



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA - CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

ERIVERTON DA SILVA RODRIGUES

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO: PREPARAÇÃO E  
SINTONIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓTICAS E ESTRUTURAIS VIA NOVOS  
MÉTODOS SOL-GEL**

Recife  
2020

ERIVERTON DA SILVA RODRIGUES

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO: PREPARAÇÃO E  
SINTONIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓTICAS E ESTRUTURAIS VIA NOVOS  
MÉTODOS SOL-GEL**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais junto ao programa de pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Maria Albuquerque de Farias

Co-orientador interno: Prof<sup>o</sup>. Dr. Walter Mendes de Azevêdo

Co-orientador externo: Prof<sup>o</sup>. Dr. Marcelo Souza da Silva

Recife  
2020

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

R696n Rodrigues, Eriverton da Silva  
Nanopartículas de óxido de zinco: preparação e sintonização de propriedades óticas e estruturais via novos métodos sol-gel / Eriverton da Silva Rodrigues. – 2020. 130f.: il., fig., tab.

Orientadora: Patrícia Maria Albuquerque de Farias.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2020.  
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais Não Metálicos. 2. ZnO nanoestruturado. 3. Síntese sol-gel. 4. Dopagem. I. Farias, Patrícia Maria Albuquerque de. (orientadora) II. Título.

620.19

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-174

ERIVERTON DA SILVA RODRIGUES

**NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO: PREPARAÇÃO E SINTONIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ÓTICAS E ESTRUTURAIS VIA NOVOS MÉTODOS SOL-GEL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 04/09/2020.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Patrícia Maria Albuquerque de Farias (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira (Examinador Externo)  
Universidade Federal de São Carlos

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Allysson Macário de Araújo Caldas (Examinador Externo)  
Instituto Federal da Paraíba

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Simone Maria da Cruz Gonçalves (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

Participação via Videoconferência

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por me permitir finalizar mais esta etapa na minha vida.

A meu pai e minha mãe por terem me educado e me guiado pelos melhores caminhos que me fizeram chegar até este momento. A minhas irmãs, cunhado e sobrinhos pelo apoio e carinho.

A minha esposa por todo o apoio, companheirismo, amor e compreensão. A meu sogro, minha sogra, meu cunhado, minha cunhada e meus concunhados pelo apoio e carinho.

A minha orientadora Profa. Dra. Patrícia Maria Albuquerque de Farias, pela confiança, orientação, amizade, dedicação e por todos os ensinamentos que me fizeram chegar à conclusão deste trabalho.

Aos meus co-orientadores, Prof. Dr. Walter Mendes de Azevedo e Prof. Dr. Marcelo Souza da Silva, pela confiança, orientação, compreensão, amizade e por todos os ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas da Pós-Graduação em Ciência de Materiais pela amizade e ajuda durante o desenvolvimento da pesquisa.

Aos meus colegas da Coordenação de Física do IF Sertão PE Campus Salgueiro pela amizade e ajuda durante o desenvolvimento da pesquisa.

Ao Departamento de Química Fundamental da UFPE pela disponibilização dos laboratórios para realização de síntese e análises.

Ao Departamento de Física da UFPE pela disponibilização dos laboratórios para realização de análises.

Ao IF Sertão PE Campus Salgueiro pela disponibilização dos laboratórios para realização de sínteses e por me permitir ficar afastado das minhas atividades para dedicação exclusiva a este trabalho.

Aos membros da banca de avaliação pela disponibilidade, participação e contribuição nas discussões do trabalho.

*A todos o meu muito obrigado!*

## RESUMO

Diversas rotas sintéticas estão sendo estudadas para o desenvolvimento de nanopartículas de óxido de zinco (NpZnO) dopadas e com propriedades estruturais e óticas sintonizáveis, no entanto, fatores como: alto custo, baixo rendimento, estabilidade das nanopartículas e questões relacionadas à toxicidade dificultam a obtenção e aplicações desses nanomateriais. Assim sendo, esse estudo propõe novas metodologias de síntese, o método Hot-Whey, com utilização de soro de leite como reagente proteico para dopagem com terras raras, e o método Hot-Clay com calcinação em recipiente fechado como mecanismo de formação de NpZnO dopadas com carbono (C-NpZnO), ambos os métodos proporcionaram a sintonização das propriedades óticas e estruturais das NpZnO dopadas, preparadas com baixo custo e bom rendimento, bem como apresentaram um potencial promissor na aplicação em atividade fotocatalítica. A primeira etapa da pesquisa, foi a síntese através dos métodos Hot-Whey e Hot-Clay, a partir de uma reação de desidratação de um ácido carboxílico e um poliálcool ou soro de leite à determinada temperatura de carbonização. Após o tratamento térmico (polimerização = conversão do sol em gel), a resina polimérica resultante passou por processos de calcinação normal e em recipiente fechado para a obtenção das C-NpZnO. A segunda etapa foi avaliar as propriedades das amostras obtidas e correlacionar os efeitos dos parâmetros físico-químicos de síntese, foram realizadas diversas caracterizações: análise térmica, difratometria de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de Raios X por dispersão em energia, fluorescência de raios X, espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X, espectroscopia UV-Vis e fotoluminescência. Dentre essas análises, a DRX, espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X e fotoluminescência confirmaram a incorporação do carbono e terras raras na estrutura do ZnO e a espectroscopia UV-Vis forneceu dados necessários para determinação do *gap* das amostras das C-NpZnO, além disso, as demais caracterizações também forneceram resultados relacionados a sintonização das propriedades estruturais e óptico-eletrônicas.

**Palavras-chave:** ZnO nanoestruturado. Síntese sol-gel. Dopagem. Propriedades físico-químicas.

## ABSTRACT

Several synthetic routes are being studied for the development of doped zinc oxide nanoparticles (NpZnO) with tunable structural and optical properties, however, factors such as: high cost, low yield, nanoparticle stability and issues related to toxicity make it difficult to obtain and applications of these nanomaterials. Therefore, this study proposes new synthesis methodologies, the Hot-Whey method, with the use of whey as a protein reagent for doping with rare earths, and the Hot-Clay method with calcination in a closed container as a mechanism for the formation of doped NpZnO with carbon (C-NpZnO), both methods provided the tuning of the optical and structural properties of the doped NpZnO, prepared with low cost and good yield, as well as presenting a promising potential in the application in photocatalytic activity. The first stage of the research was the synthesis through the Hot-Clay and Hot-Clay methods, from a dehydration reaction of a carboxylic acid and a polyalcohol or whey at a given carbonization temperature. After heat treatment (polymerization = converting the sol to gel), the resulting polymeric resin went through normal calcination processes and in a closed container to obtain C-NpZnO. The second stage was to evaluate the properties of the samples obtained and to correlate the effects of the physical-chemical parameters of synthesis, several characterizations were performed: thermal analysis, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, X-ray spectroscopy by energy dispersion, fluorescence X-ray spectroscopy, X-ray excited photoelectron spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and photoluminescence. Among these analyzes, XRD, photoelectron spectroscopy excited by X-rays and photoluminescence confirmed the incorporation of carbon and rare earths in the ZnO structure and UV-Vis spectroscopy provided necessary data to determine the gap of the samples of C-NpZnO, in addition, the other characterizations also provided results related to the tuning of structural and optical-electronic properties.

**Keywords:** Nanostructured ZnO. Sol-gel synthesis. Doping. Physicochemical properties.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Representação da estrutura de bandas em isolante, condutor e semiconductor.....	20
Figura 2 –	Configuração dos orbitais moleculares na estrutura eletrônica de bandas.....	21
Figura 3 –	Formas estruturais do ZnO e b) Parâmetros de rede e configuração da estrutura wurtzita do ZnO.....	27
Figura 4 –	Representação esquemática de características dos métodos top-down e bottom-up para nanomateriais.....	29
Figura 5 –	Reações para produção das NpZnO via método sol-gel.....	32
Figura 6 –	Alterações no band gap dos semicondutores durante o processo de dopagem.....	35
Figura 7 –	a) Fotocatálise heterogênea do ZnO e b) Reação redox que ocorre na fotocatalise.....	40
Figura 8 –	Curva de desidratação (a) TG e (b) DTA.....	46
Figura 9 –	Processo de difração de raios X.....	48
Figura 10 –	Esquema representativo do espalhamento da luz.....	51
Figura 11 –	Representação da MET na interação com a amostra.....	52
Figura 12 –	Espectro EDS de NpZnO (tipo e quantidade de elementos).....	54
Figura 13 –	a) Incidência do fóton e b) Produção do fóton raios X característico....	55
Figura 14 –	Representação do efeito fotoelétrico no processo de XPS.....	56
Figura 15 –	Espectro Eletromagnético.....	58
Figura 16 –	Esquema representativo da excitação eletrônica para o elétron.....	58
Figura 17 –	Representação esquemática de aparato experimental utilizado em espectroscopia UV-vis.....	59
Figura 18 –	Espectro de absorção UV-vis para amostra de ZnO nanoestruturado.	60
Figura 19 –	Esquema representativo do processo de fotoluminescência.....	62
Figura 20 –	Fluxograma do procedimento experimental da síntese das NpZnO não dopadas.....	65

Figura 21 –	Fluxograma do procedimento experimental do Método Hot-Whey.....	67
Figura 22 –	a) Solução inicial e b) Formação do gel.....	68
Figura 23 –	Fluxograma do procedimento experimental do Método Hot-Clay.....	69
Figura 24 –	Fluxograma da rota de calcinação no recipiente de argila.....	70
Figura 25 –	a) Argila utilizada e b) Recipiente de argila produzido a 700 °C.....	70
Figura 26 –	Pó prensado obtido a partir da resina polimérica.....	71
Figura 27 –	Diagrama ilustrativo da calcinação no método Hot-Clay.....	71
Gráfico 1 –	Análise térmica – Perda de massa e DTA das NpZnO não dopadas...	74
Gráfico 2 –	(a) Padrões de Difração de Raios X das NpZnO não dopadas e (b) Refinamento Rietveld da amostra calcinada a 400 °C.....	76
Gráfico 3 –	Espectro Raman das amostras calcinadas a diferentes temperaturas.	78
Figura 28 –	Imagens MET das amostras calcinadas a 400 °C (a) e 600 °C (b).....	79
Figura 29 –	Imagens MET e HR-MET da amostra calcinada a 400 °C.....	80
Figura 30 –	Espectro EDS de NpZnO não dopada.....	81
Gráfico 4 –	Gráfico do percentual em peso obtido a partir da fluorescência de Raios X para as NpZnO não dopadas.....	82
Gráfico 5 –	Padrões de Difração de Raios X das amostras de ZnO puro e dopado com terras raras.....	84
Figura 31 –	(a) Mudanças no pico de Difração de Raios X (101) e (b) Tamanho do Cristalito das amostras de ZnO dopado e não dopado.....	85
Gráfico 6 –	Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO dopado com 10 % de európio.....	86
Gráfico 7 –	Padrões de DRX de nanopartículas de ZnO calcinadas a diferentes temperaturas.....	88
Figura 32 –	Imagens MET para nanopartículas de ZnO dopado com carbono (C-NpZnO) e ZnO não dopado.....	90
Figura 33 –	Tamanho de partícula para o ZnO dopado com carbono (C-NpZnO) e ZnO não dopado.....	91
Gráfico 8 –	Espectro da análise de fotoelétrons de raios X para C-NpZnO:400 (a) e espectros de alta resolução de Zn2p (b).....	92

Gráfico 9 –	Espectros de alta resolução de O1s (a) e C1s (b).....	93
Gráfico 10 –	Sintonização do gap para a) C-NpZnO:400 em comparação com C-NpZnO:600 e b) C-NpZnO:400 em comparação com ZnO-400.....	95
Gráfico11 –	Atividade fotocatalítica para a) C-NpZnO:400 e b) NpZnO:400, ambas sob irradiação da luz visível.....	97
Gráfico 12 –	Estudo cinético para a) C-NpZnO:400 e b) NpZnO:400, ambas sob irradiação da luz visível.....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características químicas e propriedades do ZnO.....	25
Tabela 2 – Reagentes utilizados nas sínteses.....	43
Tabela 3 – Técnicas usadas na caracterização de nanomateriais.....	44
Tabela 4 – Resultados da análise do soro do leite.....	64
Tabela 5 – Tamanho médio do cristalito e parâmetros de rede das NpZnO.....	77
Tabela 6 – Análise de fluorescência de Raios X: elementos presentes nas amostras.....	81
Tabela 7 – Análise de fluorescência de Raios X: óxidos presentes nas amostras.....	83
Tabela 8 – Nomenclatura, tamanho médio de cristalito, parâmetros de rede e volume de célula unitária de NpZnO não dopadas.....	89
Tabela 9 – Bandgap de C-NpZnO obtidas por outros métodos.....	96

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>NpZnO</b>	Nanopartículas de óxido de zinco
<b>Caltech</b>	Instituto de Tecnologia da Califórnia
<b>STM</b>	Microscópio de Varredura de Tunelamento
<b>NMs</b>	Nanomateriais
<b>nm</b>	Nanômetros
<b>eV</b>	Elétron-Volt
<b>BV</b>	Banda de Valência
<b>BC</b>	Banda de Condução
<b>eB</b>	Éxciton de Bohr
<b>ZnO</b>	Óxido de Zinco
<b>DRX</b>	Difração de Raios X
<b>NaCl</b>	Cloreto de Sódio
<b>ER</b>	Espectroscopia Raman
<b>ELE</b>	Energia de Ligação do Éxciton
<b>TiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Titânio
<b>MWMT</b>	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
<b>S</b>	Enxofre
<b>N</b>	Nitrogênio
<b>C</b>	Carbono
<b>VO</b>	Vacâncias de Oxigênio
<b>Zni</b>	Intersticiais de Zinco
<b>VZn</b>	Vacâncias de Zinco
<b>e-</b>	Elétron

<b>h+</b>	Buraco
<b>Zn (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	Nitrato de Zinco Hexahidratado
<b>C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O</b>	Ácido Cítrico
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub></b>	Etileno-glicol
<b>AM</b>	Azul de Metileno
<b>AT</b>	Análise Térmica
<b>MET</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
<b>FRX</b>	Fluorescência de Raios X
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelétrons de Raios X
<b>UV-vis</b>	Espectroscopia UV-Vísivel
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Água
<b>TG</b>	Análise Termogravimétrica
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>CO<sub>2</sub></b>	Gás Carbônico
<b>SAED</b>	Difração de Elétrons de Área Seleccionada

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>25</b>
2.1	ÓXIDO DE ZINCO: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES.....	25
2.2	MÉTODO DE OBTENÇÃO PARA AS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO.....	28
2.3	SINTONIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIIS E ÓPTICAS EM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO.....	37
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>43</b>
3.1	REAGENTES.....	43
3.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NANOMATERIAIS.....	44
3.2.1	<b>Análise térmica.....</b>	<b>45</b>
3.2.2	<b>Difratometria de raios-X (DRX).....</b>	<b>46</b>
3.2.3	<b>Espectroscopia Raman.....</b>	<b>50</b>
3.2.4	<b>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....</b>	<b>52</b>
3.2.5	<b>Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....</b>	<b>53</b>
3.2.6	<b>Fluorescência de Raios X (FRX).....</b>	<b>55</b>
3.2.7	<b>Espectroscopia de fotoelétrons de Raios X (XPS).....</b>	<b>56</b>
3.2.8	<b>Espectroscopia UV-Vísivel (UV-Vis).....</b>	<b>57</b>
3.2.9	<b>Espectroscopia de Fotoluminescência (EF).....</b>	<b>61</b>
3.3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	63
3.3.1	<b>Obtenção, tratamento e análise do soro de leite.....</b>	<b>63</b>
3.3.2	<b>Rota de síntese para nanopartículas de óxido de zinco não dopadas.....</b>	<b>65</b>
3.3.2.1	<b>Caracterização de nanopartículas de óxido de zinco.....</b>	<b>66</b>

<b>3.3.3 Rota de síntese via método Hot-Whey.....</b>	<b>66</b>
3.3.3.1Caracterização das amostras obtidas via método Hot-Whey.....	68
<b>3.3.4 Rota de síntese via método Hot-Clay.....</b>	<b>68</b>
3.3.4.1Calcinação em recipiente fechado.....	69
3.3.4.2Caracterização das amostras obtidas via método Hot-Clay.....	72
<b>3.3.5 Análise comparativa da atividade fotocatalítica das nanopartículas de óxido de zinco.....</b>	<b>72</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>74</b>
4.1 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO NÃO DOPADAS.....	74
4.1.1 Resultados da Análise Térmica.....	74
4.1.2 Resultados da Difração de Raios-X (DRX).....	75
4.1.3 Resultados da Espectroscopia Raman.....	77
4.1.4 Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	79
4.1.5 Resultados da Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS).....	80
4.1.6 Resultados da Fluorescência de Raios X (FRX).....	81
4.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM TERRAS RARAS VIA MÉTODO HOT-WHEY.....	83
4.2.1 Resultados da Difração de Raios-X (DRX).....	83
4.2.2 Resultados da Espectroscopia de Fotoluminescência (EF).....	85
4.3 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM CARBONO VIA MÉTODO HOT-CLAY.....	87
4.3.1 Resultados da Difração de Raios-X (DRX).....	87
4.3.2 Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	89

4.3.3	Resultados da Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) .....	91
4.3.4	Resultados das propriedades óticas com base na determinação do bandgap.....	94
4.3.5	Resultados da análise comparativa para a atividade fotocatalítica.....	96
5	CONCLUSÕES.....	100
6	PERPECTIVAS.....	102
	REFERÊNCIAS.....	103
	APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	126
	APÊNDICE B - HISTÓRICO ESCOLAR.....	128
	APÊNDICE C - ARTIGOS.....	129

## 1 INTRODUÇÃO

A nanociência pode ser definida como uma área da ciência dedicada ao estudo da matéria em escala nanométrica de tamanho em ao menos uma de suas dimensões, em geral até 100nm, o que muitas vezes, corresponde à ocorrência de propriedades específicas dessa escala de tamanho (MARTINS; TRINDADE, 2012). A nanotecnologia, que é estreitamente relacionada à nanociência, engloba a produção, a caracterização e a aplicação de nanomateriais e vem crescendo significativamente, permitindo a exploração de novos fenômenos e também conduzindo a uma nova revolução industrial conhecida como a “revolução nano” que promete produtos inovadores em áreas estratégicas como por exemplo, energia fotovoltaica (RAGOUSI; TORRES, 2015; ZHAO et al., 2018), biomedicina (SAJI et al., 2010), agricultura (MANJUNATHA et al., 2016), cosméticos (AGARWAL et al., 2017), entre outras, sendo potencialmente uma importante força motora do crescimento econômico neste século.

Historicamente, embora não houvesse a compreensão teórica, no período de 1300 a 1200 a.C, chineses e egípcios foram responsáveis pela produção e utilização de ouro solúvel (KLEMM; KLEMM, 2013; MARTIGNAGO et al., 2016; HORIKOSHI, 2013), a partir do século IV a.C. os romanos utilizaram o que hoje sabemos que são nanopartículas metálicas (prata e ouro) para fabricação de vidros coloridos. O vaso de Lycurgus é um exemplo clássico, com sua coloração alterada de acordo com a luz incidente, variando do verde ao vermelho (MELO JR. et al., 2012). Richard Feynman, prêmio Nobel em Física em 1965, previu o potencial tecnológico de nanoestruturas propondo que a manipulação de átomos individuais forneceria um novo material com novas propriedades, como a aplicação de circuitos eletrônicos em escala nanométrica para computadores mais potentes, além da manipulação de sistemas biológicos. Essa visão de Richard Feynman foi proferida pela primeira vez para o mundo na palestra intitulada “There’s plenty of room at the bottom” (“Há mais espaços lá embaixo”), durante a reunião anual da American Physical Society, realizada no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech). Atualmente, existem inúmeros exemplos e aplicações que ilustram como a visão de Feynman estava à

frente de sua época (KHAN; SAEED; KHAN, 2019; PIMENTA; MELO, 2004; SHUKLA et al., 2008).

A tecnologia atual que lida com a produção de nanomateriais, ou simplesmente nanotecnologia, começou a partir do estudo de fenômenos ópticos, corroborando com a análise de propriedades físico-químicas a partir de equipamentos provenientes do desenvolvimento tecnológico crescente. O termo nanotecnologia, foi inicialmente difundido pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi (TANIGUCHI, 1974) e descreve uma gama de tecnologias realizadas em escala nanométrica, com aplicações difundidas como uma tecnologia capacitadora em vários setores. A nanotecnologia engloba a produção e aplicação de sistemas físicos, químicos e biológicos em escalas que variam de átomos individuais ou moléculas a cerca de 100 nanômetros, bem como a integração das nanoestruturas resultantes em sistemas maiores. Nesse contexto, também desenvolve-se na nanotecnologia a miniaturização e diversificação dos dispositivos eletrônicos e ópticos, que impulsionam os pesquisadores para novas estratégias sintéticas para processar filmes e pós finos à base de semicondutores em uma escala viável (GOAD; HAMAD, 2017; SUBEDI, 2013).

Grandes avanços na ciência e tecnologia das dimensões reduzidas foi possível com o advento do microscópio de varredura por tunelamento (STM), que é amplamente utilizado em pesquisas industriais e fundamental para obter imagens de superfícies (NEVES; VILELA; ANDRADE, 1998). Imagens do STM fornecem perfil tridimensional de superfície e são de grande utilidade na caracterização da rugosidade de superfícies, além de possibilitarem a observação de defeitos superficiais e a determinação do tamanho e da conformação de moléculas e agregados. Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, ambos do Laboratório de Pesquisa da IBM (International Business Machines) em Zurique, foram os inventores do STM em 1981, quando o equipamento forneceu as primeiras imagens de átomos individuais nas superfícies dos materiais e estudos em microscopia de varredura por tunelamento que proporcionaram a eles a obtenção do Prêmio Nobel em Física de 1986 (BINNIG et al., 1982; BINNIG; ROHRER, 1985).

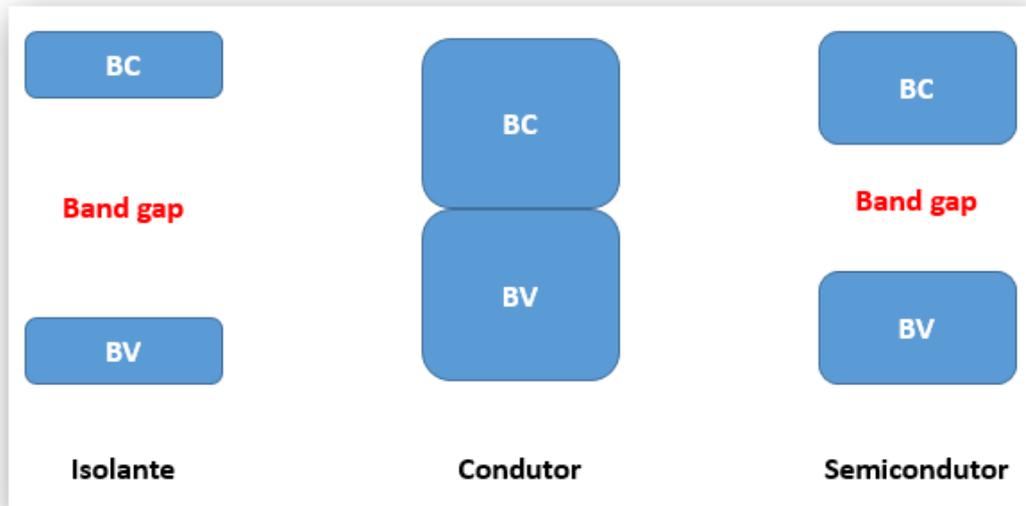
Nanomateriais (NMs) são alvos de diversas áreas de pesquisa, além de apresentarem grande potencial econômico. Hoje, os NMs manufaturados podem melhorar significativamente as características de diversos produtos, conferindo-lhes novas características, tais como autocura (SEIFAN et al., 2018), autolimpeza (PARK;

KIM; PARK, 2015; GURAV et al., 2015), anticongelamento (LEE, 2012), e ação antimicrobiana (DISAJ et al., 2014), ou melhorando propriedades tais como resistência, condutividade, durabilidade e leveza (ASSIS et al., 2012; MIHINDUKULASURIYA; KIM, 2014). Muitos tipos de NMs que ocorrem naturalmente e muitos outros tipos de NMs fabricados foram relatados e variedades de outros devem aparecer no futuro. As propriedades físico-químicas dos NMs, como semicondutores nanoestruturados, podem ser ajustadas através da modificação ou sintonização de suas propriedades e características físico-químicas (CHEN et al., 2011; GHASABAN et al., 2017; KULKARNI et al., 2015; LILENSTEN et al., 2014; MISHRA et al., 2017; PRABHU et al., 2013).

Semicondutores são materiais de suma importância para o desenvolvimento e progresso da eletrônica moderna. Dispositivos eletrônicos como os transistores, diodos, as células fotovoltaicas, os detectores e os termistores são construídos a partir de materiais semicondutores (SMITH; NIE, 2010; KOUHNAVARD et al., 2014). Os semicondutores podem ser utilizados como elementos isolados de um circuito ou compondo os denominados circuitos integrados. Além disso, são materiais que vem sendo bastante estudados devido às suas propriedades elétricas e ópticas relevantes e podem ser encontrados como compostos binários, como o ZnO ou materiais com a inclusão de certos tipos de elementos (JEONG et al., 2017).

Nos semicondutores temos uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), separadas por um *band gap* de energia relativamente pequeno (Figura 1), característico de cada semicondutor e que refere-se ao valor mínimo de energia que se deve fornecer para que um elétron situado na BV seja promovido para a BC. Na BV os elétrons tem pouca mobilidade de translação na rede cristalina, ou seja, encontram-se sob efeito atrativo dos núcleos ao seu redor. Entretanto, quando promovidos para a BC, estes elétrons encontram-se com uma mobilidade maior permitindo, por exemplo, sua orientação em um fluxo ordenado. Em temperatura ambiente o número de elétrons na BC é apreciável, embora que muito menor que o número de elétrons livres em metais, resultando numa condutividade intermediária entre a dos isolantes e dos metais (BV cheia e BC vazia). A condutividade de um semicondutor depende fortemente da temperatura, isso ocorre porque a concentração de elétrons na BC de um semicondutor puro varia exponencialmente com a temperatura (NOZIK, 2008, ZHOU; COLEMAN, 2016).

Figura 1 - Representação da estrutura de bandas em isolante, condutor e semicondutor.



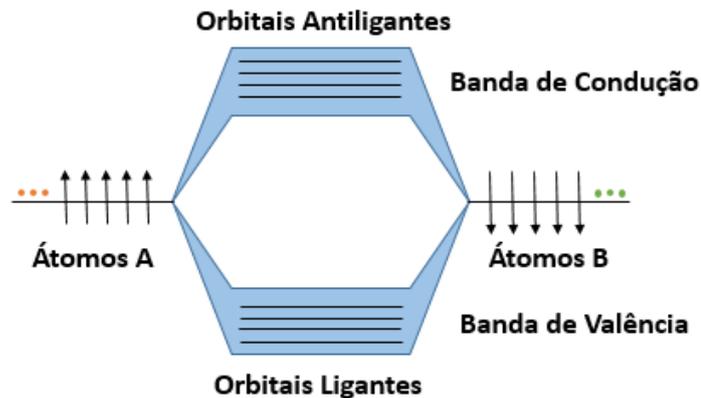
Nos materiais, a natureza físico-química se dá pela configuração eletrônica e dinâmica das moléculas que os compõem, por isso toda molécula pode ser descrita como sendo formada por pelo menos uma estrutura de ligação entre seus átomos: o orbital molecular, resultante da combinação entre dois orbitais atômicos que estão relacionados a elétrons de spins opostos, pertencentes aos átomos formadores da molécula. Nessa combinação as energias individuais dos elétrons envolvidos na formação da molécula sofrem uma redistribuição, resultando em uma estrutura que corresponde a “mistura” entre os respectivos orbitais atômicos destes elétrons. Essa nova estrutura, ou seja, o novo orbital é responsável pelas novas propriedades físicas e químicas da molécula formada. Na mecânica quântica, o orbital molecular é tratado como a combinação linear das funções de onda que descrevem os respectivos orbitais atômicos envolvidos na formação de uma dada molécula (MORRISON et al., 1976; MURRELL, 2012).

A estrutura eletrônica de uma molécula é composta, no mínimo, por dois orbitais moleculares: um orbital ligante e um antiligante. Nessa configuração, os elétrons compartilhados na ligação química encontram-se normalmente localizados no orbital ligante, que representa a região de menor energia, nesse caso tem-se a configuração mais estável de uma molécula. Quando ocorre uma perturbação externa

ao ambiente eletrônico da molécula os elétrons localizam-se no orbital antiligante, resultando em um estado excitado (LEAL et al., 2010).

Na formação de um material cristalino ocorre o empacotamento de várias moléculas, resultando em uma perturbação mútua entre os orbitais das moléculas constituintes da rede cristalina. Neste caso, temos um rearranjo molecular corroborando com uma distribuição da energia total em toda extensão da rede cristalina do material. Isso resulta numa nova estrutura eletrônica, chamada de banda, onde a banda de menor energia (BV) está associada aos orbitais ligantes e a banda de maior energia (BC) está relacionada aos orbitais anti-ligantes (Figura 2).

Figura 2 - Configuração dos orbitais moleculares na estrutura eletrônica de bandas.



Os nanomateriais apresentam propriedades relevantes, distintas das propriedades do mesmo material em tamanho macroscópico (*bulk*), que podem ser explicadas pela teoria quântica. Nesse sentido, quando materiais semicondutores encontram-se em regime nanométrico de tamanho, apresentando-se como minúsculas partículas cristalinas (nanocristais), costumam exibir propriedades ópticas e eletrônicas que podem ser sintonizadas através da forma de obtenção, ou rota de síntese. Como exemplo pode-se citar a sintonização do *gap* de NpZnO, com a finalidade de expandir a absorção para a região visível do espectro eletromagnético. Semicondutores em escala nanométrica se inserem nos conceitos intermediários dos sólidos macroscópicos e pequenas moléculas, em que os elétrons na BC e os buracos da BV estão livres para se mover ao longo da rede cristalina (LIU; SU, 2013).

O elétron de carga negativa e o buraco carregado positivamente podem ser mobilizados na presença de um campo elétrico para produzir uma corrente, mas seu menor estado de energia é um par de elétrons-buracos eletrostaticamente ligado, conhecido como éxciton. O éxciton tem um tamanho finito dentro do cristal definido pelo diâmetro do éxciton de Bohr ( $eB$ ), que pode variar de 1 nm a mais de 100 nm dependendo do material. Se o tamanho de um nanocristal semicondutor for menor que o tamanho do éxciton, os portadores de carga se tornarão espacialmente confinados, o que aumenta sua energia. Portanto, o tamanho do éxciton delinea a transição entre o regime de propriedades do cristal bulk e o regime de confinamento quântico, no qual as propriedades ópticas e eletrônicas são dependentes do tamanho do nanocristal. Nanocristais semicondutores com dimensões menores que o  $eB$  demonstram absorção dependente do tamanho e *band gap* relacionado com transições eletrônicas discretas (SAPRA; SARMA, 2004; LI; LI, 2006; SEGETS et al, 2012).

O movimento dos elétrons pode ser descrito por uma combinação linear de ondas planas, cujo comprimento de onda é geralmente da ordem de nanômetros. A descrição anterior é válida quando o tamanho de um semicondutor sólido se torna comparável a estes comprimentos de onda, assim um portador livre confinado nesta estrutura vai se comportar como uma partícula em uma caixa de potencial (CHIQUITO; JUNIOR, 2004).

Nanopartículas de óxidos metálicos apresentam uma grande diversidade de morfologia, apresentando formas tais como nanofios, nanobastões ou nanotubos. A síntese e a investigação dessas nanoestruturas de óxidos metálicos são fundamentais para o entendimento de fenômenos únicos de sistemas de baixa dimensionalidade, bem como para o desenvolvimento de nanodispositivos de nova geração com alto desempenho (Xu et al., 2015). Óxidos metálicos nanométricos, tais como as  $NpZnO$ , possuem propriedades diferenciadas com relação à absorção de radiação de energia eletromagnética (luz), as quais influenciam muitas de suas aplicações, em especial a aplicação como foto-oxidante de espécies químicas e biológicas (MADHUMITHA; ELANGO; ROOPAN, 2016). A sintonização de propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas de  $NpZnO$  tem sido amplamente estudada, em especial, devido à grande variedade de aplicações, que vão desde a utilização como agente antimicrobiano, descontaminante, bloqueador de radiação

eletromagnética na faixa do UV até a atuação como camada transportadora de elétrons em opto e microeletrônica (CAÑAS-CARRELL et al., 2014; KHAN et al., 2019), dentre outras.

