



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

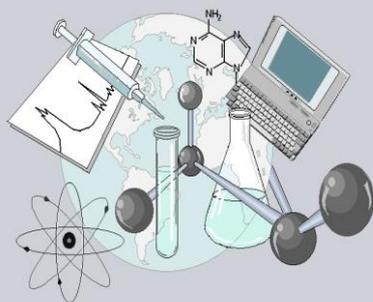
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**“Síntese e caracterização de nanopartículas de
óxido de zinco-ferro e uso na fotodegradação do
corante azul de metileno”**

Dissertação apresentada por
Mariani Armangni Ciciliati 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

Orientador: Prof. Dr. Edgardo
Alfonso Gomez Pineda

CE
CE



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, MARÇO/2015

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

C568s Ciciliati, Mariani Armagni
Síntese e caracterização de nanopartículas de
óxido de zinco-ferro e uso na fotodegradação do
corante azul de metileno / Mariani Armagni
Ciciliati. -- Maringá, 2015.
76 f.: il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gomez
Pineda.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de
Química, Programa de Pós-graduação em Química, 2015.

1. Nanotecnologia. 2. Nanopartículas - Óxido de
zinco. 3. Dopagem. 4. Fotocatálise. I. Pineda,
Edgardo Alfonso Gomez., orient. II. Universidade
Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas.
Departamento de Química. Programa de Pós-graduação
em Química. III. Título.

CDD 21. ed.541.3

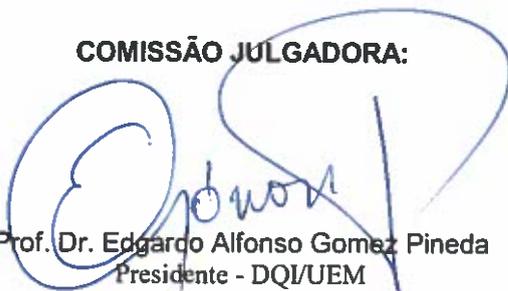


Universidade Estadual de Maringá

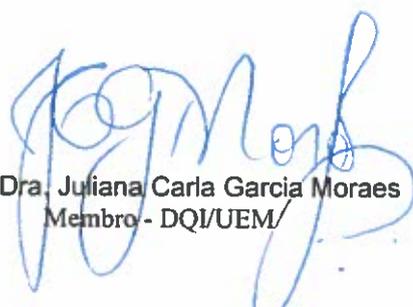
Centro de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Mariani Armagni Ciciliati**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 27 de março de 2015.

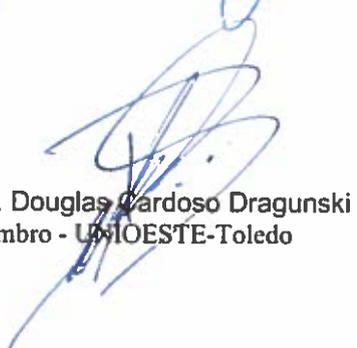
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Edgardo Alfonso Gomez Pineda
Presidente - DQI/UEM



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



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski
Membro - UNIOESTE-Toledo

Dedicatória

Dedico este trabalho...

A Deus, Pai de tudo.

À minha irmãzinha, Maria Paula, que mesmo não estando mais nesse mundo, continua me fazendo uma pessoa melhor.

À minha mãe, Olga, pelo exemplo de fé e coragem, e pelo apoio incondicional que sempre me deu.

Ao meu pai, que enquanto vivo, foi o meu exemplo de honestidade e amor.

À minha irmã Maristelli, que mesmo longe nunca saiu do meu lado.

Aos meus tios e primos, em especial à minha tia Tia Sueli, por todas as orações.

Sem vocês nada disso seria possível! Obrigada!

Dedicatória

- ❖ *A Deus, pela oportunidade de estar aqui, e por todas as graças recebidas.*
 - ❖ *A CAPES, pelo apoio financeiro.*
 - ❖ *Ao meu orientador Prof. Dr. Edgardo A. G. Pineda, pela paciência com a minha teimosia, pelos ensinamentos e pela amizade todos esses anos.*
 - ❖ *À Dr. Marcela Fernandes, pela amizade, conselhos, broncas, e principalmente por estar sempre presente na minha vida me ajudando.*
 - ❖ *As Prof. Dr. Ana Adélina W. Hechenleitner e Daniela Martins Fernandes de Oliveira por todos os conselhos preciosos.*
 - ❖ *À Michele Lima e Jéssica Andrade, pela amizade e pelas análises de DRX feitas, e a Elizangela Hafemann pelas análises de FTIR, e por toda ajuda.*
 - ❖ *À COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa) da UEM, e ao Prof. Dr. Antonio Medina Neto, pelos equipamentos disponibilizados.*
 - ❖ *À Prof. Dr. Juliana Garcia, por aceitar fazer parte da minha banca mais de uma vez, e por todas as sugestões dadas.*
 - ❖ *Ao Prof. Dr. Maurício Melo e ao Prof. Dr. Flávio Ivashita pela disponibilidade e por sempre me ajudarem na discussão dos resultados.*
 - ❖ *Aos amigos de laboratório, Bruna, Wílian, Rodrigo, pela companhia e por todos os cafés, que alegravam meus dias. Em especial à Laís, pela amizade de longa data.*
 - ❖ *A uma pessoa querida, Bruna, pela amizade, e por acreditar em mim.*
 - ❖ *Aos professores do Departamento de Química e Pós-Graduação em Química, pelo uso de equipamentos, nas preparações de amostras, pelo apoio e pela colaboração.*
-

Dedicatória

❖ *Aos secretários do Programa de Pós-Graduação em Química, Claudemir e Cristina pela atenção e colaboração.*

A todos que mesmo distantes, sejam família ou amigos, contribuíram com este trabalho.

Muito obrigada!

Mariani Armagni Ciciliati

*“Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da
morte não temeria mal algum, porque tu estás comigo;
a tua vara e o teu cajado me consolam.”*

Salmo 23

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados óxido de zinco, óxido de ferro, bem como óxidos de zinco-ferro em diferentes proporções dos metais, a partir de um método sol-gel modificado, com o objetivo de estudar as propriedades morfológicas, estruturais e ópticas dos óxidos mistos em relação aos puros. As amostras foram analisadas por FTIR, DRX, MET, UV-Vis, Raman e medidas de área superficial. O tamanho médio dos cristalitos variou de 25-10nm, diminuindo com a adição de íons ferro ao óxido de zinco. Os espectros de FTIR permitiram observar bandas referentes ao estiramento metal-oxigênio, e os difratogramas de raios-X mostraram alterações estruturais que ocorrem nas amostras em função da adição de diferentes teores de íons ferro no óxido de zinco. Foi possível observar que o método permitiu a dopagem da estrutura wurtzita de ZnO em até 1 mol% de Fe^{3+} . Os espectros de reflectância obtidos por UV-Vis mostraram uma diminuição nas energias de banda *gap* desde 3,1eV (ZnO) para 2,2 eV (amostra contendo 10 mol% de Fe^{3+}). Este fato foi atribuído às imperfeições causadas pela adição de átomos dopantes, comprovados por espectroscopia de espalhamento Raman. A área superficial aumentou significativamente com a adição de íons ferro. A atividade fotocatalítica dos óxidos foi determinada pela degradação do corante azul de metileno, e revelou que o ZnO apresenta melhor desempenho quando comparado aos demais óxidos sintetizados.

Palavras chaves:

Nanotecnologia; Óxido de zinco; dopagem; fotocatalise

ABSTRACT

In this work, zinc oxide, iron oxide and zinc-iron oxides were synthesized by a modified sol-gel method, in order to study the morphology, structure and other properties of these materials. The samples were analyzed by FTIR, XRD, TEM, Raman scattering spectroscopy, UV-Vis and surface area measurements. The crystallites average size of the synthesized samples was 25-10 nm, estimated by the Scherrer's equation. The FTIR spectra showed bands related to the metal-oxygen stretch, and X-ray diffractograms allowed to detect structural changes occurring in the samples due to the addition of different amounts of iron ions in zinc oxide. It was observed that the method allowed the doping of ZnO wurtzite structure with until approximately 1 mol% of iron ions. The reflectance spectra obtained by UV-Vis spectroscopy showed a decrease in band gap energy from 3.1 eV (ZnO) to 2.2 eV (sample containing 10mol% Fe³⁺). It was attributed to imperfections and defects caused by the addition of dopant atoms, as evidenced by Raman scattering spectroscopy. The surface area increased significantly with the addition of iron ions. The photocatalytic activity of the oxides was determined by the degradation of methylene blue dye, and revealed that the ZnO has a better performance when compared to other synthesized oxides.

Keywords:

Nanotechnology; zinc oxide; doping; photocatalysis

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. (a) Richard Feynman, considerado o precursor da nanotecnologia e ganhador do prêmio Nobel de Física em 1965; (b) Norio Taniguchi, introduziu o termo “nanotecnologia” para processos controlados na escala nanométrica.	10
Figura 2. Estrutura de bandas de um material isolante, condutor e semiconductor.....	14
Figura 3. Esquema de dopagem de uma estrutura cristalina (os átomos em amarelo são os denominados átomos dopantes).....	15
Figura 4. Estrutura de bandas para semicondutores extrínsecos do tipo n e do tipo p. Adaptado de Callister, Capítulo 19, 2008.	15
Figura 5. Representação do método sol gel. Adaptado de Znaidi, 2010.....	19
Figura 6. Estruturas cristalinas dos cristais de ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco e c) wurtzita.....	20
Figura 7. Diferentes morfologias de ZnO obtidas por Suwanboon et al., 2010	21
Figura 8. Modelo de célula unitária da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).....	22
Figura 9. MEV das partículas sintetizadas: (a), (b) e (c): 3% Fe-ZnO, (d) 1% Fe-ZnO e (e) 5% Fe-ZnO, obtidos por Bai et al., 2014.	24
Figura 10. Diagrama um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.....	26
Figura 11. Diagrama de blocos ilustrando um sistema de espectroscopia Raman.....	27
Figura 12. Método de absorção: quando a energia do feixe incidente corresponde à excitação da amostra para níveis de energia mais altos, a radiação P_0 é absorvida pela amostra resultando em um feixe transmitido de menor potência P.	28
Figura 13. Principais componentes de um instrumento de espectroscopia UV-Vis	29
Figura 14. Esquema representativo da esfera integradora espectrofotômetro UV-Vis	30
Figura 15. Esquema do processo de difração de raios-X em cristais.....	31
Figura 16. Esquema representativo do mecanismo de absorção de energia ($h\nu$) da nanopartícula de um semiconductor.	34
Figura 17. Estrutura química do azul de metileno.	35
Figura 18. Representação esquemática das etapas de síntese dos óxidos nanoestruturados.	38
Figura 19. Imagem das amostras sintetizadas dispostas de acordo com a concentração (%mol) de Fe^{3+}	38
Figura 20. Gráfico representativo de $(h\nu\alpha)^2$ versus $h\nu$ para determinação da energia de banda gap do ZnO.....	41
Figura 21. Câmara escura com equipamentos utilizados na fotocatalise.....	42
Figura 22. Representação esquemática dos experimentos de fotocatalise.	43
Figura 23. Espectros de FTIR das amostras: (a) Zn100 e (b) Fe100.....	45

Figura 24. Espectros de FTIR das amostras de óxidos de zinco e ferro obtidos: ___Fe1Zn99, ___Fe2Zn98, ___Fe5Zn95, ___Fe7Zn93, ___Fe9Zn91, ___Fe10Zn10.....	45
Figura 25. Difrátograma do cartão padrão do ZnO: ZnO (JCPDS 36-1451). Retirado do banco de dados JCPDS.....	46
Figura 26. Difrátograma dos cartões padrões do Fe ₂ O ₃ : A) Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃) (JCPDS 39-1346) e B) Hematita (α -Fe ₂ O ₃)(JCPDS 87-1166).....	46
Figura 27. (a) DRX dos óxidos nanoestruturados sintetizados variando a concentração de Zn ²⁺ e Fe ³⁺ . Na amostra Fe100 os planos marcados com * são referentes à maghemita e com # à hematita, e (b) Zoom ($2\theta = 28-40^\circ$) da amostra Fe10Zn100.....	47
Figura 28. Variação do ângulo 2θ devido à adição de Fe ³⁺ no ZnO, em diferentes concentrações.	48
Figura 29. Micrografias obtidas por MET das amostras (a) Zn100, (b) Fe2Zn98, (c) Fe5Zn95, (d) Fe7Zn93 – em escala de 50nm e (e) Fe100 – em escala de 10 nm.	50
Figura 30. Gráfico de reflectância versus comprimento de onda dos óxidos nanoestruturados: ___ Zn100, ___ Fe1Zn99, ___Fe2Zn98, ___Fe5Zn95, ___Fe7Zn93, ___ Fe9Zn91, ___ Fe10Zn90 e ___ Fe 100.	52
Figura 31. Gráfico de reflectância versus comprimento de onda das amostras: ___10% Fe ₂ O ₃ + 90% ZnO e ___ Fe10Zn90.....	53
Figura 32. Gráfico de $(h\nu FR)^2$ versus $h\nu$ para os óxidos nanoestruturados obtidos: ___ Zn100, ___Fe1Zn99, ___Fe2Zn98, ___Fe5Zn95, ___Fe7Zn93, ___Fe9Zn91, ___ Fe10Zn90 e ___Fe 100.....	54
Figura 33. Dados de energia de banda gap em função do teor de Fe ³⁺ dos óxidos nanoestruturados sintetizados. Desvio experimental de $\pm 0,1$	55
Figura 34. Espectros Raman dos óxidos nanoestruturados sintetizados variando a concentração de Zn ²⁺ e Fe ³⁺	56
Figura 35. Área superficial calculada em função do teor de Fe ³⁺ dos óxidos nanoestruturados sintetizados.....	58
Figura 36. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg utilizada na degradação da solução do corante azul de metileno.	60
Figura 37. Espectro de absorção UV-Vis do corante azul de metileno [4,00 mgL ⁻¹], depois de 120 min de irradiação, usando nanopartículas de ZnO [0,10 gL ⁻¹] como fotocatalisador, sendo ___0 min ___30 min ___60 min ___90 min e ___120 min.....	61
Figura 38. Curvas de degradação da solução do corante azul de metileno (MB) [4,00 mgL ⁻¹] na ausência e presença dos óxidos sintetizados [0,10 gL ⁻¹]: MB, Zn100, Fe1Zn99, Fe2Zn98, Fe5Zn95, Fe7Zn93, Fe9Zn91, Fe10Zn90 e Fe 100.....	61
Figura 39. Histograma da porcentagem de degradação de azul de metileno [4,00 mgL ⁻¹] na presença dos óxidos sintetizados [0,10 gL ⁻¹], com o tempo de irradiação da solução.	62

Figura 40. Curvas de degradação do corante azul de metileno (MB) [4,00 mgL⁻¹] na presença dos óxidos: mistura física 2% de Fe₂O₃ + 98% de ZnO, e Fe₂Zn98, ambos com [0,10 gL⁻¹]..... 64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Cronologia de alguns dos fatos mais importantes na história da nanotecnologia.	12
Tabela 2. Visão geral das propriedades e aplicações, a partir da dopagem de ZnO com íons ferro, por diversos métodos de síntese, reportados na literatura.	25
Tabela 3. Nomenclatura utilizada para os óxidos nanoestruturados sintetizados.	38
Tabela 4. Estimativa do tamanho médio do cristalito, calculado pela equação de Scherrer.....	49
Tabela 5. Medidas de área superficial para as nanopartículas sintetizadas. ...	57
Tabela 6. Constantes de velocidade da reação de fotodegradação da solução de azul de metileno com os diferentes fotocatalisadores.	63
Tabela 7. Constantes de velocidade da reação de fotodegradação na presença de diferentes fotocatalisadores: 2% de Fe ₂ O ₃ e 98% de ZnO, e de ZnO com 2mol% de Fe ³⁺	64

LISTA DE ABREVIATURAS

Sigla	Significado
PVA	Poli(álcool vinílico)
TiO₂	Óxido de titânio
ZnO ou Zn100	Óxido de zinco
Fe₂O₃ ou Fe100	Óxido de ferro
LaB₆	Hexa-borato de lantânio
FTIR	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho por transformada de Fourier
DRX	Difratometria de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
BET	Método de Brunauer, Emmett e Teller para o cálculo da área superficial
UV-Vis	Ultravioleta-visível
Fe1Zn99	ZnO com 1% mol de Fe ³⁺
Fe2Zn98	ZnO com 2% mol de Fe ³⁺
Fe5Zn95	ZnO com 5% mol de Fe ³⁺
Fe7Zn93	ZnO com 7% mol de Fe ³⁺
Fe9Zn91	ZnO com 9% mol de Fe ³⁺
Fe10Zn90	ZnO com 10% mol de Fe ³⁺
E_g ou E_{gap}	Energia de banda <i>gap</i>
MB	Azul de metileno

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1. Nanotecnologia	10
2.2. Semicondutores	13
2.3. Métodos de síntese de óxidos nanoestruturados	16
2.3.1. Moagem em moinho de bolas.....	16
2.3.2. Método Hidrotérmico.....	16
2.3.3. Co-precipitação.....	17
2.3.4. Método Sonoquímico	17
2.3.5. Método de Combustão.....	18
2.3.6. Método Sol-gel.....	18
2.4. Óxidos nanoestruturados	19
2.4.1. ZnO.....	19
2.4.2. Óxido de ferro	21
2.4.3. Óxido de zinco-ferro.....	23
2.5. Medidas Técnicas Instrumentais	25
2.5.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	25
2.5.2. Espectroscopia de espalhamento Raman	27
2.5.3. Espectroscopia na região da luz Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	28
2.5.4. Difração de raios-X (DRX)	30
2.5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	32
2.5.6. Medida de Área Superficial Específica Total (B.E.T.)	32
2.6. Aplicação dos nanomateriais.....	33
2.6.1. Degradação fotocatalítica	33
3. OBJETIVOS.....	36
4. PARTE EXPERIMENTAL	37
4.1. Síntese dos óxidos nanoestruturados	37
4.1.1. Materiais e reagentes	37
4.1.2. Equipamentos	37
4.1.3. Procedimento	37
4.2. Caracterização dos óxidos nanoestruturados	39
4.2.1. Procedimento.....	39
4.2.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	39
4.2.1.2. Difração de Raios-X (DRX).....	39
4.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	39
4.2.1.4. Espectroscopia UV-Vis	39

4.2.1.5. Cálculo da energia de banda gap (E_g)	40
4.2.1.6. Espectroscopia de Espalhamento Raman	41
4.2.1.7. Medidas de área superficial específica total	41
4.3. Aplicação dos óxidos nanoestruturados na degradação fotocatalítica do azul de metileno.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1. Caracterização dos óxidos nanoestruturados	44
5.2. Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno	60
6. CONCLUSÕES	66
7. REFERÊNCIAS.....	67

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a nanotecnologia tem atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo pelas suas potenciais aplicações em diversas áreas como eletrônica, catálise, cerâmica, nanocompósitos, biomedicina, dentre outras [1, 2]. Ela consiste na habilidade de manipulação átomo por átomo em escala nanométrica. A nanotecnologia diz respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente novos e modificados devido à sua escala nano. O objetivo é explorar estas propriedades por meio do controle de estruturas e dispositivos em nível atômico, molecular e supramolecular [3].

Dentre os diversos nanomateriais, atualmente se destacam os semicondutores. Eles têm propriedades elétricas que são intermediárias entre os condutores elétricos e os isolantes. Além disso, as características elétricas destes materiais são extremamente sensíveis à presença baixas concentrações de átomos de impurezas, cujas concentrações podem ser controladas [4].

Dentre os semicondutores pesquisados, o ZnO se destaca pelas suas propriedades ópticas, fotoluminescência, piezoeletricidade, e propriedades fotocondutoras [5-7]. O ZnO é um semicondutor do tipo *n*, com estrutura hexagonal do tipo wurtzita, e apresenta energia de banda *gap* de aproximadamente 3,37 eV, e energia de excitação de 60 meV [8]; O ZnO é um material de baixo custo, pouco tóxico [5], e de boa estabilidade química e térmica [9]. Entre as suas principais aplicações citam-se: sensores para gases, agente bactericida, além de ser um ótimo candidato à fotocatalise de corantes [10-12].

Modificações estruturais induzidas por íons metálicos dopantes e/ou combinação com outros óxidos tem sido geralmente utilizadas visando melhorar as propriedades do ZnO para satisfazer os requisitos de aplicações [13, 14]. Trabalhos têm relatado a influência da dopagem de íons ferro na estrutura do ZnO [15-17], revelando significativas melhoras nos resultados com a adição do metal até determinada porcentagem, em aplicações como fotocatalise e sensores para gás.

O Fe_2O_3 é um semicondutor com energia de banda *gap* de aproximadamente 2,2 eV e sua forma mais estável é a hematita. Este material tem sido investigado como um candidato para diversas aplicações como: conversor de energia solar, agente fotocatalítico, eletrodo de baterias, além das inúmeras aplicações biomédicas, como magnetohipertermia e na liberação controlada de fármacos [18-21]. O Fe_2O_3 apresenta propriedades magnéticas interessantes, além de oferecer outras vantagens como baixo custo, não é tóxico, e ser abundante na superfície terrestre [22].

Neste trabalho foram estudadas as propriedades estruturais e ópticas do ZnO, Fe_2O_3 e óxidos de zinco-ferro nanoestruturados. Eles foram sintetizados por um método sol-gel modificado, que possui a vantagem de utilizar água como único solvente [23, 24]. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformadora de Fourier (FTIR), espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de espalhamento Raman, difratometria de raios-X (DRX), e microscopia eletrônica de transmissão (MET). A eficiência fotocatalítica desses óxidos foi estudada na degradação do corante azul de metileno sob irradiação com lâmpada de Hg comercial ($\lambda \cong 320\text{-}600\text{ nm}$) que emite radiação na região do visível.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Nanotecnologia

Desde a mais remota antiguidade, o homem já se preocupava em entender o comportamento da matéria que constitui os corpos, por meio de especulações filosóficas. Leucipo (440 a.C.) foi o primeiro homem a propor que a matéria era constituída por pequenas unidades indivisíveis. Entretanto, a manipulação de átomos e/ou moléculas individuais em escala nanométrica é uma ideia relativamente recente que só ganhou maior consistência a partir de 1959, em uma palestra dada por Richard Feynman, físico americano (Figura 1(a)) [3]. Na palestra intitulada “*There’s plenty of room at the bottom*”, ele afirmava que o homem criaria dispositivos cada vez menores e mais poderosos, e propôs a possível manipulação de átomos quando sugeriu escrever a enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete, introduzindo assim o conceito de nanotecnologia [1].

Contudo, o termo como o conhecemos hoje só foi introduzido em 1974 pelo pesquisador japonês Norio Taniguchi (Figura 1(b)), que fez a distinção entre engenharia em escala micrométrica e o novo campo da engenharia que estava começando a emergir [1, 25]. Posteriormente, com o desenvolvimento dos microscópios de varredura por sonda foi possível à manipulação átomo por átomo, e o crescimento acelerado de novas classes de dispositivos nano.

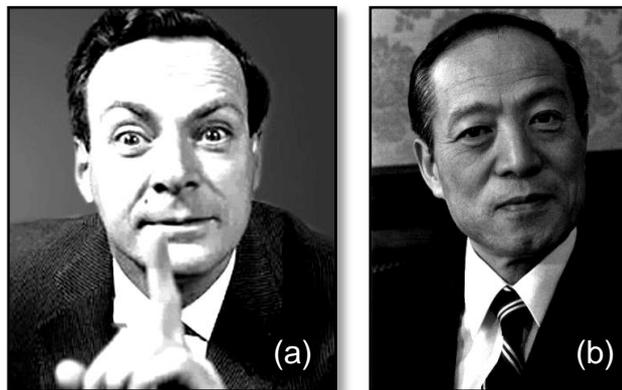


Figura 1. (a) Richard Feynman, considerado o precursor da nanotecnologia e ganhador do prêmio Nobel de Física em 1965; (b) Norio Taniguchi, introduziu o termo “nanotecnologia” para processos controlados na escala nanométrica.

