

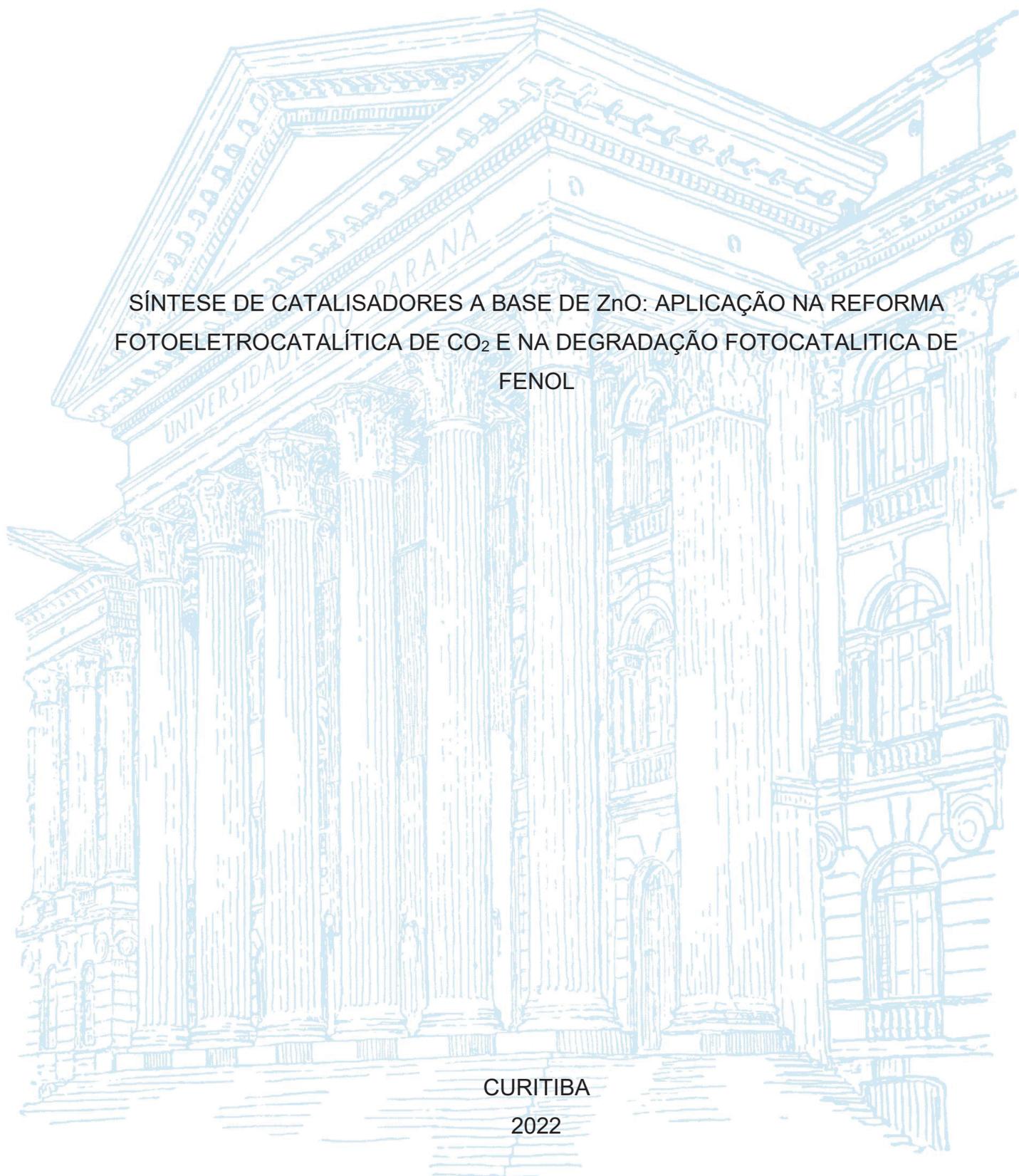
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÉSSICA TAMARA SCHNEIDER

SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE ZnO: APLICAÇÃO NA REFORMA
FOTOELETROCATALÍTICA DE CO₂ E NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
FENOL

CURITIBA

2022



JÉSSICA TAMARA SCHNEIDER

SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE ZnO: APLICAÇÃO NA REFORMA
FOTOELETROCATALÍTICA DE CO₂ E NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE
FENOL

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora

Coorientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

CURITIBA

2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Schneider, Jéssica Tamara.

Síntese de catalisadores a base de ZnO : aplicação na reforma fotoeletrocatalítica de CO₂ e na degradação fotocatalítica de fenol. / Jéssica Tamara Schneider. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta-Zamora.

Coorientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti.

1. Poluição ambiental. 2. Síntese química. 3. Precipitação (Química). 4. Fotocatálise. I. Peralta-Zamora, Patricio Guillermo. II. Vidotti, Marcio. III. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JÉSSICA TAMARA SCHNEIDER** intitulada: **Síntese de catalisadores a base de ZnO: aplicação na reforma fotoeletrocatalítica de CO₂ e na degradação fotocatalítica de fenol**, sob orientação do Prof. Dr. PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutora está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 10 de Maio de 2022.

Assinatura Eletrônica
12/05/2022 16:01:37.0

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
11/05/2022 14:34:02.0
GLAUCIA PANTANO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
12/05/2022 09:51:40.0

MÁRCIO PERES DE ARAUJO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
11/05/2022 19:12:38.0

LIZIÊ DANIELA TENTLER PROLA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
12/05/2022 18:02:59.0

LUIZ HENRIQUE DALL' ANTONIA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA)

Ao meu marido, minha mãe, meu pai, meu irmão e a todos que acreditam e lutam por um mundo melhor.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Patricio Peralta-Zamora, agradeço a confiança, os ensinamentos, a paciência, e o companheirismo. Sempre te admirei e me espelhei em você como pessoa, professor e pesquisador. Tenho muito orgulho de ter sido tua aluna.

Ao meu coorientador Marcio Vidotti, agradeço à paciência e aos ensinamentos. Agradeço por deixar o trabalho mais leve e o ambiente um pouco mais descontraído, certamente você conseguiu fazer muitos alunos felizes.

Ao meu marido pelo companheirismo, pela paciência, por todo o apoio e dedicação. Sem dúvida alguma você fez a trajetória ser mais fácil. Agradeço por ter você em minha vida.

À minha família, principalmente à minha mãe Leci, ao meu pai Vanderlei, e ao meu irmão Andre, pelo apoio e pelo incentivo, por estarem sempre ao meu lado e torcendo por mim.

Ao professor Marcio Peres que participou do meu trabalho desde a correção dos relatórios, qualificação e tese, aos professores Luiz Dall'Antonia, Dênio Souto, Glaucia Pantano e à Liziê Prola por participarem das minhas bancas, agradeço ao tempo dedicado e às contribuições ao trabalho.

Às colegas do TecnoTrater e GAAQ, pelo companheirismo e ajuda. Aos amigos que fiz no LabQam, sou muito grata por dividir com vocês o tempo e espaço, vocês são pessoas maravilhosas que o apoio foi fundamental. Agradeço ainda por todas as nossas discussões científicas e da vida. Em especial a Alana, Alecsandra, Amanda, Beatriz, Bianca, Daniele, Liziê, Naiara, Priscila, Rafael, Renata, Ronny, Sheisa e Rayta. À Priscila pelas imagens de MEV do ZnO da Merck, e a Liziê por diversas explicações.

Aos colegas e amigos do GPMin, fico muito feliz de ter tido a oportunidade de conhecer vocês. Sou grata por toda a ajuda que vocês me deram na realização de experimentos, preparo de amostras, e por terem me recebido tão bem no grupo. Em especial a Bruna, Leticia, Gabriela, Taís, Mayara, Vanessa, Vicente, Tatiana, Isabela, Camila, Andrei e Larissa. À Larissa também pelo auxílio com os cálculos de band gap e análises de MEV.

Aos estagiários e alunos de iniciação científica que me auxiliaram durante a realização de experimentos, e que me permitiram partilhar um pouco de

conhecimento. Em especial à Larissa Reinke, que me ajudou muito durante seu período de iniciação científica, com experimentos, com ideias e amizade. E ao Thales e Irene que participaram no período final do doutoramento.

Aos amigos que fiz durante esse período e profissionais que me apoiaram. Em especial a Patricia Kopp que muito me ensinou.

Ao Lacaut pela disponibilização do GC-FID. Ao André Lopes por toda ajuda e paciência. Agradeço ainda ao Rafael e Tiago, pela ajuda e várias ideias para as análises de metanol e ao professor Marco Grassi por disponibilizar o GC-FID.

À Mayara Padovan e ao professor Marco Grassi pelas análises de ICP-OES.

À professora Shirley e aos alunos João e Renaldo pelo auxílio nas análises de UV-Vis de sólidos.

Ao Labppan pela utilização do forno.

Ao departamento de física pelas análises de DRX (DINEP/CT-INFRA/793/2004) aos professores e ao técnico Daniel, pelas ajudas. Ao professor Fabiano Yokaichiya pelo ensinamento de refinamento dos dados de DRX.

Ao centro de microscopia pelas análises de MEV, MET e Raman. Ao laboratório CTI-LiMicro pelas análises de MEV.

Ao professor Celso do departamento de física por auxílio em análises espectroscópicas.

Agradeço ao departamento de química, aos professores e técnicos, que tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao CNPq e CAPES, pelas bolsas e fomento. Sem as quais não teria sido possível a realização deste trabalho. Sou grata pelo suporte que recebi desde a graduação. Agora mais que nunca vemos como é importante o suporte a ciência no nosso país.

A todos que mesmo que não tenham sido citados aqui me ajudaram de alguma forma durante a execução deste projeto.

A água de boa qualidade é como a saúde ou a liberdade: só tem valor quando acaba. (GUIMARÃES ROSA)

RESUMO

A necessidade do desenvolvimento e aplicação de novas formas de tratamento para a remediação de poluentes hídricos e atmosféricos é inegável. Desta forma, este trabalho objetiva estudar materiais híbridos contendo ZnO e formas de cobre, na degradação fotocatalítica de poluentes em meio aquoso e na redução fotoeletrocatalítica de CO₂. Na primeira parte, materiais híbridos foram preparados por métodos de precipitação de hidróxidos e de carbonatos alcalinos, sendo posteriormente utilizados em estudos de degradação fotocatalítica de um substrato modelo (fenol) em solução aquosa. As diversas rotas de síntese levaram à obtenção de materiais com diversas morfologias e tamanhos, assim como com diferentes perfis de absorção de radiação. De maneira geral, entretanto, a incorporação de cobre não provocou melhoras na capacidade de degradação do ZnO puro, provavelmente em decorrência da não formação de heterojunções que favoreçam o processo de fotocatalise. Na segunda parte, materiais híbridos foram preparados por processos de eletrodeposição, sendo posteriormente avaliados na redução fotoeletroquímica de CO₂. Diversas rotas de síntese foram utilizadas, envolvendo deposição sequencial e simultânea dos óxidos. Diversas morfologias e concentrações relativas foram evidenciadas pelas técnicas de caracterização, assim como relevante fotocorrente na presença de CO₂. Infelizmente, nos estudos de redução fotoeletrocatalítica de CO₂ nenhum dos materiais levou a formação de produtos passíveis de serem detectados por cromatografia em fase gasosa e detector de ionização de chama. Os resultados mais promissores foram observados nos estudos de redução fotocatalítica de CO₂, utilizando-se materiais híbridos em pó obtidos por precipitação de carbonatos alcalinos. Neste caso, a formação de produtos foi evidenciada por espectroscopia UV-Vis. De forma geral, os resultados obtidos neste trabalho confirmam que a eficiência dos materiais híbridos é absolutamente dependente da associação estabelecida entre os componentes, o que, por sua vez, é fortemente influenciada pelas condições de síntese.

Palavras-chave: Síntese por precipitação 1. ZnO e cobre 2. Degradação de poluentes 3. Redução de CO₂ 4.

ABSTRACT

It is undeniable the necessity for the development and application of new ways to treat and remediate water and atmospheric pollutants. Thus, this work aims to study hybrid materials containing ZnO and copper species during the photocatalytic pollutant's degradation and photoelectrocatalytic CO₂ reduction. In the first part, hybrid materials were prepared by hydroxide and by alkali carbonate precipitations, and posteriorly applied in the photocatalytic degradation of a model substrate (phenol) in aqueous solution. The various synthetic routes led to materials with different morphologies and sizes, as well as different radiation absorption profile. In general, however, the copper incorporation did not cause improvement in the pure ZnO degradation capacity, probably due to the non-formation of hetero junctions that favors the photocatalytic process. In the second part, hybrid materials were prepared by electrodeposition, and posteriorly evaluated in the photoelectrocatalytic CO₂ reduction. Various synthetic routes were used, covering sequential and simultaneous deposition of the oxides. Different morphologies and relative concentrations were evidenced by the characterization's technic, as well as relevant photocurrent in the presence of CO₂. Unfortunately, in the photoelectrocatalytic CO₂ reduction, none of the materials led to the formation of products, that could be detected by Gas Chromatography with Flame Ionization Detection. The most promising results were observed in the photocatalytic CO₂ reduction, applying the powder hybrid materials obtained by the alkali carbonate precipitation. In this case, the product's formation was evidenced by UV-Vis spectroscopy. In general, the obtained results in this work confirm that the efficiency of the hybrid material is dependent on the established associations between the components, which are strongly influenced by the synthetic conditions.

Keywords: Precipitation synthesis 1. ZnO and copper 2. Polutants degradation 3. CO₂ Reduction 4.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. EVOLUÇÃO DA POPULAÇÃO MUNDIAL E EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA.....	19
FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO DA GERAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ESPÉCIES REATIVAS, OXIDANTES E REDUTORAS. SENDO S O SUBSTRATO	20

CAPÍTULO I:

FIGURA I 1. REPRESENTAÇÃO DAS BANDAS DOS SEMICONDUTORES ZnO, CuO e Cu ₂ O	27
FIGURA I 2. REPRESENTAÇÃO DA DOPAGEM TIPO-n E TIPO-p.....	29
FIGURA I 3. REPRESENTAÇÃO DE JUNÇÃO p-n (A) E Z-SCHEME TERCEIRA GERAÇÃO (B). SENDO S O SUBSTRATO	32
FIGURA I 4. REPRESENTAÇÃO DAS BANDAS DO METAL E SEMICONDUTOR ANTES DA JUNÇÃO (A), DA TRANSFERÊNCIA DE CARGAS NA JUNÇÃO ENTRE ZnO E COBRE METÁLICO (B), E A BANDA PLASMÔNICA (C).....	34
FIGURA I 5. ESQUEMA DA UTILIZAÇÃO DE ULTRASSOM NA SÍNTESE DE MATERIAIS.....	40
FIGURA I 6. FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ESTRATÉGIA DE TRABALHO	44
FIGURA I 7. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE CARBONATOS HIDRÓXIDOS DE COBRE E ZINCO, UTILIZANDO SULFATOS COMO PRECURSORES.....	47
FIGURA I 8. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE COBRE E ZINCO, UTILIZANDO SULFATOS COMO PRECURSORES	48
FIGURA I 9. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS OU CARBONATOS DE ZINCO, UTILIZANDO NITRATO COMO PRECURSOR.....	49
FIGURA I 10. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA DE CARBONATOS DE COBRE E ZINCO, UTILIZANDO NITRATO COMO PRECURSORES	50

FIGURA I 11. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE CARBONATO DE COBRE, UTILIZANDO NITRATO COMO PRECURSORES, E ADIÇÃO DE ZnO	50
FIGURA I 12. ESPECTROS DE EMISSÃO DA LÂMPADA HALÓGENA PALITO (A), HALÓGENA DICRÓICA (B) E DE VAPOR DE MERCÚRIO (C).....	56
FIGURA I 13. SISTEMAS DAS REAÇÕES DE ACTINOMETRIA SOLAR.....	57
FIGURA I 14. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL.....	58
FIGURA I 15. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO FENOL NAS DIFERENTES CONDIÇÕES DO PLANEJAMENTO COM AJUSTE DE SEGUNDA ORDEM. (1- pH 8, 0,5 g L ⁻¹ ZnO; 2- pH 8, 0,1 g L ⁻¹ ZnO; 3- pH 4, 0,5 g L ⁻¹ ZnO; 4- pH 4, 0,1 g L ⁻¹ ZnO; 5,6 e7- pH 6, 0,3 g L ⁻¹ ZnO)	59
FIGURA I 16. GRÁFICO DE PARETO (A) E REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA (B) DOS EFEITOS DE pH E MASSA DE SEMICONDUTOR NA DEGRADAÇÃO DO FENOL	60
FIGURA I 17. DEGRADAÇÃO DE FENOL (10 mg L ⁻¹) COM ZnO (0,3 g L ⁻¹) EM pH 6 ANALISADO POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis (A) E HPLC (B)	61
FIGURA I 18. REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTÓLISE, RESPECTIVAMENTE.....	61
FIGURA I 19. IMAGEM DO MATERIAL Cu/ZnO (70% COBRE) ANTES (a) E APÓS O PROCESSO DE CALCINAÇÃO (B)	62
FIGURA I 20. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS Cu/ZnO (70% COBRE). A1 ANTES DA CALCINAÇÃO, A2 APÓS CALCINAÇÃO, A2 5 COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 5 °C min ⁻¹ , A2 10, 10 °C min ⁻¹ E N2 CALCINADO EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO 5 °C min ⁻¹ .	63
FIGURA I 21. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO MATERIAL Cu/ZnO (70 % DE COBRE) ANTES DA CALCINAÇÃO	64
FIGURA I 22. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS Cu/ZnO (70% COBRE). APÓS CALCINAÇÃO, A2 5 COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 5 °C min ⁻¹ , A2 10, 10 °C min ⁻¹ E N2 CALCINADO EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO 5 °C min ⁻¹	65
FIGURA I 23. PERFIS TERMOGRAVIMÉTRICOS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO (A) E EM AR (B) DA AMOSTRA A1 (ANTES DA CALCINAÇÃO)	66