De maneira geral, o controle e adaptação dos parâmetros de síntese das NpZnO consiste num dos principais desafios de sua obtenção. Além disso, a simplicidade e a escalabilidade das metodologias de obtenção devem sempre ser considerados como fatores determinantes na escolha do método de obtenção e dopagem de NpZnO. Os métodos coloidais em meio aquoso ou em solventes orgânicos, líquidos iônicos ou micro-emulsões encontram-se entre os métodos mais utilizados (FILHO SOUSA; SERRA, 2015). Métodos de síntese de NpZnO assistidos por ultrassom ou micro-ondas também têm sido bem explorados, bem como os métodos de deposição eletroquímica (BISWAS et al., 2016), de evaporação/condensação e de deposição de vapor químico (HAN et al., 2020). Tais métodos entretanto, normalmente requerem infra-estrutura específica e nem sempre são passíveis de utilização para produção com qualidade e reprodutibilidade quando utilizados em escalas maiores do que a escala laboratorial. Assim, a busca por métodos que reúnam as possibilidades de controle de forma e tamanho, além da escalabilidade, constitui tema atual e relevante. Além das características acima mencionadas, a possibilidade de utilização do mesmo método para a obtenção de NpZnO dopadas, acrescenta mais robustez ao(s) método(s) de produção de NpZnO.

A dopagem de NpZnO com terras raras e com carbono potencialmente pode vir a ser uma alternativa à utilização de quantum dots baseados em Cádmio, uma vez que os mesmos encontram restrições em sua utilização, devido à toxicidade do Cádmio (CHEN et al., 2012; MO et al., 2017).

Baseado nos apontamentos acima, o presente trabalho teve como objetivo fundamental: o desenvolvimento de novas metodologias de síntese de NpZnO dopadas e não dopadas, que possam ser realizadas com reagentes e equipamentos acessíveis, e que ao mesmo tempo, os métodos proporcionem a sintonização das propriedades óticas e estruturais das NpZnO dopadas, preparadas com baixo custo e bom rendimento, bem como, apresentem um potencial promissor na aplicação em atividade fotocatalítica.

O texto do presente trabalho encontra-se assim esquematizado: O presente capítulo (Capítulo I) contém a introdução e os objetivos. No Capítulo II é apresentada

a fundamentação teórica, onde são abordadas as características e propriedades do óxido de zinco (ZnO) nanométrico. Também no Capítulo II são abordados as classes de métodos de obtenção de nanomateriais, com especial ênfase para métodos de síntese e dopagem de NpZnO. Em seguida, ainda no Capítulo II, é discutida a sintonização das propriedades estruturais e ópticas das NpZnO. No Capítulo III é descrita a síntese e dopagem das NpZnO com terras raras via método Hot-Whey e com carbono via método Hot-Clay, bem como as técnicas de caracterização utilizadas. Os métodos Hot-Whey e Hot-Clay foram desenvolvidos ao longo desse trabalho. Os mesmos são apresentados e discutidos, no Capítulo III. No Capítulo IV são apresentados os resultados experimentais. No Capítulo V são apresentadas as conclusões gerais e no Capítulo VI são apresentadas as perspectivas originadas a partir do presente trabalho. As referências bibliográficas e os apêndices utilizados são apresentados ao final do texto.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 ÓXIDO DE ZINCO: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

No decorrer do desenvolvimento da nanotecnologia dos semicondutores o óxido de zinco (ZnO) tem se destacado devido suas propriedades catalíticas, elétricas, optoeletrônicas, fotoquímicas, entre outras. Como o ZnO apresenta diferentes propriedades físicas e químicas que dependem da morfologia das nanoestruturas, várias investigações foram e tem sido realizadas em busca de novas aplicações deste semicondutor: sensor de gás (GUO et al., 2014), sensor piezoelétrico (XIN et al., 2014), material eletroluminescente (SONG et al., 2014), fotovoltaica (CHEN et al., 2011), entre outras.

Algumas características químicas e propriedades do ZnO *bulk*, ou seja, cristais com dimensões micrométricas ou superiores, podem ser observadas na tabela 1 abaixo.

Tabela 1 - Características químicas e propriedades do ZnO

	<b>Tipo</b>	<b>Resultado</b>
1	Aparência	Sólido branco
2	Odor	Inodoro
3	Peso molecular	81.38 g/mol
4	Estrutura cristalina	Wurtzita
5	Coordenação geométrica	Tetraédrica
6	Constantes de rede	a = 0.325 nm e c = 0.520 nm
7	<i>Band gap</i>	3.37 eV
8	Solubilidade em água	0.0004 % (17.8 °C)
9	Índice de refração	2.0041
10	Densidade	5.606 g/cm <sup>3</sup>
11	Ponto de Fusão	1975 °C
12	Ponto de Ebulição	1436 °C

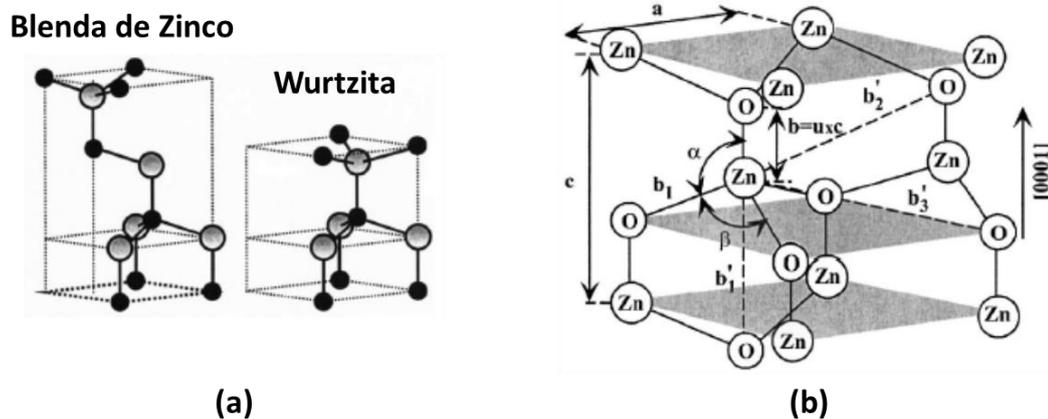
Recentemente, alguns autores tem relatado a modificação de propriedades físico-químicas do semicondutor ZnO nanométrico de *band gap* largo com variadas morfologias, tais como nanoesferas (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; MAYRINCK et al., 2014), nanobastões (DEVARAJ; KARTHIKEYAN; JEYASUBRAMANIAN, 2013),

nanotubos (WANG et al., 2008), nanoflores (XU et al., 2016), entre outras. Nos últimos anos, essas nanoestruturas de ZnO ganharam atenção devido à alta sensibilidade, grande área específica, não toxicidade, boa compatibilidade e alto ponto isoelétrico. Os materiais de tamanho nanométrico exibem taxas de dissolução mais altas, além de maior solubilidade quando comparadas aos materiais macroscópicas. A sintonização da atividade do *band gap* de nanoestruturas, como NpZnO, é identificada como fortemente influenciada pelas propriedades físico-químicas (THEERTHAGIRI et al., 2019).

Geralmente, o óxido de zinco cristaliza em duas formas principais, blenda de zinco cúbica e wurtzita, como mostrado na Figura 3a. À temperatura e pressão ambientes, o ZnO se cristaliza na estrutura tipo wurtzita, que possui simetria hexagonal e pertence ao grupo espacial  $P6_3mc$ . Esta estrutura exibe duas características importantes; simetria descentralizada e superfície polar (MORA-FONZ et al., 2017). A estrutura wurtzita também é mais estável em condições ambientais e, portanto, é mais comum. A baixa simetria da estrutura cristalina da wurtzita combinada com um grande acoplamento eletromecânico em ZnO dá origem a fortes propriedades piezelétricas e piroelétricas (KORIR; CICERO; CATELLANI, 2013).

A estruturas de ZnO hexagonal, tem parâmetros de rede  $a = 0,32249$  nm,  $b = 0,32249$  nm e  $c = 0,52066$  nm e uma relação de  $c/a$  de, aproximadamente, 1,60 (valor próximo ao teórico, ideal para uma célula hexagonal -  $c/a = 1,633$ ). Essa estrutura pode ser identificada pela técnica de Difração de Raios-X (DRX), sendo descrita como um número de planos alternados compostos por eixos coordenados de  $O^{2-}$  e  $Zn^{2+}$  empilhados ao longo do eixo  $c$  polar, formando a estrutura tetraédrica. A configuração termina com duas superfícies polares (0001), que são diferentes em relação à direção do eixo  $c$ , as quais são designadas como superfície Zn e superfície O (Figura 3b). Não há provas de que as camadas duplas não sejam divididas na superfície, mas o arranjo das ligações fornece um argumento: dentro dessas camadas duplas, os átomos são triplamente ligados, enquanto apenas uma única ligação por átomo existe entre as camadas duplas (HEILAND; KUNSTMANN, 1969).

Figura 3 - a) Formas estruturais do ZnO e b) Parâmetros de rede e configuração da estrutura wurtzita do ZnO.



(Fonte: Adaptada de ÖZGÜR et al., 2005)

A estrutura do ZnO pode ser descrita como um números de planos alternados contendo íons de  $Zn^{2+}$  e  $O^{2-}$  coordenados tetraedricamente, como ilustrado na Figura 3b. Estes planos carregados com cargas positivas ( $Zn^{2+}$  (0001)) e negativas ( $O^{2-}$  (000  $\bar{1}$ )) induzem um momento de dipolo com polarização espontânea ao longo da direção do eixo-c, fazendo surgir diferentes propriedades físicas e químicas ao ZnO. Neste tipo de estrutura, átomos de Zn são tetraedricamente ligados por outros quatro átomos de O, onde o número de coordenação para ambos são quatro. No caso ideal, quando a coordenação tetraédrica não é perturbada, a coordenada  $u$  (o qual fornece a distância de cada átomo com respeito ao próximo na direção do eixo c), é igual a  $3/8$  e a razão entre os parâmetros de rede  $c$  e  $a$  ( $c/a$ ) assume o valor de 1.63. O ZnO também se cristaliza nas estruturas Blenda de Zinco e cloreto de sódio (NaCl). Entretanto, o ZnO na estrutura Blenda de Zinco é somente estável quando crescida sobre uma estrutura cúbica, já na estrutura do NaCl apresenta uma fase metaestável formada em alta pressão, aproximadamente 10GPa, e não pode ser estabilizada epitaxialmente (TODESCATO et al., 2016; GOPAL; KAMILA, 2017).

Uma compreensão fundamental das propriedades térmicas e elétricas em termos do transporte de portadores de carga requer conhecimento preciso dos modos vibracionais do cristal do semiconductor. No caso do ZnO wurtzita, o número de átomos por célula unitária é 4 e há um total de 12 modos fonônicos, um longitudinal-acústico (LA), dois transversais-acústicos (TA), três longitudinais-ópticos (LO) e seis ramos

transversais (TO). A espectroscopia Raman (ER) é uma técnica de caracterização que têm sido comumente empregada para confirmar a estrutura cristalina, através da análise dos modos de fônons vibracionais em ZnO (GUZMÁN-EMBÚS et al., 2015).

O ZnO é um semicondutor que possui um *band gap* de 3,37 eV (300 K) a temperatura ambiente e alta energia de ligação excitônica (60 meV). Devido o fato de ser um material semicondutor intrinsecamente do tipo-n e de gap direto, isto torna o material transparente na região UV – Visível do espectro eletromagnético. Com base nessa característica, o ZnO torna-se excelente para o desenvolvimento de dispositivos óptico-eletrônicos nesta região do espectro. Por outro lado a sua alta energia de ligação de exciton (ELE) faz dele um forte candidato para aplicações em dispositivos emissores de luz, pois quanto maior for essa energia de ligação maior será a eficiência de emissão de luz. A energia de ligação persiste no processo de absorção excitônica e recombinação entre os pares elétron e buraco (éxciton), mesmo à temperatura ambiente (KAHOULI et al., 2015; KULKARNI et al., 2015; WU et al., 2016).

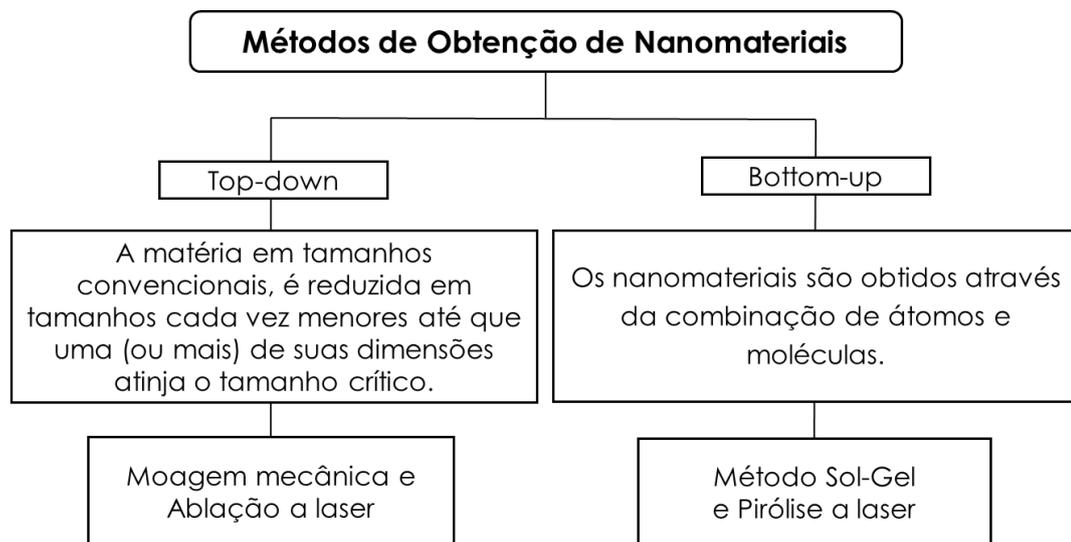
## 2.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

Historicamente, um dos primeiros métodos de síntese/fabricação de um nanomaterial a ser descrito na literatura foi a síntese de ouro coloidal, realizado por Michael Faraday em 1857 (FARADAY, 1857). A partir daí, vários métodos de obtenção de nanopartículas vem sendo estudados, sendo que na escolha do método são relevantes aspectos: a qualidade do coloide (estabilidade, distribuição de tamanho das nanopartículas), rapidez e simplicidade do método e o custo de preparação (ALVARADO et al., 2013).

As propriedades únicas dos nanomateriais dependem de sua composição, sua forma e tamanho, sendo que forma e tamanho dependem do processo de preparação adotado. Existem diversos métodos de obtenção de nanomateriais na literatura, os quais podem ser agrupados em duas grandes classes: “*top-down* (de cima para baixo)” e “*bottom-up* (de baixo para cima)” (Figura 4) (SAGADEVAN SURESH, 2013). Nos métodos *top-down* nanopartículas são obtidas através de desgaste físico de material macroscópico (PATTEKARI et al., 2011). Nos métodos *bottom-up* as nanopartículas crescem a partir de precursores atômicos que se agregam para formar

*clusters* e, subsequentemente, partículas. Os métodos físicos geralmente tendem a abordar a síntese ou produção de nanomateriais a partir da diminuição de tamanho dos constituintes do material *bulk* (abordagem *top-down*). De maneira geral, os métodos químicos controlam o agrupamento de átomos/moléculas na escala nanométrica (abordagem *bottom-up*) (GOAD; HAMAD, 2017).

Figura 4 - Representação esquemática de características dos métodos *top-down* e *bottom-up* para nanomateriais.



Um exemplo interessante de estratégia *bottom-up* é a construção de nanodispositivos a partir de componentes atômicos ou moleculares (ORTEGA et al., 2017). Já para a abordagem *top-down*, pode ser citado como exemplo, a nanoestruturação de *chips* de silício (ou outros semicondutores) através do uso de feixe de elétrons ou litografia de raios-X (TEO; SUN, 2006). Além dos métodos citados na Figura 4, novos procedimentos híbridos para fabricar nanomateriais arranjados entre abordagens *top-down* e *bottom-up* vem sendo desenvolvidos (GREGORCZYK; KNEZ, 2016). Segundo Liao et al. (2018), revestimentos híbridos de superfície foram preparados modificando filmes de TiO<sub>2</sub> com nanoclusters de ouro por deposição de feixes em fase gasosa. No trabalho de Oun; Shankar; Rhim, (2020), são abordadas informações recentes sobre a síntese, propriedades e possíveis aplicações de nanomateriais híbridos multifuncionais à base de nanocelulose com óxidos metálicos,

bem como aplicações nas áreas de embalagens de alimentos, produtos biofarmacêuticos, biomédicos e cosméticos. Para Das et al. (2018), a formação *in situ* de metais cristalinos ou óxidos metálicos em nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT) pode ser alcançada modificando as condições de síntese sol-gel da reação de precipitação, usando o potencial eletroquímico como parâmetro de controle.

Os métodos químicos para produção de nanomateriais, utilizam-se de precursores atômico-moleculares, consistindo assim em métodos *bottom up*. Geralmente, os métodos de síntese de nanopartículas de óxidos metálicos que envolvem decomposição evaporativa de solução, crescimento auxiliado por modelo, síntese química úmida ou reação em fase gasosa, exigem equipamentos complexos de elevado custo e operação não trivial. Portanto, a busca de rotas simples para preparar nanopartículas de óxidos metálicos com bom rendimento e elevada eficiência, é um desafio considerável (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; OSKAM, 2006; SATYANARAYANA; REDDY, 2018). Adicionalmente, métodos de síntese de nanomateriais que incluam a utilização de precursores e infra-estrutura laboratorial de baixo custo e manuseio simples, os quais, tanto os precursores quanto os equipamentos, e sejam comumente encontrados em laboratórios químicos (KRÓL et al., 2017), constitui-se numa das motivações para o presente trabalho, conforme mencionado no Capítulo I.

Yang et al. (2017), desenvolveram um método hidrotérmico para a síntese de nanoestruturas de ZnO dopadas com S, onde os materiais foram misturados e reagiram a 150 °C por 10 h. A análise de difração de Raios X apresenta modificação nos parâmetros de rede, devido a substituição do  $O^{2-}$  por  $S^{2-}$ , havendo expansão da rede, e a espectroscopia UV-vis mostrou o menor valor de *band gap* para sintonização em 3.11 eV. No trabalho de Silva et al. (2016), amostras de nanopartículas de ZnO dopadas com nitrogênio foram sintetizadas pelo método precursor de citrato. Após o processo de dopagem, nenhuma modificação nos picos de difração da rede de ZnO foi observada, indicando que a incorporação de nitrogênio na rede de ZnO ou a substituição de  $O^{2-}$  por  $N^{3-}$  (N de substituição) não modifica nenhum parâmetro cristalográfico da rede de ZnO e o menor *band gap* obtido foi de 3.23 eV. Tu et al. (2016) relataram a dopagem de ZnO dopado com C a partir de um método de moagem de bolas de alta energia, no qual as nanopartículas obtidas apresentaram boa

qualidade quando calcinadas à temperatura de 800 ° C. Os resultados obtidos por DRX mostraram uma estrutura hexagonal de wurtzita para o ZnO dopado com C, sem qualquer fase secundária detectável. A introdução de C causou a mudança para a faixa do azul na banda de absorção.

Um método de calcinação em duas etapas foi desenvolvido por Pan et al. (2016), para fabricar ZnO dopado com carbono (C). Pela difração de Raios X observou-se que os picos característicos tornam-se nítidos e intensos com calcinação em alta temperatura, indicando o aumento do tamanho das partículas de ZnO e do seu grau de cristalinidade. Lavand et al. (2015) sintetizaram nanobastões de ZnO dopados com C pelo método de microemulsão, as amostras foram confirmadas como ativas à luz visível, devido à diminuição do *band gap* (2,83 eV), para amostras calcinadas a 400 °C.

O método sol-gel, especificamente, o dos precursores poliméricos, tem sido bastante utilizado para a síntese de nanopartículas de óxidos metálicos, combinando sais metálicos com etilenoglicol e ácido cítrico, calcinando a resina resultante a diferentes temperaturas (DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016; PRADO et al., 2016).

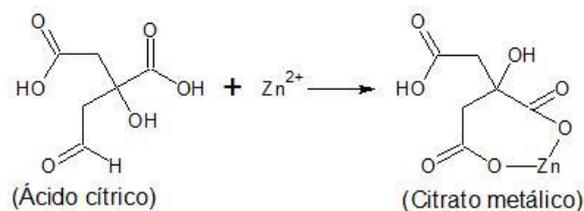
No método sol-gel, com formação de resina polimérica, tem-se durante a síntese, uma mistura do reagente inicial em um nível atômico, onde o controle da composição química resulta em materiais bastante homogêneos, proporcionando uma redução significativa do aparecimento de impurezas, além de estabelecer um ótimo rendimento e boa reprodutibilidade. É uma excelente alternativa para a síntese de ligas nanométricas e os materiais da alta área superficial podem ser preparados a baixo custo e o procedimento experimental pode ser facilmente realizado. (ACOSTA HUMÁNEZ et al, 2016). Durante a síntese via método sol-gel para obtenção das NpZnO a solução precisa ser estável ao longo do tempo, evitando a precipitação. Normalmente, um ácido carboxílico, como ácido cítrico, é adicionado na relação molar 1:3, essa relação é importante para o sucesso da síntese. Os precursores de cátions que são inseridos devem ser solúveis em água ou em soluções aquosas com os agentes quelantes, sendo típico o uso de hidróxidos, alcóxidos, acetatos, cloretos, citratos e nitratos. O precursor mais econômico, abundante e altamente solúvel para a maioria dos metais são seus nitratos, como o nitrato de zinco hexahidratado. Para promover a polimerização em uma resina, um poliálcool é adicionado, normalmente etilenoglicol, sendo a solução aquosa seca a temperatura entre 100 °C e 150 °C para

remoção da água e, após essa etapa, é realizada a remoção da parte orgânica da resina por meio da decomposição térmica do material precursor para produção do pó, ou seja, a calcinação das amostras. (SUNDE; GRANDE; EINARSRUD, 2018)

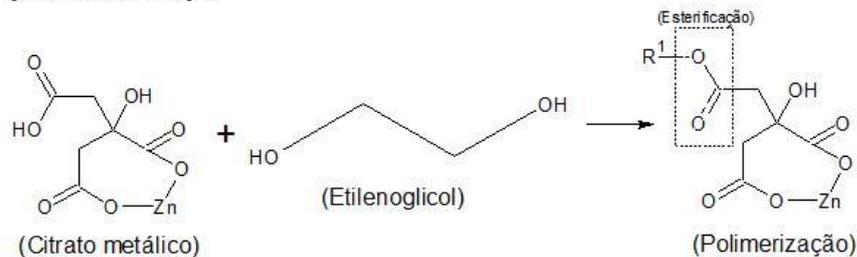
As reações que contribuem para a formação das NpZnO usando o etileno-glicol na rota de síntese via método sol-gel são mostradas na Figura 5.

Figura 5 - Reações para produção das NpZnO via método sol-gel.

a) Quelatação do ácido cítrico formando o citrato



b) Reação de Esterificação



O ácido cítrico e moléculas dos elementos presentes no etileno-glicol podem interagir com  $Zn^{2+}$  para nuclear o zinco/ácido cítrico. Após as reações, a solução complexa é aquecida e seca. Ao longo do aquecimento, as soluções complexas transformam-se em partículas de ZnO nanoestruturado. As moléculas e os ácidos orgânicos foram os principais compostos químicos presentes no etileno-glicol responsáveis pela redução direta dos íons de zinco para NpZnO. Além disso, o vapor de  $H_2O$  (g) e o  $CO_2$  (g) liberados no meio ambiente durante o processo de calcinação não são tóxicos.

É importante ressaltar que o etileno-glicol insere uma cadeia polimérica entre os íons metálicos, proporcionando a imobilização do complexo metal-ácido cítrico (quelato) e garantido uma composição final estequiométrica e limitando o crescimento ou aglomeração dos íons metálicos. A medida que desidratamos a solução ela se

polimeriza, formando uma resina, nessa resina formada, temos um ambiente químico que deve alterar a superfície das partículas (KAKIHANA; YOSHIMURA, 1999; POPA, et al., 2002).

A síntese das NpZnO pelo método sol-gel garante a homogeneidade da amostra, estrutura, propriedades morfológicas, magnéticas, ópticas, elétricas, dentre outras (BISPO et al., 2017). As áreas de pesquisa envolvem constantemente a integração de características físicas e químicas melhoradas, como propriedades elétricas, estruturais e ópticas de vários materiais. As propriedades elétricas, estruturais e ópticas das NpZnO sintetizadas pelo método, são estudadas usando uma variedade de técnicas experimentais ((CHEN et al., 2011; GHASABAN et al., 2017; KULKARNI et al., 2015; LILENSTEN et al., 2014; MISHRA et al., 2017; PRABHU et al., 2013; SHARMA et al., 2012; WANG, 1987).

As amostras de ZnO podem ser obtidas via método sol-gel apresentando diversas estruturas morfológicas (nanoesferas, nanotubos, nanofios, nanobastões, etc.) (KUMAR, et al., 2017; RUSDI et al., 2011), mas, requer modificação de parâmetros que podem ser relacionados ao tempo de reação para formação da resina polimérica e calcinação no processo final da rota sintética, a fim de obter-se novos nanomateriais simples ou dopados. Tipicamente, a conversão de um precursor de gel, bem como a etapa de calcinação da resina polimérica do nanomaterial desejado, ocorre em um forno de ar ou gás inerte. No entanto, isso pode levar a vários problemas, como aquecimento não uniforme, reação com cadinhos de cerâmica ou efeitos de recipiente que influenciam a fuga de gás. Além disso, a lenta taxa de resfriamento dos fornos convencionais pode levar à sinterização durante o resfriamento e o fluxo turbulento de gases quentes durante a calcinação, frequentemente, quebra rapidamente as amostras, com as partículas resultantes perdendo rapidamente a temperatura, o que também pode impedir a formação do material desejado. (SUN et al., 2011; DANKS; HALL; SCHNEPP, 2016).

Vários tipos de metodologias em rotas sintéticas, como o método Pechini (DEVARAJ et al., 2013), e métodos de processamento de produto como método por microemulsão (SOLANKI; MURTHY, 2011), deposição eletroquímica (WANG et al., 2008), método de decomposição térmica (OSMAN et al., 2016) e deposição eletrostática por spray (JOSHI et al., 2014) foram utilizados para a preparação de diferentes tipos de NpZnO dopadas com materiais não metálicos. Além dessas

metodologias, podemos destacar a sol-gel, que é um método químico eficiente e econômico para gerar NpZnO dopadas, com sua capacidade de ajustar propriedades ópticas e estruturais. O processo envolve a geração de nanoestruturas a partir de uma solução aquosa contendo precursores metálicos e produtos químicos, utilizando um gel ou um sol como produto intermediário (BHARAT et al., 2019). O método sol-gel também pode ser modificado, usando reagentes proteicos eficientes e ecologicamente corretos, como é o caso do soro de leite (SOARES et al., 2020).

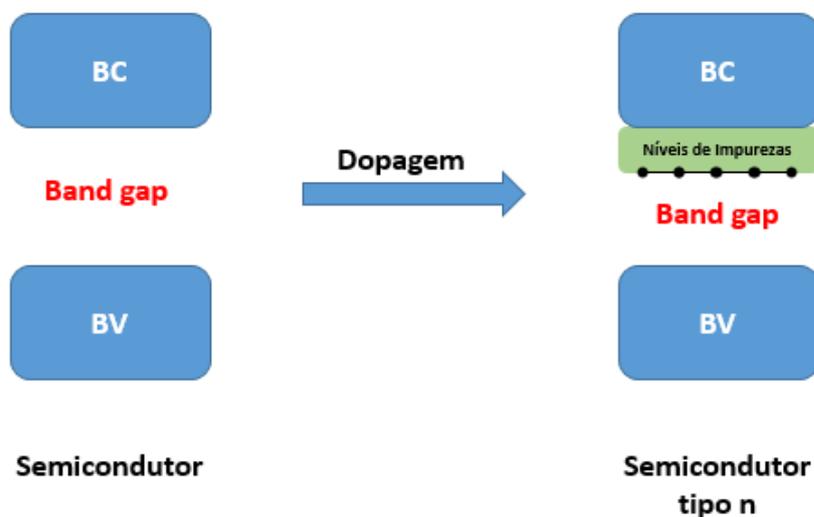
O ZnO exibe excelentes propriedades físico-químicas que o tornam um material hospedeiro excelente para diversas aplicações, através da dopagem com diferentes íons de terras raras. A dopagem de ZnO com terras raras pode sintonizar suas propriedades estruturais, ópticas e eletrônicas devido às suas linhas de emissão estreitas e intensas devido às transições. Dentre eles, o ZnO dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (ZnO:Eu) despertou muito interesse por causa da emissão de vermelho do  $\text{Eu}^{3+}$ , que pode ser observada, junto com a incorporação na matriz do ZnO, via difração de raios-X e espectro de fotoluminescência (XIN, 2018; DASHA; PANDAB; SAHUA, 2019).

No método Hot-Whey, parte desse trabalho de tese, NpZnO são dopadas com terras raras em diferentes concentrações utilizando soro de leite como reagente proteico na rota sintética. Na indústria brasileira, o setor alimentício sempre teve grande destaque, e como todo sistema produtivo gera também, impactos ao meio ambiente. A cadeia produtiva do leite pode ser considerada uma das mais tradicionais do país e que gera também um dos efluentes de maior impacto ambiental, o soro do queijo. O soro é um produto resultante da precipitação de gorduras e caseína do leite durante a fabricação de queijos e representa de 85 a 90% do volume de leite, sendo que este retém 55% de seus nutrientes, dentre eles a lactose (4 a 5%) e proteínas (0,6 a 0,7%) (SERPA et al, 2009). É um líquido opaco, amarelo-esverdeado causado pela presença de riboflavina (vitamina B2), que pode ser obtido em laboratório ou na indústria por três processos principais: coagulação enzimática (enzima quimosina), por precipitação ácida no pH isoelétrico (pI), resultando na caseína isoelétrica, que é transformada em caseinatos dando origem ao soro doce e no soro ácido que é obtido por separação física das micelas de caseína por microfiltração, obtendo-se um concentrado de micelas e as proteínas do soro, na forma de concentrado ou isolado proteico (RIVAS, 2011). As proteínas presentes no soro ganham destaque em virtude de seu alto valor biológico além serem ricas em aminoácidos essenciais de cadeia

ramificada (leucina, isoleucina e valina) que podem ser aproveitadas como substrato para aplicações industriais, tais como indústrias farmacêuticas e de alimentos. Essas proteínas contribuem para a etapa de polimerização e formação das NpZnO durante a rota sintética. (PESCUMA et al., 2010; GUIMARÃES et al., 2010, ALVES et al. 2019). O uso do soro de leite, além de possibilitar a síntese para dopagem das NpZnO com terras raras, é de suma importância para diminuir os impactos ambientais causados pelo seu descarte incorreto, principalmente, aqueles relacionados ao consumo de água pela população (AZZOLINI & FABRO, 2013). Nesse sentido, a utilização do soro de leite na síntese de NpZnO não dopadas e dopadas com terras raras corrobora com essa perspectiva ambiental, bem como aplicações voltadas para diversos setores tecnológicos e que podem auxiliar na vida como um todo.

Na dopagem não metálica de NpZnO, ocorre a substituição de átomos de oxigênio, o que vem sendo intensamente investigado. Com isso, a hibridação de orbitais dopantes não metálicos e os estados de O2p de ZnO modificam a estrutura de banda, assim, reduz-se o *band gap*. Elementos com menor eletronegatividade que o oxigênio e tamanho semelhante ao dos átomos de oxigênio da rede, são requisitos principais para dopantes não metálicos eficazes (BECHAMBI; SAYADI; NAJJAR, 2015; SAMADI et al., 2016).

Figura 6 - Alterações no *band gap* dos semicondutores durante o processo de dopagem.



A dopagem de semicondutores do tipo n, como o ZnO, modifica a estrutura eletrônica, bem como altera as propriedades físico-químicas desses materiais. Essa dopagem pode ocorrer com a inserção de dopantes metálicos (Ag, Cu e Au) e não-metálicos (C, N e S). Na dopagem são inseridos defeitos de estrutura, que geram níveis de impurezas no *band gap* dos semicondutores (Figura 6). O carbono pode ser considerado um bom dopante não metálico para o ZnO devido à sua estabilidade química, alta resistência mecânica e extraordinárias propriedades eletrônicas (HART; CUTINI; ALLAN, 2014; NENAVATHU et al., 2013; YU et al., 2013).

Uma metodologia de dopagem pode modificar a estrutura do ZnO e, conseqüentemente, propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, o que leva a uma série de alterações, incluindo o valor do gap, transparência, ferromagnetismo à temperatura ambiente, piezoeletricidade e propriedades magneto-ópticas (MORKOÇ; OZGUR, 2008; KLINGSHIRN et al., 2010; FAN et al., 2013).