A nanotecnologia, assim, diz respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente novos e modificados devido à sua escala nanométrica. O objetivo é explorar estas propriedades por meio do controle de estruturas e dispositivos em níveis atômico, molecular e supramolecular, e aprender a fabricar e usar esses dispositivos de maneira eficiente [26]. Alguns dos acontecimentos históricos mais importantes na era da nanotecnologia estão ilustrados cronologicamente no Tabela 1.

Tabela 1. Cronologia de alguns dos fatos mais importantes na história da nanotecnologia.

Ano	Fato importante da nanotecnologia
1959	Richard Feynman proferiu a palestra <i>There's plenty of room at the bottom</i> ("Há bastante espaço vazio lá embaixo") para a American Physical Society, no Instituto de Tecnologia da Califórnia (EUA).
1974	O pesquisador da Universidade de Tóquio, Norio Taniguchi, atribui o nome nanotecnologia ao campo da engenharia em escala submicrométrica.
1981	O microscópio de varredura por tunelamento (STM) foi inventado pelos pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e HenrichRöhrer.
1981	Primeiro artigo científico publicado sobre nanotecnologia por K. Eric Drexler, pesquisador do Instituto de Tecnologia de Massachusetts –MIT.
1986	O Instituto Foresight é estabelecido para auxiliar no desenvolvimento e promoção da nanotecnologia, promovendo muitas conferências sobre nanotecnologia. Publicação do livro <i>The engines of creation</i> por K. Eric Drexler, com teorias que ainda continuam revolucionando a nanotecnologia. Richard Smalley, da Universidade de Rice, descobre os buckminsterfullerenos ou bucky balls. Invenção do microscópio de força atômica (AFM), também pelos pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e HenrichRöhrer.
1996	Richard Smalley desenvolve um método de produção de nanotubos de diâmetros uniformes.
1997	A primeira empresa em nanotecnologia é criada – a Zyvex.
1997	Primeiro dispositivo nanomecânico baseado na estrutura da molécula de DNA é criado por Ned Seeman.
1999	Os cientistas Mark Reed e James M. Tour criam um interruptor (chave) do "computador molecular" usando uma única molécula.
2000	Pesquisadores da Universidade de Rice desenvolveram métodos de transformação de nanotubos de carbono em estruturas rígidas multicomponentes.
2001	Pesquisadores da IBM desenvolvem métodos para o crescimento de nanotubos.

Fonte: Durán, 2006 [3].

Apesar do grande avanço da nanotecnologia, ainda há muito a ser estudado. As interações entre nanomateriais com células, animais, seres humanos e meio ambiente são complexas, e as propriedades físicas, químicas e biológicas precisam ser pesquisadas com mais detalhes para avaliar os possíveis danos. Materiais que em tamanho macrométrico não são prejudiciais, podem representar riscos em nanoescala, pois são mais susceptíveis a reagir com células e componentes biológicos no organismo, aumentando as chances de respostas inflamatórias e imunológicas [27-29].

Quanto ao meio ambiente, o tamanho reduzido facilita a difusão e transporte na atmosfera em águas e solos, causando poluição, e conseqüentemente, o tratamento desses resíduos é dificultado. Deste modo, apesar das inúmeras aplicações e dos grandes benefícios que a nanotecnologia pode proporcionar, o impacto sobre o meio ambiente e sobre a saúde humana ainda precisa ser melhor investigado [30].

2.2. Semicondutores

Materiais sólidos exibem uma grande faixa de condutividade elétrica. Uma maneira de classificar estes materiais é de acordo com a facilidade com que conduzem corrente elétrica; dentro deste esquema de classificação existem três grupos: *condutores*, *semicondutores* e *isolantes* [4].

Dentre os materiais nanoestruturados, os semicondutores têm atraído bastante à atenção de diversos grupos de pesquisa em todo o mundo, por apresentarem propriedades elétricas diferenciadas. Além disso, impurezas mesmo em baixa concentração já alteram significativamente as propriedades elétricas e ópticas desses materiais [4].

Os semicondutores têm como propriedade física característica o aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura. As propriedades elétricas de um material sólido são uma conseqüência de sua estrutura de bandas eletrônicas, isto é, o arranjo das bandas eletrônicas mais externas e a maneira na qual elas são preenchidas com elétrons. Neste sentido, a banda que contém os elétrons de mais alta energia ou elétrons de valência é denominada banda de valência; a banda de condução é a próxima banda de maior energia, que é, sob muitas circunstâncias, virtualmente desocupada por elétrons [4].

O intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução é denominado de banda proibida. A energia necessária para excitar um elétron da banda de valência à banda de condução é então denominada energia de banda *gap* (E_{gap} ou E_g). A Figura 2 ilustra a estrutura de bandas para cada um dos materiais citados acima.

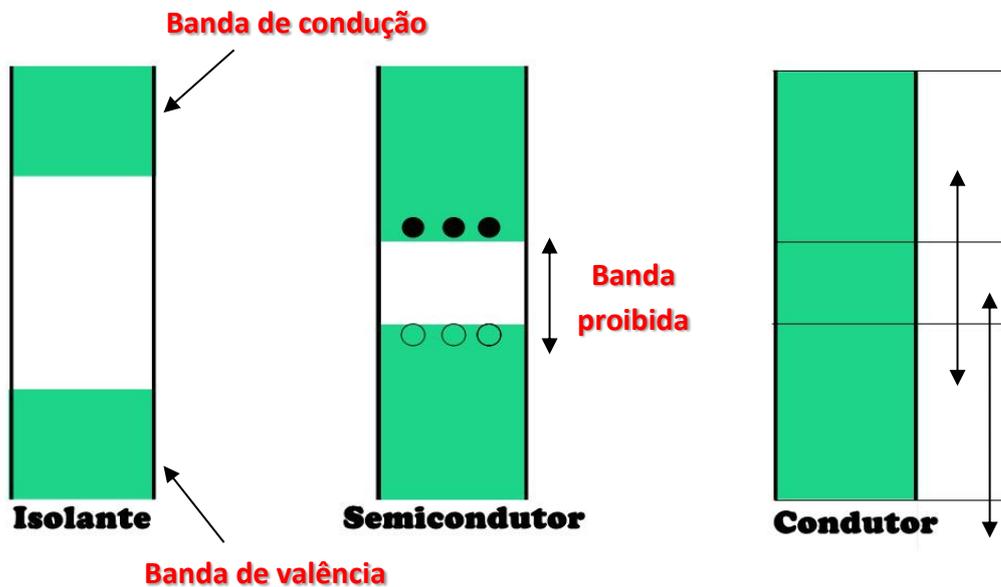


Figura 2. Estrutura de bandas de um material isolante, condutor e semicondutor.

Os elétrons da banda de valência ao receberem energia, são excitados para a banda de condução e, sob a ação de um campo elétrico, geram corrente elétrica. Entretanto, é necessário que essa energia seja maior que a banda *gap* para que isso ocorra.

Os semicondutores podem ser do tipo intrínseco, nos quais o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente do material puro, ou quando as características elétricas são determinadas por átomos de impurezas, o semicondutor é denominado extrínseco.

Impurezas são “átomos estranhos” que muitas vezes foram adicionados intencionalmente para conferir características específicas aos materiais. Elas podem introduzir um excesso de elétrons ou de vacâncias na região proibida de materiais de alta pureza. Esse processo de introdução de impurezas que podem ser do tipo *p* ou *n*, sem alteração na estrutura cristalina do material de partida é denominado dopagem [4]. Um exemplo de dopagem substitutiva está esquematizado na Figura 3.

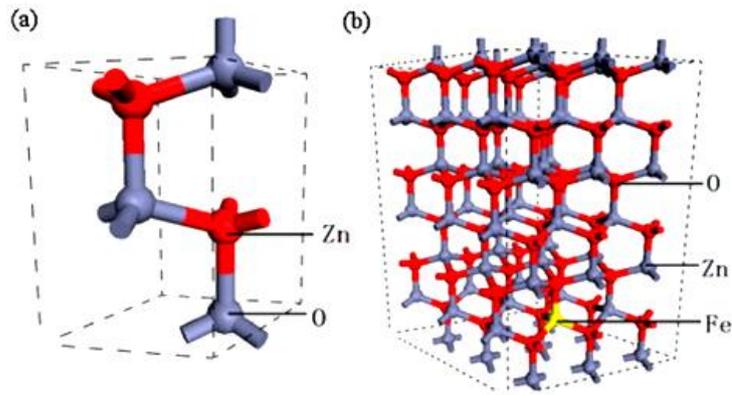


Figura 3. Esquema de dopagem de uma estrutura cristalina (os átomos em amarelo são os denominados átomos dopantes) [15].

Um material semiconductor extrínseco do tipo n caracteriza-se por apresentar elétrons como os principais portadores de carga. É o caso da introdução de átomos de arsênio ($[\text{Ar}] 4s^2 4p^3$) em um cristal de silício ($[\text{Ne}] 4s^2 4p^2$), um elétron fica disponível para cada átomo de dopante que é substituído no material [4].

Já os semicondutores extrínsecos do tipo p , apresentam a adição de impurezas substitucionais trivalentes (alumínio, boro e gálio, por exemplo) que fazem com que uma das ligações covalentes ao redor de cada um desses átomos fique deficiente em um elétron. A essa deficiência se dá o nome de “lacuna” ou “vacância”. É o que acontece quando se dopa o silício ($[\text{Ne}] 4s^2 4p^2$) com átomos de gálio ($[\text{Ar}] 4s^2 4p^1$), por exemplo [4, 31]. A Figura 4 apresenta a estrutura de bandas de um semiconductor do tipo n e p .

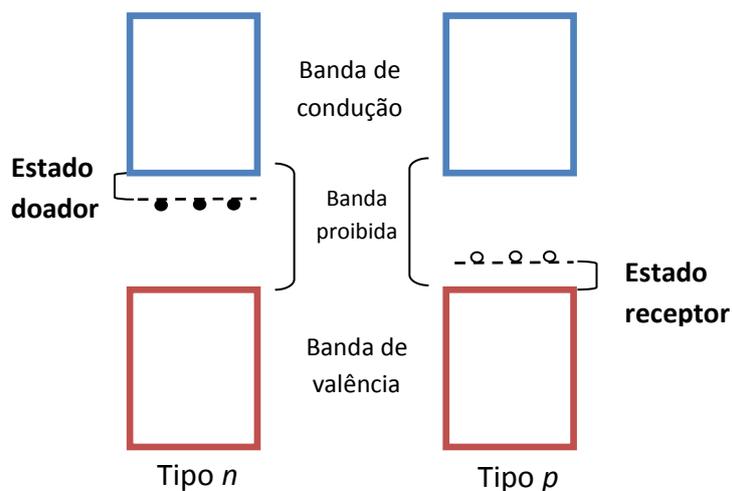


Figura 4. Estrutura de bandas para semicondutores extrínsecos do tipo n e do tipo p . Adaptado de Callister, Capítulo 19, 2008 [4].

Em um semicondutor do tipo n , o nível de Fermi (energia que corresponde ao estado preenchido de mais alta energia a 0 K) é deslocado para cima no espaçamento entre bandas até dentro da vizinhança do estado doador. Já em um semicondutor do tipo p cada átomo de impureza introduz um nível de energia dentro da banda proibida, próximo à banda de valência.

2.3. Métodos de síntese de óxidos nanoestruturados

Dentre a grande variedade de métodos de síntese citam-se: moagem em moinho de bolas [32], síntese hidrotérmica, co-precipitação, sonoquímico, combustão, método Pechini, sol-gel, e outros [14, 33-38]. Esse grande interesse deve-se ao fato também de que as condições experimentais apresentam grande influência nas propriedades das nanopartículas, tais como tamanho, cristalinidade, morfologia, área superficial e porosidade.

Algumas dessas técnicas utilizadas para a síntese de nanopartículas serão descritas a seguir.

2.3.1. Moagem em moinho de bolas

No método de moagem mecânica, também conhecido como moinho de bolas, o material a ser processado sofre colisões de alta energia com esferas metálicas que são agitadas vigorosamente dentro do moinho, o que pode promover a reação entre os reagentes sólidos, e quebrar as partículas em tamanho muito menor. Essa técnica é capaz de reduzir facilmente o tamanho de partícula à escala nanométrica, e aumentar o limite de dopagem do metal em baixas temperaturas. É um método simples e de baixo custo que produz materiais amorfos ou quase cristalinos, e a técnica deve ser ajustada para a produção de nanopartículas monodispersas e cristalinas [39, 40].

2.3.2. Método Hidrotérmico

A síntese hidrotérmica é um método promissor na síntese de nanopartículas, que tem atraído a atenção dos cientistas pela simplicidade, baixo custo, alta eficiência, e pode ser considerada ambientalmente segura para produção em larga escala, já que não envolve nenhum solvente orgânico ou tratamentos posteriores como a calcinação. Esta técnica baseia-se numa

reação heterogênea em presença de água à pressão e temperatura altas, geralmente conduzidas em autoclaves [41].

Outra característica da síntese hidrotérmica é que a cristalização geralmente ocorre em temperaturas mais baixas do que as típicas de cristalização por calcinação, o que permite um controle melhor do processo de formação das nanopartículas [41, 42].

2.3.3. Co-precipitação

O método de co-precipitação baseia-se na preparação de precursores a partir de uma solução, contendo a mistura de cátions, que é condicionada de modo a precipitarem juntos [43].

Em alguns casos, é necessário um controle rígido de parâmetros como o pH da solução, viscosidade, temperatura, concentração dos reagentes e controle nas diferenças de solubilidade entre as várias fases precipitantes que afetam fortemente a cinética de precipitação, para a obtenção de pós com as características adequadas [44]. O método de co-precipitação apresenta vantagens como baixo custo, temperaturas de reação baixa, além de poder produzir partículas pequenas, de alta pureza [45].

2.3.4. Método Sonoquímico

O método sonoquímico tem sido bastante empregado para a síntese de nanopartículas, ligas, compósitos e óxidos metálicos. Suas vantagens se devem principalmente às condições amenas de síntese, como baixa temperatura, tempo de reação curto, e também por não precisar da adição de solventes e produtos químicos tóxicos. Essa técnica envolve o uso de ondas de ultrassom (20 kHz-1 MHz), que fornecem energia elevada necessária para as reações químicas por meio do processo de cavitação acústica, e envolve a formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas no líquido. Esse colapso promove um aquecimento local intenso (até 5000 K) e pressões de até 1800 atm que resultam em colisões de alta velocidade interpartículas, cuja energia pode ser usada para a síntese [46].

O método sonoquímico destaca-se na preparação de materiais amorfos, na inserção de nanomateriais dentro de materiais mesoporosos, na deposição

de nanopartículas sobre superfícies cerâmicas ou poliméricas e na formação de nanoesferas de proteínas [47].

2.3.5. Método de Combustão

A síntese por combustão é um método alternativo aos métodos tradicionais para a produção de nanomateriais como cerâmicas, compósitos, dentre outros. Ela se apresenta como um processo simples e de baixo custo, e envolve uma reação redox exotérmica entre um nitrato metálico, agindo como oxidante, e um combustível orgânico como redutor. Após o início da reação, não é necessária uma fonte externa para fornecer calor, pois o mesmo é fornecido pela própria reação [48].

A seleção de um combustível apropriado é muito importante, devendo reagir de maneira não violenta, produzir gases não-tóxicos e também atuar como um material quelante adequado para os cátions metálicos. Os combustíveis mais utilizados são: ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), carbohidrazida (CH_6N_4O), uréia (CH_4N_2O) ou glicina ($C_2H_5NO_2$). Esses compostos contêm grupos polares que complexam com os íons metálicos formando um sistema sol sem precipitação e com a remoção do solvente, tem-se o gel precursor altamente inflamável, produzindo as nanopartículas [49]. As altas temperaturas atingidas garantem a cristalização e a formação de pós em curto período de tempo com elevado grau de pureza e homogeneidade química [50].

2.3.6. Método Sol-gel

O processo sol-gel tem sido bastante utilizado no campo da ciência de materiais [51, 52]. O termo sol é geralmente usado para definir uma dispersão de partículas coloidais estável em um fluido, enquanto o gel é um sistema formado pela estrutura rígida e partículas coloidais. Este método baseia-se na hidrólise e condensação de precursores moleculares, tais como alcóxidos e íons hidroxilatos metálicos em solução aquosa, sendo a hidrólise a principal reação química que conduz à transformação de precursores aos produtos finais. Em seguida, ocorre polimerização por sucessivas adições de íons, condensação por desidratação, nucleação e crescimento dos cristais [53]. A Figura 5 apresenta uma ilustração do processo.

Além da vantagem de ser um método simples e barato, o método sol-gel permite a rápida produção de um grande número de amostras com diferentes composições e elevada homogeneidade. Além de nanopartículas com tamanho e dispersão adequados em função das diferentes estruturas, funcionalidade e reatividade do precursor utilizado. Porém apesar de eficiente, o alto custo de alguns reagentes inviabiliza o processo em larga escala [54].

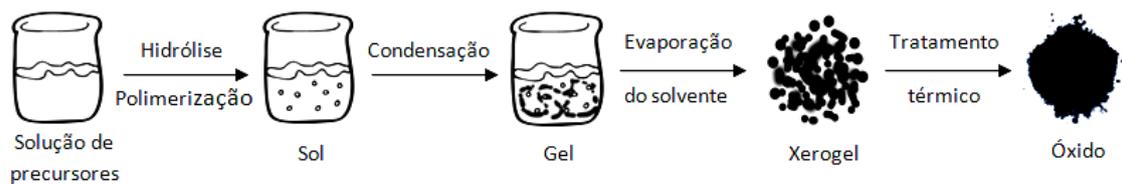


Figura 5. Representação do método sol gel. Adaptado de Znaidi, 2010 [54].

2.4. Óxidos nanoestruturados

2.4.1. ZnO

O ZnO, também conhecido como zincita é um material promissor, candidato a aplicações em dispositivos spintrônicos e optoeletrônicos. O grande interesse pelo ZnO foi desencadeado na década de 1990 pelo sucesso comercial de dispositivos eletrônicos a base de GaN, que tem propriedades semelhantes ao do ZnO [55].

O ZnO possui uma ampla energia de banda *gap* (aproximadamente 3,37 eV), energia de excitação de 60 meV e absorve uma fração do espectro solar maior que o óxido de titânio (TiO₂). Além de semicondutor, o ZnO é um material fotocondutor e piezoelétrico que tem sido usado em bloqueadores solares, transistores, células solares, lasers, diodos, pigmento não tóxico em tintas e como agente antibacteriano. Essa gama de aplicações deve-se a propriedades como baixa toxicidade, propriedades ópticas e elétricas interessantes; e também, principalmente ao fato de que é possível melhorar essas propriedades dependendo do método de síntese e da dopagem e/ou combinação com outros óxidos [55-58]. Além disso, o ZnO tem também sido muito usado como agente fotocatalítico, na decomposição de vários corantes orgânicos [59, 60].

A maioria dos compostos binários de semicondutores do grupo II-VI cristalizam-se em estrutura cúbica do tipo blenda de zinco ou hexagonal do tipo wurtzita onde cada ânion está rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa. Apesar de esses materiais terem um caráter iônico significativo, esta coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 [61]. As estruturas possíveis para o ZnO são mostradas na Figura 6.

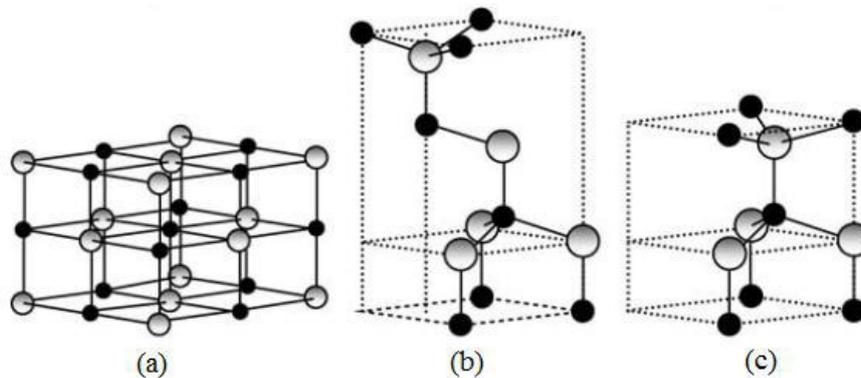


Figura 6. Estruturas cristalinas dos cristais de ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco e c) wurtzita [61].

O ZnO é um semicondutor com grande quantidade de transportadores de cargas livres devido principalmente a defeitos estruturais e falhas na estequiometria. Ele possui condutividade do tipo n por causa das pequenas variações na estequiometria e a um pequeno déficit de átomos oxigênio [31].

As diversas aplicações do ZnO exigem controle das propriedades desses materiais. A morfologia, por exemplo, exerce grande influencia nas propriedades. Implica na área superficial, aglomeração de partículas e porosidade, sendo dependente do método de síntese, concentração de reagentes, solventes utilizados, temperatura e tempo de reação [62].

Sua energia de banda gap pode ser modificada através de mudanças no tamanho da partícula, forma, dopagem e mudanças nas condições reacionais [63].

Taabouche *et al.*, 2014 [64] reportaram um aumento da energia de banda gap a partir da dopagem de ZnO com Co (de 3,23 a 3,37 eV com 5%mol de Co), pelo método de deposição a laser pulsado. Zamiri *et al.*, 2014 [65] relataram a incorporação de terras raras (Er, La e Yb) no ZnO, e mostraram que morfologia muda com a dopagem, e conseqüentemente, a energia de banda gap também é modificada devido aos defeitos produzidos. O mesmo

comportamento foi observado por Suwanboon *et al.*, 2010 [66] que sintetizaram ZnO com diferentes morfologias pelo método de precipitação, como mostra a Figura 7.

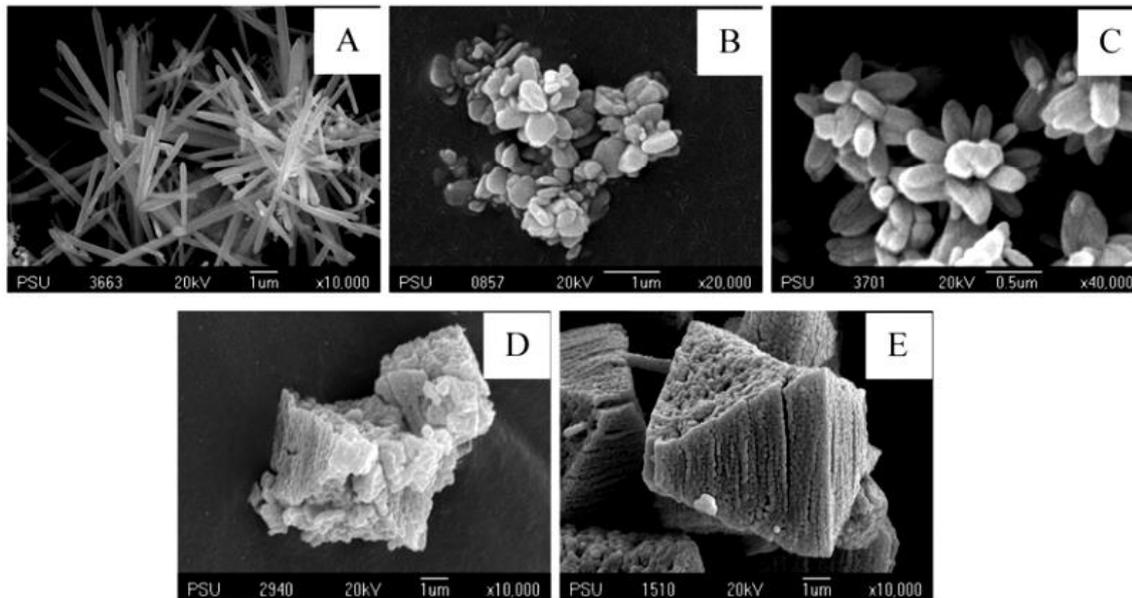


Figura 7. Diferentes morfologias de ZnO obtidas por Suwanboon *et al.*, 2010 [66].

Devido ao elevado interesse no ZnO nanoparticulado, muitos métodos de síntese têm sido adaptados e/ou desenvolvidos com o objetivo de obter materiais com as propriedades desejadas, sob o ponto de vista de aplicação. O método de síntese utilizado nesse trabalho é o método sol-gel modificado, adaptado por Fernandes *et al.*, 2009 [67].