FIGURA I 24. IMAGEM DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS A PRECIPITAÇÃO (A), E APÓS CALCINAÇÃO (B).....	67
FIGURA I 25. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS PRECIPITAÇÃO (LINHAS TRACEJADAS) E APÓS CALCINAÇÃO (LINHAS SÓLIDAS)	69
FIGURA I 26. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS PRECIPITAÇÃO.....	69
FIGURA I 27. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO	70
FIGURA I 28. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO	72
FIGURA I 29. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO	73
FIGURA I 30. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO, COM MAGNIFICAÇÃO DE 50,0 KX.....	73
FIGURA I 31. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PRÓPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO (A), PLOT DE TAUC PARA SCu_0Zn_1C (B), $SCu_{0,01}Zn_{0,99}C$ (C) E $SCu_{0,05}Zn_{0,95}C$ (D)	74
FIGURA I 32. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS INDICADOS COM DIFERENTES FONTES DE RADIAÇÃO: LÂMPADA HALÓGENA PALITO (A), RADIAÇÃO SOLAR (B), E LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO (C), LÂMPADA HALÓGENA PALITO	76
FIGURA I 33. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO ($HCu_0Zn_1_2$, 0 % DE Cu e $HCu_{0,05}Zn_{0,95}$, 5 % DE Cu) E PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO AUXILIADA POR ULTRASSOM ($USHCu_0Zn_1$).....	78
FIGURA I 34. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM	

HIDRÓXIDOI ($\text{HCu}_0\text{Zn}_1\text{_2}$, 0 % DE Cu) (A) E PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$) (B) E (C)	79
FIGURA I 35. ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO ($\text{HCu}_0\text{Zn}_1\text{_2}$, 0 % DE Cu e $\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$, 5 % DE Cu) E PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$) (A), PLOT DE TAUC PARA $\text{HCu}_0\text{Zn}_1\text{_2}$ (B), $\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$ (C) E $\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$ (D)	80
FIGURA I 36. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO ($\text{HCu}_0\text{Zn}_1\text{_2}$, 0 % DE Cu e $\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$, 5 % DE Cu) E PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$), LÂMPADA HALÓGENA PALITO.....	81
FIGURA I 37. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0$ e $\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO)	83
FIGURA I 38. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREADURA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0$ e $\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO).....	84
FIGURA I 39. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO)	84
FIGURA I 40. DEGRADAÇÃO DE FENOL COM OS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0$ e $\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO), LÂMPADA HALÓGENA PÁLITO	85
FIGURA I 41. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO MATERIAL SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM CARBONATO SEM CALCINAR	86
FIGURA I 42. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO	87

FIGURA I 43. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO	87
FIGURA I 44. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREADURA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO	88
FIGURA I 45. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO. LÂMPADA HALÓGENA PÁLITO. DUPLICATA FEITA DA SÍNTESE.....	89
FIGURA I 46. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis (A) E PLOT DE TAUC (B) DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO) E COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUTILIZADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO	90
FIGURA I 47. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO) E COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUTILIZADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO	90
FIGURA I 48. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (A) E ESPECTRO RAMAN (B) DO ÓXIDO DE COBRE SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM Na_2CO_3	92
FIGURA I 49. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ÓXIDO DE COBRE SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM Na_2CO_3	92
FIGURA I 50. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO ÓXIDO DE COBRE SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM Na_2CO_3	93
FIGURA I 51. ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis DO ÓXIDO DE COBRE SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM Na_2CO_3	93

FIGURA I 52. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO DIFERENTES PROPORÇÕES DE ZnO: CuO. LÂMPADA HALÓGENA PÁLITO. DESVIO DEVIDO A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA, DUPLICATA ..	94
FIGURA I 53. IMAGEM DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO ANTES (A) E APÓS CALCINAÇÃO (B). CNZn ₁ Cu ₀ C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR.....	95
FIGURA I 54. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO e CuO. CNZn ₁ Cu ₀ C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR.....	96
FIGURA I 55. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO e CuO. CNZn ₁ Cu ₀ C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR.....	97
FIGURA I 56. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO e CuO. CNZn ₁ Cu ₀ C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR.....	98
FIGURA I 57. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MAPA POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO e CuO. CNZn ₁ Cu ₀ C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR.....	99
FIGURA I 58. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO e CuO. CNZn ₁ Cu ₀ C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR.....	99
FIGURA I 59. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO. CNZn ₁ Cu ₀ C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR E COMPARAÇÃO COM O ZnO (CNZn ₁ Cu ₀ C) E CuO (CNZn ₀ Cu ₁ C)	100
FIGURA I 60. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO e CuO E RADIAÇÃO UV-Vis (A) E VISÍVEL (B). CNZn ₁ Cu ₀ C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E	

CNZ _{n1} Cu ₀ C_ CNZ _{n0} Cu ₁ C PRECIPITAÇÃO POSTERIOR E COMPARAÇÃO COM O ZnO (CNZ _{n1} Cu ₀ C) E CuO (CNZ _{n0} Cu ₁ C). LÂMPADA HALÓGENA PÁLITO.....	101
FIGURA I 61. ESQUEMA DA JUNÇÃO p-n DE CuO e ZnO SOB RADIAÇÃO VISÍVEL	102
FIGURA I 62. ESQUEMA DA JUNÇÃO p-n DE CuO E ZnO SOB RADIAÇÃO UV-Vis	102
FIGURA I 63. IMAGEM DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.....	103
FIGURA I 64. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES	103
FIGURA I 65. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES.....	104
FIGURA I 66. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES	105
FIGURA I 67. IMAGEM DE MEV E MAPA POR EDS DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES	106
FIGURA I 68. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES	107
FIGURA I 69. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES	108
FIGURA I 70. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTE CONDIÇÕES	108

CAPÍTULO II:

FIGURA II 1. REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DO PROCESSO DE FOTOELETROCATÁLISE UTILIZANDO UM SEMICONDUTOR TIPO- n.....	115
FIGURA II 2. ANODO COMPOSTO POR SEMICONDUTOR DO TIPO-n (EXEMPLO: ZnO) (A) E CATODO COMPOSTO POR SEMICONDUTOR DO TIPO- p (EXEMPLO: Cu ₂ O) (B).....	116

FIGURA II 3. MODELOS DE ESTRATÉGIAS PARA REATORES FOTOELETROQUÍMICOS. TRÊS ELETRODOS NA MESMA CÉLULA (A), FOTOCÁTODO E FOTOÂNODO SEPARADOS POR UMA MEMBRANA (B), E CELULAS SEPARADAS SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL (C).....	117
FIGURA II 4. VOLTAMOGRAMAS LINEARES DE ZnO OBTIDOS POR DIFERENTES SÍNTESES QUÍMICAS E REVESTINDO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO.....	120
FIGURA II 5. DENSIDADE DE FOTOCORRENTE DE ZnO E DIFERENTES QUANTIDADES DE Cu ₂ O DEPOSITADOS EM FTO.....	121
FIGURA II 6. POTENCIAL DE FORMAÇÃO DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DA REDUÇÃO DE CO ₂ E POTENCIAL DAS BANDAS DOS SEMICONDUTORES.....	123
FIGURA II 7. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOTUBOS DE TiO ₂ (A), NT TiO ₂ E NANOCUBOS DE Cu ₂ O (B), NANOESFERAS DE Cu ₂ O (C), E NANOCTAEDROS DE Cu ₂ O (D).....	129
FIGURA II 8. FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ESTRATÉGIA DE TRABALHO.....	132
FIGURA II 9. IMAGEM DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZnO EM MALHA DE AÇO REALIZADA NO PRESENTE TRABALHO.....	134
FIGURA II 10. IMAGEM DA REDUÇÃO FOTOELECTROCATÁLITICA DE CO ₂ REALIZADA NESTE TRABALHO.....	136
FIGURA II 11. CROMATOGRAMA DE METANOL EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.....	140
FIGURA II 12. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE METANOL AVALIADO POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA.....	140
FIGURA II 13. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE METANOL E ETANOL AVALIADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA.....	141
FIGURA II 14. VOLTAMETRIA CICLÍCA DA SOLUÇÃO 0,05 mol L ⁻¹ DE Zn(NO ₃) ₂ E 0,1 mol L ⁻¹ DE KNO ₃ UTILIZANDO O ELETRODO DE MALHA DE AÇO COMO ELETRODO DE TRABALHO E COMO CONTRA	

ELETRO, NÚMERO DE CICLOS: 1, 2 e 3 (A) e 6, 8 e 10 (B), $V = 10$ mVs^{-1}	142
FIGURA II 15. VOLTAMOGRAMAS EM $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ e $v=50 \text{ mV s}^{-1}$. DOS MATERIAIS SINTETIZADOS APLICANDO-SE DIFERENTES POTENCIAIS EM $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ E $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (A), $0,1$ $\text{mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ E APLICANDO-SE $-2,0 \text{ V}$ (B), $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ E APLICANDO-SE $-2,5 \text{ V}$ (C) E $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ E APLICANDO-SE $-2,5 \text{ V}$, DEIXANDO 15 min OS ELETRODOS DENTRO DA SOLUÇÃO ANTES DE APLICAR O POTENCIAL (D) TODOS POR 30 min. VOLTAMOGRAMAS EM DUPLICATAS. SEM LUZ: LINHA CONTINUA E COM LUZ: LINHA PONTILHADA.	143
FIGURA II 16. ESQUEMA EXPLICATIVO DA FOTOCORRENTE OBSERVADA ..	145
FIGURA II 17. VOLTAMOGRAMAS CICLICOS DE ZnO, TRIPLICATA DA DEPOSIÇÃO DE 15 min (A) E DIFERENTES TEMPOS (B), SEM LUZ: LINHA CONTINUA, COM LUZ: LINHA PONTILHADA. ELETRÓLITO: KNO_3 ; $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$	146
FIGURA II 18. AMPEROGRAMAS DO ZnO DEPOSITADO EM DIFERENTES TEMPOS COM LUZ E SEM LUZ APLICANDO $0,4 \text{ V}$ (A) E $-0,4 \text{ V}$ (B). ELETRÓLITO: KNO_3	147
FIGURA II 19. IMAGEM DE MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ZnO DEPOSITADO EM DIFERENTES TEMPOS, COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (A) E 50 KX (B)	149
FIGURA II 20. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ZnO DEPOSITADO, COM MAGNIFICAÇÃO DE 7,58 KX PARA 15 min E 5 KX PARA 30 min	150
FIGURA II 21. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO ZnO DEPOSITADO POR 15 min	150
FIGURA II 22. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DA MALHA E DA MALHA DEPOSITADA COM ZnO POR 15 min.....	151
FIGURA II 23. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA MALHA APÓS DEPOSIÇÃO SIMULTÂNEA DE ZnO E CuO (3%) (A), E APÓS DISSOLUÇÃO EM MEIO ÁCIDO (B).....	152
FIGURA II 24. ESPECTROS DE RAMAN DOS ELETRODOS DE ZINCO E COBRE SINTETIZADOS SIMULTÂNEAMENTE, EM DIFERENTES	

CONCENTRAÇÕES, E EM DIFERENTES REGIÕES DO ELETRODO	153
FIGURA II 25. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODOS DE COBRE E ZINCO, DEPOSITADOS SIMULTÂNEAMENTE, EM DIFERENTES PROPORÇÕES	155
FIGURA II 26. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODOS DE COBRE E ZINCO, DEPOSITADOS SIMULTÂNEAMENTE, EM DIFERENTES PROPORÇÕES (A) E EDS (B)	156
FIGURA II 27. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS ELETRODOS DE COBRE E ZINCO, DEPOSITADOS SIMULTÂNEAMENTE, EM DIFERENTES PROPORÇÕES	157
FIGURA II 28. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (A), E DE DIFRAÇÃO DE ELETRONS EM ÁREA DEFINIDA (B) DA MALHA ZnCuO5%	158
FIGURA II 29. AMPEROGRAMAS DE ZnO CONTENDO 1 E 5 % DE COBRE EM SOLUÇÃO DE KNO_3 0,1 mol L ⁻¹	158
FIGURA II 30. VOLTAMOGRAMA CICLICO DO ZnCuO3% EM NaHCO_3 0,1 mol L ⁻¹ , V= 50 mVs ⁻¹	160
FIGURA II 31. AMPEROGRAMAS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS SIMULTÂNEAMENTE. APLICANDO -0,95 V EM 0,1 mol L ⁻¹ DE NaHCO_3 . DUPLICATAS A E B	161
FIGURA II 32. ESPECTROS UV-Vis DAS REDUÇÕES DE CO ₂ POR FOTÓLISE (A), ELETROCATÁLISE COM ZnCuO3% (B), FOTOCATÁLISE COM ZnCuO3% (C) E FOTOELETROCATÁLISE COM ZnCuO3% (D) ...	163
FIGURA II 33 . VOLTAMOGRAMAS CICLICOS EM 0,1 mol L ⁻¹ KCl e 0,01 mol L ⁻¹ CuCl ₂ (A) E 0,1 mol L ⁻¹ KCl (B), E.T= MALHA DE AÇO COM ZnO E C.E= MALHA DE AÇO, V= 10 mVs ⁻¹	165
FIGURA II 34. AMPEROGRAMAS DO ZnO DEPOSITADO E DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO DE COBRE, APLICANDO 0,4V (A) E -0,4V (B). ELETRÓLITO: KNO_3 . EIXO X PARA ZnO FOI ALTERADO PARA UMA MELHOR VIZUALIZAÇÃO	165
FIGURA II 35. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ZnO DEPOSITADO NA MALHA E POSTERIOR DEPOSIÇÃO DE COBRE POR 120s	166

FIGURA II 36. ESPECTROS RAMAN DA MALHA DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COM COBRE POR 120s (A) E IMAGEM DAS POSIÇÕES DO ESPECTRO (B).....	167
FIGURA II 37. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MALHA DE AÇO DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s.....	167
FIGURA II 38. IMAGEM E ESPECTROS DE EDS DA MALHA DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s	168
FIGURA II 39. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (A E B) E SAED (C) DA MALHA DEPOSITADA COM znO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s.....	169
FIGURA II 40. AMPEROGRAMAS DA MALHA DEPOSITADA COM znO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s, APLICANDO-SE -0,95V EM 0,1 mol L ⁻¹ de NaHCO ₃	170
FIGURA II 41. ESPECTROS UV-Vis DA REDUÇÃO DE CO ₂ POR FOTOELECTROCATÁLISE UTILIZANDO A MALHA DEPOSITADA COM znO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s por (A) e MALHA ZnO (B).....	170
FIGURA II 42. ESPECTROS UV-Vis DA REDUÇÃO DE CO ₂ POR FOTOCATÁLISE UTILIZANDO CNZn ₁ Cu ₀ C (A), CNZn ₀ Cu ₁ C (B) e CNZn _{0,9} Cu _{0,1} C (C)	171

APENDICE E ANEXOS:

FIGURA A 1. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO (A) E DE VARREADURA (B) DO ZnO DA MERCK	198
FIGURA A 2. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ZnO DA MERCK	199
FIGURA A 3. PLOT DE TAUC E DEMONSTRAÇÃO DO CÁLCULO DO BAND GAP UTILIZANDO O ZnO DA MERCK COMO MODELO	200
FIGURA A 4. DRX DE MATERIAS VIA PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDOS SEM TEMPERATURA	201
FIGURA A 5. ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO ZnO SINTETIZADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES.....	202

FIGURA A 6. FILTRO E FILTRADO DA ALÍQUOTA RETIRADA DURANTE A PRECIPITAÇÃO COM CARBONATO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE COBRE E ZINCO	202
FIGURA A 7. IMAGENS DA PRECIPITAÇÃO DE COBRE E ZINCO COM CARBONATO	203
FIGURA A 8. VOLTAMOGRAMA CICLICO DO ZnO SINTETIZADO APLICANDO-SE -2,0 V POR 15 min A 70 °C E 0,1 mol L ⁻¹ DE Zn(NO ₃) ₂ . ELETRÓLITO KNO ₃	203
FIGURA A 9. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO ZnO SINTETIZADO APLICANDO-SE -2,5 V POR 15 min A 70 °C E 0,1 mol L ⁻¹ DE Zn(NO ₃) ₂ DEIXANDO O ELETRODO POR 15 min DENTRO DA SOLUÇÃO ANTES DE APLICAR O POTENCIAL. VOLTAMOGRAMAS EM DIFERENTES ELETRÓLITOS E V= 50 mV s ⁻¹	204
FIGURA A 10. VOLTAMOGRAMAS DOS TESTES DE CONTROLE.....	205
FIGURA A 11. IMAGEM OBTIDA COM MICROSCÓPIO PORTÁTIL DA DEPOSIÇÃO DE ZnO	206
FIGURA A 12. IMAGEM OBTIDA COM MICROSCÓPIO PORTÁTIL DA DEPOSIÇÃO DE ZnO MODIFICADO COM 1% DE COBRE.....	206
FIGURA A 13. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MALHA DE AÇO DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s.....	207

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I:

TABELA I 1. MÉTODOS DE SÍNTESE QUÍMICA DE MATERIAIS BASEADOS EM ÓXIDO ZINCO E ESPÉCIES DE COBRE	37
TABELA I 2. CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS	56
TABELA I 3. CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS SISTEMAS ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR.....	58
TABELA I 4. PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS INDICADAS NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL COM ZnO DE REFERÊNCIA	59

TABELA I 5. TAMANHO DO CRISTALITO OBTIDO ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DE SCHERRER DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO	70
TABELA I 6. ANGULOS DE DIFRAÇÃO E PARAMETROS DE REDE OBTIDOS COM REFINAMENTO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE APÓS CALCINAÇÃO ...	71

CAPÍTULO II:

TABELA II 1. MATERIAIS UTILIZADOS EM FOTOCATÁLISE E FOTOELECTROCATÁLISE BASEADOS EM COBRE E ZINCO PARA REDUÇÃO DE CO ₂ PARA A FORMAÇÃO DE METANOL	126
TABELA II 2 CONDIÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DE METANOL POR GC-FID133	
TABELA II 3. AVALIAÇÃO DAS RESPOSTAS DE METANOL (45 mg L ⁻¹) E 1-BUTANOL (50 mgL ⁻¹) NA PRESENÇA DE K ₂ CO ₃ E Na ₂ CO ₃ COMO AGENTES SECANTES.....	139
TABELA II 4. FOTOCORRENTES DO ZnO DEPOSITADO EM DIFERENTES TEMPOS.....	147
TABELA II 5. VALORES DE FOTOCORRENTE (μA) OBTIDOS PARA OS DIFERENTES MATERIAIS	161
TABELA II 6. VALORES DE FOTOCORRENTE (μA) DOS MATERIAIS.....	170

ANEXOS:

TABELA A 1. TAMANHOS DE CRISTALITOS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDROXIDO E POR PRECIPITAÇÃO COM CARBONATO	201
TABELA A 2. CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS EM PPB ANÁLISADOS POR ICP EM UMA AMOSTRA DE ÁGUA ULTRAPURA E NA SOLUÇÃO APÓS O PROCEDIMENTO	205

LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

ACN	-Acetonitrila
A1	- Carbonato (agente precipitante), Sulfato (sal precursor), 30% zinco, 70% cobre
A2 10	- Carbonato (agente precipitante), Sulfato (sal precursor), 30% zinco, 70% cobre, calcinado com taxa de 10 °C min ⁻¹
A2 5	- Carbonato (agente precipitante), Sulfato (sal precursor), 30% zinco, 70% cobre, calcinado com taxa de 5 °C min ⁻¹
A2 N2 10	- Carbonato (agente precipitante), Sulfato (sal precursor), 30% zinco, 70% cobre, calcinado com taxa de 10 °C min ⁻¹ , sob N ₂
BV	- Banda de Valência
BC	- Banda de Condução
CE	-Contra eletrodo
CME	-Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR
CNZn ₀ Cu ₁ C	- Carbonato (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 0% zinco, 100% cobre, calcinado
CNZn _{0,9} Cu _{0,1}	- Carbonato (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 90% zinco, 10% cobre
CNZn _{0,9} Cu _{0,1} C	- Carbonato (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 90% zinco, 10% cobre, calcinado
CNZn ₁ Cu ₀ C	- Carbonato (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 100% zinco, 0% cobre, calcinado
CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ _10%	– o material CNZn ₁ Cu ₀ C com posterior incorporação de 10% de CNZn ₀ Cu ₁ C, anterior a calcinação
CNZn ₁ Cu ₀ C_CNZn ₀ Cu ₁ C_10%	– o material CNZn ₁ Cu ₀ C com posterior incorporação de 10% de CNZn ₀ Cu ₁ C
CNZn ₁ Cu ₀ C_CuO	– o material CNZn ₁ Cu ₀ C com posterior fotodeposição de CuO
CNZn ₁ Cu ₀ C_Cu ₂ O	– o material CNZn ₁ Cu ₀ C com posterior fotodeposição de Cu ₂ O
CNZn ₁ Cu ₀ C_Cu	– o material CNZn ₁ Cu ₀ C com posterior fotodeposição de Cu
CPEs	-Contaminantes de Preocupação Emergente
DAD	-Detector de Arranjo de Diodos
DFT	-Teoria do Funcional da Densidade (do inglês. Density Functional Theory)

DRIFT - Espectroscopia de Reflectância Difusa no Infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)

DRUVvis -Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta e Visível (do inglês, Diffuse Reflectance UV-vis)

DRX - Difractometria de Raio-X

EDS -Espectroscopia de dispersão de raio-X (do inglês, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

ER -Eletrodo de Referência

ET -Eletrodo de Trabalho

FAO -Organização das Nações Unidas de Comida e Agricultura (do inglês, Food and Agriculture Organization of the United Nations)

FC -Fotocatálise

FTO -Óxido de Estanho dopado com Flúor (do inglês, Fluorine doped Tin Oxide)

GC-FID -Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Ionização de Chama (do inglês, Gas Chromatography Flame Ionization Detector)

GC-MS - Cromatografia em Fase Gasosa com Detector de Massas (do inglês, Gas Chromatography Mass Detector)

$\text{HCu}_0\text{Zn}_1_2$ -Hidróxido (agente precipitante), 0% de cobre e 100% de zinco

$\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$ -Hidróxido (agente precipitante), 5% de cobre e 95% de zinco

HD -Halógena Dicroica

HNZn_1Cu_0 -Hidróxido (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 100% zinco, 0% cobre

$\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$ -Hidróxido (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 100% zinco, 0% cobre calcinado

HPLC -Cromatografia em Fase Líquida de Alta Performance (do inglês, High Performance Liquid Chromatography)

HP -Halógena palito

ICP-OES - Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

IDH - Índice de desenvolvimento Humano

IPCC -Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (do inglês, The Intergovernmental Panel on Climate Change)

ITO	-Óxido de Estanho dopado com Índio (do inglês, Indium Tin Oxide)
IV	-Infravermelho
LOQ	-Limite de quantificação (do inglês, Limit of Quantification)
MB	-Azul de metileno (do inglês, Methylene Blue)
MET	- Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	- Microscopia Eletrônica de Varredura
MG	-Verde Malaquita (do inglês, Malachite Green)
MO	-Amaranjado de Metila (do inglês, Methyl Orange)
PDME/DVB	-Polimetilsiloxano/divinilbenzeno
POA	-Processo de Oxidação Avançada
PTFE	-Politetrafluoretileno
RhB	-Rodamina B (do inglês, Rhodamine B)
SAED	-Difração de elétrons em Área Seleccionada (do inglês, Selected Area Diffraction)
SC	-Semicondutor
SCu ₀ Zn ₁	-Sulfato (sal precursor), 0% de cobre e 100% de zinco
SCu _{0,01} Zn _{0,99}	-Sulfato (sal precursor), 1% de cobre e 99% de zinco
SCu _{0,05} Zn _{0,95}	-Sulfato (sal precursor), 5% de cobre e 95% de zinco
SCu ₀ Zn ₁ C	-Sulfato (sal precursor), 0% de cobre e 100% de zinco, calcinado
SCu _{0,01} Zn _{0,99} C	-Sulfato (sal precursor), 1% de cobre e 99% de zinco, calcinado
SCu _{0,05} Zn _{0,95} C	-Sulfato (sal precursor), 5% de cobre e 95% de zinco, calcinado
SPME	-Microextração em fase sólida (do inglês, Solid Phase Microextraction)
UNFCCC	- Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (do inglês, United Nations Framework Convention on Climate Change)
TGA	-Análise termogravimétrica (do inglês, Thermogravimetric analysis)
USCNZn ₁ Cu ₀ C	-Carbonato (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 100% zinco, 0% cobre, calcinado, assistido por ultrassom
USHCu ₀ Zn ₁	-Hidróxido (agente precipitante), 0% de cobre e 100% de zinco, assistido por ultrassom
USHNZn ₁ Cu ₀	-Hidróxido (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 100% zinco, 0% cobre, assistido por ultrassom
USHNZn ₁ Cu ₀ C	-Hidróxido (agente precipitante), Nitrato (sal precursor), 100% zinco, 0% cobre, calcinado, assistido por ultrassom
UVA	- Ultravioleta A

UVC - Ultravioleta C

UV-vis - Ultravioleta visível

VC -Violeta Cristal

WWAP - Programa de avaliação da água mundial da UNESCO (do inglês, World Water Assessment Programme)

WRI -Instituto Mundial de Recursos (do inglês, World Resources Institute)

XPS - Espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raio-X (do inglês, X-ray photoelectron spectroscopy)

ZnCuO1% -1% de cobre na síntese eletroquímica e simultânea de ZnO e CuO

ZnCuO3% -3% de cobre na síntese eletroquímica e simultânea de ZnO e CuO

ZnCuO5% -5% de cobre na síntese eletroquímica e simultânea de ZnO e CuO

ZnOCu120s -ZnO depositado eletroquimicamente e posterior deposição de cobre por 120s

LISTA DE SÍMBOLOS

- S_{red} - Substrato reduzido
- S_{oxi} - Substrato oxidado
- $S^+ + e^-$ - Substrato oxidado
- S^- - Substrato reduzido
- h^+ - Buraco foto gerado
- e^- - Elétron foto gerado
- E_{bias} - Potencial de polarização
- E_{FB} - Potencial de banda plana
- E_F - Potencial do nível de Fermi
- E - Potencial de redução
- R^2 - coeficiente de determinação

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	17
2.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL.....	17
2.2 TRATAMENTO POR FOTOCATALISE HETEROGÊNEA	19
CAPÍTULO I –TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO DE FENOL	22
I.1 INTRODUÇÃO	23
I.2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA	24
I.2.1 VISÃO GERAL SOBRE A POLUIÇÃO HÍDRICA E TRATAMENTO	24
I.2.2 MODIFICAÇÃO DE SEMICONDUTORES	26
I.2.2.1 Dopagem	28
I.2.2.2 Solução sólida.....	30
I.2.2.3 Heterojunções entre semicondutores	30
I.2.2.4 Modificações com metais	33
I.2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE BASEADOS EM PRECIPITAÇÃO E CO- PRECIPITAÇÃO	35
I.2.4 SÍNTESE ASSISTIDA POR ULTRASSOM.....	40
I.2.5 SUBSTRATO MODELO: FENOL	41
I.3 JUSTIFICATIVA	42
I.4 OBJETIVOS	43
I.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	43
I.5 MATERIAL E MÉTODOS	44
I.5.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO	44
I.5.2 REAGENTES E INSUMOS	45
I.5.3 LAVAGEM DE VIDRARIAS.....	45
I.5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE RADIAÇÃO	45
I.5.5 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES.....	46
I.5.5.1 Síntese do híbrido CuO/ZnO (70% Cu) por precipitação com carbonato.....	46
I.5.5.2 Síntese do híbrido CuO/ZnO (0 e 5%) por precipitação com hidróxido.....	47
I.5.5.3 Síntese do híbrido CuO/ZnO (0 e 10%) por precipitação com carbonato/hidróxido.....	48
I.5.5.4 Incorporação de cobre ao ZnO por fotodeposição.....	50
I.5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	51

I.5.7 TRATAMENTO FOTOCATALITICO DO FENOL	52
I.5.7.1 Ajuste cinético	53
I.5.7.2 Análise cromatográfica de fenol e subprodutos de degradação	54
I.6 RESULTADOS	54
I.6.1 ESTUDOS PRELIMINARES	54
I.6.1.1 Caracterização das Fontes de Radiação.....	55
I.6.1.2 Degradação de fenol utilizando óxido de zinco.....	58
I.6.1.3 Material híbrido de cobre e zinco (70 % Cobre) obtido por precipitação com carbonato	61
I.6.2 MATERIAIS HÍBRIDOS DE COBRE E ZINCO OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO COM CARBONATOS EM DIFERENTES PROPORÇÕES.....	67
I.6.2.1 Caracterização dos híbridos	67
I.6.2.2 Avaliação da atividade fotocatalítica dos híbridos	75
I.6.2.3 Considerações	77
I.6.3 MATERIAIS HÍBRIDOS ZnO/Cu OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO.....	77
I.6.4 ÓXIDOS DE ZINCO SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO:COMPARAÇÃO ENTRE CARBONATO E HIDRÓXIDO	82
I.6.5 MISTURA MECÂNICA ENTRE ZnO E CuO	91
I.6.6 AVALIAÇÃO DE MATERIAIS CONTENDO ZnO:CuO (10 % DE COBRE).....	94
I.6.7 COBRE FOTODEPOSITADO EM ZnO	102
I.7 CONCLUSÕES PARCIAIS	109
I.7.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
CAPÍTULO II - REDUÇÃO DE GÁS CARBÔNICO	111
II.1 INTRODUÇÃO	112
II.2 REVISÃO DE LITERATURA	113
II.2.1 CENÁRIO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	113
II.2.2 FOTOELETROCATÁLISE.....	114
II.2.2.1 Técnicas de Caracterização eletroquímicas	118
II.2.2.1.1 Voltametria	119
II.2.2.1.2 Fotocorrente.....	121
II.2.3 REDUÇÃO DE CO ₂ ENVOLVENDO A ASSOCIAÇÃO ZnO COM FORMAS DE COBRE	122

II.2.4 SÍNTESE DE FOTOELECATALISADORES ENVOLVENDO ZnO E FORMAS DE COBRE	128
II.3 JUSTIFICATIVA	130
II.4 OBJETIVOS	130
II.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	131
II.5 MATERIAL E MÉTODOS	131
II.5.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO	131
II.5.2 REAGENTES E INSUMOS	132
II.5.3 DETERMINAÇÃO CROMATOGRAFICA DE METANOL.....	133
II 5.4 SÍNTESE DOS ELETRODOS	133
II.5.4.1 Eletrodeposição de ZnO	133
II.5.4.2 Caracterização dos eletrodos	134
II.5.4.3 Caracterização eletroquímica dos eletrodos.....	135
II.5.5 REDUÇÃO FOTOELETROCATALITICA/ FOTOCATALITICA DE CO ₂	135
II.6 RESULTADOS	136
II.6.1 DETERMINAÇÃO DE METANOL	136
II.6.2 ÓXIDO DE ZINCO ELETROQUIMICAMENTE DEPOSITADO EM MALHA DE AÇO.....	141
II.6.3 ÓXIDO DE ZINCO E COBRE ELETROQUIMICAMENTE DEPOSITADOS SIMULTANEAMENTE.....	151
II.6 .4 COBRE METÁLICO ELETROQUIMICAMENTE DEPOSITADO NO ELETRODO DE ZNO/MALHA DE AÇO	164
II.6.5 REDUÇÃO DE CO ₂ POR FOTOCATÁLISE UTILIZANDO MATERIAIS EM PÓ.....	171
II.7 CONCLUSÕES PARCIAIS	172
II.7.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	173
3 CONCLUSÕES GERAIS	174
REFERÊNCIAS	175
APÊNDICE – CARACTERIZAÇÃO ZnO DA MERCK	198
APÊNDICE – CÁLCULO DE BAND GAP	199
ANEXOS.....	201

1 INTRODUÇÃO

A poluição causada por contribuições antrópicas é observada em praticamente todos os compartimentos ambientais, sendo ocasionada, em geral, pelo inadequado gerenciamento de resíduos oriundos das atividades urbanas, industriais e agrícolas. Sabe-se, por exemplo, que a emissão de gases na atmosfera vem aumentando continuamente desde a industrialização, provocando, na opinião de muitos especialistas, mudanças climáticas que convergem no aquecimento global (IPCC, 2014). Neste sentido, a redução de CO₂ para a produção de metanol aparece como uma alternativa bastante promissora, uma vez que utiliza o principal poluente atmosférico para a fabricação de um produto de valor econômico, o qual pode, inclusive, substituir os combustíveis fósseis (OLAH, 2005).

A poluição hídrica não é menos preocupante, visto que muitas espécies poluentes presentes nos resíduos industriais e no esgoto doméstico não são eliminadas pelas rotinas convencionais de tratamento (PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). Dentro deste contexto destacam inúmeros poluentes considerados emergentes, os quais podem provocar efeitos adversos nos ecossistemas e na saúde humana, mesmo em concentrações muito baixas (BILA; DEZOTTI, 2007). Em função deste fato, novos sistemas de tratamento têm sido propostos para polimento final dos resíduos tratados por rotinas convencionais, dentre os quais se destacam os processos fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos.

Tanto a redução de CO₂ como a degradação de poluentes em ambientes aquáticos precisam de fotocatalisadores eficientes, o que representa um relevante desafio na área de novos materiais. Em função destas demandas, o presente trabalho de pesquisa objetiva o preparo e a caracterização de fotocatalisadores com potencial aplicação nos processos antes mencionados, utilizando-se óxido de zinco (ZnO) modificado com cobre metálico (Cu) e óxidos de cobre (CuO e Cu₂O).

Para facilitar a organização e a discussão dos resultados, este documento foi dividido em duas partes. Na primeira se apresentam resultados relacionados com a síntese química de materiais e com a sua aplicação na degradação fotocatalítica de um substrato modelo (fenol), enquanto na segunda se apresentam resultados relacionados com a síntese eletroquímica de materiais e com o seu uso na redução fotoeletrocatalítica de gás carbônico.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLUIÇÃO AMBIENTAL

A poluição ambiental é um tópico de discussão há muitos anos. Diversos pesquisadores ainda tentam entender seus efeitos e causas, que por vezes provocam embate na comunidade. Apesar disto, as evidências de que a poluição vem aumentando e trazendo consigo malefícios são diversas (IPCC, 2014; XU et al., 2022). Em 2019, cerca de 1,6 milhões de pessoas morreram em decorrência de falta de saneamento, enquanto quase 7 milhões de mortes foram atribuídas à poluição do ar (indoor e outdoor). No Brasil esses valores foram de mais de 10 mil e 60 mil, respectivamente (*OurWorld in Data* e IHME,GHDx, 2019).

A poluição ambiental é observada em todos os compartimentos. Em relação à poluição hídrica é causada pelo descarte de efluentes sem tratamento, ou tratamento inadequado, pelo escoamento de poluentes pela chuva, ou ainda descarte de lixo (MILLER; SPOOLMAN, 2008). A presença de poluentes e agentes patogênicos faz com que um quarto da população mundial não tenha acesso a água segura (*OurWorld in Data*,2020).

Por sua vez a poluição atmosférica é causada principalmente pela emissão de gases e de particulados que têm inúmeras consequências, como exemplo, a formação de smog, o buraco na camada de ozônio e o aquecimento global e mudanças climáticas (LEBRETON et al., 2018). Estima-se que praticamente toda a população mundial (99%) respire ar contendo altos níveis de poluição (World Health Organization, WHO).

Se por um lado fenômenos naturais contribuem para a degradação ambiental, por outro, o efeito antropogênico é inegável, e embasado em várias evidências e teorias. Uma grande evidencia desta contribuição foi a diminuição nos níveis de dióxido de nitrogênio na Europa e na China durante o *lockdown* devido à Covid-19 (*European Space Agency*, ESA). O impacto dos humanos na Terra é tamanho, que muitos cientistas defendem que estamos vivendo uma nova época geológica, o Antropoceno (LAURANCE, 2019).

A forma como o ser humano afeta a natureza vêm sendo a muito tempo estudada. Sabe-se, por exemplo, que a população global aumenta de forma pouco

controlada (previsão de 9,7 bilhões de pessoas em 2050, *World Development Indicators e Worldometers*), o que permite prever, novamente, que a renovação dos recursos do planeta não será suficientemente rápida como para atender à crescente demanda, levando a um colapso (SHERBININ et al., 2007). Neste sentido, atualmente é calculado o dia de ultrapassagem da Terra (*Earth overshoot day*), que seria uma data no ano em que teríamos usado mais do que a natureza é capaz de regenerar em um ano. Em 2021, o *Over shoot Day foi estimado em 29 de julho*.

A relação entre aumento da população mundial e degradação ambiental pode ser feita, por exemplo, avaliando-se a correlação com a emissão de gases de efeito estufa (FIGURA 1). No entanto, essa simples correlação entre o crescimento populacional e poluição nem sempre é direta, uma vez que depende de diversos outros fatores como tecnologia, conhecimento dos mecanismos ecológicos, desigualdade social, entre outros. Sabe-se, por exemplo, que a população é muito maior em países menos desenvolvidos¹, no entanto, há uma tendência de que países com maior índice de desenvolvimento humano (IDH) apresentem as maiores pegadas ecológicas (*Footprintnetwork*). O que indica que o consumismo tem um elevado efeito na degradação ambiental. (MILLER; SPOOLMAN, 2008; 18-19; SHERBININ et al., 2007).