No método Hot-Clay, desenvolvido nesse trabalho de tese, o processo de dopagem das NpZnO é mais simples e eficiente, uma vez que o material a ser dopado encontra-se confinado em recipiente moldado para cada amostra, restringindo o contato com impurezas e variações bruscas durante o aquecimento, assim evitando distorções nos retículos dos nanocristais formados. Além disso, durante a síntese as temperaturas e tempo utilizados para a mistura dos reagentes e calcinação da resina polimérica são reduzidos, frente aos métodos de síntese apresentados anteriormente, bem como o custo relacionado ao rendimento obtido, visto que pode ser realizado em laboratório básico de ensaios químicos, com boa reprodutibilidade. Na próxima seção, apresenta-se uma discussão com relação a sintonização das propriedades estruturais e ópticas relacionadas aos métodos de síntese apresentados, onde observam-se vantagens frente a outras rotas sintéticas para dopagem de NpZnO com carbono e outros elementos.

### 2.3 SINTONIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ÓPTICAS EM NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO

As propriedades estruturais das NpZnO dependem de fatores importantes, que estão associados aos métodos utilizados nas rotas sintéticas e suas respectivas adaptações, na busca por novos nanomateriais com propriedades sintonizáveis. Nesse sentido, Bolaghi; Hasheminasari; Masoudpanah (2018), sintetizaram NpZnO pelo método de combustão utilizando ácido cítrico e glicina no processo metodológico, obtendo com a análise dos resultados de DRX uma sintonização de tamanho de cristalito de 26 para 10 nm. Corroborando com o exposto anterior, é importante ressaltar, à medida que o tamanho das partículas é reduzido as propriedades estruturais podem mudar drasticamente, resultando em efeitos nos parâmetros de rede, posição e alargamento dos picos de difração (KAYANI; SALEEMI; BATOOL, 2015; MADDAHI et al., 2014; DASH; PANDA; SAHU, 2019).

As mudanças associadas aos picos de difração, como posição e alargamento estão relacionadas aos parâmetros da rede, como constantes da rede, volume da célula unitária e tamanho do cristalito. Estudos com ênfase nas propriedades estruturais do ZnO, utilizando modificações nas rotas sintéticas, apresentam, nos resultados de DRX, picos de difração levemente alterados para valores mais baixos de  $2\theta$ , bem como alargamento dos picos com relação aos difratogramas de NpZnO produzidas em processos de sínteses convencionais (MANIKANDAN et al., 2017; RODRIGUES et al, 2019; ALJAWFI et al., 2020). Além disso, os padrões de DRX de NpZnO sintetizadas podem exibir diferença nas intensidades relativas de alguns picos e na amplitude dos picos, dependendo das condições de síntese (VAN NGO et al., 2012).

Outra questão de interesse, é se há uma mudança nos picos quando o tamanho das partículas está mudando. Observa-se que a mudança para um ângulo menor, pode significar um espaçamento maior entre os planos da rede. Isso é razoável para uma partícula pequena, onde uma grande parte dos átomos está localizada perto da superfície, podendo haver algum relaxamento na ligação, pois os átomos da superfície têm menos vizinhos para se ligar do que os átomos de um material bulk (JACOBSSON, 2009).

Ainda com base nos efeitos relacionados aos parâmetros de rede, pode-se destacar o aumento do tamanho da célula unitária, proveniente de uma rota sintética acompanhada pela dopagem das NpZnO com C, substituindo um átomo de oxigênio em sua estrutura pelo átomo de carbono, o que pode ser evidenciado por DRX e XPS (KOROTIN et al., 2018; RODRIGUES et al, 2019).

Em estudos recentes, vários pesquisadores evidenciam que a morfologia e tamanho das NpZnO são altamente sensíveis aos parâmetros de crescimento, como a concentração de reagentes e o processo de calcinação adotado. De fato, a concentração dos reagentes pode alterar a morfologia das nanopartículas, como por exemplo, de estruturas quase esféricas para estruturas tipo haste e depois para estruturas tipo flor (BODKE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2018; JANDIR et al., 2017; RAJI; GOPCHANDRAN, 2017).

O ZnO é um material semicondutor naturalmente do tipo n e, devido ao desvio da estequiometria e à presença de defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio (VO), intersticiais de zinco (Zni) e vacância de zinco (VZn). Controlando as condições de síntese, a dopagem de ZnO nanoestruturado pode corroborar para a obtenção de resultados relevantes com relação a mudanças nas propriedades físico-químicas. Nos últimos anos, houve um renascimento na pesquisa e no uso de NpZnO, devido a novas e emergentes maneiras de dopá-las (KLINGSHIRN et al., 2010). Em um semicondutor não há grande diferença de energia entre a BC vazia ou incompleta e a BV completa, permitindo que os elétrons possam ser excitados de uma banda para outra. O *band gap* de um semicondutor pode ser modificado pela dopagem com materiais não metálicos (KUMARI et al., 2019; MARIN et al., 2019).

No entanto, devido ao *band gap* largo, o papel da dopagem não metálica e do controle das propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas do ZnO foi um problema-chave (PEARTON et al, 2005). Os últimos desenvolvimentos no campo da dopagem não metálica e a possibilidade de sintetizar NpZnO em diferentes metodologias fazem de todas essas aplicações um objetivo concreto e transmitem um interesse renovado à pesquisa do ZnO nanométrico (CHEN et al., 2008; KUMARI et al., 2019).

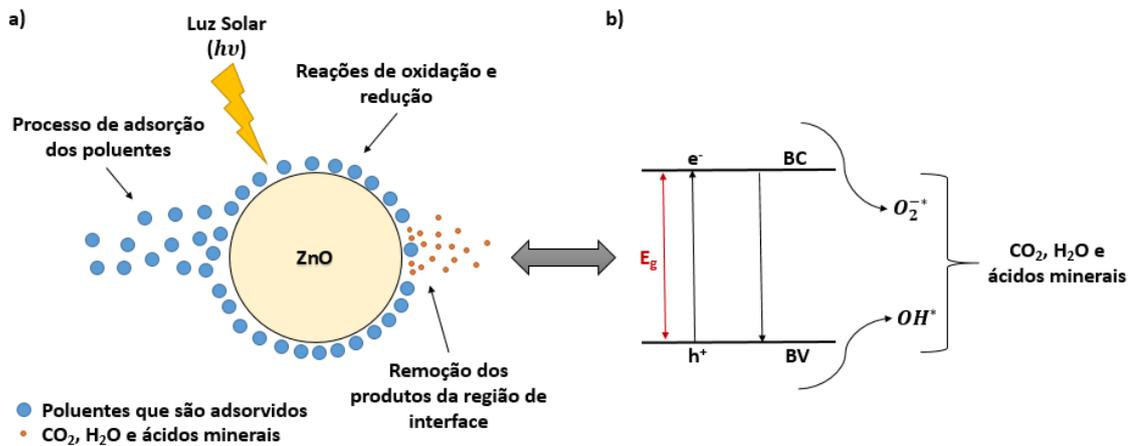
Dependendo da modalidade da técnica aplicada na rota sintética, as nanopartículas podem precisar passar por uma etapa final de calcinação para se transformar completamente em NpZnO, adquirindo propriedades estruturais e ópticas relevantes e com modificação dos parâmetros associados (BORYSIEWICZ, 2019).

Com relação as propriedades ópticas extrínsecas, estas encontram-se diretamente relacionadas a dopantes ou defeitos, os quais comumente criam estados eletrônicos dentro do gap (região proibida), influenciando dessa forma nos processos de emissão e absorção óptica. (SOWRI BABU et al., 2013).

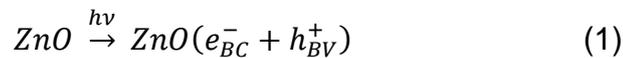
A sintonização das propriedades ópticas, como o *band gap* de materiais semicondutores, pode ser ocasionada em parte com o aumento da concentração de portadores, isso se deve ao fato de que com o aumento da concentração de dopantes o nível de Fermi se desloca para dentro da banda de condução, e o semiconductor tipo n (portadores majoritários são elétrons), torna-se assim degenerado. Esse efeito, responsável por essa mudança no gap, é conhecido como efeito Burstein-Moss. Seu surgimento é devido à mudança no nível de Fermi originada pelo preenchimento da banda de condução que ocorre com base no espalhamento de impurezas doadoras eletricamente ionizadas. Dessa forma, o efeito de preenchimento da banda relaxa momentaneamente o material, permitindo que todos os elétrons acima do nível de Fermi possam participar das transições ópticas em semicondutores dopados (DIMITRIJEV, 2000; RAZEGHI, 2002).

O ZnO é um semiconductor que possui propriedades elétricas, mecânicas e ópticas notáveis, semelhantes ao TiO<sub>2</sub>. Além disso, NpZnO não possuem apenas essas propriedades, mas também uma boa atividade fotocatalítica (AL-FORI et al., 2014; TORRES-HERNÁNDEZ et al., 2015; XU et al., 2016). Um outro aspecto relevante, é o custo de produção do nano-ZnO, que chega a ser 75% menor que o de algumas nanoestruturas, como por exemplo, nanopartículas de TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (LIANG et al., 2012). Devido às vantagens do ZnO sobre o TiO<sub>2</sub>, sugere-se que o ZnO seja utilizado em fotocatalise heterogênea. Segundo (HERRMANN, 1999), os passos de oxidação fotocatalítica heterogênea do ZnO podem ser explicados como mostrado na Figura 7a. Na Figura 7b, observa-se a foto-indução do ZnO pela luz solar com energia fótonica ( $h\nu$ ) igual ou maior que a energia de excitação ou *band gap* ( $E_g$ ), onde elétrons da banda de valência (BV) são promovidos a uma banda de condução (BC), esse processo representa a reação redox que ocorre durante a fotocatalise.

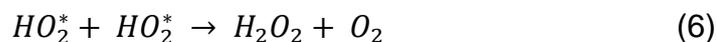
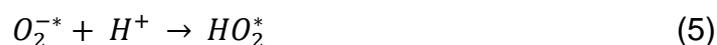
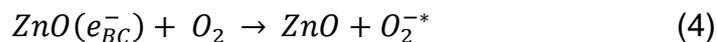
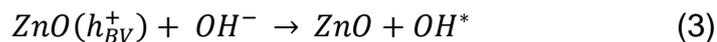
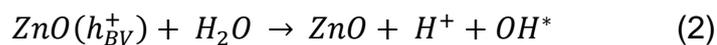
Figura 7 - a) Fotocatálise heterogênea do ZnO e b) Reação redox que ocorre na fotocatalise.



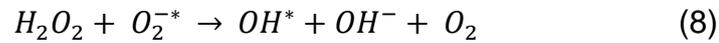
O mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos na presença de radiação solar via reação redox pode ser resumido da forma proposta por (RAJAMANICKAM; SHANTHI, 2016; RAUF; ASHRAF, 2009). Nesse mecanismo o processo foto-induzido produz pares de elétron-buraco ( $e^-/h^+$ ) como mostrado em (Eq. (1)).



Os pares de elétrons-buracos podem migrar para a superfície do ZnO e estar envolvidos em reações redox como mostrado em (Eqs. (2) - (3)), onde o  $h^+$  reage com os íons hidróxido e água para produzir radicais hidroxila enquanto  $e^-$  reage com oxigênio para produzir ânions radicais superóxido, em seguida, peróxido de hidrogênio (Eq. (4) - (6)).



O peróxido de hidrogênio reagirá então com radicais superóxido para formar radicais hidroxila (Eqs. (7) - (9)).



Em seguida, os radicais hidroxila resultantes, que são poderosos agentes oxidantes, atacam os poluentes adsorvidos (PA) na superfície do ZnO para produzir rapidamente compostos intermediários (CI) (Eq. (10)).



Os compostos intermediários serão eventualmente convertidos em compostos verdes como CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e ácidos minerais (AM) como mostrado em (Eq. (11)).



Conforme observou-se nas descrições anteriores, foi demonstrado que o ZnO exibe maior eficiência de absorção em uma fração maior do espectro solar em comparação ao TiO<sub>2</sub>. É importante destacar que a fotoatividade de um catalisador é governada por sua capacidade de criar pares de elétrons-buracos fotogerados.

No caso do ZnO como fotocatalisador, a principal restrição é a rápida taxa de recombinação de pares de elétrons-fotogeradores, o que perturba a reação de fotodegradação. Adicionalmente, foi também notado que o desempenho de conversão de energia solar do ZnO é afetado pela sua capacidade de absorção óptica, que tem sido associada com a sua energia de gap de banda larga. Nesse sentido, a dopagem do ZnO com carbono pode contribuir para uma maior produção de radicais hidroxila durante o processo fotocatalítico, levando, assim, a uma maior eficiência de degradação dos poluentes orgânicos. Isso pode ser explicado pela característica de dopantes, como o carbono, em atuar como eliminadores de elétrons e impedir a recombinação de pares de elétron-buraco, portanto, liberar o buraco positivo (h<sup>+</sup>) do

fotocatalisador, o que é significativo para a formação de radicais hidroxila. Portanto, intensos esforços são feitos para determinar as propriedades ópticas adequadas do ZnO minimizando a energia do *band gap*, inibindo a recombinação dos pares de elétrons foto gerados, o que está de acordo com a proposta do presente trabalho (método Hot-Clay) com relação a sintonização do *band gap* de NpZnO dopadas com carbono produzidas utilizando o recipiente fechado no processo de calcinação. (BECHAMBI; SAYADI; NAJJAR, 2015; HOSSEINI et al., 2015; NENAVATHU et al., 2013).

### 3 METODOLOGIA

Um dos principais fatores responsáveis pela preparação eficaz de nanopartículas não dopadas e dopadas é a metodologia de síntese, como por exemplo, a preparação de NpZnO dopadas com terras raras e carbono, onde diversas rotas sintéticas são utilizadas. Os métodos Hot-Whey e Hot-Clay são duas dessas rotas, destacando-se por proporcionar boa estabilidade, controle, homogeneidade, baixa temperatura de síntese, curto tempo de processamento, boa reprodutibilidade e reagente ecologicamente correto com relação a outros métodos utilizados.

A primeira etapa da pesquisa, foi a síntese de NpZnO não dopadas e dopadas através dos métodos Hot-Whey e Hot-Clay, a partir de uma reação de desidratação de um ácido carboxílico e um poliálcool ou soro de leite à determinada temperatura de carbonização. Após o tratamento térmico (polimerização = conversão do sol em gel), em torno de 100 °C, a resina polimérica resultante passou por um processo de calcinação, no método Hot-Clay, essa calcinação foi em recipiente fechado para a obtenção das NpZnO dopadas com carbono. A segunda etapa está relacionada a análise da sintonização das propriedades óticas e estruturais, via difração de raios X e fotolumescência para a dopagem das NpZnO com terras raras pelo método Hot-Whey, e via análise estrutural, morfológica, sintonização do *gap* e atividade fotocatalítica para as NpZnO dopadas com carbono pelo método método Hot-Clay. Nas subseções a seguir podemos observar com mais detalhes a metodologia para obtenção das nanopartículas não dopadas e dopadas através dos métodos Hot-Whey e Hot-Clay, como também as caraterizações realizadas.

#### 3.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados durante as sínteses de NpZnO encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados nas sínteses.

Item	Reagentes	Referência	Pureza
1	Nitrato de zinco hexahidratado (Zn (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O)	Sigma-Aldrich	≥ 99,00 %
2	Nitrato de Lantânio (La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	Sigma-Aldrich	≥ 99,00 %

3	Nitrato de Térbio ( $Tb(NO_3)_3$ )	Sigma-Aldrich	$\geq 99,00 \%$
4	Nitrato de Európio ( $Eu(NO_3)_3$ )	Sigma-Aldrich	$\geq 99,00 \%$
5	Ácido Cítrico ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )	Sigma-Aldrich	$\geq 99,00 \%$
6	Etileno-glicol ( $C_2H_4(OH)_2$ )	Sigma-Aldrich	$\geq 99,00 \%$

Além dos reagentes citados, utilizou-se água deionizada, soro de leite, argila comprada do complexo de banhos de lama de Itapuama (Itapuama é uma praia do litoral de Pernambuco) (AZEVEDO et al., 2004) e azul de metileno ( $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$ ) para análise comparativa da atividade fotocatalítica das amostras obtidas.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE NANOMATERIAIS

A caracterização adequada do nanomaterial é fundamental, já que a sua aplicação pode ser alterada com a variação de algumas propriedades físico-químicas. Nesta caracterização, alguns parâmetros, tais como o tamanho médio das partículas, a área e a composição química superficial, são fundamentais. Diversas técnicas de caracterização de nanomateriais podem ser usadas, na Tabela 3 são apresentadas algumas dessas técnicas e suas respectivas características.

Tabela 3 - Técnicas usadas na caracterização de nanomateriais

	<b>Técnicas</b>	<b>Características</b>
1	Análise Térmica (DTA/TG)	Características das transições e temperaturas de reação.
2	Difração de Raios X	Estrutura cristalina e tamanho das partículas.
3	Espectroscopia Raman	Informação química e estrutural a partir dos modos vibracionais.
4	Fluorescência de Raios X	Análise qualitativa e quantitativa de composição química de amostras.
5	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia	Elementos químicos presentes.
6	Microscopia Eletrônica de Transmissão	Estrutura local e morfologia.

7	Espectroscopia UV-vis	Mé debate do espectro para obtenção de propriedades ópticas.
8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X	Determinação dos processos de ligação dos elementos presentes na estrutura dos materiais.
9	Fotoluminescência	Caracterização das propriedades ópticas e identificação de dopantes.
10	Análise Fotocatalítica	Monitoramento da degradação e atividade fotocatalítica.

### 3.2.1 Análise térmica (AT)

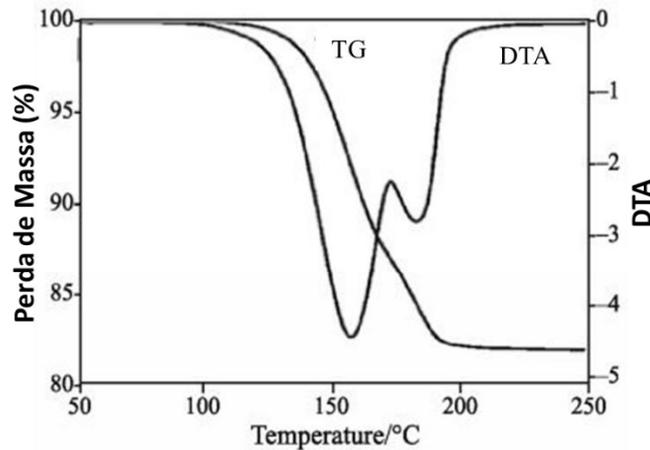
A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Registra-se a diferença entre a temperatura da referência  $T_r$  (inerte), e a da amostra  $T_a$ , ou seja ( $T_r - T_a = \Delta T$ ), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ( $dT/dt = \text{cte}$ ), de modo que os eventos são apresentados na forma de picos. Pode-se calibrar o instrumento de medida para que os picos ascendentes representem os eventos exotérmicos e os descendentes os endotérmicos (MACHADO, MATOS, 2004).

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica na qual é feito o monitoramento da perda ou da agregação de massa de uma amostra em função da temperatura (ou do tempo), em um ambiente de atmosfera inerte ( $N_2$  ou Ar) ou, em certos casos reativa ( $O_2$  ou ar sintético). (AZLINA et al., 2016).

Na Figura 8 são apresentadas curvas de TG e DTA para um material hipotético. No primeiro processo (TG), a curva obtida fornece informações relativas à composição e estabilidade térmica da amostra, dos produtos intermediários e do resíduo formado; no segundo processo (DTA), a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento constante, o que faz com que a desidratação se prolongue. O intervalo em que ocorre a variação de massa (TG) e a variação de temperatura é o mesmo. Contudo, a ocorrência de um evento na curva DTA não necessariamente virá acompanhada de um correspondente evento na curva de TG. Além disso, por se tratar

de uma curva diferencial, a DTA depende de efeitos que não ocorram, igual e simultaneamente com a amostra e o material de referência.

Figura 8 - Curva de desidratação (a) TG e (b) DTA.



(Fonte: Adaptado de <https://www.chegg.com>, 2018)

A análise térmica foi realizada com as amostras no estado sólido onde foram pesadas e colocadas num porta amostra de platina e submetidas a um aquecimento desde a temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C) até 750 °C, com fluxo de nitrogênio 100 mL/min e com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Para a análise foi utilizado um analisador termogravimétrico da Shimadzu, modelo TGA-60/60H, localizado no BSTR-Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

### 3.2.2 Difratometria de raios-X (DRX)

A difração de raios X foi proposta pela primeira vez em 1912 pelo físico alemão Max von Laue, nessa época não se sabia a natureza dos raios X, descobertos por Wilhelm Rontgen no final de 1895, o que tornou a descoberta de Von Laue revolucionária. No experimento, auxiliado por Walter Friedrich e Paul Knipping, foi exposto um cristal de sulfato de cobre a referida radiação, onde a partir do que foi observado no padrão de difração, eles mostraram simultaneamente que os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda muito pequeno em comparação

com o da luz visível e que os cristais consistem em conjuntos ordenados de átomos distribuídos periodicamente no espaço, com distância característica da mesma ordem. Essas relevantes descobertas renderam a Von Laue o Prêmio Nobel de Física em 1914. A técnica de DRX é usada para determinar a estrutura atômica e molecular de um cristal, na qual a estrutura cristalina faz com que um feixe de raios X incidentes se difrate em muitas direções específicas. (ECKERT, 2012, EPP, 2016).

Em 1913, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg (pai e filho), determinaram as primeiras estruturas cristalinas mediante a utilização de raios X, estudando e caracterizando o ordenamento atômico do cloreto de sódio e outros compostos simples, recebendo o Prêmio Nobel de Física em 1915. Anos mais tarde a DRX começou a ser aplicada para determinar as estruturas cristalinas de compostos inorgânicos mais complexos, originando assim uma das áreas científicas mais importantes, a “Cristalografia” (KITTEL, 1976; BRAGG, 1913).

A difração é o resultado da radiação espalhada por um conjunto regular de centros de difusão, cujo espaçamento é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Na DRX temos a interação de fótons com os elétrons do material mediante um processo de espalhamento de natureza elástica (sem perda de energia) e coerente (com relação de fase bem definida entre a onda incidente e a espalhada). No caso de um agregado de átomos, a radiação é espalhada em todas as direções, mas, para determinar a intensidade total do espalhamento produzido pelo agregado, devem-se considerar as diferenças das fases devidas às diferentes posições ocupadas pelos diversos átomos. À medida que aumenta a ordem no sistema, observam-se efeitos de interferência construtiva e destrutiva, que, no caso da difração por um cristal, acabam por gerar picos em direções bem definidas. Já no caso particular de um cristal perfeito, átomos periodicamente espaçados, pode ser demonstrado que a intensidade de espalhamento é significativa somente segundo algumas direções bem definidas, para as quais a Lei de Bragg é satisfeita (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2016; BRAGG, 1913, LIN et al., 2014):

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (12)$$

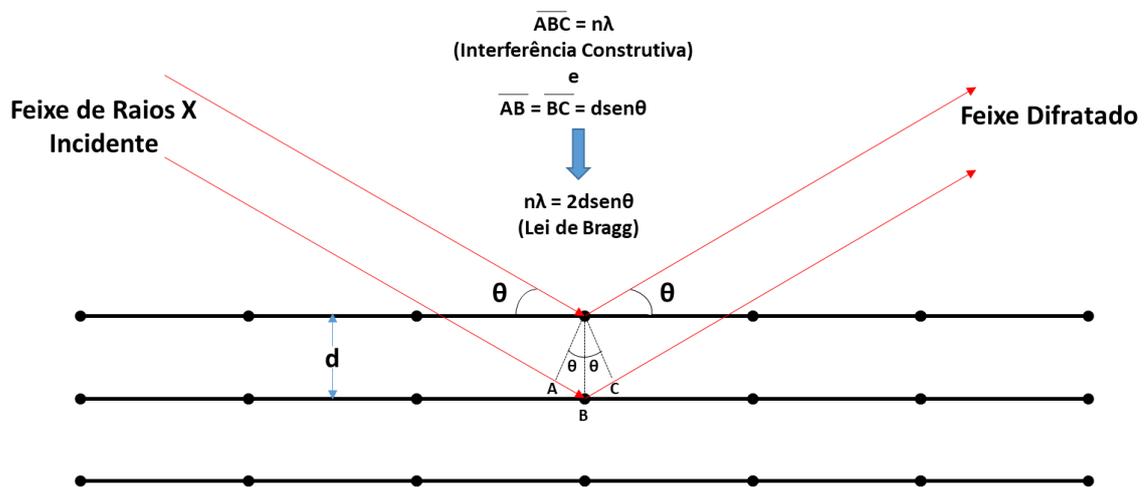
onde  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância entre sucessivos planos cristalográficos (definidos pelos índices de Miller  $hkl$ ),  $n = 1, 2, 3, \dots$  é a ordem de difração e  $\theta$  é o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano cristalográfico, que igual a metade do ângulo de espalhamento  $2\theta$ . Para uma estrutura cristalina hexagonal, o espaçamento entre os planos  $hkl$  adjacentes ( $d_{hkl}$ ) é dado pela equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+l^2(a^2/c^2)}}, \quad (13)$$

onde  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede.

A Figura 9 representa um esquema para a Lei de Bragg, considerando-se que um cristal com átomos ou moléculas dispostos regularmente em três dimensões se comporta como uma rede de difração para os raios X, e, por isso, ocorre interferência construtiva quando a diferença de percurso óptico dos diferentes raios é igual a um número inteiro do comprimento de onda  $\lambda$ , ou seja,  $n\lambda$ .

Figura 9 - Processo de difração de raios X.



A difratometria de raios X é uma das técnicas de caracterização mais importantes para revelar as propriedades estruturais dos nanomateriais, podendo ser usada para determinar a estrutura de um novo material ou para identificação de um material conhecido. Ela fornece informações suficientes sobre a cristalinidade e a fase

crystalina das nanopartículas, além de, em determinadas condições, permitir o cálculo do tamanho aproximado de cristalito por meio da equação de Debye-Scherrer (KHAN et al., 2019; ULLAH et al., 2017). Além disso, nanopartículas com características mais amorfas com comprimentos interatômicos variados podem influenciar o difratograma de DRX, nesse caso, é necessária a comparação adequada com difratogramas de fases cristalinas puras.

A análise dos perfis dos picos de DRX para o estudo das propriedades microestruturais dos materiais é quase tão antiga quanto a DRX. O diâmetro do cristalito ( $dc$ ) pode ser estimado usando os picos de difração (101) ( $2\theta=36,3^\circ$ ) e a equação de Scherrer (CULLITY, 1956; VIVES et al., 2004):

$$dc = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta. \quad (14)$$

Onde  $k$  é uma constante que depende da forma das partículas,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=1,5406\text{\AA}$ ),  $\theta$  é o ângulo de difração e  $\beta$  a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela equação:

$$\beta = (B-b)/2, \quad (15)$$

em que  $B$  é a largura a meia altura do pico mais intenso da amostra e  $b$  é a largura a meia altura do pico 100% do padrão de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ).

Os difratogramas de raios-X deste trabalho foram obtidos por um Difrátômetro de Raios-X, equipamento de modelo Shimadzu XRD – 6000, radiação de Cu- $K\alpha = 1,54056\text{\AA}$ , a 40 kV e com um filamento de 30 mA com filtro de Ni, localizado no Departamento de Física da UFPE e outro equipamento localizado no Instituto de Físico-química da Johannes Kepler Universität, em Linz, Áustria. A difração de Raios-X foi utilizada no nosso estudo para investigar a cristalinidade, a orientação preferencial, o tamanho, a determinação dos parâmetros da rede e a análise da fração de fase da célula unitária das  $\text{NpZnO}$ . As amostras para as análises foram preparadas colocando as amostras sólidas em placas de vidro e para realização das medidas foi efetuada uma varredura na configuração  $\theta$ - $2\theta$ , com  $2\theta$  variando de  $10$  a  $70^\circ$ , usando um passo de  $0,02^\circ/\text{s}$ .

Os parâmetros de rede foram estimados com auxílio do software General Structure Analysis System (GSAS), onde também foi realizada a rotina de cálculo do método Rietveld. Resumidamente, esse método utiliza a simulação do padrão completo de DRX, com base num modelo de parâmetros que envolve a estrutura cristalina e as espécies atômicas que ocupam os sítios da rede. Dessa forma, o perfil padrão é ajustado com o obtido experimentalmente, através do refinamento com o uso do método de mínimos quadrados (RIETVELD, 1969).

### **3.2.3 Espectroscopia Raman (ER)**

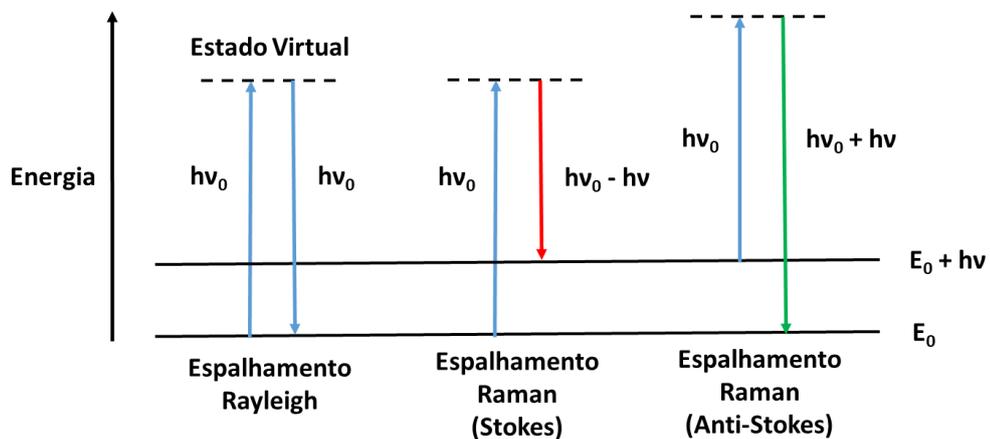
A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria e está relacionada a vibração molecular, além disso pode ser usada tanto para fins qualitativos quanto quantitativos. A análise qualitativa pode ser realizada medindo a frequência das radiações dispersas, enquanto a análise quantitativa pode ser realizada medindo a intensidade das radiações dispersas. A espectroscopia Raman depende do comprimento de onda da radiação incidente, visto que uma mudança na polarizabilidade durante a vibração molecular é um requisito essencial para obter o espectro Raman da amostra (BUMBRAH; SHARMA, 2016; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

A caracterização vibracional de nanopartículas é normalmente estudada por espectroscopia Raman (ER). Essa técnica é uma das mais desenvolvidas e viáveis em combinação com outros métodos analíticos elementares como a DRX. Além disso, a ER usa uma fonte de luz laser, que ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, este é o chamado espalhamento Rayleigh. Entretanto, o mais importante é o efeito inelástico (segundo caso), também conhecido como efeito Raman.

A ER é uma ferramenta amplamente utilizada para caracterização estrutural de nanomateriais e nanoestruturas que fornece resolução espacial submicrométrica para material transparente à luz, sem a necessidade de preparação de amostras, tornando-o adequado para experimentos *in situ*, além de ser um método não destrutivo. O princípio da ER é medir o espalhamento inelástico de fótons que possuem frequências

diferentes da luz incidente depois de interagir com dipolos elétricos da molécula. O processo de ER resulta em diferenças de frequência entre os fótons incidentes e os fótons dispersos inelasticamente associados às características dos estados vibracionais moleculares, durante os quais os fótons são dispersos inelasticamente emitindo frequências menores que os fótons incidentes (linhas de Stokes) ou dispersos inelasticamente emitindo frequências mais altas que os fótons incidentes (linhas Anti-Stokes) (Figura 10) (BRUMBRAH; SHARMA, 2016; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

Figura 10 - Esquema representativo do espalhamento da luz.



A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que átomos presentes na área estudada estão vibrando e essa frequência de vibração permite, dentre outros resultados, descobrir como os átomos estão ligados, ter informações sobre a geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente. É por esse motivo que essa ferramenta é tão poderosa, permitindo inclusive a diferenciação de polimorfos, isto é, substâncias que tem diferentes estruturas e, portanto, diferentes propriedades, apesar de terem a mesma fórmula química, como a blenda de zinco e wurtzita, ambos óxidos de zinco porém com diferentes estruturas cristalinas (ortorrômbica e tetraédrica, respectivamente) (JARAMILLO et al., 2017; LIN et al., 2018).