2.4.2. Óxido de ferro

O ferro é o metal de transição mais abundante da crosta terrestre, sendo o quarto entre todos os elementos, em menor proporção apenas que oxigênio, silício e alumínio. Óxidos de ferro são compostos encontrados na natureza em geral, e são também frequentemente sintetizados em laboratório [68].

Os óxidos de ferro consistem em arranjos de ânions (normalmente hexagonais ou cúbicos) nos quais os interstícios são parcialmente preenchidos com Fe divalentes ou trivalentes, predominando a coordenação octaédrica FeO_6 , porém a coordenação tetraédrica FeO_4 também está presente FeO_4 [68]. Os óxidos de ferro são uma família de materiais com grande diversidade em suas propriedades, dentre elas propriedades magnéticas, elétricas, e físico-químicas, que os tornam muito importantes do ponto de vista científico e

tecnológico. Essas propriedades são fortemente dependentes do tamanho da partícula e sua morfologia [69].

Existem 16 tipos diferentes de óxidos de ferro, que podem também ser hidróxidos de ferro e óxi-hidróxidos de ferro, todos estes compostos por Fe juntamente com O e/ou OH, sendo a sua forma mais estável a hematita, cuja estrutura está ilustrada na Figura 8. Devido a essa variedade, e aos defeitos de cada estrutura, cada forma apresenta um tipo de semicondução, além de também apresentarem energias de banda *gap* diferentes [68].

A hematita é um semicondutor do tipo *n*, com energia de banda *gap* de aproximadamente 2,2 eV. A maghemita também é um semicondutor do tipo *n*, porém tem uma energia de banda *gap* de aproximadamente 2,03 eV. Já a wüstita é um semicondutor do tipo *p*, com energia de banda *gap* de aproximadamente 2,3 eV [68, 69].

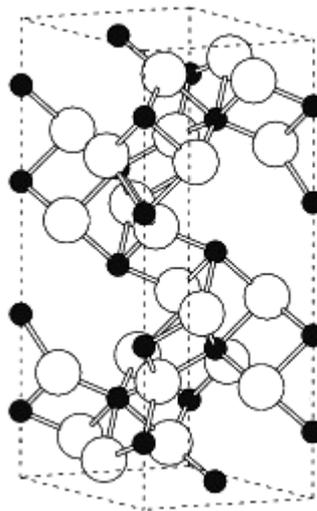


Figura 8. Modelo de célula unitária da hematita (α -Fe₂O₃) [68].

Dentre as diversas aplicações para os óxidos de ferro destacam-se os processos envolvendo adsorção e catálise, além das potenciais aplicações biomédicas [70-72].

Mahmoudi *et al.*, 2011 [2] relataram que o tamanho e a distribuição das nanopartículas de Fe₂O₃ são importantes, dadas suas aplicações biológicas. Eles citaram também propriedades da maghemita bem interessantes para uso em aplicações biomédicas, como na magneto-hipertermia, entrega controlada

de fármacos (*drug-delivery*) e para agente de contraste em ressonância magnética de imagem.

Afkhami *et al.*, 2010 [73] reportaram o uso de maghemita com um tamanho médio de partícula de 45 nm, sintetizada pelo método de co-precipitação, para a adsorção do corante vermelho do congo, e concluíram que o pH ideal para o processo é 5,9. Eles constataram que as nanopartículas de maghemita levaram cerca de 30 min para adsorver o corante. Roth *et al.*, 2015 [74] estudaram a influência das condições de síntese pelo método de co-precipitação, no tamanho e na magnetização das nanopartículas. Eles sintetizaram nanopartículas de Fe₂O₃ em diferentes fases cristalinas, sendo a principal delas magnetita, e concluíram que, no caso deles, quanto menor a partícula, menor sua magnetização.

2.4.3. Óxido de zinco-ferro

Alguns estudos têm mostrado que o ZnO pode servir como rede hospedeira para íons de metais de transição, permitindo a criação de novos materiais magnéticos semicondutores [75, 76]. Neste contexto, a introdução de íons ferro como dopante no ZnO pode modificar suas propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e magnéticas, o que pode ser muito útil dada determinada aplicação.

Saleh *et al.*, 2014 [77] utilizaram o método de co-precipitação para a síntese de nanopartículas de ZnO dopado com íons ferro, com dopagem limite de 21%. Eles reportaram o uso do material para a fotodegradação dos corantes azul de metileno e do alaranjado de metila, em diferentes pH's, e concluíram que a dopagem aumenta a eficiência fotocatalítica do ZnO. Eles relataram também uma melhora considerável nas propriedades magnéticas do ZnO.

Lee *et al.*, 2014 [78] reportaram a dopagem de 4,0% mol de íons ferro no ZnO, e a diminuição da atividade fotocatalítica do ZnO dopado, porém sem modificar sua capacidade de absorção UV. Dessa forma, eles sugeriram que este material poderia ser utilizado em protetores solares no lugar do ZnO puro, já que a dopagem reduziria a formação de radicais danosos à pele.

Ba-Abbad *et al.*, 2013 [79] sintetizaram nanopartículas de Fe-ZnO pelo método sol-gel, usando acetato de zinco, ácido oxálico e nitrato de ferro, e obtiveram nanopartículas de tamanho ao redor de 15 nm. Eles utilizaram os

óxidos na fotocatalise do 2-clorofenol, e constataram que o ZnO dopado com 0,5% mol de íons ferro apresenta o melhor desempenho. Bai *et al.*, 2014 [15] sintetizaram partículas de ZnO dopadas com até 5% mol de íons ferro, na forma de flores pelo método hidrotérmico. Eles empregaram o material sintetizado como sensor para gás, na detecção do NO₂, e constataram que a melhor resposta foi obtida pela amostra de ZnO dopado com 3% de íons ferro.

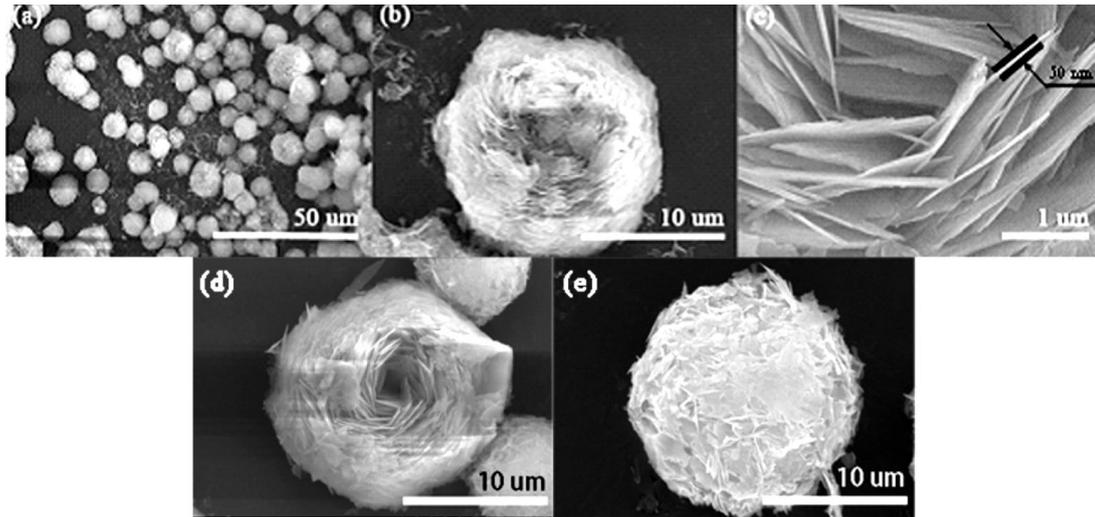


Figura 9. MEV das partículas sintetizadas: (a), (b) e (c): 3% Fe-ZnO, (d) 1% Fe-ZnO e (e) 5% Fe-ZnO, obtidos por Bai *et al.*, 2014 [15].

Na literatura podem-se encontrar outros trabalhos relacionados a modificações e ajustes das propriedades de óxidos de zinco dopado com íons ferro. A Tabela 1 mostra um resumo das propriedades de alguns desses trabalhos.

Tabela 2. Visão geral das propriedades e aplicações, a partir da dopagem de ZnO com íons ferro, por diversos métodos de síntese, reportados na literatura.

%mol de dopante	Método de síntese	Morfologia	Tamanho (nm)	Observações	Referências
5%	Hidrotérmico	Esférica/ aglomerada	21	Alargamento do pico (101)	[80]
6%	Co-Precipitação	Esférica	19	Aparecimento de uma fase de ZnFe ₂ O ₄	[81]
7%	Co-precipitação	Nanobastões	80 (diâm.)	Deslocamento dos picos (100, 002, 101)	[82]
10%	Sol-Gel	Esférica/ aglomerada	10-20	Deslocamento da linha base	[83]
1%	Sol-Gel	Aglomerada	100	↑ Atividade fotocatalítica (cianeto de potássio), controle do pH	[84]
0,5%	Método Hidrotérmico/ Dip coating	Nanobastões	20-40 (diâm.)	Deslocamento do pico (002) ↑ Resistência elétrica Sensor gás (etanol)	[85]

2.5. Medidas Técnicas Instrumentais

A seguir, serão brevemente explanadas as técnicas utilizadas neste trabalho para caracterização dos óxidos de zinco-ferro.

2.5.1. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Segundo Skoog, 2009 [86] O espectro infravermelho tem origem nas vibrações, deformações e estiramentos das ligações existentes entre átomos de uma molécula. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho está no intervalo de comprimento de onda entre 4000 a 400 cm⁻¹. A frequência de determinada vibração observada no espectro pode ser

relacionada com as ligações dos grupos funcionais presentes na molécula, fazendo a espectroscopia FTIR bastante importante na identificação e caracterização de nanomateriais.

Uma molécula com N átomos pode vibrar de $3N-6$ maneiras diferentes, se ela não for linear, e $3N-5$ maneiras diferentes, se for linear, chamadas de modos normais de vibração. Somente os modos normais que correspondem a uma mudança de dipolo elétrico permanente podem interagir com a radiação infravermelha, de forma que somente estes modos são ativos na produção dos espectros de IV.

Os espectros vibracionais são obtidos pela exposição da amostra a radiação infravermelha e pelo registro da variação da transmissão com a frequência, onde um interferograma por transformada de Fourier converte a informação do domínio de tempo (baseado na interferência de ondas que viajam por caminhos de comprimentos diferentes) para o domínio da frequência [31].

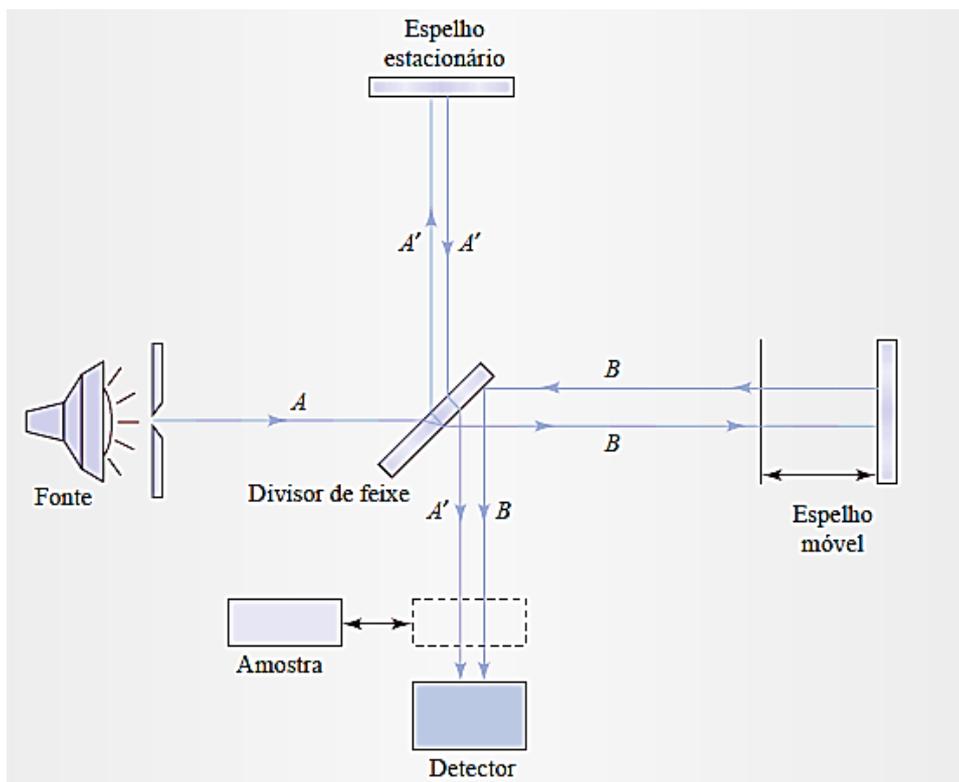


Figura 10. Diagrama um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier [86].

Basicamente, os equipamentos atuais de FTIR são constituídos pela fonte, interferômetro, amostra e detector. Uma das características dos

equipamentos FTIR é que a medida é rápida, já que ocorre em todos os comprimentos de onda simultaneamente e o cálculo da transformada é realizado por modernos e rápidos processadores.

2.5.2. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman, assim como a espectroscopia no infravermelho, ocorre a partir da interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos. Porém a espectroscopia de infravermelho tem seus fundamentos baseados em efeitos de absorção da radiação. Por sua vez, a espectroscopia Raman é governada por processos de espalhamento de luz pela matéria [86]. O espalhamento Raman envolve o espalhamento inelástico da radiação monocromática que, ao interagir com as moléculas, permite a obtenção de informações sobre sua estrutura [87]. A Figura 11 apresenta um esquema simplificado de um espectrofotômetro Raman.

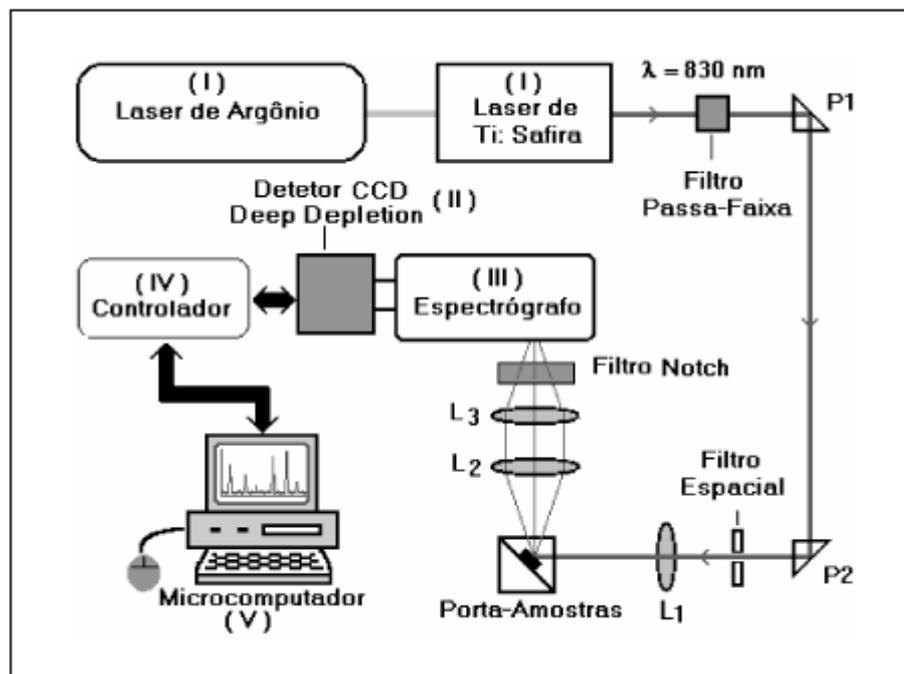


Figura 11. Diagrama de blocos ilustrando um sistema de espectroscopia Raman [88].

Somente os modos vibracionais que correspondem a uma mudança de polarizabilidade da molécula são ativos no Raman. A polarizabilidade pode ser considerada como a medida da facilidade de deformação da nuvem eletrônica na presença de um campo elétrico. Quando a molécula tem um centro de

simetria, nenhum modo pode ser simultaneamente ativo no IV e no Raman, mas um modo pode ser inativo no IV e no Raman [31].

Nessa técnica, a radiação interage com a molécula e é espalhada e, devido à diferença de energia de dois estados vibracionais, sua frequência sofre uma pequena modificação. Denomina-se fônon a excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido. Normalmente, essa excitação é causada pela agitação natural existente em todo o sistema, sujeito a uma temperatura finita [87].

2.5.3. Espectroscopia na região da luz Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A espectroscopia UV-Vis fornece informação sobre as propriedades ópticas dos materiais. Antes de se aplicar o estímulo, o analito se encontra predominantemente em seu estado de energia mais baixo ou estado fundamental. O estímulo então resulta que algumas das espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia ou estado excitado. Obtemos informações sobre o mesmo medindo-se a radiação eletromagnética emitida quando este retorna ao estado fundamental ou a quantidade de radiação eletromagnética absorvida decorrente da excitação. Cada espécie molecular é capaz de absorver suas próprias frequências características da radiação eletromagnética, como ilustrado na Figura 12 [89].

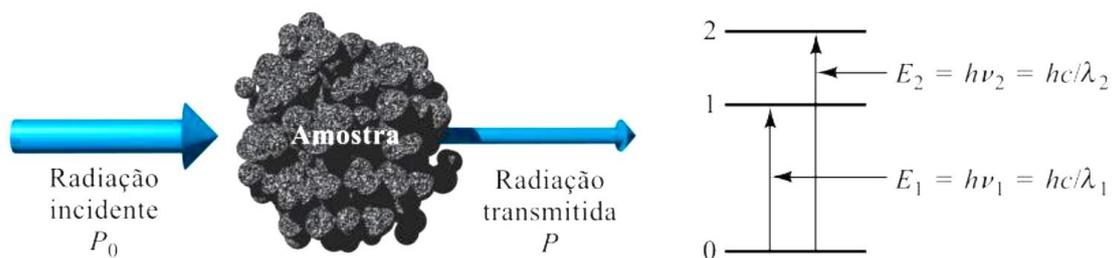


Figura 12. Método de absorção: quando a energia do feixe incidente corresponde à excitação da amostra para níveis de energia mais altos, a radiação P_0 é absorvida pela amostra resultando em um feixe transmitido de menor potência P [89].

Os instrumentos espectroscópicos na região UV-Vis apresentam uma fonte estável de energia radiante, um seletor de comprimento de onda que isola uma região limitada do espectro para a medida, um recipiente para a amostra, um detector de radiação que converte a energia radiante para sinal elétrico

mensurável, uma unidade de processamento e de leitura do sinal, geralmente um computador, como visto na Figura 13. A radiação de comprimento de onda selecionado atravessa a amostra e a radiação transmitida, absorvida ou refletida é medida [89].

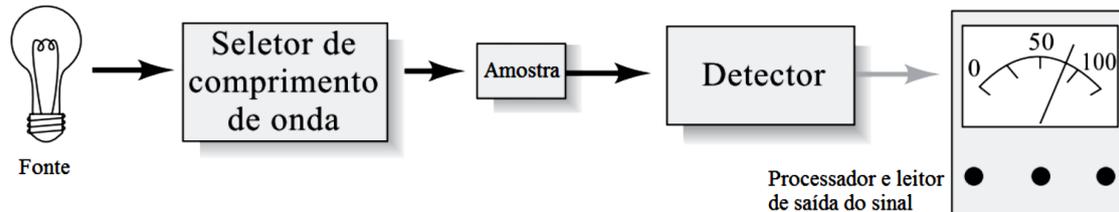


Figura 13. Principais componentes de um instrumento de espectroscopia UV-Vis de [89].

Quando a luz incide em um material, muitos processos são possíveis de ocorrer, a radiação pode ser absorvida, transmitida ou refletida [4].

A absorção da radiação atenua o feixe de acordo com a Lei de Beer-Lambert, onde a transmitância (T) é definida como a fração da radiação incidente transmitida pela amostra, e a absorbância (A) está relacionada com a transmitância de forma logarítmica.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad \text{Equação 1}$$

A absorbância (A) pode ser considerada a razão entre a radiação absorvida pelo material e a incidente, esta é diretamente proporcional à concentração de uma espécie absorvente (c) e ao caminho óptico (b) do meio absorvente, onde α é a absorvidade, e P_0 é a radiação incidente, e P a radiação transmitida.

$$A = abc \quad \text{Equação 2}$$

A reflexão pode ser de acordo com os ângulos de incidência (especular), ser uniforme em todas as direções (difusa) ou espalhada em uma direção. A razão entre a intensidade refletida e incidente é chamada de reflectância (R). A transmitância (T), absorbância (A) e reflectância (R) estão relacionadas segundo a seguinte equação [89]:

$$T + A + R = 1$$

Equação 3

A espectroscopia de reflectância é usada para amostras que são difíceis de analisar por medidas de transmitância. Em sólidos opacos, a luz não consegue penetrar a amostra, pois é refletida em sua superfície, como é difícil a análise UV-Vis tradicional, faz-se a análise da reflectância desses materiais [89, 90].

O equipamento adicional consiste de uma esfera oca com a parede interna pintada com tinta branca de alta reflectância (composta de sulfato de bário, por exemplo), e orifícios para entrada de sinal e posicionamento da amostra e do sensor. Idealmente, a parte interna seria um difusor perfeito de luz por reflexão, não absorvendo em nenhum comprimento de onda. A medição é realizada com a amostra na frente da janela de luz incidente, concentrando a luz refletida, a partir da amostra sobre o detector utilizando a esfera, como mostrado na Figura 14. O valor obtido se torna a reflectância relativa, considerando a reflectância da placa de referência branca padrão [90].

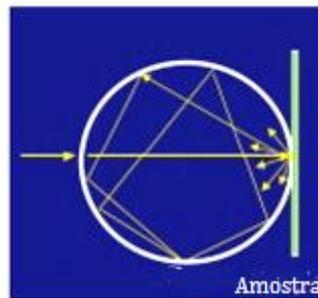


Figura 14. Esquema representativo da esfera integradora espectrofotômetro UV-Vis [90].

2.5.4. Difração de raios-X (DRX)

A Difração ocorre quando uma onda encontra uma série de obstáculos regularmente espaçados, que são capazes de espalhar a onda, e têm espaçamentos que são comparáveis em magnitude, ao comprimento de onda [4].

Raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e pequenos comprimentos de onda - comprimentos de onda da ordem de grandeza do espaçamento atômico para sólidos. Quando um feixe de raios-X atinge um material sólido, uma porção deste feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica

no caminho do feixe. Em materiais onde os átomos estão organizados de forma periódica em determinado volume, como os materiais cristalinos, a difração de raios-X acontece nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg [4] (Figura 15):

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad \text{Equação 4}$$

onde n é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda do feixe monocromático, d é a distância entre os planos de átomos θ e corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal [4].

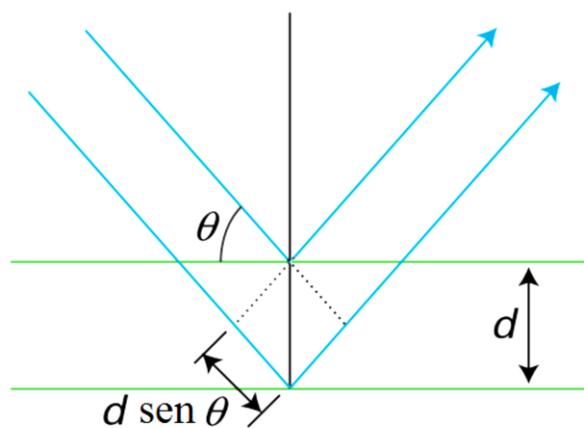


Figura 15. Esquema do processo de difração de raios-X em cristais [31].

As intensidades obtidas em ângulos 2θ , representadas através dos picos nos difratogramas, correspondem à difração do feixe incidente por um determinado conjunto de planos do cristal, que possuem mesma distância interplanar, cada qual com índices de Miller hkl (reflexões hkl). Essas características são específicas de cada substância de maneira que por meio do DRX é possível a identificação de vários compostos cristalinos. Por meio dos difratogramas de raios-X, pode-se estimar o diâmetro médio das partículas, utilizando a equação de Scherrer:

$$d = \frac{0,9 \lambda}{(B \cos \theta_B)} \quad \text{Equação 5}$$

onde 0,9 é a constante relacionada a aproximação de forma esférica, λ é o comprimento de onda da radiação, B é a largura do pico à meia altura e θ_B o ângulo de Bragg. O padrão utilizado para correção dos cálculos foi LaB_6 [91, 92].