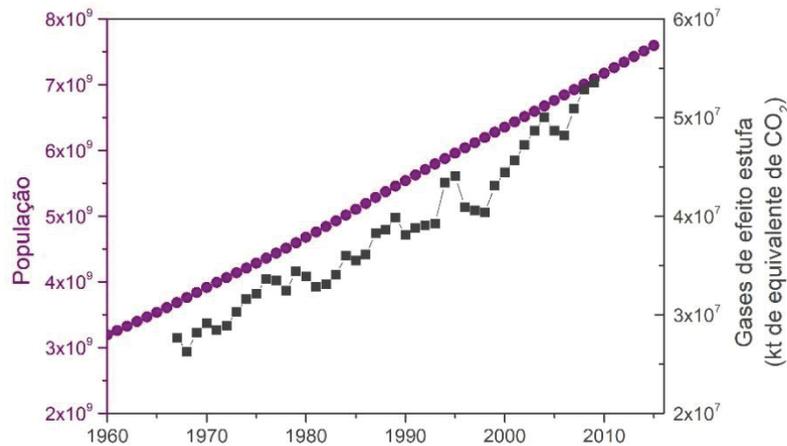
Embora muitas vezes a poluição ambiental seja um problema local e deva ser resolvido localmente, não pode deixar de ser encarado de forma global, uma vez que seus efeitos são sentidos mundialmente. Neste sentido, medidas internacionais, como pactos, podem ser uma saída para ajudar a resolver o problema (NASROLLAHI et al., 2020).

As evidências e os efeitos da degradação ambiental guiada pela ação humana vêm sendo observada há muito tempo, em todos os compartimentos ambientais. Muitos estudos e algumas ações já foram realizados para tentar diminuir nosso impacto, no entanto, muito ainda necessita ser feito. Precisamos enfrentar

¹Países menos desenvolvidos: toda a África, Ásia (exceto Japão), América Latina e Caribe e Oceania (exceto Nova Zelândia e Austrália). População dos países menos desenvolvidos (2019): 6 442 838. População total (2019): 7 713 468. Documento: World Population Prospects 2019 Wallchart, Nações Unidas.

desafios para conseguir aprender uma nova forma de se viver em melhor harmonia com o meio ambiente.

FIGURA 1. EVOLUÇÃO DA POPULAÇÃO MUNDIAL E EMISSÃO DE GASES DE EFEITO ESTUFA



FONTE: World Development Indicators (09/04/2020)

2.2 TRATAMENTO POR FOTOCATALISE HETEROGÊNEA

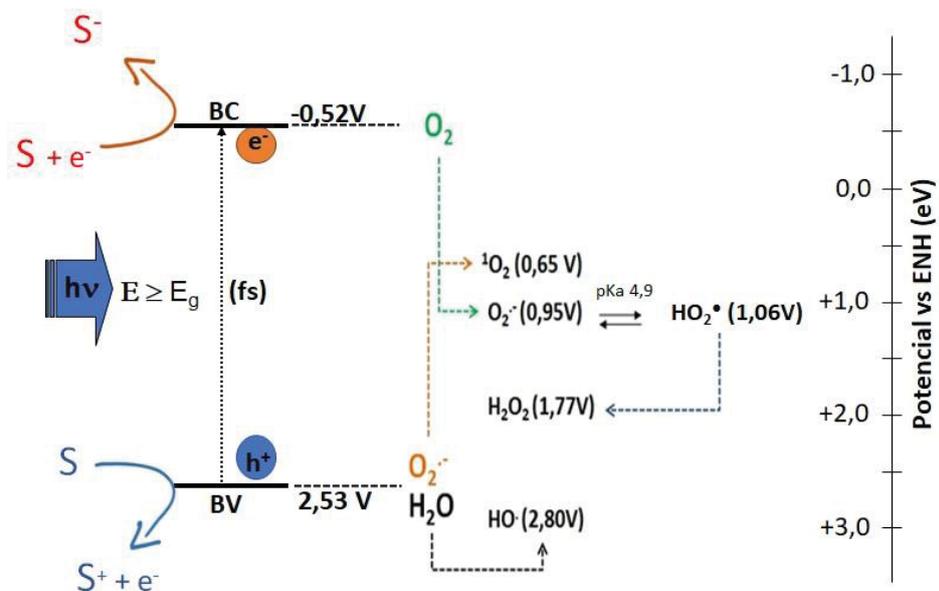
Considerando que em muitos casos a geração de poluentes é inevitável, é necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam o adequado tratamento de resíduos e a remediação de sítios contaminados. Dentre as muitas técnicas estudadas com este propósito, destaque deve ser dado à fotocatalise heterogênea, técnica que permite eficiente degradação de poluentes de diversa natureza, em meios aquosos e gasosos.

A fotocatalise heterogênea é um processo fundamentado no uso de materiais semicondutores (SC) que podem ser ativados fotoquimicamente, o que leva à geração de espécies fortemente oxidantes. Resumidamente (FIGURA 2), quando um semicondutor é irradiado com radiação de energia maior ou igual à diferença de energia existente entre a sua banda de valência (BV) e de condução (BC), denominada de *band gap*, ocorre a promoção de elétrons, o que gera um elétron na BC e um buraco na BV (h^+ , ausência de elétrons). Estas espécies podem recombinar, o que desativa o fotocatalisador, ou participar de reações redox com espécies químicas presentes no meio (GAYA; ABDULLAH, 2008).

O buraco, sendo deficiente de elétrons, apresenta um elevado potencial padrão de redução (2,53 V), o que pode permitir a sua participação direta em

processos de oxidação, incluindo a geração de radical hidroxila (HO^\bullet), a partir de moléculas de água ou íons hidroxila adsorvidos na superfície do fotocatalisador. Por sua vez, o elétron pode participar de reações de redução direta frente a substratos em solução ou ser sequestrado por oxigênio dissolvido no meio, levando à formação de íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$), espécie que pode levar à formação de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Embora se admita que radical hidroxila seja a espécie mais ativa no processo, estima-se que todas estas espécies oxidantes possam participar do processo de degradação, permitindo até a completa mineralização do substrato (GAYA; ABDULLAH, 2008).

FIGURA 2. REPRESENTAÇÃO DA GERAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE ESPÉCIES REATIVAS, OXIDANTES E REDUTORAS. SENDO S O SUBSTRATO



FONTE: Adaptado de Schneider (2017)

Dentre os diversos fotocatalisadores disponíveis, o dióxido de titânio se destaca não apenas em função da sua elevada eficiência de degradação frente a inúmeros substratos orgânicos, mas também em razão do seu baixo preço e elevada estabilidade em solução aquosa. Neste contexto, particular relevância deve ser dada ao TiO_2 Degussa (ou Evonik) P25, que manifesta efeitos sinérgicos associados à sua composição cristalina particular (75% anatase e 25% rutilo) (GUO et al., 2019). Em geral, admite-se que os buracos gerados na fase anatase podem migrar para a fase rutilo, o que propicia uma eficiente separação de cargas, a manutenção dos

buracos e, conseqüentemente, uma eficiente geração de radical hidroxila (HAN et al., 2018; KOMAGUCHI et al., 2006).

Embora a eficiência do TiO_2 seja incontestável, existem casos em que o óxido de zinco (ZnO) apresenta uma maior eficiência de degradação, provavelmente em decorrência de uma melhor interação (adsorção) com alguns tipos de substratos, o que favorece reações que ocorrem na superfície do fotocatalisador ou nas proximidades dela (SAKTHIVEL et al., 2003). Adicionalmente, ZnO absorve uma maior fração do espectro solar, permite uma maior mobilidade do elétron e apresenta elevada estabilidade química e fotoestabilidade (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; XU et al., 2019), características estas que favorecem o seu uso como fotocatalisador. Além do mais, o ZnO é um semicondutor de *band gap* direto, enquanto TiO_2 anatase é indireto, o que representa uma vantagem, uma vez que transições indiretas geralmente possuem menor coeficiente de absorção (KASSEGN WELDEGEBRIEAL, 2020; MEMMING, 2015; REYES-CORONADO et al., 2008).

O ZnO ocorre naturalmente nas fases cristalinas zinco blenda, sal gema e wurtzita, sendo esta última a mais estável e a mais utilizada em estudos de fotocatalise (KASSEGN WELDEGEBRIEAL, 2020; SKOMPSKA; ZAEBSKAR, 2014). A fase wurtzita é hexagonal e possui faces polares e apolares, o que causa crescimentos preferenciais em algumas direções, dependendo das condições de síntese (SKOMPSKA; ZAEBSKAR, 2014; WAN et al., 2015).

Assim como o TiO_2 , o ZnO apresenta um *band gap* equivalente à radiação UV-A (3,35 eV, 370 nm, MEMMING, 2015; 441; WANG et al., 2018), o que dificulta aplicações assistidas por radiação solar e obriga ao uso de radiação artificial, encarecendo o processo. Várias estratégias vêm sendo propostas para contornar esta barreira, incluindo o preparo de materiais híbridos que possam ser ativados por radiação solar e que gerem uma interface que facilite o transporte de carga, melhorando a performance do fotocatalisador.

CAPÍTULO I –TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO DE FENOL

I.1 INTRODUÇÃO

A manutenção da água potável vem sendo colocada em risco a bastante tempo, devido ao seu consumo exagerado, principalmente no meio agrícola, ao descarte inapropriado de resíduos e esgotos e ao tratamento ineficiente de alguns contaminantes, entre outros fatores. Como consequência, inúmeras substâncias com efeitos deletérios, mesmo em baixas concentrações, já foram encontradas nas águas superficiais, subterrâneas e de consumo de diversos países (GOGOI et al., 2018).

Neste sentido, novas tecnologias vêm sendo propostas para auxiliar na eliminação desses poluentes. Os processos oxidativos avançados merecem especial atenção, uma vez que podem levar a completa degradação do poluente, usualmente sem geração de outros resíduos. Dentre os processos de oxidação avançada a fotocatalise heterogênea aparece como um método promissor, em razão da sua elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes ambientais (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018). Diversos semicondutores são estudados na literatura, entre eles o ZnO, que possui facilidade de síntese, grande diversidade de morfologias, boa mobilidade de elétron, e estabilidade o que torna interessante o seu estudo como fotocatalisador (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; XU et al., 2019).

No entanto, os semicondutores mais utilizados são fotoativados com radiação ultravioleta, o que implica na necessidade de fontes artificiais de radiação (MEMMING, 2015; 441; WANG et al., 2018). Em função desta limitação, diversos estudos buscam o preparo de fotocatalisadores passíveis de ativação com radiação solar, muitas vezes recorrendo-se à modificação de semicondutores clássicos, como ZnO. Com este objetivo, diversas estratégias são propostas, incluindo a junção de ZnO com semicondutores de menor *band gap* e o acoplamento com metais (HAN et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2020). Também diversas são as técnicas utilizadas para a síntese destes materiais, sendo relevante destacar que é da natureza da síntese que dependem algumas importantes características dos materiais sintetizados.

A escolha do substrato modelo para degradação é de suma importância, deve-se levar em consideração características como toxicidade, resistência frente a processos convencionais e representatividade como poluente. Neste sentido o fenol

é um bom candidato, possuindo tais propriedades e ainda pode ser facilmente monitorado por técnicas de cromatografia em fase líquida (GAMI et al., 2014; PARK; BROWN; HAN, 2012; STETS et al., 2017).

Neste contexto, o presente capítulo trata sobre o preparo e a caracterização de materiais contendo ZnO e cobre (CuO), objetivando a degradação de fenol por processos de fotocatalise heterogênea. Assim, a hipótese de trabalho se fundamenta nas vantagens associadas ao acoplamento dos materiais propostos no estudo, incluindo a otimização do processo de separação de cargas e a ativação por radiação solar.

I.2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

I.2.1 VISÃO GERAL SOBRE A POLUIÇÃO HÍDRICA E TRATAMENTO

A água é um recurso natural essencial para a manutenção da vida. Apesar disto, o seu uso inadequado, bem como o descarte de poluentes, tem trazido risco de escassez e segurança para seu consumo. De acordo com dados da FAO (do inglês *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) a retirada de água tem aumentado no mundo desde 1900, com uma taxa significativamente maior a partir de 1950. Embora a população também tenha aumentado nesse período, a retirada de água foi 1,7 vezes maior, sendo que 69 % dessa água é destinada a agricultura, 19 % à indústria e 12 % aos municípios (AQUASTAT-FAO, 2010). É importante considerar que o uso da água não é o mesmo em todos os países e que, em geral, países subdesenvolvidos consomem mais água na produção de *commodities* agrícolas e minerais, de menor valor agregado.

Por outro lado, estima-se que cerca de 80 % das águas residuais do mundo são tratadas antes de retornar ao ambiente (Unesco, WWAP, 2017). Entretanto, esta estatística também diferencia países ricos de pobres, o que faz com que o impacto dos resíduos seja muito maior nas regiões menos desenvolvidas do planeta. No Brasil, o tratamento de esgoto 2017 era de cerca de 60% (IBGE, 2017). A este respeito, é sempre importante considerar que as estações de tratamento de água e esgoto não foram projetadas para remover poluentes orgânicos em baixa concentração, o que faz com que este tipo de poluição possa ser detectada com

frequência em águas superficiais, subterrâneas e de consumo, em diversos países, inclusive no Brasil (GOGOI et al., 2018; MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017; PETRIE; BARDEN; KASPRZYK-HORDERN, 2015). Uma classe importante deste tipo de poluentes é denominada como de preocupação emergente (CPEs), uma vez que, mesmo não legislados na maioria dos casos, apresentam riscos ambientais e efeitos potencialmente danosos (KHAN et al., 2022). Estão dentro desta classe compostos como fármacos, produtos de cuidado pessoal, pesticidas, compostos policíclicos aromáticos, dioxinas, corantes, entre outros (KHAN et al., 2022).

Apesar de estarem presentes em baixas concentrações no ambiente, CPEs podem causar efeitos adversos nos ecossistemas e na saúde humana (BILA; DEZOTTI, 2007). Como exemplos de efeitos crônicos é possível destacar a geração de resistência bacteriana, a feminilização de peixes e, inclusive, risco de extinção de algumas espécies (GEISSEN et al., 2015; GOGOI et al., 2018).

Por estes motivos, existe uma evidente necessidade de novas tecnologias de tratamento que permitam, especificamente, a remoção deste tipo de contaminantes. Assim, diversos processos têm sido propostos, incluindo métodos físicos fundamentados em adsorção e nano-filtração, processos biológicos envolvendo o uso de bactérias, fungos e plantas e processos químicos que permitem a degradação oxidativa dos poluentes (GOGOI et al., 2018; KHAN et al., 2022). Nesta última categoria destacam os processos de oxidação avançada (POAs), os quais, em geral, permitem eficiente degradação de muitos poluentes ambientais de relevância. Estes processos se baseiam na produção de radical hidroxila, espécie de elevado potencial de oxidação que reage de forma não-seletiva com compostos de diversa natureza (DEWIL et al., 2017).

Dentre os diferentes processos de oxidação avançada destaca a fotocatalise heterogênea, técnica que pode ser aplicada em uma ampla faixa de pH, que pode permitir o uso de radiação solar e o desenvolvimento de reatores operando com fotocatalisadores imobilizados (BYRNE; SUBRAMANIAN; PILLAI, 2018). O tratamento por fotocatalise heterogênea vêm sendo estudado para diversos poluentes. Em trabalhos anteriores do nosso grupo, foi demonstrada a eficiente degradação de isoniazida e rifampicina por TiO_2/UV e de estrogênios presentes em esgoto utilizando TiO_2/UV imobilizado em anéis de borossilicato (DE LIZ et al., 2018;

STETS et al., 2018). O ZnO por sua vez é proposto para o tratamento de fármacos (MAJUMDER et al., 2020).

Com base no exposto, é possível admitir que a fotocatalise heterogênea se mostra promissora para a degradação de poluentes emergentes. No entanto, alguns avanços são ainda necessários para viabilizar o tratamento em grande escala, incluindo a modificação de fotocatalisadores visando um melhor aproveitamento da radiação solar.

I.2.2 MODIFICAÇÃO DE SEMICONDUTORES

Como mencionado anteriormente, a fotocatalise heterogênea se baseia na utilização de semicondutores que, em geral, possuem elevado *band gap*, o que faz com que o uso de fontes de radiação artificial seja imprescindível. Por outro lado, constata-se uma alta taxa de recombinação do par elétron e buraco, o que provoca desativação do fotocatalisador. Para superar estes inconvenientes, esforços vêm sendo realizados para produzir materiais modificados que permitam uma eficiente separação das cargas fotogeradas e que apresentem absorção de radiação na região visível do espectro, de maneira a viabilizar processos assistidos por radiação solar.

Dentre as diversas propostas está a sensibilização de fotocatalisadores clássicos, recorrendo-se à incorporação de compostos que absorvem intensamente no visível, como corantes, naturais e sintéticos, complexos orgânicos e metais de transição (YOUSSEF et al., 2018). No processo de sensibilização os compostos absorvem radiação visível, são excitados e transferem elétrons para o semicondutor, o que permite a redução direta do substrato ou a redução de O₂ com formação de ânion radical superóxido (O₂^{·-}). Este radical apresenta potencial de oxidação suficiente para participar da oxidação de poluentes e para gerar outras espécies radiculares de relevância (YOUSSEF et al., 2018).

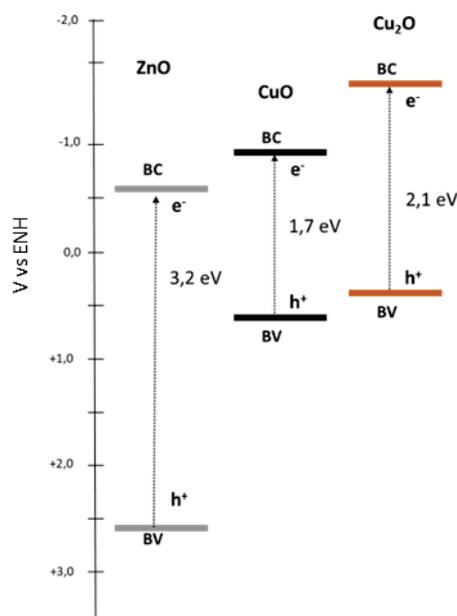
Além disto, são extensivamente propostas algumas estratégias que se fundamentam na modificação de semicondutores, por meio de dopagem ou formação de soluções sólidas e da criação de heterojunções com óxidos semicondutores de menor *band gap* ou incorporação de nanometais (LOW et al., 2017; XU et al., 2019). Essas estratégias além de permitirem a estender a absorção

óptica podem levar a uma melhor separação das cargas, o que por sua vez, deve levar ao aumento da atividade fotocatalítica (HUMAYUN et al., 2018).