As análises de espectroscopia Raman (ER), utilizadas para confirmação dos modos vibracionais (fase cristalina) das amostras de ZnO, permitindo estudar a

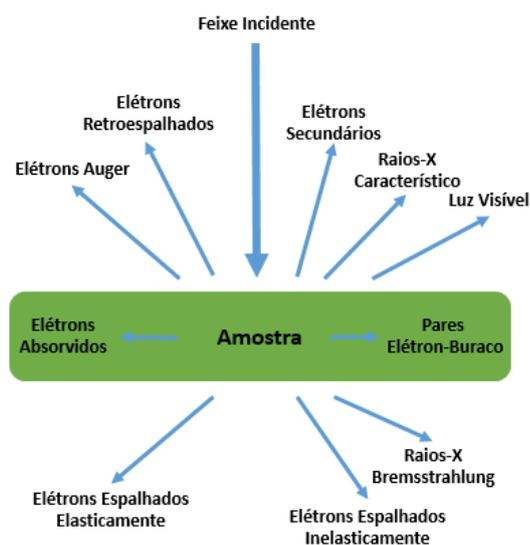
alteração dos modos em função do tamanho de cristalito, foram realizadas no Laboratório de Química do Estado Sólido do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Os espectros Raman foram obtidos num aparelho confocal Raman modelo Witec Alpha 300 utilizando laser Nd:YAG a 532 nm. A potência do laser foi mantida abaixo de 10 mW para evitar a degradação das amostras, que estavam no estado sólido em forma de pó.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é um técnica extremamente poderosa para caracterizar nanomateriais devido à alta resolução espacial, a capacidade de determinar estruturas internas e 3D. Essa técnica tem sido amplamente aplicada para caracterizar morfologia, estrutura cristalina e informação elementar de materiais de membrana, bem como a análise para diversos tipos de aplicações (PATTERSON et al., 2015; HILAL et al., 2017; WANG et al., 2018).

Na MET um feixe de elétrons incide na amostra, interagindo com a mesma enquanto a atravessa (Figura 11), o resultado desse processo de interação é a formação de uma imagem que é captada por um monitor, filme fotográfico ou detectada por um sensor como uma câmera CCD.

Figura 11 - Representação da MET na interação com a amostra.



Com relação a estruturas com dimensões nanométricas a técnica de MET é utilizada para analisar diversas propriedades particulares, onde pode-se destacar: carga e massa, que lhes permite interagir com a matéria, induzindo a geração de sinais como elétrons secundários, elétrons Auger, luz visível, raios-X característicos, pares elétrons-buracos, raios-X Bremsstrahlung, elétrons dispersados elástica e inelasticamente e elétrons retro-espalhados (Figura 10); e dualidade quântica, que lhes atribui um comprimento de onda ( $\lambda$ ) muito pequeno comparado ao comprimento da luz visível. Portanto, as propriedades de um feixe de elétrons possibilitam o estudo de propriedades cristalográficas e químicas de nanomateriais (PATTERSON et al., 2015; HILAL et al., 2017; WANG et al., 2018).

Na MET pode-se utilizar tanto a amplitude do feixe transmitido como a absorção do mesmo em cada ponto da amostra para a interpretação do contraste na imagem formada (microscopia eletrônica de transmissão convencional ou modo paralelo), ou ainda, utilizar uma fonte de emissão de campo com espessura uniforme, na qual as imagens são formadas devido às diferenças de fase das ondas de elétrons causada pela interação com as espécies (microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução ou “contraste de fase”) (REIMER; KOHL, 2008).

Na preparação das amostras de ZnO para as análises de MET, a massa de 1,0 g de cada amostra foi suspensa em 10 mL de água deionizada, e dispersa em um banho de ultrassom durante 30 min. Em seguida, 10 gotas de cada amostra foram depositadas em *grids* de cobre de 300 *mesh* recobertos com filme de carbono.

As imagens de MET foram obtidas em microscópio eletrônico de transmissão JEOL-100F do Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar, com a finalidade de analisar a morfologia, tamanho, estrutura cristalográfica, dentre outros aspectos destacados nos resultados do trabalho das amostras de ZnO.

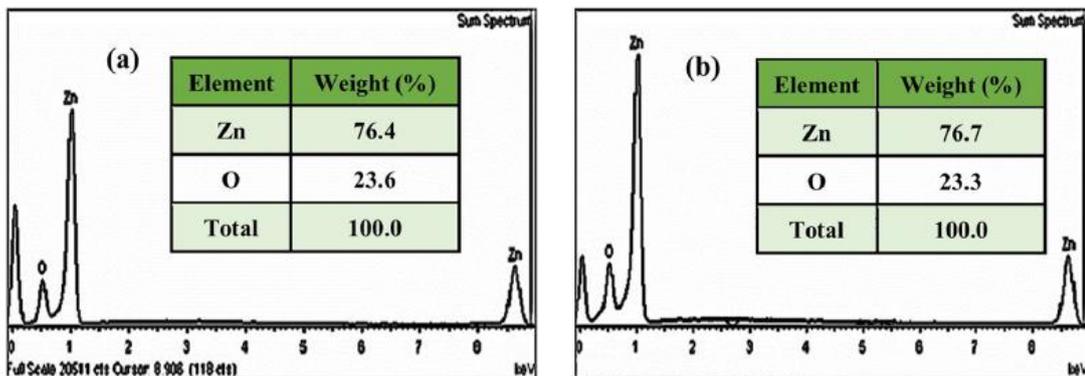
### **3.2.5 Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (EDS)**

A Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, é uma técnica analítica usada para a análise elementar ou caracterização química de uma amostra. É uma das variantes da espectroscopia por fluorescência de raio X que se baseia na investigação de uma amostra através de

interações entre partículas ou radiação eletromagnética e matéria, analisando os raios X emitidos pela matéria em resposta à incidência de partículas carregadas. Suas capacidades de caracterização são devidas em grande parte ao princípio fundamental que cada elemento tem uma estrutura atômica única, de modo que os raios X emitidos são característicos desta estrutura, que identificam o elemento (FRANKEL, AITKEN, 1970).

Na EDS um feixe de elétrons é focalizado sobre a amostra, os raios X são detectados por um detector de dispersão de energia que apresenta como sinal um espectro, ou histograma de intensidades (número de raios-X ou taxa de contagens de raios-X) em função da energia. O espectro EDS (gráfico de raios X) consiste numa série de picos que representam o tipo e a quantidade de cada elemento presente na amostra. (Figura 12).

Figura 12 Espectro EDS de NpZnO (tipo e quantidade de elementos).



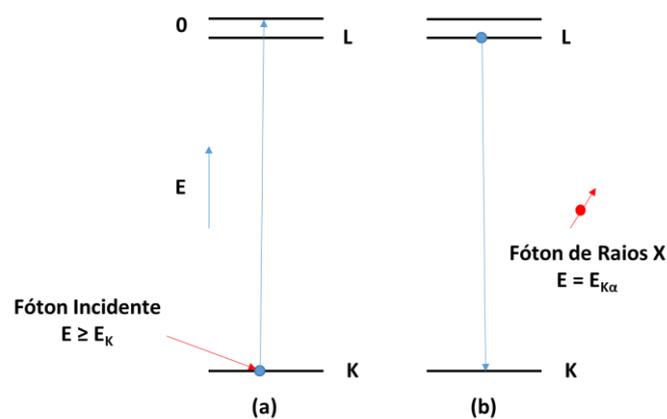
(Fonte: GHASABAN et al., 2017)

Nesse sentido, as energias dos raios-X característico permitem que os elementos que constituem a amostra sejam identificados, enquanto que as intensidades dos picos de raios X característicos permitem que as concentrações dos elementos sejam quantificados. As amostras podem ser tanto sólidas quanto líquidas, pós e compósitos também podem ser avaliados e as amostras dependerão do aparelho a qual a EDS está acoplada (microscópio eletrônico de varredura ou transmissão, aparelho de fluorescência de raios X ou sonda eletrônica para microanálise raios X) (BONACCORSO et al., 2008).

### 3.2.6 Fluorescência de Raios X (FRX)

A FRX é uma técnica analítica multi-elementar não destrutiva de caracterização de nanomateriais utilizada para identificação de elementos com número atômico  $Z$  maior ou igual a 12, através dos raios X característicos  $K\alpha$ ,  $K\beta$  ou  $L\alpha$ ,  $L\beta$  dos elementos que estão presentes em uma amostra particular. Neste método, o material a ser analisado é atingido com um feixe de raios X, contendo fótons incidentes (Figura 13a), que interage com os átomos da amostra provocando a ionização das camadas mais internas dos átomos. O preenchimento das vacâncias resultantes, por elétrons mais periféricos, induz a emissão de raios X característicos dos elementos constituintes da amostra (Figura 13b) (PUSHIE et al., 2014; STANKEY et al., 2015).

Figura 13 - a) Incidência do fóton e b) Produção do fóton raios X característico.



A FRX determina concentrações de elementos principais e traços de outros elementos presentes nas amostras analisadas. (TOWET et al., 2013).

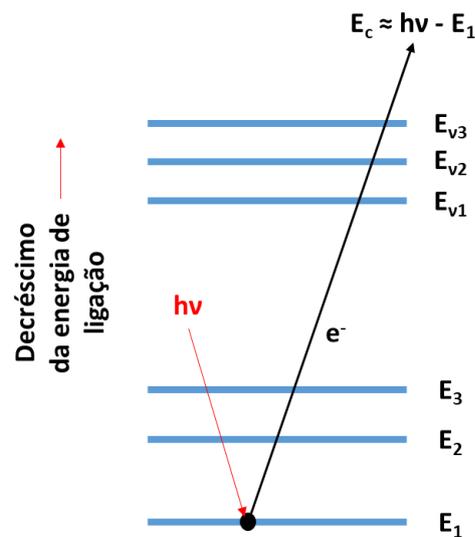
A caracterização de fluorescência de raios-X para determinação dos elementos químicos presentes nas amostras calcinadas em diferentes temperaturas pelo método sol-gel. Inicialmente, uma porção de cada amostra foi desidratada em estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h e depois foi prensada em cápsulas de alumínio com 30 toneladas de força, em seguida foi realizada a análise utilizando-se um espectrômetro de fluorescência de raios-X Rigaku modelo ZSX Primus II, equipado com tubo de Rh e 7 cristais

analísadores, localizado no Laboratório de Isótopos Estáveis do Departamento de Geologia da UFPE.

### 3.2.7 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

A Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X, (XPS), do inglês X-ray Photoelectron Spectroscopy, tem como princípio básico o efeito fotoelétrico, permite a investigação dos elementos químicos na superfície da amostra, suas concentrações relativas, o ambiente químico dos elementos, e seus estados de oxidação e em casos específicos permite inclusive inferir a morfologia da superfície em análise (AKIR et al., 2017; ALSHAMMARI et al., 2015).

Figura 14 - Representação do efeito fotoelétrico no processo de XPS.



A técnica de XPS fundamenta-se na incidência de fótons de raios X na superfície da amostra, transferindo energia para os elétrons que estão nos níveis das camadas mais internas dos átomos que compõem o material a ser analisado (Figura 14). Nesse processo, os elétrons ganham energia suficiente para atingir a superfície da amostra, assim desprendendo-se para o ambiente externo com energia característica. É importante destacar que na análise da caracterização por XPS a energia do fóton de raios X incidente é subtraída da energia de ligação do elétron no

átomo, conforme observado na Figura 14. (DENSIMONI; BRUNETTI, 2015; BAGUS et al., 2013).

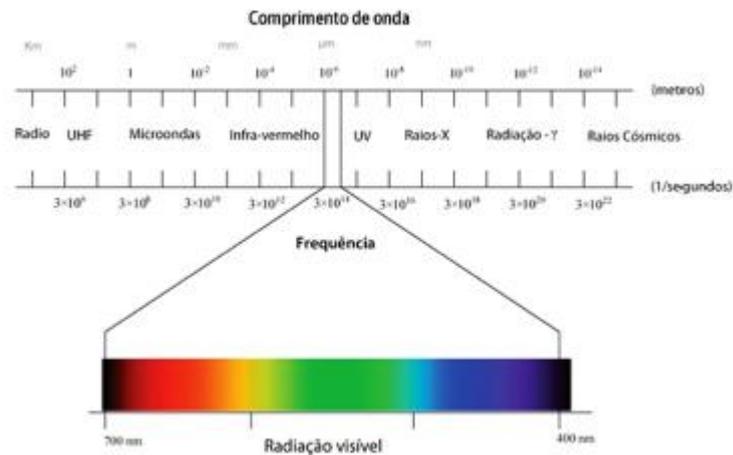
Nos resultados de XPS observam-se as intensidades de fotoelétrons  $N(E)$  como função de suas energias cinéticas ( $E_c$ ). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados na forma de gráficos, no qual  $N(E)$  é uma função de  $E_1$ . Dentre esses resultados, é possível investigar os estados químicos dos elementos em amostras de ZnO dopadas e não dopadas, sendo eficiente para confirmar a incorporação de C na rede de ZnO, a partir de picos que indicam o aparecimento de ligações tipo Zn-C na estrutura cristalina do ZnO (OUYANG et al., 2013; TU et al., 2016).

As análises de XPS foram realizadas no Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NACA) do Instituto de Física da USP/São Carlos, usando um espectrômetro ESCA + (ScientaOmicron, Alemanha) com um analisador hemisférico de alto desempenho (EA 125) ajustado com uma energia de passagem de 50 eV. Utilizou-se uma radiação monocromática de  $AlK\alpha$  (1486,6 eV) como fonte de excitação. Os espectros de pesquisa e de alta resolução para as principais regiões foram registrados usando etapas de energia de 0,5 eV e 0,05 eV, respectivamente.

### **3.2.8 Espectroscopia UV-Vísivel (UV-Vis)**

A caracterização baseada na espectroscopia é utilizada em várias faixas do espectro eletromagnético, como o infravermelho, o ultravioleta, o visível, etc, conforme se apresenta na Figura 15. Na análise via espectroscopia UV-Vis tem-se a incidência de radiação eletromagnética cujos comprimentos de onda variam de 200 a 400 nm (Ultravioleta) e 400 a 700 nm (Visível) (RODRIGUES; BRIZOLA, 2019).

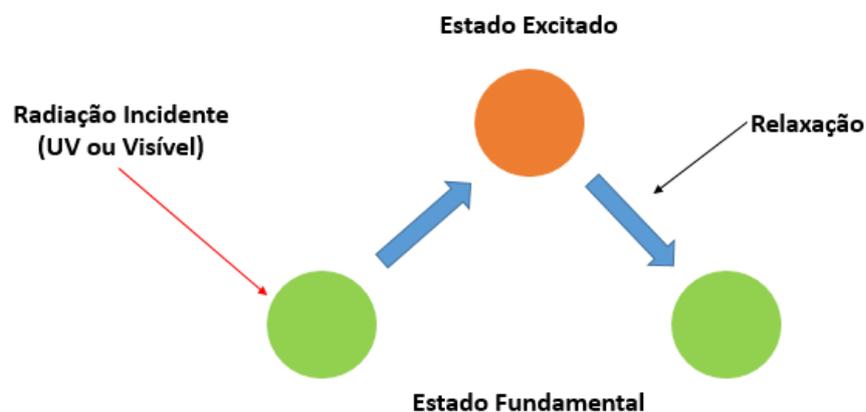
Figura 15 - Espectro Eletromagnético.



(Fonte: RODRIGUES; BRIZOLA, 2019)

A espectroscopia é baseada no processo de interação da radiação eletromagnética com a matéria, esta incidência pode acarretar diversos fenômenos, como refração, reflexão, absorção e transmissão da luz. Na Figura 16 tem-se a representação da excitação eletrônica que ocorre com a incidência de luz UV ou Visível no elétron (ROCHA et al., 2018).

Figura 16 - Esquema representativo da excitação eletrônica para o elétron.

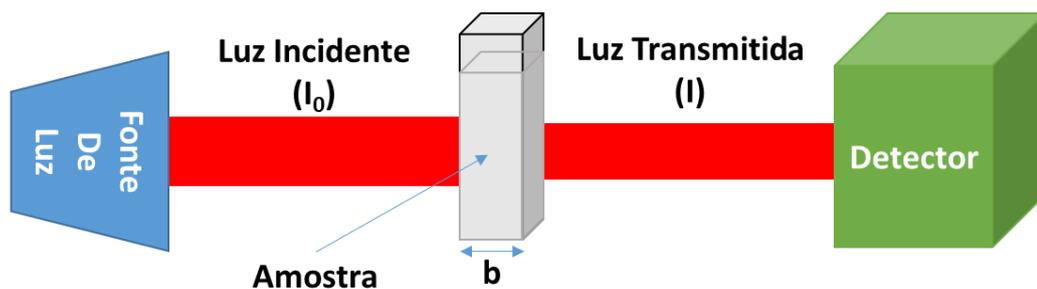


A técnica de UV-vis possibilita a determinação do coeficiente de extinção e da concentração dos nanocristais pela Lei de Lambert-Beer, que correlaciona a absorvância ( $A$ ) de um material e a sua concentração ( $C$ ), tanto molar quanto a de gramas por litro. A relação por ser linear ( $A \propto C$ ), é dada pela equação abaixo. (YU et al., 2003; HART et al, 2014).

$$A = a \cdot b \cdot C, \quad (16)$$

em que as constantes  $a$  e  $b$  são a absorvidade e o caminho óptico, respectivamente. A lei de Beer-Lambert correlaciona a intensidade luminosa da absorção e transmissão da radiação UV-Vis com dada quantidade de determinada amostra (Figura 17).

Figura 17- Representação esquemática de aparato experimental utilizado em espectroscopia UV-vis.



A razão com que uma luz é transmitida através de uma substância é definida como Transmitância ( $T$ ), a qual é calculada conforme se apresenta na equação:

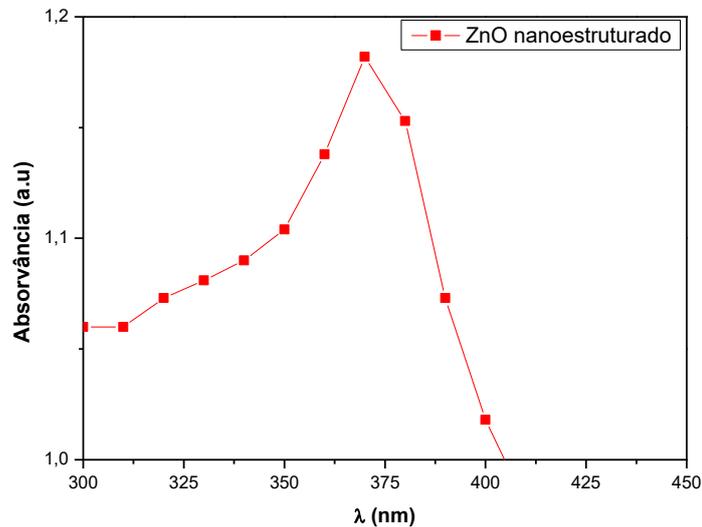
$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (17)$$

A luz incidente ( $I_0$ ) irá sofrer absorção, reflexão, interferência e espalhamento antes de sequer ser transmitida, por esta razão, a intensidade luminosa transmitida ( $I$ ) terá seu valor inferior a  $I_0$ .

No espectro obtido via caracterização UV-Vis para uma amostra de ZnO nanoestruturado temos uma banda larga com máximos centrais (tipo funções

gaussianas), caracterizando o que é conhecido como bandas de absorção, descritas em termos de sua posição e intensidade (Figura 18).

Figura 18 - Espectro de absorção UV-vis para amostra de ZnO nanoestruturado.



Na espectroscopia UV-Vis a absorção óptica é uma propriedade fundamental de materiais, incluindo nanomateriais. Nesse sentido, a medição do espectro de absorção eletrônica é essencial para o entendimento das propriedades ópticas e possíveis aplicações dos nanomateriais. A partir dos resultados da espectroscopia UV-vis é possível estimar o *band gap* e avaliar o crescimento de nanopartículas de semicondutores em soluções coloidais pela análise do pico de energia no espectro de absorção UV-Vis através da principal banda devida à transição eletrônica fundamental (KOUHNAVARD et al., 2014; PAVIA et al., 2016; TAUNK et al., 2015; RAJI; GOPCHANDRAN, 2017).

A estrutura de banda de um material é rica em informações físico-químicas importantes, permitindo estudar as diferentes propriedades eletrônicas e ópticas, bem como suas aplicações. Métodos experimentais e teóricos são usados para analisar a estrutura de banda, explorando especialmente a energia do gap (KADDES et al., 2018). Experimentalmente, para um semicondutor de gap direto, como nanomateriais de ZnO com estrutura wurtzita, o *band gap* ( $E_g$ ) pode ser estimado a partir do espectro de absorção ( $\alpha h\nu$ ) usando a seguinte relação:

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g), \quad (18)$$

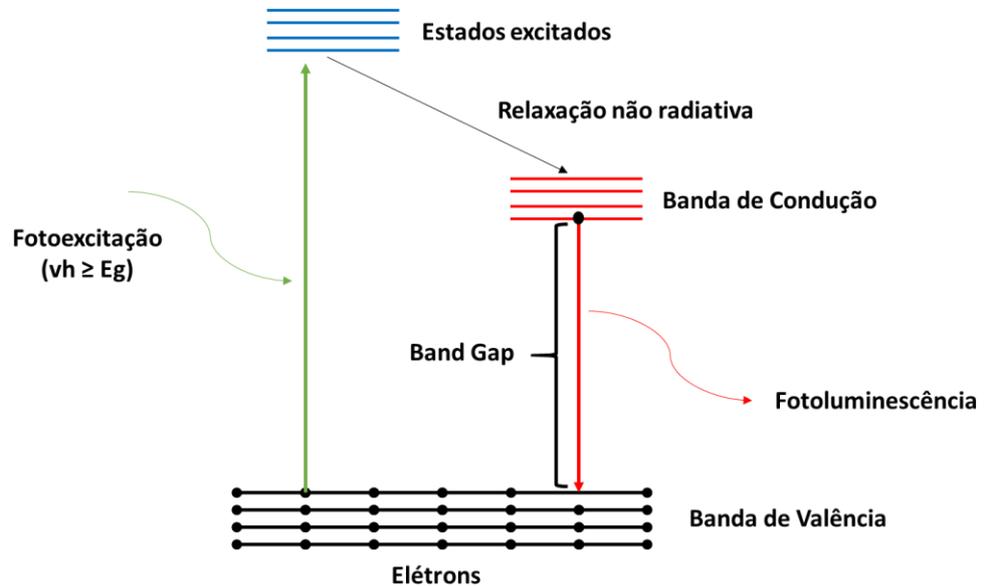
onde  $A$  é uma constante,  $hv$  é a energia do fóton e  $E_g$  a energia do gap.

A espectroscopia UV-Vis forneceu resultados de absorção utilizados para obtenção dos gráficos referentes ao cálculo do *gap* das amostras de NpZnO, ao aplicar a regra de Kubelka-Munk, as energias de gap direto foram extraídas a partir dos gráficos  $(\alpha hv)^{0.5}$  versus  $hv$ , onde  $v$  é  $c/\lambda$ . Para a análise, as amostras em pó (aproximadamente 10g) foram colocadas no porta-amostras, que foi inserido num espectrofotômetro UV-2600 com esfera integradora ISR-2600 (Shimadzu, Japão). O equipamento está localizado no Laboratório de Polímeros Não-convencionais do Departamento de Física da UFPE.

### 3.2.9 Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)

A fotoluminescência é o fenômeno em que ocorre a emissão de luz por uma amostra (ou sistema) após ser excitada por uma fonte luminosa. É comum a utilização de fontes de luz monocromáticas no processo de fotoluminescência, tais como lasers e lâmpadas seguidas de monocromadores, visto que o processo físico associado pode ser melhor descrito, como também permite que o objeto seja excitado com uma energia conhecida. Durante o processo fótons incidem sobre a amostra e são absorvidos provocando a excitação de elétrons para estados de maior energia. O sistema eletrônico relaxa retornando ao estado fundamental através de vários canais possíveis, entre eles estão canais radiativos para os quais a relaxação acontece com emissão de fótons de energia menor ou igual à do fóton recebido (GILLILAND, 1997; RODRIGUES; GALZERANI, 2012; BEKKARI et al., 2017). A fotoluminescência pode ser dividida basicamente em três processos principais, sendo eles: excitação, relaxação e recombinação (Figura 19).

Figura 19 - Esquema representativo do processo de fotoluminescência.



No processo de fotoluminescência a energia emitida é menor que a recebida por uma amostra, devido ao fato do excesso de energia do sistema excitado poder ser dissipado de outras formas, como através de fônons ópticos e acústicos ou através da formação de outros estados excitados intermediários, de menor energia, como, por exemplo, a criação de éxcitons (CAMARDA et al., 2016; ABBASS; SWART; KROON, 2017).

Pode-se destacar diversas aplicações relacionadas a EF, como por exemplo, a avaliação dos efeitos de parâmetros de síntese (RAOUFI, 2013, ARAÚJO et al., 2017), a determinação de impurezas em um semicondutor (BEKKARI et al., 2017), aplicações biológicas (ZHANG; XIONG, 2015), entre muitas outras utilizadas. Neste trabalho, a análise de EF, realizada no Instituto de físico-química da Johannes Kepler Universität, em Linz, Áustria, forneceu resultados relacionados a identificação da dopagem das NpZnO com terras raras, especificamente, com o európio.

### 3.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.3.1 Obtenção, tratamento e análise do soro de leite

Foi utilizado o soro líquido fresco proveniente da fabricação de queijo por produtores rurais do município de Salgueiro, localizado na microrregião do Sertão Central Pernambucano. O soro obtido foi devidamente pasteurizado, ensacado, em sacos plásticos de 500 mL, e congelados, sendo armazenados em freezer até o momento de uso. O soro pasteurizado foi caracterizado, físico e quimicamente, através da determinação, em triplicata, das seguintes análises:

(1) Acidez em graus Dornic (°D) – Foram transferidos, com auxílio de uma pipeta volumétrica, 10 mL da amostra para um béquer de 100 mL, então adicionou-se 5 gotas de solução de fenolftaleína (marca Neon) a 1% e titulou-se com a solução de hidróxido de sódio (marca Vetec) N/9, utilizando bureta de 10 mL ou acidímetro de Dornic, até o aparecimento de uma coloração rósea. A leitura foi feita e o resultado dado em graus Dornic, sendo que cada 0,1 mL da solução de hidróxido de sódio N/9 equivale a 1°D (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005 apud NUNES; SANTOS, 2015).

(2) pH, através da medida direta em potenciômetro;

(3) Perda por dessecação (umidade) – Secagem direta em estufa a 105°C - As amostras foram evaporadas em placa aquecedora até a consistência pastosa, para então, serem pesadas de 2 a 10 g da amostra em cápsula de porcelana, previamente tarada. Esta foi aquecida durante 3 horas em estufa e resfriada em dessecador até a temperatura ambiente, em seguida, pesada, repetindo a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante. O cálculo foi realizado utilizando a seguinte fórmula:  $\frac{100 \cdot N}{P}$  = umidade ou substâncias voláteis a 105 °C por cento m/m, sendo: N = n° de gramas de umidade (perda de massa em g) e P = n° de gramas da amostra (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005 apud NUNES; SANTOS, 2015).

(4) Cinzas, através do método de incineração em forno mufla a 550°C (AOAC, 1996);

(5) Densidade a 15°C; Proteína Total; Gordura; Extrato Seco desengordurado; Lactose; Água adicionada; Ponto de Congelamento e Sólidos totais através do Analisador Ultrassônico de Leite – Lactoscan SLP (Entelbra SA);

(6) O conteúdo de carboidratos foi obtido por diferença.

Tabela 4 - Resultados da análise do soro do leite

Variável	Valor	Teixeira e Fonseca (2008)	Brasil (2013)
pH	6,12±0,02	6,3	6,0 a 6,8
Acidez (°D)	11,66±0,02	12,49	08 - 14
Densidade (g/mL)	1025 ± 0,15	1.024	-
Umidade (g/100g)	90,69±0,84	93,72	-
Gordura (g/100g)	0,92±0,03	0,68	-
Proteína (g/100g)	2,38±0,00	0,80	-
Cinzas (g/100g)	0,71±0,11	0,49	-
Carboidratos (g/100g)	5,28±0,00	-	-
Lactose (g/100g)	3,58±0,00	4,12	-
ESD (g/100g)	6,52±0,01	-	-
Crioscopia (°H)	-0,39±0,00	-0,55	-

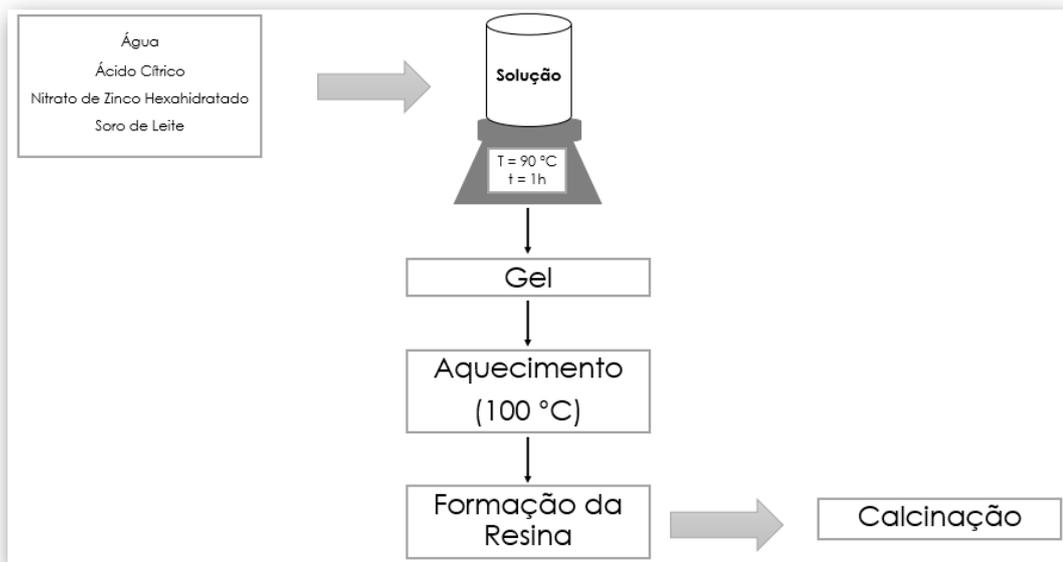
A Tabela 4 mostra que os valores de acidez e pH encontrado para o soro do leite estão dentro do estabelecido pelo Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Soro de Leite (BRASIL, 2013). Os valores de acidez e pH estão diretamente relacionados com a contagem bacteriana total, visto que essas bactérias fermentam a lactose presente no leite, formando ácido láctico, o que aumenta a acidez e conseqüentemente diminui o pH. A legislação brasileira não estabelece padrões mínimos e máximos para as demais variáveis estudadas, contudo, os valores encontrados neste estudo são próximos aos reportados por Teixeira e Fonseca (2008) ao avaliarem fisco-quimicamente o soro de queijos mozzarella e minas-padrão produzidos em várias regiões do estado de Minas Gerais. Os valores de cinzas encontrados neste estudo são superiores aos reportados por Teixeira e Fonseca (2008) e outros trabalhos que encontraram valores na faixa de 0,47 g de cinzas/100g a 0,52 g de cinzas/100g (BALD et al. 2014). A composição do soro pode variar com

os seguintes aspectos: tipo do queijo a ser fabricado, tipo de coagulação empregada, composição do leite, alimentação do gado, dentre outros.

### 3.3.2 Rota de síntese para nanopartículas de óxido de zinco não dopadas

As NpZnO não dopadas foram sintetizadas por via do método dos precursores poliméricos, também conhecido como sol-gel, utilizando nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e o soro de leite, conforme o fluxograma apresentado na Figura 20.

Figura 20 - Fluxograma do procedimento experimental da síntese das NpZnO não dopadas.



Os reagentes foram misturados, homogeneizados e mantidos sob agitação magnética durante 1 h a 90 ° C para formação do gel. O citrato de zinco foi preparado usando nitrato de zinco hexahidratado, misturado com ácido cítrico (AC) como agente quelante, previamente dissolvido em água destilada (0,1 g/ml), nas proporções molares de 1:3 para formação do citrato. Após essa etapa, foi adicionado o Soro de Leite (SL), na proporção de massa de AC:SL = 60:40, para promover a polimerização do citrato de zinco, resultando na reação de poliesterificação. O aquecimento para

formação da resina polimérica foi de 100 °C na estufa, utilizando uma bandeja. Após essa etapa na estufa, o pó obtido foi calcinado a diferentes temperaturas em forno Mufla.

O método sol-gel foi escolhido como base para preparação das nanopartículas, pois permite a mistura do reagente inicial em um nível atômico e possui boa reprodutibilidade. Esse método também permite controle de composição química e materiais bastante homogêneos na sua composição, reduzindo a possibilidade de ter impurezas que são difíceis de detectar. O método sol-gel tem certas vantagens em relação a outras formas químicas de preparação de nanopartículas de óxido de metal, oferecendo nucleação e crescimento mais rápidos e pode ser usado para a produção industrial em grande escala de nanopós. Além disso, a utilização do soro de leite neste processo é vantajosa em relação a outros métodos que tem alto custo de equipamentos, precursores e tempo elevado para obtenção de nanopartículas.