2.5.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) baseia-se na transmissão de um feixe de elétrons através da amostra a ser analisada. Este feixe de elétrons é direcionado para a amostra por meio das lentes do condensador. Os elétrons defletidos e não defletidos pela amostra são focados pela lente objetiva, dando origem a uma imagem intermediária. Esta imagem é ampliada pela lente magnética do projetor. A imagem é observada devido à existência de uma placa de metal revestida com uma camada fina de um pó fluorescente (detector) [4].

A imagem permite a análise das características microestruturais internas. O contraste da amostra é produzido pela diferença no espalhamento ou difração do feixe de elétrons devido aos elementos da estrutura e defeitos.

Entretanto, considerando que os elétrons são fortemente espalhados dentro de um sólido quando passa através do campo eletrostático dos átomos, a amostra deve ser preparada como uma lâmina muito fina (10 nm a 1µm) para que uma parcela do feixe incidente seja transmitido para formação da imagem.

Ampliações de aproximadamente 1000000x são possíveis com microscopia eletrônica de transmissão, que é frequentemente utilizada no estudo de nanomateriais [4, 93].

2.5.6. Medida de Área Superficial Específica Total (B.E.T.)

A medida de área superficial total é de grande importância na caracterização de nanopartículas, pois ela influencia em suas propriedades, e conseqüentemente, em suas aplicações. A área superficial total é obtida por meio de medidas de adsorção física pelo método chamado B.E.T., desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller. Este se baseia na medida de sucessivos volumes 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. A equação B.E.T. é dada por:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0} \quad \text{Equação 6}$$

onde V é o volume de N_2 adsorvido à pressão relativa P/P_0 , V_m é o volume de N_2 necessário para cobrir uma monocamada do adsorbato, P_0 é a pressão de saturação de N_2 líquido e C é a constante do sistema gás-sólido.

2.6. Aplicação dos nanomateriais

2.6.1. Degradação fotocatalítica

Um dos primeiros trabalhos encontrados na literatura sobre fotocatalise data de 1921 [94, 95], onde um pesquisador da Suíça, Carl Renz, relatou que utilizando o TiO_2 , conseguiu reduzir parcialmente, na presença de luz solar, alguns compostos orgânicos. Desde então, o estudo da atividade fotocatalítica de diversos semicondutores têm despertado grande interesse dos grupos de pesquisa devido à eficiência em degradações de poluentes.

Corantes utilizados nas indústrias para fabricação de papéis, plásticos, têxteis e outros levam a contaminação do meio ambiente pelo seu descarte inadequado. Os tratamentos convencionais de água e resíduos industriais envolvem processos de longas etapas, como floculação, decantação, filtração e cloração, além da possível formação de subprodutos tóxicos. Diferente desses tratamentos, os fotocatalisadores podem converter os poluentes em substâncias inofensivas diretamente nas águas residuais [96].

O ZnO tem atraído grande interesse devido a sua banda *gap* ($\cong 3,37$ eV), ser próxima a banda *gap* do TiO_2 , que apresenta excelentes resultados em fotocatalise [97]. No entanto, ambos os semicondutores absorvem em uma pequena faixa do espectro solar na região ultravioleta, o que muitas vezes limita a eficiência fotocatalítica. Dessa forma, visando melhorar ainda mais a atividade fotocatalítica tem-se modificado a estrutura desses semicondutores com outros metais e óxidos [98, 99].

Muitos trabalhos relatam uma maior eficiência da atividade fotocatalítica do ZnO quando este é dopado com outros metais [60, 100-102]. Contudo, outras pesquisas mostram a diminuição da atividade fotocatalítica [79, 103]. É importante lembrar que características como morfologia, tamanho, área superficial e estado de agregação da amostra estão intensamente ligados à eficiência fotocatalítica.

Quando o fotocatalisador é irradiado por uma radiação com energia igual ou superior a sua energia de banda *gap*, ocorre transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução, formando um par elétron-vacância na superfície do material. A vacância pode oxidar a água adsorvida na superfície do catalisador formando radicais hidroxilas, enquanto que o elétron na banda de condução reage com O_2 , formando espécies de oxigênio reativas, como peróxido e ânions superóxidos, levando a degradação do corante, na fotocatalise heterogênea como representado na Figura 16. Além disso, a alta probabilidade de recombinação elétron-vacância pode competir com a separação entre as cargas foto geradas, comprometendo a eficiência do processo [77].

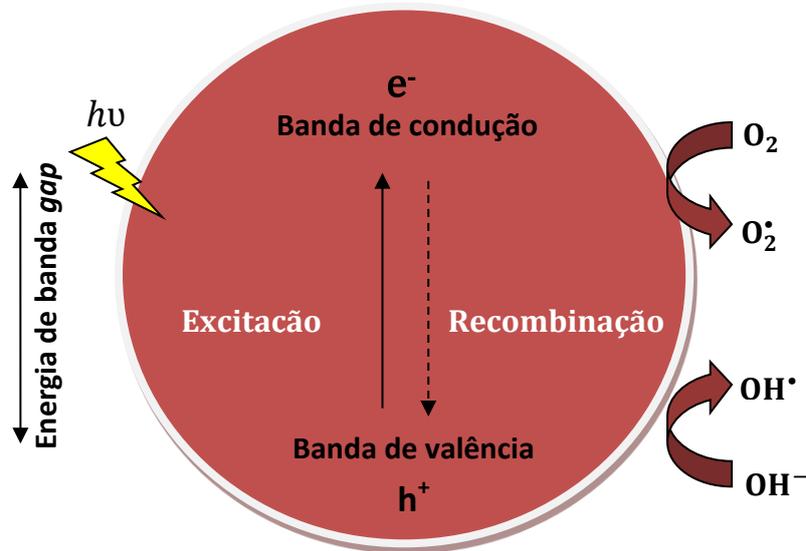


Figura 16. Esquema representativo do mecanismo de absorção de energia ($h\nu$) da nanopartícula de um semicondutor.

Neste trabalho investigou-se a eficiência fotocatalítica dos óxidos sintetizados pelo método sol-gel modificado, na degradação do corante azul de metileno, em diferentes concentrações de catalisador, sob irradiação com lâmpada de Hg que emite radiação na região do visível.

Corantes sintéticos são um dos maiores poluentes industriais e contaminantes de água. O azul de metileno (MB) é um corante catiônico, e sua estrutura molecular é apresentada na Figura 17. Ele possui uma variedade de aplicações, sendo utilizado principalmente como corante bacteriológico e como

indicador. Ele tem sido modelo de poluente para muitos estudos, pois quando não tratado adequadamente causa prejuízos ao meio ambiente [104, 105]. A estrutura molecular do azul de metileno está apresentada na Figura 17.

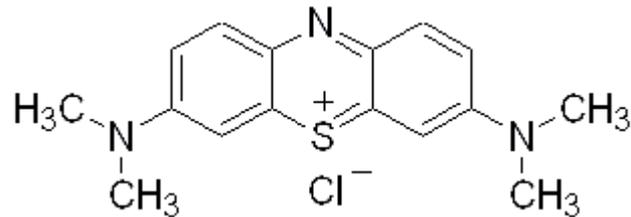


Figura 17. Estrutura química do azul de metileno.

Vários trabalhos têm relatado a degradação do MB utilizando nanopartículas, e outros materiais. Kerkez *et al.*, 2015 [106] relataram o uso de nanopartículas de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ na fotodegradação do MB utilizando luz visível. Eles constataram que com uma concentração mínima (1%) de Ag_2O , a eficiência fotocatalítica do TiO_2 já é melhorada. Já Yang *et al.*, 2015 [107], utilizaram um compósito formado por Ácido acrílico e PVP para a adsorção do azul de metileno. Alguns parâmetros como temperatura, pH e tempo foram estudados, e eles concluíram que o compósito é muito eficiente na adsorção do MB, e que no geral, a temperatura influencia no processo. Shestakova *et al.*, 2015 [108] degradaram MB utilizando um processo denominado de “Sonolectrocatalytic”. Eles utilizaram um ultrassom com diferentes frequências, mais um eletrodo de $\text{Ti}/\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$, e conseguiram degradar o azul de metileno em 45 min com esse processo, enquanto que utilizando somente o processo sonoquímico, o tempo de degradação do corante era de 90 min.

3. OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar nanopartículas de óxido de zinco-ferro em diferentes proporções, a partir de um método sol-gel modificado, e estudar seu potencial uso na fotodegradação do corante azul de metileno.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Síntese dos óxidos nanoestruturados

4.1.1. Materiais e reagentes

- Poli(álcool vinílico) (PVA), 87 – 89% hidrolisado, Mw = 124.000 – 186.000 g/mol, Aldrich
- Nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Synth
- Nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Vetec
- Água destilada

4.1.2. Equipamentos

- Agitador magnético acoplado com aquecimento elétrico
- Balança analítica Adventurer TM, precisão 0,0001g – Ohaus
- Mufla – Quimis

4.1.3. Procedimento

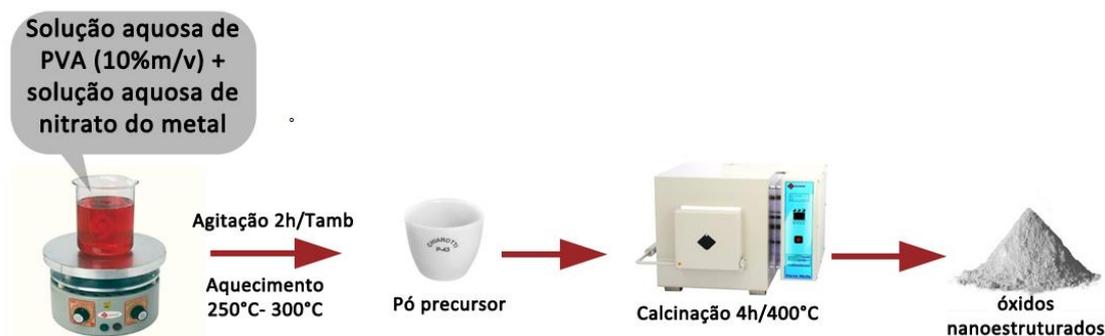
Os óxidos nanoparticulados foram obtidos utilizando o método sol-gel modificado, reportado por Fernandes *et al.*, 2009 [67].

Primeiramente, preparou-se uma solução aquosa diluída de PVA (10% m/v), e agitou-se por 2 h. Em seguida, uma solução aquosa saturada contendo os nitratos dos metais (Zn e Fe) foi adicionada à solução de PVA, e mantida sob agitação por mais 2 h à temperatura ambiente para homogeneização. Logo depois, a mistura foi aquecida entre 250 – 300 °C, até ocorrer evaporação da água e queima inicial da matéria orgânica. O pó precursor obtido após combustão foi calcinado a 400 °C por 4 h. A Tabela 3 apresenta a nomenclatura utilizada para os óxidos.

Tabela 3. Nomenclatura utilizada para os óxidos nanoestruturados sintetizados.

Amostra	Significado
Zn100 ou ZnO	Óxido de zinco
Fe1Zn99	ZnO com 1% mol de Fe ³⁺
Fe2Zn98	ZnO com 2% mol de Fe ³⁺
Fe5Zn95	ZnO com 5% mol de Fe ³⁺
Fe7Zn93	ZnO com 7% mol de Fe ³⁺
Fe9Zn91	ZnO com 9% mol de Fe ³⁺
Fe10Zn90	ZnO com 10% mol de Fe ³⁺
Fe100 ou Fe ₂ O ₃	Óxido de ferro

A Figura 18 ilustra o procedimento de síntese dos óxidos Zn100, Fe1Zn99, Fe2Zn98, Fe5Zn95, Fe7Zn93, Fe9Zn91, Fe10Zn90, e Fe100. As amostras preparadas variam de cor e tonalidade segundo a composição, como pode ser observado na Figura 19.

**Figura 18.** Representação esquemática das etapas de síntese dos óxidos nanoestruturados.**Figura 19.** Imagem das amostras sintetizadas dispostas de acordo com a concentração (%mol) de Fe³⁺.

4.2. Caracterização dos óxidos nanoestruturados

4.2.1. Procedimento

4.2.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os óxidos nanoestruturados obtidos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho na forma de pastilhas de KBr com aproximadamente 1% de amostra, utilizando um Espectrômetro de FTIR – BOMEM 100.

4.2.1.2. Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X das nanopartículas foram realizadas em um difratômetro de Raios-X SHIMADZU 6000, utilizando radiação de cobre $K\alpha$ 1,5405 Å nas seguintes condições: $2\theta = 20 - 80^\circ$, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, tempo de contagem de 0,6 segundos, $2^\circ/\text{min}$ e largura de fenda 0,30 mm. O tamanho médio da partícula foi estimado pela equação de Scherrer, como mostrado na seção 2.5.4.

4.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico de transmissão (JEM-1400 JEOL) operando em 120 kV. Para preparação das amostras, os óxidos foram dispersos em etanol por ultrassom e gotas dessa solução foram depositadas em grades de Cu (200 mesh) recobertas de carbono (CF200-Cu, EMS).

4.2.1.4. Espectroscopia UV-Vis

Os espectros foram obtidos com um espectrofotômetro UV-Vis (PerkinElmer Lambda 1050) em combinação com uma esfera integradora, no intervalo de 200 a 800 nm, com passo de 0,5 nm. A partir dos espectros foi possível calcular a energia de banda gap das amostras, usando a relação de Tauc e a função Kubelka-Munk [109, 110], como mostrado a seguir:

4.2.1.5. Cálculo da energia de banda *gap* (E_g)

Como dito anteriormente, a diferença entre as bandas de valência e de condução é denominada *gap* [90].

Para estimar a energia de banda *gap* para um semicondutor opaco tem-se utilizado a relação de Tauc e a teoria de Kubelka-Munk. A teoria de Kubelka-Munk é aplicada para amostras opacas de espessura infinita, e assume que a radiação incide sobre o meio dispersante sofre um processo de absorção e dispersão, simultaneamente. A radiação refletida pode ser descrita em função das constantes de absorção (K_α) e dispersão (S). Desse modo, o espectro de reflectância é convertido na função Kubelka-Munk, em que o α na equação de Tauc é substituído por $F(R)$, proporcional ao coeficiente de absorção [109, 110].

Segundo a relação de Tauc:

$$(h\nu\alpha)^{1/n} = A(\alpha\nu - E_g) \quad \text{Equação 7}$$

onde: h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, α é o coeficiente de absorção, A é uma constante, E_g a banda *gap* óptica e n corresponde a 0,5 para um semicondutor direto, como é o caso do ZnO. O espectro de reflectância foi convertido na função Kubelka-Munk, em que o α na equação de Tauc é substituído por $F(R)$, proporcional ao coeficiente de absorção[90].

$$(R) = \frac{Ka}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 8}$$

$$(h\nu F(R))^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 9}$$

onde: $F(R)$ é a função Kubelka-Munk e R é a reflectância absoluta da amostra.

A energia de banda *gap* foi determinada extrapolando a porção linear das curvas do gráfico de $(h\nu F(R))^2$ versus $h\nu$ [90]. A Figura 20 ilustra um gráfico de linearização da equação de Tauc para ZnO e destaca a energia de banda *gap* E_g .

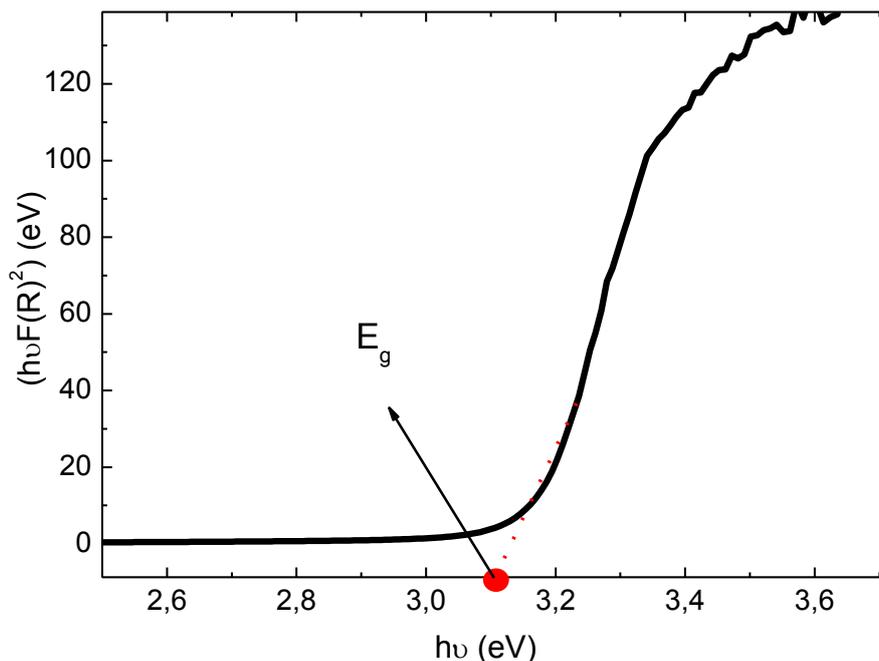


Figura 20. Gráfico representativo de $(h\nu\alpha)^2$ versus $h\nu$ para determinação da energia de banda *gap* do ZnO.

4.2.1.6. Espectroscopia de Espalhamento Raman

As amostras foram pastilhadas para formar uma superfície plana e, em seguida, os espectros obtidos em um espectrômetro SENTERRA (Bruker). O laser utilizado foi de 532 nm (Potência 20 mW, 100 scans e tempo de integração 3 s).

4.2.1.7. Medidas de área superficial específica total

As medidas de área superficial específica total foram feitas por adsorção de N_2 , utilizando o aparelho Quanta Chrome – Nova 1000 séries, aplicando o modelo B.E.T. (Brunauer-Emmet-Teller). Aproximadamente 100 mg de cada amostra na forma de pó foram pré-tratadas com fluxo de N_2 a 573 K.

4.3. Aplicação dos óxidos nanoestruturados na degradação fotocatalítica do azul de metileno

A atividade fotocatalítica das nanopartículas foi avaliada pela degradação do corante azul de metileno, sob irradiação de uma lâmpada de vapor de Hg na região do visível de 125 W (fluência média de $43,82 \text{ Jm}^{-2}\text{s}^{-1}$), à temperatura ambiente. A concentração de azul de metileno utilizada foi de $4,00 \text{ mgL}^{-1}$.

A Figura 21 apresenta uma foto da câmara e os equipamentos utilizados na fotocatalise. A câmara escura possui dois ventiladores nas laterais que mantêm a temperatura constante. A distância entre a lâmpada e o recipiente foi fixada em 17,0 cm, e ajustada quando necessário. O recipiente utilizado era de vidro (diâmetro superior de 17,00 cm, diâmetro inferior de 11,0 cm, altura de 8,00 cm e capacidade de 1,00 L) envolto por papel alumínio, como mostra a figura, contendo 400,0 mL de solução de MB e 40,00 mg do catalisador ($0,10 \text{ gL}^{-1}$).

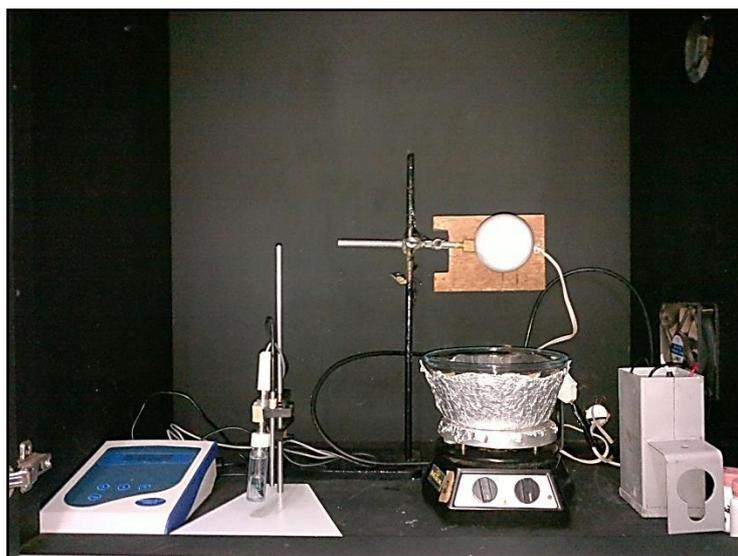


Figura 21. Câmara escura com equipamentos utilizados na fotocatalise.

Antes de ser irradiada, a suspensão foi mantida sob agitação magnética por 1 h no escuro, para que o equilíbrio adsorção-dessorção fosse alcançado. A lâmpada foi ligada dentro da câmara escura de irradiação por 1 h antes do início da fotocatalise para garantir estabilidade na fluência e temperatura da mesma. A medida após a agitação no escuro foi utilizada como valor inicial na fotodegradação.

Posteriormente, a solução foi irradiada continuamente. Para amostra contendo ZnO como catalisador foram retiradas alíquotas a cada 30 min. Para as outras amostras contendo óxido de zinco-ferro como catalisador foram retiradas alíquotas a cada 2 h. As alíquotas foram centrifugadas para separação do sólido em suspensão.

A decomposição do corante foi monitorada por medidas de absorção, utilizando um espectrofotômetro de absorção UV-Vis na região de comprimento de onda de 200-800 nm.

A temperatura e o pH foram monitorados continuamente durante a radiação. O pH da solução do corante MB é aproximadamente 5,3, porém, com a adição dos óxidos, ele se manteve em torno de $7,0 \pm 0,5$; e a temperatura ficou em aproximadamente $30^{\circ}\text{C} \pm 2$. A Figura 22 ilustra as etapas dos experimentos de fotocatalise.

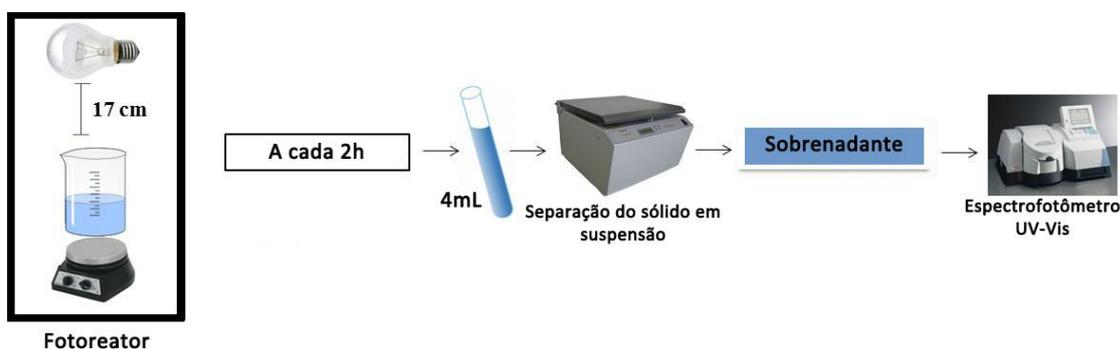


Figura 22. Representação esquemática dos experimentos de fotocatalise.

A concentração dos óxidos empregada nos experimentos foi de $0,10 \text{ gL}^{-1}$. Todas as amostras sintetizadas foram testadas: Zn100, Fe1Zn99, Fe2Zn98, Fe5Zn95, Fe7Zn93, Fe9Zn99, Fe10Zn90 e Fe100.

Por meio da análise das curvas de absorção *versus* tempo (min) foi possível verificar o mecanismo cinético da reação e calcular os valores da constante de velocidade.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos óxidos nanoestruturados

As Figuras 23 e 24 apresentam os espectros de FTIR dos óxidos nanoparticulados obtidos pelo método sol-gel modificado. Todos os espectros, de uma maneira geral, apresentam características semelhantes, indicando a similaridade da composição dos materiais obtidos.

A banda de absorção de alta intensidade em 430 cm^{-1} observada no espectro do ZnO puro, na Figura 23, é relacionada ao estiramento da ligação metal-oxigênio Zn-O [111]. A banda de absorção na região de 3500 cm^{-1} é referente às vibrações do estiramento O-H, provavelmente devido à água adsorvida na superfície das nanopartículas. Além disso, se observam outros picos na região de $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, que estão relacionados à presença de íons nitrato e carbonato, residuais da síntese [23]. A formação de carbonato é comum quando se preparam óxidos metálicos a partir da combustão de compostos orgânicos [112].