Dentro do contexto deste trabalho, particularmente importante se mostra a associação de ZnO com cobre (Cu, Cu₂O e CuO), em razão da clara possibilidade de desenvolver processos passíveis de ativação por radiação solar. Adicionalmente, diversos relatos demonstram a elevada eficiência de degradação de poluentes viabilizada por fotocatalisadores contendo ZnO e distintas espécies de cobre (CAO; WANG; JI, 2019; KADAM et al., 2017; LIU et al., 2013).

Ambos os óxidos de cobre, CuO e Cu₂O, são semicondutores do tipo-p e de estreito *band gap*, 1,5 eV e 2,1 eV (FIGURA I 1), respectivamente, que correspondem aos comprimentos de onda de aproximadamente 1210 nm e 590 nm (LI; PAN; YI, 2019; OLIVEIRA et al., 2020; SHINDE et al., 2022; ZHANG et al., 2020). Estes óxidos apresentam baixo custo, versatilidade quando a formação de diferentes estruturas e tamanho, e facilidade de síntese por diferentes métodos (NUNES et al., 2019; ZHANG et al., 2014b). O óxido de cobre I se apresenta na cor de ferro escuro, possui estrutura cristalográfica tenorita monoclínica e é mais condutivo. Já o óxido de cobre II possui coloração avermelhado, estrutura cúbica e é mais resistivo (LI et al., 2011; NUNES et al., 2019; SU et al., 2014; WANG et al., 2010; ZHENG et al., 2018).

FIGURA I 1. REPRESENTAÇÃO DAS BANDAS DOS SEMICONDUTORES ZnO, CuO E Cu₂O



FONTE: Produzido a partir de antecedentes de Marschall (2014).

Apesar destas vantagens poucos trabalhos utilizam estes materiais sozinhos para a degradação fotocatalítica, possivelmente devido a sua baixa capacidade de produção de radicais hidroxila, devido a posição das bandas (MIYAUCHI et al., 2002; ZHANG et al., 2014b). Além do mais, Cu_2O é instável, podendo levar a fotocorrosão (LI et al., 2015; WU et al., 2020). Por outro lado, alguns estudos indicam a melhora na eficiência fotocatalítica de CuO ao se incorporar ZnO (CAO; WANG; JI, 2019; OLIVEIRA et al., 2020). Comparativamente, o CuO aparece uma melhor alternativa, em razão da sua facilidade de obtenção, ainda Scuderi et al. (2016) obtiveram melhor degradação de metil Orange para CuO em relação ao Cu_2O .

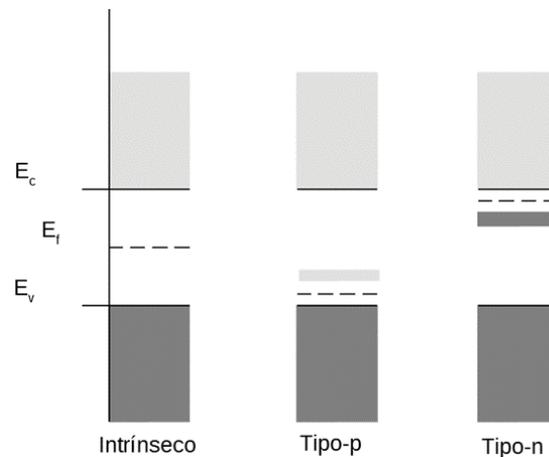
1.2.2.1 Dopagem

Uma forma de alteração do semicondutor é a dopagem, que consiste na introdução de átomos na estrutura do semicondutor. A concentração de dopante precisa ser muito baixa, da ordem de 10^{19} cm^{-3} , pois logo se atinge o limite máximo de condutividade. Além disto, o átomo adicionado precisa ter tamanho semelhante ao átomo que substituirá no semicondutor (BACCARO; GUTZ, 2018; MEMMING, 2015; 12-23; SHRIVER et al., 2006; 128-129).

Em geral, a adição do dopante resulta formalmente na introdução de níveis de energia na região proibida (*band gap*) e na alteração do nível de Fermi para preservar a neutralidade. No caso de dopante com menos elétrons que o hospedeiro é introduzido um nível vazio perto da BV e este é denominado tipo-p. A adição de um átomo com mais elétrons leva a introdução de um nível preenchido próximo à BC, sendo então chamado de tipo-n (FIGURA I 2). (BACCARO; GUTZ, 2018; MEMMING, 2015; 12-23; SHRIVER et al., 2006; 128-129).

No caso do ZnO este é não intencionalmente um semicondutor do tipo-n, enquanto os óxidos de cobre (CuO e Cu_2O), são semicondutores do tipo-p. Isto acontece devido a defeitos na estrutura destes óxidos (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; NOLAN; ELLIOTT, 2006; ONG; NG; MOHAMMAD, 2018; SALEHMIN et al., 2019).

FIGURA I 2. REPRESENTAÇÃO DA DOPAGEM TIPO-n E TIPO-p



FONTE: Produzido a partir de antecedentes e adaptado de: Baccaro; Gutz (2018); Memming (2015); 12-23; Shriver et al. (2006); 128-129.

Óxidos de zinco dopados com cobre são encontrados na literatura e sintetizados por diferentes métodos (FAHEEM et al., 2022; KADAM et al., 2017; KHAN et al., 2018; PERILLO; ATIA, 2018; WAN et al., 2015), usualmente com concentrações de cobre entre 0,06 e 2 %. A este respeito, é importante mencionar que nos trabalhos da literatura não é usual a determinação do verdadeiro teor de cobre nos materiais propostos. Wan et al. (2015), por exemplo, relatam que apesar de terem usado concentrações altas de cobre (10, 20 e 30 %) durante a síntese, análises por espectroscopia de emissão de chama evidenciaram a presença de apenas 0,06, 0,09 e 0,15 %.

No geral, nos difratogramas de raio-X (DRX) não se observam os picos característicos de Cu_2O , CuO ou Cu . É também reportado uma diminuição na intensidade dos picos característicos de ZnO , assim como deslocamento do ângulo de difração e alterações no tamanho do cristalito (KADAM et al., 2017; KHAN et al., 2018; WAN et al., 2015). Ainda, é relatada a diminuição do tamanho do cristalito (DAS; WARY; NAIR, 2020; KADAM et al., 2017; KHAN et al., 2018; OTHMAN et al., 2016).

Os autores normalmente reportam diminuição no *band gap* com a adição de cobre, uma vez que os orbitais 3d do Cu é bem mais raso que os orbitais 3d do Zn (DAS; SRIVASTAVA, 2018; KARIM et al., 2018). Em relação à atividade fotocatalítica, foi observada a melhor degradação de corante, como alaranjado de

metila, alaranjado ácido 7 e azul de metileno, com o material contendo cobre (DAS; WARY; NAIR, 2020; KADAM et al., 2017; WAN et al., 2015). Para aqueles que testaram diferentes concentrações de cobre, evidenciou-se uma quantidade ótima, a partir da qual a eficiência diminui, de acordo com os autores possivelmente devido a alterações no tamanho de partícula ou ao excesso de cobre que pode servir como centro de recombinação (KADAM et al., 2017; PERILLO; ATIA, 2018; WAN et al., 2015).

I.2.2.2 Solução sólida

A solução sólida pode ser entendida como uma mistura de dois ou mais componentes, na qual os componentes minoritários estão dissolvidos na estrutura do cristal e distribuídos homogeneamente. Nesses compostos as bandas podem ser moduladas (ČERNÁK et al., 2004; WANG et al., 2018; XU et al., 2019). De acordo com Černák et al. (2004), um longo período de calcinação é necessário para que os átomos de cobre difundam para os cristalitos de ZnO. Assim, a formação da solução sólida foi evidenciada em temperatura de 1000 °C pela mudança nos parâmetros de cela c. Ainda foi observado pelos autores que a solubilidade de Cu em ZnO é menor que 6 mol %.

Uma solução sólida composta por óxidos de Cu-Zn-Ti foi produzida por coprecipitação no estudo de Sun et al. (2019). A formação da solução sólida foi proposta com base em análises de XPS (do inglês, X-ray photoelectron spectroscopy), DRX e imagens de microscopia eletrônica de alta resolução, que demonstram a presença do retículo dos diferentes sólidos. Este material foi aplicado na reforma fotoassistida de metanol para a produção de H₂ a temperaturas da ordem de 200 °C, demonstrando boa eficiência. Além dos mais, o material composto apenas por Cu-Zn se mostrou bastante eficiente durante a reforma de metanol.

I.2.2.3 Heterojunções entre semicondutores

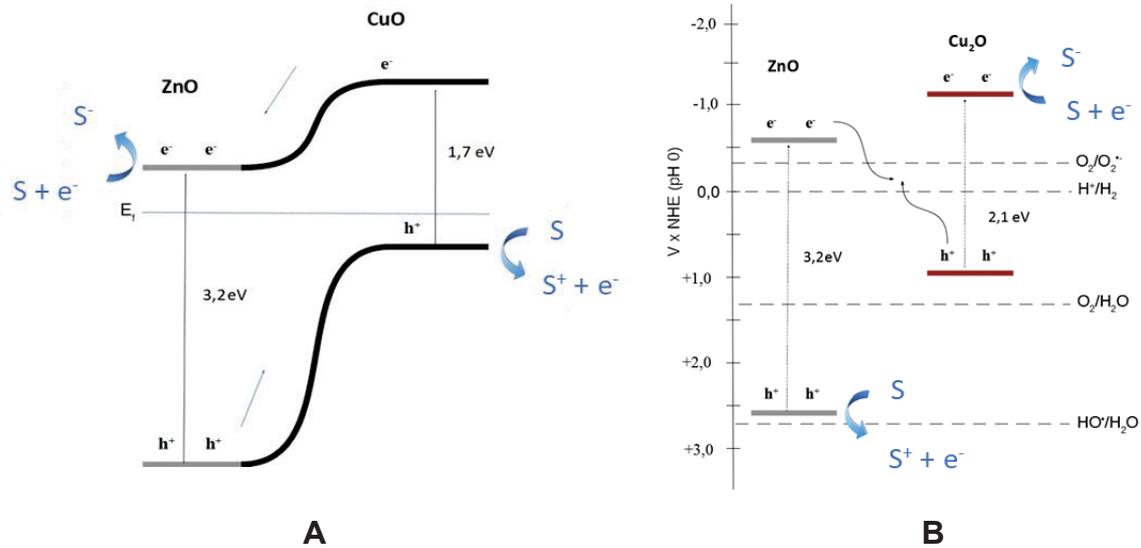
O acoplamento de semicondutores leva a formação de heterojunções, o que usualmente provoca um significativo aumento na eficiência do processo de separação de cargas. As heterojunções convencionais consistem nas junções de

semicondutores com diferentes *band gaps*, podendo ser tipo I, II ou III, sendo que a junção tipo II é mais estudada e desejada para a fotocatálise, pois tem a melhor separação de cargas. (LOW et al., 2017; XU et al., 2019).

Um tipo especial do tipo II é a junção p-n, que consiste basicamente em combinar um SC tipo-p e um tipo-n (FIGURA I 3A). Quando ocorre a junção há um alinhamento entre os níveis de Fermi dos dois semicondutores, o que provoca mudanças nos potenciais das bandas. A associação de um semicondutor do tipo-p (CuO) com um do tipo-n (ZnO), por exemplo, cria uma heterojunção tipo p-n, que promove a separação das cargas (FIGURA I 3A), concentrando elétrons no semicondutor tipo-n e os buracos no tipo-p. Neste caso, os buracos são concentradas no SC com menor potencial para reação de oxidação, sendo assim, de menor atividade oxidativa (LOW et al., 2017; MEMMING, 2015; SU et al., 2020).

No caso de materiais constituídos de ZnO e Cu₂O, a heterojunção é ilustrada por meio do *Z-Scheme* apresentado na FIGURA I 3B. Neste caso, o elétron na banda de condução (BC) de um dos semicondutores (ZnO) recombina com o buraco na banda de valência (BV) do outro semicondutor (Cu₂O). Este *Z-Scheme* de terceira geração possui estrutura análoga a heterojunção tipo II, em que os semicondutores estão conectados por atração eletrostática. Entretanto, esta associação representa vantagens em relação a heterojunção II, uma vez que preserva o elétron na BC de potencial mais negativo e o buraco na BV de potencial mais positivo, tendo assim maior potencial redox. Este tipo de esquema é, portanto, ideal para sistemas onde se busca tanto a redução como a oxidação das espécies (LOW et al., 2017; SU et al., 2020; XU et al., 2019).

FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DE JUNÇÃO p-n (A) E Z-SCHEME TERCEIRA GERAÇÃO (B). SENDO S O SUBSTRATO



FONTE: Produzido a partir de antecedentes: Low et al. (2017); Marschall, (2014); Wardman, (1989) e Xu et al. (2019)

Nem sempre é especificado o tipo de material formado, no entanto, geralmente é sugerido um esquema de transporte de cargas, mais similar a junção p-n. O fluxo das cargas é baseado na avaliação do potencial das bandas, usando-se aproximações teóricas (DFT, do inglês, *density functional theory*) (OLIVEIRA et al., 2020) e equações (SARAVANAN et al., 2013), e experimentalmente, utilizando-se técnicas como XPS de alta resolução juntamente com espectroscopia UV-Vis (CAO; WANG; JI, 2019; WILSON et al., 2014), análises de reflectância difusa com espectro de ultravioleta do fotoelétron (ZHANG et al., 2020).

Ainda, o sentido com que a corrente aumenta nas medidas de fotocorrente (IQBAL et al., 2018) pode ajudar a entender o que foi formado e como os elétrons estão sendo transferidos. Imagens eletrônicas de alta resolução dos sólidos pode demonstrar a formação da heterojunção (OLIVEIRA et al., 2020; TARAHA et al., 2019). No entanto, como salientado por Low et al. (2017), é necessário o estudo sistemático para avaliação do caminho dos elétrons e buracos fotogerados.

Diversos estudos buscam acoplar ZnO com CuO ou Cu₂O, utilizando-se concentrações de cobre entre 0,1 e 50% (BELAISSA et al., 2016; LI; PAN; YI, 2019; SHINDE et al., 2022; TUNCEL; ÖKTE, 2019). A junção p-n de Cu₂O/ZnO e CuO/ZnO, bem como a formação de Z-Scheme, é bastante proposta na literatura

(BELAISSA et al., 2016; IQBAL et al., 2018; LAM et al., 2014; LI; PAN; YI, 2019; OLIVEIRA et al., 2020; TARAKA et al., 2019; ZHANG et al., 2020).

Normalmente, não são observados os picos no DRX do material em menor concentração, CuO e Cu₂O (ZHANG et al., 2020). No entanto, alguns trabalhos demonstram o pico do CuO estando presente em proporções da ordem de 2-3 % (BHARATHI et al., 2019; LAM et al., 2014). Taraka et al. (2019) observaram que os picos de DRX do ZnO alargam quando incorporado com CuO, bem como um pequeno aumento em 2θ .

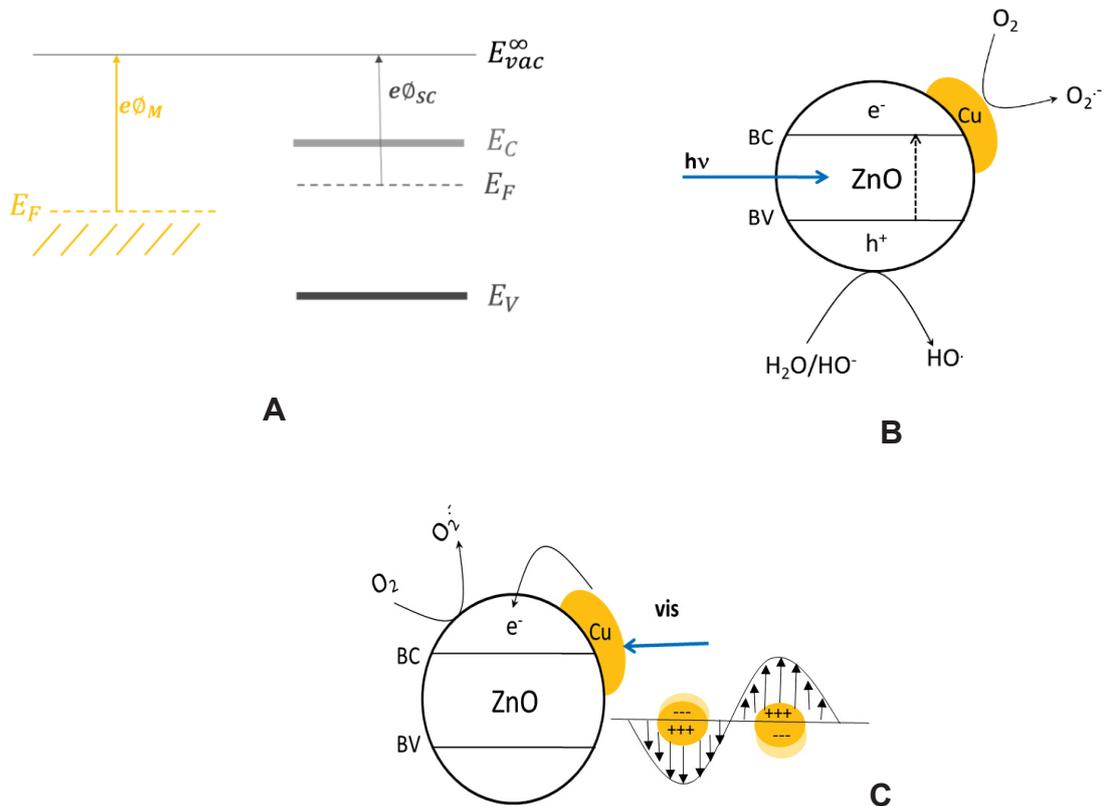
Alguns trabalhos indicam ainda diminuição da recombinação do par e⁻/h⁺ (LI; PAN; YI, 2019; TARAKA et al., 2019; ZHANG et al., 2020). Além disto o acoplamento de óxidos de cobre com ZnO aumenta a absorção no visível, uma vez que CuO e Cu₂O possuem o *band gap* de aproximadamente 1,5 eV e 2,1 eV, respectivamente (LI; PAN; YI, 2019; OLIVEIRA et al., 2020; SHINDE et al., 2022; ZHANG et al., 2020). Por outro lado, Belaissa et al. (2016) observaram que tanto o *band gap* do ZnO quanto CuO diminuíram na heterojunção, o que atribuem a formação de uma solução sólida. Adicionalmente, a eficiência fotocatalítica é melhorada na junção entre os semicondutores quando comparados aos semicondutores puros.