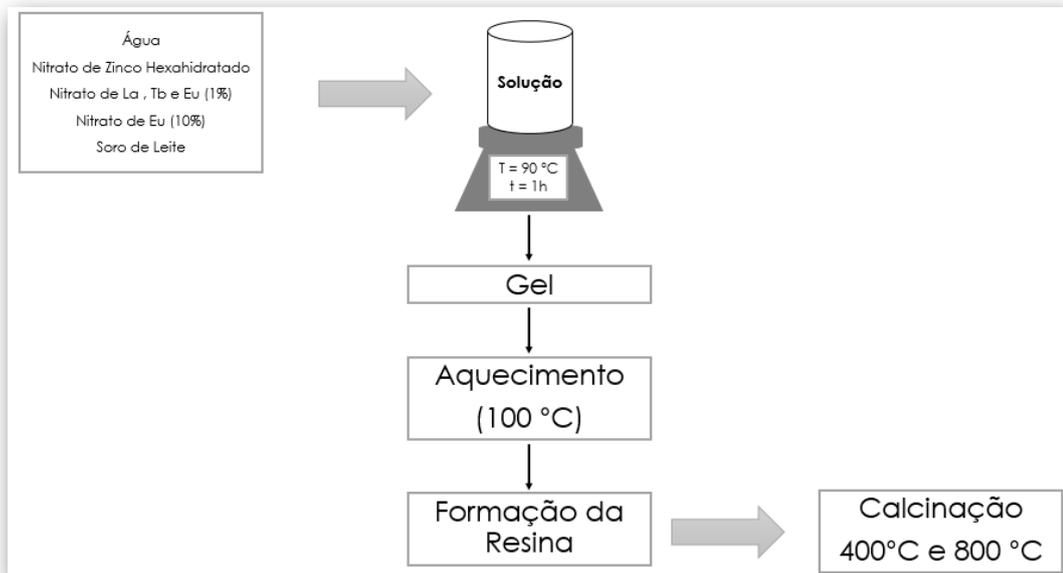
#### 3.3.2.1 Caracterização de nanopartículas de óxido de zinco

As amostras obtidas foram caracterizadas por análise térmica, difratometria de raios-X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de energia dispersiva e fluorescência de raios-X.

#### 3.3.3 Rota de síntese via método Hot-Whey

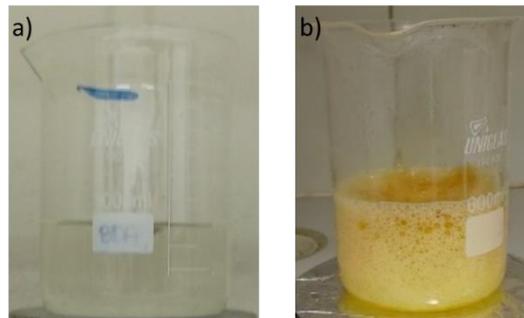
Para o método Hot-Whey, dopagem das NpZnO com terras raras, foram utilizados como reagentes: nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Nitrato de (La, Tb e Eu) e soro de leite (SL) (Figura 21).

Figura 21 - Fluxograma do procedimento experimental do Método Hot-Whey.



Inicialmente, foram diluídos em 10 mL de água, separadamente, 1 % de nitrato de európio [(ZnO:Eu(1%)], lantânio [(ZnO:La(1%)]] e térbio [(ZnO:Tb(1%)], além de 10 % de nitrato de európio, que na etapa final da síntese foram calcinados a 400 °C [(ZnO:Eu(10%)400°C]] e 800 °C [(ZnO:Eu(10%)800°C]]. É importante destacar que esses percentuais dos dopantes foram em relação ao  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Após a diluição do  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água nas mesmas proporções, o dopante de terras raras foi adicionado (Figura 22a). Em seguida, soro de Leite foi então adicionado a esta solução, na proporção de volume de  $\text{H}_2\text{O}:\text{SL} = 1:2$ , para promover a polimerização, em que as proteínas do soro de leite formam sítios de nucleação para o crescimento das nanopartículas. Na rota sintética Hot-Whey, os reagentes foram misturados, homogeneizados e mantidos sob agitação magnética durante 1 h a 90 °C até a gelatinização (Figura 22b).

Figura 22 - a) Solução inicial e b) Formação do gel.



Uma resina expandida e estável foi então obtida a partir do aquecimento da amostra numa bandeja a 100 °C na estufa, para eliminar o excesso de água e parte da matéria orgânica. Durante a reação, o vapor de água continua quebrando a rede polimérica macia recém-formada e, assim, surgiu uma resina menos porosa. Em seguida, para a cristalização do ZnO, a resina foi calcinada a temperaturas de 400 e 800 ° C por 1h.

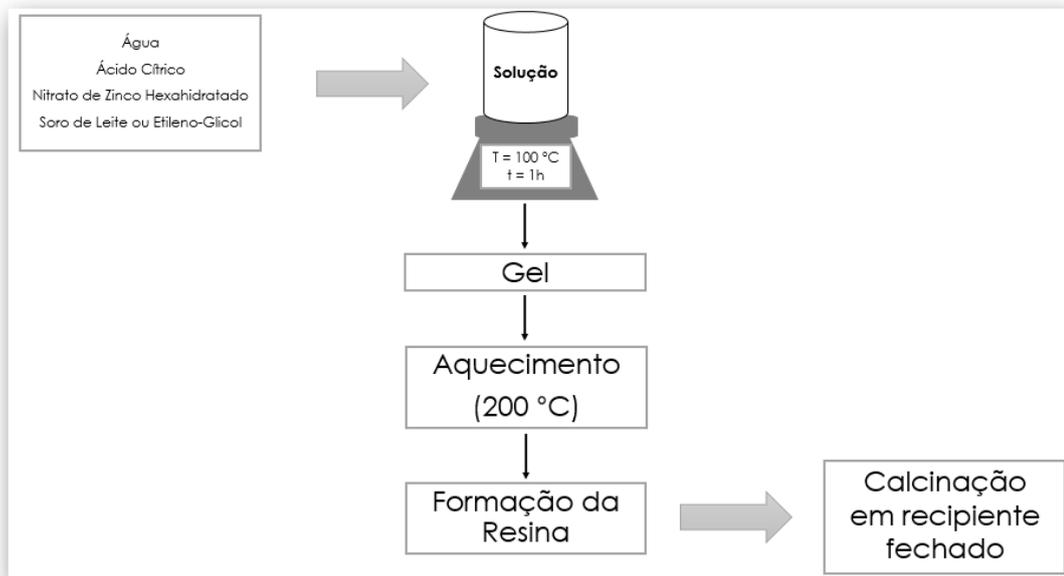
#### 3.3.3.1 Caracterização das amostras obtidas via método Hot-Whey

As amostras do método Hot-Whey foram analisadas por difratometria de raios-X e fotoluminescência para identificação da dopagem das NpZnO com terras raras e sintonização de propriedades estruturais e óticas.

#### 3.3.4 Rota de síntese via método Hot-Clay

No método Hot-Clay, dopagem das NpZnO com carbono, foram utilizados como reagentes: nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) e etileno-glicol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ), seguindo as etapas da síntese constantes na Figura 23.

Figura 23 - Fluxograma do procedimento experimental do Método Hot-Clay.

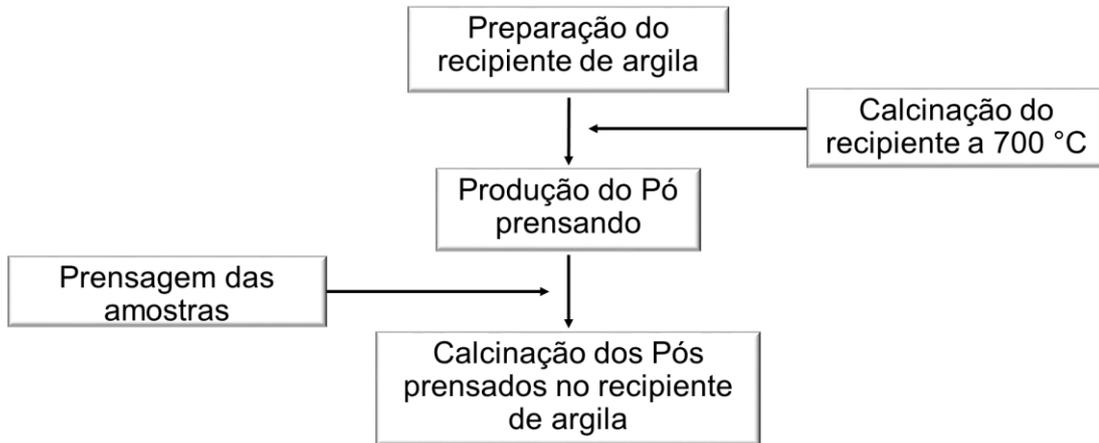


Os reagentes foram misturados, homogeneizados e mantidos sob agitação magnética durante 1 h a 100 ° C para formação do gel. O citrato de zinco foi preparado usando nitrato de zinco hexahidratado, misturado com ácido cítrico (AC) como agente quelante, previamente dissolvido em água destilada (0,1 g/ml), nas proporções molares de 1:3 para formação do citrato. Após essa etapa, foi adicionado o etileno-glicol (E), na proporção de massa de AC:E = 60:40, para promover a polimerização do citrato de zinco, resultando na reação de poliesterificação. O aquecimento para formação da resina polimérica foi de 200 °C na estufa, utilizando uma bandeja. Após esta etapa na estufa, o pó obtido foi calcinado em recipiente fechado, conforme descrito a seguir.

#### 3.3.4.1 Calcinação em recipiente fechado

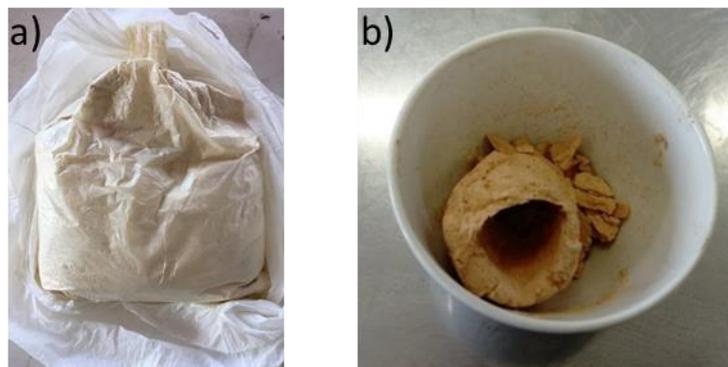
A rota de calcinação no recipiente fechado seguiu o procedimento experimental mostrado no fluxograma da Figura 24.

Figura 24 - Fluxograma da rota de calcinação no recipiente fechado.



Utilizando 100 g da argila e 10 mL água deionizada foram moldados recipientes, como mostra a Figura 25, para colocação e calcinação dos Póss prensados que foram produzidos. Inicialmente, esses recipientes foram levados ao forno Mufla a uma temperatura de 700 °C por 3h para ganhar rigidez mecânica, diminuir o efeito da porosidade para poder confinar em seu interior gases com alta concentração de carbono.

Figura 25 - a) Argila utilizada e b) Recipiente produzido a 700 °C.



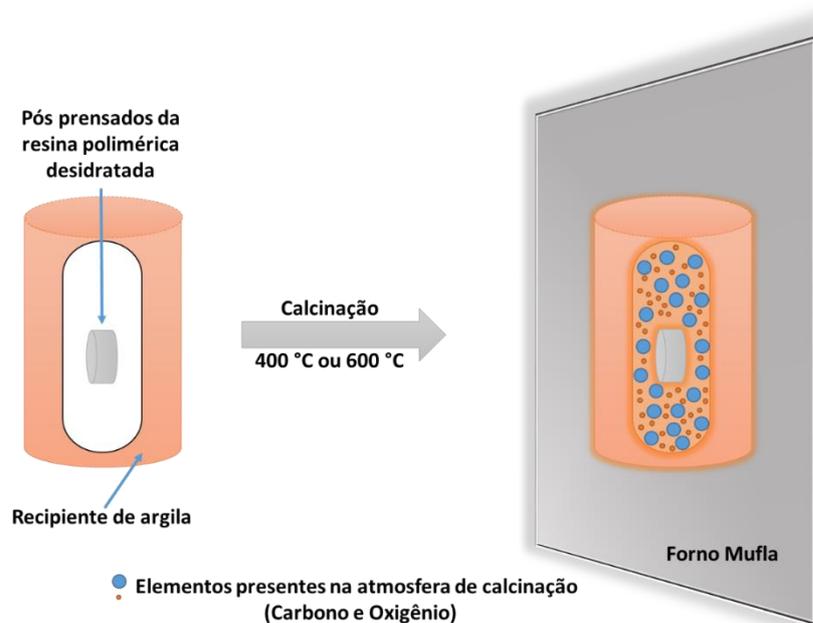
Após a produção do pó na síntese das NpZnO, amostras da resina polimérica foram levadas para uma prensa hidráulica a uma pressão de 2000 psi durante 1 min, onde se produziu Pó prensados com diâmetros, espessuras e pesos iguais (Figura 26).

Figura 26 - Pó prensado obtido a partir da resina polimérica.



A calcinação foi realizada após a produção dos Pó prensados, os mesmos foram inseridos nos recipientes, que foram tampados com moldes da mesma argila, e levados ao forno Mufla durante 1h a 400 °C (C-NpZnO:400) e 600 °C (C-NpZnO:600). Na figura 27 observa-se o diagrama ilustrativo para o processo de calcinação dos Pó prensados da resina polimérica no recipiente fechado.

Figura 27 - Diagrama ilustrativo da calcinação no método Hot-Clay.



### 3.3.4.2 - Caracterização das amostras obtidas via método Hot-Clay

As amostras obtidas via método Hot-Clay foram analisadas por difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de transmissão, espectroscopia de fotoelétrons, espectroscopia UV-vis para cálculo do *gap* e avaliação da atividade fotocatalítica.

### 3.3.5 Análise comparativa da atividade fotocatalítica das nanopartículas de óxido de zinco

A atividade fotocatalítica das amostras de ZnO não dopado e obtida via método Hot-Clay (NpZnO:400 e C-NpZnO:400) foi avaliada utilizando a fotodegradação de azul de metileno na concentração de 10 mg/L com agitação no escuro para evitar a precipitação, por um período de 30 min até que um equilíbrio de adsorção-dessorção fosse alcançado.

A degradação do corante foi descrita pela equação de pseudo-primeira ordem com o modelo simplificado de Langmuir-Hinshelwood (KUMAR et al., 2008):

$$C = C_0 \exp(-kt), \quad (19)$$

que em forma linear é dada por:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt, \quad (20)$$

onde  $C_0$  é a concentração inicial de azul de metileno,  $C$  é a concentração da solução de azul de metileno após o tempo de degradação, e  $t$  e  $k$  são a taxa de fotodegradação constante. A partir dos resultados obtidos foi esboçado o gráfico linear de  $\ln(C_0/C)$  versus  $t$  para degradação da solução de azul de metileno e determinados os valores de  $k$  para as amostras obtidas.

Os testes na luz visível foram realizados adicionando 50 mg de NpZnO:400 e C-NpZnO:400 a 80 mL da solução azul de metileno com agitação contínua durante 150

min, sendo as alíquotas retiradas para análise a cada 15 min para NpZnO:400 e a cada 5 min para C-NpZnO:400. É importante ressaltar que os experimentos foram realizados sempre no mesmo local e nos horários em que a incidência de irradiação solar era maior.

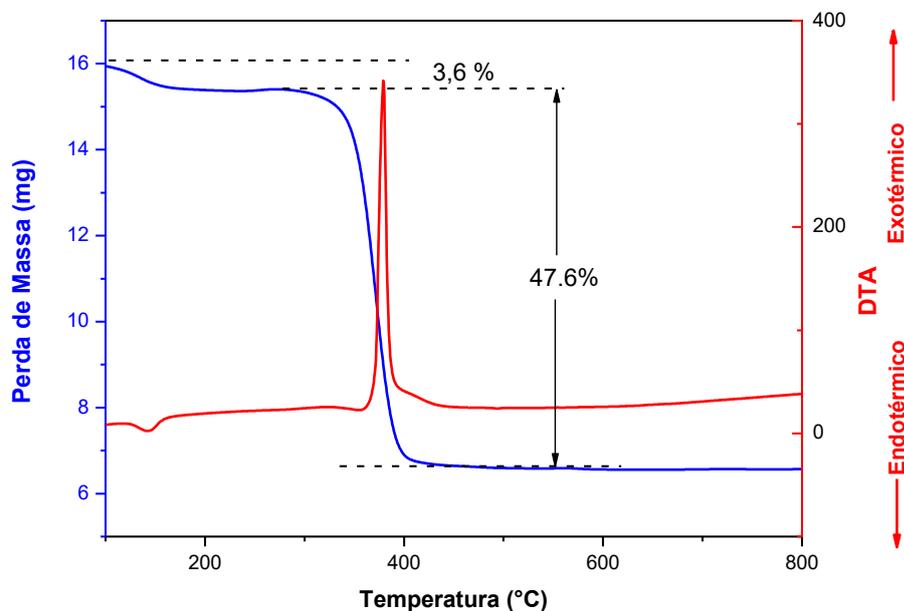
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO NÃO DOPADAS

#### 4.1.1 Resultados da Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TG) e a análise térmica diferencial (DTA) da resina polimérica são mostradas na Gráfico 1. Duas perdas de peso (totalizando cerca de 51,2%) foram observadas nas regiões de temperatura 100–293 e 300–550 °C. A primeira perda de peso pode ser relacionada a evaporação da água e a segunda referente a decomposição de orgânicos e perda de CO<sub>2</sub>. O pico endotérmico a 143 °C na curva de DTA resulta da evaporação do solvente. O pico exotérmico intenso, em torno de 380 °C, resulta da volatilização, da decomposição de compostos orgânicos residuais.

Gráfico 1 - Análise térmica – Perda de massa e DTA das NpZnO não dopadas.



#### 4.1.2 Resultados da Difração de Raios-X (DRX)

O Gráfico 2a exibe os padrões de DRX das nanopartículas de ZnO calcinadas em diferentes temperaturas. Todas as amostras apresentam apenas picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) e (201), característicos da fase hexagonal, tipo wurtzita, grupo espacial P63mc (ICSD: 26170).

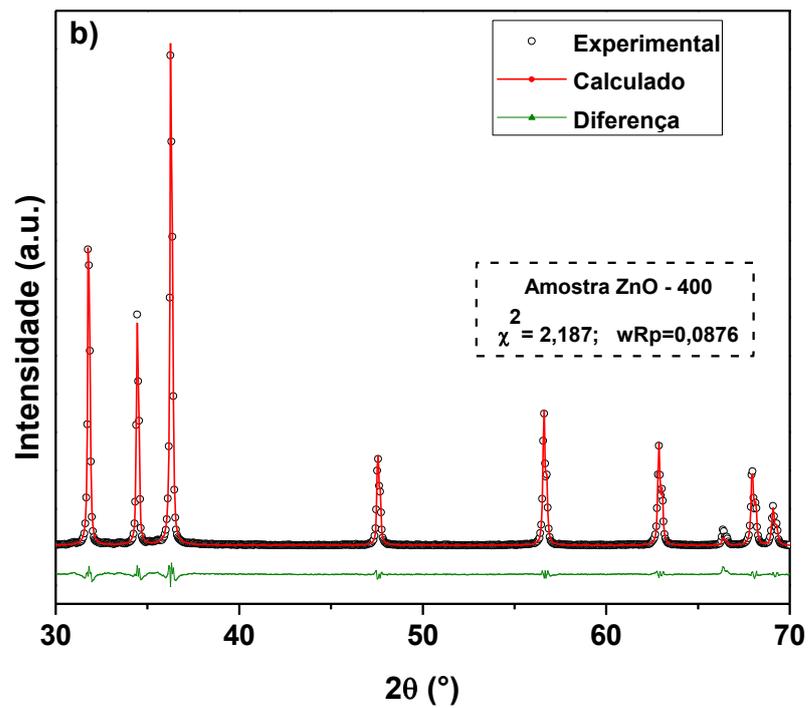
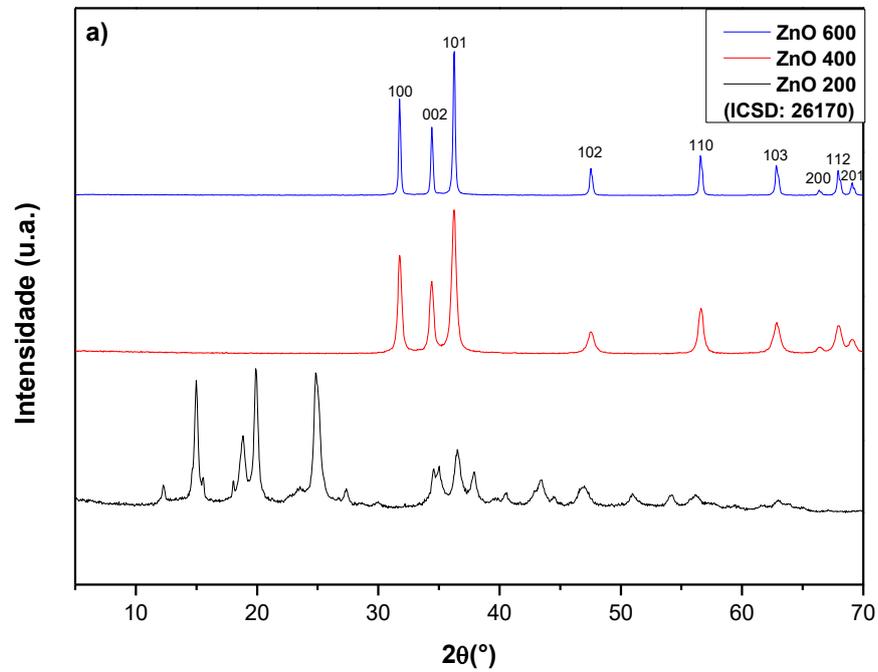
Na amostra calcinada a 200 °C é possível observar picos de difração correspondentes a alguns dos precursores de reagentes ou outras fases secundárias. As amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C aqui apresentadas mostraram boa cristalinidade e eliminação gradativa dos resíduos da síntese.

A partir da resina precursora é possível afirmar que a cristalização na estrutura wurtzita para ZnO, é observada em temperaturas superiores a  $T = 400$  °C, sendo esta uma temperatura de calcinação suficiente para obter as nanopartículas a serem usadas em aplicações futuras. Esse resultado da análise de DRX corrobora com o de DTA/TG.

O refinamento de Rietveld foi utilizado para estudar o efeito do tempo de calcinação na microestrutura das NpZnO, onde os picos de Bragg são modelados com uma função Pseudo-Voigt.

O Gráfico 2b mostra um ajuste típico de Rietveld para o padrão da amostra de ZnO e foi obtido considerando os parâmetros estruturais mencionados acima. Os padrões ajustados estão de acordo com os respectivos dados experimentais e indicam a precisão dos resultados obtidos, valores de  $\chi^2$  para todos os refinamentos encontrados variam entre 2,18 e 3,15.

Gráfico 2 - (a) Padrões de Difração de Raios X das NpZnO não dopadas e (b) Refinamento Rietveld da amostra calcinada a 400 °C.



A Tabela 5 apresenta os tamanhos médios de cristalito e parâmetros de rede para as amostras de ZnO. Os tamanhos médios de cristalito diminuíram linearmente a uma proporção média de 0,2 nm/°C e a microestrutura aumentou em aproximadamente 0,3% em função do aumento da temperatura da reação. O tamanho cristalino médio das nanopartículas de ZnO aumentou de  $18,1 \pm 0,3$  nm para  $33,7 \pm 0,3$  nm com o aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 600 °C. A taxa de cristalização das fases sólidas aumenta devido à maior mobilidade dos átomos em altas temperaturas, esta maior mobilidade permite um rápido arranjo da estrutura cristalina, além de eliminação de defeitos metaestáveis e termicamente ativados, tais comportamentos devem resultar em maior agregação dos cristalitos para minimizar a energia superficial interfacial.

Tabela 5 - Tamanho médio do cristalito e parâmetros de rede das NpZnO

Nomenclatura	T (°C)	Tamanho de grão-MET (nm)	Tamanho de cristalito - DRX (nm)	Constantes (nm)		Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> )
				a=b	c	
ZnO 400	400	20.5	18.3	0.32511(8)	0.52110(8)	47.702
ZnO 600	600	36.1	33.7	0.32497(9)	0.52102(7)	47.654

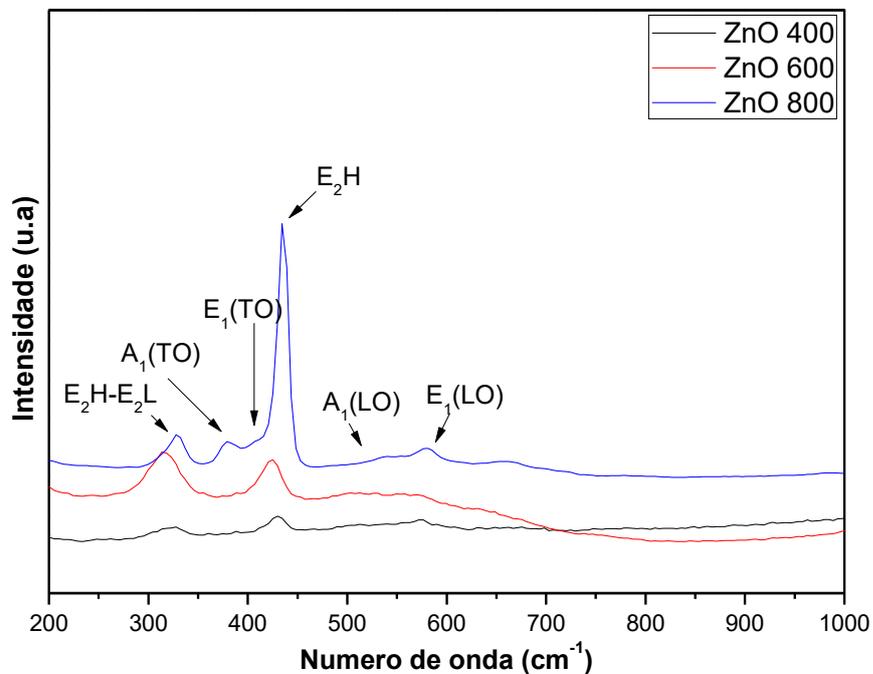
Observa-se uma redução no volume da célula unitária em função do aumento da temperatura de calcinação, esse comportamento associado ao aumento da intensidade relativa dos picos para maiores temperaturas de sinterização está associado a um crescimento da cristalinidade.

#### 4.1.3 Resultados da Espectroscopia Raman

A estrutura wurtzita das nanopartículas de ZnO foi confirmada por Espectroscopia Raman, os fônons ópticos previstos pela teoria dos grupos são  $A_1 + 2E_2 + E_1$ . O Gráfico 3 apresenta os espectros Raman das nanopartículas de ZnO na

faixa espectral 100 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ . Estes resultados corroboram com os resultados de DRX, o pico  $E_2H$  (alto) = 440  $\text{cm}^{-1}$  é característico da rede wurtzita e sua intensidade aumenta em função do grau de cristalinidade da amostra, contudo os dados da Espectroscopia Raman apontam uma presença de vacâncias de oxigênio, relacionados ao modo vibracional  $E_1$  (LO). As bandas Raman de segunda ordem, em 331 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , surgem de um espalhamento de fônons de superfície a partir de fônons de zona, 2- $E_2$  (M) e 2- $E_2$  (M) +  $A_1$ (LO), respectivamente.

Gráfico 3 - Espectro Raman das amostras calcinadas a diferentes temperaturas.

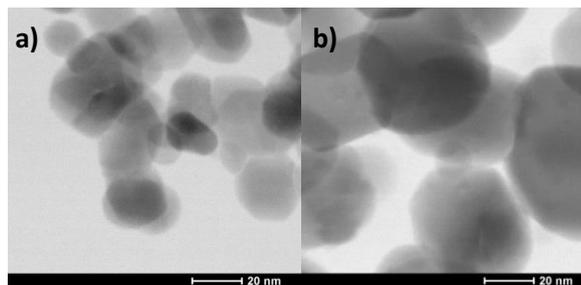


O espalhamento múltiplos de fônons de  $E_1$  (LO) é observado a 588  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo estado de confinamento quântico na amostra (KOREPANOV et al, 2019). Com referência ao ZnO 800, o desvio para o vermelho dos picos Raman, de ZnO 400 e ZnO 600, foi de cerca de 10 - 15  $\text{cm}^{-1}$ . Esse efeito pode ser explicado devido ao confinamento espacial de fônons dentro dos nanocristais, ou à localização do fônon por defeitos, geralmente muito presentes em nanoestruturas.

#### 4.1.4 Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

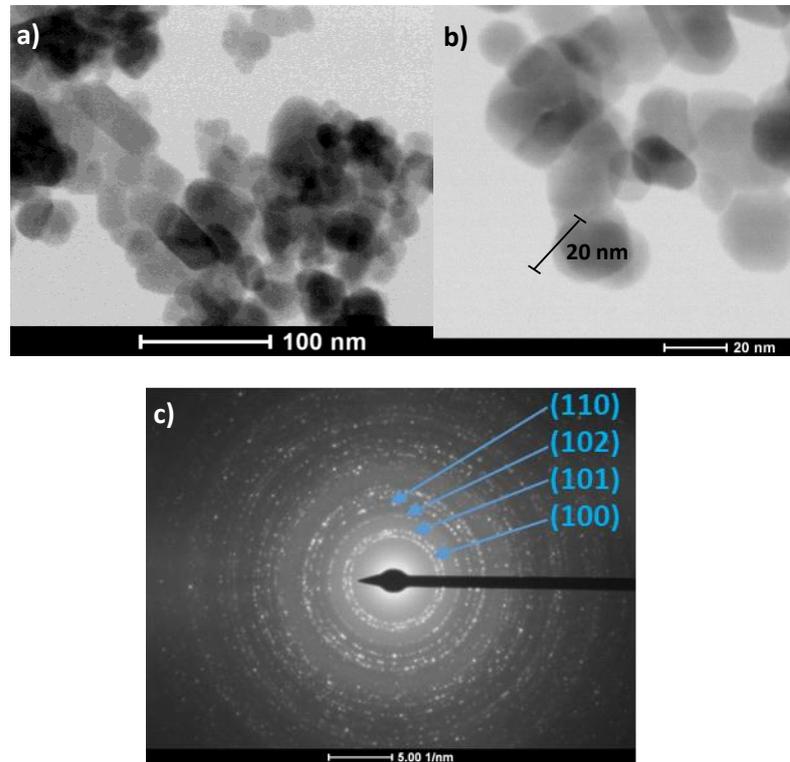
O tamanho das partículas e o estudo da morfologia das amostras foram analisados usando MET, com o objetivo de identificar a formação das nanoestruturas e suas características. Na Figura 28 observa-se as imagens de MET para as amostras calcinadas a 400 °C e 600 °C, e a variação de tamanho com o aumento da temperatura.

Figura 28 - Imagens MET das amostras calcinadas a 400 °C (a) e 600 °C (b).



Observa-se que as nanopartículas apresentaram forma esférica e o tamanho das partículas varia, dependendo da temperatura de calcinação, entre 20 e 120 nm, em concordância com os resultados de DRX. A Figura 29a, mostra a imagem MET da amostra calcinada a 400 °C, é possível observar que as nanopartículas estão muito aglomeradas, isso é característico de pós obtidos pelo método sol-gel, provavelmente devido a combustão de matéria orgânica. A Figura 29b mostra a imagem MET de alta resolução de uma partícula com um tamanho aproximado de 20 nm e o tamanho médio de partícula foi de  $20,5 \pm 0,1$  nm, o que é consistente com os valores obtidos por análise de DRX.

Figura 29 - Imagens MET e HR-MET da amostra calcinada a 400 °C.



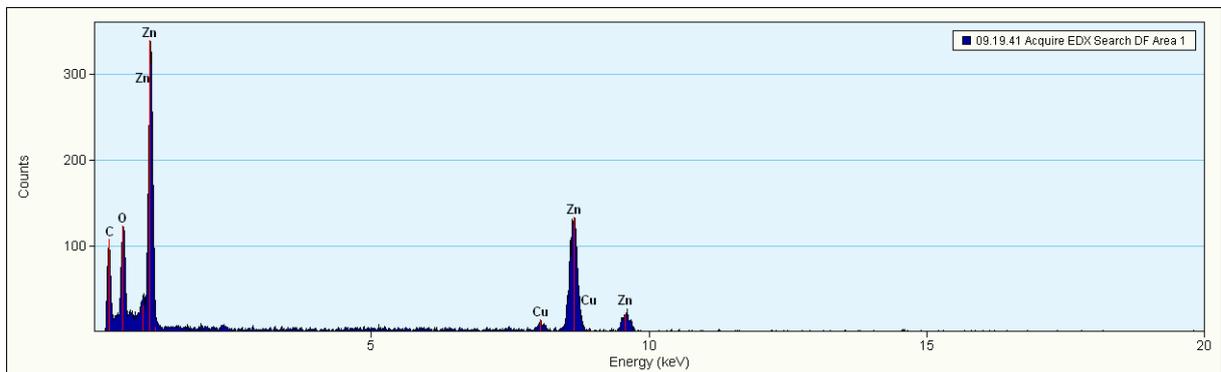
Os padrões de anéis de difração de elétrons de área selecionada (SAED) exibem uma estrutura composta por seis anéis agudos concêntricos (Figura 29 (c)), que correspondem a (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3) e (1 1 2) planos do ZnO em estrutura hexagonal (CHEN et al., 2016; KUMAR; RANI, 2013). Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que as nanopartículas de ZnO têm um alto grau de cristalinidade e livres de fases espúrias, usando o método sol-gel como rota sintética. Além disso, essa metodologia pode ser facilmente ampliada para a preparação de uma variedade de outros óxidos semicondutores nanoestruturados, como SnO<sub>2</sub>, CdO e nanopartículas de metais de transição.