Para a amostra de Fe_2O_3 observam-se bandas na região de $750\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ que são relativas às vibrações estruturais da ligação Fe-O dos óxidos de ferro. A fase maghemita tem suas bandas características em $700\text{ e }640\text{ cm}^{-1}$, enquanto a fase hematita apresenta bandas em $540\text{ e }450\text{ cm}^{-1}$ [68, 113]. A presença dessas bandas indica a possível presença de duas fases cristalinas de Fe_2O_3 na amostra sintetizada, o que será confirmado na sequência, na análise do DRX.

Os espectros de FTIR dos óxidos mistos (Zn-Fe), observados na Figura 24, também apresentam bandas de absorção características de nitrato, carbonato e água. Por sua vez, a banda que aparece na região entre $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, característica do ZnO, pode ser atribuída também a vibração das ligações Fe-O, que aparecem na mesma região do estiramento da ligação Zn-O [4].

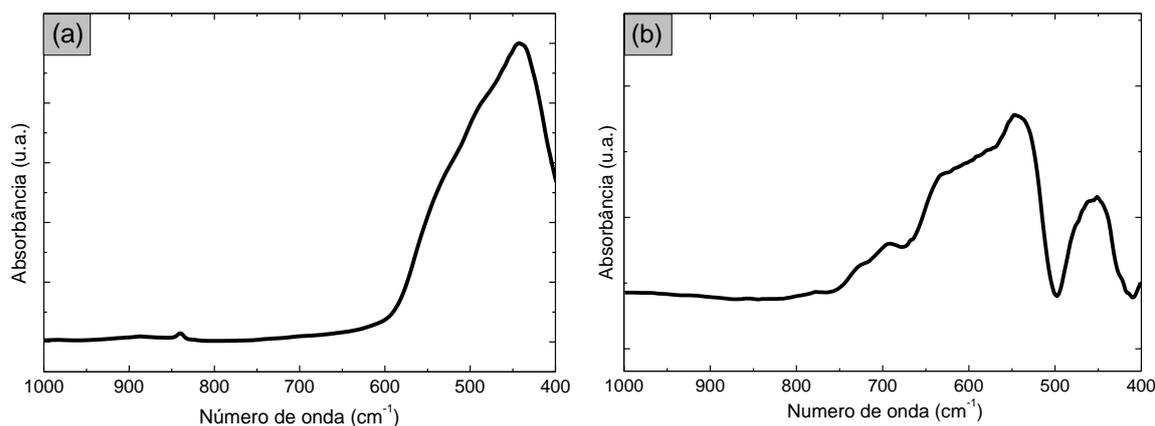


Figura 23. Espectros de FTIR das amostras: (a) Zn100 e (b) Fe100.

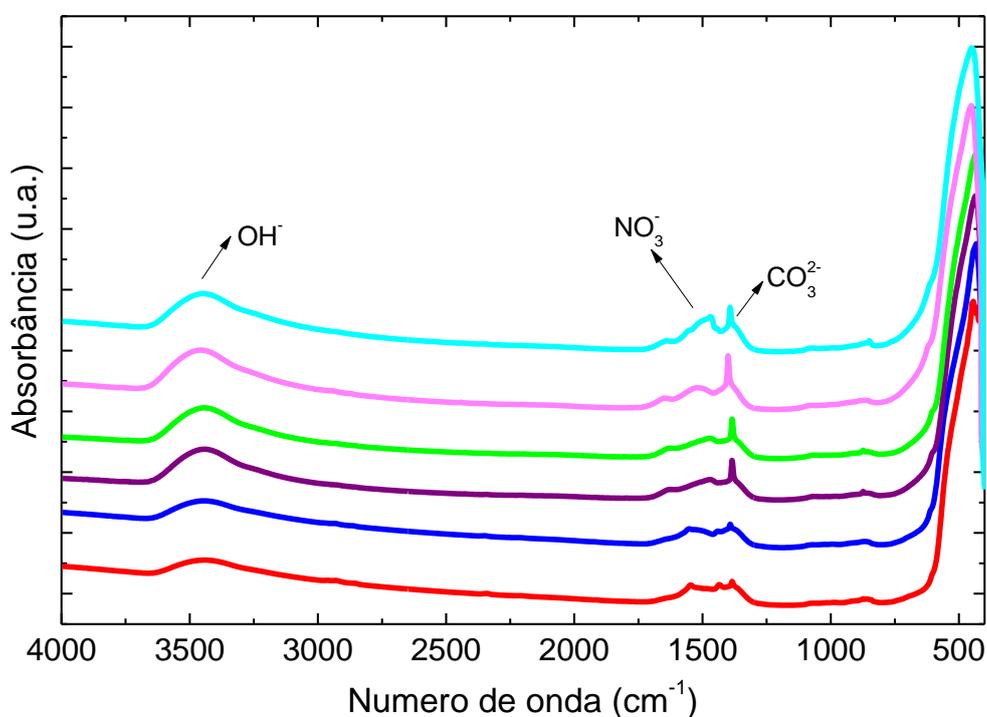


Figura 24. Espectros de FTIR das amostras de óxidos de zinco e ferro obtidos: Fe1Zn99, Fe2Zn98, Fe5Zn95, Fe7Zn93, Fe9Zn91, Fe10Zn10.

Para o estudo da estrutura cristalina das amostras, assim como o cálculo do tamanho médio das nanopartículas, foram feitas medidas de Difração de raios-X (DRX). A forma definida e a alta intensidade dos picos indicam que as amostras são cristalinas.

Foram utilizados os cartões padrões JCPDS 36-1451 para o ZnO (Figura 25), JCPDS 39-1346 para maghemita e JCPDS 87-1166 para hematita (Figura 26), que podem ser comparados com os difratogramas obtidos para os óxidos sintetizados.

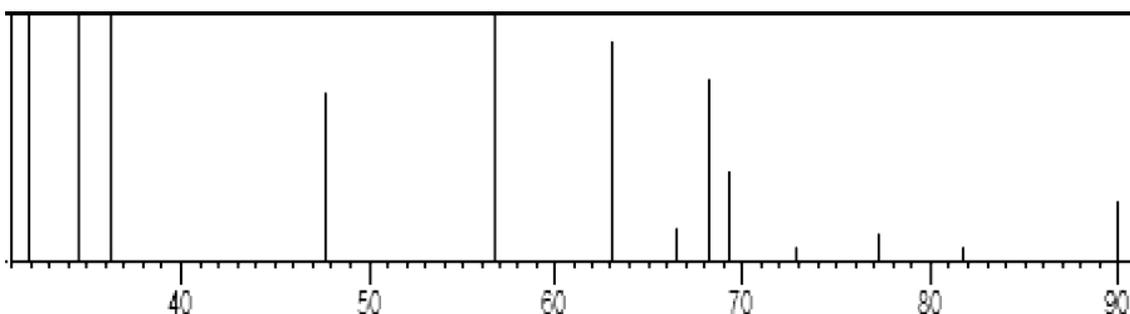


Figura 25. Difratograma do cartão padrão do ZnO: ZnO (JCPDS 36-1451). Retirado do banco de dados JCPDS.

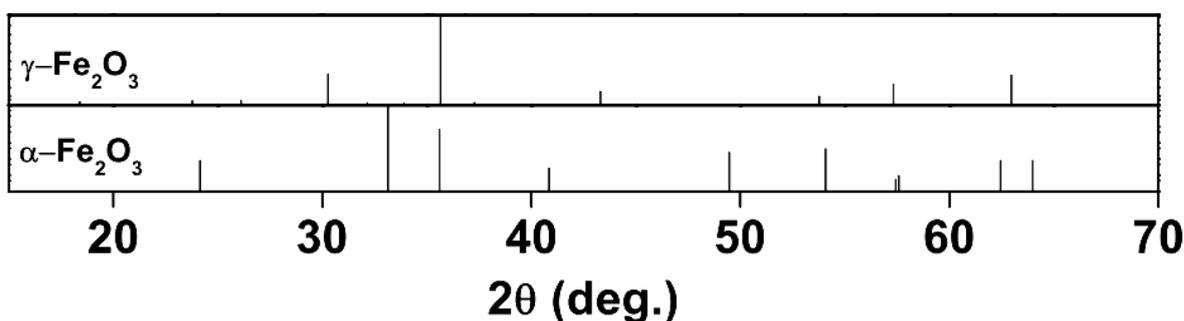


Figura 26. Difratograma dos cartões padrões do Fe_2O_3 : A) Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS 39-1346) e B) Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (JCPDS 87-1166) [114, 115].

Os difratogramas de raios-X para os óxidos nanoestruturados sintetizados estão apresentados na Figura 27.

O difratograma da amostra Z100 (ZnO) revela a presença de uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita [80], com os principais picos em $2\theta = 31,7^\circ; 34,4^\circ; 36,2^\circ; 47,5^\circ; 56,5^\circ; 62,8^\circ; 66,4^\circ; 67,9^\circ; 69^\circ$ [116], em concordância com os dados do cartão padrão apresentado acima.

Picos adicionais são observados na amostra contendo 10% mol de Fe^{3+} ($\text{Fe}_{10}\text{Zn}_{90}$), em $2\theta = 30^\circ$ e 35° referentes a uma fase secundária de Fe_2O_3 , melhor observados na Figura 27 (b). O pico em 35° é comum nas duas fases de Fe_2O_3 reportadas na Figura 26, porém o pico em 30° é característico da fase maghemita.

A amostra Fe100 apresenta duas fases cristalinas, com diferentes morfologias, cúbica e hexagonal respectivamente para as fases maghemita e hematita, confirmando o que foi sugerido pelas análises de FTIR.

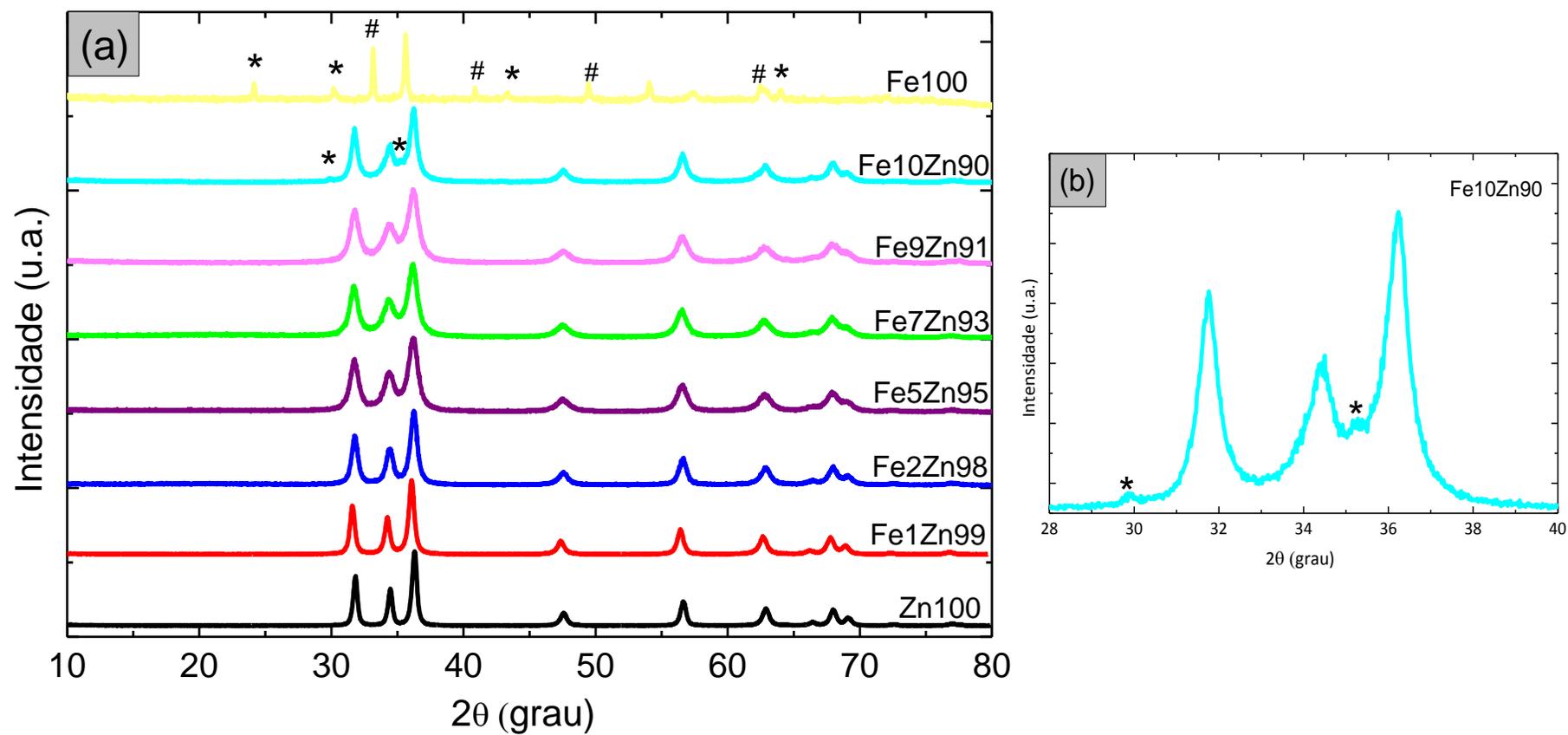


Figura 27. (a) DRX dos óxidos nanoestruturados sintetizados variando a concentração de Zn²⁺ e Fe³⁺. Na amostra Fe100 os planos marcados com * são referentes à maghemita e com # à hematita, e (b) Zoom (2θ = 28-40°) da amostra Fe10Zn100.

Segundo Pandiyarajan *et al.*, 2012 [80], a substituição do Zn^{2+} por Fe^{3+} em pequenas concentrações é possível pelo valor do raio iônico do Fe^{3+} (0,68 Å) ser menor que o do Zn^{2+} (0,74 Å). No entanto, a análise dos difratogramas das amostras contendo diferentes concentrações de íons Zn^{2+} e Fe^{3+} permite observar um deslocamento da linha base nos picos mais intensos ($2\theta = 34^\circ$ e 36°) a partir de 2 mol% de íons Fe^{3+} (amostra Fe2Zn98). Isso sugere que há uma segregação de fase a partir de 2 mol% de Fe^{3+} , devido às elevadas concentrações de Fe_2O_3 utilizadas. Nenhuma mudança na linha base é observada na amostra contendo 1% mol de Fe^{3+} (Fe1Zn99), sendo assim, conclui-se que alguns cátions Fe^{3+} substituíram de forma eficiente cátions Zn^{2+} na estrutura do ZnO, e a dopagem foi realizada com sucesso. Este valor está em concordância com alguns trabalhos que sugerem que a solubilidade de íons ferro no retículo do ZnO é de aproximadamente 1% [76, 117, 118].

Um deslocamento no pico (101), $2\theta = 36^\circ$ para menor ângulo é observado para todas as amostras mistas quando comparado com o ZnO puro, como mostra a Figura 28. Isto revela que possivelmente os parâmetros de rede e o volume da cela estão variando com o aumento da concentração (mol%) de íons ferro [15]. Além disso, nota-se que houve um alargamento dos picos conforme se aumenta a porcentagem (mol%) de Fe^{3+} , quando comparado ao ZnO puro, o que evidencia uma mudança no tamanho do cristalito.

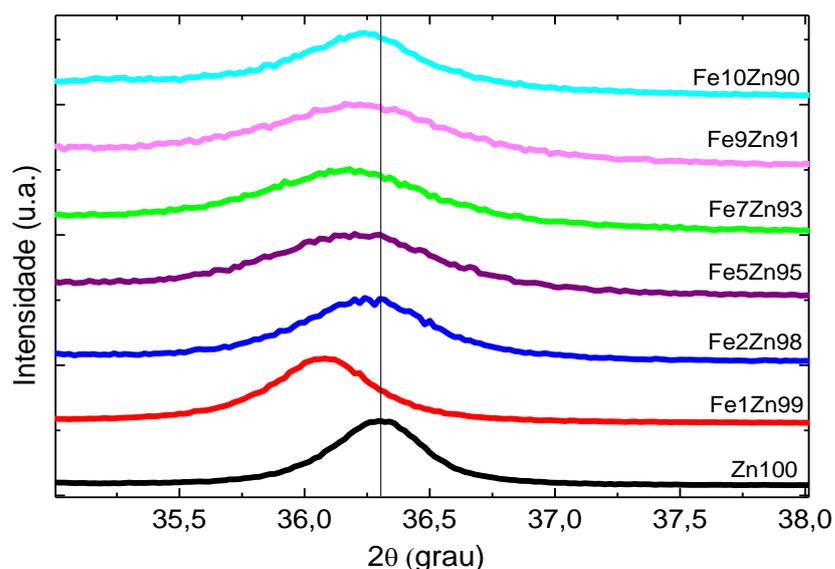


Figura 28. Variação do ângulo 2θ devido à adição de Fe^{3+} no ZnO, em diferentes concentrações.

Em todas as amostras há um pequeno deslocamento para menor ângulo, mas na amostra Fe1Zn99 esse deslocamento é mais evidente, provavelmente devido à dopagem. Bai *et al.*, 2014 [15] relataram uma mudança na posição dos picos das amostras de ZnO dopadas com íons Fe^{3+} , e afirmaram que isso acontece pela mudança nos parâmetros de rede, e que é um indicativo de dopagem.

Para estimar o tamanho de cristalito dos óxidos sintetizados utilizou-se a equação de Scherrer, sessão 2.5.4. Os picos escolhidos para o cálculo foram os referentes aos planos (110) (característico do ZnO) em $2\theta = 32^\circ$, e o pico em $2\theta = 35^\circ$ para o Fe_2O_3 na amostra Fe100. Os resultados permitem afirmar que as amostras apresentam um tamanho médio de cristalito entre 10 – 23 nm, como mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Estimativa do tamanho médio do cristalito, calculado pela equação de Scherrer.

Amostra	Tamanho (nm)
Zn100	23
Fe1Zn99	18
Fe2Zn98	15
Fe5Zn95	11
Fe7Zn93	11
Fe9Zn91	10
Fe10Zn90	16
Fe100	18

Pode-se observar que com adição de íons Fe^{3+} na amostra, o tamanho do cristalito diminui, até a amostra Fe10Zn90, que foge desse comportamento, e tem tamanho médio de cristalito semelhante ao do Fe_2O_3 sintetizado. Isso acontece provavelmente devido à diferença de raio iônico entre os metais (aproximadamente $0,68 \text{ \AA} - \text{Fe}^{3+}$ e $0,74 \text{ \AA} - \text{Zn}^{2+}$), como reportado anteriormente [80]. Quando certa quantidade de íons Fe^{3+} substituem o Zn^{2+} na estrutura do ZnO, ocorre uma distorção da rede cristalina, resultando em maior tensão, e conseqüentemente, afetando no crescimento normal dos cristais [15].

O estudo da morfologia das nanopartículas foi feito utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM), e as imagens das micrografias obtidas das amostras Zn100, Fe2Zn98, Fe5Zn95, Fe7Zn93 e Fe100 estão apresentadas a seguir na Figura 29.

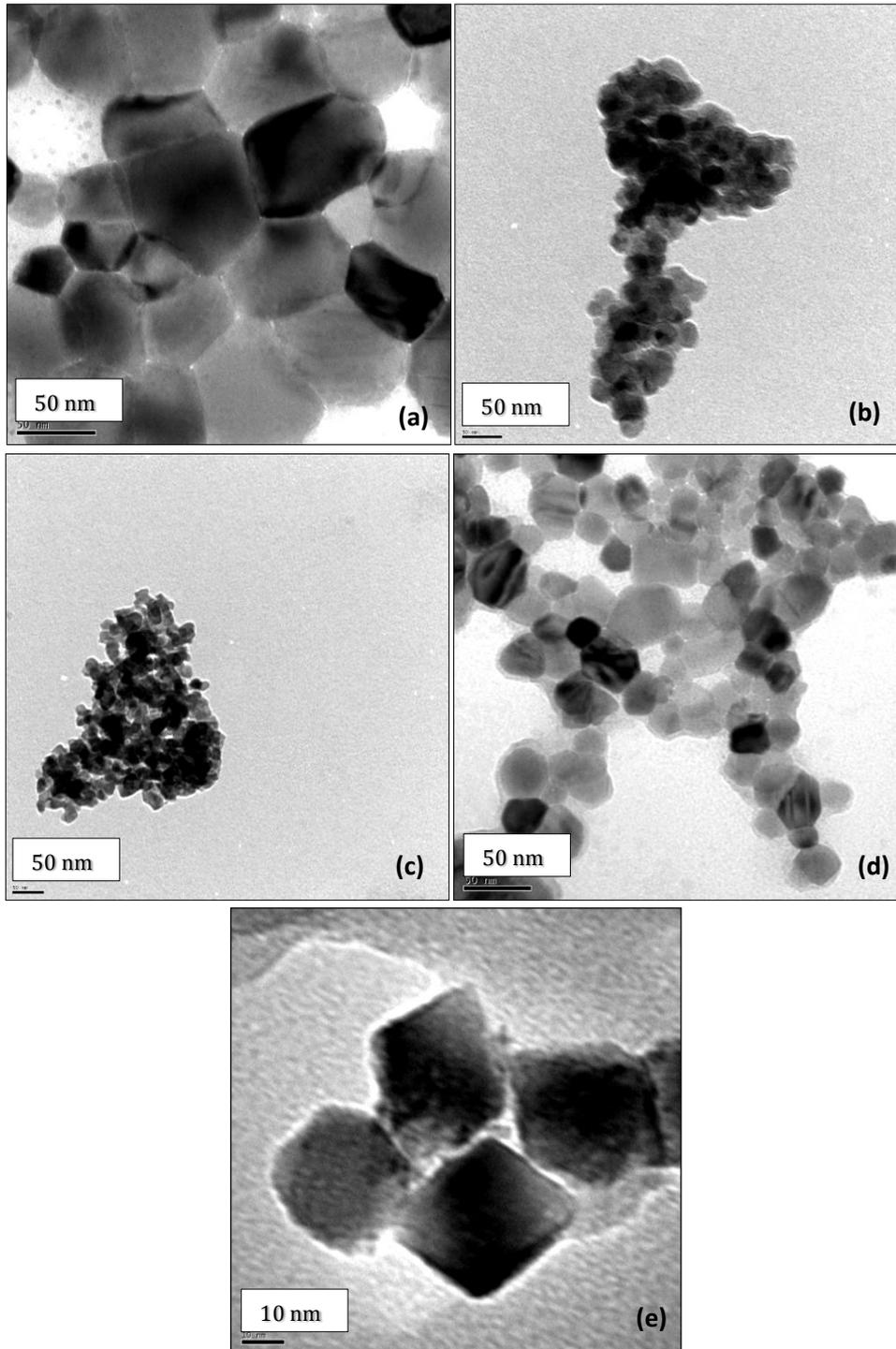


Figura 29. Micrografias obtidas por MET das amostras (a) Zn100, (b) Fe2Zn98, (c) Fe5Zn95, (d) Fe7Zn93 – em escala de 50nm e (e) Fe100 – em escala de 10 nm.

Como pode ser observado, os óxidos sintetizados apresentam tamanho de partícula estimado de 20 nm, em concordância com o tamanho de cristalito calculado pela equação de Scherrer. As micrografias revelam também que as nanopartículas de ZnO apresentam uma tendência à morfologia hexagonal. Como já observado pelos DRX, a amostra Fe100 apresenta duas fases cristalinas, com diferentes morfologias, cúbica e hexagonal respectivamente para as fases maghemita e hematita; diferente das amostras mistas de óxido de Zn-Fe, que não possuem uma geometria definida. Além disso, nota-se também que o material se apresenta aglomerado.

As propriedades ópticas dos óxidos sintetizados foram estudadas pelas medidas de reflectância difusa, obtidas por UV-Vis, como mostra a Figura 30. Analisando os espectros, nota-se que reflectância se mostra intensa a partir de 370 nm para o ZnO. É notório que o aumento da concentração de íons ferro provoca um deslocamento da curva para a região do vermelho (red shift), diminuindo os valores de banda *gap* (melhor verificado na Figura 33). Este comportamento também foi indicado pela mudança na cor das amostras, de branco para amarelo avermelhado (Figura 19). Isto pode ser atribuído às interações de troca entre os elétrons da banda *sp-d* do ZnO e os elétrons *d* do íon Fe^{3+} [90, 119]. Quanto ao Fe_2O_3 , a reflectância se mostra mais intensa ao redor de 750 nm, região do vermelho, condizente com a coloração observada na amostra.