I.2.2.4 Modificações com metais

Além do acoplamento entre semicondutores, o uso de cobre permite a associação entre um semicondutor do tipo-n e o metal sólido (Cu), o que provoca alterações nos níveis energéticos associados ao semicondutor, principalmente deslocamento da BC para maiores energias (FIGURA I 4A), o que favorece o escoamento dos elétrons para o metal (FIGURA I 4B) (MEMMING, 2015; 23-26; MENG et al., 2016). Além deste fenômeno, o cobre apresenta um efeito de ressonância plasmônica de superfície, que facilita a absorção de radiação visível (FIGURA I 4C). Este fenômeno consiste na interação da radiação visível com os elétrons da nanopartícula, quando a frequência da luz coincide com a frequência natural dos elétrons da superfície. Nestas condições os elétrons oscilam coletivamente, gerando um aumento no campo magnético em torno da nanopartícula (JANCZAREK; KOWALSKA, 2017; LINIC; CHRISTOPHER; INGRAM, 2011; LIU et

al., 2014), o que faz com que o SC possa ser ativado por radiação visível, neste caso o metal é reduzido.

FIGURA 14. REPRESENTAÇÃO DAS BANDAS DO METAL E SEMICONDUTOR ANTES DA JUNÇÃO (A), DA TRANSFERÊNCIA DE CARGAS NA JUNÇÃO ENTRE ZnO E COBRE METÁLICO (B), E A BANDA PLASMÔNICA (C)



FONTE: Adaptado de: Liu et al. (2014); Memming (2015)

A junção entre cobre metálico e ZnO vêm sendo proposta na literatura, devido a ressonância plásmonica ou o escoamento de elétrons e ainda devido a boa condutividade elétrica do cobre (HAN et al., 2020; WANG et al., 2019a, 2020b). Desta forma, o ZnO ancorado no Cu (39 %) apresentou menor recombinação do par e^-/h^+ , melhor absorção do visível, menor *band gap*, e melhor degradação do corante sob radiação UV, inclusive quando comparado ao TiO_2 (WANG et al., 2020b).

Com relação à formação destas heterojunções, é relevante salientar que algumas previsões podem ser realizadas com base na posição relativa das bandas de cada semicondutor (*band edge*). Entretanto, o efetivo alinhamento das bandas depende de muitas variáveis, incluindo a natureza dos precursores, a rota de síntese, a consequente morfologia e tamanho das partículas, e a concentração

relativa dos semicondutores acoplados. Sendo assim, a criação de heterojunções favoráveis corresponde mais a um exercício empírico do que a um planejamento fundamentado em aspectos teóricos.

I.2.3 MÉTODOS DE SÍNTESE BASEADOS EM PRECIPITAÇÃO E CO-PRECIPITAÇÃO

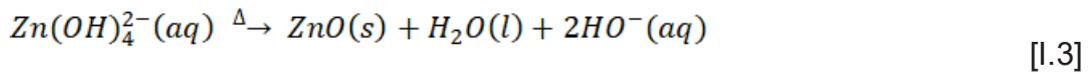
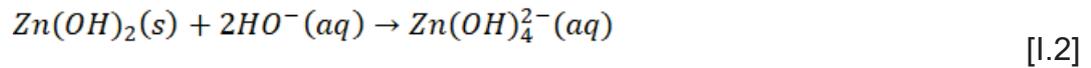
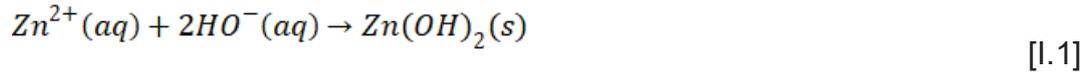
Em primeiro lugar, é importante observar que a rota de síntese define importantes características dos materiais, incluindo morfologia e tamanho, que por sua vez, define as propriedades do fotocatalisador (PAYRA et al., 2020; REZAPOUR; TALEBIAN, 2011). Desta forma, é relevante uma análise preliminar das diversas rotas sintéticas propostas para a síntese de materiais híbridos contendo ZnO e formas de cobre, principalmente daquelas mais simples fundamentadas em processos de precipitação e co-precipitação.

Estes processos tem sido utilizados para a obtenção de ZnO bulk (GAYA, 2014), para a introdução de dopantes (ČERNÁK et al., 2004; PERILLO; ATIA, 2018; WAN et al., 2015), para a formação de soluções sólidas (KADAM et al., 2017), para preparo de mistura de óxidos (BHARATHI et al., 2019; LI; WANG, 2010; LI; PAN; YI, 2019) e para a incorporação de cobre metálico (WANG et al., 2019b). Em geral, estes métodos químicos se mostram simples e reprodutíveis. No entanto, apresentam dificuldades na remoção de impurezas (GAYA, 2014; KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014).

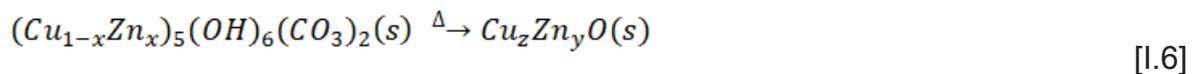
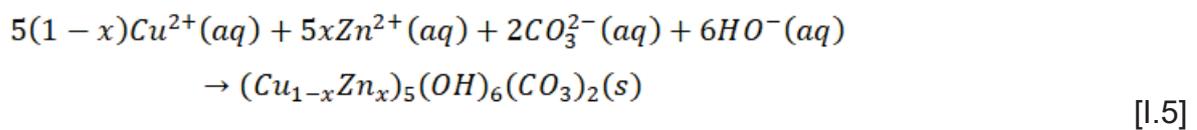
Dentro do contexto dos materiais contendo ZnO e cobre, é relevante mencionar que processos de síntese que envolvem o uso de ambos precursores em solução levam à geração de materiais dopados (KHAN et al., 2018; PERILLO; ATIA, 2018), enquanto que a síntese preliminar de um óxido seguida de deposição do segundo material, pode levar à geração de junções entre óxidos, e entre óxidos e metais (CHATKAEWSUEB; SAYSUNEE; TAMA EKONG, 2017; SU et al., 2020; WANG et al., 2020b).

Grande parte das rotas de síntese é fundamentada na precipitação de hidróxidos e carbonatos alcalinos, os quais são posteriormente transformados em óxido por tratamento térmico (GAYA, 2014; KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014). Na precipitação de hidróxidos, por exemplo, a adição de

base a uma solução aquosa de Zn^{2+} leva à formação de um precipitado branco, que solubiliza pela formação de hidróxidos solúveis de zinco (Equações I.1 e I.2) (JIA et al., 2012; WANG; ZHU, 2004a). A posterior decomposição térmica do $Zn(OH)_4^{2-}$ ou do $Zn(OH)_2$ (Equações I.3 e I.4) leva à formação de ZnO, em função de processos de precipitação, ou cristalização *in-situ*, desidratação e rearranjo atômico (JIA et al., 2012; KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA; JESIONOWSKI, 2014; WANG; ZHU, 2004a).



Em relação a precipitação com carbonato, inicialmente é formado carbonato hidróxido dos metais, como malaquita $[(Cu(OH)_2CO_3]$ ou auricalcita $[(Cu_{1-x}Zn_x)_5(OH)_6(CO_3)_2, x > 5]$, EQUAÇÃO I.5. Os óxidos são então obtidos pela calcinação do precipitado, enquanto uma redução posterior com hidrogênio permite a obtenção de Cu/ZnO, representados pela EQUAÇÕES I.6 e 7. (BEHRENS; SCHLÖGL, 2013; VALANT et al., 2015; WALLER et al., 1989).



Para melhor ilustrar as metodologias utilizadas na literatura alguns trabalhos são detalhados na TABELA I.1. É importante ressaltar que diversos agentes precipitantes são utilizados, bem como distintas temperaturas são aplicadas, e ainda, uma ampla faixa de concentração de cobre, principalmente entre os materiais contendo óxidos de cobre.

TABELA I 1. MÉTODOS DE SÍNTESE QUÍMICA DE MATERIAIS BASEADOS EM ÓXIDO ZINCO E ESPÉCIES DE COBRE

ZnO DOPADO						
Síntese	Zn ²⁺ /Cu ²⁺ juntos	% Cu	Morfologia	Eficiência	Observação	Ref.
trietanolamina/ 92 °C	Sim	0,06*	Prisma hexagonal 3,16 x 0,63 µm	~35 % e 40 % AO7 – 120 mim	Concentração de Cu ²⁺ altera o comprimento da partícula.	(WAN et al., 2015)
NaOH/ 65 °C	Sim	2*	Nanohastes 80-200 nm x 20 – 30 nm	99 % MO – 120 min		(PERILLO; ATIA, 2018)
NH ₃ /refluxo em banho de óleo	Sim	0,5*	Semente de milho, 30-35 nm x 90 nm	99,5 % MO – 120 min	Conc. de NH ₃ e Cu ²⁺ altera a morfologia	(KADAM et al., 2017)
NaOH/ 60 °C	Sim	5	Esférico e aglomerado	35 % MO – 75 min		(JANANI ARCHANA; CHRISTY PREETHA; BALASUBRAMANIAN, 2022)
SOLUÇÃO SÓLIDA						
Síntese	Zn ²⁺ /Cu ²⁺ juntos	% Cu	Morfologia	Eficiência	Observação	Ref.
ácido maleico/ calcinado a 1000 °C	Não	10	-	-		(ČERNÁK et al., 2004)
CuO/Cu ₂ O + ZnO						
Síntese	Zn ²⁺ /Cu ²⁺ juntos	% Cu	Morfologia	Eficiência	Observação	Ref.
NaOH/ 90 °C	Add Cu ²⁺ com NaOH sob Zn ²⁺	5*	Folha	96,6 % MB – 25 min	Conc. de Cu ²⁺ altera a morfologia	(BHARATHI et al., 2019)
NaOH/ 80 °C	Sim	30	Nanoflores, 1-2 µm	100 % RhB – 120 min		(LI; WANG, 2010)
NaOH/ 80 °C/ 450 °C	Sim	50	Partículas de dif. tamanhos	90% VC – 120 min		(SHINDE et al., 2022)
Na ₂ CO ₃ (ZnO) + Cu-BTC + calc.	Não	40	Esféricas	93,3 % MB e 94,4 % - 100 min		(TUNCEL; ÖKTE, 2019)
oxalato e calc. (ZnO)/Fotodep. (CuO)	Não	0,8*	Irregular 1-2 µm	~ 100 % metano – 30 min		(LI; PAN; YI, 2019)
NaOH/400 °C	Sim	10	Esférico e cúbico	~ 50 % 4 clorofenol – 180 min		(RAJENDRAN et al., 2021)
JUNÇÃO ENTRE ZnO e Cu METÁLICO						
Síntese	Zn ²⁺ /Cu ²⁺ juntos	% Cu	Morfologia	Eficiência	Observação	Ref.
Na ₂ CO ₃ e redução com H ₂ /250 °C	Sim	25	Cu 15,2 nm e ZnO 18,4 nm	2,13 µmol g ⁻¹ min ⁻¹ metanol	Redução de CO ₂ com H ₂ , radiação + calor	(WANG et al., 2019b)

AO7: Laranja ácido 7; MO: Alaranjado de metila; MB: azul de metileno; RhB: Rodamina B; MG: verde de Malaquita; VC – violeta cristal. (*) Melhor proporção obtida no trabalho.OBS: resultados de eficiência representam degradação, descoloração ou produção de metanol ou metano.

Os materiais sintetizados por este método apresentam grande variedade de morfologia e tamanhos (TABELA I.1). Assim, o uso de trietanolamina leva à geração de prismas hexagonais (WAN et al., 2015), o uso de hidróxido de sódio gera hastes (PERILLO; ATIA, 2018), folhas (BHARATHI et al., 2019) e flores (LI; WANG, 2010), o uso de NH_3 viabiliza a síntese de sementes de milho (KADAM et al., 2017), o uso de Na_2CO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ produz esferas (FAHEEM et al., 2022) e o uso de oxalato leva à morfologias irregulares (LI; PAN; YI, 2019).

No entanto, com base apenas nos dados da TABELA I.1, é difícil saber o que exatamente está influenciando nas mudanças morfológicas e de eficiência dos catalisadores, uma vez que diferentes parâmetros sintéticos são variados quando comparamos entre as sínteses. Por exemplo, Li; Wang (2010) e Shinde et al. (2022) utilizam mesmo agente precipitante, mesma temperatura, e Zn^{2+} e Cu^{2+} juntos em solução, mas obtêm diferentes morfologias. Possivelmente devido a utilização diferentes precursores, concentrações, tempos de aquecimento e a utilização de calcinação.

Já Cai et al. (2012) avaliando a formação de CuO e $\text{Cu}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ não obtiveram diferenças morfológicas ao precipitar com NaOH ou Na_2CO_3 , porém observaram que o agente precipitante pode influenciar as fases cristalinas do cristal, e também a eficiência. Isto porque anteriormente a calcinação, diferentes estruturas são formadas, como também evidenciado pelas EQUAÇÕES I.2, I.4 e I.5.

É ainda relado que parâmetros como, solvente (REZAPOUR; TALEBIAN, 2011), temperatura (CAHINO et al., 2019; CAO; WANG; JI, 2019; LI; PAN; YI, 2019; LIU et al., 2008), precursor e concentração (ZHANG; UM, 2007), dentre outros, podem alterar a morfologia, o tamanho e a pureza do material, que por sua vez, pode alterar as propriedades óticas e a eficiência do fotocatalisador (PAYRA et al., 2020; REZAPOUR; TALEBIAN, 2011).

Para melhor ilustrar, Liu et al. (2008) observaram aumento do tamanho da partícula com o aumento da temperatura de calcinação (350 – 650 °C) do precursor de $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, além do mais tanto maiores temperaturas como maiores tempos de calcinação levam a maiores cristalitos. No entanto, o material calcinado a 450 °C apresentou a melhor eficiência, enquanto calcinado a 350 °C apresentou a menor eficiência, inclusive menor que o ZnO puro. Li; Pan; Yi (2019) avaliaram diferentes temperaturas de calcinação (350-600 °C) do ZnO , sintetizado

por precipitação com oxalato, no material decorado com CuO, sendo que em 350 °C apresentou a melhor oxidação de metano.

Além do mais, Wang; Zhu (2004) demonstraram que a temperatura, mas principalmente o tempo de reação por precipitação com NaOH podem levar a formação predominante de ZnO ou mistura com Zn(OH)₂. Os autores avaliaram a síntese empregando acetato de zinco e nitrato de zinco como precursor, observando que ao utilizar acetato era necessário menos tempo ou temperaturas menores para a obtenção de ZnO puro, e ainda que a morfologia era diferente nas mesmas condições, sendo tipo agulha para acetato e tipo flores para nitrato.

Zhang; Mu (2007) estudaram a razão entre as concentrações de HO⁻ e Zn²⁺ durante a síntese hidrotermal utilizando acetato de zinco e hidróxido de sódio. As concentrações eram suficiente para a formação de Zn(OH)₄²⁻. Assim, foram obtidas morfologias de tipo flores para as menores razões e de hastes para as maiores, também à medida que aumentava a razão as partículas ficavam maiores. De acordo com os autores isto acontece devido ao processo de nucleação, sendo que para as nanoflores são formados inicialmente núcleos gêmeos.

Como relatado anteriormente, a eficiência fotocatalítica depende do método sintético utilizado, uma vez que diferentes características podem ser obtidas. Alguns trabalhos demonstram, por exemplo, que sínteses que levam a formação de menores tamanhos de partículas são as que propiciam a melhor degradação, possivelmente devido à maior área superficial (CAHINO et al., 2019; PAYRA et al., 2020; REZAPOUR; TALEBIAN, 2011).

Por exemplo, Tuncel; Ökte (2019) observaram que o ZnO-CuO preparado por impregnação tem menor área superficial, absorve menos UV-vis e degrada menos os corantes testados em relação ao material ZnO@CuO, o qual foi sintetizado via co-precipitação para ZnO e posterior imersão em Cu-BTC e calcinado a 300 °C. Apesar de diferentes substratos e condições de degradação estarem sendo usadas para a avaliação da eficiência, algumas considerações podem ser feitas com base nos dados da TABELA I.1. Assim, a melhor degradação foi obtida por Bharathi et al. (2019) que utilizando ZnO/CuO do tipo folha alcançaram 96,6 % de degradação de azul de metileno em apenas 25 min. Por outro lado, baixas eficiências foram obtidas para ZnO dopado com cobre com morfologia hexagonal e ZnO-CuO esférico e cúbico (RAJENDRAN et al., 2021; WAN et al., 2015).

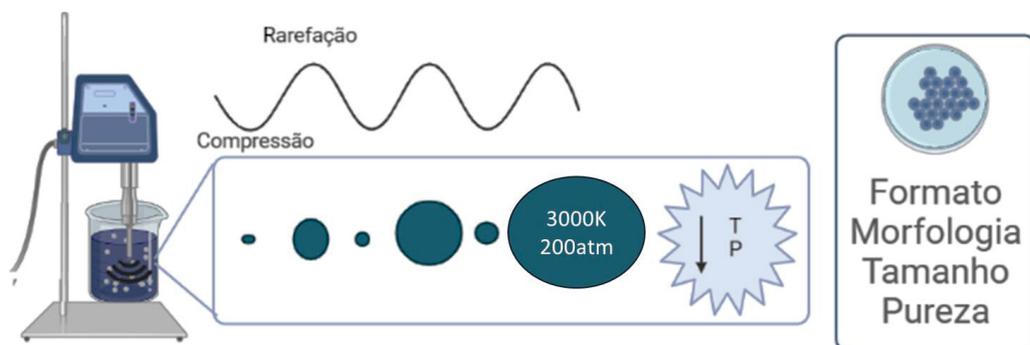
Desta forma, é interessante reiterar que ainda há a necessidade de mais estudos para melhores entendimentos de como as características do catalisador influenciam na fotocatalise, bem como a avaliação sistemática do método de síntese. Além do mais, há a necessidade de uma padronização da avaliação da atividade fotocatalítica.