#### 4.1.5 Resultados da Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS)

O espectro de raios X dispersivos em energia das NpZnO, relacionado a composição química de amostra de ZnO é mostrado na Figura 30. Picos associados aos átomos de Zn e O são observados neste espectro de EDS, o que confirma que as

nanopartículas são puramente de ZnO. A estrutura detalhada das NpZnO foi apresentada na MET e SAED. Os espectros EDS mostram boa concordância com os resultados da análise de DRX, isso é de suma importância para corroborar com as confirmações referentes a qualidade do método sol-gel como rota sintética para produção de NpZnO.

Figura 30 - Espectro EDS para amostra de NpZnO não dopada.



#### 4.1.6 Resultados da Fluorescência de Raios X (FRX)

As amostras de ZnO foram analisadas utilizando o espectrômetro de fluorescência de raios-X e os resultados são apresentados na Tabela 6 onde os resultados são expressos em (%).

Tabela 6 - Análise de fluorescência de Raios X: elementos presentes nas amostras

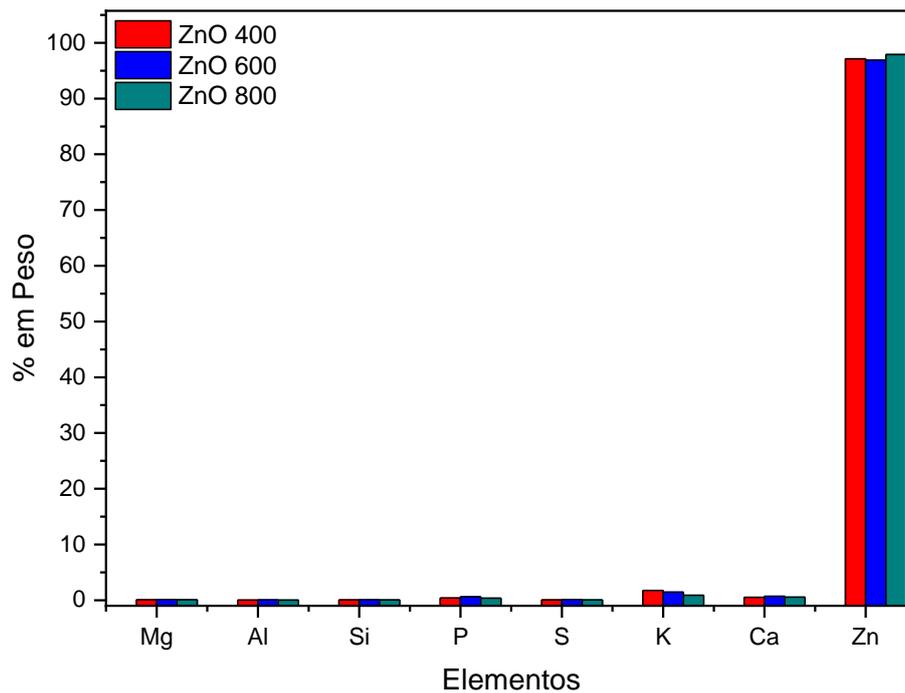
Amostras	Elementos Constituintes (%)															Total
	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Ti	Ni	Zn	Ag	Mo	Sr	Y	
ZnO 400	0,07	0,03	0,04	0,39	0,05	1,76	0,52	Nd	0,01	Tr	97,13	Nd	Nd	Nd	Nd	100
ZnO 600	0,12	0,05	0,09	0,61	0,10	1,45	0,69	0,01	Nd	0,01	96,87	Nd	Nd	Nd	Nd	100
ZnO 800	0,07	0,03	0,06	0,37	0,06	0,89	0,54	Nd	Nd	0,01	97,91	0,06	Nd	Nd	Nd	100

**Observação:** Nd = não detectado e tr = traços.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6, podemos concluir que existe uma predominância dos elementos Fósforo (P), Potássio (K) e Cálcio (Ca) na

composição da amostra de NpZnO não dopadas, resultado que está associado a utilização do soro de leite na síntese. A partir dos dados da Tabela 6 esboçou-se o gráfico do Gráfico 4, representando o percentual em peso dos respectivos elementos.

Gráfico 4 - Gráfico do percentual em peso obtido a partir da fluorescência de Raios X para as NpZnO não dopadas.



Dentre os elementos destacados anteriormente, o K apresentou a maior porcentagem em peso em relação aos outros elementos, com excessão, do elemento principal das nanoestruturas, ou seja, o Zinco (Zn) com a maior porcentagem de peso, assim como era esperado. É possível perceber que a porcentagem em peso é quase total para o elemento Zn, isso ocorre devido à volatilidade dos outros precursores utilizados na síntese.

A Tabela 7 apresenta os resultados da análise química semi-quantitativa para os óxidos presentes nas amostras.

Tabela 7 - Análise de fluorescência de Raios X: óxidos presentes nas amostras

Amostras	Elementos Constituintes (%)															Total
	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	NiO	ZnO	Ag <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SrO	
ZnO 400	0,09	0,05	0,07	0,74	0,11	1,76	0,61	Nd	0,02	Tr	96,55	Nd	Nd	Nd	Nd	100
ZnO 600	0,17	0,07	0,17	1,16	0,22	1,45	0,80	0,01	Nd	0,01	95,94	Nd	0,01	Nd	Nd	100
ZnO 800	0,09	0,05	0,10	0,07	0,13	0,89	0,63	Nd	Nd	0,01	97,34	0,05	Nd	Nd	Nd	100

**Observação:** Nd = não detectado e tr = traços.

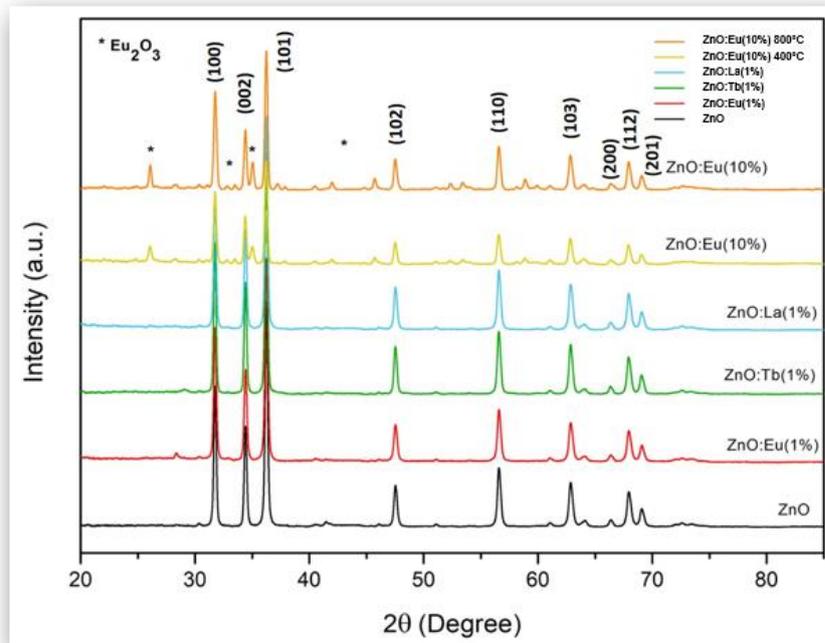
Com base nos resultados da Tabela 7 é importante destacar que o óxido de zinco (ZnO) apresentou em média uma pureza de 96,5%, os demais óxidos apareceram em baixas concentrações.

## 4.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM TERRAS RARAS VIA MÉTODO HOT-WHEY

### 4.2.1 Resultados da Difração de Raios X (DRX)

O Gráfico 5 mostra os padrões de DRX de ZnO dopado com diferentes terras raras, destacando diferentes concentrações de Eu<sup>3+</sup>. É observado que todos os picos de DRX das amostras, correspondem aos valores do grupo espacial P63mc (ICSD: 26170), com estrutura tipo wurtzita de fase hexagonal. É importante destacar que nas amostras dopadas com 10% de Eu foram detectados picos de impureza (marcados com um asterisco) que são atribuídos ao óxido de európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), com estrutura cúbica, correspondente ao grupo espacial Ia3.

Gráfico 5 - Padrões de Difração de Raios X das amostras de ZnO não dopado e dopado com terras raras.

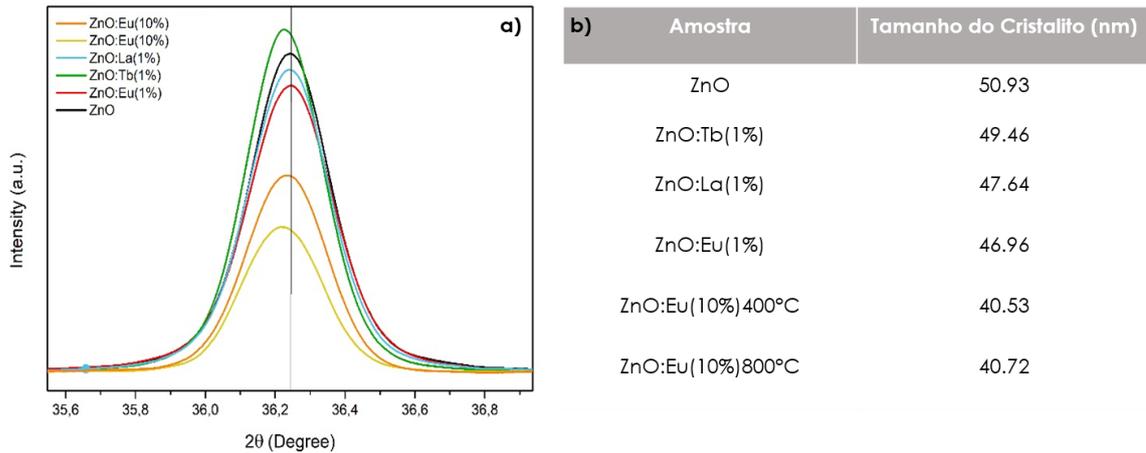


Observa-se, no gráfico do Gráfico 5, que as intensidades dos picos diminuem com o aumento das concentrações de dopagem de 1 a 10% para o európio, sendo mais significativo para a amostra ZnO:Eu(1%), calcinada a 800 °C, bem como a cristalinidade aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, como mostra-se na comparação entre ZnO:Eu(10%)400°C e ZnO:Eu(10%)800°C. Comparando os padrões de DRX de ZnO não dopado e dopado com Eu, uma ligeira mudança para ângulos mais baixos das posições de pico é observada com o aumento do teor de Eu calcinados a diferentes temperaturas.

A posição do pico de DRX de (101), mostrada na Figura 31a, move-se para um ângulo ligeiramente mais baixo em comparação com o de ZnO não dopado, bem como é observado um alargamento dos picos, indicando que o tamanho do cristalito, obtido via equação de Debye-Scherrer, é diminuído após a dopagem com Eu (Figura 31b). Isso corrobora com a análise de que íons  $\text{Eu}^{3+}$  foram dopados com sucesso na rede cristalina do hospedeiro ZnO para formar ZnO:Eu(10%), o que demonstra a eficiência

do método Hot-Whey, promissor para dopagem de NpZnO com terras raras e sintonização de suas propriedades físico-químicas.

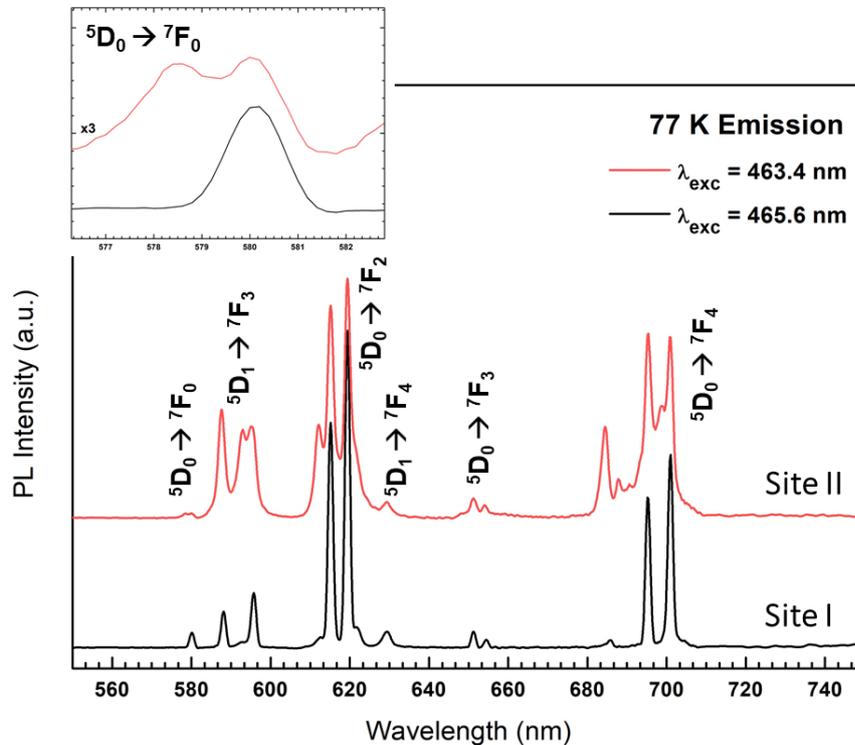
Figura 31 - (a) Mudanças no pico de Difração de Raios X (101) e (b) Tamanho do Cristalito das amostras de ZnO dopado e não dopado.



#### 4.2.2 Resultados da Espectroscopia de Fotoluminescência (EF)

O espectro de emissão de fotoluminescência típico da amostra de ZnO dopado com Eu a 10%, calcinado a 400 °C (ZnO:Eu(10%)400°C) é mostrado no Gráfico 6, com substituição perfeita de  $Zn^{2+}$  na rede cristalina do ZnO por íons  $Eu^{3+}$  (Sítio I) e com substituição de  $Zn^{2+}$  na rede cristalina do ZnO por íons  $Eu^{3+}$  com maior número de defeitos locais presentes (Sítio II).

Gráfico 6 - Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO dopado com 10 % de európio.



As emissões características do  $\text{Eu}^{3+}$  podem variar do nível  $^5\text{D}_0$  excitado aos níveis  $^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4$ ) do  $\text{Eu}^{3+}$  (BINNEMANS, 2015), assim no Gráfico 6, séries de emissões de íons  $\text{Eu}^{3+}$  características, centradas em 618, 652 e 702 nm são, respectivamente, atribuídas às transições de  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$  de íons  $\text{Eu}^{3+}$ , indicando a incorporação através de dopagem do európio na rede cristalina do ZnO, tornando o material luminescente, o que contribui para diversas aplicações.

O pico estabelecido na emissão de 593 nm atribuído à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  é uma transição dipolo magnética, que não é afetada pelo ambiente de cristal do ZnO. O pico de emissão mais forte está em 618 nm, atribuído à transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , que é uma transição elétrico-dipolo. A intensidade de emissão de  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  mais forte de ZnO:Eu vem da amostra dopada com 10% de Eu, sendo escolhida pelo fato da intensidade de emissão diminuir devido à redução da concentração em dopagens

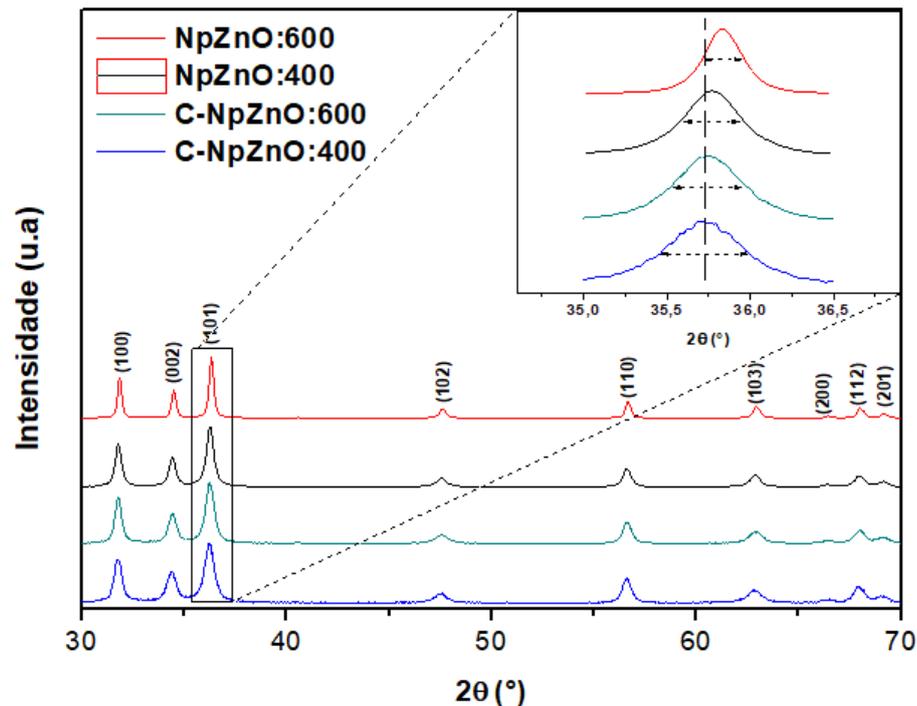
mais baixas (1 %) ou mais altas (> 15%), além disso, favorece a relação custo-benefício.

### 4.3 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADAS COM CARBONO VIA MÉTODO HOT-CLAY

#### 4.3.1 Resultados da Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi empregada para determinar a estrutura de fase e a cristalinidade das amostras, bem como comparar a síntese convencional com a modificada no processo de calcinação. O Gráfico 7 mostra os padrões de DRX do pó de nanopartículas de ZnO calcinados a 400 e 600 °C via método sol-gel (NpZnO:400 e NpZnO:600) e método Hot-Clay (C-NpZnO:400 e C-NpZnO:600), ou seja, amostras que foram submetidas a calcinação no interior do recipiente fechado. Todos os picos de difração correspondem à estrutura de wurtzita hexagonal de ZnO, que foram consistentes com os valores no cartão padrão (cartão JCPDS No. 36-1451 Zincite phase). Nenhum pico de difração de quaisquer outras impurezas foi detectado.. Do Gráfico 7, pode ser visto que a largura total a metade do pico de máxima intensidade das amostras de C-NpZnO:400 e C-NpZnO:600 é maior que a de NpZnO:400 e NpZnO:600, o que significa que seu tamanho médio de grão é menor.

Gráfico 7 - Padrões de DRX de nanopartículas de ZnO calcinadas a diferentes temperaturas.



A Tabela 8 mostra que as constantes de rede calculadas de C-NpZnO:400 ( $a = 0,32516$  nm e  $c = 0,52139$  nm) são maiores do que as relatadas para NpZnO:400 (ZnO não dopado) ( $a = 0,32511$  nm,  $c = 0,52110$  nm). Essa expansão de rede pode ser uma indicação de substituição de carbono por oxigênio na estrutura do ZnO. O raio iônico de  $C^{4-}$  (0,260 nm) é muito maior que o de  $O^{2-}$  (0,140 nm) e, como consequência, a substituição de O por C expandirá necessariamente a rede. Conseqüentemente, as constantes de rede das amostras sintetizadas foram maiores que as do ZnO não dopado. Além disso, a hipótese da acomodação de carbono na rede cristalina das amostras calcinadas no recipiente fechado é corroborada pela constatação evidenciada no Gráfico 7 que os picos típicos de difração correspondentes a C-NpZnO:400 e C-NpZnO:600 sofrem deslocamentos para ângulos menores em comparação com NpZnO:400 e NpZnO:600.

Tabela 8 - Nomenclatura, tamanho médio de cristalito, parâmetros de rede e volume de célula unitária de NpZnO não dopadas.

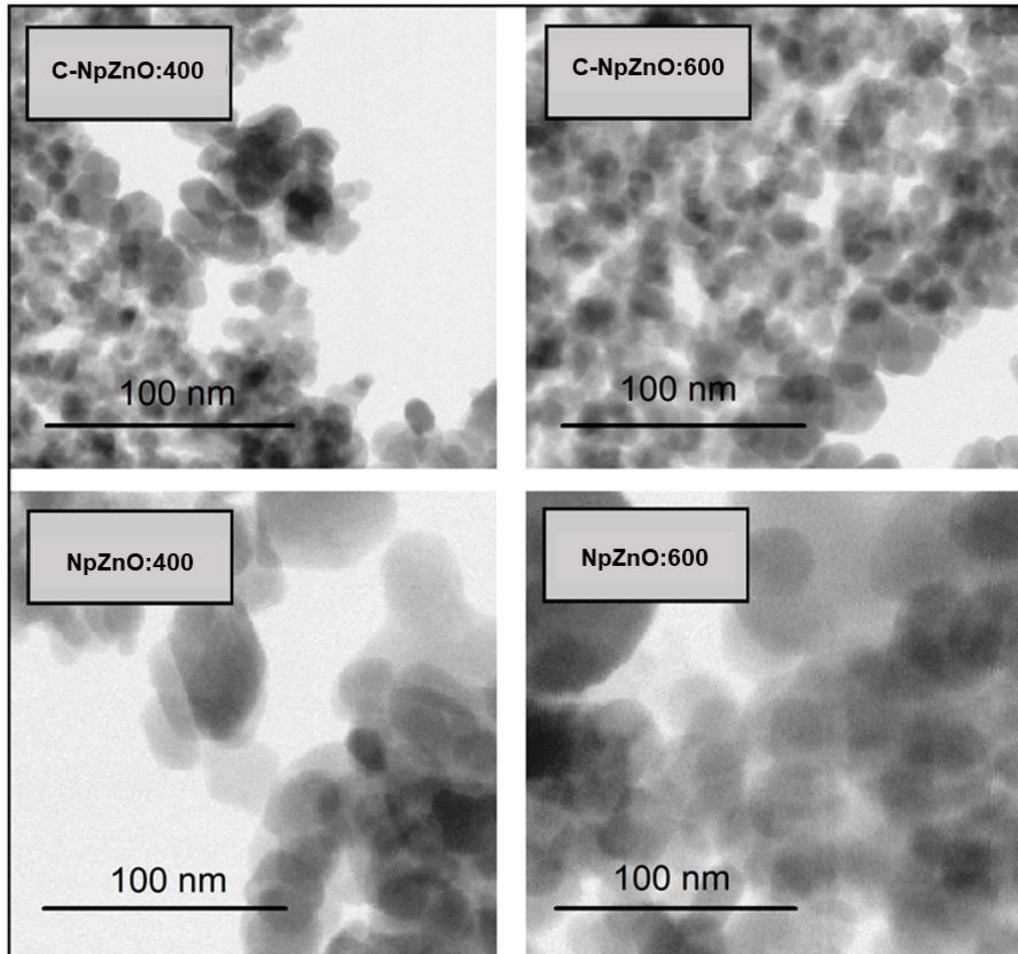
Nomenclature	T (°C)	Crystallite size - DRX (nm)	Lattice constants (nm)		Unit cell volume (nm <sup>3</sup> )
			a=b	c	
C-NpZnO:400	400	3.26	0.32516(7)	0.52139(1)	4.7742
C-NpZnO:600	600	3.78	0.32501(4)	0.52179(2)	4.7734
NpZnO:400	400	18.3	0.32511(8)	0.52110(8)	4.7702
NpZnO:600	600	33.7	0.32497(9)	0.52132(7)	4.7681

Como mencionado anteriormente, o raio iônico de C<sup>4-</sup> é muito maior que o de O<sup>2-</sup>, assim a substituição de O por C durante o recozimento no ambiente confinado necessariamente expande a rede de ZnO causando um deslocamento de pico em direção a ângulos menores para C-NpZnO:400 e C-NpZnO:600, sugerindo, nesse caso, dopagem de NpZnO com carbono. Os picos no ZnO dopado com carbono são levemente alterados como resultado da interação entre ZnO e carbono para a formação de uma nova ligação.

#### 4.3.2 Resultados da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

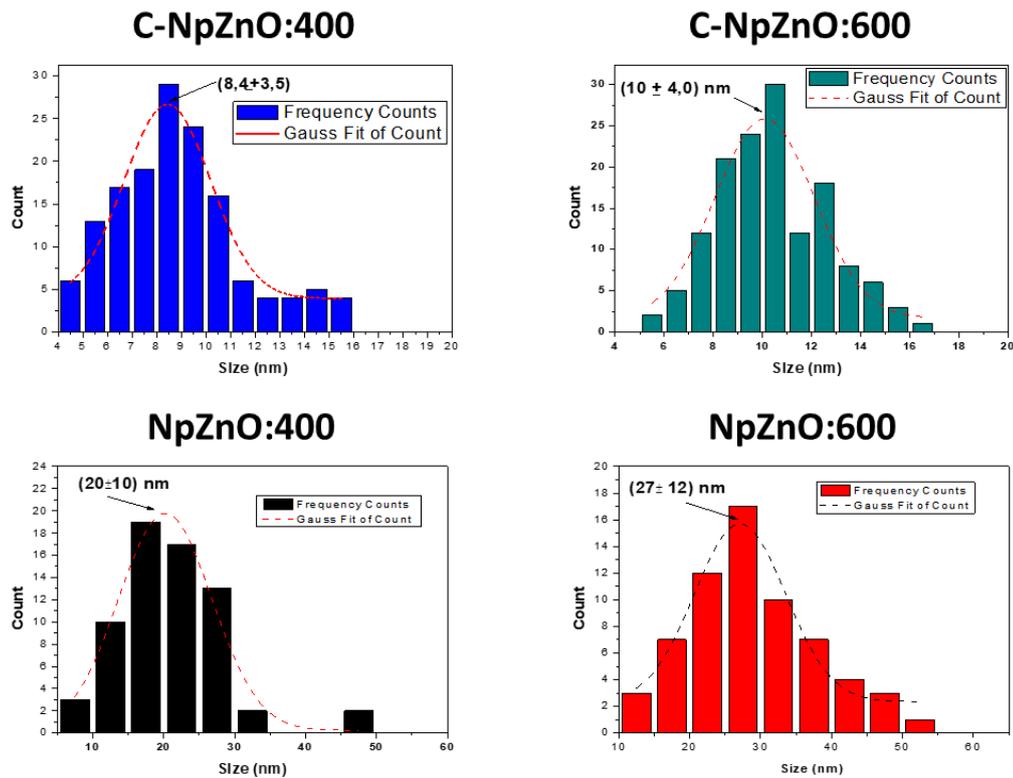
A Figura 32 mostra as micrografias de MET dos pós de ZnO, sintetizados pelos métodos sol-gel e Hot-Clay. O tamanho de grão do pó é sintonizável (as nanopartículas de C-NpZnO cresceram menos que o ZnO convencional) com uma distribuição estreita que está de acordo com os resultados de DRX.

Figura 32- Imagens MET para nanopartículas de ZnO dopado com carbono (C-NpZnO) e ZnO não dopado.



As amostras C-NpZnO:400 e C-NpZnO:600 apresentam dimensões médias de 8 a 10 nm, respectivamente. Por sua vez, as amostras de NpZnO:400 e NpZnO:600 apresentaram dimensões médias de 20 a 27 nm, respectivamente (Figura 33). Essa diminuição de tamanho das amostras C-NpZnO corrobora com os resultados de DRX, demonstrando que a dopagem com carbono resultante do processo de calcinação no recipiente fechado interfere no tamanho das partículas.

Figura 33 - Tamanho de partícula para o ZnO dopado com carbono (C-NpZnO) e ZnO não dopado.



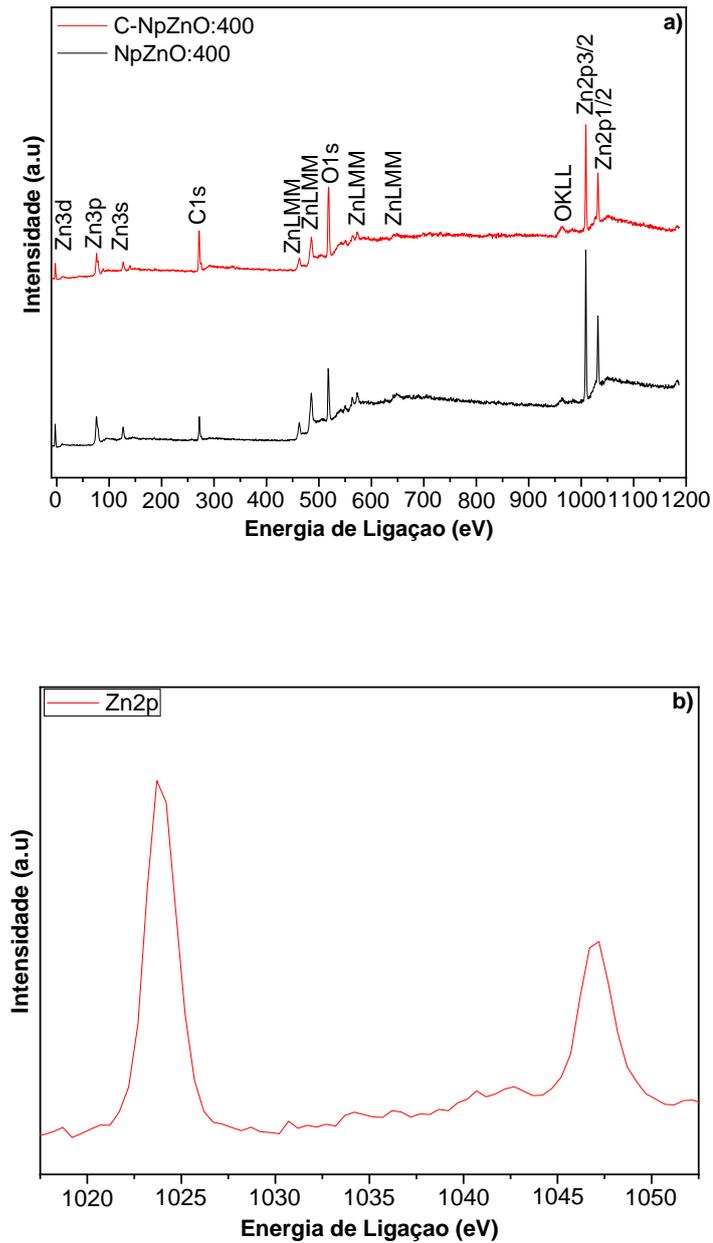
O tamanho do cristalito foi reduzido com a incorporação de C na rede cristalina do ZnO das amostras C-NpZnO, uma possível explicação para isso é que houve diminuição da proporção de O no nanomaterial, o que reduziu a difusividade do ZnO e suprimiu o crescimento da partícula. Além disso, o C forneceu uma força de retardo no limite do grão que impediu ainda mais o crescimento de ZnO e diminuiu o tamanho do cristalito. A redução do tamanho do cristalito, proporciona diminuição da partícula, levando a uma área superficial aumentada, que pode modificar as propriedades ópticas, como o *bandgap*, e atividade fotocatalítica.

#### 4.3.3 Resultados da Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia (XPS)

O espectro de XPS (Gráfico 8a) indicou a presença de zinco (Zn), carbono (C1s) e oxigênio (O1s), de acordo com a composição química do nanomaterial, o que confirma ainda mais os resultados de DRX, EDS e Raman. Os espectros de ZnO não

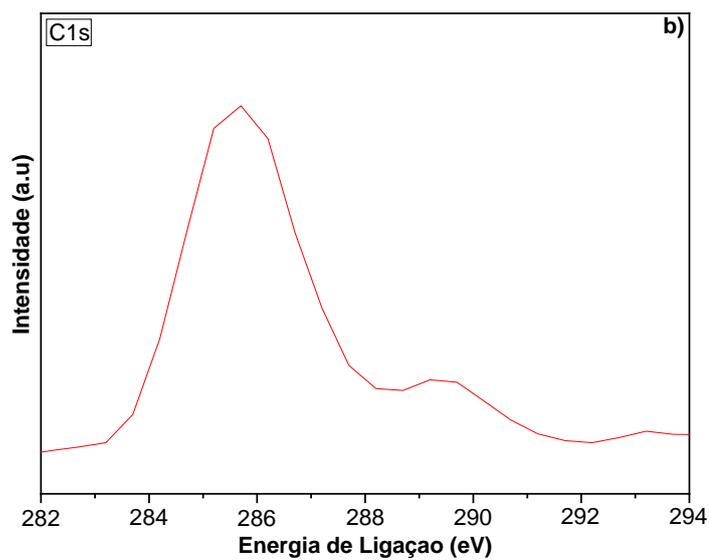
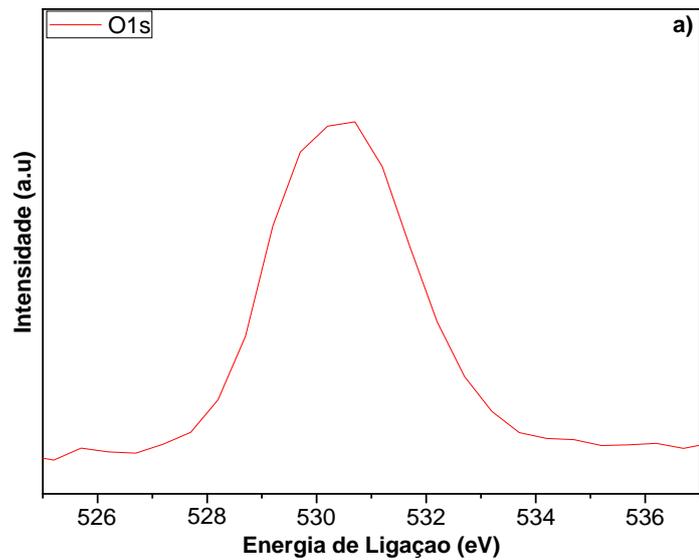
dopado e dopado com carbono (C-NpZnO:400) medidos na faixa de energia 0-1200 eV mostram como esperado o aumento do conteúdo de carbono para C-NpZnO:400 (sintetizado via método Hot-Clay).