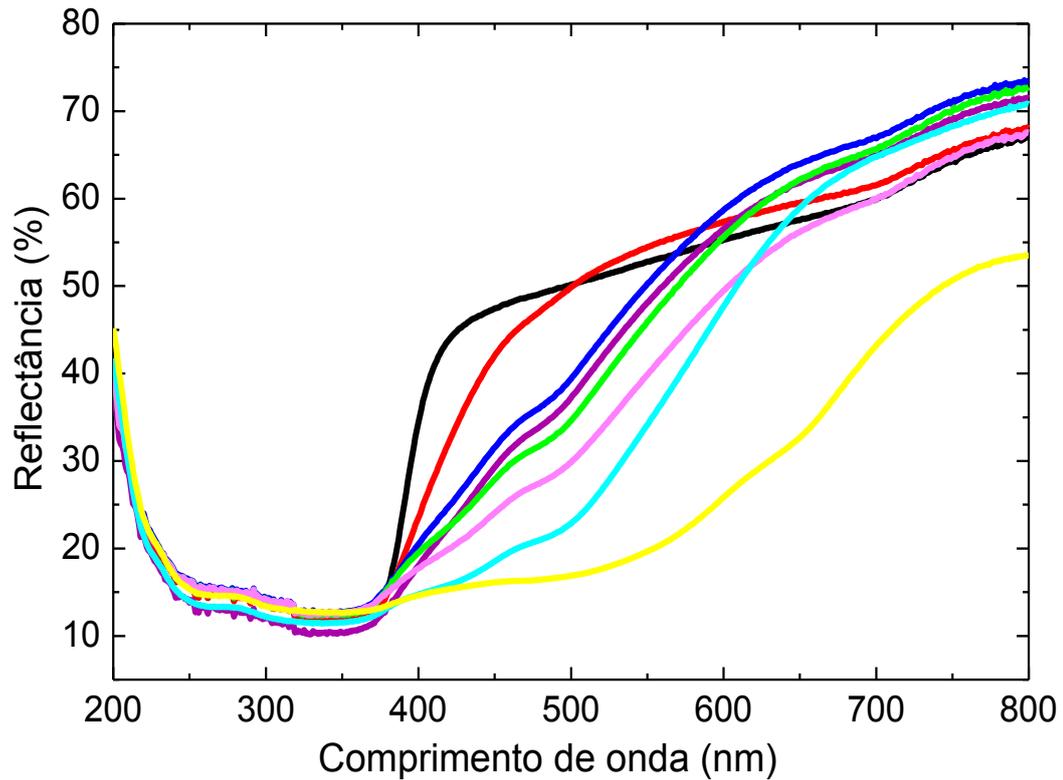


Figura 30. Gráfico de reflectância versus comprimento de onda dos óxidos nanoestruturados: Zn_{100} , $\text{Fe}_{1}\text{Zn}_{99}$, $\text{Fe}_{2}\text{Zn}_{98}$, $\text{Fe}_{5}\text{Zn}_{95}$, $\text{Fe}_{7}\text{Zn}_{93}$, $\text{Fe}_{9}\text{Zn}_{91}$, $\text{Fe}_{10}\text{Zn}_{90}$ e Fe_{100} .

Com o intuito de verificar se realmente há interação entre os metais, como sugerido acima, uma medida de reflectância difusa de uma amostra de mistura física foi realizada. O ZnO e o Fe_2O_3 foram sintetizados separadamente e misturados nas proporções adequadas (10% Fe_2O_3 e 90% ZnO). A reflectância dessa amostra foi comparada com a do óxido nanoparticulado sintetizado ($\text{Fe}_{10}\text{Zn}_{90}$), como mostra a Figura 31.

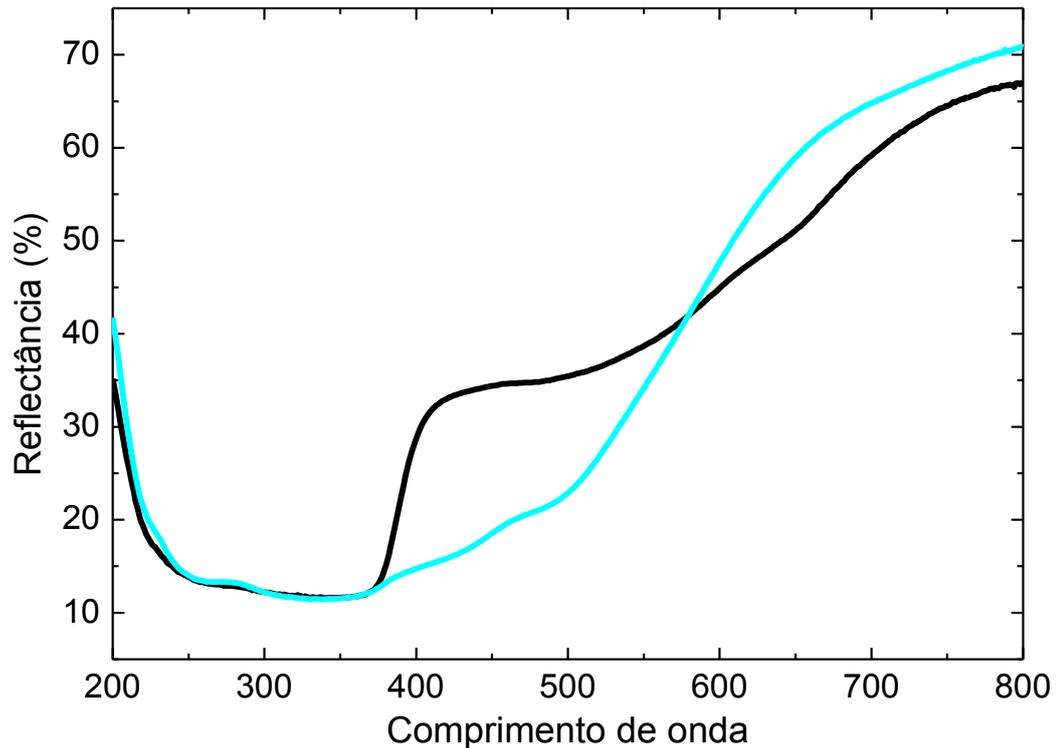


Figura 31. Gráfico de reflectância versus comprimento de onda das amostras: ___ 10% Fe₂O₃ + 90% ZnO e ___ Fe₁₀Zn₉₀.

Como é possível observar, a reflectância das amostras apresenta comportamentos diferentes. A maior diferença é observada entre 380 e 560 nm, onde a reflectância da mistura física mantém o comportamento do ZnO puro e é muito maior que a do óxido misto (Fe₁₀Zn₉₀). Isso demonstra que de fato há interação entre o ZnO e os íons Fe³⁺ na amostra nanoparticulada sintetizada.

Usualmente o ZnO é dopado para alterar o valor da diferença de energia entre as bandas de valência e de condução (banda *gap*), para ser utilizado em aplicações específicas, como fotocatalise, sensor para gás [120-122]. A energia de banda *gap* das amostras sintetizadas foi obtida a partir da extrapolação linear da equação de Tauc, como apresentado na Figura 32. Os dados foram tratados segundo a função Kubelka-Munk [109, 110].

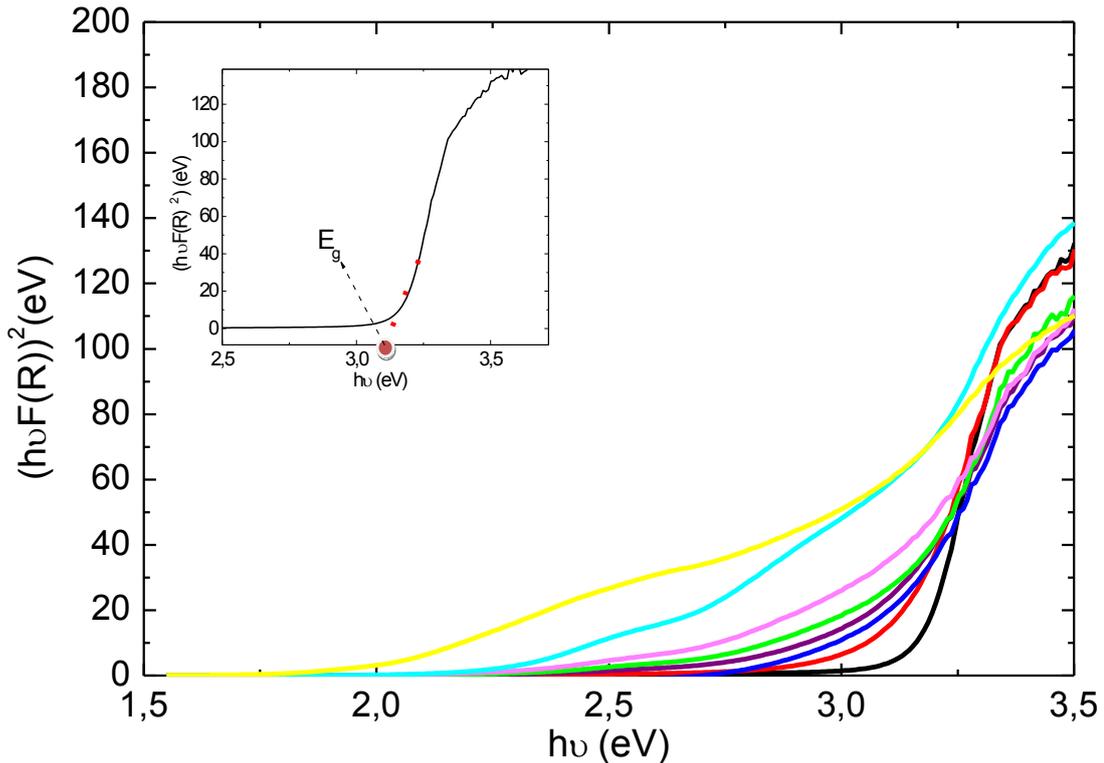


Figura 32. Gráfico de $(h\nu F(R))^2$ versus $h\nu$ para os óxidos nanoestruturados obtidos: Zn_{100} , $\text{Fe}_{1\text{Zn}99}$, $\text{Fe}_{2\text{Zn}98}$, $\text{Fe}_{5\text{Zn}95}$, $\text{Fe}_{7\text{Zn}93}$, $\text{Fe}_{9\text{Zn}91}$, $\text{Fe}_{10\text{Zn}90}$ e Fe_{100} .

Pela extrapolação da porção linear das curvas (inset), verifica-se que a amostra Zn_{100} apresenta uma energia de banda *gap* de aproximadamente 3,1 eV, e a amostra Fe_{100} um *gap* de 2,0 eV, o que está um pouco abaixo dos valores encontrados na literatura [123, 124]. Isso pode estar associado à formação de defeitos pontuais durante a reação.

O valor da energia de banda *gap* das demais amostras está apresentado a seguir, na Figura 33. Como é observado, a energia de banda *gap* diminui consideravelmente com o aumento da concentração de íons ferro, o que é esperado, já que a energia de banda *gap* do Fe_2O_3 é menor que a do ZnO . Essa diminuição pode estar relacionada com a incorporação de íons do metal de transição no retículo cristalino do ZnO (mais níveis de energia são adicionados) gerando imperfeições, e também com a presença de defeitos pontuais (vacâncias de oxigênio) [125].

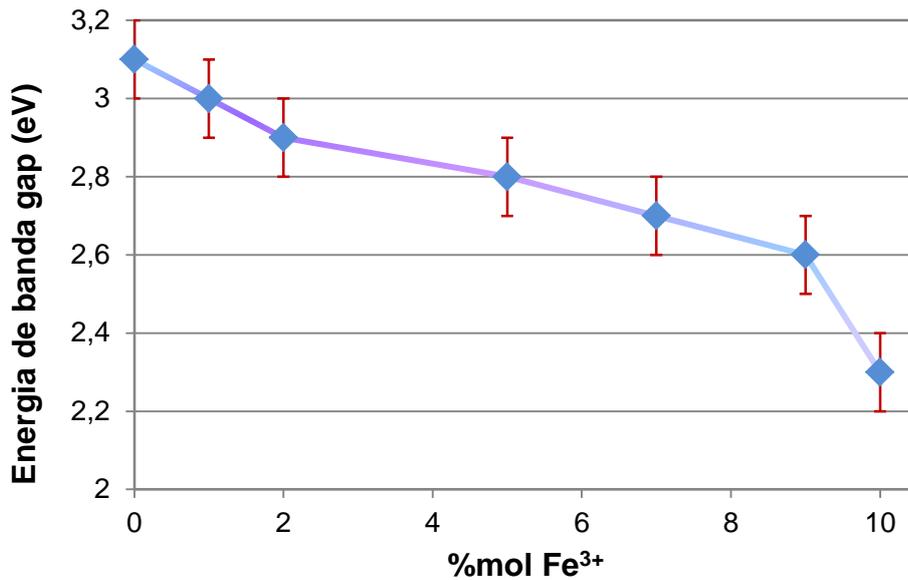


Figura 33. Dados de energia de banda gap em função do teor de Fe³⁺ dos óxidos nanoestruturados sintetizados. Desvio experimental de $\pm 0,1$.

A espectroscopia Raman é uma técnica muito sensível à qualidade, defeitos estruturais e desordem do cristal, além de ser uma ferramenta não destrutível para verificação de semicondutores em escala nanométrica [126]. Sendo assim, medidas de espalhamento Raman de algumas amostras foram realizadas à temperatura ambiente a fim de investigar as propriedades vibracionais dos óxidos nanoestruturados sintetizados, e estão apresentadas na Figura 34. Não foi possível realizar medidas de Raman das amostras Fe₁₀Zn₉₀ e Fe₁₀₀, devido à alta potência do laser, pois as amostras continham muita quantidade de Fe₂O₃, que queima quando o laser é irradiado.

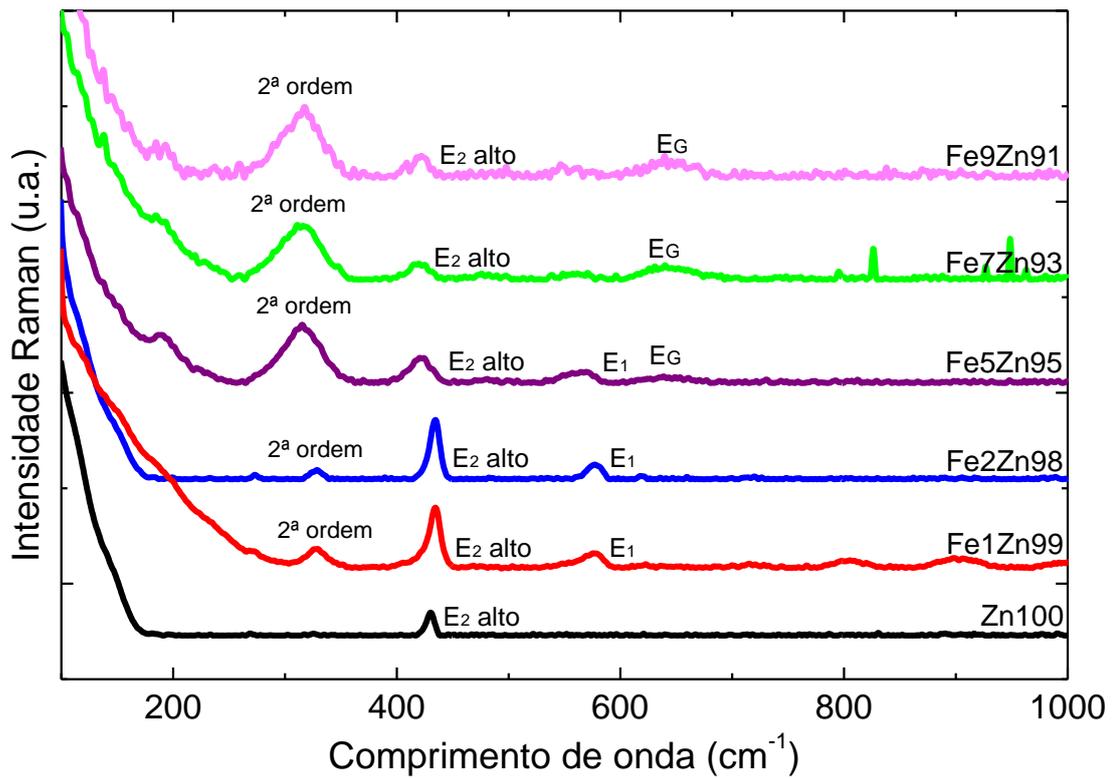


Figura 34. Espectros Raman dos óxidos nanoestruturados sintetizados variando a concentração de Zn^{2+} e Fe^{3+} .

O ZnO pertence ao grupo espacial de simetria C_6^4 , com duas unidades moleculares na célula primitiva. Os modos ópticos de fônon da zona central podem ser classificados de acordo com a representação:

$$\Gamma = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1,$$

onde os modos B_1 são silenciosos, A_1 e E_1 são polares, Raman e ativos no infravermelho, ao contrário do modo E_2 , que não é polar e ativo somente no Raman [127].

No espectro Raman da amostra de ZnO, na Figura 34, pode-se observar um pico bem definido em 430 cm^{-1} , que corresponde ao modo cristalino E_2 (alto). Esse modo de vibração está relacionado ao movimento dos átomos de oxigênio, e é característico da estrutura wurtzita do ZnO [128, 129]. A presença deste modo de vibração em todas as amostras indica uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita, que é consistente com os resultados obtidos por DRX. A menor intensidade desse pico, bem como seu alargamento, indica que a estrutura wurtzita do ZnO é enfraquecida

pela substituição de íons Zn^{2+} por Fe^{3+} e formação de defeitos, como ausência de oxigênio e cátions intersticiais [130].

Nos óxidos mistos, picos adicionais são observados. O pico na região de 578 cm^{-1} é atribuído ao modo E_1 , e é causado por defeitos tais como vacâncias de oxigênio [131, 132], que podem ter sido geradas devido à inserção de Fe^{3+} na rede cristalina do ZnO. A baixa intensidade desses picos indica uma pequena densidade de vacâncias de oxigênio. Além disso, a banda em torno de 330 cm^{-1} , esta associada ao modo de vibração de segunda ordem do ZnO [133]. O deslocamento e alargamento dos picos Raman são devido ao stress induzido na rede cristalina, o que indica a mudança nos comprimentos das ligações nesses óxidos nanoestruturados sintetizados [134]. Nas amostras contendo 5, 7 e 9% mol de íons Fe^{3+} , pode-se observar uma banda em 640 cm^{-1} , referente ao modo E_G , característico do Fe_2O_3 , indicando a presença de uma fase secundária. Esses resultados revelam que há alterações na estrutura do ZnO com adição de Fe^{3+} , embora a estrutura wurtzita ainda se mantenha [135].

A área superficial é muito importante em diversas aplicações, especialmente na fotocatalise, já que as reações fotocatalíticas ocorrem na superfície do catalisador em contato com o corante [136]. Devido a isso, foi feita a determinação da área superficial específica dos óxidos nanoestruturados utilizando-se o método de adsorção de nitrogênio. Os resultados foram analisados por meio da equação de BET e estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Medidas de área superficial para as nanopartículas sintetizadas.

Amostra	A_{BET} (m^2/g)
Zn100	18,0
Fe1Zn99	26,7
Fe2Zn98	37,5
Fe5Zn95	55,8
Fe7Zn93	49,4
Fe9Zn91	45,6
Fe10Zn90	52,1
Fe100	51,6

A Figura 35 apresenta um gráfico da área superficial em função do teor de Fe^{3+} dos óxidos nanoestruturados sintetizados, mostrando também o desvio calculado de 5%.

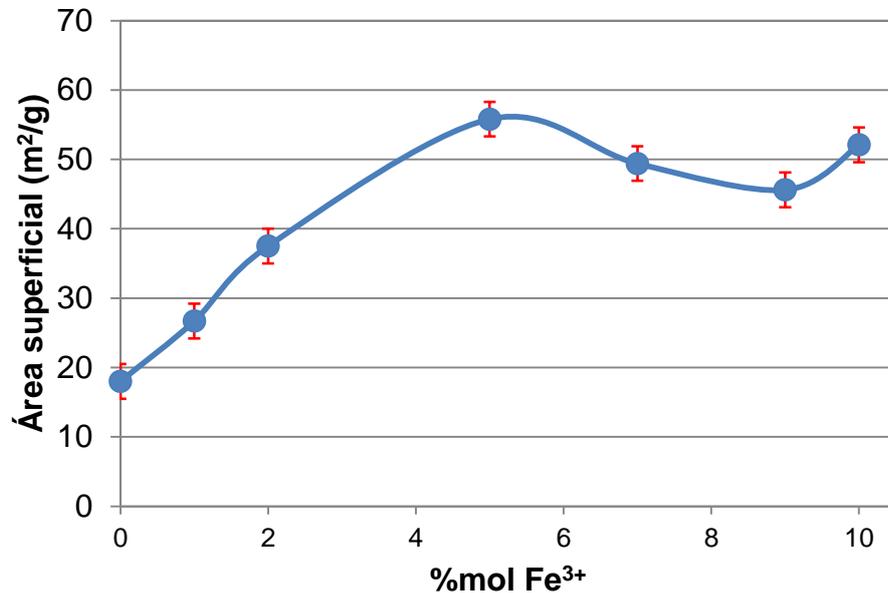


Figura 35. Área superficial calculada em função do teor de Fe^{3+} dos óxidos nanoestruturados sintetizados.

Sabe-se que a área superficial é diretamente influenciada pelo tamanho e pela morfologia das nanopartículas. Para uma dada massa de sólido, a área superficial aumenta drasticamente com a diminuição do tamanho da partícula [89]. Observa-se que até 5 mol% de íons ferro há um aumento na área superficial, e após 5 mol% íons ferro este valor se mantém aproximadamente constante.

A literatura relata nanopartículas de ZnO com diversos valores de área superficial, desde $27 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [137], até $103 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [138], se este estiver dopado ou suportado em algum material. Observa-se na Tabela 5 que com o aumento da concentração (mol%) de Fe^{3+} , a área superficial das nanopartículas aumenta, porém esse aumento não é linear. Isso ocorre provavelmente pela diminuição do tamanho da nanopartícula. Em relação ao Fe_2O_3 , uma grande faixa de valores de área superficial são relatados, devido à influência direta do método de obtenção, assim como acontece com o ZnO [68]. Neste caso, o valor obtido aqui é condizente com o relatado em outros trabalhos [139, 140].

Sibera *et al.*, 2009 [141] relataram um aumento considerável na área superficial do ZnO com a adição de íons ferro, de 31 a $138 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, variando a concentração até 70%mol de íons ferro, e mostraram a formação de uma fase

secundária de Fe_2O_3 . Isso mostra que os valores obtidos neste trabalho estão em concordância com o foi observado em outros estudos.

5.2. Degradação fotocatalítica do corante azul de metileno

O espectro de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio utilizada está apresentado na Figura 36. É possível observar que a região de máxima emissão ocorre acima de 300 nm, correspondente principalmente à região visível do espectro eletromagnético.

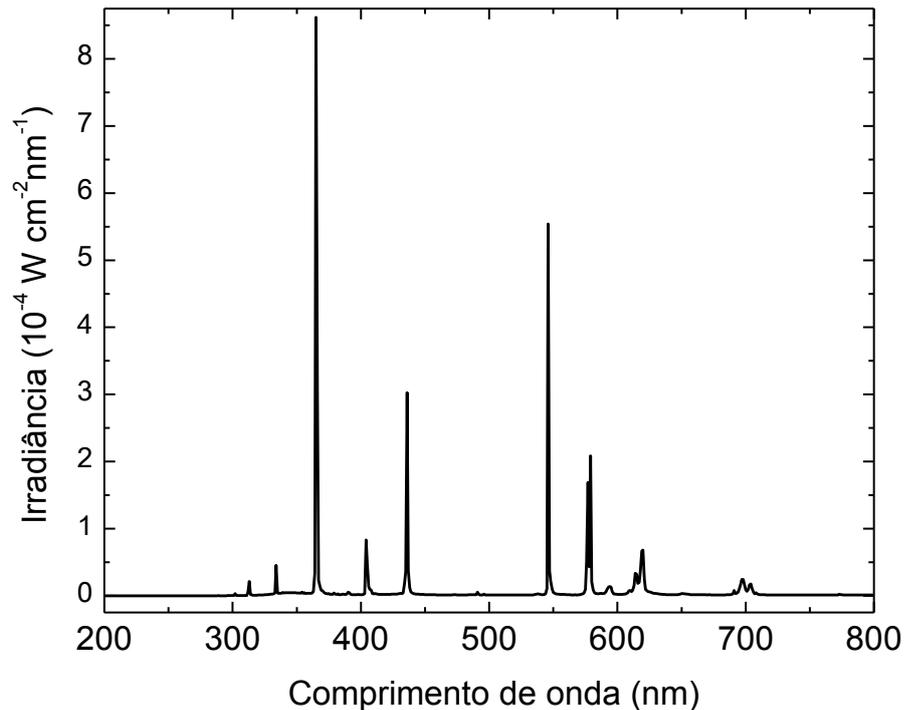


Figura 36. Espectro de emissão da lâmpada de vapor de Hg utilizada na degradação da solução do corante azul de metileno.