I.2.4 SÍNTESE ASSISTIDA POR ULTRASSOM

A síntese assistida por ultrassom (ou sonoquímica) vem sendo bastante explorada no preparo de fotocatalisadores, em função de permitir algumas modificações que redundam no aprimoramento da atividade fotocatalítica.

A radiação ultrassônica possui frequência entre kHz e GHz, o que faz com que a sua energia não seja suficiente para o rompimento de ligações químicas. Porém, a cavitação acústica gerada pela radiação ultrassônica provoca um aquecimento localizado, que faz com que a temperatura alcance valores de até 5000 K, e um aumento da pressão, que pode chegar até 1000 atm (FIGURA I 5). As ondas de ultrassom ao se propagarem em um meio líquido criam cavidades, pelo rompimento de interações intermoleculares do solvente, as quais armazenam energia e crescem até um limite onde colapsam, causando assim uma alta taxa de resfriamento e diminuição da pressão localizada. Tais fenômenos influenciam significativamente a morfologia e o tamanho dos materiais submetidos a este tipo de radiação (BANG; SUSLICK, 2010; DIDENKO; MCNAMARA; SUSLICK, 1999).

FIGURA I 5. ESQUEMA DA UTILIZAÇÃO DE ULTRASSOM NA SÍNTESE DE MATERIAIS



FONTE: Produzido com base nos trabalhos de Bang; Suslick (2010); Bhatte et al. (2012); Didenko; McNamara; Suslick (1999)

A utilização de ultrassom na síntese de ZnO puro e contendo cobre é proposta na literatura (BADNORE; PANDIT, 2017; OTHMAN et al., 2016; VEERABHADRAIAH; MAJI; PANNEERSELVAM, 2022). Em geral, o ultrassom é combinado com uma síntese convencional, sendo realizada, por exemplo, com NaOH (KUMAR et al., 2014; NOMAN et al., 2020), KOH (MESHRAM et al., 2016) ou Na₂CO₃ (AGHAEI; SAJJADI; KEIHAN, 2020; DASIREDDY; LIKOZAR, 2019). Os parâmetros mantidos durante a síntese como tempo de sonicação (NOMAN et al., 2020; ZAK et al., 2013), potência da irradiação (LUÉVANO-HIPÓLITO; TORRES-MARTÍNEZ, 2017), pH (BADNORE; PANDIT, 2017) e proporção dos reagentes (NOMAN et al., 2020), mostram ter influência na morfologia, estrutura e cristalinidade do material formado.

Em relação aos mecanismos de formação de ZnO sob radiação, Kumar et al. (2014) propõem que a reação aconteça na interface entre as bolhas e o bulk da solução, envolvendo processos de desidratação de Zn(OH)₂ causados pelo aquecimento gerado pela radiação ou pela reação com os radicais formados pela quebra do solvente (BADNORE; PANDIT, 2017; JIA et al., 2010). Mousavi-Kamazani (2019) também sugerem a redução do cobre pelos radicais formados no meio devido ao ultrassom, levando a formação de compostos com melhor atividade fotocatalítica.

O ultrassom aparece como um interessante método para a produção de nanomateriais, devido a sua simplicidade, diversidade de formato, morfologia e tamanho de partículas formados. Ainda, os óxidos de metais sintetizados por sonoquímica têm menor tamanho, maior área superficial, maior pureza de fase e propiciam reações mais rápidas (BANG; SUSLICK, 2010; BHATTE et al., 2012; KHORSAND ZAK et al., 2013; KUMAR et al., 2014; LUÉVANO-HIPÓLITO; TORRES-MARTÍNEZ, 2017; MOUSAVI-KAMAZANI, 2019; NOMAN et al., 2020).

I.2.5 SUBSTRATO MODELO: FENOL

A grande maioria dos estudos de fotocatalise heterogênea faz uso de corantes para avaliar a eficiência do fotocatalisador sintetizado, uma vez que estes compostos possuem relevância ambiental, e ainda devido a simplicidade de avaliação da sua degradação por espectroscopia UV-Vis, o que faz com que a maioria dos laboratórios possa utilizá-los. Sendo inclusive o azul de metileno indicado como substrato modelo pela ISO (10678/2010) para determinação da

atividade fotocatalítica de superfícies em solução aquosa, porém apenas empregando radiação UV (CERRÓN-CALLE et al., 2019; MILLS; HILL; ROBERTSON, 2012; PARRINO et al., 2019; ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2014).

Por outro lado, uma vez que os corantes absorvem radiação visível e são excitados, podem servir como agentes sensibilizantes do catalisador ou gerar espécies ativas como O_2^{\bullet} ou 1O_2 , o que dificulta a avaliação da atividade fotocatalítica do fotocatalisador (PARRINO et al., 2019; ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2014). Por este motivo, algumas alternativas são propostas a estes substratos, sendo um deles o fenol (MILLS; HILL; ROBERTSON, 2012).

O fenol aparece como um bom substrato modelo uma vez que praticamente não degrada com radiação UV, dificilmente se adsorve nos fotocatalisadores, e pode ser facilmente analisado por técnicas como cromatografia em fase líquida ou espectroscopia UV-Vis (MILLS; HILL; ROBERTSON, 2012; SCHNEIDER et al., 2020; STETS et al., 2017). Além do mais, espécies fenólicas estão presentes em diferentes resíduos, uma vez que é utilizado para a produção de produtos como resinas, polímeros, corantes, perfumes, entre outros (GAMI et al., 2014). Ainda, algumas classes de poluentes, como exemplo, os estrogênios, possuem a função orgânica fenol em sua estrutura, o que reitera seu uso como modelo (DE LIZ et al., 2018). Somado a isto é bem documentada a sua toxicidade e resistência frente a processos convencionais de tratamento (GAMI et al., 2014; PARK; BROWN; HAN, 2012), o que o torna um poluente de relevância ambiental.

A sua degradação por processos de oxidação avançada é bem documentada (CHIOU et al., 2008; MAURINO et al., 2016; MINERO et al., 2000), e diversos estudos utilizam fenol em fotocatalise heterogênea para entender o processo (MINERO et al., 2000; RYU; CHOI, 2008; SCHNEIDER et al., 2020). Apesar disto, poucos estudos fazem uso deste como substrato modelo para avaliação de novos materiais (LAM et al., 2014).

I.3 JUSTIFICATIVA

Diversos poluentes não são tratados pelos processos convencionais de tratamento, sendo assim, necessário o desenvolvimento de processos adicionais, objetivando a remoção destas substâncias presentes em geral em baixas

concentrações. Neste sentido a fotocatalise heterogênea aparece como uma alternativa, em função de levar a degradação de compostos, podendo chegar a completa mineralização. Um inconveniente deste tratamento é a necessidade da utilização de radiação artificial, uma vez que os semicondutores mais utilizados são ativados por radiação ultravioleta.

Este trabalho se propõe assim ao estudo de modificação de um semicondutor convencional, o ZnO, com cobre, os quais permitiriam a sua ativação por radiação visível, e assim, a possibilidade de utilização de radiação solar. O acoplamento entre ZnO e óxidos de cobre/cobre metálico possibilitam a melhor separação das cargas, o que por sua vez diminui a recombinação e assim, devem melhorar a eficiência.

Para a síntese destes materiais foi utilizado um método simples e de relativamente baixo custo, que consiste na precipitação dos metais com carbonato ou hidróxido e tratamento térmico. Ainda, a atividade fotocatalítica foi avaliada frente ao fenol, escolhido como substrato modelo, uma vez que possui relevância ambiental, facilidade de monitoramento, não é degradado por radiação e até o conhecimento da autora não possui outros mecanismos de degradação além do fotocatalítico durante o processo.

I.4 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como principal objetivo o preparo e a caracterização de fotocatalisadores híbridos contendo Cu/ZnO, CuO/ZnO e Cu₂O/ZnO e da sua avaliação em relação à degradação de poluentes ambientais por fotocatalise heterogênea.

I.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Investigar o efeito dos agentes precipitantes, utilizando NaOH e Na₂CO₃ e analisar o efeito do ultrassom durante a síntese de ZnO. Avaliando-se as características do material formado e seu desempenho na degradação de fenol.

Preparar catalisadores híbridos contendo ZnO e diversas formas de cobre (Cu, Cu₂O e CuO), utilizando-se método de precipitação. Avaliando-se a adição de

cobre de forma simultânea, a síntese em duas etapas e ainda a fotodeposição de cobre sob o ZnO sintetizado.

Caracterizar os catalisadores obtidos utilizando-se técnicas instrumentais como espectroscopia infravermelho (IV), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

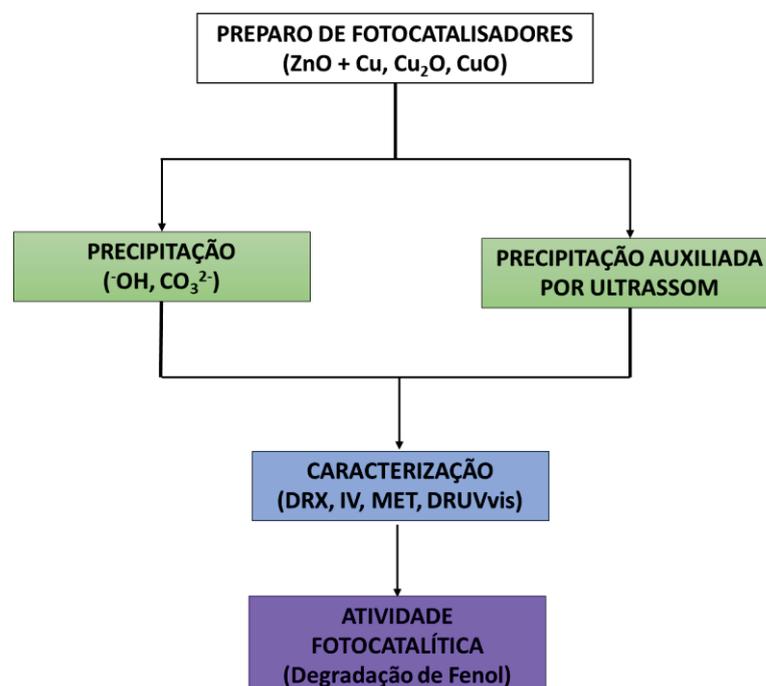
Avaliar a atividade dos catalisadores obtidos em relação à degradação fotocatalítica de substrato modelo, fenol.

I.5 MATERIAL E MÉTODOS

I.5.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

A estratégia de trabalho está representada de forma sucinta no fluxograma apresentado na FIGURA I 6. Inicialmente, os catalisadores foram preparados por precipitação e precipitação auxiliada por ultrassom, sendo caracterizados por técnicas como DRX, IV, DRUVvis, MEV e MET. A seguir, a eficiência fotocatalítica dos materiais foi avaliada em relação à degradação de soluções aquosas de fenol, utilizando-se condições experimentais (pH e massa de fotocatalisador) avaliadas por planejamento fatorial de experimentos.

FIGURA I 6. FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ESTRATÉGIA DE TRABALHO



I.5.2 REAGENTES E INSUMOS

Os reagentes utilizados na síntese foram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo ou Vetec, 98-102%), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo, 99,5%, ou Vetec, 99-103%), Na_2CO_3 (Êxodo ou Vetec, 99,5%) e NaOH (Biotec ou Neon, 99%). ZnO (Merck, 99%).

Fenol (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) e o azul de metileno (Synth, 82-92%) foram utilizados como substratos modelo, em solução aquosa de 10 mg L^{-1} .

Acetonitrila utilizada nas determinações cromatográficas foi de grau cromatográfico de pureza (JTBaker ou similar). A água utilizada no preparo das amostras e nas determinações cromatográficas foi de grau ultrapura (resistividade de $18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$, Millipore-Simplicity UV).

Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico (P.A.).

I.5.3 LAVAGEM DE VIDRARIAS

As vidrarias utilizadas neste trabalho seguiram um procedimento de lavagem. Todos os materiais eram enxaguados inicialmente com etanol (70%), 5 vezes com água de osmose, e colocados posteriormente em banho de ácido nítrico (10%) por aproximadamente 1 dia. Após, serem retirados do ácido as vidrarias eram enxaguadas novamente com água de osmose por 10 vezes e 6 vezes com água ultrapura. Já materiais de plástico (ponteiras, tampas) e vials eram enxaguados por 5 vezes com água de osmose e colocados em ultrassom por 30 min, novamente enxaguados com água de osmose e então 6 vezes com água ultrapura.

I.5.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE RADIAÇÃO

A intensidade de radiação UVA e UVC foram avaliadas com auxílio de radiômetro Instrutherm® MRUR 202 (320-390 nm). O espectro das lâmpadas foi coletado utilizando equipamento OceanOptics USB4000, sendo o sensor apontado para a lâmpada e registrado pelo software SpectraSuite.

Para avaliar a intensidade fotônica absorvida foi utilizado o método de actinometria, conforme Rodrigues (2001) e Toledo (2018). Resumidamente, uma solução contendo acetato de uranila dihidratado ($0,02 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido oxálico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi irradiada por tempos pré-estabelecidos, retirando-se alíquotas de 1 mL

em intervalos regulares. A concentração de ácido oxálico remanescente foi determinada por titulação permanganométrica (KMnO_4 $0,0042 \text{ mol L}^{-1}$) em meio ácido (10 mL de ácido sulfúrico 1:4) e a quente ($70 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

A intensidade fotônica é calculada a partir da expressão apresentada abaixo, considerando-se uma cinética de degradação de ordem 0 (CURCÓ et al., 1996; TOLEDO, 2018) e um rendimento quântico (ϕ) de 0,5.

$$\phi = \frac{Km}{Im} = \frac{-d [Act]}{dt} * \frac{1}{Im} \quad [1.8]$$

Onde: ϕ = rendimento quântico, 0,5; Km = Constante de velocidade de ordem 0; Im = intensidade fotônica.

1.5.5 SÍNTESE DOS FOTOCATALISADORES

1.5.5.1 Síntese do híbrido CuO/ZnO (70% Cu) por precipitação com carbonato

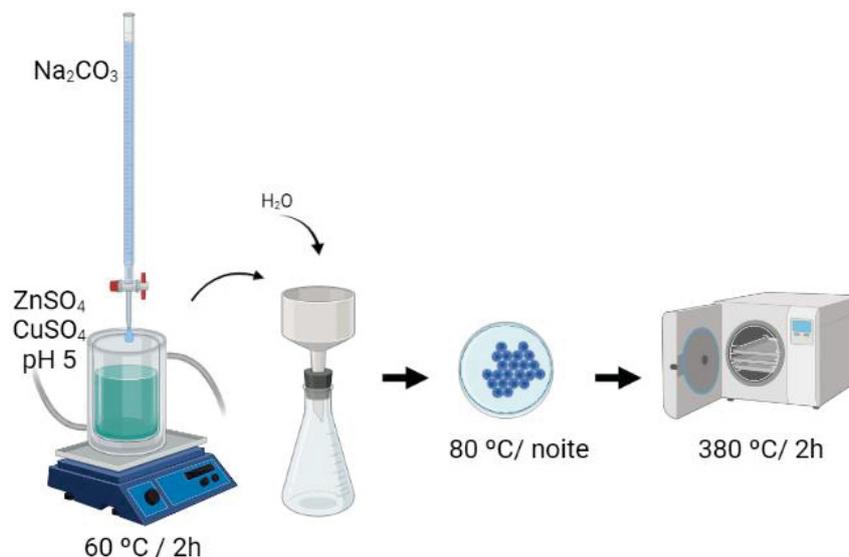
A metodologia de síntese dos catalisadores foi baseada na proposta anterior do grupo GPMin, seguindo o trabalho de D. Waller D. Stirling (1989), com algumas modificações. Assim, pesou-se uma determinada massa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (13,2336g) + $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (6,3263g), de forma que a solução tivesse uma concentração final de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ da soma de Cu^{2+} e Zn^{2+} , em 50 mL. A seguir, o pH foi ajustado para 5, utilizando-se NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$).

50 mL do gel formado foi então transferido para um reator encamisado, e mantido sob agitação a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ com o auxílio de um banho termostático. A seguir foram adicionados 50 mL de Na_2CO_3 ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$), gota a gota (aproximadamente 40 gotas por minuto) com o auxílio de uma bureta (EQUAÇÃO 1.5), mantendo-se o pH em 7 com auxílio de solução de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O gel formado foi envelhecido por 120 min, filtrado em papel filtro qualitativo e lavado abundantemente com água ultrapura. O sólido obtido foi então seco em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

O material foi calcinado a $380 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min, com taxa de aquecimento de 5 (ou 10) graus min^{-1} em atmosfera de nitrogênio (ou ar) (EQUAÇÃO 1.6). Após a calcinação o sólido foi macerado e peneirado entre 100 e 200 Mesh ($0,149 - 0,074$

mm). O procedimento pode ser melhor visualizado na FIGURA I 7, que mostra o esquema do procedimento.

FIGURA I 7. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE CARBONATOS HIDRÓXIDOS DE COBRE E ZINCO, UTILIZANDO SULFATOS COMO PRECURSORES



FONTE: BioRender.com

Posteriormente, outras proporções ZnO/CuO foram preparadas (0%, 1% e 5%, m/m), utilizando-se o mesmo procedimento anterior. Nesta etapa, no entanto, foi utilizado 25 mL da solução dos sulfatos dos metais, o pH ajustado pela adição de apenas uma gota de NaOH (5 mol L⁻¹), e então adicionado 25 mL de Na₂CO₃ gota a gota. O pH foi mantido em 7 por 60 min e mais 120 min a 60 °C. O material foi lavado, seco em estufa a 80 °C e calcinado a 380 °C por 2 horas com taxa de 10 °C min⁻¹.