Gráfico 8 - Espectro da análise de fotoelétrons de raios X para C-NpZnO:400 (a) e espectros de alta resolução de Zn2p (b).



Para a amostra o espectro de alta resolução de Zn2p (Gráfico 8b) exibe dois picos centralizados em 1023.80 eV devido ao Zn2p<sub>3/2</sub> e outro centrado em 1047.00 eV, atribuído a Zn2p<sub>1/2</sub>. A separação da energia de ligação entre essas duas linhas é de ~ 23 eV, que está dentro do valor de referência padrão de ZnO e os íons Zn na amostra existem no estado normal de valência Zn<sup>2+</sup>.

Gráfico 9 - Espectros de alta resolução de O1s (a) e C1s (b).



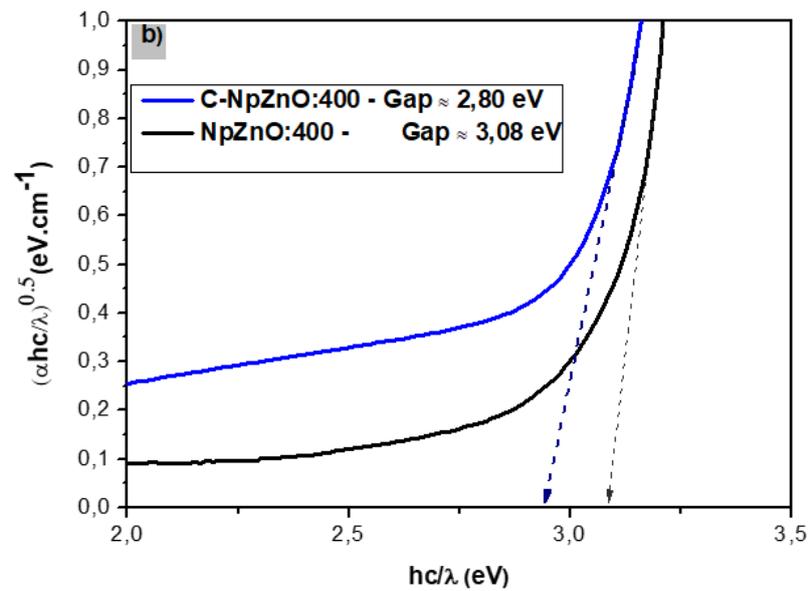
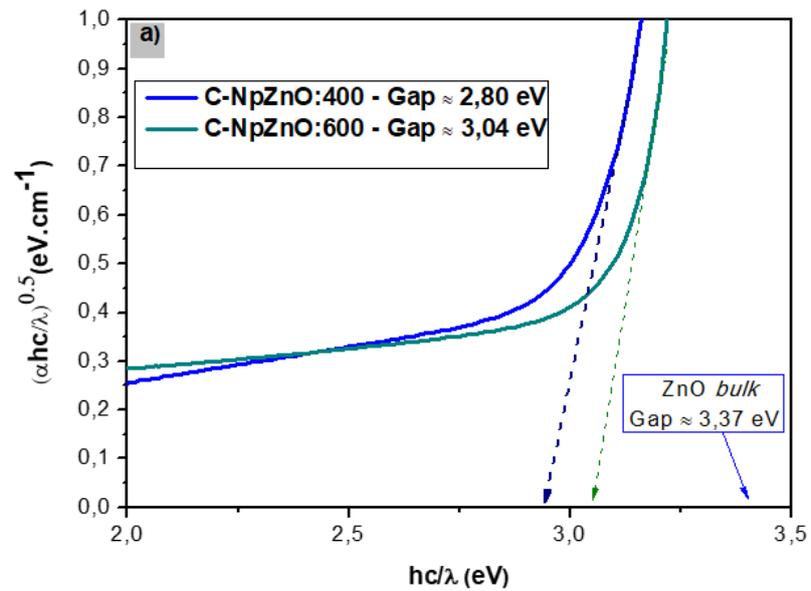
No espectro XPS de alta resolução do O1s (Gráfico 9a), o pico principal centralizado em 530.52 eV foi associado à ligação Zn-O da estrutura wurtzita do ZnO, e o pico do ombro localizado em 532.35 eV está relacionado a espécies de oxigênio. Como mostra o Gráfico 9b, o espectro de nível central na região C1s mostra um pico amplo assimétrico, que era mais do que um estado químico de C presente (C-NpZnO:400). Ajustando o perfil da linha experimental, foram identificados dois picos centrados em 285.65 e 289.04 eV. Os picos em 283.51 e 289.04 eV são atribuídos ao carbono proveniente do processo de dopagem durante a calcinação em recipiente fechado. As ligações Zn-C, ligadas a vacâncias de oxigênio, nas nanoestruturas de ZnO dopadas com carbono mostram a presença de átomos de carbono na estrutura do nanomaterial. É importante ressaltar que, conforme os resultados de XPS, a substituição de oxigênio por carbono corrobora com as análises feitas a partir de caracterizações anteriores.

#### **4.3.4 Resultados das propriedades óticas com base na determinação do *bandgap***

As propriedades óticas das amostras preparadas pelo método Hot-Clay, C-NpZnO:400 (2,80 eV) e C-NpZnO:600 (3,04 eV), comparadas com o bulk de ZnO (3,37 eV), foram investigadas por espectroscopia de reflectância difusa UV-Vis, como mostrado no Gráfico 10(a). Estas propriedades foram comparadas com as do ZnO não dopado preparado pelo método sol-gel. A partir desses resultados, pode-se observar que o ZnO não dopado não apresentou absorção acima de 425 nm. Comparado com o ZnO não dopado, o ZnO dopado com carbono exibiu um significativo desvio para o vermelho da borda de absorção do gap de banda ótica para a região da luz visível (Gráfico 10(b)).

Aplicando a regra Kubelka-Munk, as energias precisas de intervalo de banda direta podem ser extraídas de seus gráficos  $(\alpha hv)^{0.5}$  versus  $hv$  (Gráfico 10b), com resultados para C-NpZnO:400 (2,80 eV) e NpZnO:400 (3,08 eV). Estes resultados sugerem que o ZnO dopado com carbono é mais fortemente responsivo à luz visível do que o ZnO não dopado e, portanto, deve apresentar melhor atividade fotocatalítica sob a luz visível.

Gráfico 10 - Sintonização do gap para a) C-NpZnO:400 em comparação com C-NpZnO:600 e b) C-NpZnO:400 em comparação com NpZnO:400.



A principal redução encontrada está em C-NpZnO:400, sendo esse efeito atribuído às substituições de carbono nos diferentes locais de oxigênio da amostra. Como podemos ver, a capacidade de abertura da banda está relacionada à presença de dopagem de carbono dentro da matriz de ZnO que está interferindo no nível de energia, este efeito é devido à atmosfera de calcinação dentro do recipiente fechado. É notável que a dopagem com carbono via método Hot-Clay, reduz a energia de *gap* para todas as amostras de C-NpZnO em comparação com as amostras de ZnO não dopado, como também com relação a outros métodos de obtenção (Tabela 9) .

Tabela 9 - *Bandgap* de C-NpZnO obtidas por outros métodos.

Método	Condições de Síntese	<i>Bandgap</i> (eV)	Referência
Redução Carbotérmica	Calcinação a 400 °C (2h)	3.20	Ma et al., 2011
Deposição Química	Calcinação a 400 °C (2h)	3.37	Li et al., 2012
Hidrotérmico	Calcinação a 400 °C (2h)	3.20	Ouyang et al. 2013
Pirólise	Calcinação a 500 °C (3h)	2.98	Alshammari et al., 2015
Moagem Mecânica	Calcinação a 400 °C (1h)	3.27	Beltrán et al., 2019

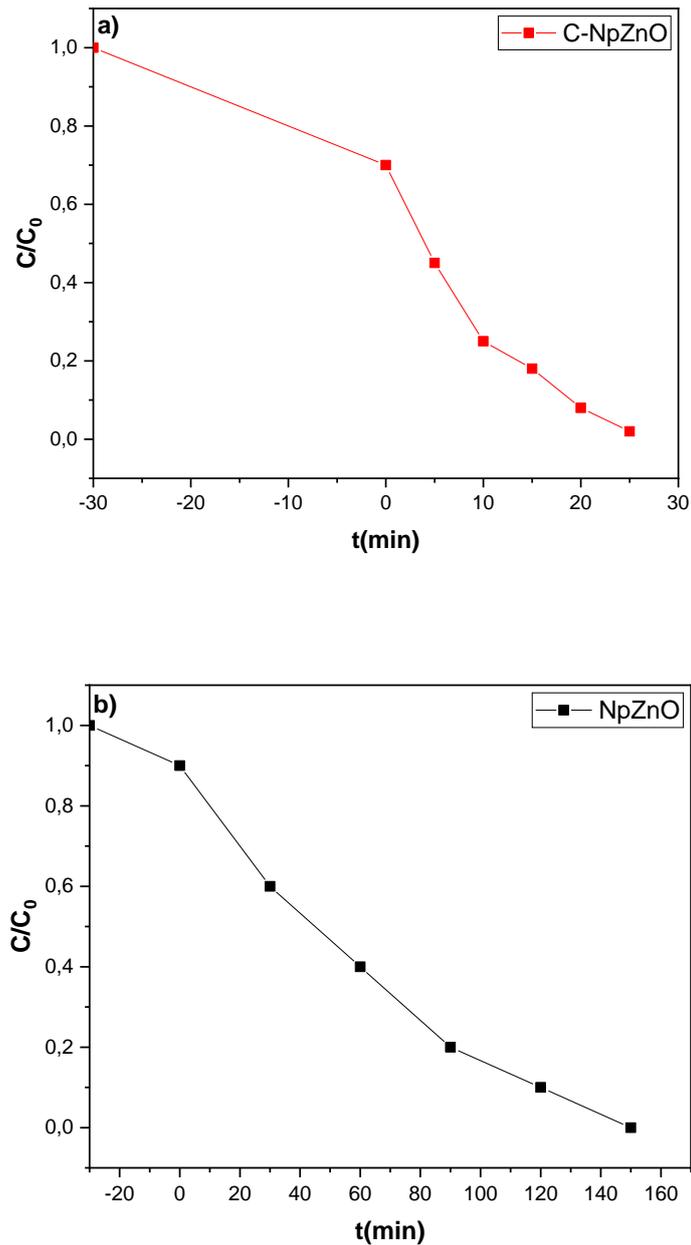
É provável que o carbono como dopante nas amostras de C-NpZnO, obtidas via método Hot-Clay, conforme estabelecido nesse trabalho de tese, forneça um caminho eficaz para a transmissão do par elétron-buraco fotogerado durante o processo fotocatalítico.

#### 4.3.5 Resultados da análise comparativa para a atividade fotocatalítica

O Gráfico 11 exibe os resultados obtidos para a atividade fotocatalítica do ZnO dopado com C em comparação com o ZnO não dopado, ambos calcinados a 400 °C. O ZnO não dopado leva cerca de 150 min para degradar 100% da solução de AM (azul de metileno) sob irradiação da luz solar. O ZnO dopado com C, ou seja, o C-NpZnO:400 leva em torno de 30 min para degradar 100% da solução de AM, sendo que após 28 min de irradiação, 98% da solução de AM já se encontra degradada. Assim, verifica-se que a amostra obtida via método Hot-Clay, apresenta excelente atividade fotocatalítica quando irradiada com luz visível, evidenciando o seu potencial

como agente fotocatalítico de elevada eficiência, com excelente relação custo/benefício.

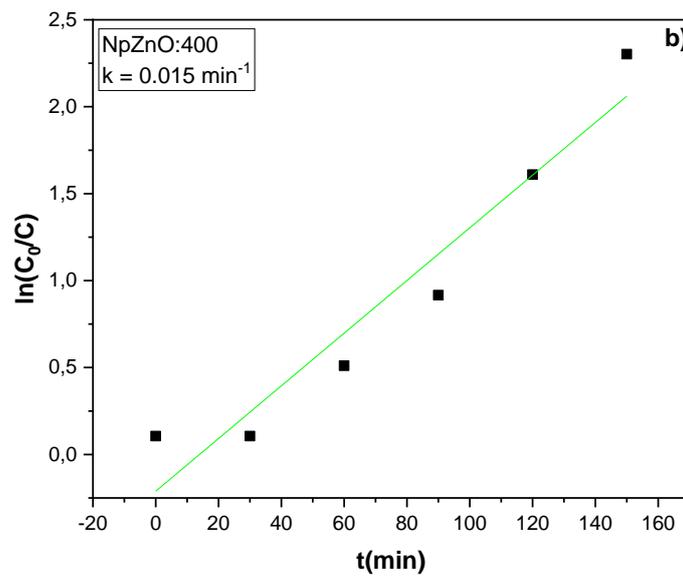
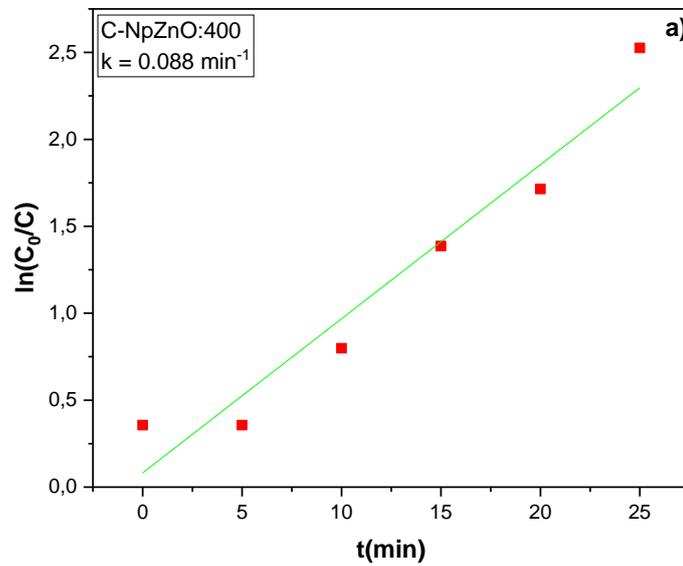
Gráfico 11 - Atividade fotocatalítica para a) C-NpZnO:400 e b) NpZnO:400, ambas sob irradiação da luz visível.



No estudo cinético da atividade fotocatalítica utilizando luz visível, considera-se que quando a concentração do corante é muito elevada,  $k \gg 1$ , a Equação 19 será

de ordem zero, enquanto que em concentrações muito baixas,  $k \ll 1$ , a equação será de pseudo-primeira ordem (ONG et al., 2013), o que está de acordo com os resultados obtidos. Com base nessa informação, a relação entre  $\ln(C_0/C)$  com o tempo de exposição solar é observada no Gráfico 12, sendo possível obter os valores de  $k$  para C-NpZnO:400 e ZnO não dopado a partir do coeficiente angular.

Gráfico 12 - Estudo cinético para a) C-NpZnO:400 e b) NpZnO:400, ambas sob irradiação da luz visível.



É observado que C-NpZnO:400 apresentou uma maior velocidade de degradação com relação ao ZnO não dopado, sendo 5,87 vezes maior. Além disso, entre os fotocatalisadores, o C-NpZnO:400 mostrou-se o mais eficiente na separação de buracos e elétrons, possuindo a maior fotoatividade durante o processo de degradação. Os resultados obtidos sugerem que o método Hot-Clay, com uma metodologia simples e eficaz para dopagem das NpZnO com C, é um potencial candidato para o desenvolvimento de nanomateriais com aplicação prática na eliminação de poluentes orgânicos via processo fotocatalítico.

## 5 CONCLUSÕES

Novas metodologias de síntese para dopagem de nanopartículas, produzidas pelos métodos Hot-Whey e Hot-Clay, como mecanismo de formação de nanoestruturas de ZnO dopadas com terras raras e carbono foram realizadas, conforme proposto nos objetivos deste trabalho. As NpZnO foram preparadas utilizando um recipiente fechado de argila para o processo de calcinação na rota sintética Hot-Clay, o que favoreceu a dopagem com carbono via concentração de gases em ambiente confinado. A partir da análise térmica (TG/DTA) foi possível identificar que em torno de 380 °C a 400 °C temos o processo de cristalização, sendo a última favorável para a formação das NpZnO via processo de combustão dos resíduos da síntese, contribuindo para a relação custo-benefício. Além disso, o pico exotérmico amplo e intenso indica a formação da fase pura de ZnO. As análises estruturais por DRX, MET e espectroscopia Raman confirmaram que todas as NpZnO calcinadas a diferentes temperaturas exibiram estrutura cristalina de fase hexagonal wurtzita, grupo espacial P63mc (ICSD: 26170). Os resultados de DRX mostraram que todas as amostras (métodos Hot-Whey e Hot-Clay) consistem de uma única fase, além de apresentar uma expansão de rede e deslocamento dos picos de difração para ângulos menores nas amostras ZnO:Eu e C-NpZnO (calcinadas em recipiente fechado via Método Hot-Clay). No espectro de fotoluminescência observou-se que houve dopagem das NpZnO com európio, a partir de emissões características de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . É importante ressaltar que na dopagem com terras raras é utilizado soro leite como reagente proteico, o que é ecologicamente correto, visto que o soro é proveniente da indústria de queijo, onde muitas vezes é descartado de forma incorreta. Outra vantagem da utilização do soro de leite é a diminuição do custo frente a outros métodos de síntese, mas com eficiência via método Hot-Whey, visto que componentes, como as proteínas presentes no soro, contribuem na etapa de nucleação e formação das NpZnO não dopadas e dopadas com terras raras. Observa-se na MET que os padrões de SAED, consistindo em anéis uniformes brilhantes, confirmam uma orientação preferencial para nanocristais em vez de orientação aleatória. A análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica mostrou que as nanopartículas de ZnO dopado com carbono (C-NpZnO) cresceram menos que o ZnO

convencional (ZnO não dopado), o que demonstra uma sintonização com relação ao tamanho das NpZnO obtidas via método Hot-Clay. No entanto, estudos futuros devem ser realizados para melhorar a homogeneidade do crescimento nanocristalino, bem como ajustar ainda mais o tamanho médio das partículas. Os resultados de XPS revelaram a substituição de oxigênio por carbono, confirmando a dopagem com carbono na estrutura do C-NpZnO, o que está de acordo com demais análises, como o DRX. Com base nos resultados experimentais, observa-se que as nanoestruturas de ZnO dopadas com C exibiram banda de absorção de luz visível que foi deslocada com relação à absorção de UV das nanoestruturas de ZnO não dopado. Corroborando com a sintonização das propriedades óticas, os resultados da análise de UV-Vis da refletância difusa mostraram que o gap do ZnO pode ser sintonizado de 3.08 em 2.80 eV para NpZnO:400 (ZnO não dopado) e C-NpZnO:400 (ZnO dopado com carbono), respectivamente, o que por sua vez são menores do que apresenta-se em ZnO bulk de 3.37 eV. A partir da análise fotocatalítica verifica-se que a amostra obtida via método Hot-Clay (C-NpZnO:400), apresenta excelente atividade fotocatalítica quando irradiada com luz visível, em comparação com o ZnO não dopado. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a calcinação em um recipiente fechado de argila, via método Hot-Clay, é uma ferramenta interessante para a preparação de nanomateriais dopados com carbono como as C-NpZnO, visto que resulta na sintonização de propriedades estruturais e óticas, e consequentes aplicações, como em atividade fotocatalítica, bem como outras mudanças nas propriedades físico-químicas e aplicações relacionadas.

## 6 PERSPECTIVAS

- ✓ Produção de nanopartículas de outros óxidos metálicos utilizando os métodos Hot-Whey e Hot-Clay;
- ✓ Adaptação da rota de calcinação em recipiente fechado com base nos parâmetros associados;
- ✓ Continuação do estudo e adaptação da dopagem das NpZnO com terras raras (Lantânio, Európio, e Térbio);
- ✓ Realizar uma fusão entre os métodos, de forma a conseguir NpZnO dopadas absorvendo em todo visível;
- ✓ Análises de outras propriedades físico-químicas dos nanomateriais obtidos via métodos Hot-Whey e Hot-Clay.

## REFERÊNCIAS

ABBASS, Abd et al., Non-plasmonic enhancement of the near band edge luminescence from ZnO using Ag nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 182, p. 263–267, 2017.

ACOSTA HUMÁNEZ, M. F. et al. Sol-gel synthesis of zinc oxide nanoparticle at three different temperatures and its characterization via XRD, IR and EPR. **DYNA**, v. 83, n. 195, p. 224–228, 2016.

AGARWAL, H. et al. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. **Resource-Efficient Technologies**, v. 3, n. 4, p. 406–413, 2017.

AKIR, S. et al. Facile synthesis of carbon-ZnO nanocomposite with enhanced visible light photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 400, p. 461–470, 2017.

AL-FORI, Marwan et al. Antifouling properties of zinc oxide nanorod coatings. **Biofouling**, v. 30, n. 7, p. 871–882, 2014.

ALJAWFI, R. N. et al. Impact of annealing on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles and tracing the formation of clusters via DFT calculation. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, p. 2207–2218, 2020.

ALVARADO, J. A. et al. Synthesis of Colloidal ZnO Nanoparticles and Deposit of Thin Films by Spin Coating Technique. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1–9, 2013.

ALSHAMMARI, A. S. et al. Visible-light photocatalysis on C-doped ZnO derived from polymer-assisted pyrolysis. **RSC Advances**, v. 5, p. 27690-27698, 2015.

AOAC INTERNATIONAL. Official Methods of Analysis. 16 ed. Washington: Association of Official Analytic Chemists (AOAC), 1996.

ARAÚJO, D. S. et al. Avaliação da fotoluminescência do TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método Pechini. **Cerâmica**, v. 63, p. 350-360, 2017.

ASSIS, L. M. et al. Características de Nanopartículas e Potenciais Aplicações em Alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.15, n.2, p.99-109, 2012.

AZEVEDO, W. M. et al. Synthesis and characterization of polyaniline/clay nanocomposite. **Physica Status Solidi (C)**, v. 1, n. S2, p. S249–S255, 2004.

AZEVEDO, V. M. de. Desenvolvimento de nanocompósitos de isolado protéico de soro de leite incorporados com agente antiescurecimento. 2013. 133 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Alimentos)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2013.

AZLINA, H. N. et al. Synthesis of SiO<sub>2</sub> nanostructures using sol-gel method. **Acta Physica Polonica A**, v. 129, n. 4, p. 842–844, 2016.

AZZOLINI, J. C.; FABRO, L. F. Monitoramento da eficiência do sistema de tratamento de efluentes de um laticínio da região meio-oeste de Santa Catarina. **Unoesc & Ciência ACET**, v. 4, p. 43-60, 2013.

BAGUS, P. S. et al. The interpretation of XPS spectra: Insights into materials properties. **Surface Science Reports**, v. 68, p. 273–304, 2013.

BALD, J. A. et al. Características físico-químicas de soros de queijo e ricota produzidos no Vale do Taquari, RS. *Revista Jovens Pesquisadores*, Santa Cruz do Sul, v. 4, n. 1, p. 90-99, 2014.

BECHAMBI, O. et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A in the presence of C-doped ZnO: Effect of operational parameters and photodegradation mechanism. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 32, p. 201–210, 2015.

BEKKARI, R. et al. Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 71, p. 181–187, 2017.

BELTRÁN, J. J. et al. Relationship Between Ferromagnetism and Formation of Complex Carbon Bonds in Carbon Doped ZnO Powders. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 21, p. 8808-8819, 2019.

BHARAT, T. C. et al. Synthesis of Doped Zinc Oxide Nanoparticles: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 11, p. 767–775, 2019.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.

BINNIG, G. et al. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. **Physical Review Letters**, v. 49, n. 1, p. 57–61, 1982.

BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. **Surface Science**, v. 152–153, p. 17–26, 1985.

BISPO, G. F. C. et al. Luminescence in undoped CaYAl<sub>3</sub>O<sub>7</sub> produced via the Pechini method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 507, p. 119–130, 2017.

BISWAS, C. et al. Atmospheric growth of hybrid ZnO thin films for inverted polymer solar cells. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 157, p. 1048-1056, 2016.

BODKE, M. R.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. N. Comparative study on zinc oxide nanocrystals synthesized by two precipitation methods. **Cerâmica**, v. 64, p. 91-96, 2018.

BOLAGHI, Z. K.; HASHEMINIASARI, M.; MASOUDPANAH, S. M. Solution combustion synthesis of ZnO powders using mixture of fuels in closed system. **Ceramics International**, v. 44, n. 11, p. 12684-12690, 2018.

BONACCORSO, A. et al. Chemical Analysis of Nickel-Titanium Rotary Instruments with and without Electropolishing after Cleaning Procedures with Sodium Hypochlorite. **Journal of Endodontics**, v. 34, n. 11, p. 1391–1395, 2008.

BORYSIEWICZ, M.A. ZnO as a Functional Material, a Review. *Crystals*, v. 9, n. 505, p. 1-29, 2019.

BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.

BRAGG, W. L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 17, p. 43–57, 1913.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº 53, de 10 de abril de 2013. Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Soro de Leite. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 2013.

BUMBRAH, G. S.; SHARMA, R. M.. Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. **Egyptian Journal of Forensic Sciences**, v. 6, n. 3, p. 209–215, 2016.

CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução. LTC, 2016.

CAMARDA, P. et al. Luminescence mechanisms of defective ZnO nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 16237–16244, 2016.

CAÑAS-CARRELL, J. E. et al. Metal oxide nanomaterials: health and environmental effects. In: NJUGUMA, J. et al. **Health and Environmental Safety of Nanomaterials**. 1. ed. Elsevier, 2014. cap. 10, p. 200–221.

CARTER, M.; SHIEH, J. Microscopy. In: **Guide to Research Techniques in Neuroscience**, 2. ed. Elsevier, 2015. cap. 5, 117-144.

CHEN, L. C. et al. Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 199, n. 2-3, p. 170–178, 2008.

CHEN, Chiang-Ting et al. The effect of C60 on the ZnO-nanorod surface in organic–inorganic hybrid photovoltaics. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 95, n. 2, p. 740–744, 2011.

CHEN, H. et al. Enhanced mechanism investigation on violet-blue emission of ZnO films by incorporating Al and Zn to form ZnO-Al-Zn films. **Optical Materials**, v. 62, p. 505–511, 2016.

CHEN, N. et al. The cytotoxicity of cadmium-based quantum dots. **Biomaterials**, v. 33, n. 5, p. 1238-1244, 2012.

CHEN, T. et al. Preparation and electrical properties of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based multilayer varistors with base metal nickel inner electrodes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 7, p. 3024–3032, 2017.

CHEYSAAC, P. et al. Vapor-liquid-solid mechanisms: Challenges for nanosized quantum cluster/dot/wire materials. **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 044315(1)-044315(12), 2006.

CULLITY, B. D. Summary for Policymakers. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 1956. p. 1–30.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. et al. The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91–112, 2016.

DAS, D. et al. Insights into Metal Oxide and Zero-Valent Metal Nanocrystal Formation on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces during Sol-Gel Process. *Nanomaterials*, v. 8, n. 403, p. 1-10, 2018.

DASH, D.; PANDA, N. R.; SAHU, D. Photoluminescence and photocatalytic properties of europium doped ZnO nanoparticles. ***Applied Surface Science***, v. 494, p. 666–674, 2019.

DENSIMONI, E.; BRUNETTI, B. X-Ray Photoelectron Spectroscopic Characterization of Chemically Modified Electrodes Used as Chemical Sensors and Biosensors: A Review. ***Chemosensors***, v. 3, p. 70-117, 2015.

DEVARAJ, R.; KARTHIKEYAN, K.; JEYASUBRAMANIAN, K. Synthesis and properties of ZnO nanorods by modified Pechini process. ***Applied Nanoscience***, v. 3, n. 1, p. 37–40, 2013.

DIMITRIJEV, S. *Understanding Semiconductor Devices*. Oxford University Press, 2000.

DISAJ, S. M. et al. Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. ***Materials Science and Engineering C***, v. 44, p. 278–284, 2014.

ECKERT, M. Max von Laue and the discovery of X-ray diffraction in 1912. ***Annalen der Physik (Berlin)***, v. 524, n. 5, p. A83–A85, 2012.

EDVINSSON T. Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures. ***Royal Society Open Science***, v. 5, p. 180387(1)- 180387(17), 2018.

EPP, J. X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In: Hubschen, G. et al. ***Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods***. 1. ed. Elsevier, 2016. cap. 4, p. 81-124.

FAN J. C. et al. P-type ZnO materials: theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 6, p. 874–985, 2013.

FARADAY, M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 147, p. 145–181, 1857.

FILHO SOUSA, P. C.; SERRA, O. A. Metodologias de síntese em fase líquida para a obtenção de nanomateriais Inorgânicos à base de terras raras. **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 679-696, 2015

FRANKEL R. S.; AITKEN D. W. Energy-Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 24, p. 557-566, 1970.

FU, Y. Q. et al. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 606–619, 2010.

GHASABAN, S. et al. Simple mass production of zinc oxide nanostructures via low-temperature hydrothermal synthesis. **Materials Research Express**, v. 4, n. 3, p. 035010, 2017.

GILLILAND, G. D. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 18, p. 99-399, 1997.

GOAD, M. A.; HAMAD, R. Synthesis of Nano-fillers from Local Materials by Two Different Methods. **International Journal of Engineering and Information Systems**, v. 1, n. 5, p. 14–21, 2017.

GOPAL, V. R. V.; KAMILA, S. Effect of temperature on the morphology of ZnO nanoparticles: a comparative study. **Applied Nanoscience**, v. 7, n. 3–4, p. 75–82, 2017.

GREGORCZYK, K.; KNEZ, M. Hybrid nanomaterials through molecular and atomic layer deposition: Top down, bottom up, and in-between approaches to new materials. **Progress in Materials Science**, v. 75, p. 1–37, 2016.

GUIMARÃES, P. M. R. et al. Fermentation of lactose to bioethanol by yeasts as part of integrated solutions for the valorization of cheese whey. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 3, p. 375-388, 2010.

GUO, J. et al. Highperformance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles. **Sensors Actuators B**, v. 199, p. 339–345, 2014.

GURAV, A. B. et al. Superhydrophobic Coatings prepared from methylmodified silica Particles using simple dip-coating method. **Ceramics International**, v. 41, n. 2, p. 3017-3023, 2015.

HAN, S. H. et al. Synthesis and characterization of novel zinc precursors for ZnO thin film deposition by atomic layer deposition. **Dalton Transactions**, v. 49, p. 4306-4314, 2020.

HART, J. N. et al. *Band gap* modification of ZnO and ZnS through solid solution formation for applications in photocatalysis. **Energy Procedia**, v. 60, n. C, p. 32–36, 2014.

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

HILAL, N. et al. Mechanical Characterization of Membranes. In: TANG, C. Y.; YANG, Z. **Transmission Electron Microscopy (TEM)**. 1.ed. Elsevier, 2017. cap., p. 145-149.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Introduction to nanoparticles and nanomaterials. In:\_\_\_\_. **Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications**. 1. ed. Wiley Online Library, 2013. cap. 1, p. 1-24.

HOSSEINI, S. M. et al. Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 640, p. 408–415, 2015.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2005.

JACOBSSON, T. J. Synthesis and characterisation of ZnO nanoparticles: An experimental investigation of some of their size dependent quantum effects. **Materials Chemistry**, 2009.

JANGIR, L. K. et al. Investigation of luminescence and structural properties of ZnO nanoparticles, synthesized with different precursors. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 1, p. 1413-1421, 2017.

JANOTTI, A; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.

JARAMILLO, A. F. et al. Estimation of the surface interaction mechanism of ZnO nanoparticles modified with organosilane groups by Raman Spectroscopy. **Ceramics International**, v. 43, n. 15, p. 11838–11847, 2017.

JEONG, Gyu-Seob et al. Review of CMOS Integrated Circuit Technologies for High-Speed Photo-Detection. *Sensors (Basel)*, v. 17, n.9, p. 1-40, 2017.

