atualmente o mecanismo de fotocatalise mais aceito é o que considera que após a incidência de radiação, os elétrons da banda de valência (BV) são excitados até a banda de condução (BC) deixando uma vacância (ou lacuna) para trás [102]. Estes pares de cargas fotogeradas (h^+ , e^-) podem recombinar-se, tornando a reação de fotodegradação ineficiente, ou podem separadamente interagir com outras moléculas na superfície do semicondutor, formando espécies radicalares de alto poder oxidante, ou ainda reagindo com as espécies poluentes presente no meio, levando à sua degradação de forma direta.

As vacâncias geradas na banda de valência podem oxidar as moléculas de água adsorvidas a íons OH^- , e demais íons HO^- presentes no meio para produzir radicais hidroxila (reação 2). Os elétrons na banda de condução sob a superfície do catalisador podem reduzir o oxigênio molecular para íon superóxido (O_2^-) (reação 3), este radical pode formar peróxido de hidrogênio, e demais radicais e todas estas espécies radicalares são consideradas agentes responsáveis pela degradação de um poluente (reações 4, 5, 6, 7 e 8) [20,102]. Uma representação esquemática do mecanismo que ocorre na superfície de um semicondutor utilizado como fotocatalisador pode ser observado na Figura 6. O radical hidroxila formado é um poderoso agente oxidante que ataca compostos orgânicos e produtos intermediários formados, levando a completa ou parcial mineralização destes poluentes, de forma indireta, como por exemplo, dos corantes. Os

produtos da degradação destas substâncias químicas são não tóxicos como H_2O e CO_2 e outros íons mineralizados como NO_3^{2-} (reação 8) [20].

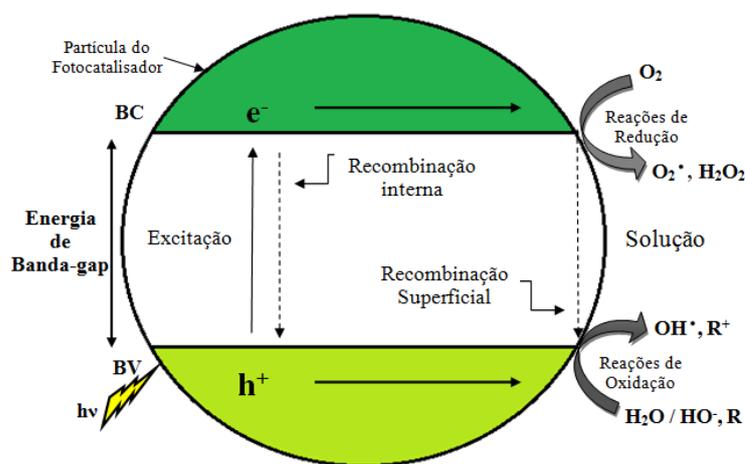
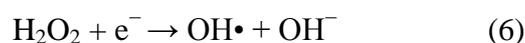
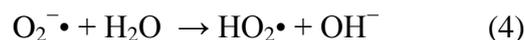
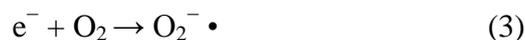
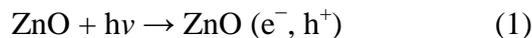


Figura 6 - Esquema do mecanismo de foto-ativação de um fotocatalisador (Adaptado de [103]).

O óxido de zinco (ZnO) tem sido extensivamente estudado em pesquisas relacionadas à fotocatalise heterogênea, devido às suas propriedades superiores ao TiO_2 , como por exemplo, por absorver uma maior fração do espectro solar [19], por possuir alto poder foto-oxidativo, maior eficiência quântica e ainda, uma menor taxa de recombinação entre suas cargas fotogeradas [16]. Como mencionado anteriormente, há

um grande interesse em melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO, e vários métodos são aplicados para alcançar este objetivo, como por exemplo, a obtenção de nanocompósitos de ZnO com outros materiais [102,104] e a dopagem deste com outros metais e/ou íons metálicos como Co [86], Ag [105], Cu [87], Na [106] Ce [20], Mg [14] e Al [63], a fim de promover mudanças em sua organização estrutural, na cristalinidade, na morfologia [15], na energia de banda gap, e ainda, a diminuição da taxa de recombinação entre elétrons e vacâncias fotogeradas. Dentre estes, o ZnO dopado com alumínio tem se destacado por possuir elevada estabilidade físico-química e ainda, baixo custo.

Embora existam alguns trabalhos que reportem ZnO dopado com alumínio, é interessante destacar que até o presente momento, há poucos trabalhos na literatura que reportam a síntese de óxidos dopados de alumínio e zinco. A maioria dos trabalhos relatam apenas a obtenção na forma de compósitos de Al_2O_3 mais ZnO [12,107,108]. Por exemplo, nanocompósitos de ZnO- Al_2O_3 foram obtidos pelo método de precipitação heterogênea, e os resultados revelaram que tal compósito possui desempenho superior na remoção do corante Alaranjado de Metila através do processo de adsorção, quando comparado aos óxidos puros pois o compósito com 40% de ZnO em massa e 60% Al_2O_3 removeu cerca de 98% do corante após 20 min em equilíbrio [109].

Como já mencionado anteriormente, são poucos os relatos na literatura sobre a dopagem do ZnO com Al^{3+} a fim de melhorar sua atividade fotocatalítica, e ainda, são raros os trabalhos que reportam o outro extremo, ou seja a síntese de Al_2O_3 dopado com Zn^{2+} e o estudo relacionado à sua atividade fotocatalítica, sendo este um dos objetivos do presente trabalho.

Diante do exposto, o presente trabalho vislumbra a síntese de óxidos metálicos nanoestruturados puros e dopados de zinco e alumínio [(ZnO, Al_2O_3 , ZnO-Al x e Al_2O_3 -Zn x) com x igual a 1, 3, 5 e 10% em mol do respectivo íon dopante], bem como, o estudo de suas propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas. A atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados foi avaliada para a fotodegradação do corante Vermelho Congo, sob irradiação com luz artificial (lâmpada de vapor de Hg), que emite predominantemente na região do visível do espectro eletromagnético.

2.5.1. Fatores que afetam a fotocatalise heterogênea

Apesar da grande quantidade de estudos relacionados à fotocatalise heterogênea utilizando óxidos nanoestruturados como fotocatalisadores, pode-se dizer que ainda é um processo complexo, pois depende de diversos fatores, tais como, da concentração do contaminante orgânico, da presença e concentração de oxidantes auxiliares (H_2O_2 e O_3), da fonte de radiação utilizada, da geometria do sistema, da temperatura, do pH do meio reacional, e ainda, da concentração do material utilizado como catalisador, além das características intrínsecas do catalisador como o grau de pureza, cristalinidade, área superficial, dopagem, morfologia, dentre outras [110-112]. Dentre estes fatores, podemos destacar o pH do meio reacional e a concentração de catalisador utilizada.

2.5.1.1. pH do meio reacional

O processo de fotocatalise pode sofrer influência do pH devido a uma série de fatores. O pH pode afetar as propriedades, como a carga superficial do fotocatalisador e a do poluente orgânico presentes no meio, e conseqüentemente definir o tipo de interação eletrostática entre eles, favorecendo ou não a etapa principal do processo, a adsorção [113]. Geralmente essa influência depende do ponto de carga zero do fotocatalisador (pH_{pcz}). O ponto de carga zero (pH_{pcz}) é definido como o pH no qual a superfície de um óxido encontra-se eletricamente neutra. Quando a solução em contato com o óxido tiver pH maior que seu valor de pH_{pcz} , a superfície do óxido estará carregada negativamente ou, se a solução em contato com o óxido tiver pH menor do que seu valor de pH_{pcz} , a superfície do óxido estará carregada positivamente [114]. A Figura 7 representa a superfície de um óxido em soluções com diferentes pH. Além disso, o pH pode influenciar no tamanho dos agregados das partículas, e por conseguinte, na área superficial disponível para a reação.

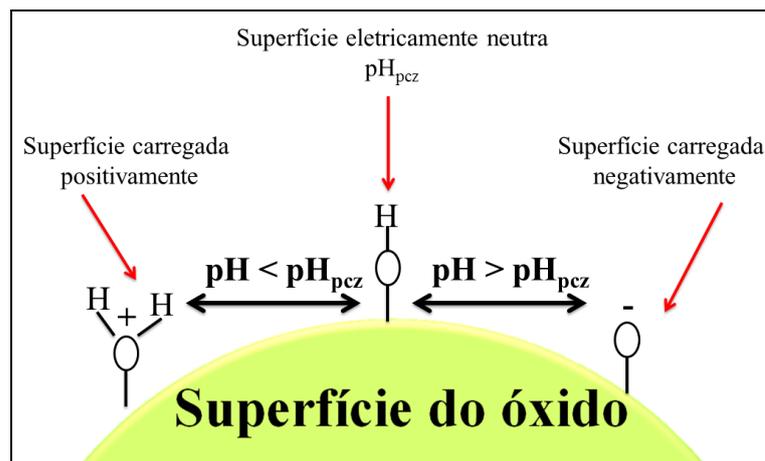


Figura 7 – Representação esquemática da superfície de um óxido (adaptado de [115]).

O valor do pH_{pcz} de um fotocatalisador define a afinidade de sua superfície com espécies iônicas como poluentes orgânicos, tais como os corantes. Assim, a determinação do pH_{pcz} pode facilitar a escolha de parâmetros a serem utilizados em experimentos de catálise e/ou fotocatalise, através de uma previsão do efeito do pH no processo de adsorção [113,116].

2.5.1.2. Concentração de fotocatalisador

A concentração de fotocatalisador afeta a eficiência do processo fotocatalítico e é sem dúvida, um parâmetro importante a ser estudado. A velocidade inicial da reação é frequentemente proporcional à massa de catalisador. Entretanto, acima de certa quantidade de catalisador, a eficiência da fotocatalise começa a ser independente desta. Este limite corresponde à máxima quantidade de catalisador em que toda a sua superfície é totalmente atingida pela radiação, pois, em quantidades maiores que o limite, a turbidez da solução impede a penetração da radiação causando seu espalhamento. O limite da dependência da massa do catalisador e a velocidade da reação estão condicionados também à geometria e às condições de trabalho do fotoreator [117].

2.5.2. Cinética de reações fotocatalíticas

Atualmente, vários trabalhos têm demonstrado que a cinética de degradação de compostos como os corantes orgânicos, sobre a superfície de semicondutores utilizados como catalisadores pode ser descrita pela equação de Langmuir-Hinshelwood (L-H)

[20,63]. O modelo de L-H descreve de forma simplificada as várias reações que ocorrem durante a degradação fotocatalítica.

O modelo de L-H é aplicado a sistemas fotocatalíticos heterogêneos, em que ocorre um pré-equilíbrio de adsorção seguido de uma reação superficial lenta a partir da lei de velocidade, dada pela Equação (1):

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_v \theta \quad (\text{equação 1})$$

Em que:

r é a velocidade da reação em $\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$;

C é a concentração do composto no tempo t em mol L^{-1} ;

K_v é a constante de velocidade em min^{-1} ;

θ é a fração da superfície coberta pelo substrato dada pela equação de Langmuir-Hinshelwood (equação 2).

$$\theta = \frac{K_{eq} C}{1 + K_{eq} C} \quad (\text{equação 2})$$

Em que:

K_{eq} é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir-Hinshelwood. Logo, das equações 1 e 2, tem-se:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_v K_{eq} C}{1 + K_{eq} C} \quad (\text{equação 3})$$

Integrando-se a equação 3, obtém-se que:

$$\ln \frac{C}{C_0} + K (C_0 - C) = -k_v K_{eq} t \quad (\text{equação 4})$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial do substrato orgânico (corante). Quando a concentração de substrato é relativamente alta, $KC \gg 1$ tem-se uma reação de ordem zero:

$$r = -\frac{d[C]}{dt} = k \quad (\text{equação 5})$$

Integrando-se a equação 5, tem-se:

$$\ln C_0 - C = kt \quad (\text{equação 6})$$

Se a concentração do substrato é baixa, $KC \ll 1$ tem-se uma reação de primeira ordem:

$$r = \frac{d[C]}{dt} = -k_v K_{eq} C \quad (\text{equação 7})$$

Integrando-se a equação 7, temos que:

$$\ln \frac{[C]}{[C_0]} = -k_{ap} t \quad (\text{equação 8})$$

Em que:

C_0 e C são as concentrações inicial e final do substrato em mol L^{-1} , respectivamente;

k_{ap} é a constante de velocidade aparente de primeira ordem ($k_{ap} = k_v K_{eq}$);

t é o tempo de irradiação em minutos.

E ainda através a lei de Lambert-Beer [118], que considera a relação linear entre a concentração do substrato e a absorbância (A), a expressão resultante é:

$$\ln \frac{A}{A_0} = -k_{ap} t \quad (\text{equação 9})$$

Assim, plotando-se $\ln (A/A_0)$ em função do tempo de irradiação, e fazendo-se um ajuste linear, obtém-se o valor da constante de velocidade (k_{ap}) para a reação de fotodegradação investigada.

2.5.3. Corante Vermelho Congo

O Vermelho Congo (VC) é um corante diazo aniônico à base de benzidina, que contem um grupo bifenilo central e dois grupos sulfonato como mostra a Figura 8, e, portanto, trata-se de uma molécula simétrica. O valor de pK_a , ou seja, o valor de pH em que suas espécies protonadas e desprotonadas encontram-se em equilíbrio, relatado para o VC é de 4,1 [119,120]; isso significa que quando este corante estiver em

soluções com $\text{pH} < 4,41$, ele possuirá seus grupos amino protonados, apresentando cargas oriundas dos grupos amino e sulfonato; e quando estiver em solução com $\text{pH} > 4,41$ apresentará apenas as cargas provenientes apenas dos grupos sulfonato.

O Vermelho Congo é extensivamente usado nas indústrias de papel, de impressão, de couro, de plástico e têxteis [121,122]. É também utilizado em laboratórios para testes de ácido clorídrico livre em conteúdos gástricos, no diagnóstico da amiloidose, corante histológico para a amiloide e como indicador de pH [123]. No entanto, o VC pode causar respostas alérgicas e ser metabolizado para benzidina, que é um carcinogênico humano conhecido [123,124]. Assim, a remoção do VC de efluentes e águas residuais antes de serem despejados em corpos d'água naturais é de grande importância ambiental.

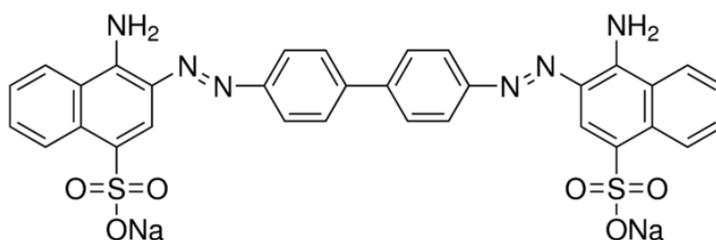


Figura 8 – Estrutura molecular do corante Vermelho Congo (Fonte: Catalogo Sigma-Aldrich).

A degradação fotocatalítica do corante Vermelho Congo, tem sido estudada utilizando nanopartículas de CdS [125], TiO_2 [126] e ZnO dopado com Paládio [127] como catalisadores. A análise dos produtos da degradação fotocatalítica do VC foi realizada por Guy, N. et al (2016). Estes pesquisadores utilizando um espectrômetro de massas propuseram os produtos intermediários de VC até chegar a sua completa degradação [127], o qual se encontra na Figura 9, e o mecanismo de sua fotodegradação consiste basicamente em:

- (i) Inicialmente ocorre a clivagem da ligação entre o anel aromático e os grupos sulfonatos (C-S) pelo ataque dos radicais OH^\bullet , formados a partir da reação de oxidação da água na superfície do catalisador.
- (ii) Os radicais OH^\bullet podem então promover a clivagem dos anéis benzênicos laterais, levando à decomposição.

- (iii) Logo após, com a estrutura já desestabilizada, pode ocorrer a clivagem da dupla ligação do grupo $-N=N-$, característica de compostos azo.
- (iv) E finalmente, os radicais OH^\bullet podem promover a clivagem das várias ligações simples na molécula como C-N e C-C, seguido da descarboxilação, chegando assim aos produtos finais como dióxido de carbono, água e íons nitratos.

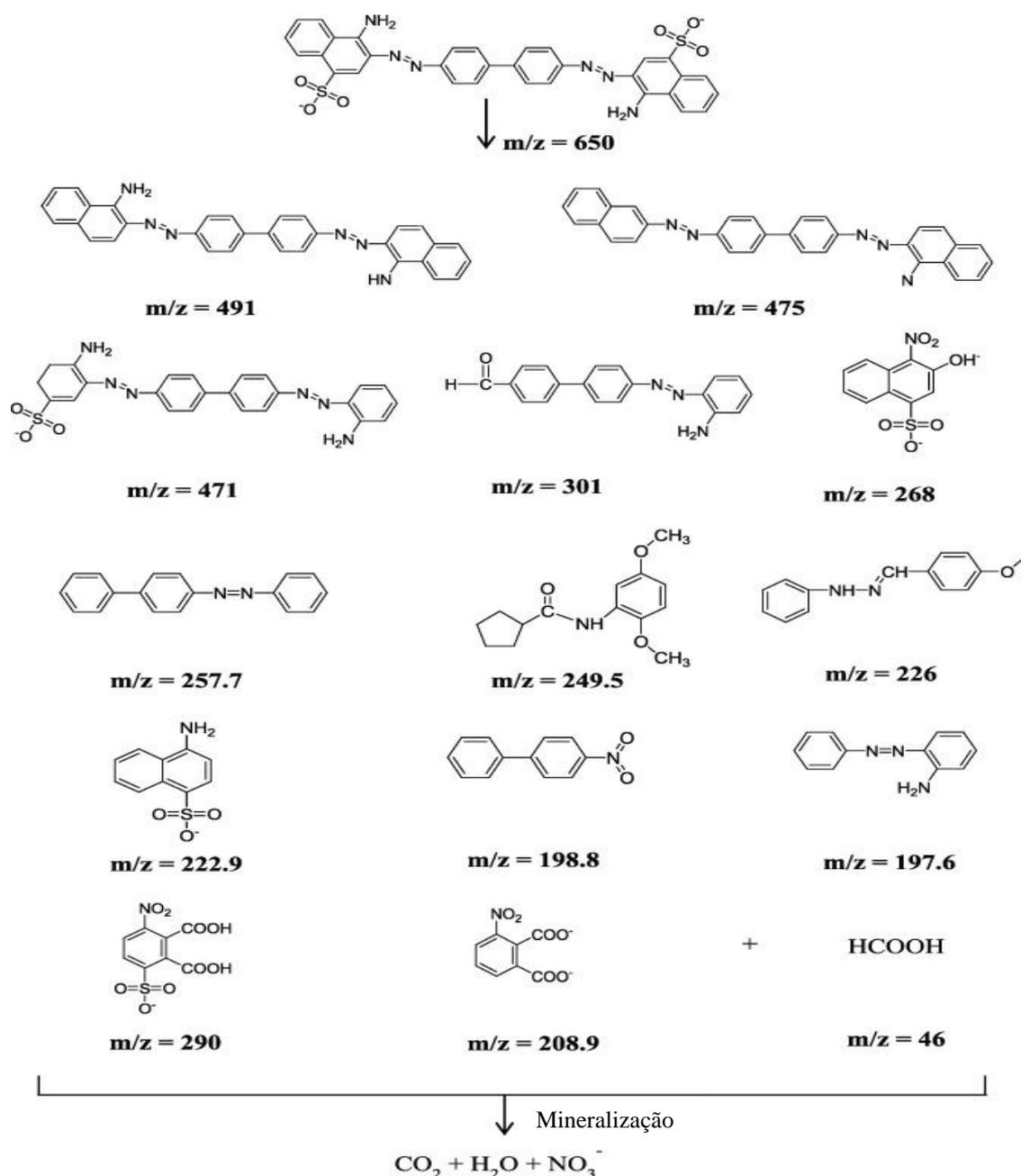


Figura 9 – Produtos intermediários formados na degradação fotocatalítica do corante Vermelho Congo [127].

Desta forma, o corante VC reage com os radicais gerados a partir dos fotocatalisadores, produzindo uma ampla variedade de produtos intermediários, com peso molecular inferior, para alcançar à completa mineralização do corante.

3. OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar estrutural e ópticamente óxidos metálicos nanoestruturados de zinco e alumínio puros (ZnO e Al₂O₃) e dopados em diferentes concentrações (ZnO-Al x e Al₂O₃-Zn x, sendo x a porcentagem em mol de íon dopante igual à 1, 3, 5 e 10 %), a partir de um método sol-gel modificado que utiliza precursores simples e água como solvente. Avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos nanoestruturados, na degradação do corante Vermelho Congo, sob luz visível.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais e Métodos

4.1.1. Reagentes

- Nitrato de Alumínio enehidratado (Al(NO₃)₃.9H₂O) Synth PA.
- Nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O) Synth PA.
- Poli(álcool vinílico) (PVA), 98% hidrolisado, M_w= 13000-23000 g.mol⁻¹, Aldrich.
- Corante Vermelho Congo (C.I. 22120 - VETEC).
- Hidróxido de sódio, Nuclear PA.
- Ácido clorídrico, Synth PA.
- Água destilada.

4.1.2. Equipamentos

- Agitador magnético acoplado com aquecimento elétrico (FISATOM/Mod. 7524);
- Balança analítica Adventurer AR2140, precisão 0,0001g – Ohaus;
- Mufla Quimis;
- Espectrômetro de infravermelho (FTIR – Bruker Vertex 70Z);
- Difratorômetro de Raios-X (Shimadzu – XRD 7000);
- Espectrômetro Raman (SENTERRA - Bruker – MultiRAM);

- Espectrofotômetro fotoacústico na região do UV-Vis (luz monocromática de lâmpada de xenônio de 1000 W – ORIEL CORPORATION 68820, monocromador – modelo 77250, Oriel Instruments, chopper mecânico – Stanford Research Systems SR540);
- Espectrofotômetro de Fotoluminescência (emissão óptica coletada por fibra óptica e analisada por um monocromador Jobin Yvon iHR550 com rede de difração de 1200 ranhuras por milímetro acoplada a um iCCD);
- Microscópio Eletrônico de Transmissão (JEOL – JEM 1400);
- Microscópio Eletrônico de Varredura (SHIMADZU SSX-550 SUPERSCAN);
- Reator de fotodegradação que consiste em uma caixa escura, contendo coolers e uma lâmpada de vapor de Hg. (Dois ventiladores e dois exaustores foram colocados nas paredes laterais do reator e em alturas diferentes para minimizar o efeito do calor gerado pela lâmpada durante a irradiação);
- Lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W de potência, com bulbo, Empalux;
- Recipiente de vidro do tipo pirex;
- Centrífuga (Centribio 80-2B);
- pHmetro (Tecnocon mPA 210);
- Espectrofotômetro de UV-Vis (CARY 50 SCAN VARIAN).

4.1.3. Síntese dos óxidos nanoestruturados

Os óxidos nanoestruturados puros e dopados de ZnO e Al₂O₃ foram sintetizados pelo método sol-gel modificado [99]. Preparou-se separadamente uma solução aquosa diluída de PVA e uma solução aquosa saturada do nitrato do respectivo metal. De forma semelhante, para a síntese dos óxidos dopados foram preparadas soluções de PVA e soluções contendo diferentes quantidades dos nitratos dos respectivos metais, sendo as porcentagens em mol de íons dopantes investigadas iguais a 1, 3, 5 e 10%.

Em cada caso, as soluções de PVA e nitrato foram misturadas obedecendo a uma proporção apropriada de *íon metálico: unidade monomérica*. A solução resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por aproximadamente 2 h e posteriormente aquecida para evaporação de água e combustão inicial da matéria orgânica. O produto obtido nesta etapa foi chamado de “pó precursor”. Em seguida, o pó precursor dos respectivos óxidos foram calcinados em atmosfera de ar por 4 h a diferentes temperaturas. Os precursores do ZnO puro e dos óxidos de zinco dopados

com Al^{3+} ($\text{ZnO-Al } x$) foram calcinados a 500°C , enquanto que os precursores do Al_2O_3 puro e dos óxidos de alumínio dopados com Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$) foram calcinados a 1100°C .

4.2. Caracterização dos óxidos nanoestruturados

4.2.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os óxidos obtidos após calcinação do pó precursor foram analisados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) na forma de pastilhas de KBr contendo aproximadamente 1% de amostra, utilizando um Espectrômetro de FTIR-Bruker Vertex 70Z, com resolução espectral de 4 cm^{-1} . Todos os espectros FTIR foram obtidos em temperatura ambiente.

4.2.2. Difração de Raios-X

As análises de difração de raios-X dos óxidos sintetizados pelo método sol-gel modificado foram realizadas em um difratômetro de raios-X Shimadzu 6000, com radiação de $\text{Cu } k_\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$. O tamanho médio de cristalito foi estimado através da equação de Scherrer [128], equação 10. Os difratogramas de Raios-X das misturas física dos precursores seguida de calcinação foram obtidos em um difratômetro de raios-X BRUKER D8 Advance, também com radiação de Cu.

$$d = \frac{0,9 \lambda}{(\beta_{hkl} \cos \theta_B)} \quad (\text{Equação 10})$$

Em que d é o tamanho médio dos cristalitos; $0,9$ é uma constante relacionada ao formato esférico das nanopartículas; λ é o comprimento de onda de emissão da lâmpada de cobre utilizada, β_{hkl} é a diferença entre largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão (obtidos pela relação $B^2 = B_A^2 - B_P^2$, em que B_A e B_P correspondem a largura à meia altura dos picos da amostra e do padrão (LaB_6), respectivamente) e Θ_B é o ângulo de Bragg correspondente. Os parâmetros de rede e o volume da célula unitária foram calculados segundo as equações mostradas por Wang, Y. et al (2013) [129] e El-Ghamdi, A.A. et al (2014) [128] em seus respectivos trabalhos.

4.2.3. Espectroscopia de Espalhamento Raman

Medidas de espalhamento Raman dos óxidos nanoestruturados sintetizados, foram obtidas a fim de analisar a organização estrutural destes. Os óxidos foram pastilhados para formar uma superfície plana e, em seguida, os espectros foram obtidos em um Espectrômetro Raman SENTERRA (Bruker), utilizando um laser de excitação de 532 nm (Potência 20 mW, 50 scans e tempo de integração 3 s), no intervalo de 55-1547 cm^{-1} .

4.2.4. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica na Região do UV-Vis

Espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Visível foram obtidos para investigar as propriedades ópticas dos óxidos puros e dopados ZnO, Al_2O_3 , ZnO-Al x e Al_2O_3 -Zn x. Os espectros foram obtidos utilizando uma lâmpada de Xe 1000W – Oriel Corporation 68820, monocromador Oriel – 77296, modulador chopper SR 540, microfone BKP e amplificador Lock In SR 5110. A partir dos espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis e da relação de Tauc (equação 11) [130] foi possível estimar as energias de banda gap (E_g), dos respectivos óxidos.

$$\alpha hv = A (hv - E_g)^n \quad (\text{equação 11})$$

Onde α é o sinal fotoacústico (diretamente proporcional ao coeficiente de absorção); A é uma constante; h é a constante de Planck; v é a frequência do fóton, E_g a banda gap óptica; n é considerado igual a $\frac{1}{2}$ para semicondutor direto. Após a substituição dos valores na relação de Tauc, a equação é linearizada, e o valor da energia de banda gap é obtido pela extrapolação da porção linear da curva à $(\alpha hv)^2=0$.