A Figura 37 mostra o espectro de absorção UV-Vis da solução do corante azul de metileno, com concentração inicial de $4,00 \text{ mgL}^{-1}$, em diferentes tempos de irradiação, usando nanopartículas ZnO como fotocatalisador, com concentração de $0,10 \text{ gL}^{-1}$. As alíquotas foram retiradas a cada 30 min para a amostra Zn100, e a cada 2 h para as demais. Observa-se pela figura, que a intensidade da absorção da solução de azul de metileno, em 664 nm , diminui com o aumento do tempo de irradiação. A absorvância é reduzida de $0,69$ para $0,01$ após 120 min de irradiação.

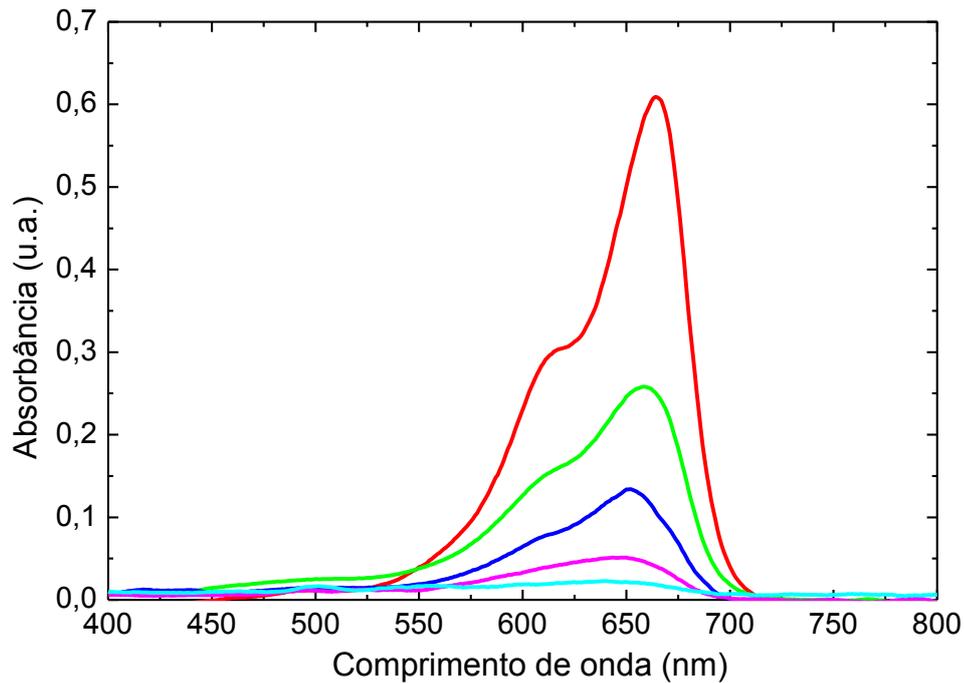


Figura 37. Espectro de absorção UV-Vis do corante azul de metileno [4,00 mgL⁻¹], depois de 120 min de irradiação, usando nanopartículas de ZnO [0,10 gL⁻¹] como fotocatalisador, sendo ___ 0 min ___ 30 min ___ 60 min ___ 90 min e ___ 120 min.

A Figura 38 apresenta um gráfico de A/A_0 em função do tempo de irradiação para os óxidos sintetizados.

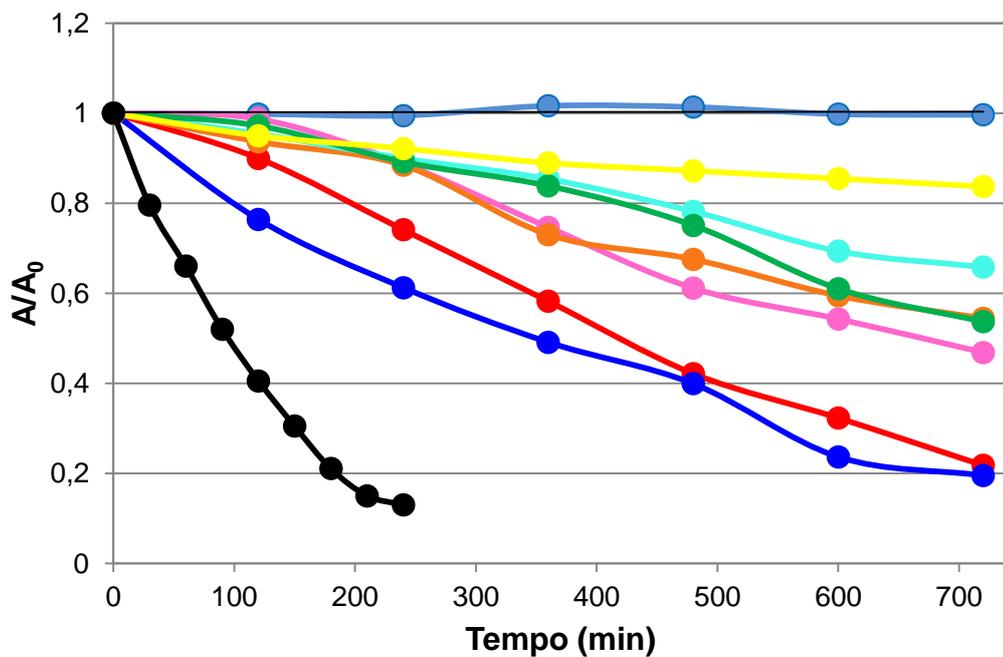


Figura 38. Curvas de degradação da solução do corante azul de metileno (MB) [4,00 mgL⁻¹] na ausência e presença dos óxidos sintetizados [0,10 gL⁻¹]: ● MB, ● Zn100, ● Fe1Zn99, ● Fe2Zn98, ● Fe5Zn95, ● Fe7Zn93, ● Fe9Zn91, ● Fe10Zn90 e ● Fe 100.

As porcentagens de degradação foram calculadas, e os resultados estão apresentados a seguir, na Figura 38.

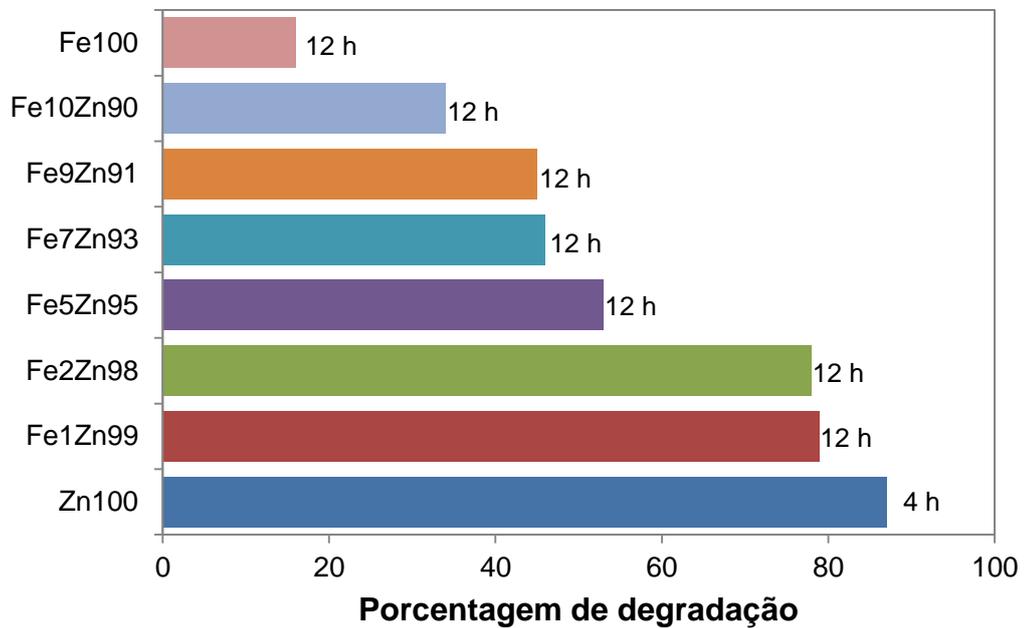


Figura 39. Histograma da porcentagem de degradação de azul de metileno [$4,00 \text{ mgL}^{-1}$] na presença dos óxidos sintetizados [$0,10 \text{ gL}^{-1}$], com o tempo de irradiação da solução.

O valor da constante de velocidade foi estimado pelo ajuste do método integral, e está apresentada na tabela Tabela 6.

Tabela 6. Constantes de velocidade da reação de fotodegradação da solução de azul de metileno com os diferentes fotocatalisadores.

Amostra	Constante de velocidade estimada		pH
	Ordem zero (mol.L ⁻¹ min ⁻¹)	Primeira ordem (min ⁻¹)	
Zn100	-	8,41.10 ⁻³	6,9
Fe1Zn98	1,11.10 ⁻³	-	7,1
Fe2Zn98	-	2,10.10 ⁻³	6,8
Fe5Zn95	7.35.10 ⁻⁴	-	7,1
Fe7Zn93	6,30.10 ⁻⁴	-	7,2
Fe9Zn91	5,91.10 ⁻⁴	-	7,1
Fe10Zn90	4,71.10 ⁻⁴	-	6,7
Fe100	-	2,72.10 ⁻⁴	6,8

A degradação de azul de metileno em solução é facilitada pela presença do ZnO, apresentando eficiência de degradação de 99% em 120 min de irradiação, correspondente à maior constante de velocidade, $k = 2,3 \cdot 10^{-1} \text{min}^{-1}$. O aumento da concentração de Fe³⁺ nas amostras diminui a eficiência da degradação fotocatalítica e o tempo de irradiação necessário aumenta. No entanto, a literatura relata melhora da eficiência fotocatalítica na degradação de corantes usando ZnO dopado com íons ferro, quando comparado ao ZnO puro [77, 102]. Essa melhora seria esperada devido à redução da energia de banda *gap* causada pela introdução dos íons ferro no retículo do ZnO.

Muitos fatores influenciam na eficiência fotocatalítica. A área superficial é muito relevante, como dito anteriormente. Os óxidos sintetizados neste trabalho pelo método sol-gel modificado apresentam área superficial comparável a materiais obtidos por outros métodos de síntese [136, 142] que apresentam eficiência fotocatalítica.

Com o intuito de investigar o comportamento de uma mistura física na fotocatalise, foi preparada uma amostra contendo 2% de Fe₂O₃ e 98% de ZnO, ambos sintetizados separadamente pelo método sol-gel modificado e misturados nas devidas proporções. A mistura física foi comparada com a amostra de óxido nanoparticulado sintetizado Fe2Zn98, e os resultados estão apresentados na Figura 40. Pode-se observar que a mistura física ZnO/Fe₂O₃ degrada o corante azul de

metileno mais rápido, em 2,5 h, enquanto que o ZnO com 2 mol% de Fe^{3+} (Fe2Zn98) leva 12 h para degradar 80% do corante. As constantes de velocidade estão apresentadas na Tabela 7.

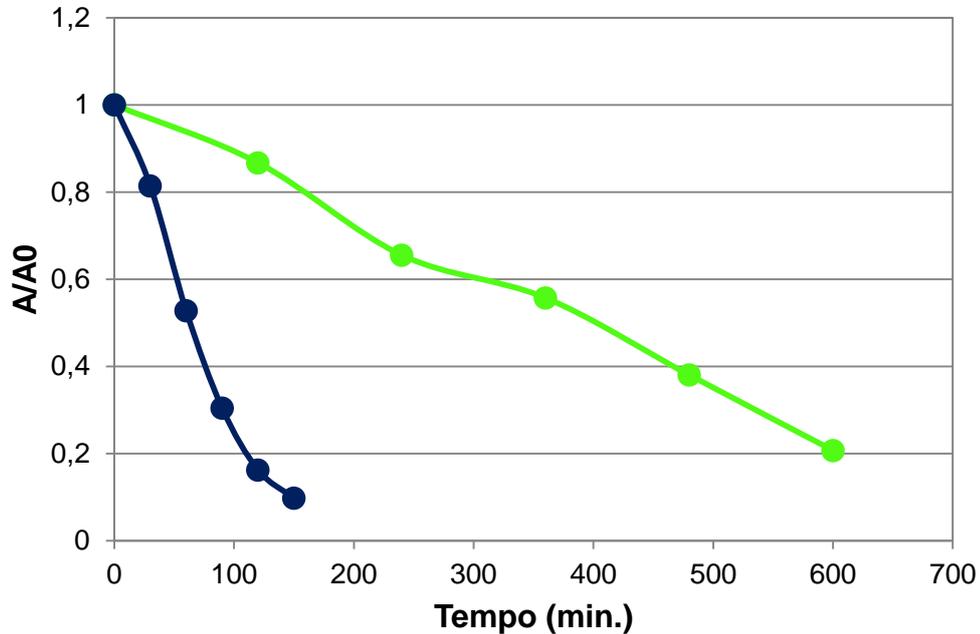


Figura 40. Curvas de degradação do corante azul de metileno (MB) [$4,00 \text{ mgL}^{-1}$] na presença dos óxidos: ● mistura física 2% de Fe_2O_3 + 98% de ZnO, e ● Fe2Zn98, ambos com [$0,10 \text{ gL}^{-1}$].

Tabela 7. Constantes de velocidade da reação de fotodegradação na presença de diferentes fotocatalisadores: 2% de Fe_2O_3 e 98% de ZnO, e de ZnO com 2 mol% de Fe^{3+} .

Amostra	Constante de velocidade estimada		pH
	Ordem zero ($\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	Primeira ordem (min^{-1})	
2% Fe_2O_3 + 98% ZnO	-	$1,5.10^{-2}$	7,1
Fe2Zn98	$1,3.10^{-3}$	-	6,8

Este resultado confirma o que foi sugerido anteriormente: as amostras sintetizadas não são constituídas apenas de fases separadas de ZnO e Fe_2O_3 , pelo contrário, de fato ocorre uma substituição de íons Zn^{2+} por Fe^{3+} , que influencia na estrutura eletrônica e nos parâmetros de rede dos cristais, e conseqüentemente, no processo da fotocatalise. Porém, outros fatores devem ser considerados. Alguns estudos relatam que a aglomeração das nanopartículas pode diminuir a área superficial, deixando menos sítios ativos na superfície, e que também, se a

concentração do catalisador for muito alta, prejudica a penetração da luz na solução, o que diminuiria a atividade fotocatalítica [143, 144].

Além dos fatores citados anteriormente, como morfologia e defeitos de superfície, a principal explicação para a diminuição da degradação fotocatalítica dos óxidos mistos, quando comparados ao ZnO, é o fato de que, em alguns casos, a adição de outro metal pode atuar como uma armadilha de elétrons, inibindo a recombinação elétron-lacuna, prejudicando a atividade fotocatalítica do ZnO [79]. Dessa maneira, dentre as nanopartículas sintetizadas pelo método sol-gel adaptado neste trabalho, a que mais se destacou na degradação fotocatalítica do corante azul de metileno foi o ZnO puro.

6. CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar óxidos de zinco e ferro nanoparticulados puros (ZnO e Fe₂O₃) e mistos (ZnO- Fe₂O₃) em diferentes proporções dos metais, utilizando um método baseado na técnica sol-gel, que utiliza água como único solvente.

As análises de FTIR permitiram observar o estiramento metal oxigênio das amostras, e outras impurezas residuais da síntese. Já as análises de DRX mostraram as modificações estruturais, indicando uma substituição de íons Fe³⁺ por Zn²⁺ e formação de uma fase secundária de Fe₂O₃. Além disso, verificou-se que a dopagem foi realizada com sucesso até 1%mol de Fe³⁺.

O tamanho do cristalito, calculado pela Equação de Scherrer, variou de 25-10 nm, diminuindo com o aumento da concentração de íons ferro.

A morfologia das nanopartículas foi observada por imagens de MET. Para o ZnO, as nanopartículas apresentam morfologia hexagonal, entretanto, quando o teor de Fe³⁺ aumenta nas amostras, essa morfologia vai se tornando indefinida.

A energia de banda *gap* dos óxidos mistos diminuiu com o aumento da concentração de íons ferro, devido a menor energia de banda *gap* do Fe₂O₃, além da desordem estrutural causada pela incorporação de Fe³⁺ na estrutura cristalina do ZnO, o que pôde ser comprovado pela espectroscopia de espalhamento Raman.

Constatou-se também, que o ZnO sintetizado é eficiente na degradação do corante azul de metileno sob luz visível, porém quando a concentração de Fe³⁺ aumenta, a eficiência fotocatalítica diminui.

7. REFERÊNCIAS

1. MANGEMATIN, V., WALSH, S., The future of nanotechnologies. **Technovation**, 32: 157-160, 2012.
2. MAHMOUDI, M., SANT, S., WANG, B., LAURENT, S., SEN, T., Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, 63: 24-46, 2011.
3. DURÁN, N., MATTOSO, L.H.C., DE MORAIS, P.C., **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber. 2006.
4. CALLISTER, W.D., **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Livros Técnicos e Científicos. 2008.
5. APPLEROT, G., PERKAS, N., AMIRIAN, G., GIRSHEVITZ, O., GEDANKEN, A., Coating of glass with ZnO via ultrasonic irradiation and a study of its antibacterial properties. **Applied Surface Science**, 256: S3-S8, 2009.
6. POONGODI, G., KUMAR, R.M., JAYAVEL, R., Influence of S doping on structural, optical and visible light photocatalytic activity of ZnO thin films. **Ceramics International**, 40: 14733-14740, 2014.
7. NAM, G.H., BAEK, S.H., PARK, I.K., Growth of ZnO nanorods on graphite substrate and its application for Schottky diode. **Journal of Alloys and Compounds**, 613: 37-41, 2014.
8. ARYA, S.K., SAHA, S., RAMIREZ-VICK, J.E., GUPTA, V., BHANSALI, S., SINGH, S.P., Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review. **Analytica Chimica Acta**, 737: 1-21, 2012.
9. JONGNAVAKIT, P., AMORNPITOKSUK, P., SUWANBOON, S., NDIEGE, N., Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method. **Applied Surface Science**, 258: 8192-8198, 2012.
10. SONG, L.X., JIANG, Q.X., DU, P.F., YANG, Y.F., XIONG, J., A facile synthesis of novel ZnO structures and their applications in photocatalysis. **Materials Letters**, 123: 214-216, 2014.
11. LIU, X., PAN, K., LI, W., HU, D., LIU, S., WANG, Y., Optical and gas sensing properties of Al-doped ZnO transparent conducting films prepared by sol-gel method under different heat treatments. **Ceramics International**, 40: 9931-9939, 2014.
12. XIE, Y.P., HE, Y.P., IRWIN, P.L., JIN, T., SHI, X.M., Antibacterial Activity and Mechanism of Action of Zinc Oxide Nanoparticles against *Campylobacter jejuni*. **Applied and Environmental Microbiology**, 77: 2325-2331, 2011.
13. ALI, A.M., ISMAIL, A.A., NAJMY, R., AL-HAJRY, A., Preparation and characterization of ZnO-SiO₂ thin films as highly efficient photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 275: 37-46, 2014.
14. LIU, Y.H., YOUNG, S.J., JI, L.W., CHANG, S.J., Noise Properties of Mg-Doped ZnO Nanorods Visible-Blind Photosensors. **Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics**, 21: 5, 2015.
15. BAI, S., GUO, T., ZHAO, Y., SUN, J., LI, D., CHEN, A., LIU, C.C., Sensing performance and mechanism of Fe-doped ZnO microflowers. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 195: 657-666, 2014.

16. XIAO, S.S., ZHAO, L., LIAN, J.S., Enhanced Photocatalytic Performance of Supported Fe Doped ZnO Nanorod Arrays Prepared by Wet Chemical Method. **Catalysis Letters**, 144: 347-354, 2014.
17. MARY, J.A., VIJAYA, J.J., BOUOUDINA, M., KENNEDY, L.J., DAIE, J.H., SONG, Y., Investigation of structural, surface morphological, optical properties and first-principles study on electronic and magnetic properties of (Ce, Fe)-Co doped ZnO. **Physica B-Condensed Matter**, 456: 344-354, 2015.
18. SILVA, M.F., HECHENLEITNER, A.A.W., DE OLIVEIRA, D.M.F., AGUEROS, M., PENALVA, R., IRACHE, J.M., PINEDA, E.A.G., Optimization of maghemite-loaded PLGA nanospheres for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, Vol 49: 343-351, 2013.
19. BELLE, C.J., BONAMIN, A., SIMON, U., SANTOYO-SALAZAR, J., PAULY, M., BÉGIN-COLIN, S., POURROY, G., Size dependent gas sensing properties of spinel iron oxide nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol 160: 942-950, 2011.
20. RODRÍGUEZ, E.M., FERNÁNDEZ, G., ÁLVAREZ, P.M., HERNÁNDEZ, R., BELTRÁN, F.J., Photocatalytic degradation of organics in water in the presence of iron oxides: Effects of pH and light source. **Applied Catalysis B: Environmental**, Vol 102: 572-583, 2011.
21. KITAMURA, H., ZHAO, L., HANG, B.T., OKADA, S., YAMAKI, J.-I., Effect of binder materials on cycling performance of Fe₂O₃ electrodes in alkaline solution. **Journal of Power Sources**, 208: 391-396, 2012.
22. AL-KUHAILI, M.F., SALEEM, M., DURRANI, S.M.A., Optical properties of iron oxide (α -Fe₂O₃) thin films deposited by the reactive evaporation of iron. **Journal of Alloys and Compounds**, Vol 521: 178-182, 2012.
23. FERNANDES, D.M., SILVA, R., HECHENLEITNER, A.A.W., RADOVANOVIC, E., MELO, M.A.C., PINEDA, E.A.G., Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, Vol 115: 110-115, 2009.
24. FERNANDES, D.M., HECHENLEITNER, A.A.W., SILVA, M.F., LIMA, M.K., BITTENCOURT, P.R.S., SILVA, R., MELO, M.A.C., PINEDA, E.A.G., Preparation and characterization of NiO, Fe₂O₃, Ni_{0.04}Zn_{0.96}O and Fe_{0.03}Zn_{0.97}O nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, Vol 118: 447-452, 2009.
25. TANIGUCHI, N., Current Status in, and Future Trends of, Ultraprecision Machining and Ultrafine Materials Processing. **CIRP Annals - Manufacturing Technology**, 32: 573-582, 1983.
26. FISHBINE, G., **The Investor's Guide to Nanotechnology & Micromachines**. Wiley. 2002.
27. HUANG, C., NOTTEN, A., RASTERS, N., Nanoscience and technology publications and patents: a review of social science studies and search strategies. **Journal of Technology Transfer**, 36: 145-172, 2011.
28. WHITESIDES, G.M., Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, 1: 172-179, 2005.
29. ROCO, M.C., BAINBRIDGE, W.S., Societal implications of nanoscience and nanotechnology: Maximizing human benefit. **Journal of Nanoparticle Research**, 7: 1-13, 2005.
30. ADAMS, F.C., BARBANTE, C., Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 86: 3-13, 2013.

31. SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., **Química inorgânica**. Bookman. 2008.
32. GHEISARI, K., SHAHRIARI, S., JAVADPOUR, S., Structure and magnetic properties of ball-mill prepared nanocrystalline Ni–Zn ferrite powders at elevated temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, 552: 146-151, 2013.
33. XU, H.F., LI, H., The effect of CO-doped on the room-temperature ferromagnetism of CeO₂ nanorods. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 377: 272-275, 2015.
34. BASITH, N.M., VIJAYA, J.J., KENNEDY, L.J., BOUOUDINA, M., JENEFAR, S., KAVIYARASAN, V., Co-Doped ZnO Nanoparticles: Structural, Morphological, Optical, Magnetic and Antibacterial Studies. **Journal of Materials Science & Technology**, 30: 1108-1117, 2014.
35. KUMAR, A.S., KUMAR, R.A., BALASUNDARAPRABHU, R., SENTHIL, K., KUMAR, S.R., GUNASEKARAN, V., Influence of calcination temperature on the luminescent properties of Eu³⁺ doped CaAl₄O₇ phosphor prepared by Pechini method. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 134: 283-287, 2015.
36. MOULAH, A., SEDIRI, F., ZnO nanoswords and nanopills: Hydrothermal synthesis, characterization and optical properties. **Ceramics International**, 40: 943-950, 2014.
37. FERRARI-LIMA, A.M., DE SOUZA, R.P., MENDES, S.S., MARQUES, R.G., GIMENES, M.L., FERNANDES-MACHADO, N.R.C., Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. **Catalysis Today**, 241: 40-46, 2015.
38. CATAURO, M., BOLLINO, F., PAPALE, F., Biocompatibility improvement of titanium implants by coating with hybrid materials synthesized by sol-gel technique. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 102: 4473-4479, 2014.
39. SUWANBOON, S., AMORNPIKOKSUK, P., SUKOLRAT, A., MUENSIT, N., Optical and photocatalytic properties of La-doped ZnO nanoparticles prepared via precipitation and mechanical milling method. **Ceramics International**, 39: 2811-2819, 2013.
40. SURYANARAYANA, C., Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, 46: 1-184, 2001.
41. FENG, S.H., XU, R.R., New materials in hydrothermal synthesis. **Accounts of Chemical Research**, 34: 239-247, 2001.
42. WU, H.T., FAN, J., LIU, E.Z., HU, X.Y., MA, Y.N., FAN, X., LI, Y.Y., TANG, C.N., Facile hydrothermal synthesis of TiO₂ nanospindles-reduced graphene oxide composite with a enhanced photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, 623: 298-303, 2015.
43. MENG, F., YIN, J., DUAN, Y.-Q., YUAN, Z.-H., BIE, L.-J., Co-precipitation synthesis and gas-sensing properties of ZnO hollow sphere with porous shell. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 156: 703-708, 2011.
44. VIEIRA, E.G., SOUSA, P.A.A., MATOS, J.M.E., SANTOS, M.R.M.C., Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita. **Cerâmica**, 59: 417-425, 2013.
45. SUN, J., ZHOU, S.B., HOU, P., YANG, Y., WENG, J., LI, X.H., LI, M.Y., Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, 80A: 333-341, 2007.

46. ASKARINEJAD, A., ALAVI, M.A., MORSALI, A., Sonochemically Assisted Synthesis of ZnO Nanoparticles: A Novel Direct Method. **Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition**, 30: 75-81, 2011.
47. GEDANKEN, A., Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. **Ultrasonics Sonochemistry**, 11: 47-55, 2004.
48. MOORE, J.J., FENG, H.J., COMBUSTION SYNTHESIS OF ADVANCED MATERIALS .1. REACTION PARAMETERS. **Progress in Materials Science**, 39: 243-273, 1995.
49. TARWAL, N.L., JADHAV, P.R., VANALAKAR, S.A., KALAGI, S.S., PAWAR, R.C., SHAIKH, J.S., MALI, S.S., DALAVI, D.S., SHINDE, P.S., PATIL, P.S., Photoluminescence of zinc oxide nanopowder synthesized by a combustion method. **Powder Technology**, 208: 185-188, 2011.
50. BARROS, B.S., MELO, P.S., GAMA, L., ALVES-JR, S., FAGURY-NETO, E., KIMINAMI, R.H.G.A., COSTA, A.C.F.M., Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com Eu^{3+} . **Cerâmica**, 51: 63-69, 2005.
51. LUKOWIAK, A., CHIAPPINI, A., CHIASERA, A., RISTIC, D., VASILCHENKO, I., ARMELLINI, C., CARPENTIERO, A., VARAS, S., SPERANZA, G., TACCHEO, S., PELLI, S., BATTISHA, I.K., RIGHINI, G.C., STREK, W., FERRARI, M., Sol-gel-derived photonic structures handling erbium ions luminescence. **Optical and Quantum Electronics**, 47: 117-124, 2015.
52. CHEN, Y.F., ZHANG, C.J., HUANG, W.X., YANG, C.X., HUANG, T., YUE, S.T., HUANG, H., Synthesis of porous ZnO/TiO₂ thin films with superhydrophilicity and photocatalytic activity via a template-free sol-gel method. **Surface & Coatings Technology**, 258: 531-538, 2014.
53. R. HIRATSUKA, C.S., S. PULCINELLI, O processo Sol-Gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, 18, 1995.
54. ZNAIDI, L., Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review. **Materials Science and Engineering: B**, 174: 18-30, 2010.
55. FAN, J.C., SREEKANTH, K.M., XIE, Z., CHANG, S.L., RAO, K.V., p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**, 58: 874-985, 2013.
56. YIN, H., CASEY, P.S., ZnO nanorod composite with quenched photoactivity for UV protection application. **Materials Letters**, 121: 8-11, 2014.
57. ZHANG, R., ANDERSSON, H., OLSEN, M., HUMMELGÅRD, M., EDVARDSSON, S., NILSSON, H.-E., OLIN, H., Piezoelectric gated ZnO nanowire diode studied by in situ TEM probing. **Nano Energy**, 3: 10-15, 2014.
58. ADAMS, L.K., LYON, D.Y., ALVAREZ, P.J.J., Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂, and ZnO water suspensions. **Water Research**, 40: 3527-3532, 2006.
59. DANWITTAYAKUL, S., JAISAI, M., DUTTA, J., Efficient solar photocatalytic degradation of textile wastewater using ZnO/ZTO composites. **Applied Catalysis B-Environmental**, 163: 1-8, 2015.
60. ULLAH, R., DUTTA, J., Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, 156: 194-200, 2008.
61. MORKOÇ, H., ÖZGÜR, Ü., **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Wiley. 2009.

62. SHI, R., YANG, P., DONG, X., MA, Q., ZHANG, A., Growth of flower-like ZnO on ZnO nanorod arrays created on zinc substrate through low-temperature hydrothermal synthesis. **Applied Surface Science**, 264: 162-170, 2013.
63. RAJAMANICKAM, N., RAJASHABALA, S., RAMACHANDRAN, K., On the structural and optical properties of nano-ZnO and its morphologies. **Journal of Luminescence**, 146: 226-233, 2014.
64. TAABOUCHE, A., BOUABELLOU, A., KERMICHE, F., HANINI, F., BOUACHIBA, Y., GRID, A., KERDJAC, T., Properties of cobalt-doped zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition on glass substrates. **Materials Science in Semiconductor Processing**, 28: 54-58, 2014.
65. ZAMIRI, R., LEMOS, A.F., REBLO, A., AHANGAR, H.A., FERREIRA, J.M.F., Effects of rare-earth (Er, La and Yb) doping on morphology and structure properties of ZnO nanostructures prepared by wet chemical method. **Ceramics International**, 40: 523-529, 2014.
66. SUWANBOON, S., AMORNPITOKSUK, P., BANGRAK, P., SUKOLRAT, A., MUENSIT, N., The dependence of optical properties on the morphology and defects of nanocrystalline ZnO powders and their antibacterial activity. **Journal of Ceramic Processing Research**, 11: 547-551, 2010.
67. FERNANDES, D.M., SILVA, R., HECHENLEITNER, A.A.W., RADOVANOVIC, E., MELO, M.A.C., PINEDA, E.A.G., Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, 115: 110-115, 2009.
68. CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U., **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. Wiley. 2006.
69. SCHWERTMANN, U., CORNELL, R.M., **Iron Oxides in the Laboratory**. Wiley. 2000.
70. WEI, Y.S., LIAO, R.F., LIU, H.J., LI, H., XU, H.B., ZHOU, Q.B., Biocompatible Low-Retention Superparamagnetic Iron Oxide Nanoclusters as Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging of Liver Tumor. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, 11: 854-864, 2015.
71. LI, P., MISER, D.E., RABIEI, S., YADAV, R.T., HAJALIGOL, M.R., The removal of carbon monoxide by iron oxide nanoparticles. **Applied Catalysis B-Environmental**, 43: 151-162, 2003.
72. YANG, J.S., KWON, M.J., PARK, Y.T., CHOI, J., Adsorption of Arsenic from Aqueous Solutions by Iron Oxide Coated Sand Fabricated with Acid Mine Drainage. **Separation Science and Technology**, 50: 267-275, 2015.
73. AFKHAMI, A., MOOSAVI, R., Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, 174: 398-403, 2010.
74. ROTH, H.C., SCHWAMINGER, S.P., SCHINDLER, M., WAGNER, F.E., BERENSMEIER, S., Influencing factors in the CO-precipitation process of superparamagnetic iron oxide nano particles: A model based study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 377: 81-89, 2015.
75. GU, J.-J., LIU, L.-H., LI, H.-T., XU, Q., SUN, H.-Y., Annealing effects on structural and magnetic properties of Co-doped ZnO nanowires synthesized by an electrodeposition process. **Journal of Alloys and Compounds**, 508: 516-519, 2010.

76. JIN, Z.W., FUKUMURA, T., KAWASAKI, M., ANDO, K., SAITO, H., SEKIGUCHI, T., YOO, Y.Z., MURAKAMI, M., MATSUMOTO, Y., HASEGAWA, T., KOINUMA, H., High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties. **Applied Physics Letters**, 78: 3824-3826, 2001.
77. SALEH, R., DJAJA, N.F., UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles. **Superlattices and Microstructures**, 74: 217-233, 2014.
78. LE, T.H., BUI, A.T., LE, T.K., The effect of Fe doping on the suppression of photocatalytic activity of ZnO nanopowder for the application in sunscreens. **Powder Technology**, 268: 173-176, 2014.
79. BA-ABBAD, M.M., KADHUM, A.A.H., MOHAMAD, A., TAKRIFF, M.S., SOPIAN, K., Visible light photocatalytic activity of Fe³⁺doped ZnO nanoparticle prepared via sol-gel technique. **Chemosphere**, Vol 91: 1604-1611, 2013.
80. PANDIYARAJAN, T., UDAYABHASKAR, R., KARTHIKEYAN, B., Role of Fe doping on structural and vibrational properties of ZnO nanostructures. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, 107: 411-419, 2012.
81. LANJE, A.S., SHARMA, S.J., NINGTHOUJAM, R.S., AHN, J.S., PODE, R.B., Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. **Advanced Powder Technology**, 24: 331-335, 2013.
82. BEHERA, A.K., MOHAPATRA, N., CHATTERJEE, S., Effect of Fe Doping on Optical and Magnetic Properties of ZnO Nanorods. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 14: 3667-3672, 2014.
83. HASSAN, M.M., KHAN, W., AZAM, A., NAQVI, A.H., Effect of size reduction on structural and optical properties of ZnO matrix due to successive doping of Fe ions. **Journal of Luminescence**, 145: 160-166, 2014.
84. HERNANDEZ, A., MAYA, L., SANCHEZ-MORA, E., SANCHEZ, E.M., Sol-gel synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed oxide ZnO-Fe₂O₃. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 42: 71-78, 2007.
85. HUANG, S.P., WANG, T., XIAO, Q., Effect of Fe doping on the structural and gas sensing properties of ZnO porous microspheres. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 76: 51-58, 2015.
86. HOLLER, F.J., SKOOG, D.A., CROUCH, S.R., PASQUINI, C., DA UNICAMP, E., **Princípios de análise instrumental**. Bookman. 2009.
87. SALA, O., **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. UNESP. 1996.
88. SOUZA, F.D.B., PACHECO, M.T.T., VILAVERDE, A.B., SILVEIRA JR., L., MARCOS, R.L., LOPES-MARTINS, R.A.B., Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte. **Revista Brasileira de Medicina do Esporte**, 9: 388-395, 2003.
89. CROUCH, S.R., HOLLER, F.J., **Fundamentos de química analítica**. Cengage Learnin. 2006.
90. AYDIN, C., ABD EL-SADEK, M.S., ZHENG, K., YAHIA, I.S., YAKUPHANOGLU, F., Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol-gel calcination technique. **Optics & Laser Technology**, 48: 447-452, 2013.
91. PADILHA, F.A.F.A.F., **Técnicas de Análise Microestrutural**. Hemus. 2004.
92. PADILHA, A.F., **Materiais de engenharia**. Hemus. 1997.

93. MANNHEIMER, W.A., **Microscopia dos Materiais: Uma Introdução**. E-Papers. 2002.
94. RENZ, C., Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren. **Helvetica Chimica Acta**, 4: 961-968, 1921.
95. FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D.A., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. **Surface Science Reports**, 63: 515-582, 2008.
96. XIE, J., WANG, H., DUAN, M., ZHANG, L., Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. **Applied Surface Science**, 257: 6358-6363, 2011.
97. NAKATA, K., FUJISHIMA, A., TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, 13: 169-189, 2012.
98. FARHANGI, N., AYISSI, S., CHARPENTIER, P.A., Fe doped TiO₂-graphene nanostructures: synthesis, DFT modeling and photocatalysis. **Nanotechnology**, 25: 11, 2014.
99. SATHISHKUMAR, P., SWEENA, R., WU, J.J., ANANDAN, S., Synthesis of CuO-ZnO nanophotocatalyst for visible light assisted degradation of a textile dye in aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, 171: 136-140, 2011.
100. ZHANG, J., DENG, S.J., LIU, S.Y., CHEN, J.M., HAN, B.Q., WANG, Y., WANG, Y.D., Preparation and photocatalytic activity of Nd doped ZnO nanoparticles. **Materials Technology**, 29: 262-268, 2014.
101. DONKOVA, B., DIMITROV, D., KOSTADINOV, M., MITKOVA, E., MEHANDJIEV, D., Catalytic and photocatalytic activity of lightly doped catalysts M:ZnO (M = Cu, Mn). **Materials Chemistry and Physics**, 123: 563-568, 2010.
102. KANEVA, N., PONOMAREVA, A., KRASTEVA, L., DIMITOV, D., BOJINOVA, A., PAPAZOVA, K., SUCHANECK, G., MOSHNIKOV, V., Surface and photocatalytic properties of nanostructured ZnO thin films doped with iron. **Bulgarian Chemical Communications**, 45: 635-643, 2013.
103. HE, R., HOCKING, R.K., TSUZUKI, T., Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. **Materials Chemistry and Physics**, 132: 1035-1040, 2012.
104. S. P. OLIVEIRA, W.L.L.S., R. R. VIANA¹, Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, 59: 338-344, 2013.
105. LOBO., P.A.P.R.D.S.F.M.E.V.D.S., Azul de metileno: Propriedades e tratamentos. **Universidade Tecnológica Federal do Paraná**, 2011.
106. KERKEZ, O., BOZ, I., Photodegradation of Methylene Blue with Ag₂O/TiO₂ under Visible Light: Operational Parameters. **Chemical Engineering Communications**, 202: 534-541, 2015.
107. YANG, C.X., LEI, L., ZHOU, P.X., ZHANG, Z., LEI, Z.Q., Preparation and characterization of poly(AA co PVP)/PGS composite and its application for methylene blue adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, 443: 97-104, 2015.
108. SHESTAKOVA, M., VINATORU, M., MASON, T.J., SILLANPAA, M., Sonoelectrocatalytic decomposition of methylene blue using Ti/Ta₂O₅-SnO₂ electrodes. **Ultrasonics Sonochemistry**, 23: 135-141, 2015.

109. KUBELKA, P., NEW CONTRIBUTIONS TO THE OPTICS OF INTENSELY LIGHT-SCATTERING MATERIALS .1. **Journal of the Optical Society of America**, 38: 448-457, 1948.
110. KUBELKA, P., NEW CONTRIBUTIONS TO THE OPTICS OF INTENSELY LIGHT-SCATTERING MATERIALS .2. NONHOMOGENEOUS LAYERS. **Journal of the Optical Society of America**, 44: 330-335, 1954.
111. CARVALHO, M.D., FERREIRA, L.P., BORGES, R.P., GODINHO, M., Investigation of the iron site localization in doped ZnO. **Journal of Solid State Chemistry**, 185: 160-165, 2012.
112. PATIL, P.R., JOSHI, S.S., Polymerized organic–inorganic synthesis of nanocrystalline zinc oxide. **Materials Chemistry and Physics**, 105: 354-361, 2007.
113. NAMDURI, H., NASRAZADANI, S., Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. **Corrosion Science**, 50: 2493-2497, 2008.
114. DURÃES, L., COSTA, B.F.O., VASQUES, J., CAMPOS, J., PORTUGAL, A., Phase investigation of as-prepared iron oxide/hydroxide produced by sol–gel synthesis. **Materials Letters**, 59: 859-863, 2005.
115. BO, X., LI, G., QIU, X., XUE, Y., LI, L., Magnetic diphas nanostructure of ZnFe₂O₄/γ-Fe₂O₃. **Journal of Solid State Chemistry**, 180: 1038-1044, 2007.
116. ASHKARRAN, A.A., IRAJI ZAD, A., MAHDAVI, S.M., AHADIAN, M.M., ZnO nanoparticles prepared by electrical arc discharge method in water. **Materials Chemistry and Physics**, 118: 6-8, 2009.
117. ALEMAN, B., ORTEGA, Y., GARCIA, J.A., FERNANDEZ, P., PIQUERAS, J., Fe solubility, growth mechanism, and luminescence of Fe doped ZnO nanowires and nanorods grown by evaporation-deposition. **Journal of Applied Physics**, 110: 5, 2011.
118. XU, C.X., SUN, X.W., DONG, Z.L., YU, M.B., XIONG, Y.Z., CHEN, J.S., Magnetic nanobelts of iron-doped zinc oxide. **Applied Physics Letters**, 86: 3, 2005.
119. RAMBU, A.P., NICA, V., DOBROMIR, M., Influence of Fe-doping on the optical and electrical properties of ZnO films. **Superlattices and Microstructures**, 59: 87-96, 2013.
120. KO, B.S., LEE, S.J., KIM, D.H., HWANG, D.K., Effects of a Pretreatment on Al-Doped ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 15: 2432-2435, 2015.
121. SHINDE, K.P., PAWAR, R.C., SINHA, B.B., KIM, H.S., OH, S.S., CHUNG, K.C., Optical and magnetic properties of Ni doped ZnO planetary ball milled nanopowder synthesized by co-precipitation. **Ceramics International**, 40: 16799-16804, 2014.
122. QI, J.J., ZHANG, H., LU, S.N., LI, X., XU, M.X., ZHANG, Y., High Performance Indium-Doped ZnO Gas Sensor. **Journal of Nanomaterials**: 6, 2015.
123. SHARMA, D., SHARMA, S., KAITH, B.S., RAJPUT, J., KAUR, M., Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method. **Applied Surface Science**, 257: 9661-9672, 2011.
124. RUS, L., RADA, S., REDNIC, V., CULEA, E., RADA, M., BOT, A., ALDEA, N., RUSU, T., Structural and optical properties of the lead based glasses containing iron (III) oxide. **Journal of Non-Crystalline Solids**, 402: 111-115, 2014.

125. DEBERNARDI, A., FANCIULLI, M., The magnetic interaction of Fe doped ZnO with intrinsic defects: A first principles study. **Physica B: Condensed Matter**, 401–402: 451-453, 2007.
126. REDDY, A.J., KOKILA, M.K., NAGABHUSHANA, H., RAO, J.L., SHIVAKUMARA, C., NAGABHUSHANA, B.M., CHAKRADHAR, R.P.S., Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 81: 53-58, 2011.
127. ROUHI, J., ALIMANESH, M., DALVAND, R., OOI, C.H.R., MAHMUD, S., MAHMOOD, M.R., Optical properties of well-aligned ZnO nanostructure arrays synthesized by an electric field-assisted aqueous solution method. **Ceramics International**, 40: 11193-11198, 2014.
128. WANG, J.B., HUANG, G.J., ZHONG, X.L., SUN, L.Z., ZHOU, Y.C., LIU, E.H., Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, 88: 3, 2006.
129. CAO, B.Q., CAI, W.P., ZENG, H.B., DUAN, G.T., Morphology evolution and photoluminescence properties of ZnO films electrochemically deposited on conductive glass substrates. **Journal of Applied Physics**, 99: 6, 2006.
130. WANG, C., CHEN, Z., HE, Y., LI, L., ZHANG, D., Structure, morphology and properties of Fe-doped ZnO films prepared by facing-target magnetron sputtering system. **Applied Surface Science**, 255: 6881-6887, 2009.
131. ZHAI, H., WANG, L., HAN, D., WANG, H., WANG, J., LIU, X., LIN, X., LI, X., GAO, M., YANG, J., Facile one-step synthesis and photoluminescence properties of Ag–ZnO core–shell structure. **Journal of Alloys and Compounds**, 600: 146-150, 2014.
132. ROUHI, J., ALIMANESH, M., DALVAND, R., OOI, C.H.R., MAHMUD, S., MAHMOOD, M.R., Optical properties of well-aligned ZnO nanostructure arrays synthesized by an electric field-assisted aqueous solution method. **Ceramics International**, 40: 11193-11198, 2014.
133. LIMA, R.C., MACARIO, L.R., ESPINOSA, J.W.M., LONGO, V.M., ERLO, R., MARANA, N.L., SAMBRANO, J.R., DOS SANTOS, M.L., MOURA, A.P., PIZANI, P.S., ANDRES, J., LONGO, E., VARELA, J.A., Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. **Journal of Physical Chemistry A**, 112: 8970-8978, 2008.
134. PARK, W.J., KIM, M.H., KOO, B.H., CHOI, W.J., LEE, J.-L., BAIK, J.M., Alternatively driven dual nanowire arrays by ZnO and CuO for selective sensing of gases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 185: 10-16, 2013.
135. SAHAI, A., KUMAR, Y., AGARWAL, V., OLIVE-MENDEZ, S.F., GOSWAMI, N., Doping concentration driven morphological evolution of Fe doped ZnO nanostructures. **Journal of Applied Physics**, 116: 12, 2014.
136. SIN, J.-C., LAM, S.-M., SATOSHI, I., LEE, K.-T., MOHAMED, A.R., Sunlight photocatalytic activity enhancement and mechanism of novel europium-doped ZnO hierarchical micro/nanospheres for degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, 148–149: 258-268, 2014.
137. WU, H., XIE, Q., AN, L., JIN, P., PENG, D.-L., HUANG, C., WAN, H., Facile preparation of porous flower-like ZnO microspheres with excellent photocatalytic performance. **Materials Letters**, 139: 393-396, 2015.
138. ZHANG, K.-Z., LIN, B.-Z., CHEN, Y.-L., XU, B.-H., PIAN, X.-T., KUANG, J.-D., LI, B., Fe-doped and ZnO-pillared titanates as visible-light-driven

- photocatalysts. **Journal of Colloid and Interface Science**, 358: 360-368, 2011.
139. REDEL, E., MIRTICHEV, P., HUAI, C., PETROV, S., OZIN, G.A., Nanoparticle Films and Photonic Crystal Multilayers from Colloidally Stable, Size-Controllable Zinc and Iron Oxide Nanoparticles. **Acs Nano**, 5: 2861-2869, 2011.
 140. YAN, G.Q., GUAN, J.G., ZHU, W.H., WANG, W., Facile synthesis of uniform hollow hematite sub-micro spheres with controllable shell thickness. **Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition**, 25: 32-38, 2010.
 141. SIBERA, D., JEDRZEJEWSKI, R., MIZERACKI, J., PRESZ, A., NARKIEWICZ, U., LOJKOWSKI, W., Synthesis and Characterization of ZnO Doped with Fe₂O₃ - Hydrothermal Synthesis and Calcination Process. **Acta Physica Polonica A**, 116: S133-S135, 2009.
 142. HAMROUNI, A., LACHHEB, H., HOUAS, A., Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO₂ nanocomposites. **Materials Science and Engineering: B**, 178: 1371-1379, 2013.
 143. WONG, C.C., CHU, W., The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources. **Chemosphere**, 50: 981-987, 2003.
 144. KUMAR, K., CHITKARA, M., SANDHU, I.S., MEHTA, D., KUMAR, S., Photocatalytic, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by chemical route. **Journal of Alloys and Compounds**, 588: 681-689, 2014.