JOSHI B. N, et al. Enhanced photocatalytic performance of graphene–ZnO nanoplatelet composite thin films prepared by electrostatic spray deposition. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 3647–3654, 2014.

KADDES, M. et al. Structural, electrical and optical properties of ZnO nanoparticle: combined experimental and theoretical study. **Applied Physics A**, v. 124, p. 1-7, 2018.

KAHOULI, M. et al. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by direct precipitation method. **Superlattices and Microstructures**, v. 85, p. 7–23, 2015.

KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and Characteristics of Complex Multicomponent Oxides Prepared by Polymer Complex Method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 72, n. 7, p. 1427–1443, 1999.

KAYANI, Z. M.; SALEEMI, F; BATOOL, I. Effect of calcination temperature on the properties of ZnO nanoparticles. **Applied Physics A**, v. 119, p. 713–720, 2015.

KHAN, I. et al. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 7, p. 908-931, 2019.

KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley & Sons, 1976.

KLEMM, R.; KLEMM, D. Value of Gold in Ancient Egypt. In: \_\_. **Gold and Gold Mining in Ancient Egypt and Nubia**. 1. ed. Springer, 2013. cap. 2, p. 21–27.

KLINGSHIRN, C. F. et al. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications, Springer, New York, 2010.

KLINGSHIRN, C. et al. “65 years of ZnO research - old and very recent results,” **Physica Status Solidi**, v. 247, n. 6, p. 1424–1447, 2010.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2833–2881, 2014.

KOREPANOV, V. I. et al. Phonon confinement and size effect in Raman spectra of ZnO nanoparticles. **Heliyon**, v. 5, n. 2, p. 1-13, 2019.

KOROTIN, M. A. et al. Evidence of random distribution of carbon impurities in oxygen sites of zinc oxide. **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v. 545, n. 15, p. 172-175, 2018.

KOUHNAVARD, M. et al. A review of semiconductor materials as sensitizers for quantum dot-sensitized solar cells. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 37, p. 397–407, 2014.

KRÓL, A. et al. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 37–52, 2017.

KULKARNI, S. S. et al. Optical and Structural Properties of Zinc Oxide Nanoparticles. **International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)**, v. 2, n. 1, p. 14–18, 2015.

KUMAR, H.; RANI, R. Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route. **International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy**, v. 14, p. 26–36, 2013.

KUMAR, R. et al. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 82–84, 2008.

KUMAR, R. et al. Antimicrobial properties of ZnO nanomaterials: A review. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 3940–3961, 2017.

KUMARI, V. et al. S-, N- and C-doped ZnO as semiconductor photocatalysts: A review. **Frontiers of Materials Science**, v. 13, p. 1–22, 2019.

LAVAND, A. B.; MALGHE, Y. S. Synthesis, Characterization, and Visible Light Photocatalytic Activity of Nanosized Carbon Doped Zinc Oxide. **International Journal of Photochemistry**, v. 2015, p. 1-9, 2015.

LEE, H. J. Design and development of anti-icing textile surfaces. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 13, p. 5114–5120, 2012.

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

LIAO, T. W. et al. TiO<sub>2</sub> Films Modified with Au Nanoclusters as Self-Cleaning Surfaces under Visible Light. **Nanomaterials**, v. 8, n. 30, p. 1-9, 2018.

LIANG, Shuai et al. A novel ZnO nanoparticle blended polyvinylidene fluoride membrane for anti-irreversible fouling. **Journal of Membrane Science**, v. 394–395, p. 184–192, 2012.

LILENSTEN, L. et al. Kinetic study on lithium-aluminosilicate (LAS) glass-ceramics containing MgO and ZnO. **Ceramics International**, v. 40, n. 8, p. 11657–11661, 2014.

LIN, K. F. et al. *Band gap* variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. **Chemical Physics Letters**, v. 409, n. 4–6, p. 208–211, 2005.

LIN Ping-Shang et al. Techniques for physicochemical characterization of nanomaterials. **Biotechnology Advances**, v. 32, p. 711-726, 2014

LIN, R. et al. Raman scattering enhancement of a single ZnO nanorod decorated with Ag nanoparticles: synergies of defects and plasmons. **Optics Letters**, v. 43, p. 2244-2247, 2018.

LIU, S.; SU, X. The synthesis and application of doped semiconductor nanocrystals. **Analytical Methods**, v. 5, n. 18, p. 4541–4548, 2013.

MA, H. et al. Synthesis of visible light responsive ZnO–ZnS/C photocatalyst by simple carbothermal reduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 102, p. 417–423, 2011.

MACHADO, L. D. B.; MATOS, J. R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. **In:** CANEVAROLO JUNIOR., S.V., (Ed.). Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artliber, p.229-261, 2004.

MADDAHI, P. et al. Effect of doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles: study of antibacterial properties. **Materials Science-Poland**, v. 32, n. 2, p. 130-135, 2014.

MADHUMITHA, G.; ELANGO, G.; ROOPAN, S. M. Biotechnological aspects of ZnO nanoparticles: overview on synthesis and its applications. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 100, p. 571–581, 2016.

MANIKANDAN, A. Rare earth element (REE) lanthanum doped zinc oxide (La: ZnO) nanomaterials: Synthesis structural optical and antibacterial studies. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 723, p. 1155-1161, 2017.

MANJUNATHA, S. B. et al. Nanotechnology and its applications in agriculture : A review. **J. Farm. Science**, v. 29, n. 1, p. 1–13, 2016.

MARIN, R. et al. Europium-doped ZnO Nanosponges – Controlling Optical Properties and Photocatalytic Activity. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, p. 3009-3919, 2019.

MARTIGNAGO, M.; et al, Grape production knowledge of viticulturists and scientists. **Interciencia**, v. 41, n. 12, p. 857–861, 2016.

MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

MAYRINCK, C. et al. Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, 2014.

MELO Jr, M. A. M. et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Revista Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872-1878, 2012.

MIHINDUKULASURIYA, S. D. F.; LIM, T. F. Nanotechnology Development in Food Packaging: A Review. **Trends in Food Science and Technology**, v.40, p.149-167, 2014.

MISHRA, P. K. et al. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 12, p. 1825–1834, 2017.

MO, D. et al. Cadmium-containing quantum dots: properties, applications, and toxicity. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 101, p. 2713–2733, 2017.

MORA FONZ, D. et al. Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable? **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 12, p. 5306-5320, 2017.

MORKOÇ, H; ÖZGÜR, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology, John Wiley & Sons, New York, 2008.

MORNANI, E. G. et al. Effect of calcination temperature on the size and optical properties of synthesized ZnO nanoparticles. **Journal of Ovonic Research**, v. 12, n. 2, p. 75–80, 2016.

NENAVATHU, B. P. et al. Synthesis, characterization and enhanced photocatalytic degradation efficiency of Se doped ZnO nanoparticles using trypan blue as a model dye. **Applied Catalysis A: General**, v. 459, p. 106–113, 2013.

NEVES B. R. A.; VILELA J. M. C.; ANDRADE M. S. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. **Cerâmica**, v.44, n.290, P. 212-219, 1998.

NOZIK, A. J. Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots. **Chemical Physics Letters**, v. 457, p. 3–11, 2008.

NUNES, L.; SANTOS, M. G. Caracterização físico-química de soros obtidos de diferentes tipos de queijos. **Horizonte Científico**, v. 9, p. 1-18, 2015.

ONG, S. A. et al. Solar photocatalytic degradation of mono azo methyl orange and diazo reactive green 19 in single and binary dye solutions: Adsorbability vs photodegradation rate. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 5, p. 3405–3413, 2013.

ORTEGA, S. et al. Bottom-up engineering of thermoelectric nanomaterials and devices from solution-processed nanoparticle building blocks. **Chemical Society Reviews**, v. 46, p. 3510-3528, 2017.

OSKAM, G. Metal oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and application. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 37, n. 3, p. 161–164, 2006.

OSMAN, H. et al. Synthesis of ZnO/C nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 42, n. 8, p. 10237-10241, 2016.

OUN, A. A.; SHANKAR, S.; RHIM, Jong-Whan. Multifunctional nanocellulose/metal and metal oxide nanoparticle hybridnanomaterials. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 60, n. 3, p. 1-26, 2020.

OUYANG, H. et al. Synthesis of carbon doped ZnO with a porous structure and its solar-light photocatalytic properties. **Materials Letters**, v. 111, p. 217–220, 2013.

ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005.

PAN, L. et al. MOF-derived C-doped ZnO prepared via a two-step calcination for efficient photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 189, p. 181–191, 2016.

PARK S.; KIM J.; PARK, C. H. Superhydrophobic Textiles: Review of Theoretical Definitions, Fabrication and Functional Evaluation. **Journal of Engineered Fibers and Fabrics**, v. 10, n.4, p. 1-7, 2015.

PATTEKARI, P. et al. Top-down and bottom-up approaches in production of aqueous nanocolloids of low solubility drug paclitaxel. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 19, p. 9014–9019, 2011.

PATTERSON, J. P. et al. Soft nanomaterials analysed by in situ liquid TEM: Towards high resolution characterisation of nanoparticles in motion. **Perspectives in Science**, v. 6, p. 106–112, 2015.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. Cengage Learning, 2016.

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

PESCUMA, M. et al. Functional fermented whey-based beverage using lactic acid bacteria. **International Journal of Food Microbiology**, v. 141, p. 73-81, 2010.

PIMENTA, M.; MELO, C. P. Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias estratégicas**, v. 9, n. 18, p. 9-21, 2004.

POPA, M.; FRANTTI, J.; KAKIHANA, M. Characterization of LaMeO<sub>3</sub> (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method. **Solid State Ionics**, v. 154–155, p. 135–141, 2002.

PRABHU, Y. T. et al. Synthesis of ZnO Nanoparticles by a Novel Surfactant Assisted Amine Combustion Method. **Advances in Nanoparticles**, v. 02, n. 01, p. 45–50, 2013.

PRADO, L. R. et al. Influence of the synthesis method on the preparation of barium titanate nanoparticles. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 103, p. 12–20, 2016.

PUSHIE, M J. et al. Elemental and chemically specific X-ray fluorescence imaging of biological systems. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 17, p. 8499-8541, 2014.

RAGOUSI, Maria-Eleni; TORRES, T. Organic Photovoltaics. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 112-125, 2015.

RAJAMANICKAM, D.; SHANTHI, M. Photocatalytic degradation of an organic pollutant by zinc oxide – solar process. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1858–S1868, 2016.

RAJI, R.; GOPCHANDRAN, K. G. ZnO nanostructures with tunable visible luminescence: Effects of kinetics of chemical reduction and annealing. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 2, p. 51-59, 2017.

RAMANIAH, L. M.; NAIR, S. V. Electronic structure of semiconductor quantum dots. **Physica B: Condensed Matter**, v. 212, p. 245–250, 1995.

RAOUFI, D. Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 134, p. 213–219, 2013.

RAUF, M. A.; ASHRAF, S. Salman. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1–3, p. 10–18, 2009.

RAZEGHI, M. Fundamentals of Solid State Engineering. Kluwer Academic Publishers, 2002.

REIMER, L.; KOHL, H. Transmission Electron Microscopy. Springer-Verlag New York, 2008.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RIVAS, J. et al. Aerobic biodegradation of precoagulated cheese whey wastewater. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2511-2517, 2011.

ROCHA, F. S. et al. Experimental methods in chemical engineering: Ultraviolet visible spectroscopy—UV-Vis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 12, p. 2512, 2018.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, n. 4, p. 1–9, 2012.

RODRIGUES, E. S. et al. ZnO nanoparticles with tunable band-gap obtained by modified Pechini method. **Applied Physics A**, v. 125, n. 504, p. 1-6, 2019.

RODRIGUES, F. G. F.; BRIZOLA, A. Radiação de baixa frequência e possível influência nociva a sistemas biológicos. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 41, n. 3, e20180289, 2019.

SAGADEVAN S. Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review. **Nanoscience and Nanotechnology**, v. 3, n. 3, p. 62–74, 2013.

SAJI, V. S. et al. Nanotechnology in biomedical applications: a review. **International Journal of Nano and Biomaterials**, v. 3, n. 2, p. 119, 2010.

SAMADI, M. et al. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2–19, 2016.

SATYANARAYANA, T.; REDDY, S. S. A Review on Chemical and Physical Synthesis Methods of Nanomaterials. **International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology**, v. 6, n. 1, p. 2885-2889, 2018.

SEIFAN, M. et al. Bio-reinforced self-healing concrete using magnetic iron oxide nanoparticles. **Applied microbiology and biotechnology**, v. 102, n. 5, p.2167-2178, 2018.

SERPA, L.; PRIAMO, W. L.; REGINATTO, V. Destino Ambientalmente Correto a Rejeitos de Queijaria e Análise de Viabilidade Econômica. 2nd International Workshop: Advances in Cleaner Production, 2009.

SHARMA, A. et al. Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel route. **Surface Science**, v. 606, n. 3–4, p. L13–L17, 2012.

SHUKLA, R. et al. Soybeans as a Phytochemical Reservoir for the Production and Stabilization of Biocompatible Gold Nanoparticles. **Small**, v. 4, n. 9, p. 1425–1436, 2008.

SILVA, I. M. P. et al. Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO: N). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 417, p. 89–100, 2016.

SMITH, A. M.; NIE, S. Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and *Band gap* Engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 2, p. 190–200, 2010.

SOARES, V. A. Green synthesis of ZnO nanoparticles using whey as an effective chelating agent. **Materials Letters**, v. 259, p. 1-4, 2020.

SOLANKI, J. N; MURTHY Z. V. P. Controlled size silver nanoparticles synthesis with water-in-oil microemulsion method: A topical review. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 22, p. 12311–12323, 2011.

SONG, C. Q. et al. Highly efficient field emission properties of a novel layered VS<sub>2</sub>/ZnO nanocomposite and flexible VS<sub>2</sub> nanosheet. **Journal Materials Chemicals C**, v. 2, p. 4196–4202, 2014.

SOWRI BABU, K. et al. Annealing effects on photoluminescence of ZnO nanoparticles. **Materials Letters**, v. 110, p. 10–12, 2013.

STANKEY, J. A. et al. Evaluation of X-ray fluorescence spectroscopy as a method for the rapid and direct determination of sodium in cheese. **Journal of Dairy Science**, v. 98 n. 8, p. 5041-5051, 2015.

SUÁREZ-GÓMEZ, A.; RODRÍGUEZ-IGLESIAS, V. A 'Universal' Bottom-up Sol-gel Based Synthesis of Pzt (1-x)/x Submicrometric Structures: 1. Dynamic Light Scattering Characterization of Precursor Stability and Aggregation Kinetics. **Materials Research**, v. 18, n. 4, p. 798–805, 2015.

SUBEDI, S. K. An Introduction to Nanotechnology and Significant Figures. **The Himalayan Physics**, v. 4, n. 4, p. 78–81, 2013.

SUN, X. W. et al. A zno nanorod inorganic/organic heterostructure light-emitting diode emitting at 342 nm. **Nano Letters**, v. 8, n. 4, p. 1219–1223, 2008.

SUN, X. et al. Container Effect in Nanocasting Synthesis of Mesoporous Metal Oxides. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 37, p. 14542-14545, 2011.

SUNDE, T. O. L.; GRANDE, T.; EINARSRUD, Mari-Ann. Modified Pechini Synthesis of Oxide Powders and Thin Films. **In: Handbook of Sol-Gel Science and Technology**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 1089–1118.

TANIGUCHI, N. On the Basic Concept of Nanotechnology. **In: Proceedings of the International Conference on Production Engineering**, 1974, Tokyo.

TAUNK, P. B. et al. Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method. **Journal of Radiation Research and Applied Sciences**, v. 8, p. 433-438, 2015.

TEIXEIRA, L. V.; FONSECA, L. M. Perfil físico-químico do soro de queijos mozzarella e minas-padrão produzidos em várias regiões do estado de Minas Gerais. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v. 60, n. 1, p. 243-250, 2008.

TEO, B. K.; SUN, X. H. From Top-Down to Bottom-Up to Hybrid Nanotechnologies: Road to Nanodevices. **Journal of Cluster Science**, v. 17, n. 4, p. 529–540, 2006.

THEERTHAGIRI, J. et al. A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications. **Nanotechnology**, v. 30, p. 1-27, 2019.

TODESCATO, F. et al. Engineering of Semiconductor Nanocrystals for Light Emitting Applications. **Materials**, v. 9, n. 8, p. 672, 2016.

TORRES-HERNÁNDEZ, J. R. et al. Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles modified with Cu. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 37, p. 87–92, 2015.

TU, N. et al. Effects of carbon on optical properties of ZnO powder. **Journal of Luminescence**, v. 174, p. 6–10, 2016.

ULLAH, H. et al. Sonochemical driven ultrafast facile synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles: growth mechanism structural electrical and hydrogen gas sensing properties. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 484–490, 2017.

VAN NGO, G. et al. Synthesis of ZnO nanoparticles with tunable size and surface hydroxylation. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, p. 1-15, 2012.

VIVES, S.; GAFFET, E.; MEUNIER, C. X-ray diffraction line profile analysis of iron ball milled powders. **Materials Science and Engineering: A**, v. 366, n. 2, p. 229–238, 2004.

XIN, M. Effect of Eu doping on the structure, morphology and luminescence properties of ZnO submicron rod for white LED applications. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 12, p.177–182, 2018.

XING, L. L. et al. Realizing room-temperature self-powered ethanol sensing of Au/ZnO nanowire arrays by coupling the piezotronics effect of ZnO and the catalysis of noble metal. **Applied Physics Letters**, v. 104, p. 1–5, 2014.

XU, Lin-hua et al. Metal Oxide Nanostructures: Synthesis, Properties, and Applications. **Journal of Nanotechnology**, v. 2015, p. 1–3, 2015.

XU, Yan et al. Simple synthesis of ZnO nanoflowers and its photocatalytic performances toward the photodegradation of metamitron. **Materials Research Bulletin**, v. 76, p. 235–239, 2016. Disponível em:

ZHANG, L. et al. Synthesis of ZnO doped high valence S element and study of photogenerated charges properties. **RSC Advances**, v. 9, n.8, p. 4422-4427, 2019.

ZHANG, Zheng-Yong; XIONG, Huan-Ming. Photoluminescent ZnO Nanoparticles and Their Biological Applications. **Materials**, v. 8, p. 3101-3127, 2015.

ZHAO, F. et al. Highly efficient solar vapour generation via hierarchically nanostructured gels. **Nature Nanotechnology**, v. 13, n. 6, p. 489–495, 2018.

ZHOU, W.; COLEMAN, J. J. Semiconductor quantum dots. **Solid state and materials science**, v. 20, n. 6, p. 352–360, 2016.

WANG Y.; HERRON N. Chemical Effects on the Optical Properties of Semiconductor Particles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 19, p. 5005–5008, 1987.

WANG, H. et al. Controllable preferential-etching synthesis and photocatalytic activity of porous ZnO nanotubes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 31, p. 11738–11743, 2008.

WANG, R. et al. Transmission electron microscopy. In: **Springer Tracts in Modern Physics**, 2018.

YANG, J. et al. Synthesis of S-doped hierarchical ZnO nanostructures via hydrothermal method and their optical properties. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, n. 2, p. 1785–1792, 2017.

YU, Z. et al. Crystallinity-dependent substitutional nitrogen doping in ZnO and its improved visible light photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 400, p. 18–23, 2013.

## APÊNDICE A - PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### *Artigos Publicados*

- ✓ E.S. Rodrigues, M.S. Silva, W.M. Azevedo, S.S. Feitosa, A. Stingl, P.M.A. Farias. Applied Physics A - Materials Science & Processing, v. 125, p. 1-6, 2019. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2805-4>.
- ✓ V.A. Soares, M.J.S. Xavier, E.S. Rodrigues, C.A. de Oliveira, P.M.A. Farias, A. Stingl, N.S. Ferreira, M.S. Silva. Materials Letters, v. 259, p. 1-4, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126853>.

### *Artigos em Preparação*

- ✓ São dois artigos em preparação: um relacionado a dopagem com terras raras e outro referente a atividade fotocatalítica.

### *Trabalhos apresentados em Eventos*

- ✓ E. S. Rodrigues, M. S. Silva, W. M. Azevedo, S. S. Feitosa, A. Stingl e P. M. A. Farias. ZnO nanoparticles with tunable gap (Encontro de Outono da SBF 2019).
- ✓ E. S. Rodrigues, M. S. Silva, W. M. Azevedo, S. S. Feitosa, A. Stingl e P. M. A. Farias. Nanopartículas de ZnO dopadas com carbono via novo método Sol-Gel (I Workshop Internacional do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da UFRPE, 2020).

### *Submissão de Patente*

- ✓ E.S. Rodrigues, M.S. Silva, V.A. Soares e C.A. de Oliveira. Número do registro: A 50800/2019-1, Título: "Method of producing a metal or metal oxide

nanoparticle”, Instituição de registro: Österreichisches Patentamt. Depósito: 13/09/2019.

## APÊNDICE B - HISTÓRICO ESCOLAR

Histórico Atualizado



### HISTÓRICO ESCOLAR STRICTO SENSU

(baseado na Res. 10/08 do CCEPE)

DADOS PESSOAIS DO ALUNO					
NOME COMPLETO: ERIVERTON DA SILVA RODRIGUES					CPF: 052.239.604-67
FILIAÇÃO: Luis Rodrigues da Silva e Lucia de Fatima da Silva Rodrigues					
DATA NASCIMENTO: 27/08/1983	CIDADE: Alagoa Grande	ESTADO: Paraíba			
IDENTIDADE: 2647263	ORG. EXP.: SSP/PB	DATA: 03/05/1999			
DADOS DO CURSO					
NOME: Pós-Graduação em Ciência de Materiais			NÍVEL: <input type="checkbox"/> MEST <input checked="" type="checkbox"/> DOUT <input type="checkbox"/> MESTPROF		
CONVENIO COM OUTRAS IES:			<input type="checkbox"/> MINTER <input type="checkbox"/> DINTER		
ÁREA CONCENTRAÇÃO: Materiais Não Metálicos					
DATA MATRÍCULA INICIAL: Agosto/2016			DATA DA COLAÇÃO DE GRAU: #####		
ORIENTADOR: Patricia Maria Albuquerque de Farias					CPF: 820.658.294-00
DADOS ACADEMICOS					
RENDIMENTO ACADÊMICO (valor numérico, calculado em conformidade com o Artigo no. 36 da Res.10/08): 3,81					
CODIGO DISCIPLINAS	NOME DAS DISCIPLINAS OBRIGATORIAS CURSADAS	CARGA HORÁRIA	SEMESTRE/ANO	CONCEITO OBTIDO	No. DE CRÉDITOS
MTR900	Introdução à Ciência de Materiais	60	2/2016	A	4
MTR912	Seminários da Pós-Graduação I	30	2/2016	A	2
MTR904	Preparação e Caracterização de Materiais I	60	2/2016	A	4
MTR908	Estudo Dirigido I	60	1/2017	A	4
MTR914	Seminários da Pós-Graduação II	30	1/2017	A	2
MTR920	Colóquios II	60	2/2017	A	4
MTR910	Estudo Dirigido II	60	2/2017	A	4
MTR906	Preparação E Caracterização De Materiais II	60	2/2017	B	4
#####TOTAL DE CRÉDITOS					28
CODIGO DISCIPLINAS	NOME DAS DISCIPLINAS ELETIVAS CURSADAS	CARGA HORÁRIA	SEMESTRE/ANO	CONCEITO OBTIDO	No. DE CRÉDITOS
MTR 980	Tópicos em Ciência de Materiais I (Nanobiotecnologia)	60	1/2017	A	4
MTR 980	Tópicos em Ciência de Materiais I (Caracterização Físico-Química De Nanomateriais)	60	1/2018	A	4
MTR982	Tópicos em Ciência de Materiais II (Redação Científica)****	60	2/2018	B	4
MTR980	Tópicos em Ciência de Materiais I (Nanobiointerfaces e Dispositivos Bioanalíticos)****	60	2/2018	A	4
#####TOTAL DE CRÉDITOS					16
TÍTULO DA TESE/DISSERTAÇÃO			DATA DA DEFESA	CONCEITO (*)	No. DE CRÉDITOS (**)
#####			#####	#####	
#####TOTAL GERAL DE CRÉDITOS (1+2+3)					44
(*) Colocar: APR – aprovado REP – reprovado (**) Quando se aplicar					
Equivalência de Disciplinas: Cursadas em outro Programa na UFPE: **** Disciplinas convalidadas neste Programa de Pós-Graduação com aprovação da Comissão do Colegiado em reunião de 16/10/2018.					
DADOS GERAIS					
FEZ EXAME DE QUALIFICAÇÃO: <input type="checkbox"/> NÃO <input checked="" type="checkbox"/> SIM, Data: 18/06/2019. Resultado: <input checked="" type="checkbox"/> APR <input type="checkbox"/> REP					
TRANCOU MATRÍCULA(Conf. Art. 18 II da Res. 10/08): <input checked="" type="checkbox"/> NÃO <input type="checkbox"/> SIM, Período Total:					
FEZ JUS A PRORROGAÇÃO(conf. Art. 18 I da Res. 10/08): <input checked="" type="checkbox"/> NÃO <input type="checkbox"/> SIM, Período Total:					

Em 15/07/2020

## APÊNDICE C - ARTIGOS

### Artigos Publicados

Applied Physics A (2019) 125:504  
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2805-4>

Applied Physics A  
 Materials Science & Processing



## ZnO nanoparticles with tunable bandgap obtained by modified Pechini method

E. S. Rodrigues<sup>1,2</sup> · M. S. Silva<sup>1</sup> · W. M. Azevedo<sup>2</sup> · S. S. Feitosa<sup>1</sup> · A. Stingl<sup>3</sup> · P. M. A. Farias<sup>2</sup>

Received: 25 April 2019 / Accepted: 9 July 2019  
 © Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

### Abstract

Zinc oxide nanoparticles (N–ZnO) obtained by the Pechini method and calcined using a closed clay container are the focus of the present work. The synthetic route includes a modification in the calcination process (modified Pechini method), that is, without the change in the calcination process. The modified calcination process carried out in a clay container allows for the tunability of the ZnO bandgap. To characterize the materials, X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and UV–visible (UV–Vis) spectroscopy have been performed. The analysis of UV–Vis absorption measurements allows us to conclude that the bandgap of N–ZnO can be tuned from 2.8 to 3.04 eV for ZnO–CC:400 and ZnO–CC:600 (samples of carbon-doped N–ZnO or C–N–ZnO), respectively, which are smaller than the ZnO bulk value of 3.37 eV. This gives rise to new possibilities of adaptation for the N–ZnO to new applications by shifting the bandgap from the UV to the visible region. The XRD and TEM measurements show that all samples are highly crystalline and have small grain sizes, confirming that the ethylene glycol seems to be a useful polymerizing agent for the preparation of C–N–ZnO.

### 1 Introduction

The interest of the community of researchers is growing regarding studies with and on nanoparticles; recently, significant attention has been paid to nanotechnology studies, for example, interest in nanoparticles containing transition metals, such as Ti, Ni, Zn, and Pb, has risen dramatically [1–9]. The study of nanoparticles of metal oxides is a promising field that is experiencing a rapid increase in interest, mainly because of their technological applications, such as photocatalysis, cosmetic applications, gas/chemical sensors [10, 11], optoelectronics [12], laser diodes [13], piezotronics [14], and field-emission devices [15]. The physical and chemical properties of nanoparticles are different when compared with the bulk materials, and the reason for this is the fact that the properties of materials change, as their size approaches the nanoscale as a consequence of the small

percentage of atoms at the material surface and due to the number of dangling bonds. Another consequence of the small size of nanoparticles is their large surface area [1–3].

Zinc oxide (ZnO) is a wide bandgap semiconductor (3.37 eV) with the wurtzite structure ( $a=b=3.250$  Å and  $c=5.206$  Å) [4–6]. It easily crystallizes in the form of nanoparticles, which may be the reason for changes in some of its properties. ZnO has been studied intensively in recent years due to its low cost, nontoxicity, and simplicity in synthesizing nanoparticles. The main applications of ZnO include solar energy conversion, photocatalysis for partial or total mineralization of organic compounds, nonlinear optics, varistors, UV-blocking devices, and gas-sensing materials [7, 8]. The control and adjustment of the synthesis parameters, such as pressure, temperature, use of catalysts and/or substrates, atmosphere, addition of dopants, and the nature of the starters, strongly interfere with the properties of the N–ZnO [4–9, 16–18].

Several methods for the synthesis of N–ZnO have been reported in the literature [19], including sol–gel [20], hydrothermal [21], precipitation [22], microemulsion [23], electrospinning [24], spray pyrolysis [25], and solution combustion synthesis methods [26, 27]. Some methods are expensive and involve toxic substances in the preparation of materials. In contrast, the Pechini synthesis method [28] is an easy, straightforward, very efficient and rapid process

✉ E. S. Rodrigues  
 erivertonr@hotmail.com

<sup>1</sup> Physics Department, Federal Institute of Education, Science and Technology of Sertão Pernambucano, Salgueiro, PE 56000-000, Brazil

<sup>2</sup> Postgraduate Program in Materials Science, Federal University of Pernambuco, Recife, PE 50670-901, Brazil

<sup>3</sup> Phornano Holding GmbH, Korneuburg, Austria



## Green synthesis of ZnO nanoparticles using whey as an effective chelating agent



V.A. Soares<sup>a</sup>, M.J.S. Xavier<sup>a</sup>, E.S. Rodrigues<sup>a,b</sup>, C.A. de Oliveira<sup>a</sup>, P.M.A. Farias<sup>b</sup>, A. Stingl<sup>c</sup>, N.S. Ferreira<sup>d</sup>, M.S. Silva<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Physics Department, Federal Institute of Education, Science and Technology of Sertão Pernambucano, 56000-000 Salgueiro, PE, Brazil

<sup>b</sup> Postgraduate Program in Materials Science, Federal University of Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

<sup>c</sup> Phormano Holding GmbH, Korneuburg, Austria

<sup>d</sup> Physics Department, Federal University of Sergipe, 49100-000 São Cristóvão, SE, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 September 2019

Received in revised form 16 October 2019

Accepted 20 October 2019

Available online 24 October 2019

#### Keywords:

Green synthesis

Whey

ZnO

Nanoparticles

### ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) nanoparticles were successfully synthesized using a whey-assisted sol-gel method. X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy analysis revealed a wurtzite crystalline structure for ZnO nanoparticles with no impurities present. Transmission electron microscopy (TEM), (XRD) observations, and UV-Vis absorption spectroscopy results showed that with an increase in calcination temperature from 400 to 1000 °C, the size of nanoparticles increases from 18.3 to 88.6 nm, while their optical band gap energy decreases to ~3.25 eV. The whey-assisted sol-gel method proved to be highly efficient for the synthesis of crystalline ZnO nanoparticles whose applications are of great interest in material science technology.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a wide band-gap II-VI semiconductor with high binding energy [1,2]. For past decades, considerable attention has been given to ZnO nanoparticles due to their great potential as solar cell windows [3,4], transparent electrodes [5], gas sensors, varistors [6], and photocatalysts for the purification and decomposition of pollutants. Many investigations have shown that distinctive synthesis routes have used to obtain nanosized ZnO particles [1,2]. However, new strategies have been advanced for low-cost nanoparticle synthesis with the use of a diverse array of material types—organic, inorganic, and biological—in search of improvements that aims to control the size, shape, structure, morphology, and material properties [1–11]. In search of an even more eco-friendly, economical and reliable process, we sought to develop a green synthesis route using salts (nitrates, chlorates, and sulfates) as the starting material and whey as an effective chelating agent instead of conventional analytical reagents.

Whey is a by-product of milk fats and casein precipitate formed during cheese making. It accounts for 85–90% of milk volume and is considered one of the main pollutants of the dairy industry. Fur-

thermore, it is a highly harmful waste to the environment (soil, springs, etc.) because of its biochemical oxygen demand approximately one hundred times the value generated by domestic sewage [12]. However, whey retains most of the milk's nutrients, such as lactose soluble proteins, minerals, vitamins, and non-soluble nitrogen. The proteins present in whey are of great interest in many aspects for several applications prior to their high biological value. They are rich in branched-chain essential amino acids (leucine, isoleucine, and valine) and have a certain affinity for metal ions which may control the size and morphology of the nanostructured ZnO [12–13].

The present work reports on the synthesis and characterization of ZnO nanoparticles obtained by using whey as a novel, inexpensive, and eco-friendly chelating agent that to the best of our knowledge has not been reported so far. The results obtained by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, selected area electron diffraction, Raman spectroscopy, and UV-vis absorbance analysis were discussed.

### 2. Experimental

All reactants were purchased from Merck KGaA, Darmstadt, Germany and used without additional purification unless otherwise specified. The typical procedures used in preparing ZnO nanoparticles are described as follows: Firstly, zinc citrate was

\* Corresponding author.

E-mail address: [torrex2003@yahoo.com.br](mailto:torrex2003@yahoo.com.br) (M.S. Silva).