4.2.5. Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência dos óxidos nanoestruturados foram obtidos em um espectrofotômetro de fluorescência excitando as amostras em 330 nm. A emissão óptica foi coletada por fibra óptica e analisada por um monocromador Jobin Yvon iHR550 com uma rede de difração de 1200 ranhuras por milímetro que foi acoplada a um iCCD. Todas as medidas foram realizadas com pelo menos três repetições.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Para obtenção das imagens por MET, os óxidos nanoestruturados foram dispersos por ultrassom em metanol e gotas dessa solução foram depositadas em grades recobertas com carbono (*200 carbon film square mesh copper grids*). As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão (JEM-1400 JEOL) operando em 120 kV.

4.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

Para obtenção das imagens por MEV, os óxidos nanoestruturados foram fixados em um porta amostra com uma fita dupla face de carbono, e em seguida foram metalizados por 30 segundos com uma fina camada de ouro. As imagens foram obtidas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura, SHIMADZU SSX-550 SUPERSCAN.

4.2.8. Área Superficial Específica Total dos óxidos nanoestruturados determinada a partir de isotermas do tipo BET

A determinação da área superficial dos óxidos foi realizada a partir das isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a 77 K, utilizando um equipamento modelo NOVA 1200 QuantaChrome®. As amostras foram ativadas a temperatura de 300°C por 3 h. Os valores de área superficial (S_{BET}) dos óxidos foram determinadas utilizando o software QuantaChrome TM NovaWin, a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio (N₂) a 573 K e aplicação da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) aos dados de pressão relativa P/P₀.

O modelo de Brunauer, Emmet e Teller para adsorção em camadas múltiplas possibilita a determinação da área superficial específica total. Tal modelo corresponde a uma extensão da isoterma de Langmuir para a adsorção em multicamadas. Esse método baseia-se na medida do volume de sucessivas camadas de um gás não polar, geralmente nitrogênio, adsorvidos sobre a superfície interna dos poros do sólido, em função da pressão das moléculas que se adsorvem, até a saturação da superfície, dessa maneira a expressão que representa o modelo BET é expresso pela equação 12.

$$\frac{P}{V(P-P_0)} = \frac{1}{cV_m} + \frac{(c-1)P}{cV_m P_0} \quad (12)$$

Em que, P é a pressão na qual o gás é adsorvido; V é o volume do gás adsorvido (cm^3) á pressão P; P_0 é a pressão de saturação do adsorbato gasoso, na temperatura em que é efetuado o ensaio; V_m corresponde ao volume de gás adsorvido na monocamada (cm^3); C é uma constante relacionada com os calores de adsorção e de liquefação do gás e P/P_0 é a pressão relativa do adsorbato.

A partir do valor de V_m é possível determinar a área superficial (S_{BET}) de acordo com a equação 13 a seguir:

$$S_{BET} = \frac{V_m N}{22,414} A_m \quad (13)$$

Em que, N_A é o número de Avogadro, A é a área de cobertura de uma molécula do gás adsorvida e M_a é a massa da amostra utilizada na análise.

4.2.9. Determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) da superfície dos óxidos nanoestruturados pelo método drift

A determinação do ponto de carga zero da superfície de óxidos nanoestruturados, que muitas vezes são utilizados como catalisadores/fotocatalisadores, permite que se faça uma previsão a respeito da interação destes com espécies iônicas presentes em uma solução [116]. A determinação do pH_{pcz} da superfície dos óxidos sintetizados foi realizada com base na metodologia proposta por Prahaz et al. (2008) [131]. Uma massa de 0,50 g de óxido foi adicionada a 25,00 mL de solução de NaCl 0,10 mol L^{-1} . O pH inicial foi ajustado para 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 pela adição de HCl ou NaOH 0,10 mol L^{-1} . A suspensão foi mantida em agitação durante 24 h, sendo então medido o pH final. O pH_{pcz} foi obtido plotando-se um gráfico de variação do pH (ΔpH) em função do pH inicial (pH_i), e extrapolando a ΔpH igual a zero (Apêndice 1).

4.3. Estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos nanoestruturados

Inicialmente os fatores que afetam a fotocatalise, como o pH inicial da solução de corante e a massa de catalisador, foram ajustados utilizando os óxidos com maior teor de dopagem (ZnO-Al 10% e Al_2O_3 -Zn 10%). O efeito do pH na atividade

fotocatalítica dos óxidos, foi investigado ajustando-se o pH antes do início da irradiação em 3,0; 7,0; 10,0 e 12,0 com soluções de HCl e NaOH 1,00 mol L⁻¹.

Encontrado o pH ideal para a realização dos experimentos de fotocatalise, foi investigada a influência da massa de óxido utilizado como catalisador, sendo as concentrações analisadas iguais à 0,125; 0,250; 0,500 e 1,000 g L⁻¹. Após a investigação do efeito do pH e efeito da concentração de catalisador, aplicou-se as melhores condições encontradas para a avaliação da influência do teor de íons dopantes nas propriedades fotocatalíticas dos óxidos sintetizados. O procedimento utilizado no estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos encontra-se descrito a seguir.

A atividade fotocatalítica dos óxidos puros ZnO e Al₂O₃ e dopados, ZnO-Al x e Al₂O₃-Zn x, foi avaliada para a reação de fotodegradação do corante Vermelho Congo (VC) sob luz visível, partindo-se de uma solução aquosa do corante com concentração de 20,0 mg L⁻¹. A um volume de 400 mL de solução do corante, com pH inicial ajustado no valor encontrado como ideal (pH 12,0), adicionou-se a massa de óxido utilizada como catalisador, na concentração encontrada como ideal (1,000 g L⁻¹). A solução foi levada para o fotoreator, sendo mantida inicialmente no escuro, sob agitação constante por 1 h, a fim de se estabelecer o equilíbrio de adsorção-dessorção.

Alcançado o equilíbrio, antes de iniciar a irradiação da solução, retirou-se uma alíquota de 4,00 mL da mesma, a qual foi centrifugada e posteriormente analisada por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, no comprimento de onda de absorção máxima do corante VC, aproximadamente 498 nm. Em seguida, a solução foi irradiada sob agitação constante a uma distância de 17 cm da lâmpada de vapor de mercúrio, e seu monitoramento por meio de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis continuou sendo realizado a cada 30 min, como esquematizado na Figura 10.



Figura 10 - Esquema do experimento de fotocatalise.

O mesmo procedimento foi conduzido para a solução do corante sem a presença dos óxidos metálicos, em pH 3,0; 7,0; 10,0 e 12,0 (pH ajustado com soluções de HCl e NaOH 1,00 mol L⁻¹) a fim de se analisar a fotólise (ausência de catalisador) do corante e avaliar a atividade fotocatalítica dos óxidos nanoestruturados.

A porcentagem ou taxa de degradação do corante (D(%)), foi calculada utilizando a equação 14 a seguir:

$$D(\%) = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} \times 100\% \quad (\text{equação 14})$$

Em que, A₀ e A_t são os valores de absorvância da banda de maior intensidade do corante VC em aproximadamente 498 nm, antes de se iniciar a irradiação e absorvância no tempo *t* após irradiação, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos óxidos nanoestruturados

5.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Na Figura 11(a) encontram-se os espectros de FTIR obtidos para o ZnO não dopado e dopado com 1, 3, 5 e 10% em mol de Al³⁺, calcinados em atmosfera de ar por 4 horas à 500 °C. É possível notar em todos os espectros a presença de uma banda intensa na região de 400-500 cm⁻¹, característica do estiramento da ligação Zn-O [132]. Nos óxidos dopados (ZnO-Al x), observa-se também a presença de uma banda menos intensa em aproximadamente 680 cm⁻¹, que é característica do estiramento da ligação Al-O [133]. Observam-se ainda nestes espectros, bandas de absorção centradas em 854 e na região de 1450-1550 cm⁻¹ que indicam a presença de carbonatos, e em 1380 cm⁻¹ que indica a presença de nitratos, ambos comuns em óxidos sintetizados pelo método sol-gel modificado [99]. As bandas que aparecem na região de 1650 cm⁻¹ e entre 3260-3600 cm⁻¹ são característica do estiramento da ligação O-H, indicando a presença de água adsorvida na superfície destes nanomateriais [134,135].

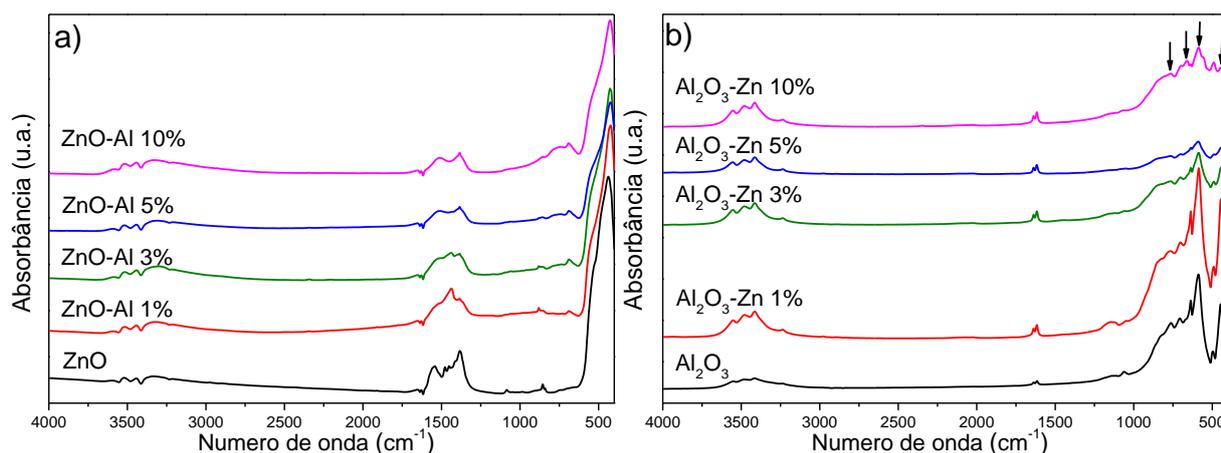


Figura 11 - Espectros de FTIR dos óxidos nanoestruturados puros e dopados obtidos após calcinação dos precursores em atmosfera de ar por 4 horas. a) ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de Al^{3+} ($\text{ZnO-Al } x$) calcinados em $500\text{ }^\circ\text{C}$. b) Al_2O_3 puro e dopado com diferentes concentrações de Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$) calcinados em $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 11(b) apresenta os espectros de FTIR do Al_2O_3 puro e dopado com 1, 3, 5 e 10% em mol de Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$), calcinados em atmosfera de ar por 4 horas, em temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Os espectros exibem uma larga banda de absorção entre $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída às vibrações Al-O, com alguns picos bem definidos centrados em $450, 490, 584, 638$ e 760 cm^{-1} (destacados no espectro) característicos de íons de alumínio em coordenação octaédrica (AlO_6) da fase α -alumina [10,71,136]. Estas bandas aparecem melhor definidas nos espectros do Al_2O_3 puro e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 1\%$, no entanto, podem ser vistas também em menor intensidade nos espectros dos outros óxidos dopados com maiores teores de Zn^{2+} . Nestes espectros, observa-se também uma banda pouco intensa na região de 1600 cm^{-1} característica de carbonato residual, e outra na região de $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, que como já mencionado anteriormente, é característica do estiramento de grupos O-H provenientes de água adsorvida na superfície das amostras.

5.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de Raios-X do ZnO não dopado e dopado com diferentes concentrações de íons Al^{3+} ($\text{ZnO-Al } x$), calcinados em atmosfera de ar a 500°C , bem como o DRX do Al_2O_3 puro calcinado em ar a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, são mostrados na Figura 12. Em todos os casos nota-se que os óxidos de zinco dopados com alumínio exibem picos

de difração semelhantes aos que aparecem no difratograma do ZnO puro, na escala de 2θ em: $31,7^\circ$; $34,5^\circ$; $36,2^\circ$; $47,6^\circ$; $56,6^\circ$; $62,9^\circ$; $66,3^\circ$; $68,0^\circ$; $69,0^\circ$; $72,7^\circ$; $76,9^\circ$. Estes picos correspondem aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) e (202) e são característicos da estrutura wurtzita do ZnO [137], podendo ser indexada ao grupo espacial $P63mc$ [138]. Uma vez que todos os óxidos exibem apenas os picos característicos da fase cristalina wurtzita do óxido de zinco, é possível crer que os íons Al^{3+} foram incorporados na estrutura cristalina do ZnO, possivelmente dopando este óxido em todas as concentrações investigadas, e estas concentrações foram inferiores ao limite de solubilidade de Al^{3+} na matriz de ZnO.

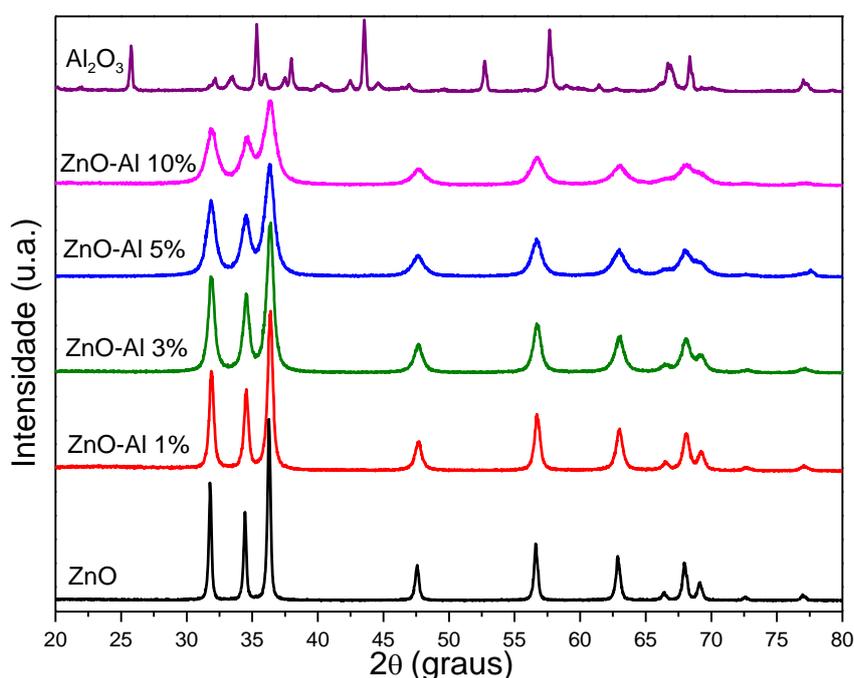


Figura 12 - Difratogramas de Raios-X do ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de Al^{3+} (ZnO-Al x), calcinados em atmosfera de ar a $500^\circ C$ e Al_2O_3 calcinado em ar a $1100^\circ C$.

Tem sido reportada na literatura a síntese de óxido de zinco dopado com alumínio pelo método de co-precipitação, sendo que a concentração de íons Al^{3+} dopante variou de 0 a 11% em mol. Esta metodologia também utilizou precursores simples como os nitratos dos respectivos metais, com posterior calcinação por uma hora a $500^\circ C$, todavia, acima da concentração de 7% em mol de Al^{3+} , houve o surgimento de uma fase segregada de Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$) [129]. Outros métodos que utilizam como reagente de partida os próprios óxidos puros, ZnO e Al_2O_3 , para a

obtenção dos óxidos dopados também resultaram no surgimento da fase segregada de ZnAl_2O_4 quando a concentração do dopante foi de apenas 1% em massa de Al_2O_3 [139].

Ainda na Figura 12, é possível notar que conforme se aumenta a concentração de íon dopante, no caso o íon Al^{3+} , observa-se um leve desvio (para ângulos maiores) nas posições dos picos de difração em $31,7^\circ$ (100), $34,5^\circ$ (002) e $36,2^\circ$ (101) em relação ao ZnO puro. Além disso, observa-se um desvio da linha base na escala de 2θ entre 34° e 36° , e também, uma certa deformação dos picos em $66,3^\circ$, $68,0^\circ$, $69,0^\circ$ e $76,9^\circ$. Tais mudanças nestes difratogramas indicam que possivelmente os íons Al^{3+} foram incorporados no retículo cristalino do ZnO, de forma a ocupar alguns sítios antes ocupados por íons Zn^{2+} [129], provocando mudanças nos parâmetros de rede da célula unitária do ZnO hospedeiro. Assim, os parâmetros de rede do ZnO foram estimados considerando seu sistema cristalino hexagonal [7], e foi verificado que o volume da célula unitária do ZnO puro diminuiu de 47,51 para 46,84 Å quando dopado com 10% em mols de íons Al^{3+} . Esta contração na célula unitária ocorre devido ao menor raio iônico do Al^{3+} (0,53 Å) em relação ao raio iônico do Zn^{2+} (0,74 Å), e também pelos íons Zn^{2+} e Al^{3+} possuírem cargas diferentes, e experimentarem interações eletrostáticas de diferentes intensidades com os íons O^{2-} , uma vez que os íons Al^{3+} possuem capacidade polarizadora maior do que os íons Zn^{2+} , podem causar distorções e microdeformações no retículo cristalino dos óxidos dopados [11,12]. Estas distorções e microdeformações no retículo cristalino, afetam os parâmetros de rede que diminuem, fazendo com que alguns picos de difração desloquem-se na direção de ângulos de difração maiores (na escala de 2θ), e a linha base sofra desvios [128,129], como os observados na Figura 12.

O óxido de alumínio puro sintetizado no presente trabalho, também foi caracterizado por DRX, a fim de se analisar a influência da temperatura de calcinação em sua estrutura cristalina. A Figura 13 mostra os difratogramas do óxido de alumínio sintetizado, variando-se a temperatura de calcinação do precursor entre 400 e 1300 °C. É possível observar que há uma elevada dependência entre a temperatura de calcinação e o grau de cristalinidade deste material.

O óxido de alumínio quando calcinado em 400, 500 e 600 °C mostrou-se predominantemente amorfo, enquanto que quando calcinado em 800 °C, apresentou picos de difração na escala de 2θ entre 37 e 39° (halo), em 45 e 67° , característicos de uma das fases de transição da alumina, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de acordo com a ficha cristalográfica

JCPDS-ICCD 10-0425, com estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico, onde os íons Al^{3+} podem ocupar sítios tetraédricos e octaédricos [140,141]. Quando calcinado a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta além dos picos característicos da fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, alguns picos característicos das fases $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alumina ou Corundum), como destacado na Figura 13. O óxido de alumínio calcinado a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresenta maior cristalinidade quando comparado aos demais. Esta amostra exhibe picos característicos de duas fases cristalinas, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ com sistema cristalino hexagonal (termodinamicamente mais estável), em que os íons Al^{3+} encontram-se somente em sítios octaédricos, e da fase de transição $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ com sistema cristalino monoclinico, onde os íons Al^{3+} podem ocupar sítios tetraédricos e octaédricos [71,141,142]. Por sua vez, para o óxido calcinado a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ observa-se uma única fase cristalina, a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como mostra a Figura 13.

A partir deste resultado tornou-se possível a escolha da temperatura de calcinação dos precursores dos óxidos dopados ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$), igual a 1100°C . Pois quando o óxido de alumínio foi calcinado a 1300°C , formou uma única fase cristalina do tipo trigonal ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), onde os íons Al^{3+} ocupam sítios octaédricos, o que dificultaria a dopagem com íons Zn^{2+} , cuja tendência é a ocupação de sítios tetraédricos [143]. Por sua vez, como identificado na Figura 13, com a temperatura de calcinação igual a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ existe a possibilidade de uma mistura de fases cristalinas (θ e α -alumina), em que a fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, exhibe arranjo cristalino monoclinico, onde os íons Al^{3+} podem ocupar tanto sítios octaédricos como tetraédricos, assim os íons de alumínio que ocupam sítios tetraédricos, poderiam ser substituídos por íons Zn^{2+} , favorecendo assim a dopagem.

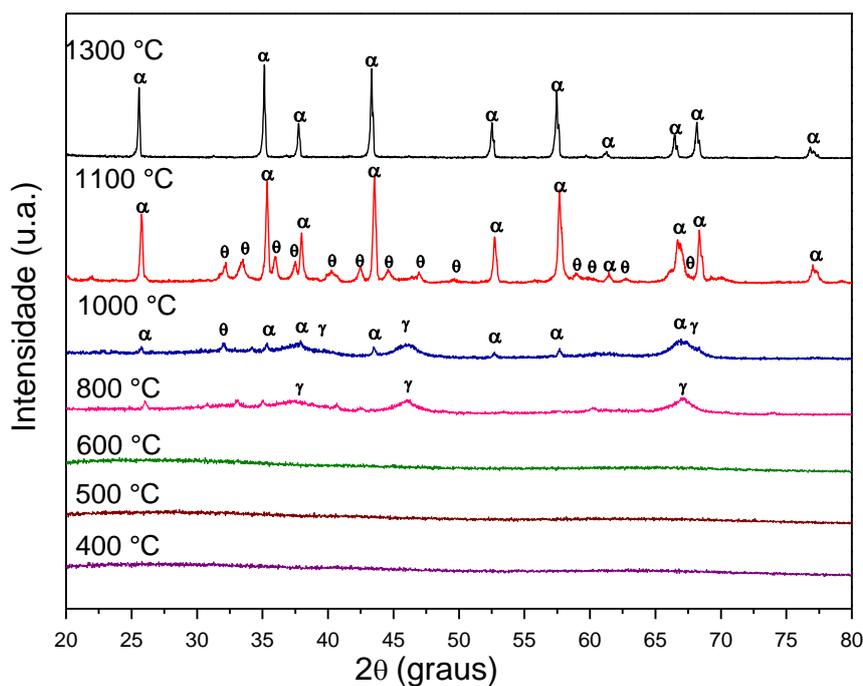


Figura 13 - Difratomogramas de Raios-X do óxido Al_2O_3 puro, obtido após calcinação do precursor em atmosfera de ar em diferentes temperaturas: 400, 500, 600, 800, 1000, 1100 e 1300°C.

A dependência com relação à temperatura para a transformação das fases de transição para chegar a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, utilizando o método sol-gel modificado é semelhante a do método Bayer, partindo de um minério como a Boemita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), em que a fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ predomina ao redor dos 800°C, a fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ predomina ao redor de 1000 °C, e a fase mais estável a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ predomina em temperatura igual ou superior a 1100 °C [24].

Na Figura 14 são mostrados os difratogramas de raios-X obtidos para os óxidos de zinco e alumínio puros, e para o óxido de alumínio dopado com diferentes teores de Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$), calcinados em atmosfera de ar a 1100 °C. É possível notar que os óxidos dopados exibem picos de difração semelhantes aos que aparecem no difratograma do Al_2O_3 não dopado, na escala de 2θ em 25,5°, 35,1°, 37,7°, 40,3°, 43,3°, 46,1°, 52,5°, 57,4°, 59,7°, 61,1°, 61,2°, 66,5°, 68,1°, 70,4°, 74,2°, 76,8° e 77,2°, sendo estes correspondentes aos planos cristalográficos (012), (104), (110), (006), (113), (202), (024), (116), (211), (122), (018), (214), (300), (125), (208), (1 0 10) e (119) respectivamente, característicos da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum), de acordo com o cartão JCPDS-81-1667 e grupo espacial R3C, cristalizada no sistema cristalino trigonal [107].

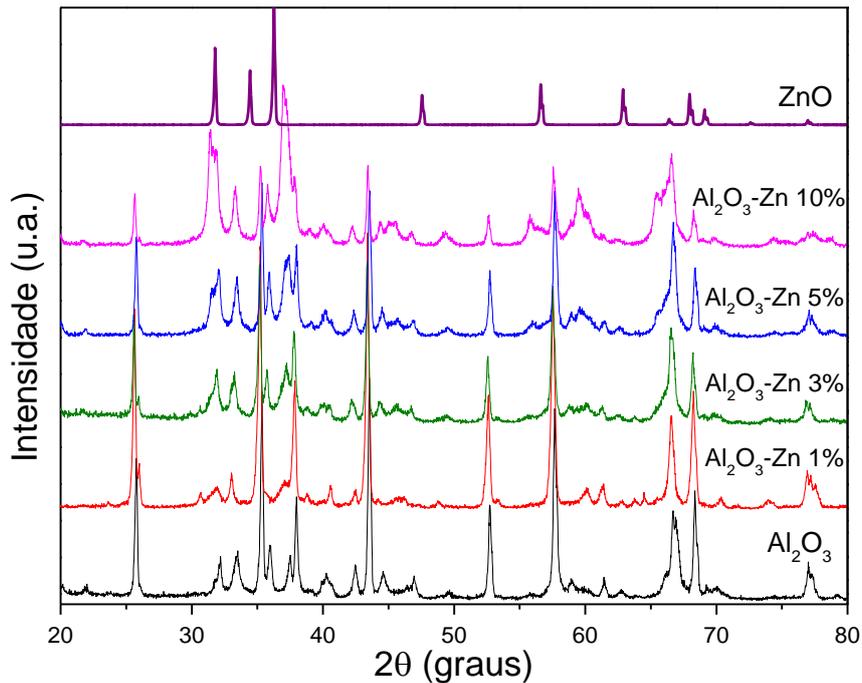


Figura 14 - Difratomogramas de Raios-X dos óxidos nanoestruturados puros (Al_2O_3 e ZnO) e dopados com diferentes concentrações de Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$), calcinados em atmosfera de ar a 1100°C .

Outros picos de difração também são observados na Figura 14, na escala de 2θ em $32,0^\circ$, $33,4^\circ$, $38,1^\circ$, $40,3^\circ$, $42,5^\circ$, $44,6^\circ$, $46,4^\circ$, $46,9^\circ$, $49,6^\circ$, $58,9^\circ$, $61,4^\circ$ e $62,7^\circ$ que são característicos da fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, cristalizada no sistema monoclinico [141,142]. Desta forma não foi possível identificar nenhum pico característico de ZnO , nos difratogramas dos óxidos dopados $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$, indicando que possivelmente houve a efetiva dopagem do óxido de alumínio com íons Zn^{2+} nas concentrações investigadas. Além disso, nestes difratogramas observa-se que para a concentração superior a 1% de Zn^{2+} dopante, os picos de difração característicos da fase de transição $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumentam de intensidade, com o aumento do teor de Zn^{2+} .

Um dos raros trabalhos que relatam a síntese e caracterização de Al_2O_3 dopado com Zn^{2+} foi publicado recentemente por Wang, Y. et al (2015), onde sintetizaram estes óxidos dopados pelo método de co-precipitação, para o estudo da aplicação deste material em campos militares, como um material absorvente de micro-ondas (MAMs) [144]. O teor de íons dopantes (Zn^{2+}) foi avaliado em até 10% em mol. No entanto estes pesquisadores encontraram que para a concentração de dopagem superior a 3%,

houve o surgimento de uma fase segregada de ZnAl_2O_4 , a qual não foi identificada em nossos óxidos dopados.

O diâmetro médio dos cristalitos de Al_2O_3 e ZnO puros e dos óxidos dopados (ZnO-Al_x e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}_x$) calcinados em ar a 500 e 1100 °C respectivamente, foram estimados a partir da equação de Scherrer (Equação 10) e os valores são mostrados na Tabela 1, onde é possível observar que os cristalitos obtidos encontram-se em escala nanométrica. Para os cristalitos de ZnO puro e dopado com alumínio (ZnO-Al_x) utilizou-se o pico em $2\theta = 47^\circ$. O diâmetro médio de cristalito do ZnO diminuiu de 25 ± 1 para 7 ± 3 nm quando este é dopado com 10% em mol de íons Al^{3+} . Este resultado indica que os íons Al^{3+} substituíram íons Zn^{2+} no retículo cristalino do ZnO . Como discutido anteriormente, o fato dos íons Al^{3+} serem menores do que os íons Zn^{2+} , além de apresentarem maior valência, faz com que a dopagem do ZnO com Al^{3+} provoque uma redução no volume da célula unitária dos óxidos dopados e como consequência cause uma diminuição no diâmetro médio dos cristalitos [128], como observado a partir dos dados mostrados na Tabela 1.

Com relação aos óxidos Al_2O_3 puro e dopados com Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}_x$), calcinados em ar a 1100°C utilizou-se o pico em $2\theta = 25,5^\circ$ para estimar o diâmetro médio dos cristalitos, e os resultados obtidos também encontram-se na Tabela 1. Estes apresentaram tamanho de cristalito entre 34 ± 3 e 41 ± 5 nm, mostrando assim que a inserção de íons dopantes Zn^{2+} na rede hospedeira do Al_2O_3 não causou mudança significativa no tamanho dos cristalitos. Para o $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 1300 °C, o diâmetro médio de cristalito estimado foi de 175 nm. Apesar deste óxido apresentar uma fase cristalina pura de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, suas dimensões ultrapassam os limites considerados para um material ser classificado como “nano” [1]. O diâmetro relativamente maior dos cristalitos do óxido de alumínio calcinado a 1300 em relação ao calcinado a 1100 °C deve-se a alta temperatura de calcinação, que fornece elevada energia superficial levando à coalescência dos cristalitos, a fim de minimizar tal energia [107].

Tabela 1 - Diâmetro médio de cristalito estimado pela equação de Scherrer para os óxidos puros e dopados de ZnO e Al₂O₃ em diferentes concentrações e em diferentes temperaturas de calcinação dos respectivos precursores.

Óxido	Diâmetro em nm	
	Calcinado a 500 °C	Calcinado a 1100 °C
ZnO	25 ± 1	79
ZnO-Al 1%	15 ± 1	-
ZnO-Al 3%	12 ± 3	-
ZnO-Al 5%	8 ± 4	-
ZnO-Al 10%	7 ± 3	-
Al ₂ O ₃	-	41 ± 5
Al ₂ O ₃ -Zn 1%	-	34 ± 3
Al ₂ O ₃ -Zn 5%	-	39 ± 8
Al ₂ O ₃ -Zn 5%	-	36 ± 8
Al ₂ O ₃ -Zn 10%	-	36 ± 8

* Al₂O₃ calcinado a 1300 °C apresentou tamanho médio de cristalito de 175 nm.

Com o objetivo de analisar se a dopagem ocorre durante o processo de síntese, ou na etapa de calcinação, fez-se um estudo em duas diferentes condições. A primeira condição consiste na calcinação do precursor de Al₂O₃-Zn 10% em temperaturas de 400, 800 e 1100 °C, e os difratogramas obtidos encontram-se na Figura 15(a). A segunda condição consiste na mistura física dos precursores de Al₂O₃ mais ZnO, nas proporções molares de 90% óxido de alumínio mais 10% óxido de zinco (simulando o teor de dopagem), seguida da calcinação em 400, 800 e 1100 °C, os difratogramas obtidos para estas condições encontram-se na Figura 15(b). A Figura 15(a) revela que o óxido Al₂O₃-Zn 10%, quando calcinado a 400 °C encontra-se amorfo, o que já era esperado. Quando calcinado a 800 °C apresenta alguns picos característicos da fase γ -Al₂O₃, similarmente ao que foi encontrado para o Al₂O₃ puro discutido anteriormente [141]. Quando o Al₂O₃-Zn 10% foi calcinado a 1100 °C apresentou picos de difração característicos das fases θ e α -Al₂O₃, também similar ao encontrado para o Al₂O₃ puro, todavia com algumas diferenças de intensidade em alguns picos, que pode ser devido à

presença dos íons Zn^{2+} , que podem ter favorecido a formação de uma fase cristalina em detrimento da outra, como já discutido anteriormente.

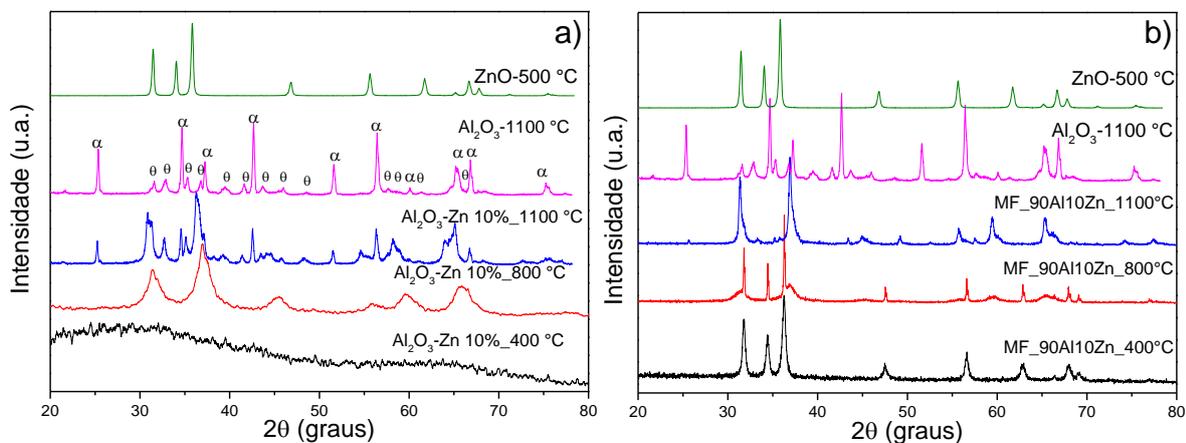


Figura 15 - Difratogramas de raios-X obtidos para os óxidos puros Al_2O_3 e ZnO calcinados à 1100 e 500°C respectivamente e: a) Precursor do Al_2O_3 -Zn 10% calcinado em diferentes temperaturas; b) Mistura física dos precursores de Al_2O_3 e ZnO , seguida de calcinação em diferentes temperaturas.

Os difratogramas obtidos para a mistura física dos precursores de Al_2O_3 mais ZnO , seguida da calcinação em diferentes temperaturas são mostrados na Figura 15(b). Estes difratogramas revelam que a 400 °C, aparecem apenas picos característicos da estrutura wurtzita do ZnO , mesmo este estando presente em apenas 10% em mol, isso porque nesta temperatura o Al_2O_3 encontra-se amorfo, como mostrado na Figura 13. Para a temperatura de calcinação igual a 800 °C, observam-se picos característicos do ZnO e o surgimento de alguns halos em aproximadamente 31 e 36°, que são devidos a formação da fase de Aluminato de Zinco ($ZnAl_2O_4$) que começa a organizar sua estrutura cristalina. Segundo Neves, N. (2012) essa fase começa a se formar entre 800 e 1000 °C [145]. Com relação à temperatura de calcinação igual a 1100 °C, observam-se apenas picos característicos da fase $ZnAl_2O_4$ [146], e alguns picos de baixa intensidade de Al_2O_3 , indicando assim que a mistura física dos precursores em concentração em mol de 90% de Al_2O_3 e 10% ZnO , leva a formação de um outro material o Aluminato de Zinco, que não é um óxido dopado do tipo Al_2O_3 -Zn 10%, o qual foi obtido na síntese utilizando o método sol-gel modificado. Este resultado demonstra a eficiência do método sol-gel modificado utilizado no presente trabalho para a obtenção de óxidos dopados de zinco e alumínio, o qual aparentemente possibilitou a obtenção destes óxidos com teor de dopagem de até 10% em mol, em ambos os casos.

A análise da Figura 15 permite a identificação de que os difratogramas obtidos para o óxido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 10% em diferentes temperaturas, possui perfil completamente diferente das misturas físicas dos precursores de Al_2O_3 mais ZnO calcinados em diferentes temperaturas, levando a crer que a dopagem ocorre durante o processo de síntese como um todo, e não apenas durante o tratamento térmico, ou seja, na etapa de calcinação dos precursores dos respectivos óxidos.

5.1.3. *Espectroscopia de Espalhamento Raman*

Espectros de espalhamento Raman a temperatura ambiente foram obtidos para os óxidos sintetizados, com o objetivo de analisar a organização estrutural e a influência do íon dopante nestes materiais. A Figura 16 apresenta o espectro Raman do ZnO puro e dopado com diferentes teores de Al^{3+} (ZnO-Al x) calcinados em atmosfera de ar a 500°C . O ZnO pertence ao grupo espacial de simetria C_{6v}^4 ($P6_3mc$), onde todos os átomos ocupam sítios C_{3v} [147]. Os modos ópticos de fônon previstos para o ZnO pela teoria de grupo são $A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$ [148], onde os modos B_1 são silenciosos, A_1 e E_1 são polares, e apresentam diferentes frequências para os modos de vibração longitudinal óptico (LO) e transversal óptico (TO). Ambos os modos são ativos no Raman e infravermelho [148]. Por outro lado, o modo E_2 não é polar e ativo somente no Raman.

É possível observar que os espectros Raman do ZnO não dopado e dopado (ZnO-Al x) apresentam perfis semelhantes. Contudo, é possível notar nos espectros dos óxidos dopados que o modo E_2 baixo que aparece em aproximadamente 100 cm^{-1} , e está associado à forte vibração dos átomos de Zn em coordenação tetraédrica na estrutura wurtzita do ZnO , e o modo E_2 alto que aparece em aproximadamente 438 cm^{-1} , que é característico do deslocamento dos átomos de oxigênio na estrutura do ZnO [148,149], sofrem forte diminuição de intensidade com aumento do teor de íons Al^{3+} em relação ao ZnO puro.

Em baixos números de onda, como as bandas Raman que aparecem em 331 cm^{-1} , correspondem ao modo acústico A_1 , e um pequeno ombro em aproximadamente 380 cm^{-1} é um overtone do fonon A_1 transversal óptico (TO) [150]. Por sua vez, a banda entre 530 e 580 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de vibração A_1 e E_1 respectivamente, ambos são vibrações longitudinais ópticas (LO) [151], e são característicos de vacâncias de oxigênios na rede cristalina do ZnO , sofrem aumento de intensidade em relação ao

ZnO puro com a incorporação dos íons Al^{3+} . Em número de onda mais alto, acima de 1000 cm^{-1} é possível notar uma banda que é devida aos modos de vibração E_2 longitudinal óptica (LO) [148,149].

As mudanças espectrais observadas estão relacionadas principalmente aos sinais Raman característicos das vibrações de íons Zn^{2+} no retículo cristalino do ZnO e do deslocamento e vacâncias de átomos de oxigênio. Estas sugerem que realmente alguns íons de Zn^{2+} foram substituídos por Al^{3+} , que por possuírem raios iônicos e valências distintas, podem causar mudanças estruturais na rede cristalina hospedeira do ZnO [152,153] confirmando que ocorreu efetiva dopagem, o que esta em acordo com os resultados de DRX (Figura 12).

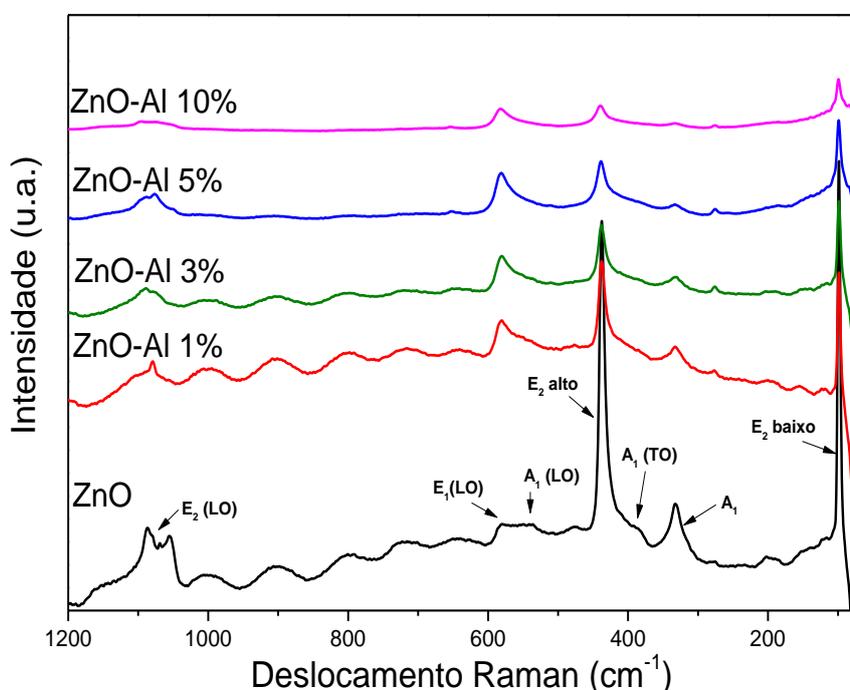


Figura 16 - Espectros Raman obtidos para o ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de Al^{3+} (ZnO-Al x), calcinados em atmosfera de ar a 500°C .

A Figura 17 apresenta os espectros Raman do Al_2O_3 puro e dopado com diferentes teores de Zn^{2+} (Al_2O_3 -Zn x) calcinados a 1100°C e também Al_2O_3 puro calcinado a 1300°C . Para os óxidos calcinados a 1100°C , os difratogramas de raios-X (Figura 13) revelaram a presença da α - Al_2O_3 a qual pertence ao grupo espacial de simetria D_{3d}^6 (R3c) [154] e possui modos vibracionais ativos na espectroscopia Raman, bem como picos de difração característicos da θ - Al_2O_3 . Na α - Al_2O_3 os íons Al^{3+}

ocupam sítios C_3 e encontram-se em sítios octaédricos coordenados com duas camadas de átomos de oxigênio que ocupam sítios C_2 . O octaedro é fortemente distorcido [155]. Os modos ópticos de fônon previstos para a α - Al_2O_3 pela teoria de grupo são $2A_{1g} + 5E_g + 2A_{2u} + 4E_u + 3A_{2g} + 2A_{1u}$ [155-157] e podem ser observados na Figura 17, para os óxidos Al_2O_3 -Zn x calcinados a 1100 °C e alguns deles para a α - Al_2O_3 calcinada a 1300 °C.

Sobretudo, nota-se nestes espectros um aumento na intensidade do sinal Raman característico do modo A_{1g} que aparece em aproximadamente 417 cm^{-1} , característico da vibração de íons de Al^{3+} em coordenação octaédrica da fase α - Al_2O_3 [158], com o aumento do teor de íons Zn^{2+} , indicando que o íon dopante influencia na organização estrutural do material. Além disso, nota-se nos espectros Raman dos óxidos dopados um sinal Raman localizado em aproximadamente 258 cm^{-1} , que aumenta significativamente de intensidade, com a incorporação de íons zinco, em relação ao espectro do Al_2O_3 puro; revelando assim a influência do íon dopante no ambiente químico dos óxidos Al_2O_3 -Zn x, e provocando mudanças estruturais nestes, em relação ao Al_2O_3 puro. Este sinal Raman, revela a influência que os íons Zn^{2+} podem causar no ambiente químico dos óxidos dopados Al_2O_3 -Zn x em relação ao óxido de alumínio puro, provocando mudanças estruturais nos óxidos dopados.

O sinal Raman que aparece ao redor de 327 cm^{-1} nos espectros dos óxidos dopados Al_2O_3 -Zn x, que não aparece no espectro do Al_2O_3 puro, pode estar relacionado a um modo acústico de vibração dos íons Zn^{2+} , uma vez que estes se encontram incorporados na rede cristalina do óxido de alumínio [150,159].

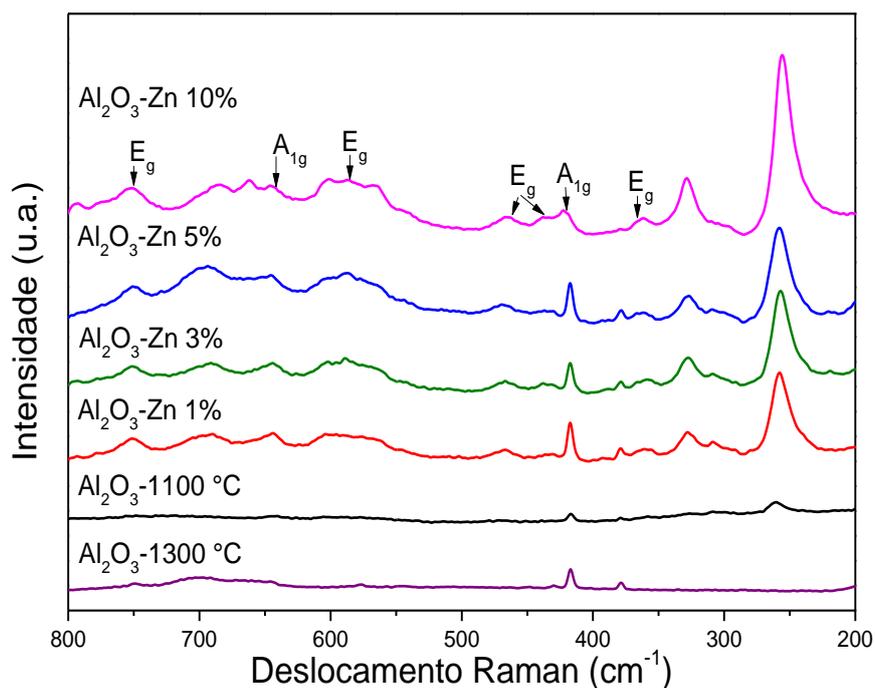


Figura 17 - Espectros Raman obtidos para os óxidos Al_2O_3 puro e dopado com diferentes teores de Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$), calcinados em atmosfera de ar à $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

5.1.4. Espectroscopia de Absorção Fotoacústica na Região do UV-Vis (PAS)

A Figura 18(a) apresenta os espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis (PAS) obtidos para o óxido de zinco não dopado (ZnO) e dopado com diferentes concentrações de íons Al^{3+} ($\text{ZnO-Al } x$). Nota-se que o ZnO não dopado apresenta uma ampla e intensa absorção fotoacústica entre 250 e 370 nm [132,135], que é característica de transições eletrônicas da banda de valência para banda de condução (energia de banda gap - E_g) [47], sofrendo uma diminuição brusca na absorção acima de 380 nm. Os óxidos dopados $\text{ZnO-Al } x$ exibem absorção semelhante a do ZnO , porém, apresentam ligeiro deslocamento desta banda de absorção para a região do visível quando comparado ao ZnO puro. Estes resultados demonstram um ligeiro “red-shift” para os óxidos dopados, indicando que a incorporação de íons Al^{3+} na rede cristalina do ZnO pode interferir sutilmente nas propriedades ópticas deste. Ahmad, M. et al (2013), também observaram tal fenômeno em seu trabalho em que prepararam ZnO dopado com alumínio pelo método da combustão [7].

Os espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis obtidos para o Al_2O_3 não dopado e dopado com diferentes concentrações de íons Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$), calcinados em atmosfera de ar a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ são mostrados na Figura 18(b). Estes óxidos

apresentam máxima absorção fotoacústica na região do ultravioleta (UV) entre 285-325 nm que é atribuída à absorção de energia do Al_2O_3 para promover elétrons da banda de valência para banda de condução [160]. Nota-se que esta banda de absorção do Al_2O_3 é mais estreita do que a banda de absorção do ZnO . Entretanto, os espectros apresentam concordância com o que existe na literatura à respeito da absorção de nanopartículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [9]

Além disso, os espectros dos óxidos dopados apresentam um pequeno ombro na região entre 355 e 400 nm, que pode ser atribuído ao surgimento de níveis eletrônicos adicionais com a incorporação de íons Zn^{2+} no retículo cristalino do Al_2O_3 . Nota-se também que os óxidos dopados apresentam uma absorção ligeiramente mais deslocada para a região do visível quando comparado ao Al_2O_3 puro. Este resultado indica que a dopagem do Al_2O_3 com íons Zn^{2+} modifica de forma significativa as propriedades ópticas e eletrônicas deste óxido.

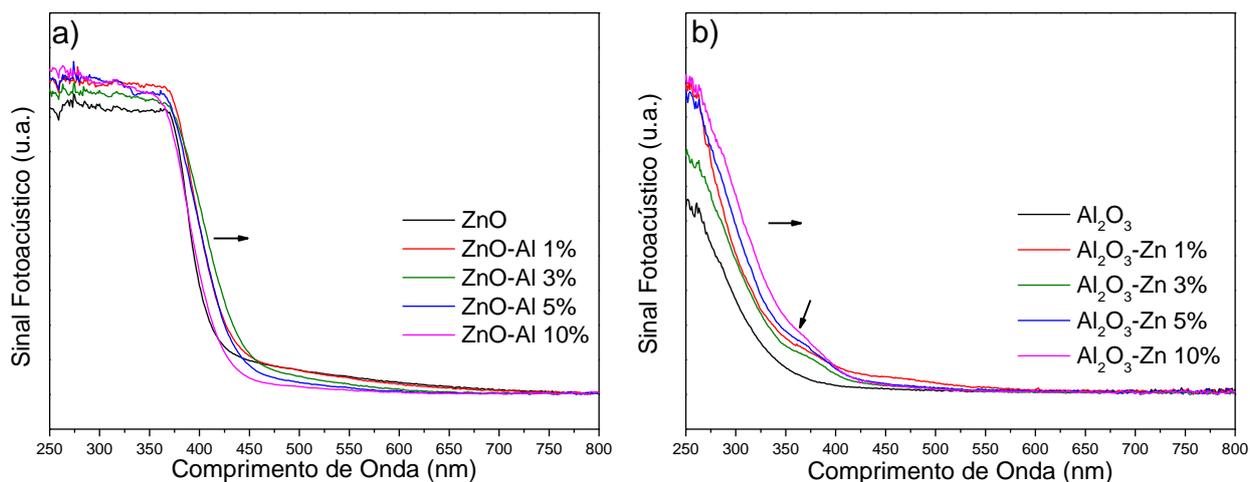


Figura 18- Espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis para: a) ZnO puro e dopado com Al^{3+} em diferentes composições ($\text{ZnO-Al } x$), calcinados em atmosfera de ar a $500\text{ }^\circ\text{C}$; b) Al_2O_3 puro e dopado com diferentes concentrações de Zn^{2+} ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$), calcinados em atmosfera de ar a $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

A partir dos espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis foi possível estimar os valores de energia de banda gap (E_g) dos óxidos puros ZnO e Al_2O_3 e também dos dopados ZnO-Al x e Al_2O_3 -Zn x, a partir da equação de Tauc (Equação 11). As curvas obtidas a partir da relação de Tauc para os óxidos puros e dopados de zinco e alumínio estão apresentadas nas Figura 19(a) e (b) respectivamente.

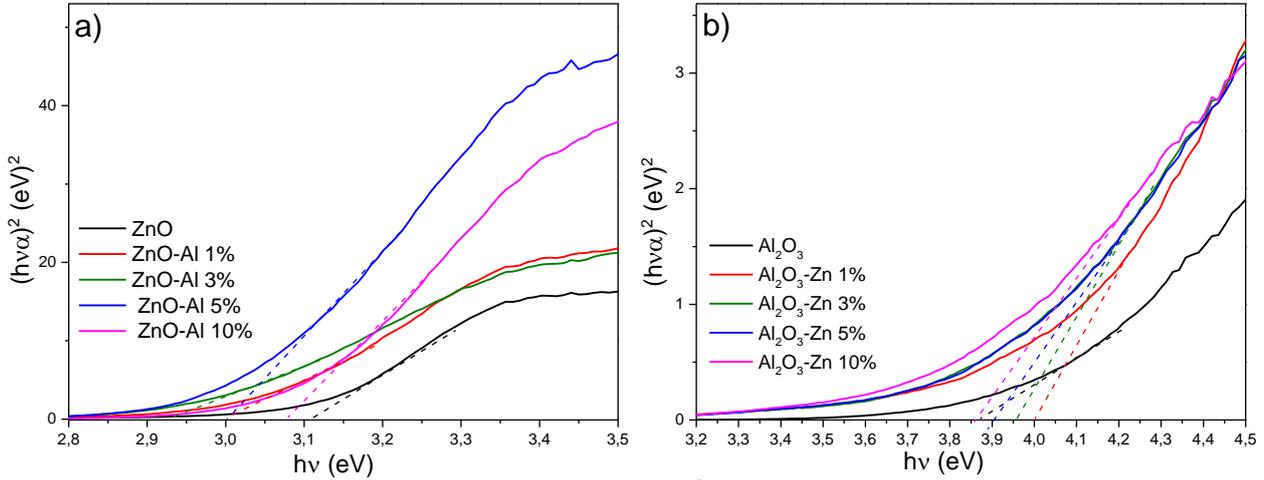


Figura 19 - Relação entre $h\nu$ (eV) versus $(\alpha h\nu)^2$ para a obtenção das energias de banda gap (E_g) dos óxidos. a) ZnO puro e dopados ($Zn_{1-x}Al_xO$) calcinados em atmosfera de ar a 500 °C. b) Al_2O_3 puro e dopados ($Al_{2-x}Zn_xO_3$) calcinados em atmosfera de ar a 1100 °C.

Os valores de E_g estimados para os óxidos sintetizados a partir das curvas exibidas na Figura 19, são mostrados na Tabela 2. Para os óxidos de zinco dopado com alumínio, ZnO-Al x, é possível notar que houve diminuição na energia de banda gap quando comparado a E_g do ZnO puro ($3,12 \pm 0,01$ eV), sendo o menor valor de E_g exibido pelo óxido ZnO-Al 3%, com energia de banda gap de $2,95 \pm 0,01$ eV. Os menores valores de energia de banda gap dos óxidos dopados estão de acordo com o *red-shift* observado também nos espectros de absorção fotoacústica destas amostras (Figura 18(a)). Este deslocamento indica que a inserção de íons Al^{3+} altera as características semicondutoras do ZnO, diminuindo a energia entre suas bandas de valência e condução.

Tal comportamento já foi relatado na literatura em trabalho anterior [7]. Contudo, há outros trabalhos que por sua vez, relatam que a incorporação de íons Al^{3+} na estrutura do ZnO pode aumentar os valores de energia de banda gap, ou ainda, deslocar a absorção para menores valores de comprimento de onda, ou seja que podem

provocar um *blue-shift*, devido ao efeito de Burstein-Moss [63,108,130]. Este efeito está relacionado com o aumento da densidade de portadores de cargas, que conduz a um maior espaçamento entre as bandas de valência e de condução, e por consequência o nível de Fermi (energia que corresponde ao estado preenchido de mais alta energia a 0 K) é deslocado, há então uma somatória de energias a serem rompidas pelos elétrons, ou seja, ao serem excitados além de romper a barreira energética entre a BV e BC (E_g) é acrescentado uma energia adicional (ΔE) para alcançarem o nível de Fermi, por isso é relatado em alguns trabalhos o aumento no valor da energia de banda gap com a dopagem. Por exemplo, Al-Ghamdi et al (2014), mostraram que a E_g do ZnO puro passou de 3,30 eV para 3,35 eV quando dopado com 4% em massa de íons Al^{3+} [128]. A diminuição na E_g observada para os óxidos ZnO-Al x sintetizados no presente trabalho em relação ao ZnO puro, está relacionada possivelmente ao método de síntese utilizado, o qual pode ter favorecido o surgimento de níveis eletrônicos adicionais com a incorporação de íons dopantes, devido aos defeitos estruturais que podem introduzir sub-níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução [25]. O possível aumento na quantidade de defeitos estruturais com a inserção de íons dopantes, principalmente vacâncias de oxigênio, foi constatado também a partir dos resultados de Raman.

Tabela 2 - Valores de Energia de Banda Gap (E_g) estimados para o ZnO puro e dopado (ZnO-Al x) calcinados em atmosfera de ar a 500 °C e Al_2O_3 puro e dopado (Al_2O_3 -Zn x) calcinados em atmosfera de ar a 1100 °C.

Óxido	E_g (eV)	Óxido	E_g (eV)
ZnO	$3,12 \pm 0,01$	Al_2O_3	$4,01 \pm 0,04$
ZnO-Al 1%	$3,00 \pm 0,01$	Al_2O_3 -Zn 1%	$4,05 \pm 0,08$
ZnO-Al 3%	$2,95 \pm 0,01$	Al_2O_3 -Zn 3%	$3,96 \pm 0,05$
ZnO-Al 5%	$2,99 \pm 0,01$	Al_2O_3 -Zn 5%	$3,92 \pm 0,05$
ZnO-Al 10%	$3,07 \pm 0,01$	Al_2O_3 -Zn 10%	$3,88 \pm 0,10$

O Al_2O_3 puro apresentou E_g de $4,01 \pm 0,04$ eV, e os óxidos dopados (Al_2O_3 -Zn x), apresentaram valores próximos ao Al_2O_3 puro. O óxido Al_2O_3 -Zn 10% foi o que apresentou o menor valor de E_g , de $3,88 \pm 0,10$ eV. Este resultado indica que tanto

Al_2O_3 puro como os óxidos de alumínio dopados com zinco apresentam valores de energia de banda gap dentro do limite para um material ser considerado semicondutor, ao redor de 4,0 eV [9]. Além disso, a incorporação dos íons Zn^{2+} na estrutura cristalina do óxido de alumínio afeta as propriedades ópticas do Al_2O_3 , promovendo uma sutil diminuição de sua energia de banda gap.

A literatura relata valores de energia de banda gap para o Al_2O_3 em escala micrométrica, extremamente amplos que variam de 8,7 a 9,4 eV [25] [161], o que confere a este óxido características de material isolantes. Desta forma, os valores de E_g obtidos para o Al_2O_3 puro e dopado com diferentes teores de Zn^{2+} , sintetizados no presente trabalho pelo método sol-gel modificado, revelam-se de grande interesse para a comunidade científica, uma vez que esses pequenos valores de E_g característicos de um semicondutor, podem ampliar as potenciais aplicações destes materiais. Os menores valores de E_g obtidos para os óxidos sintetizados podem ser provenientes do efeito do confinamento quântico que ocorre nas nanopartículas de Al_2O_3 e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ x devido às suas dimensões bastante reduzidas [9], como demonstrado na Tabela 1.

Valores semelhantes de energia de banda gap já foram reportados por Hu, B. et al (2014), que obtiveram Al_2O_3 amorfo, na forma de filmes, combinando o método sol-gel e o processo de “*spin-coating*” e variando o tratamento térmico. Os valores de E_g obtidos para o filmes de Al_2O_3 utilizando tratamento térmico convencional (em mufla) foram de 4,78 eV e utilizando micro-ondas de 5,22 eV [25], sendo também estes superiores aos valores de E_g encontrados para o Al_2O_3 sintetizado no presente trabalho.

5.1.5. Espectroscopia de Fotoluminescência

As propriedades ópticas do ZnO puro e dopado com Al^{3+} também foram investigadas por meio de espectroscopia de fotoluminescência a temperatura ambiente, usando comprimento de onda de excitação de 330 nm. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 20(a), onde é possível observar que o ZnO puro e dopado com Al^{3+} apresentam uma ampla banda de emissão na região do visível entre 540 e 610 nm, proveniente de defeitos no cristal ou pela presença de impurezas. A emissão máxima ocorre na região do verde em aproximadamente 550 nm, que corresponde 2,25 eV. Essa ampla emissão pode estar associada a vários tipos de defeitos como as vacâncias de oxigênio (V_O), zinco intersticial (Zn_i), vacâncias de zinco (V_Zn) e oxigênio intersticial (O_i) [162].

Além disso, segundo Samanta, P. K. et al (2012) a emissão na região do verde é atribuída à recombinação de elétrons presos isoladamente em vacâncias de oxigênio ionizadas (V_O^0 , V_O^+ , V_O^{2+}) com vacâncias fotogeradas [163]. Estes níveis de V_O tem comparativamente baixa entalpia de formação e são dependentes de deficiência de oxigênio. A literatura reporta que as vacâncias de oxigênio (V_O) podem estar localizadas de 0,8-1,0 eV abaixo da banda de condução (BC) [164]. Assim, a emissão na região do verde em aproximadamente 2,25 eV (3,12 eV (E_g estimada para o ZnO) – 0,9 eV = 2,22 eV) está associada possivelmente ao decaimento de elétrons presos nas vacâncias de oxigênio, para sub-níveis mais internos criados pelas V_O , sendo o limite a banda de valência (BV) do semiconductor. Esse fenômeno pode ser observado de forma esquemática na Figura 21. Por outro lado, a banda de emissão menos intensa que aparece entre 570 e 610 nm é atribuída às emissões amarela e laranja do ZnO, e estão associadas à íons de zinco intersticiais (Zn_i) [162].

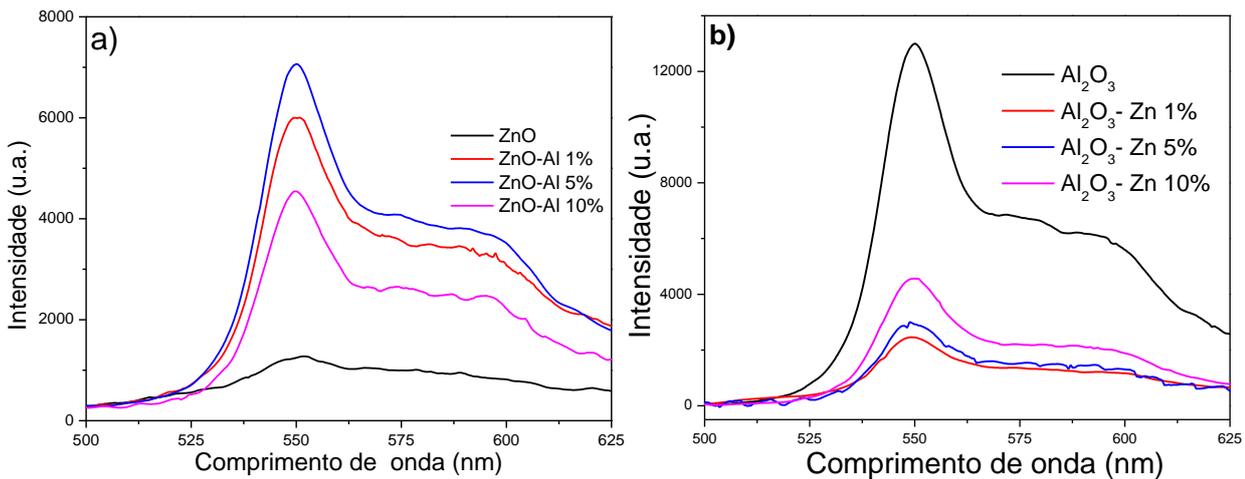


Figura 20 - Espectros de fotoluminescência obtidos para os óxidos puros e dopados com 1, 5 e 10% em mol obtidos em temperatura ambiente, excitados em $\lambda_{ex} = 330$ nm. a) ZnO puro e dopado com Al^{3+} (ZnO-Al x); b) Al_2O_3 puro e dopado com Zn^{2+} (Al_2O_3 -Zn x).

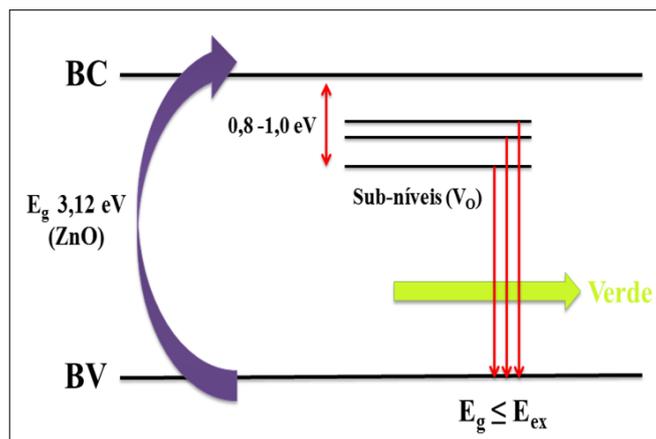


Figura 21 - Diagrama esquemático proposto para emissões na região verde através das vacâncias de oxigênio para o ZnO (adaptado de ref. [164]).

Ainda na Figura 20(a), é possível observar que a inserção de 1, 5 e 10% em mols de íons Al^{3+} , aumenta significativamente a emissão dos óxidos na região do visível, com o aumento de intensidade na banda entre 540 e 560 nm, já atribuída à emissão verde, e entre 560 e 610 nm (amarelo e laranja). A maior intensidade de emissão de luminescência dos óxidos dopados em relação ao ZnO puro, provavelmente está associado a maior quantidade de defeitos que o íon dopante pode causar. Nota-se que a intensidade das bandas aumenta com as concentrações de Al^{3+} iguais a 1 e 5%, sendo mais intensa para o dopado com 5% de Al^{3+} , e diminui de intensidade quando a concentração de íons dopante é igual a 10% em mol. Isso se deve provavelmente ao excesso de íons Al^{3+} , que contribui para uma menor eficiência quântica de luminescência.

No processo de dopagem, os íons Al^{3+} podem ser incorporados no ZnO nanoestruturado de duas formas diferentes: criando vacâncias de oxigênio ou ocupando sítios intersticiais [162]. Quando os íons de alumínio ocupam sítios intersticiais, criam grande quantidade de defeitos na rede cristalina do ZnO, como por exemplo, vacâncias de zinco (V_{Zn}), vacâncias de oxigênio (V_{O}), zinco e alumínio intersticiais (Zn_i e Al_i), sítios que deveriam ser ocupados por oxigênio, mas são ocupados por íons zinco, chamados de anti-sítios de oxigênio (O_{Zn}) e até mesmo sítios que deveriam ser ocupados por íons de zinco, mas são ocupados por íons de alumínio, chamados de anti-sítios de zinco (Zn_{Al}), levando ao aumento da intensidade de emissão dos óxidos dopados [165]. Essa maior quantidade de defeitos estruturais nos óxidos dopados em relação ao ZnO

puro, foi observada também nos resultados obtidos por espectroscopia Raman (Figura 16). Em alguns casos, a literatura relata também emissões na região ultravioleta para o ZnO, que geralmente está relacionada a íons de zinco intersticiais (Zn_i) [97,166]. O ZnO puro sintetizado no presente trabalho, e os óxidos dopados com Al^{3+} até 10% em mol não exibiram emissão no ultravioleta.

Por outro lado, alguns autores relatam que a diminuição de defeitos estruturais no ZnO, como menor número de vacâncias de oxigênio, zinco intersticiais e a diminuição de impurezas, podem facilitar a emissão de luminescência na região UV, e em contrapartida, suprimir a emissão na região do visível, como em comprimentos de onda característicos da emissão verde [159]. Wang, T. et al (2012), por exemplo, obtiveram filmes de ZnO recobertos por uma camada de Al_2O_3 amorfo através do método de deposição em camadas atômicas, e identificaram que a camada de Al_2O_3 leva ao aumento da luminescência na região do UV, e à diminuição de bandas de emissão na região do verde. Segundo os autores, essa diminuição da emissão na região do verde é consequência da diminuição de vacâncias de oxigênio neste compósito. Ou seja, os átomos de oxigênio provindos da camada amorfa de Al_2O_3 , ocuparam as vacâncias de oxigênio no filme de ZnO, durante o crescimento inicial deste, melhorando sua cristalinidade [167].

Os espectros de fotoluminescência obtidos para o Al_2O_3 puro e dopado com 1, 5 e 10 % em mol de íons Zn^{2+} são mostrados na Figura 20(b). É possível observar que o Al_2O_3 puro apresenta uma ampla e intensa emissão no visível, entre 540 e 610 nm com máximo também em 550 nm, cuja energia, como já mencionado anteriormente, corresponde a aproximadamente 2,25 eV.

A intensa banda de emissão na região do visível encontrada para o Al_2O_3 sintetizado no presente trabalho calcinado a 1100 °C, provavelmente deve-se à mistura de fases cristalinas (θ e α - Al_2O_3), como indicado pelos resultados de DRX (Figura 13), ou ainda, a defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio [168] e também ao stress interno no retículo cristalino [169]. O Al_2O_3 dopado com 1% em mol de íons Zn^{2+} apresentou significativa diminuição na intensidade de emissão luminescente. Os óxidos Al_2O_3 -Zn 5% e Al_2O_3 -Zn 10% também apresentam diminuição na intensidade de emissão luminescente em relação ao Al_2O_3 puro, porém, suas emissões são mais intensas do que a do óxido Al_2O_3 -Zn 1%. Nestes níveis de dopagem (5 e 10%), há um

excesso de íons Zn^{2+} , que contribui para o favorecimento da fase de transição $\theta-Al_2O_3$, como já discutido anteriormente, e também para a formação de defeitos estruturais, como anti-sítios de alumínio (Al_{Zn}). Os resultados observados nos espectros de fotoluminescência para estes óxidos estão em acordo com resultados obtidos por espectroscopia de espalhamento Raman (Figura 17), que de maneira geral, indicaram que a introdução de íons Zn^{2+} provoca mudanças na estrutura original do Al_2O_3 .

Atualmente existem poucos relatos na literatura a respeito da emissão luminescente para a $\alpha-Al_2O_3$ nanoestruturado. Contudo, Itou, M. et al (2009) prepararam $\alpha-Al_2O_3$ através de aquecimento à vácuo, para estudar a influência das vacâncias de oxigênio na luminescência deste material [170]. Foram identificadas bandas de emissão luminescente na região UV (330 e 410 nm) que foram atribuídas a defeitos como vacâncias oxigênio ionizadas, ocupadas por dois elétrons (centros F) e vacâncias oxigênio ocupadas por um elétron (centros F^+). Também identificaram bandas de emissão luminescente na região do visível (410 e 503 nm), provindas de defeitos como divacâncias de oxigênio ocupadas por quatro elétrons (centros F_2), provindos da agregação de centros F [168,170].

5.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Com a finalidade de analisar a morfologia dos óxidos nanoestruturados sintetizados, foram obtidas imagens de microscopia por MET (Figura 22). Nas Figura 22(a) e (b) encontram-se as imagens obtidas por MET do ZnO e ZnO-Al 10% calcinados em atmosfera de ar à 500 °C, respectivamente. Para o ZnO puro, verifica-se partículas com tamanhos variados, porém, em geral, com diâmetro médio ao redor de 30 nm e morfologia hexagonal. O óxido ZnO-Al 10% (Figura 22(b)), por sua vez, encontra-se bastante particulado, com granulometria uniforme e diâmetro de partícula em torno de 10 nm. Em ambos os óxidos, os tamanhos de partículas detectados a partir das micrografias exibem boa concordância com o diâmetro médio de cristalito estimado pela eq. de Scherrer (25 e 8 nm, respectivamente).

As Figura 22 (c) e (d) mostram as imagens de MET obtidas para o Al_2O_3 e Al_2O_3 -Zn 10% calcinados em atmosfera de ar a 1100 °C, respectivamente. As imagens revelam que os óxidos encontram-se bastante particulados e aglomerados e, no caso do óxido Al_2O_3 -Zn 10% (Figura 22(d)), é possível verificar que este exhibe morfologia

predominantemente cúbica. Nota-se também que as nanopartículas possuem diâmetro ao redor de 10 e 20 nm para o Al_2O_3 puro e Al_2O_3 dopado com 10% de Zn^{2+} , respectivamente.

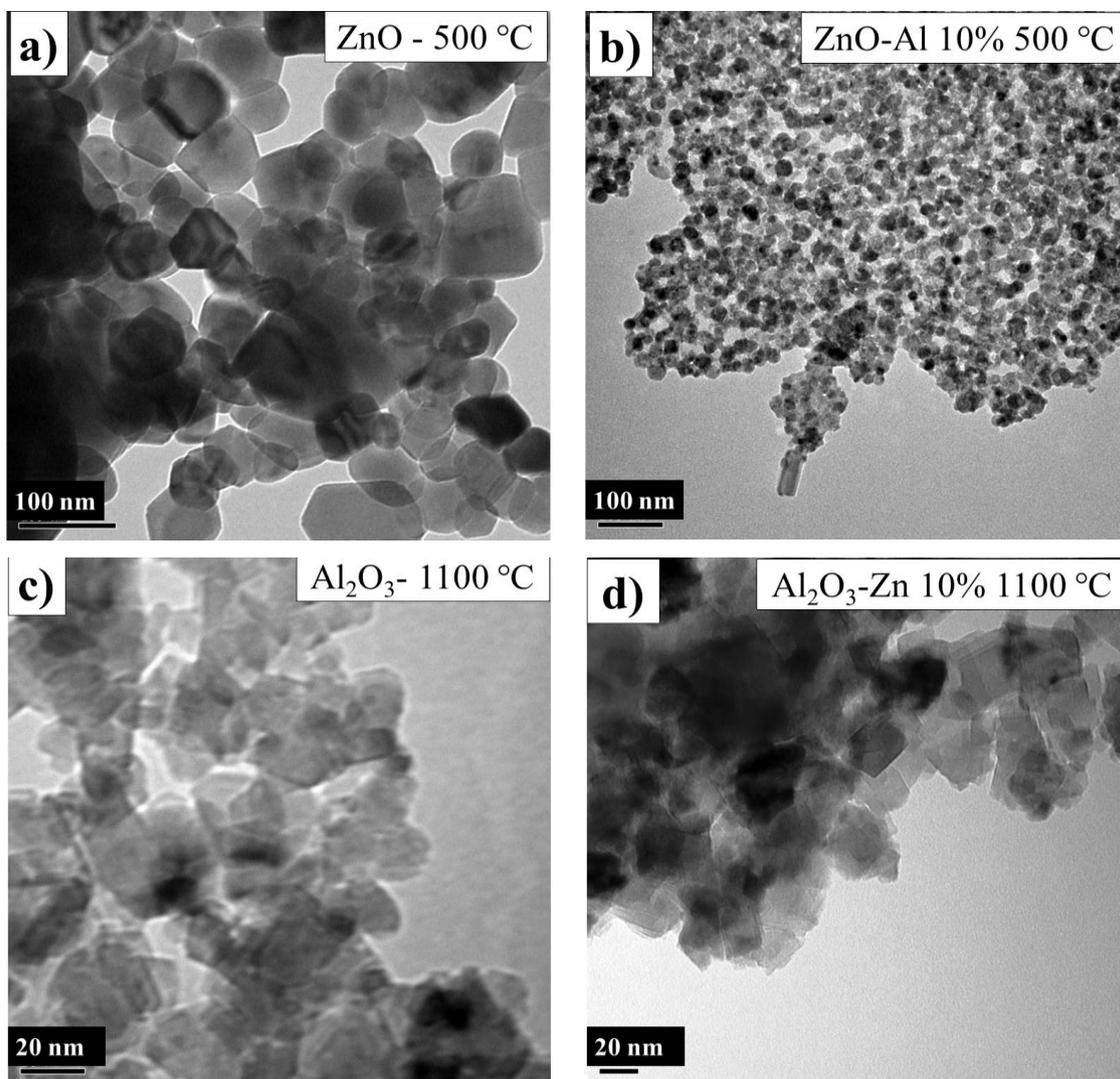


Figura 22 – Imagens obtidas por MET para os óxidos nanoestruturados: a) ZnO; b) ZnO-Al 10% após calcinação em atmosfera de ar a 500°C; c) Al_2O_3 ; d) Al_2O_3 -Zn 10% após calcinação em atmosfera de ar a 1100°C.

5.1.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 23 mostra as imagens obtidas por MEV para os óxidos ZnO (a), ZnO-Al 1% (b), ZnO-Al 5% (c) e ZnO-Al 10% (d), calcinados em atmosfera de ar a 500 °C. Pode-se observar que as nanopartículas de ZnO encontram-se bastante aglomeradas, porém, exibem espaços vazios entre estes aglomerados, conferindo-lhes um aspecto poroso. Com relação aos óxidos dopados, verifica-se nestes uma maior compactação das

partículas com o aumento da quantidade de íons Al^{3+} , o que confere a estes óxidos uma morfologia semelhante a lamelas. Tal mudança na morfologia destas amostras, pode estar relacionada com o menor tamanho de cristalito dos óxidos dopados $\text{ZnO-Al } x$, em relação ao ZnO puro, como mostrado na Tabela 1, conferindo a estes óxidos uma maior tendência à agregação e conseqüentemente, promovendo uma maior compactação destas nanopartículas.

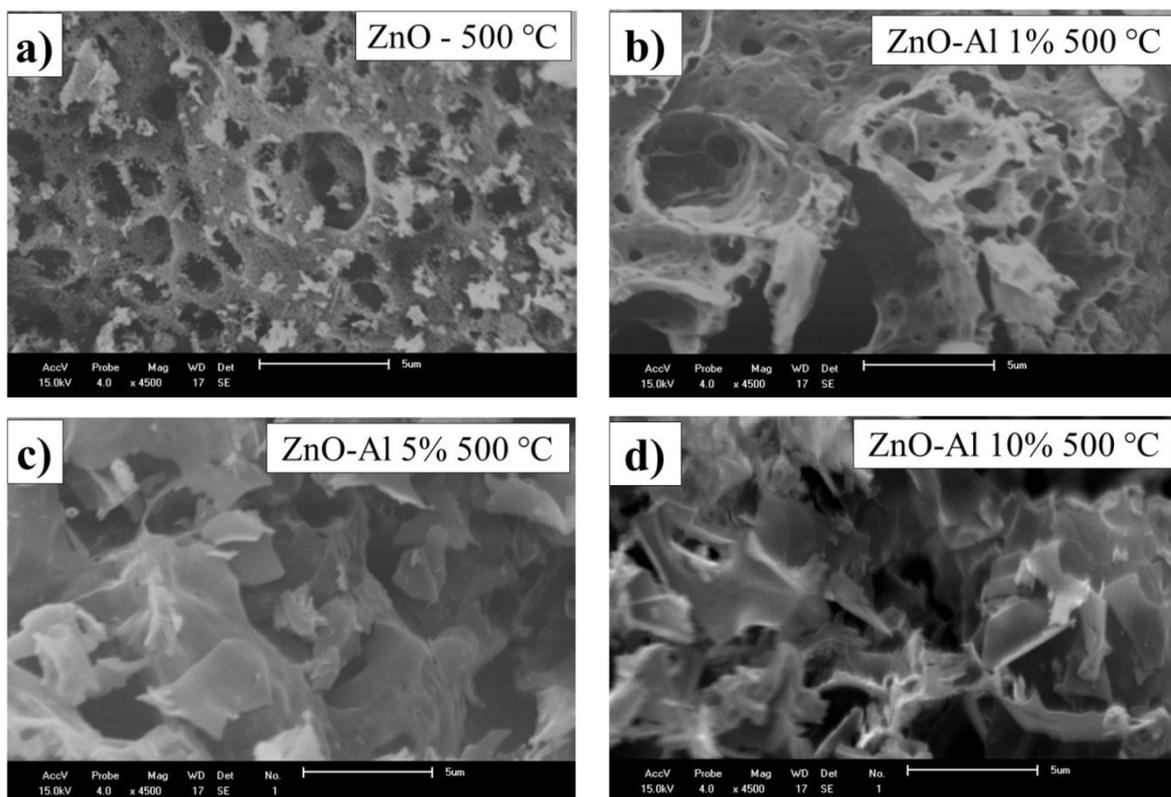


Figura 23 – Imagens obtidas por MEV para os óxidos nanoestruturados: a) ZnO ; b) $\text{ZnO-Al } 1\%$; c) $\text{ZnO-Al } 5\%$ e d) $\text{ZnO-Al } 10\%$ após calcinação em atmosfera de ar a 500°C .

Na Figura 24 são apresentadas as imagens de MEV obtidas para o Al_2O_3 (a), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 1\%$ (b), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 5\%$ (c) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 10\%$ (d), calcinados em ar a 1100°C . Estas imagens revelam nestes óxidos a presença de partículas mais alongadas, semelhantes à *nanoneedles* (nanoagulhas), com comprimento em dimensões micrométricas e diâmetros nanométricos. As *nanoneedles* podem ser características do Al_2O_3 em estrutura monoclinica, ou seja, característicos da fase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. De maneira semelhante, tem sido relatada na literatura a obtenção de *nanowires* (nanofios) de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, sintetizados após reações de precipitação seguida de aquecimento, onde entre as

temperaturas de 900 e 1100 °C predominou a fase θ - Al_2O_3 com morfologia alongada, com diâmetro de aproximadamente 10 nm e alguns micrometros de comprimento [70].

Observa-se também na Figura 24 que as *nanoneedles* encontram-se “suportados” em estruturas com morfologia semelhante a lamelas, provenientes provavelmente da fase cristalina termodinamicamente mais estável, a α - Al_2O_3 , pertencente ao sistema cristalino trigonal, como foi detectado também nos difratogramas de raios-X obtidos para estas amostras (Figura 14).

O comprimento médio das *nanoneedles* de Al_2O_3 puro e dopado (Al_2O_3 -Zn x) varia entre 0,5 e 2,3 μm . O aumento no comprimento das *nanoneedles* nas amostras contendo maiores teores de íons Zn^{2+} dopantes, em relação ao Al_2O_3 puro indica que a adição de íons Zn^{2+} na estrutura do Al_2O_3 promove mudanças na organização estrutural destes óxidos, podendo de certa forma, favorecer a formação da fase θ - Al_2O_3 , como sugerido também pelos resultados de DRX (Figura 14) e espectroscopia Raman (Figura 17).

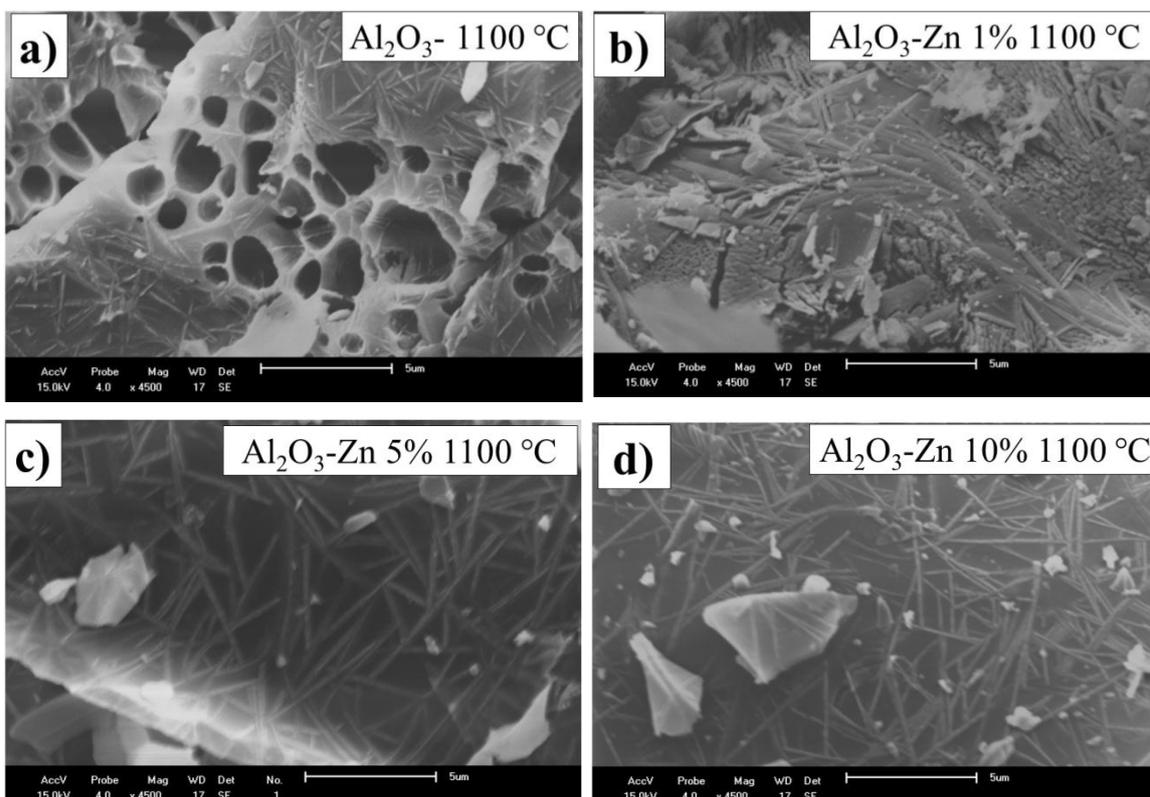


Figura 24 – Imagens obtidas por MEV para os óxidos nanoestruturados: a) Al_2O_3 ; b) Al_2O_3 -Zn 1%; c) Al_2O_3 -Zn 5%; d) Al_2O_3 -Zn 10% após calcinação em atmosfera de ar a 1100°C.

5.1.8. Área Superficial Específica Total dos óxidos nanoestruturados determinada a partir de isotermas do tipo por BET

A área superficial específica total determinada por BET para os óxidos puros e dopados com a mínima e máxima concentração de íons dopantes (1 e 10% em mol) são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Área superficial específica total determinada por BET para alguns dos óxidos sintetizados.

Óxido	Área superficial ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
ZnO	21,9
ZnO-Al 1%	32,2
ZnO-Al 10%	45,8
Al_2O_3	104,2
Al_2O_3 -Zn 1%	70,8
Al_2O_3 -Zn 10%	41,4

A partir da Tabela 3 nota-se claramente a influência do íon dopante na área superficial específica dos óxidos. De maneira geral, para o óxido de zinco dopado com alumínio, observa-se um aumento na área superficial dos óxidos com o aumento do teor de dopante. Similar comportamento também foi encontrado por Suwanboon, S. et al (2008), que verificaram que área superficial específica do ZnO puro aumentou de aproximadamente 7 para $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, quando este foi dopado com 10% em mol de Al [171]. O aumento da área superficial total dos óxidos ZnO-Al x em relação ao ZnO puro pode estar associado aos menores tamanhos de cristalitos observado para estes, através dos resultados de DRX (Tabela 1) e de MET (Figura 22).

Com relação à Área Superficial Específica Total obtida para o óxido de alumínio dopado com zinco, de maneira contrária, o íon dopante neste caso Zn^{2+} , propiciou a diminuição da área superficial dos óxidos com aumento de sua concentração. A área obtida para o Al_2O_3 puro de $104,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ está de acordo com o valor encontrado na literatura para este material, que varia entre 50 e $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [172], sendo este um resultado interessante, uma vez que uma área superficial elevada é uma característica

requerida para atividade catalítica deste óxido em diversos tipos de aplicações [173,174], incluindo a fotocatalise heterogênea.

5.1.9. Ponto de carga zero (pH_{pcz}) da superfície dos óxidos nanoestruturados

Os gráficos construídos para obtenção do pH_{pcz} , de acordo com o método proposto por Prahas, D. et al (2008) [131], para os óxidos sintetizados no presente trabalho são apresentados no Apêndice 1. Na Tabela 4 são apresentados os valores de pH_{pcz} obtidos para a superfície dos nossos óxidos nanoestruturados puros e dopados sintetizados.

Tabela 4 – Valores de pH_{pcz} estimados para a superfície dos óxidos sintetizados.

Óxido	pH_{pcz}
ZnO	11,75
ZnO-Al 1%	10,57
ZnO-Al 5%	12,00
ZnO-Al 10%	>12,00
Al_2O_3	10,38
Al_2O_3 -Zn 1%	9,91
Al_2O_3 -Zn 5%	10,46
Al_2O_3 -Zn 10%	10,94

Os resultados dos pH_{pcz} mostrados na Tabela 4 indicam que com a adição de 1% em mol de íon dopante (Al^{3+}) na estrutura do ZnO, seu pH_{pcz} sofre diminuição de 11,75 para 10,57. Por outro lado, quando se adiciona 5 e 10% em mol de Al^{3+} na estrutura do ZnO, o pH_{pcz} é elevado para valores ao redor de 12. De maneira geral, isso significa que se os experimentos de fotocatalise forem conduzidos com soluções em $pH < 10,57$, estes óxidos apresentarão carga superficial positiva, e se as soluções possuírem $pH > 12,00$, tais óxidos poderão apresentar carga superficial negativa. O valor de pH_{pcz} determinado para o ZnO, encontra-se acima de alguns relatos da literatura, que o reportam ao redor de 9,00 [113]. Contudo, os valores de pH_{pcz} determinados para os nossos óxidos de zinco dopados com alumínio, variando aproximadamente entre 10 e 12, já foram observados para ZnO dopado com o metal de transição Lantânio [175].

A determinação dos valores de pH_{pcz} obtidos para a superfície do Al_2O_3 puro e dopado com 1, 5 e 10% de íons Zn^{2+} também foram determinados, e são mostrados na Tabela 4. É possível notar que com a adição de 1% em mol de íons Zn^{2+} o pH_{pcz} sofre uma ligeira diminuição de 10,38 para 9,91 porém, quando a quantidade de íons dopantes é de 5 e 10% os valores são muito próximos ao do Al_2O_3 puro, ao redor de 10. Estes resultados revelam a inserção de íons dopantes na estrutura cristalina dos óxidos puros, alteram sutilmente seus valores de pH_{pcz} . O ponto de carga zero equivale ao ponto isoelétrico da superfície das partículas [114]. Chang, H. e Chang, Y. (2008) encontraram um valor de ponto isoelétrico de 9,7 para Al_2O_3 [160], valor este muito próximo ao pH_{pcz} determinado para o Al_2O_3 sintetizado no presente trabalho.

5.2. Atividade fotocatalítica dos óxidos nanoestruturados

Um dos objetivos do presente trabalho foi o estudo da atividade fotocatalítica dos óxidos sintetizados frente à degradação do corante orgânico Vermelho Congo, sob irradiação com luz artificial, emitindo predominantemente na região visível do espectro eletromagnético, com o intuito de simular a radiação solar. Neste estudo, alguns dos principais parâmetros que influenciam na atividade fotocatalítica dos catalisadores, como o pH da solução e a concentração de catalisador também foram investigados.

A fonte de radiação artificial utilizada nos experimentos foi uma lâmpada de vapor de mercúrio, cujo espectro de emissão é mostrado na Figura 25. O espectro foi obtido através de um CCD (do inglês, *charge-coupled device*) Horiba Jobin Yon VC140, com tempo de aquisição de 0,3 segundos. É possível observar que os picos mais intensos, em sua maioria encontram-se acima de 365 nm, ou seja, na região do visível do espectro eletromagnético, como também mostra a Figura 25. A partir da integração dos picos do espectro, e considerando a distância de trabalho utilizada nos experimentos de fotocatalise (17×10^{-2} m) obteve-se o valor da Radiância (Fluência) da lâmpada igual a $50,68 \text{ J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^2$.

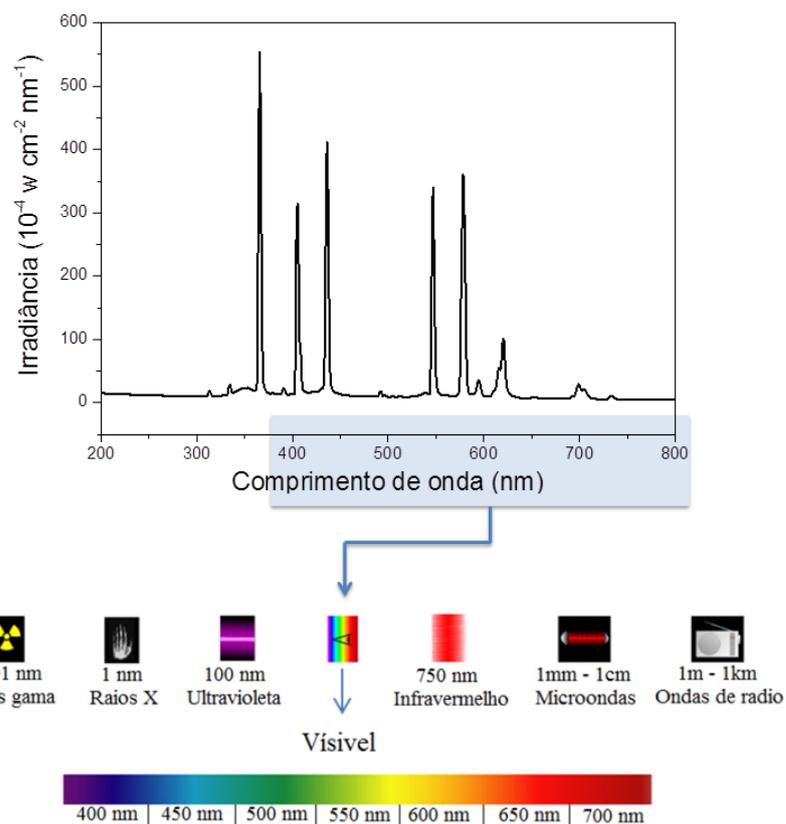


Figura 25 - Espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio (Empalux, 125 W) utilizada nos experimentos de fotocatalise e comparação da região de máxima emissão da lâmpada com o espectro eletromagnético (adaptado de [118]).

A fotólise, ou seja, a irradiação do corante Vermelho Congo, nas mesmas condições experimentais da fotocatalise, com concentração inicial de 20 mg L^{-1} , porém, na ausência de catalisador também foi obtida para soluções com pH 3,0; 7,0; 10,0 e 12,0. Alíquotas da solução nos respectivos valores de pH, foram retiradas da solução a cada 30 min e analisadas por um espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de máxima absorção do corante, ao redor de 498 nm. As curvas de porcentagem de redução de absorbância do corante em função do tempo de irradiação encontram-se no Apêndice 2 e revelam que na ausência de catalisador a fotodegradação do corante Vermelho Congo é insignificante, o que certifica a necessidade de se trabalhar com catalisadores.

5.2.1. Atividade fotocatalítica do óxido de zinco puro e dopado com alumínio

5.2.1.1. Efeito do pH da solução

O pH da solução é um parâmetro importante a ser estudado em experimentos de fotocatalise, em que se utiliza óxidos nanoestruturados como catalisadores. Este parâmetro influencia na carga elétrica superficial do óxido, bem como, na carga elétrica do corante. Deve-se haver um equilíbrio entre estas cargas, para que a adsorção não seja tão fortemente favorecida, a ponto do corante não desorver da superfície do catalisador. De forma semelhante, a repulsão também não deve predominar a ponto de impedir a interação entre o substrato e o corante. A Figura 26 apresenta as porcentagens de fotodegradação obtida por meio da Equação 14, ou seja a redução de absorbância em 498 nm (λ_{\max} do corante Vermelho Congo) em função do tempo de irradiação, para os experimentos de fotocatalise com pH inicial ajustado em 3,0; 7,0; 10,0 e 12,0; utilizando o óxido de zinco com maior teor de íon Al^{3+} dopante o ZnO-Al 10% como fotocatalisador ($1,000 \text{ g L}^{-1}$) e concentração de VC igual a 20 mg L^{-1} .

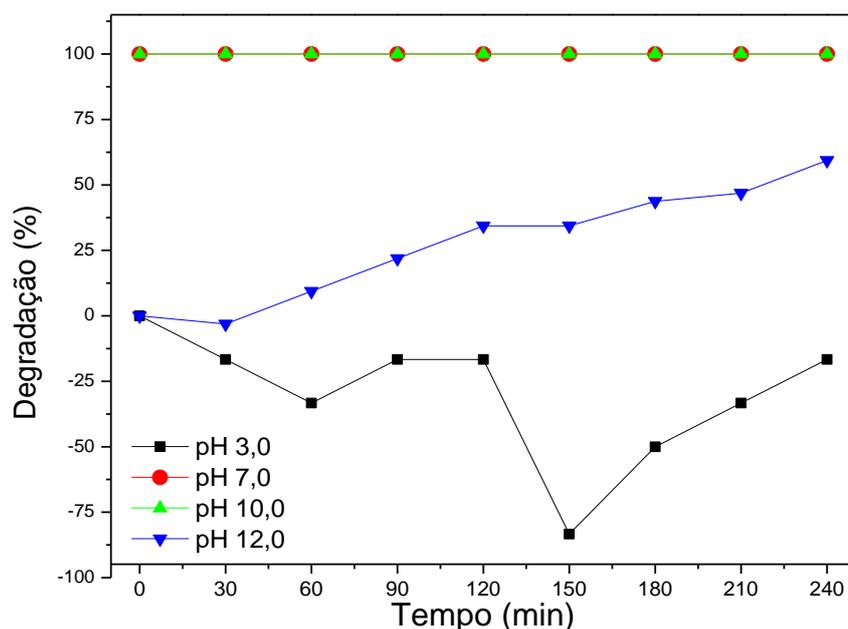


Figura 26 - Porcentagem de degradação do corante vermelho congo (VC) em função do tempo de irradiação utilizando como fotocatalisador o óxido ZnO-Al 10% ($1,000 \text{ g L}^{-1}$) em diferentes valores de pH inicial.

A partir da Figura 26, nota-se que no experimento em que o pH inicial foi ajustado em 3,0 houve um equilíbrio de adsorção-dessorção, o que pode ser visualizado pelas variações em valores negativos de porcentagem de degradação. Em pH 3,0 deve-se considerar que devido ao valor do pKa do corante VC ser igual a 4,1 este apresentará cargas positivas oriundas da protonação de seus grupos amino ($-\text{NH}_3^+$) e também as cargas negativas dos grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) (Figura 8), além disso considerando o valor do pH_{pcz} do ZnO-Al 10% igual ou maior do que 12,0 (Tabela 4) este óxido possuirá carga superficial positiva. Assim, mesmo que ocorram forças repulsivas entre as cargas positivas do corante e do catalisador, caso a orientação espacial da molécula seja favorável, ocorrerá interação eletrostática entre a superfície do catalisador e os grupos sulfonatos da molécula do corante. Quando o pH inicial foi ajustado em pH 7,0 e 10,0, nota-se que a redução da absorvância foi de 100% antes mesmo do início da irradiação, o que se deve a forte adsorção do corante na superfície do óxido, pois nestes valores de pH a molécula do corante possuía apenas as cargas negativas oriundas de seus grupos sulfonatos, e as partículas de catalisadores possuía carga positiva, favorecendo a forte interação eletrostática entre eles. A magnitude desta interação é de forte intensidade, não podendo ser analisada a atividade fotocatalítica nestes valores de pH, e o corante fica apenas adsorvido à superfície do catalisador (ZnO-Al 10%) não ocorrendo sua fotodegradação

Ainda na Figura 26 observa-se que o único valor de pH em que houve redução da absorvância, com o tempo de irradiação foi em pH 12,0 indicando uma reação de fotodegradação. Em pH 12,0 também considerando o valor do pKa do corante VC igual a 4,1 este possuía apenas as cargas líquida negativa, oriunda de seus grupos sulfonatos, e o catalisador ZnO-Al 10% de acordo com seu resultado de pH_{pcz} também possui carga negativa, e a forte adsorção entre as espécies é enfraquecida, prevalecendo então uma certa repulsão entre a molécula do corante e a superfície do óxido. Todavia, os grupos amino do VC ainda podem interagir com a superfície negativa do catalisador, caso a orientação espacial lhe seja favorável, dando início ao processo de fotodegradação, através da adsorção e deslocando o equilíbrio neste sentido. Acredita-se que a reação de fotocatalise neste caso tenha sido eficiente, pois ao final do processo, o aspecto físico relacionado à coloração do catalisador manteve-se idêntica à inicial, ou seja, não havia indicativo de corante adsorvido à superfície do óxido.

Desta forma é possível crer que, nos experimentos fotocatalíticos utilizando os óxidos ZnO-Al x como catalisadores na degradação do VC, o fator determinante para favorecer as reações de fotodegradação é o pH, o qual deve ser ao redor de 12,0. Pois, neste valor verificou-se que há o favorecimento da carga negativa na superfície do catalisador, que pode interagir de forma repulsiva com os grupos sulfonato da molécula do corante, impedindo a ocorrência de adsorção irreversível e permitindo que as reações de degradação fotocatalíticas ocorram.

5.2.1.2. Efeito da concentração de catalisador na solução

Após a investigação a respeito do melhor pH para se realizar os experimentos de fotocatalise com os óxidos ZnO-Al x, avaliou-se a influência da concentração do óxido utilizado como catalisador na velocidade da reação. Os experimentos foram conduzidos fixando-se o pH inicial em 12,0; utilizando como catalisador o óxido com maior teor de dopante, o ZnO-Al 10% e variando-se sua concentração em 0,125; 0,250; 0,500 e 1,000 g L^{-1} . A influência da concentração deste catalisador na cinética de degradação do corante Vermelho Congo pode ser observada na Figura 27 e os espectros de absorvância na região do UV-Vis do corante obtidos durante os experimentos encontram-se no Apêndice 2.

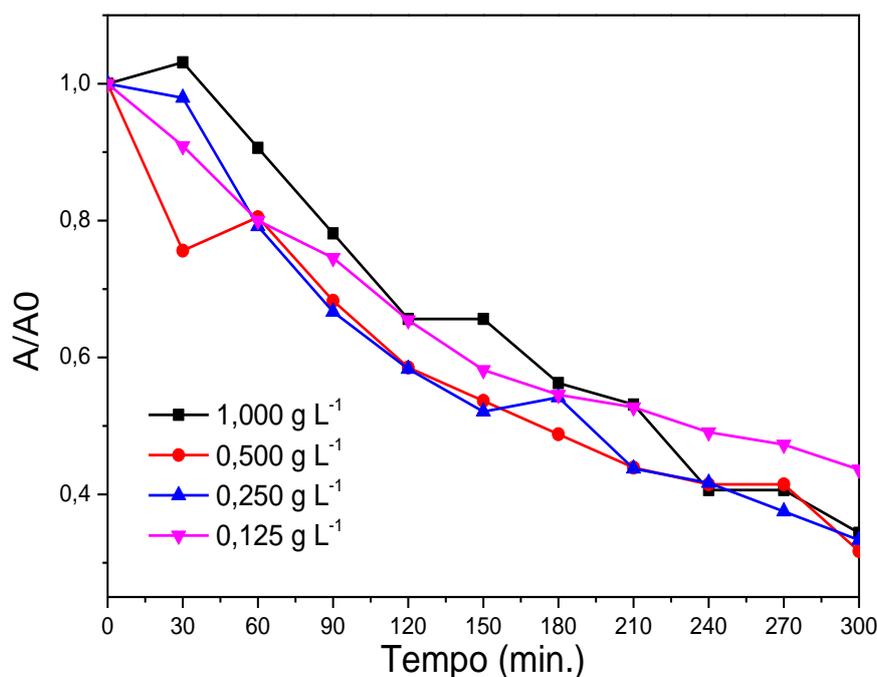


Figura 27 - Cinética de fotodegradação corante Vermelho Congo (20 mg L^{-1}) utilizando diferentes concentração do catalisador ZnO-Al 10%.

Nota-se pela Figura 27, que o comportamento cinético na degradação do corante VC, com a variação da concentração de ZnO-Al 10% não foi significativamente alterado, apresentando perfis semelhantes de reações que obedecem a uma cinética de primeira ordem. Entretanto, as constantes de velocidade aparente obtidas para cada reação, que são apresentadas na Tabela 5, indicam que o aumento na concentração de catalisador de 0,125 a 0,500 g L⁻¹ aumenta gradativamente a velocidade de reação, e mais expressivamente para concentração de catalisador de 1,000 g L⁻¹. Desta forma, dentre as concentrações testadas, a que apresentou melhor rendimento cinético foi a que contém maior quantidade de catalisador (1,000 g L⁻¹), sendo esta concentração a escolhida para se analisar a atividade fotocatalítica dos demais óxidos de zinco dopados com alumínio.

Tabela 5 - Constantes de velocidade aparente (k_{ap}) obtidas para as reações de primeira ordem de degradação fotocatalítica do VC sob luz visível, utilizando ZnO-Al 10% como catalisador em diferentes concentrações, e pH inicial fixado em pH 12,0 em temperatura ambiente (≈ 30 °C).

Concentração do catalisador ZnO-Al 10% (g L ⁻¹)	k_{ap} (10 ⁻² min ⁻¹)
0,125	0,26
0,250	0,36
0,500	0,33
1,000	0,39

5.2.1.3. Efeito do teor de íons Al³⁺ na atividade fotocatalítica dos óxidos ZnO-Al x.

Tendo-se investigado os melhores parâmetros (pH e concentração de catalisador) usando o óxido ZnO-Al 10%, sendo o melhor pH encontrado igual à 12,0 e a concentração de catalisador igual a 1,000 g L⁻¹, utilizou-se estes parâmetros para avaliar a atividade fotocatalítica do ZnO puro e dos óxidos dopados com diferentes teores de íons Al³⁺, sendo estes: ZnO-Al 1%, ZnO-Al 3%, ZnO-Al 5% e ZnO-Al 10%. As curvas cinéticas obtidas nestes experimentos são mostradas na Figura 28(a). E os espectros de absorvância na região do UV-Vis para o corante VC durante os experimentos

encontram-se no Apêndice 2. Nota-se na Figura 28(a) que a incorporação de íons Al^{3+} na rede cristalina do ZnO, não afeta o perfil cinético de reação de primeira ordem na degradação do corante Vermelho Congo. Tal comportamento também foi observado por Saber, O. et al (2012) em seu trabalho em que preparou ZnO dopado com alumínio, nas proporções de 1, 3, 5 e 10% em massa pelo método solvotérmico, e a atividade fotocatalítica destes óxidos foi avaliada na degradação do Verde Naftol B, utilizando luz solar como fonte de radiação [176].

A incorporação de até 6 % em mol de Al^{3+} na estrutura cristalina do ZnO, também foi avaliada por Ahmad, M. et al (2013) que sintetizaram os óxidos pelo método da combustão, e a atividade fotocatalítica destes foi avaliada na degradação do corante Alaranjado de Metila sob irradiação com luz visível e luz solar, e o óxido dopado com 4% em mol de Al^{3+} demonstrou desempenho fotocatalítica superior aos demais, não afetando também o perfil cinético de degradação de primeira ordem [7].

As constantes de velocidade aparente (k_{ap}) encontradas neste estudo a partir do ajuste linear (Equação 9) nas curvas de cinética de degradação utilizando os diferentes catalisadores são apresentadas na Tabela 6.

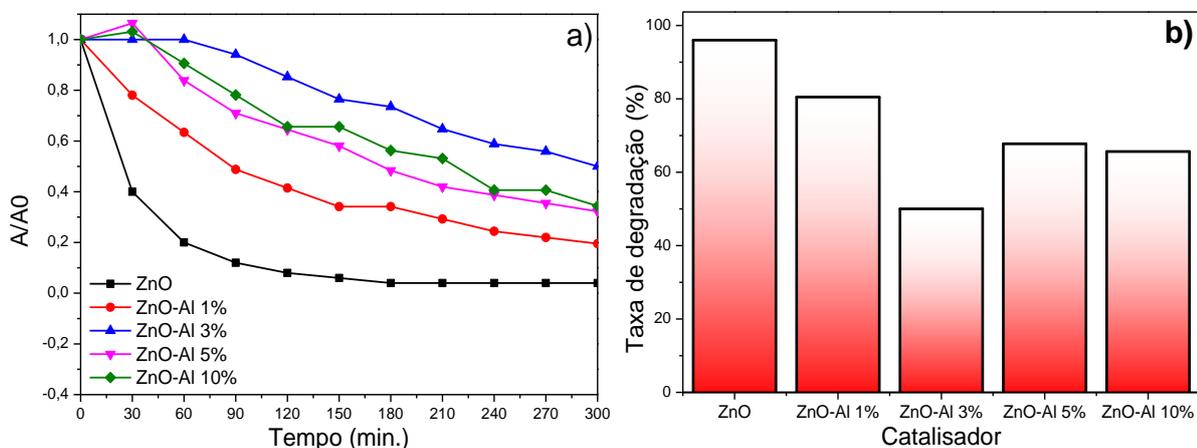


Figura 28 - a) Cinética de fotodegradação do corante VC, utilizando como catalisadores o ZnO puro e dopado com 1,3,5 e 10% de Al^{3+} na concentração de $1,000 \text{ g L}^{-1}$ e pH 12,0; b) Taxa de degradação do VC utilizando diferentes catalisadores após 300 min de irradiação com luz visível.

A Figura 28(b) apresenta a taxa de degradação do corante VC utilizando os óxidos de zinco puro e dopados com alumínio como catalisador. A taxa de degradação

do corante foi obtida a partir da equação 14, onde podemos observar claramente que o ZnO exibe atividade fotocatalítica superior aos óxidos dopados, degradando aproximadamente 96% do corante Vermelho Congo, após 300 min de irradiação sob luz visível. O ZnO-Al 1% também apresentou uma boa eficiência fotocatalítica, degradando cerca de 80% do corante após 300 min de irradiação. Os óxidos dopados com 5 e 10% exibiram taxa de degradação semelhantes, ao redor de 65%, e a menor taxa de degradação para o VC foi observada usando o óxido ZnO-Al 3% ($\approx 50\%$).

Tabela 6 - Constantes de velocidade aparente (k_{ap}) obtidas para as reações de primeira ordem de degradação fotocatalítica do VC sob luz visível, utilizando os óxidos nanoestruturados ZnO-Al x ($1,000 \text{ g L}^{-1}$) como catalisadores em pH 12,0 em temperatura ambiente ($\approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Catalisador	$k_{ap} (10^{-2} \text{ min}^{-1})$
ZnO	1,00
ZnO-Al 1%	0,52
ZnO-Al 3%	0,25
ZnO-Al 5%	0,41
ZnO-Al 10%	0,39

Embora em alguns estudos relacionados à atividade fotocatalítica do ZnO-Al x, seja reportada a melhora da atividade fotocatalítica com a dopagem, a influência do dopante Al^{3+} no processo ainda é incerta e deve ser investigada com mais detalhes. Neste trabalho, acredita-se que o fator predominante na eficiência fotocatalítica dos óxidos para a fotodegradação do corante VC, não seja a área superficial do óxido, uma vez que a incorporação de até 10% em mol de Al^{3+} na estrutura do ZnO, aumentou sua área superficial de 21,9 para 45,8 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 3), nem tampouco, a energia de banda gap (Tabela 2), mas sim, os defeitos superficiais como, as vacâncias de oxigênio, como evidenciado pelos resultados de Raman e fotoluminescência. É conhecido que a intensidade fotoluminescente reflete na taxa de recombinação entre os elétrons e vacâncias fotogerados [177]. Em outras palavras, materiais que possuem alta fotoluminescência como os óxidos ZnO-Al x sintetizados no presente trabalho, em que a taxa de recombinação entre as cargas fotogeradas ocorrem em um curto intervalo de

tempo (da ordem de nanossegundos), podem apresentar menor atividade fotocatalítica quando comparados ao ZnO puro, como já tem sido reportado na literatura [177].

A degradação do corante Vermelho Congo, tem sido relatada utilizando nanopartículas de óxido de cobre (CuO) como catalisador, sob irradiação de luz solar [178]. Os pesquisadores observaram que após 120 min de irradiação, foi possível degradar 85% desse corante. Por outro lado, no mesmo estudo foi analisada a taxa de degradação dos corantes Azul de Metileno e Vermelho de Metileno, nas mesmas condições experimentais, e a taxa de degradação destes foi de 93 e 90%, respectivamente. Estes estudos demonstraram a complexidade envolvida na degradação fotocatalítica do corante VC em relação aos outros corantes investigados, o que se deve provavelmente à sua estrutura molecular mais complexa (Figura 8).

Estudos recentes que reportam a degradação fotocatalítica do corante Vermelho Congo, utilizando como catalisadores ZnO puro e ZnO dopado com Paládio (Pd) foram desenvolvidos por Gui, N. et al (2016) [127], e a taxa de degradação encontrada para este corante utilizando ZnO puro como catalisador foi de apenas 53% após 60 min de irradiação UV, e o melhor valor encontrado foi para o óxido de zinco dopado com 5% em massa de paládio, sendo essa taxa igual à 98%, com mesmo tempo de irradiação (60 min). Os resultados desta pesquisa indicaram que o ZnO dopado com Pd, apresenta maior eficiência fotocatalítica comparado ao óxido de zinco puro. Todavia, apesar da alta taxa de degradação observada para o óxido de zinco dopado com Pd, deve-se considerar que os experimentos foram conduzidos sob irradiação ultravioleta e não sob luz visível, o que dificulta o uso comercial de tais óxidos.

Desta forma, os estudos de fotodegradação do corante VC utilizando os óxidos de zinco puro e dopado com diferentes teores de Al^{3+} sintetizados no presente trabalho, revelam-se de grande importância. Uma vez que os óxidos foram obtidos por um método simples, rápido e de baixo custo, que utiliza água como solvente, e os experimentos de atividade fotocatalítica foram conduzidos simulando a radiação solar, revelando bons valores de taxa de degradação, o presente trabalho possibilita a viabilidade de aplicação dos respectivos óxidos na degradação de efluentes reais. Além disso, vale destacar que existem até o momento poucos trabalhos na literatura que reportam o uso de semicondutores à base de óxidos nanoestruturados como

catalisadores para a degradação deste corante específico, o Vermelho Congo, o que torna o presente estudo ainda mais relevante.

5.2.2. Atividade fotocatalítica do óxido de alumínio puro e dopado com zinco

5.2.2.1. Efeito do pH da solução

Como o óxido de alumínio possui propriedades diferentes das do óxido de zinco, conseqüentemente os dopados $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } x$ também vão exibir comportamento diferente. Assim, fez-se o estudo das melhores condições para os experimentos de fotocatalise utilizando o óxido de alumínio com maior teor de Zn^{2+} dopante, o $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 10\%$, na concentração de $1,000 \text{ g L}^{-1}$. Os valores de pH iniciais, semelhantemente ao estudo usando os óxidos $\text{ZnO-Al } x$, foram fixados em 3,0; 7,0; 10,0 e 12,0. As porcentagens de redução de absorbância, calculados por meio da equação 14, em função do tempo de irradiação, no comprimento de onda de máxima absorção do corante VC ($\lambda_{\text{max}}=498 \text{ nm}$) são apresentados na Figura 29.

A partir da Figura 29 nota-se claramente o comportamento diferenciado do óxido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 10\%$ em relação ao óxido $\text{ZnO-Al } 10\%$ (Figura 26). Neste caso, em nenhum dos valores de pH investigados houve redução de absorbância de 100%. Quando o pH inicial foi ajustado em 3,0 e em 10,0 observa-se através dos valores negativos de redução de absorção, que não houve reação de fotodegradação do corante, mas apenas um equilíbrio de adsorção-dessorção. Provavelmente, porque nestes valores de pH, onde segundo os resultados de pH_{pcz} , a carga do catalisador é positiva, a adsorção tenha sido favorecida pela interação eletrostática com os grupos sulfonato. A adsorção pode ter sido forte o suficiente para saturar a superfície do óxido com o corante, impedindo a ativação do catalisador pela radiação, conseqüentemente não formando as cargas fotogeradas (e^- , h^+) necessárias para o processo de fotocatalise.

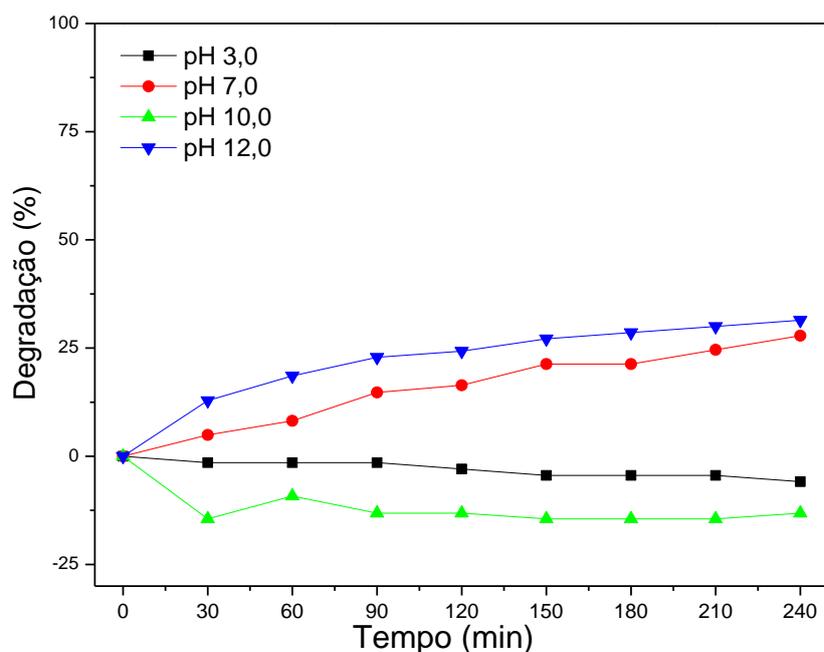


Figura 29 - Porcentagem de degradação do corante Vermelho Congo (VC) em função do tempo de irradiação utilizando como fotocatalisador o óxido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 10% ($1,000 \text{ g L}^{-1}$) em diferentes valores de pH inicial.

Entretanto, quando o pH inicial foi ajustado em pH 7,0 e em 12,0, o processo de fotodegradação foi favorecido, como pode ser observado na Figura 29 com o aumento da redução de absorvância do corante em seu λ_{max} . Nestes valores de pH a interação entre a superfície do catalisador e a molécula do corante, pode ter sido menos intensa, favorecendo a troca de moléculas adsorvidas na superfície do óxido. Além disso, nessa troca de moléculas na superfície, a possível camada de corante formada foi desfeita, e a radiação pode ter conseguido atingir a superfície do catalisador excitando-o, e então formando os pares de e^- e h^+ ; possibilitando assim a ocorrência de reações fotocatalíticas, e promovendo a degradação do corante VC. Neste caso, acredita-se que para os óxidos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ x, o fator predominante para favorecer a reação fotocatalítica seja a magnitude da interação eletrostática entre o catalisador e o corante, que por sua vez, também depende fortemente do pH do meio.

As constantes de velocidade aparente (k_{ap}) encontradas para as reações nos pH iguais a 7,0 e 12,0; as quais exibiram cinética de primeira ordem, foram de $0,11 \times 10^{-2}$ e $0,13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Nos valores de pH iguais a 3,0 e 10,0 não foi possível estimar os valores de k_{ap} , uma vez que não houve reação de fotodegradação. Assim, como os valores de k_{ap} nas reações de fotodegradação do corante VC usando o óxido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 10% nos valores de pH igual a 7,0 e 12,0 são semelhantes, para a realização dos demais

experimentos, o pH inicial das soluções foi fixado em 12,0; a fim de se comparar os resultados com os obtidos utilizando os óxidos de zinco puro e dopados com alumínio testados anteriormente também em pH igual a 12,0.

5.2.2.2. Efeito da concentração de catalisador na solução

Tendo encontrado o melhor pH para os experimentos de fotocatalise utilizando como catalisadores os óxidos de alumínio dopados com zinco, foi avaliada a influência da concentração de catalisador na solução. Os experimentos foram então realizados com o pH inicial fixado em 12,0, utilizando-se como catalisador o óxido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 10% e variando-se sua concentração em 0,125; 0,250; 0,500 e 1,000 g L^{-1} . A influência da concentração de catalisador na cinética de degradação do corante Vermelho Congo pode ser observada na Figura 30 e os espectros de absorvância na região do UV-Vis do corante obtidos durante os experimentos encontram-se no Apêndice 2. As constantes de velocidade aparente (k_{ap}) determinadas a partir da equação 9 para esta reações encontram-se na Tabela 7.

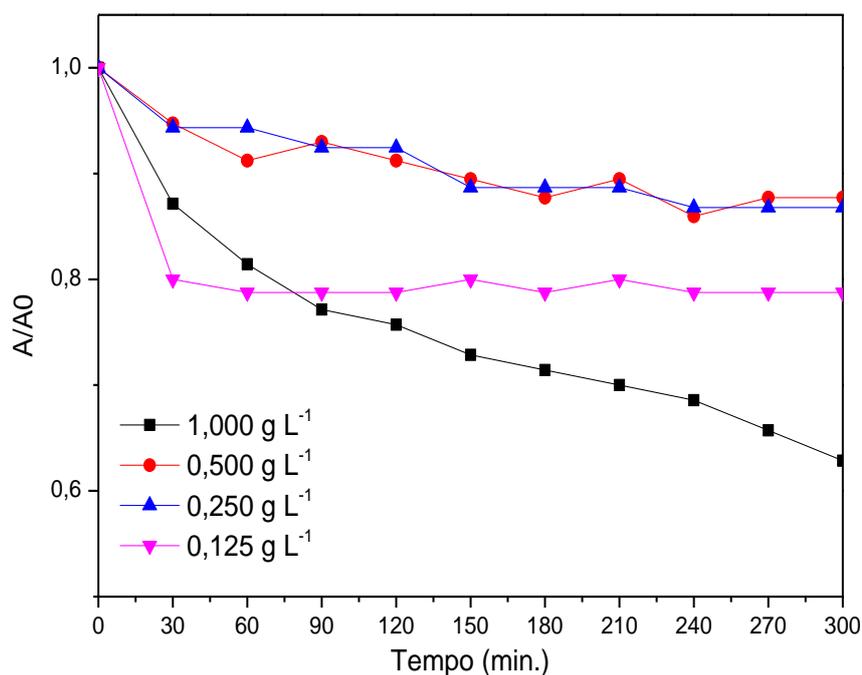


Figura 30 - Cinética de degradação para comparação do efeito da concentração do catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}$ 10% na fotodegradação do corante VC.

Pela Tabela 7 é possível notar que o melhor comportamento cinético foi observado para o experimento utilizando a concentração de catalisador igual a 1,000 g

L^{-1} , sendo que nesta concentração obteve-se o maior valor de k_{ap} de $0,13 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, assim escolheu-se esta concentração para dar continuidade aos estudos da atividade fotocatalítica dos demais óxidos de alumínio dopados com zinco.

Tabela 7 - Constantes de velocidade aparente (k_{ap}) obtidas para as reações de primeira ordem de degradação fotocatalítica do VC sob luz visível, utilizando Al_2O_3 -Zn 10% como catalisador em diferentes concentrações, e pH inicial fixado em pH 12,0 em temperatura ambiente ($\approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Concentração do catalisador Al_2O_3 -Zn 10% (g L^{-1})	k_{ap} (10^{-2} min^{-1})
0,125	0,0037
0,250	0,0043
0,500	0,0038
1,000	0,1300

5.2.2.3. Efeito do teor de íons Zn^{2+} na atividade fotocatalítica dos óxidos Al_2O_3 - $Zn x$

Após os experimentos preliminares que indicaram os melhores parâmetros para os experimentos de fotodegradação utilizando os óxidos de alumínio dopados com zinco são de pH 12,0 e concentração de catalisador de $1,000 \text{ g } L^{-1}$, aplicou-se estas condições aos demais óxidos, Al_2O_3 , Al_2O_3 -Zn 1%, Al_2O_3 -Zn 3% e Al_2O_3 -Zn 5%. Os resultados de cinética de degradação obtidos para tais experimentos encontram-se na Figura 31, e os espectros de absorvância na região do UV-Vis do corante obtido durante os experimentos encontram-se no Apêndice 2. Nota-se na Figura 31(a) que a inserção de íons Zn^{2+} na estrutura cristalina do Al_2O_3 , neste caso também não afetou o perfil cinético de primeira ordem para a degradação do corante VC.

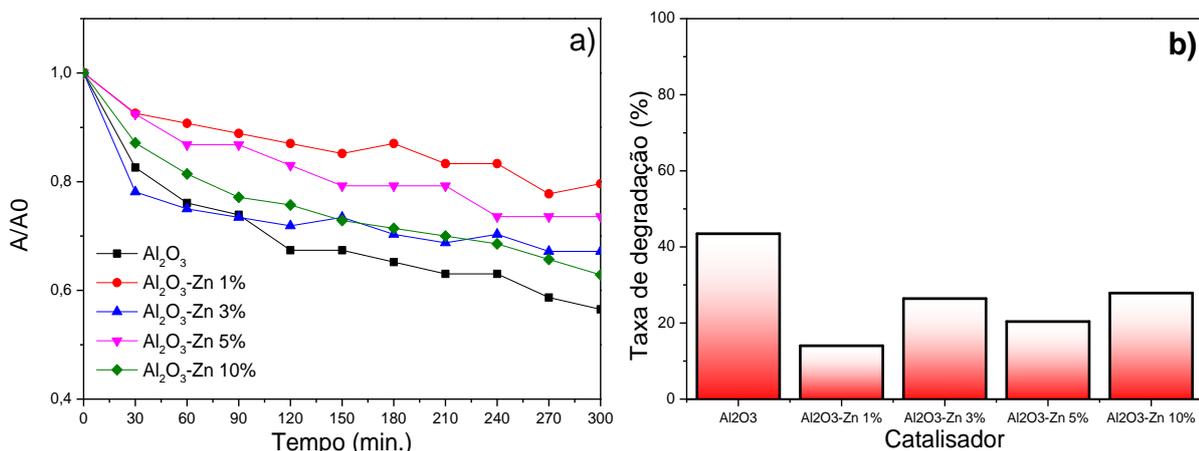


Figura 31 - a) Cinética de fotodegradação do corante VC, utilizando como catalisadores o Al₂O₃ puro e dopado com 1,3,5 e 10% de Zn²⁺ na concentração de 1,000 g L⁻¹ e pH 12,0; b) Taxa de degradação do VC utilizando diferentes catalisadores após irradiação por 300 minutos de irradiação com luz visível.

A partir dos resultados obtidos, e plotando-se $\ln A/A_0$ versus o tempo de irradiação, e fazendo o ajuste linear foi possível estimar as constantes de velocidade aparente (k_{ap}) para as reações por meio da equação 9, e estas encontram-se na Tabela 8. Na Figura 31(b), encontram-se as taxas de degradação do Vermelho Congo obtidas utilizando os óxidos de alumínio dopados com diferentes teores de Zn²⁺ (Al₂O₃-Zn x) como catalisadores, após 300 min de irradiação sob luz visível. A taxa de degradação do corante foi obtida a partir da equação 14, onde não foi possível observar uma relação linear entre o grau de dopagem e a eficiência fotocatalítica dos óxidos. O Al₂O₃ puro apresentou desempenho superior aos óxidos dopados com zinco, degradando aproximadamente 43% de corante após 300 min de irradiação. Dentre os óxidos dopados, o que apresentou melhor eficiência na fotodegradação do VC foi o óxido de alumínio dopado com 10% de zinco, degradando aproximadamente 28% do corante VC. E os que apresentaram menor desempenho fotocatalítico foram os óxidos de alumínio dopados com 1, 3 e 5% de Zn²⁺, degradando em média 20% do corante VC.

Tabela 8 - Constantes de velocidade aparente (k_{ap}) obtida para as reações de primeira ordem de degradação fotocatalítica do VC, utilizando os óxidos nanoestruturados $Al_2O_3-Zn_x$ ($1,000 \text{ g L}^{-1}$) como catalisadores em pH 12,0 em temperatura ambiente ($\approx 30 \text{ }^\circ\text{C}$).

Catalisador	k (10^{-2} min^{-1})
Al_2O_3	0,16
Al_2O_3-Zn 1%	0,06
Al_2O_3-Zn 3%	0,09
Al_2O_3-Zn 5%	0,07
Al_2O_3-Zn 10%	0,13

A menor atividade fotocatalítica dos óxidos $Al_2O_3-Zn_x$ em relação aos óxidos $ZnO-Al_x$, pode também estar relacionada à sua maior intensidade luminescente como revelado nos espectros de fotoluminescência (Figura 20(b)). Como já discutido anteriormente, a intensidade de emissão fotoluminescente, está relacionada à rápida taxa de recombinação entre os elétrons e vacâncias foto gerados [159,177]. Como estes se recombinam rapidamente, não há tempo suficiente para que ocorra a degradação fotocatalítica e assim, a eficiência fotocatalítica destes óxidos é comprometida. Outra possibilidade para a menor atividade fotocatalítica dos óxidos $Al_2O_3-Zn_x$ em relação ao Al_2O_3 puro, pode ser à significativa diminuição da área superficial dos mesmos, sendo que o óxido de alumínio puro apresenta uma área superficial de $104,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e quando dopado com 10% em mol de íons Zn^{2+} diminui para $41,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Tabela 3).

A literatura reporta a obtenção de compósitos de óxido de alumínio com outros óxidos metálicos, tais como, Mn_3O_4 [179] ZnO [159] e TiO_2 [85], para a preparação de óxidos mistos e aplicação em reações fotocatalíticas. Asif, S.A.B. et al (2015), prepararam óxido misto de Al_2O_3 e Mn_3O_4 em proporções molares de 50:50, e aplicaram o compósito na fotodegradação do corante Azul Cresil Brilhante sob irradiação visível, e encontram que o nanomaterial possui boa atividade fotocatalítica, degradando aproximadamente 65% do corante em pH 10,0 e aproximadamente 50% em pH 5,0 [179]. Stojadinovic, S. et al (2015), prepararam óxidos mistos de Al_2O_3 e ZnO , e avaliaram as propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do compósito, o qual degradou cerca de 50% do corante Alaranjado de Metila, após 12 h de irradiação,

utilizando uma lâmpada que simula a radiação solar [159]. Ismail, A.A. et al (2015) sintetizaram nanocompósitos de Al_2O_3 e TiO_2 com diferentes proporções em massa, e avaliaram o potencial fotocatalítico dos compósitos na fotodegradação do pesticida Imazapyr, os resultados obtidos revelaram que o compósito com 2% em massa de óxido de alumínio degradou aproximadamente 98% do pesticida após 120 min de irradiação UV [85].

Como já foi enfatizado anteriormente, até o momento existem poucos estudos relacionados à dopagem do óxido de alumínio com outros metais, bem como, sobre o estudo da aplicação destes materiais como catalisadores em reações de fotodegradação, sendo, portanto este estudo um dos primeiros a relatar a síntese e caracterização de Al_2O_3 dopado com Zn^{2+} , e ainda, sua aplicação na fotodegradação de poluentes orgânicos como o corante VC.

6. CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar e caracterizar óxidos puros e dopados de zinco e alumínio ZnO , Al_2O_3 , ZnO-Al_x e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn}_x$, com x igual a 1, 3, 5 e 10% em mol do respectivo dopante, utilizando um método simples e de baixo custo, o método sol-gel modificado. Os espectros de FTIR dos óxidos sintetizados revelaram a presença de bandas de absorção características de vibrações Zn-O e Al-O nos óxidos puros e dopados, confirmando a formação destes. Os difratogramas de raios-X mostraram que o ZnO puro e dopado com 1, 3, 5 e 10% em mol de Al^{3+} , calcinados em atmosfera de ar a 500°C , possuem boa cristalinidade e apresentam uma única fase cristalina característica do ZnO , levando a crer que os íons Al^{3+} foram efetivamente incorporados na rede cristalina do óxido de zinco. O Al_2O_3 puro mostrou elevada dependência entre a temperatura de calcinação do precursor e sua cristalinidade. Para o Al_2O_3 puro calcinado a 1100°C , foi possível identificar duas fases cristalinas da alumina: a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, sendo esta última uma fase de transição para a fase alfa, termodinamicamente mais estável. Nos DRX dos óxidos de alumínio dopados com 1, 3, 5 e 10% em mol de Zn^{2+} nenhum pico característico de fase secundária de ZnO foi identificado. Os espectros Raman indicaram que a dopagem do ZnO com íons Al^{3+} , bem como, a dopagem do Al_2O_3 com íons Zn^{2+} influencia na organização estrutural dos

respectivos óxidos e aumenta a quantidade de defeitos estruturais, como as vacâncias de oxigênio.

Os espectros de absorção fotoacústica na região do UV-Vis mostraram bandas características do ZnO e Al₂O₃ nos respectivos óxidos puros e dopados, as quais sofreram um ligeiro “red shift” com a inserção dos íons dopantes. A energia de banda gap (E_g) de ambos os óxidos (ZnO e Al₂O₃) diminuiu com a dopagem. A E_g estimada para o ZnO puro foi de $3,12 \pm 0,01$ eV, enquanto que o óxido dopado ZnO-Al 3% apresentou E_g de $2,95 \pm 0,01$ eV. Por sua vez, o valor de E_g obtido para Al₂O₃ foi de $4,01 \pm 0,04$ eV e para o óxido Al₂O₃-Zn 10% igual à $3,88 \pm 0,10$ eV.

Os espectros de fotoluminescência dos óxidos indicaram que a presença de íons Al³⁺ na estrutura cristalina do ZnO aumenta a intensidade de sua emissão fotoluminescente. Por outro lado, a presença de íons Zn²⁺ na estrutura do Al₂O₃ provoca significativa diminuição em sua emissão fotoluminescente. Estes resultados podem ser atribuídos a defeitos estruturais promovidos pela inserção dos respectivos íons dopantes em ambos os óxidos.

Os resultados de pH_{pzc} indicaram que em pH inferior a 9,91, a superfície de todos os óxidos encontra-se positivamente carregada, o que possibilita uma previsão da interação destes com o corante Vermelho Congo, nos experimentos de fotocatalise. Foi possível constatar também que o aumento no teor de íons de Al³⁺ na matriz de ZnO aumenta sua área superficial de 21,93 para 45,83 m² g⁻¹; enquanto que o aumento do teor de Zn²⁺ no Al₂O₃ diminui sua área superficial de 104,18 para 41,42 m² g⁻¹.

As imagens obtidas por MET para os óxidos sintetizados revelaram que em todos os casos as nanopartículas encontram-se aglomeradas e, em geral, com tamanhos próximos aos estimados a partir da equação de Scherrer. As imagens obtidas por MEV para estes óxidos indicaram que os aglomerados de partículas de Al₂O₃ puro e dopado com íons Zn²⁺, formam estruturas alongadas, semelhantes à *nanoneedles*. As nanopartículas dos óxidos dopados ZnO-Al x apresentam-se mais compactadas quando comparadas ao ZnO puro, formando estruturas semelhantes a lamelas.

De maneira geral, os estudos de fotocatalise demonstraram que a atividade fotocatalítica dos óxidos ZnO-Al x é superior à dos óxidos Al₂O₃-Zn x para a degradação do corante Vermelho Congo sob luz visível, sendo as melhores condições experimentais obtidas em pH 12,0 e concentração de catalisador de 1,000 g L⁻¹, para a concentração do corante VC igual a 20 mg L⁻¹. Verificou-se também, para todos os sistemas investigados, que o pH foi o parâmetro fundamental para que as reações de

fotocatálise ocorressem, influenciando de maneira expressiva a carga superficial de ambos, catalisadores (óxidos) e corante, favorecendo ou não a interação entre eles. Além disso, a baixa atividade fotocatalítica encontrada para alguns óxidos pode estar relacionada à intensa fotoluminescência destes, já que esta reflete em uma maior taxa de recombinação entre as cargas fotogeradas (elétrons e vacâncias), inibindo o mecanismo necessário para a fotocatalise. A taxa de degradação do corante VC obtida após 300 minutos de irradiação sob luz visível, utilizando ZnO como catalisador foi de 96%, seguido do ZnO-Al 1% que degradou cerca de 80%. Com relação ao Al₂O₃, este degradou aproximadamente 43%, seguido do Al₂O₃-Zn 10%, o qual degradou 28% do corante Vermelho Congo.

De maneira geral, o presente trabalho demonstrou que o método sol-gel modificado possibilitou a obtenção de óxidos puros e dopados de zinco e alumínio, com propriedades estruturais e ópticas interessantes e ainda, que estes óxidos possuem boa atividade fotocatalítica frente à degradação do corante VC sob irradiação com luz visível, quando comparado a outros estudos reportados na literatura. Além disso, o Al₂O₃ nanoestruturado sintetizado neste trabalho, exibiu uma ampla e intensa emissão na região do verde (550 nm), despertando o interesse de pesquisadores que vislumbram a possibilidade de empregar este nanomaterial em sistemas fotoluminescentes, como em LEDs, por exemplo.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

Com relação às perspectivas futuras do presente trabalho, pretende-se ainda investigar as propriedades elétricas dos óxidos puros e dopados de zinco e alumínio sintetizados, bem como, avaliar a citotoxicidade destes óxidos, a fim de incorporá-los em matrizes poliméricas biocompatíveis, sob a forma de filmes e fibras, visando aplicações biomédicas.

REFERÊNCIAS

1. DURÁN, N.; MATTOSSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **NANOTECNOLOGIA: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicações.** São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2006.
2. SANCHEZ-DOMINGUEZ, C. N. et al. Nanoparticles vs Cancer: A Multifunctional Tool. **Current Topics in Medicinal Chemistry**, v. 14, p. 664-675, 2014.
3. MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. OS NANOMATERIAIS E A DESCOBERTA DE NOVOS MUNDOS NA BANCADA DO QUÍMICO. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.
4. KIM, J.; YER, I. Characterization of ZnO nanowires grown on Ga-doped ZnO transparent conductive thin films: Effect of deposition temperature of Ga-doped ZnO thin films. **Ceramics International**, v. 42, n. 2 - Part B, p. 3304-3308, 2016.
5. KAVIYARASAN, K. et al. Sonochemical synthesis of Cu₂O nanocubes for enhanced chemiluminescence applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 388-393, 2016.
6. ZHANG, X. et al. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanosheets photoelectrocatalyst on Ti mesh for degradation of norfloxacin: Influence of pickling agents. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 43, p. 47-54, 2016.
7. AHMAD, M. et al. Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 697-704, 2013.
8. GUPTA, M. et al. Physico-chemical analysis of pure and Zn Doped Cd ferrites (Cd_{1-x}Zn_xFe₂O₄) nanofabricated by Pechini sol-gel method. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 116, p. 75-85, 2015.
9. BAJAJ, N. S.; OMANWAR, S. K. Low-temperature stearic acid sol-gel synthesis of alpha-Al₂O₃. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 75, p. 1-5, 2015.
10. ARIER, U. O. A.; TEPEHAN, F. Z. Influence of Al₂O₃:TiO₂ ratio on the structural and optical properties of TiO₂-Al₂O₃ nano-composite films produced by sol gel method. **Composites Part B: Engineering**, v. 58, p. 147-151, 2014.
11. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica.** 4ª. ed. São Paulo: Bookman, 2008.
12. MALDONADO, F.; STASHANS, A. Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, n. 5, p. 784-787, 2010.
13. MALLIKA, A. N. et al. Synthesis and optical characterization of aluminum doped ZnO nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, p. 12171-12177, 2014.

14. ABED, C. et al. Mg doping induced high structural quality of sol-gel ZnO nanocrystals: Application in photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 855-863, 2015.
15. KLAUSSON, D. et al. Study on photocatalytic activity of ZnO nanoneedles, nanorods, pyramids and hierarchical structures obtained by spray pyrolysis method. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 31, p. 315-324, 2015.
16. SIULEIMAN, S. et al. Photodegradation of Orange II by ZnO and TiO₂ powders and nanowire ZnO and ZnO/TiO₂ thin films. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 460, p. 408-413, 2014.
17. ZHENG, X. et al. Construction of ZnO/TiO₂ photonic crystal heterostructures for enhanced photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 168-169, p. 408-415, 2015.
18. WANG, S. et al. Structure and photocatalytic property of Mo-doped TiO₂ nanoparticles. **Powder Technology**, v. 244, p. 9-15, 2013.
19. VELMURUGAN, R.; SWAMINATHAN, M. An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 95, p. 942-950, 2011.
20. KUMAR, R. et al. Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye. **Ceramics International**, v. 41, n. 6, p. 7773-7782, 2015.
21. ELIMAN, R. G.; WILLIAMS, J. S. Advances in ion beam modification of semiconductors. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 19, n. 1, p. 49-67, 2015.
22. CHAGAS, L. H. et al. Obtaining aluminas from the thermal decomposition of their different precursors: An ²⁷Al MAS NMR and X-ray powder diffraction studies. **Materials Research Bulletin**, v. 49, p. 216-222, 2014.
23. PARK, S. J.; CHOI, D. J. CVD synthesis of Al₂O₃ nanotubular structures using a powder source. **Ceramics International**, v. 40, n. 6, p. 7923-7929, 2014.
24. EL-NADJAR, W. et al. Infrared investigation on surface properties of alumina obtained using recent templating routes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 158, p. 88-98, 2012.
25. HU, B. et al. Optical properties of amorphous Al₂O₃ thin films prepared by a sol-gel process. **Ceramics International**, v. 40, p. 14133-14139, 2014.
26. TERZIC, A. et al. Analytical modeling of activation procedure applied in α - alumina thermo-mechanical synthesis. **Ceramics International**, v. 41, p. 11908-11917, 2015.

27. TIZAOUI, C.; GRIMA, N. Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 463-473, 2011.
28. EL-SHARKAWY, E. A.; SOLIMAR, A. Y.; AL-AMER, K. M. Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, n. 2, p. 498-508, 2007.
29. TOPKAYA, E. et al. Pure ZnO and composite ZnO/TiO₂ catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 430, p. 6-11, 2014.
30. LIN, C.; HSU, L. Removal of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using P-25 TiO₂ and ZnO photocatalysts: A comparative study. **Powder Technology**, v. 2013, p. 351-355, 2013.
31. HOFFMAN, M. R. et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, 1995.
32. TOKODE, O. et al. Controlled periodic illumination in semiconductor photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, p. In Press, 2015.
33. FERNANDES, M. F. M.; FILEGUEIRAS, C. A. L. Um panorama da nanotecnologia no Brasil (e seus macro-desafios). **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2205-2213, 2008.
34. SAGADEVAN, S.; PERIASAMY, M. Recent Trends in Nanobiosensors and their applications - A Review. **REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE**, v. 36, p. 62-69, 2014.
35. CAVALCANTI, R. P. et al. Photocatalytic treatment of metoprolol with B-doped TiO₂: Effect of water matrix, toxicological evaluation and identification of intermediates. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 176-177, p. 173-182, 2015.
36. XIAO, F. et al. One-Dimensional Hybrid Nanostructures for Heterogeneous Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. **Small**, v. 11, n. 18, p. 2115-2131, 2015.
37. LIN, Y.; REN, J.; QU, X. Catalytically Active Nanomaterials: A Promising Candidate for Artificial Enzymes. **Accounts of Chemical Research**, v. 47, p. 1097-1105, 2014.
38. SMART, L.; E., M. **Solid state chemistry - An introduction**. 1^a. ed. London-UK: Chapman & Hall, 1992.
39. CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução**. 5^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

40. LEE, J. D. **Química orgânica não tão concisa**. 5^a. ed. São Paulo: Edgard Bluncher, 1999.
41. MOURA, D. C. et al. Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ as anode. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 5, p. 13-20, 2016.
42. ZHANG, X. et al. Hydrothermal synthesis of TiO₂ nanosheets photoelectrocatalyst on Ti mesh for degradation of norfloxacin: Influence of pickling agents. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 43, p. 47-54, 2016.
43. PEKAREK, S.; MIKES, J.; KRYSA, J. Comparative study of TiO₂ and ZnO photocatalysts for the enhancement of ozone generation by surface dielectric barrier discharge in air. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 122-128, 2015.
44. SRINATHA, N.; NAIR, K. G. M.; ANGADI, B. Microstructure, electronic structure and optical properties of combustion synthesized Co doped ZnO nanoparticles. **Physica B: Condensed Matter**, v. 474, p. 97-104, 2015.
45. YAN, L.; UDDIN, A.; WANG, H. ZnO Tetrapods: Synthesis and Applications in Solar Cells. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 5, n. 19, p. 1-14, 2015.
46. SIRELKHATIM, A. et al. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 219-242, 2015.
47. YANG, J. et al. Synthesis of ZnO nanosheets via electrodeposition method and their optical properties, growth mechanism. **Optical Materials**, v. 46, p. 179-185, 2015.
48. NISKAREN, M. et al. Porphyrin adsorbed on the (10[1 with combining macron]0) surface of the wurtzite structure of ZnO – conformation induced effects on the electron transfer characteristics. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 17408-17418, 2013.
49. HEMBRAN, K. et al. High performance varistors prepared from doped ZnO nanopowders made by pilot-scale flame spray pyrolyzer: Sintering, microstructure and properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 13, p. 3535-3544, 2015.
50. BARATTO, C. et al. Gas sensing study of ZnO nanowire heterostructured with NiO for detection of pollutant gases. **Procedia Engineering**, v. 87, p. 1091-1094, 2014.
51. YU-YING, X. et al. Fabrication and characterization of three-dimensional core-shell structure ZnO photonic crystals by magnetron sputtering based on opal template. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, n. 16-17, p. 2484-2488, 2010.
52. SHI, Q. et al. Single-phased emission-tunable Mg-doped ZnO phosphors for white LEDs. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 553, p. 172-176, 2013.

53. YOU, Q. et al. Blue shift in absorption edge and widening of band gap of ZnO by Al doping and Al–N co-doping. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 528-533, 2015.
54. HU, J. et al. Controllable synthesis of branched hierarchical ZnO nanorod arrays for highly sensitive hydrazine detection. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 434-441, 2016.
55. YI, S. et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Fe/ZnO for rhodamine B degradation and its photogenerated charge transfer properties. **Applied Surface Science**, v. 319, p. 230-236, 2014.
56. SHINDE, S. S. et al. Zinc oxide mediated heterogeneous photocatalytic degradation of organic species under solar radiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 104, n. 3, p. 425-433, 2011.
57. YANG, J. et al. Size-controllable synthesis and photocatalytic performance of ZnO hollow spheres. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 713-719, 2015.
58. HUANG, N. et al. One-step pyrolytic synthesis of ZnO nanorods with enhanced photocatalytic activity and high photostability under visible light and UV light irradiation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 919-929, 2015.
59. SHI, R. et al. ZnO flower: Self-assembly growth from nanosheets with exposed View the MathML source facet, white emission, and enhanced photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 366, p. 506-513, 2016.
60. KWAK, C. et al. Vapor-phase growth of urchin-like Mg-doped ZnO nanowire networks and their application to highly sensitive and selective detection of ethanol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 223, p. 527-534, 2016.
61. JADHAV, J.; BISWAS, S. Shape-controlled magnetic nanoplatelets of Ni-doped ZnO synthesized via a chemical precursor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 664, p. 71-82, 2016.
62. JIMENEZ-HERNANDEZ, L. et al. 3-mercaptopropionic acid surface modification of Cu-doped ZnO nanoparticles: Their properties and peroxidase conjugation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 489, p. 351-359, 2016.
63. LEE, H. J. et al. Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 199-206, 2015.
64. GUILOUFI, I. et al. Ga-doped ZnO for adsorption of heavy metals from aqueous solution. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, n. 1, p. 102-106, 2016.
65. BECHAMBI, O.; SAYADI, S.; NAJJA, W. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and

- photodegradation mechanism. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 201-210, 2015.
66. SU, C. Y. et al. Evaluation of the microstructural and photocatalytic properties of aluminum-doped zinc oxide coatings deposited by plasma spraying. **Thin Solid Films**, v. 544, p. 170-174, 2013.
67. HSIAO, K.; LIAO, S.; CHEN, Y. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nanostructured Al-doped ZnO powders prepared by spray pyrolysis. **Materials Science and Engineering A**, v. 447, p. 71-76, 2007.
68. GHANIZADEH, S. et al. Synthesis of nano α -alumina powders using hydrothermal and precipitation routes: a comparative study. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 1311-1319, 2014.
69. PARK, S. J. et al. Growth and mechanism of one-dimensional Al₂O₃ nanostructures grown by chemical vapor deposition from an Al powder source. **Journal of Crystal Growth**, v. 361, p. 189-194, 2012.
70. XUE, Y. et al. Synthesis and hydrogen absorption of high-specific-surface ultrafine theta-Al₂O₃ nanowires. **Journal of Crystal Growth**, v. 382, p. 52-55, 2013.
71. BOUMAZA, A. et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 1171-1176, 2009.
72. YEN, F. S. et al. Theta- to Alpha-phase transformation subsystem induced by Alpha-Al₂O₃ -seeding in boehmite-derived nano-sized alumina powders. **Journal of Crystal Growth**, v. 249, p. 283-293, 2003.
73. NEMADE, K. R.; WAGHULEY, S. A. Low temperature synthesis of semiconducting α -Al₂O₃ quantum dots. **Ceramics International**, v. 40, p. 6109-6113, 2014.
74. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2^a. ed. EUA: John Wiley & Sons, 1976.
75. JU, M. et al. Tuning the energy band-gap of crystalline gallium oxide to enhance photocatalytic water splitting: mixed-phase junctions. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 40, p. 17005-17014, 2014.
76. FERREIRA, V. **Processamento e caracterização mecânica e tribológica do composto Al₂O₃-NbC**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, p. 151. 2001.
77. ROSÁRIO, D. C. C. **Estudo da influência dos íons Mg²⁺ e Zr⁴⁺ na transição de fase amorfo-gama da alumina**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 91. 2012.
78. MOZALEV, A. et al. Nanostructured anodic-alumina-based dielectrics for high-

- frequency integral capacitors. **Thin Solid Films**, v. 550, p. 486-494, 2014.
79. HUANG, J. et al. Fabrication of ZnO/Al₂O₃ core-shell nanostructures and crystalline Al₂O₃ nanotube. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 5917-5920, 2008.
 80. SHOJAIE-BAHAABAD, M.; TAHERI-NASSAJ, E. Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method. **Materials Letters**, v. 62, p. 3364-3366, 2008.
 81. JIAN-HONG, Y. et al. Synthesis of crystalline γ -Al₂O₃ with high purity. **Transactions of nonferrous metals society of China**, , v. 19, p. 1237-1242, .
 82. ZHANG, T. et al. Fabrication of biomorphic Al₂O₃ ceramics with hierarchical architectures by templating of cotton fibers. **Ceramics International**, v. 40, p. 13703- 13707, 2014.
 83. NAGUI, S.; ALI, J.; SAEED, S. Synthesis and Characterization of Ru/Al₂O₃ Nanocatalyst for Ammonia Synthesis. **Iranian Journal of chemistry & chemical engineering**, v. 34, n. 1, p. 1-9, 2015.
 84. KARUNAKARAN, C. et al. Absorption, emission, charge transfer resistance and photocatalytic activity of Al₂O₃/TiO₂ core/shell nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, v. 83, p. 659-667, 2015.
 85. ISMAIL, A. A. et al. Photocatalytic degradation of imazapyr using mesoporous Al₂O₃-TiO₂ nanocomposites. **Separation and Purification Technology**, v. 145, p. 147-153, 2015.
 86. LIMA, M. K. et al. Co-doped ZnO nanoparticles synthesized by an adapted sol-gel method: effects on the structural, optical, photocatalytic and antibacterial properties. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, p. 301-309, 2014.
 87. WAN, X. et al. Morphology controlled syntheses of Cu-doped ZnO, tubular Zn(Cu)O and Ag decorated tubular Zn(Cu)O microcrystals for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 272, p. 58-68, 2015.
 88. ZHOU, X. et al. Nanostructured Energetic Composites: Synthesis, Ignition/Combustion Modeling, and Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 3058-3071, 2014.
 89. ASSAKER, K. et al. Zn-TiO₂ mesoporous oxides prepared by mechanical milling. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 649, p. 1-10, 2015.
 90. DERAKHSHANDEH, P. G.; SOEEMANNEJAD, J.; JANCZAK, J. Sonochemical synthesis of a new nano-sized cerium(III) coordination polymer and its conversion to nanocerium. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 26, p. 273-280, 2015.
 91. KIM, H.; LEE, C.; KIM, B. Sonochemical synthesis of silica particles and their size control. **Applied Surface Science**, v. doi:10.1016/j.apsusc.2015.12.048, p. In

Press, 2015.

92. CHATEL, G.; NOVIKOVA, L.; PETIT, S. How efficiently combine sonochemistry and clay science? **Applied Clay Science**, v. 119, n. 2, p. 193-201, 2016.
93. AN, L. et al. Controlled additive-free hydrothermal synthesis and characterization of uniform hydroxyapatite nanobelts. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 3104-3112, 2016.
94. FENG, W. et al. Solvothermal synthesis of ZnO with different morphologies in dimethylacetamide media. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2250-2256, 2016.
95. LI, C. et al. Microwave-solvothermal synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles. **Materials Letters**, v. 107, p. 23-26, 2013.
96. RAMASAMI, A. K.; REDDY, M. V.; BALAKRISHNA, G. R. Combustion synthesis and characterization of NiO nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 194-202, 2015.
97. PANDEY, P.; KURCHANIA, R.; HAQUE, F. Z. Structural, diffused reflectance and photoluminescence study of cerium doped ZnO nanoparticles synthesized through simple sol–gel method. **Optik**, v. 126, p. 3310-3315, 2015.
98. ZNAIDI, L. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. **Materials Science and Engineering: B**, v. 174, n. 1-3, p. 18-30, 2010.
99. FERNANDES, D. M. et al. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110-115, 2009.
100. SILVA, M. F. et al. Nanometric particle size and phase controlled synthesis and characterization of γ -Fe₂O₃ or ($\alpha + \gamma$)-Fe₂O₃ by a modified sol-gel method. **Journal of Applied Physic**, v. 114, n. 10, p. 104311, 2013.
101. CICILIATI, M. A. et al. Fe-doped ZnO nanoparticles: Synthesis by a modified sol–gel method and characterization. **Materials Letters**, v. 159, p. 84-86, 2015.
102. SADDOLAHKHAMI, A. et al. A detailed optical investigation of ZnO@ZnS core – shell nanoparticles and their photocatalytic activity at different pH values. **Ceramics International**, v. 41, p. 7174-7184, 2015.
103. SURI, R. P. S. et al. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Hazardous Organic Contaminants in Water. **Water Environment Research**, v. 65, n. 5, p. 665-673, 1993.
104. SHEKOFTEH-GOHARI, M.; HABIBI-YANGJEH, A. Ultrasonic-assisted preparation of novel ternary ZnO/AgI/Fe₃O₄ nanocomposites as magnetically separable visible-light-driven photocatalysts with excellent activity. **Journal of**

- Colloid and Interface Science**, v. 461, p. 144-153, 2016.
105. SENTHILRAJA, A. et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of co-doped Ag–Au–ZnO for MB dye degradation under UV-A light. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 22, p. 83-91, 2014.
 106. ELANGOVAN, S. V. et al. Synthesis and characterization of sodium doped ZnO nanocrystals and its application to photocatalysis. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 901-907, 2015.
 107. BOUHAMED, H.; BAKLOUTI, S. Synthesis and characterization of Al₂O₃/ZnO nanocomposite by pressureless sintering. **Powder Technology**, v. 264, p. 278-290, 2014.
 108. BENHAOUA, B.; RAHAL, A.; BENRAMADI, S. The Structural, optical and electrical properties of nanocrystalline ZnO:Al thin films. **Superlattices and Microstructures**, v. 68, p. 38-47, 2014.
 109. TAJIZADEGAN, H. et al. A high activity adsorbent of ZnO–Al₂O₃ nanocomposite particles: Synthesis, characterization and dye removal efficiency. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 317-322, 2013.
 110. HASSAN, M.; ZHAO, Y.; BING, X. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development. **Chemical Engineering Journal**, v. 285, p. 264-275, 2016.
 111. VERBRUGGEN, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 64-82, 2015.
 112. LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 92, n. 2, p. 671-698, 1993.
 113. KOSMULSKI, M. The pH-Dependent Surface Charging and the Points of Zero Charge. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 253, p. 77-87, 2002.
 114. MCCAFFERTY, E. Relationship between the isoelectric point (pH_{pzc}) and the potential of zero charge (E_{pzc}) for passive metals. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1630-1637, 2010.
 115. SOUZA, R. P. **Fotodegradação artificial e solar de efluente têxtil: avaliação da atividade fotocatalítica dos catalisadores TiO₂, ZnO e Nb₂O₅**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Maringá. Departamento de Química. Maringá, p. 131. 2014.
 116. SAMAD, J. E. et al. Determining surface composition of mixed oxides with pH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 436, p. 204-210, 2014.
 117. PAZ, D. S. **Síntese e caracterização do composto TiO₂ dopado com Nitrogênio e estudo de sua atividade fotocatalítica sob luz visível e irradiação solar**.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria. Programa de Pós graduação em Engenharia de Processos. Santa Maria, RS, p. 91. 2012.

118. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª. ed. São Paulo: Bookman, 2002.
119. SABNIS, R. W. **Handbook of Biological Dyes and Stains - Synthesis and Industrial Applications**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.
120. SABNIS, R. W. **Handbook of Acid-Base Indicators**. San Francisco - U.S.A.: CRC Press, 2007.
121. SHU, J. et al. Adsorption removal of Congo red from aqueous solution by polyhedral Cu₂O nanoparticles: Kinetics, isotherms, thermodynamics and mechanism analysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 633, p. 338-346, 2015.
122. LEI, C. et al. Hierarchical NiO–SiO₂ composite hollow microspheres with enhanced adsorption affinity towards Congo red in water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 238-246, 2016.
123. SRILAKSHMI, C.; SARAF, R. Ag-doped hydroxyapatite as efficient adsorbent for removal of Congo red dye from aqueous solution: Synthesis, kinetic and equilibrium adsorption isotherm analysis. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 219, p. 134-144, 2016.
124. YUAN, B. et al. Schiff base – Chitosan grafted l-monoguluronic acid as a novel solid-phase adsorbent for removal of congo red. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 82, p. 355-360, 2016.
125. SEHATI, S.; ENTEZARI, M. H. Sono-intercalation of CdS nanoparticles into the layers of titanate facilitates the sunlight degradation of Congo red. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 462, p. 130-139, 2016.
126. LJUBAS, D.; SMOLJANIC, G.; JUVETIC, N. Degradation of Methyl Orange and Congo Red dyes by using TiO₂ nanoparticles activated by the solar and the solar-like radiation. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 83-91, 2015.
127. GUY, N.; CAKAR, S.; OZACAR, M. Comparison of palladium/zinc oxide photocatalysts prepared by different palladium doping methods for congo red degradation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 466, p. 128-137, 2016.
128. AL-GHAMDI, A. A. et al. Semiconducting properties of Al doped ZnO thin films. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 131, p. 512-517, 2014.
129. WANG, Y. et al. Microwave dielectric properties of Al-doped ZnO powders synthesized by coprecipitation method. **Ceramics International**, v. 39, p. 8723-8727, 2013.

130. GURBUZ, O.; GUNER, S. Role of annealing temperature on electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films. **Ceramics International**, v. 41, n. 3, p. 3968-3974, 2015.
131. PRAHAS, D. et al. Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 40, p. 32-42, 2008.
132. HABIBI, M. H.; RAHMATI, M. H. Fabrication and characterization of ZnO@CdS core-shell nanostructure using acetate precursors: XRD, FESEM, DRS, FTIR studies and effects of cadmium ion concentration on band gap. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 133, p. 13-18, 2014.
133. SINGH, G. P. et al. Modification in structural and optical properties of ZnO, CeO₂ doped Al₂O₃-PbO-B₂O₃ glasses. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 08, p. 1250-1255, 2012.
134. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
135. ASHOKKUMAR, M.; MUTHUKUMARAN, S. Microstructure, optical and FTIR studies of Ni, Cu co-doped ZnO nanoparticles by co-precipitation method. **Optical Materials**, v. 37, p. 671-678, 2014.
136. CUNHA, G. C.; ROMÃO, L. P. C.; MACEDO, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. **Powder Technology**, v. 254, p. 344-351, 2014.
137. NEHRU, L. C.; SWAMINATHAN, V.; SANJUVIRAJA, C. Rapid synthesis of nanocrystalline ZnO by a microwave-assisted combustion method. **Powder Technology**, v. 226, p. 29-33, 2012.
138. LI, Q. et al. Controllable microwave and ultrasonic wave combined synthesis of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 567, p. 1-9, 2013.
139. ZHANG, Y.; HAN, J. Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al₂O₃. **Materials Letters**, v. 60, n. 20, p. 2522-2525, 2006.
140. ROSÁRIO, D. C. C. **Estudo da influência dos íons Mg²⁺ e Zr⁴⁺ na transição de fase amorfo-gama da alumina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 91.. 2012.
141. LI, J. et al. Influence of fluorides on phase transition of α -Al₂O₃ formation. **Ceramics International**, v. 33, p. 919-923, 2007.
142. WANG, H. et al. Synthesis of millimeter-scale Al₂O₃ ceramic hollow spheres by an improved emulsion microencapsulation method. **Ceramics International**, v. 41, p. 4959-4965, 2015.

143. GOLDMAN, A. **Handbook of Modern Ferromagnetic Materials**. Boston: Kluwer Academic Publishers , 1999.
144. WANG, Y. et al. Enhanced Dielectric Properties and High-Temperature Microwave Absorption Performance of Zn-Doped Al₂O₃ Ceramic. **Journal of Electronic Materials**, v. 44, n. 7, p. 2353-2358, 2015.
145. NEVES, N. et al. Aluminum doped zinc oxide sputtering targets obtained from nanostructured powders: Processing and application. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 4381-4391, 2012.
146. ZHANG, Y.; HAN, J. Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al₂O₃. **Materials Letters**, v. 60, p. 2522-2525, 2006.
147. OJHA, A. K. et al. Influence of crystal size on the electron–phonon coupling in ZnO nanocrystals investigated by Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 72, p. 90-96, 2014.
148. DAS, J. et al. Micro-Raman and XPS studies of pure ZnO ceramics. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 10, p. 2492-2497, 2010.
149. HADZIC, B. et al. Raman study of surface optical phonons in ZnO(Mn) nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 585, p. 214-219, 2014.
150. ZHANG, R. et al. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. **Solid State Sciences**, v. 11, n. 4, p. 865-869, 2009.
151. LORITE, I. et al. Doping, carriers and intergrain fields in ZnO films: An impedance and confocal Raman spectroscopy study. **Thin Solid Films**, v. 548, p. 657-660, 2013.
152. YOO, R. et al. Highly sensitive gas sensor based on Al-doped ZnO nanoparticles for detection of dimethyl methylphosphonate as a chemical warfare agent simulant. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 217-223, 2015.
153. ESKANDARI, M.; AHMADI, V.; AHMADI, S. H. Growth of Al-doped ZnO nanorod arrays on the substrate at low temperature. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 42, n. 5, p. 1683-1686, 2010.
154. AMINZADEH, A.; SARIKHANI-FARD, H. Raman spectroscopic study of Ni/Al₂O₃ catalyst. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 55, n. 7-8, p. 1421-1425, 1999.
155. PORTO, S. P. S.; KHISHNAN, R. S. Raman Effect of Corundum. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, p. 1009-1012, 1967.
156. MISRA, A. et al. Thin film of aluminum oxide through pulsed laser deposition: a micro-Raman study. **Materials Science and Engineering: B**, v. 79, n. 1, p. 49-54, 2001.

157. LUI, Y. et al. Study of Raman spectra for γ -Al₂O₃ models by using first-principles method. **Solid State Communications**, v. 178, p. 16-22, 2014.
158. LAHA, T. et al. Synthesis of Nanostructured Spherical Aluminum Oxide Powders by Plasma Engineering. **METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A**, v. 36A, p. 301-309, 2005.
159. STOJADINOVIC, S. et al. Synthesis and characterization of Al₂O₃/ZnO coatings formed by plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 276, p. 573-579, 2015.
160. CHANG, H.; CHANG, Y. Fabrication of Al₂O₃ nanofluid by a plasma arc nanoparticles synthesis system. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 207, n. 1-3, p. 193-199, 2008.
161. TRINKLER, L. et al. Photoluminescence of Al₂O₃ nanopowders of different phases. **Optical Materials**, v. 34, p. 1553-1557, 2012.
162. SIRIET, G.; KUMAR, R.; SAJAL, V. Effects of aluminium doping on structural and photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. **Ceramics International**, v. 40, p. 4025-4031, 2014.
163. SAMANTA, P. K.; BANDYOPADHYAY, A. K. Chemical growth of hexagonal zinc oxide nanorods and their optical properties. **Applied Nanoscience**, v. 2, n. 2, p. 111-117, 2012.
164. ROY, N.; ROY, A. Growth and temperature dependent photoluminescence characteristics of ZnO tetrapods. **Ceramics International**, v. 41, p. 4154-4160, 2015.
165. LIN, B.; FU, Z.; JIA, Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 79, n. 7, p. 943-945, 2001.
166. SAMANTA, P. K.; SAHA, A. Wet chemical synthesis of ZnO nanoflakes and photoluminescence. **Optik**, v. 126, p. 3786-3788, 2015.
167. WANG, T. et al. Growth, optical, and electrical properties of nonpolar m-plane ZnO on p-Si substrates with Al₂O₃ buffer layers. **Applied Physics Letters**, v. 100, p. 011901, 2012.
168. PUSTOVAROV, V. A. et al. Oxygen vacancy in Al₂O₃: Photoluminescence study and first-principle simulation. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 6319-6322, 2011.
169. LI, P. G.; LEI, M.; TANG, W. H. Raman and photoluminescence properties of α -Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure. **Materials Letters**, v. 64, p. 161-163, 2010.
170. ITOU, M.; FUJIWARA, A.; UCHINO, T. Reversible Photoinduced Interconversion of Color Centers in r-Al₂O₃ Prepared under Vacuum. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 20949-20957, 2009.

171. SUWANBOON, S. et al. Structural and optical properties of undoped and aluminium doped zinc oxide nanoparticles via precipitation method at low temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 462, p. 335-339, 2008.
172. CEJKA, J. Organized mesoporous alumina: synthesis, structure and potential in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, p. 327-338, 2003.
173. BEDIMAN, A. B. et al. Design and preparation of high-surface-area Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts using a modified co-precipitation method for the water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 462-463, p. 220-226, 2013.
174. HAN, S. J. et al. Hydrogen production by steam reforming of ethanol over dual-templated Ni–Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**, v. in press, 2015.
175. ANANDAM, S. et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 266, n. 1-2, p. 149-157, 2007.
176. SABER, O. et al. Improvement of Photocatalytic Degradation of Naphthol Green B Under Solar Light Using Aluminum Doping of Zinc Oxide Nanoparticles. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 4615-4626, 2012.
177. LIQIANG, J. et al. Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 90, p. 1773-1787, 2006.
178. KATWAL, R. et al. Electrochemical synthesized copper oxide nanoparticles for enhanced photocatalytic and antimicrobial activity. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 31, p. 173-184, 2015.
179. ASIF, S. A.; KHAN, S. B.; ASIRI, A. M. Visible light functioning photocatalyst based on Al₂O₃ doped Mn₃O₄ nanomaterial for the degradation of organic toxin. **Nanoscale Research Letters**, v. 335, p. 1-10, 2015.

APÊNDICE

APÊNDICE 1 – Gráficos para obtenção dos pH_{pcz} dos óxidos nanoestruturados.

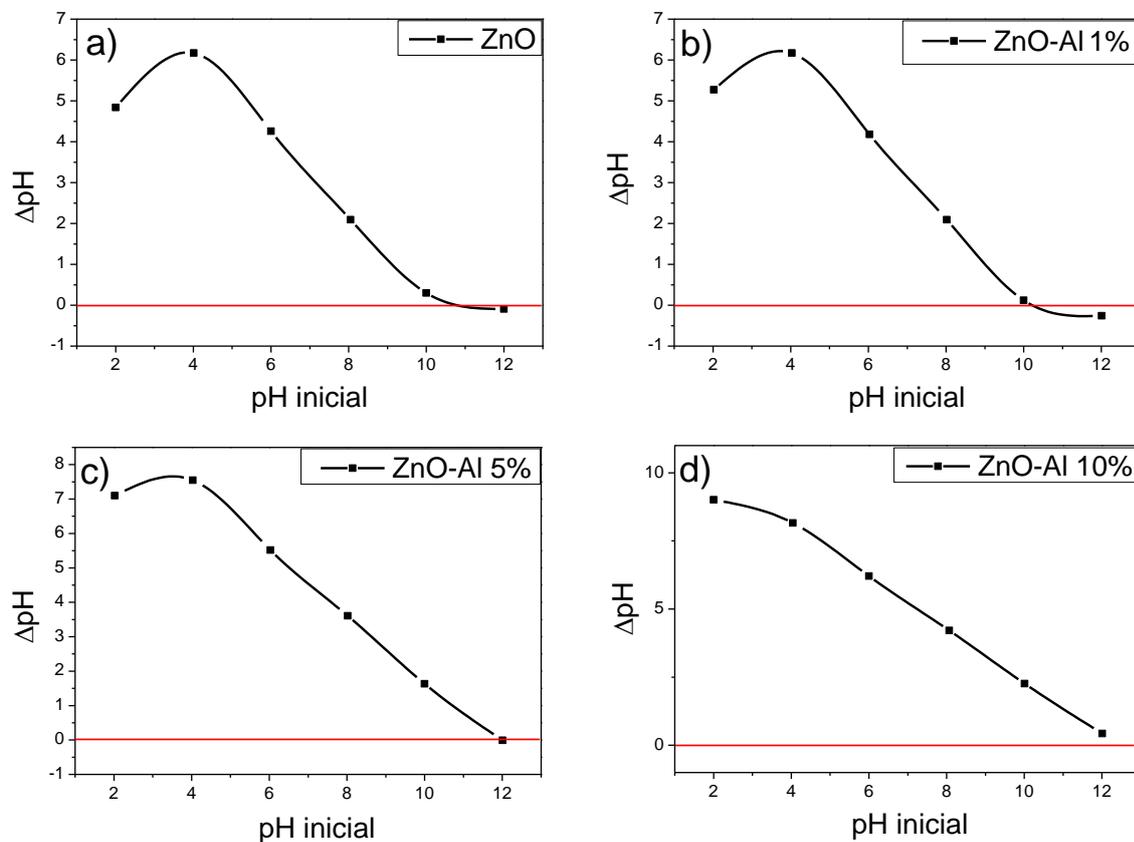


Figura A.1 – Plots de ΔpH versus $pH_{inicial}$ para a determinação dos valores de pH_{pcz} dos fotocatalisadores: a) ZnO; b) ZnO-Al 1%; c) ZnO-Al 5% e d) ZnO-Al 10%.

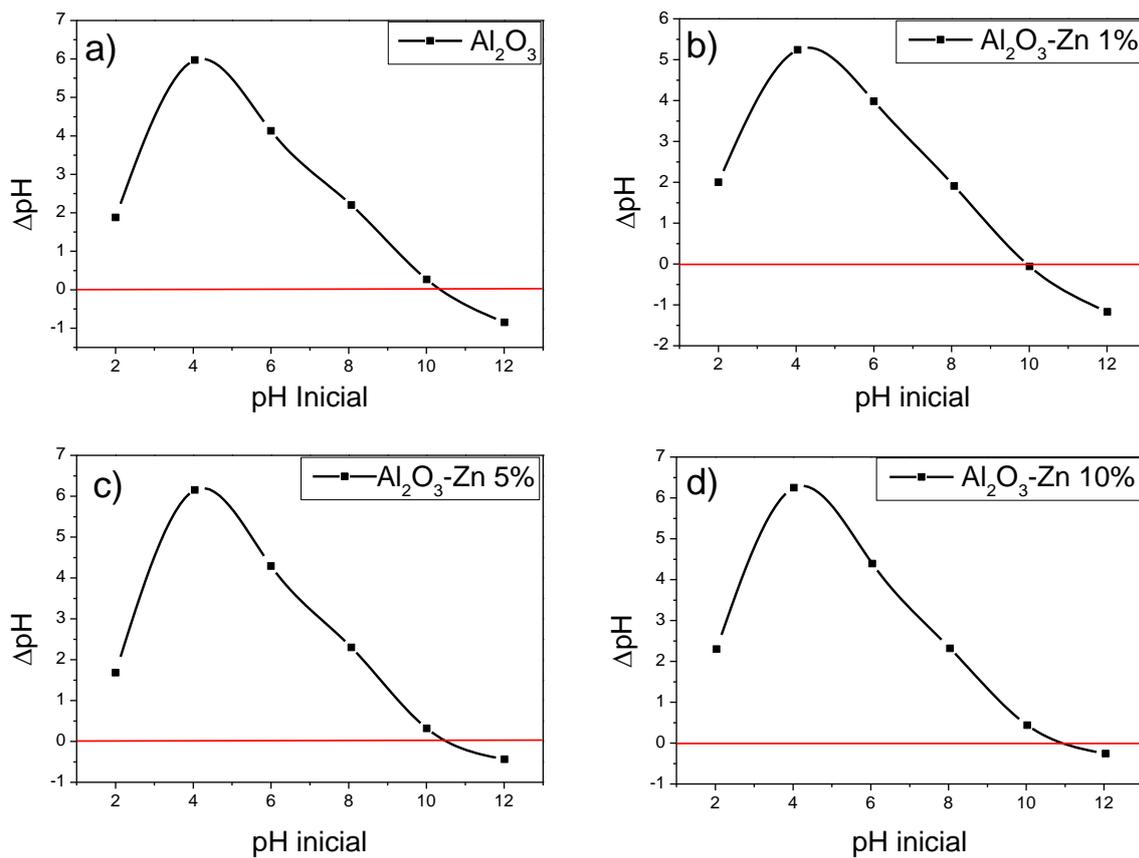


Figura A.2 - Plots de ΔpH versus pH inicial para a determinação dos valores de pH_{pcz} dos fotocatalisadores: a) Al_2O_3 ; b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn 1\%}$; c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn 5\%}$ e d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn 10\%}$.

APÊNDICE 2 – Fotólise do corante Vermelho Congo e espectros de absorção UV-Vis do VC usando diferentes catalisadores em diferentes concentrações.

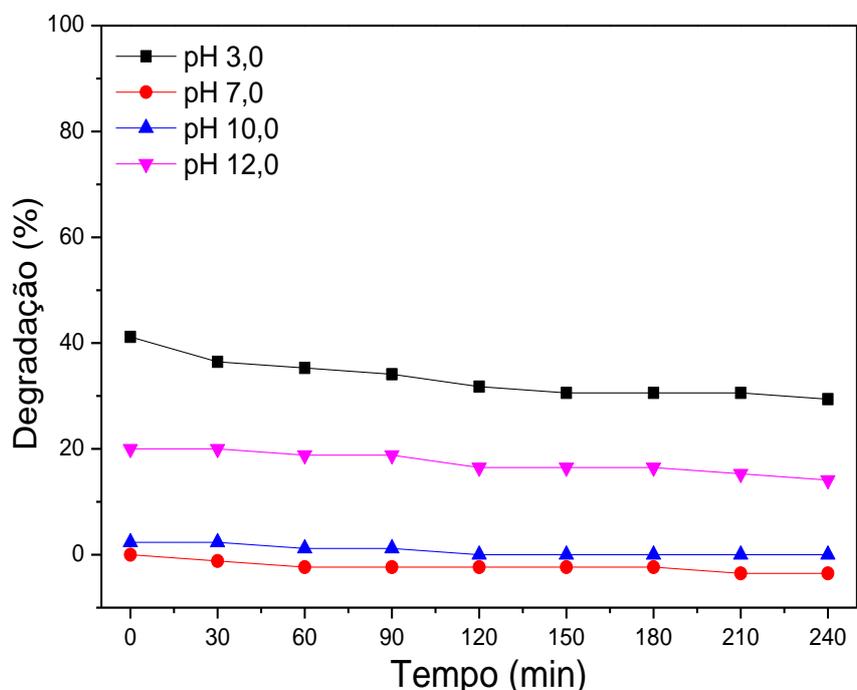


Figura A.3. - Porcentagem de degradação do corante Vermelho Congo (VC - 20 mg L⁻¹) na ausência de catalisador, após adição de HCl ou NaOH (ambos em 1 mol L⁻¹) para se obter diferentes valores de pH, em função do tempo de irradiação.

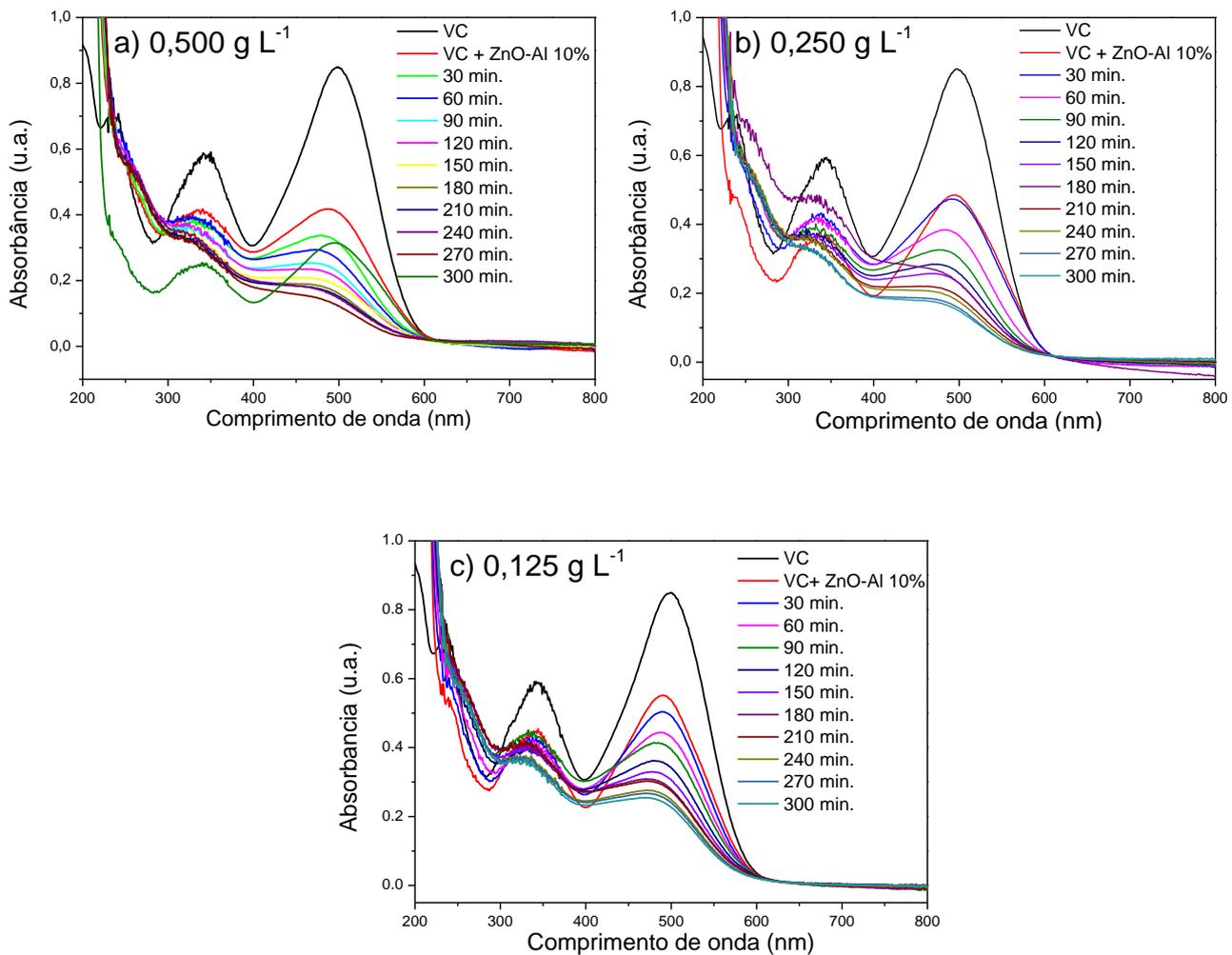


Figura A.4. – Espectros de absorção UV-Vis do corante Vermelho Congo durante sua fotodegradação, utilizando diferentes concentrações do catalisador ZnO-Al 10% em solução. a) $0,500 \text{ g L}^{-1}$; b) $0,250 \text{ g L}^{-1}$; c) $0,125 \text{ g L}^{-1}$.

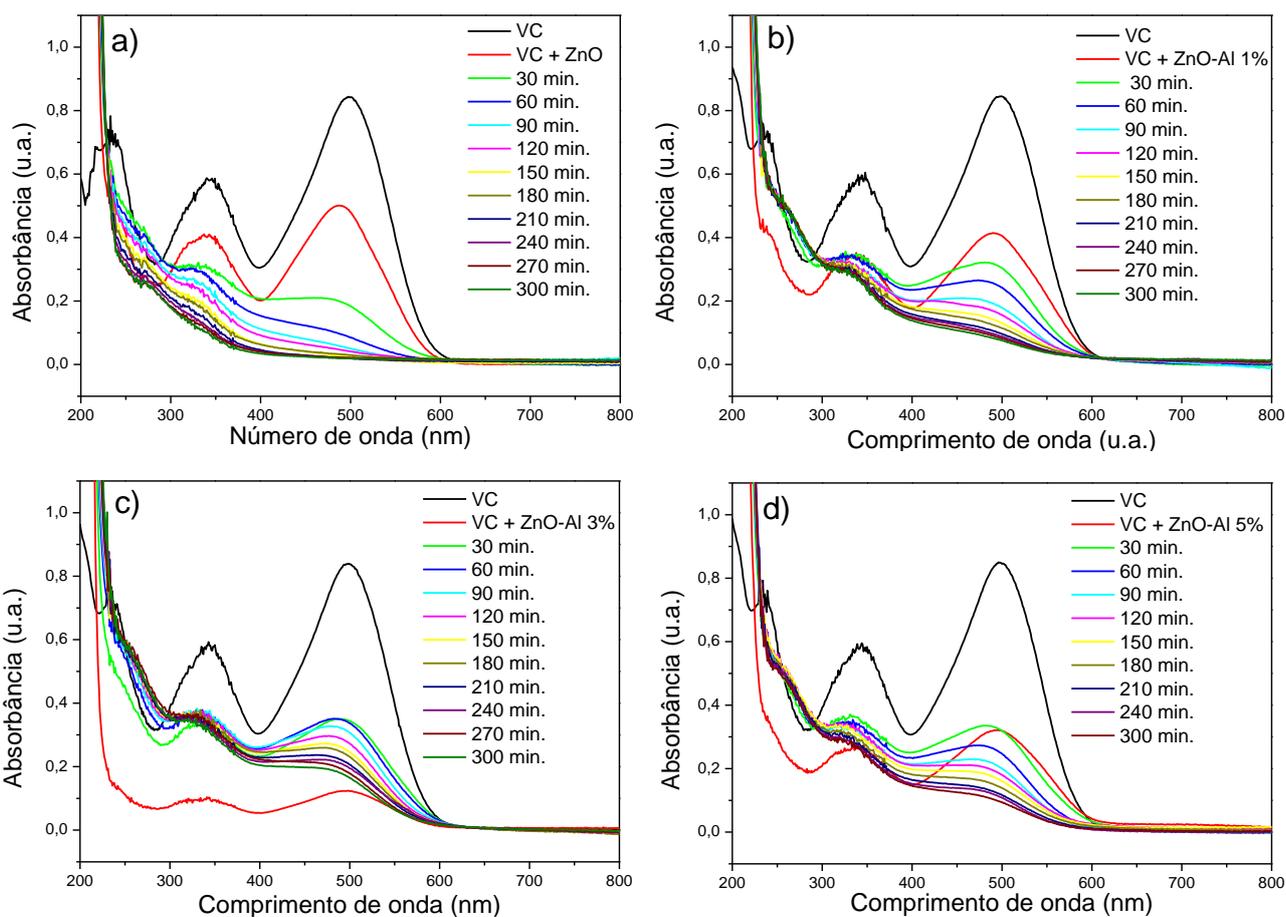


Figura A.5. – Espectros de absorção UV-Vis do corante Vermelho Congo durante sua fotodegradação, utilizando diferentes catalisadores na concentração de $1,000 \text{ g L}^{-1}$ em pH 12,0. a) ZnO; b) ZnO-Al 1%; c) ZnO-Al 3% e d) ZnO-Al 5%.

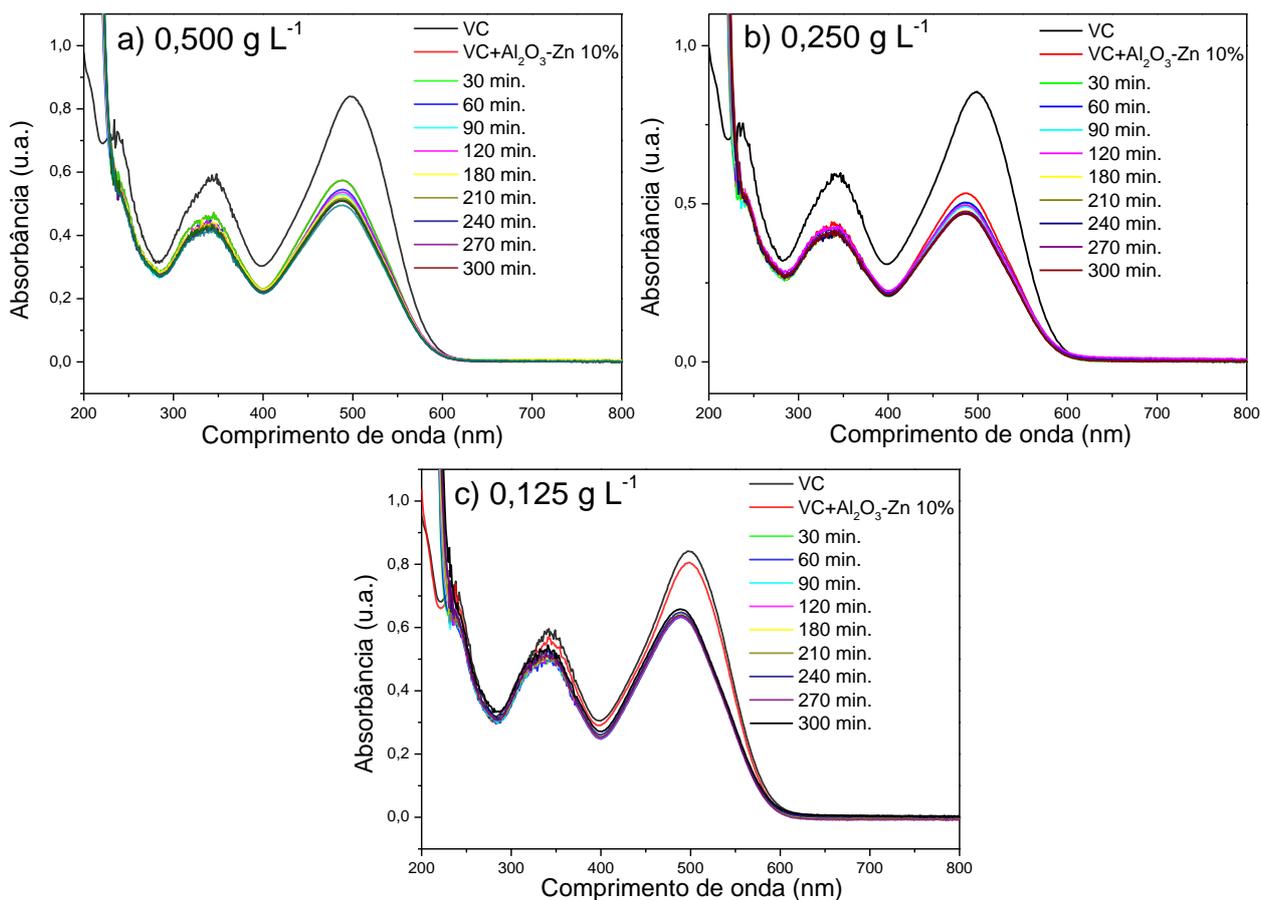


Figura A.6. – Espectros de absorção UV-Vis do corante Vermelho Congo durante sua fotodegradação, utilizando diferentes concentrações do catalisador Al₂O₃-Zn 10% em solução. a) 0,500 g L⁻¹; b) 0,250 g L⁻¹; c) 0,125 g L⁻¹.

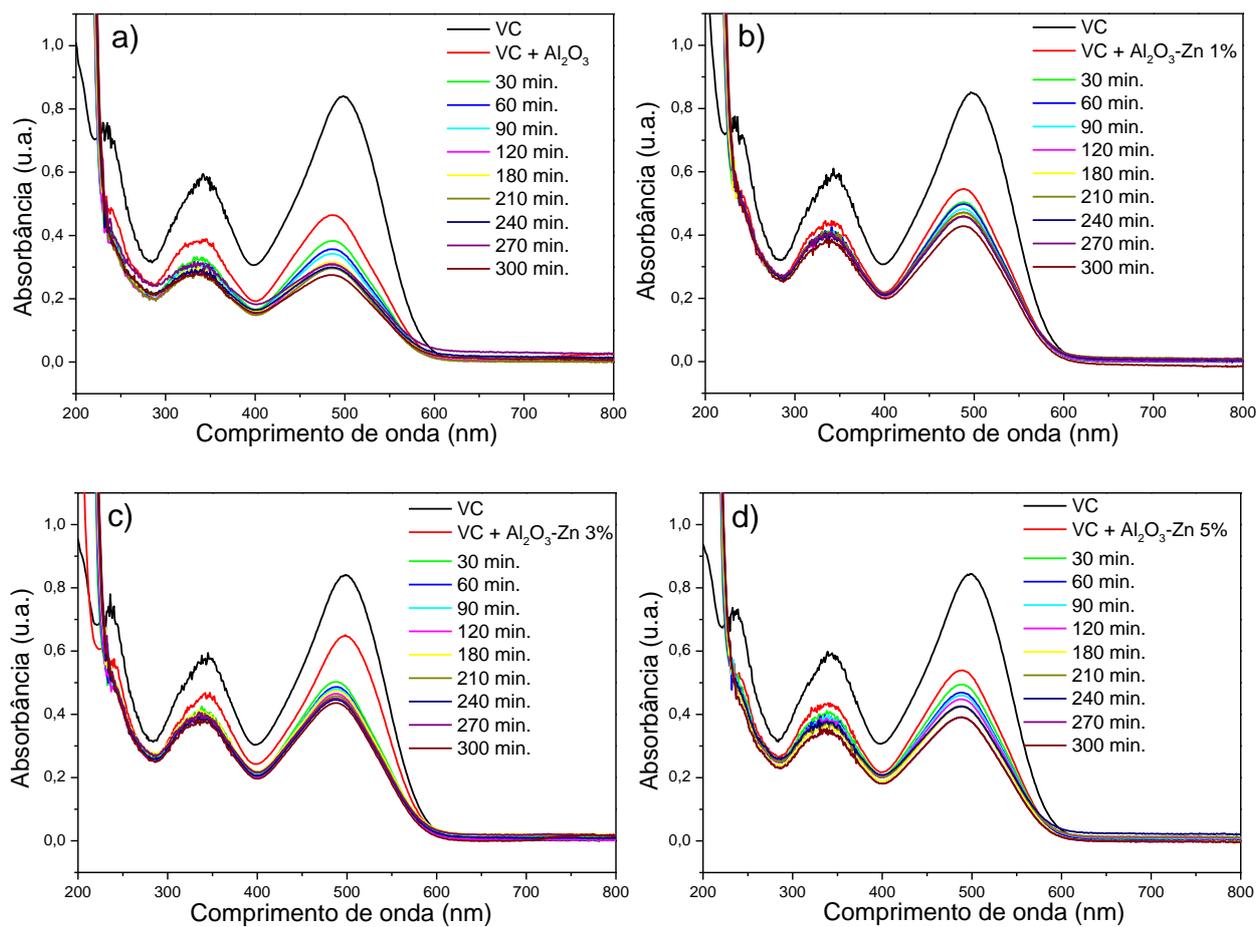


Figura A.7. – Espectros de absorção UV-Vis do corante Vermelho Congo durante sua fotodegradação, utilizando diferentes catalisadores na concentração de $1,000 \text{ g L}^{-1}$ em pH 12,0. a) Al_2O_3 ; b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 1\%$; c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 3\%$ e d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Zn } 5\%$.