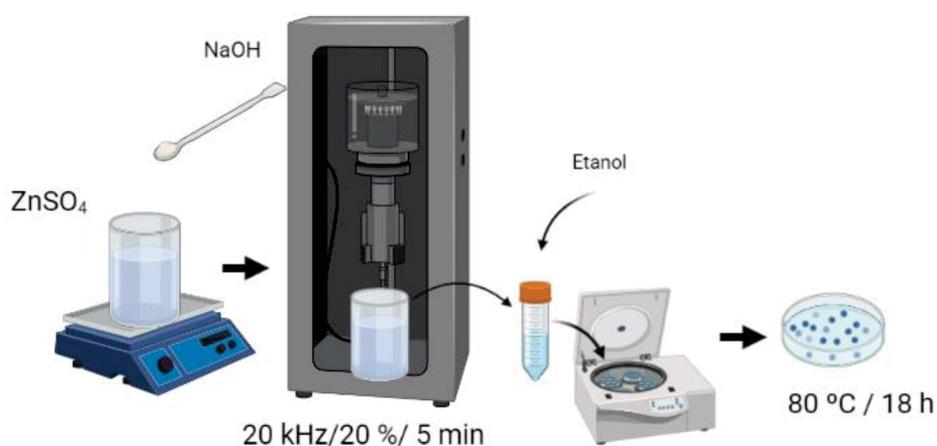
I.5.5.2 Síntese do híbrido CuO/ZnO (0 e 5%) por precipitação com hidróxido

A síntese via precipitação com hidróxido de sódio foi realizada de acordo com metodologia proposta por Wang e Zhu (2004), FIGURA I 8. Assim, NaOH foi adicionado a uma solução 0,13 mol L⁻¹ de ZnSO₄.7H₂O, ou à mistura ZnSO₄.7H₂O + CuSO₄.5H₂O (5 % Cu²⁺ e 95 % Zn²⁺, m/m), sob agitação magnética, até um excesso estequiométrico de NaOH de 5 vezes (1,3 mol L⁻¹) (EQUAÇÕES I.1 e 2). Após a adição do hidróxido de sódio, a solução foi aquecida e mantida a 90 °C por 90 min

(EQUAÇÃO I.3). O sólido obtido foi separado por centrifugação, lavado com etanol absoluto e seco em estufa a 80 °C por aproximadamente 18 h.

Para a avaliação do efeito da radiação ultrassônica na síntese, após precipitação, o béquer contendo a mistura foi levado ao ultrassom de ponta (Sonics vibra cell, ponteira de 6 mm) e irradiado por 5 min a 20 kHz e amplitude de 20 %.

FIGURA I 8. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS DE COBRE E ZINCO, UTILIZANDO SULFATOS COMO PRECURSORES



FONTE: BioRender.com

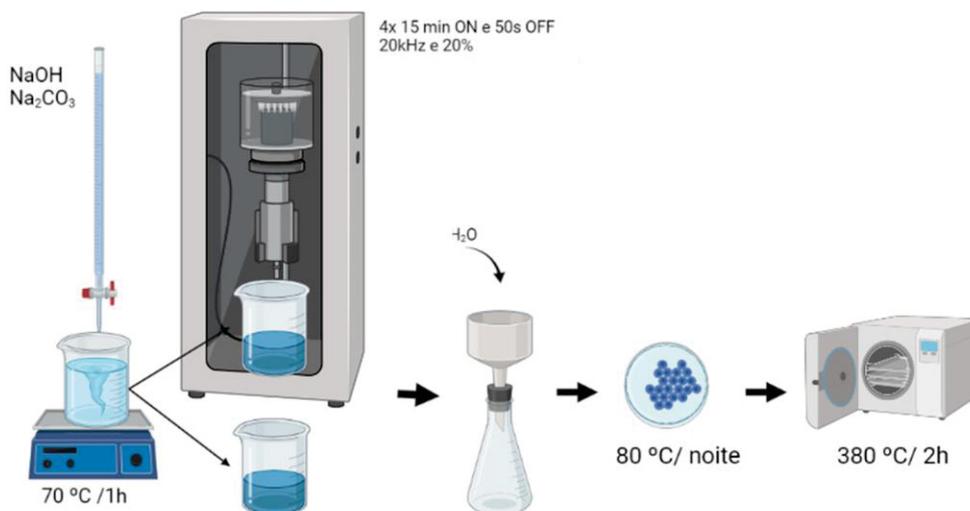
I.5.5.3 Síntese do híbrido CuO/ZnO (0 e 10%) por precipitação com carbonato/hidróxido

Nova síntese foi avaliada com base no trabalho de Aghaei; Sajjadi; Keihan (2020), nesta etapa utilizou-se como agente precipitante carbonato e hidróxido, para comparação entre os dois, para a síntese de ZnO, FIGURA I 9. Desta forma, 100 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de Zn(NO₃)₂ foi aquecida a 70 °C sob agitação intensa em chapa de aquecimento adicionando-se Na₂CO₃ ou NaOH na concentração de 0,5 mol L⁻¹ gota a gota (aproximadamente 30 gotas min⁻¹) até pH 7. Após 1 hora o material foi filtrado, lavado abundantemente com água ultrapura, seco em estufa a 80 °C durante aproximadamente 19 horas e calcinado a 300 °C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O CuO foi sintetizado seguindo o mesmo procedimento e utilizando Na₂CO₃ como agente precipitante.

Ainda foi estudada a influência de radiação ultrassônica nesta síntese, separando-se a metade do que foi formado após a 1 hora de agitação a 70 °C e

levando-se ao ultrassom de ponta (Sonics vibra cell, ponteira de 6 mm) e irradiado 20 kHz e amplitude de 20 % por 4 ciclos de 15 min ON e 50 s OFF.

FIGURA I 9. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS OU CARBONATOS DE ZINCO, UTILIZANDO NITRATO COMO PRECURSOR

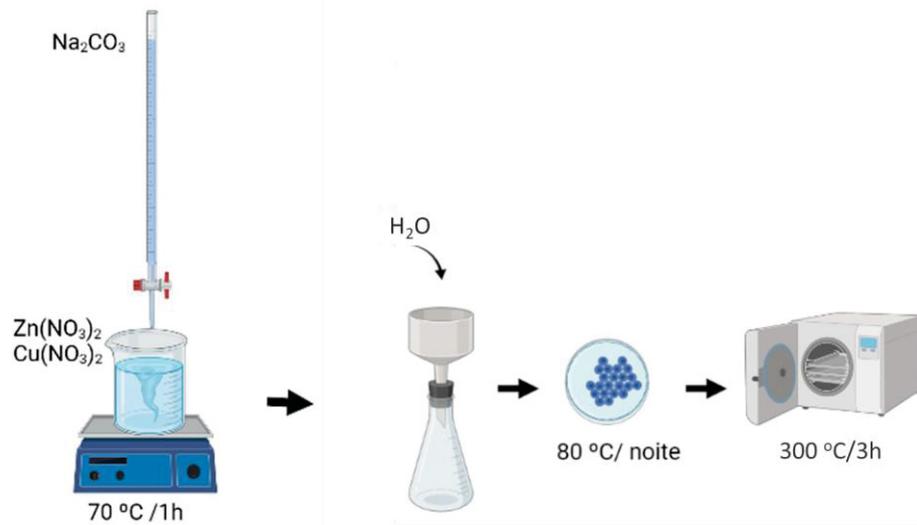


FONTE: BioRender.com

A síntese com cobre e zinco foi realizada da mesma forma, na ausência de ultrassom, e utilizando carbonato como agente precipitante, com cobre na proporção molar de 10 % em relação a soma de Cu²⁺ e Zn²⁺. Assim, sob a mistura dos nitratos de cobre e zinco (0,5 mol L⁻¹), adicionou-se gota a gota Na₂CO₃ (0,5 mol L⁻¹), até pH 7 (FIGURA I 10). O precipitado foi mantido a 70 °C por 1 hora e então, filtrado lavado com água ultrapura, seco a 80 °C por cerca de 19 horas, e calcinado a 300 °C por 3 horas.

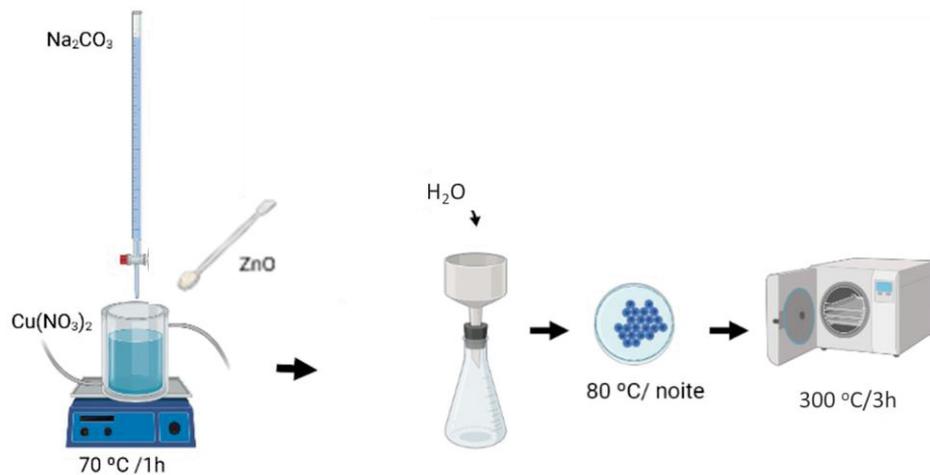
Outra síntese foi realizada de forma similar, porém buscou-se adicionar o ZnO anteriormente sintetizado durante a precipitação do cobre com carbonato, FIGURA I 11. Assim, à 1,36 mL de Cu(NO₃)₂ 0,5 mol L⁻¹ mantido a 70 °C por meio da utilização de reator encamisado e banho termostático foi adicionado Na₂CO₃ 0,5 mol L⁻¹ gota a gota até pH 7. Adicionou-se então cerca de 500 mg de ZnO sintetizado anteriormente e mantido por 1 hora a 70 °C. Este material, foi filtrado, lavado com água, seco a 80 °C por cerca de 19 horas e calcinado a 300 °C por 3 horas.

FIGURA I 10. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA DE CARBONATOS DE COBRE E ZINCO, UTILIZANDO NITRATO COMO PRECURSORES



FONTE: BioRender.com

FIGURA I 11. ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE PRECIPITAÇÃO DE CARBONATO DE COBRE, UTILIZANDO NITRATO COMO PRECURSORES, E ADIÇÃO DE ZnO



FONTE: BioRender.com

I.5.5.4 Incorporação de cobre ao ZnO por fotodeposição

Foram avaliados três diferentes métodos para a incorporação de cobre, objetivando a obtenção de diferentes formas. Assim, a fotodeposição foi realizada em reator de vidro refrigerado por água, a partir de 100 mL de solução aquosas de CuSO_4 1 mmol L^{-1} e 0,3 g de ZnO sintetizado anteriormente com carbonato e sem ultrassom. Após a adição de ZnO a solução foi purgada por 3 min e agitada por 30

min (com N₂ para Cu e Cu₂O). A radiação UV foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão, inserida no reator por bulbo protetor de quartzo, e irradiado por 3 minutos.

A fotodeposição de Cu metálico foi realizada de acordo com procedimentos descritos por Chu et al. (2016), na presença de 20 % de metanol e em solução previamente purgada com N₂ por 30 min para remoção de O₂. Já a fotodeposição de Cu₂O foi baseada em procedimentos descritos por Iqbal et al. (2018), em pH 9 e em solução contendo 5 % de metanol, 7,5 mmol L⁻¹ de ácido láctico, e purgado previamente com N₂ por 30 min. Finalmente, CuO foi realizada de acordo com procedimentos descritos por Li; Pan; Yi (2019), em solução contendo 30 % de metanol, previamente agitado por 30 min. Após a fotodeposição, os materiais foram filtrados e secos. Em relação a secagem, o material depositado com Cu e Cu₂O foi seco a vácuo, e com CuO seco em estufa a 80 °C.

1.5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento Netsch STA 449F3, na faixa de 20 °C a 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹. As análises foram realizadas em ar ou N₂, utilizando-se aproximadamente 150 mg de amostra. O equipamento fica localizado no departamento de química da UFPR.

Análises por espectroscopia de refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFT, do inglês *Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*) foram realizadas em equipamento Vertex 70 da Bruker, no departamento de química da UFPR. As determinações foram realizadas em KBr (proporção 1:4, amostra:KBr), na faixa compreendida entre 4000 e 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e acumulando-se 128 scans.

Difratogramas de raios-X foram adquiridos em equipamento Shimadzu (XRD-7000), Departamento de Física da UFPR (DINEP/CT-INFRA/793/2004), na faixa de 2 θ de 10 a 80 graus. As medidas foram realizadas com velocidade de 4 graus min⁻¹, passo de 0,1 graus ou 2 graus min⁻¹ e 0,02 graus. Refinamento foi realizado utilizando software FullProf versão julho 2022, aplicando formato de pico pseudo-Voight, cálculo de modelo estrutural (Método Rietveld).

Caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em equipamento JEOL JEM 1200EX-II, com resolução de 0,5 nm e

registro de imagem por câmera CCD Gatan (BioScan) e câmera de alta resolução CCD Gatan (Orius SC1000B), juntamente com análises cristalográficas por Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED). As amostras foram depositadas em grid de cobre recoberto com formvar. Equipamento localizado no centro de microscopia (CME) da UFPR.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas em equipamento Tescan Veja 3 LMU, com resolução de 3 nm, enquanto espectros de dispersão de raios-X (EDS) foram adquiridos em detector tipo SDD e software AZ Tech (Advanced), no CME/UFPR. Foi também utilizado equipamento MIRA3 TESCAN, com resolução de 1.0 nm, do LAimage, laboratório aberto de imageamento em micro-nanoeletrônica do CTI Renato Archer.

Estudos de caracterização por espectroscopia Raman foram realizadas no CME/UFPR em Microscópio Confocal Witec alpha 300 R, com resolução lateral de 200 nm e vertical de 500 nm, utilizando laser de 532 nm para excitação.

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia por refletância difusa em espectrofotômetro Cary 100 Bio equipado com esfera de integração, no modo F(R) (Ver equações 1A e 2A em apêndice), registrando-se os espectros entre 200 e 800 nm ou em equipamento Perkin Elmer Lambda 1050, no modo absorção. Ambos os equipamentos localizados no departamento de Química.

Análises de zinco e cobre foram realizadas por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES, Departamento de Química da UFPR), em instrumento ICAP 6500 da ThermoScientific (213,856 nm), após dissolução dos fotocatalisadores em ácido nítrico concentrado e na presença de ultrassom.

1.5.7 TRATAMENTO FOTOCATALITICO DO FENOL

Inicialmente, para definição do pH e massa de fotocatalisador a serem utilizados foi feita uma otimização, utilizando-se ZnO comercial da marca Merck como fotocatalisador de referência. Os parâmetros encontrados foram então aplicados para todos os demais materiais, sendo assim, todos os fotocatalisadores avaliados nas mesmas condições. O efeito do pH (4, 6 e 8) e da concentração de fotocatalisador (0,1; 0,3 e 0,5 g L⁻¹) foi investigado por um planejamento fatorial 2². A radiação foi proporcionada por uma lâmpada halógena dricrónica (50 W, Avant),

suspensa a 5 cm do reator. A adsorção do fenol no ZnO foi avaliada nas condições do ponto central, enquanto a sua degradação por fotólise foi avaliada em idêntica configuração, na ausência de fotocatalisador.

O tratamento fotocatalítico foi realizado em um reator fotoquímico de bancada, equipado com agitação magnética e resfriamento por água (20 °C). Após ajuste de pH, soluções aquosas de fenol (250 mL, 10 mg L⁻¹) foram adicionadas de fotocatalisador, sonicadas por 3 min e deixadas sob agitação por 10 a 15 min. A seguir, a suspensão foi irradiada por tempos de até 180 min, coletando-se alíquotas em tempos regulares. Estas amostras foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e submetidas à análise.

A degradação de fenol com os materiais sintetizados foi avaliada em condições previamente definidas a partir do estudo anterior (pH 6 e 0,3 g L⁻¹ de fotocatalisador), utilizando-se uma lâmpada halógena do tipo “palito” (250 W, Xelux/Eiko) suspensa a 5 cm da superfície da solução e uma lâmpada a vapor de mercúrio (125 W, Osram), a qual foi imersa em 200 mL da solução aquosa de fenol com o auxílio de um bulbo protetor de vidro Pirex.

A degradação foi também avaliada na presença de radiação solar, utilizando-se 250 mL de solução aquosa de fenol, pH 6 e 75 mg de fotocatalisador. Após 3 min de sonicação e 10 min de agitação no escuro, os béquers foram submetidos à radiação solar entre as 11:00 e 13:00 h, tomando-se alíquotas em tempos regulares, as quais foram filtradas em membrana de acetato de celulose de 0,45 µm e submetidas à análise.

1.5.7.1 Ajuste cinético

Os perfis de degradação do planejamento fatorial foram ajustados a uma cinética de segunda ordem (EQUAÇÃO 1.9), utilizando-se o programa Origin 9.0.

$$C = C_0 / (1 + ktC_0) \quad [1.9]$$

Onde: C = concentração do substrato (mol L⁻¹), no tempo t, C₀ = concentração inicial do substrato (mol L⁻¹), k = constante de velocidade e t = tempo de reação (s).

Nesta etapa do trabalho, a aplicação de uma equação cinética não teve como objetivo o estudo de mecanismos de degradação, mas apenas a obtenção de um valor numérico para aplicação estatística e assim avaliação dos parâmetros estudados.

I.5.7.2 Análise cromatográfica de fenol e subprodutos de degradação

O fenol foi avaliado por cromatografia em fase líquida, de acordo com método utilizado anteriormente (SCHNEIDER, 2017), utilizando-se equipamento Varian LC-920 equipado com detector de arranjo de diodos (DAD). A coluna utilizada foi de sílica C18 (microsorb- MV100-5, 250 x 4,6 mm; 5 μ m), pré coluna C18 da mesma marca. A fase móvel foi constituída de água ultrapura (solvente A) e acetona (solvente B), utilizada no modo gradiente de acordo com: 0-12 min: 15 - 100% B, 12-15 min: 100% B, 15- 16 min: 100-15% B, 16-19 min: 15% B. A vazão utilizada foi de 0,6 mL min⁻¹; volume de injeção de 50 μ L, detecção em 212 nm e temperatura de 30°C. Atrazina foi utilizada como padrão interno.

I.6 RESULTADOS

I.6.1 ESTUDOS PRELIMINARES

Foram realizados alguns estudos preliminares que objetivaram o melhor entendimento dos processos envolvidos. Assim, foi feita a caracterização das fontes de radiação utilizadas no estudo, para uma comparação entre elas. Foi também definido os parâmetros experimentais (pH e massa) a serem utilizados na avaliação fotocatalítica dos materiais por meio de um estudo de otimização.

Além disto, primeiramente foi sintetizado o CuO/ZnO na porcentagem de 70 % de cobre. Isto se deu, pois esta síntese foi baseada nos materiais utilizados para a redução catalítica de CO₂, para esta finalidade é utilizada a proporção de Cu:Zn de 3:1, ou aproximadamente 70 % de cobre (BEHRENS; SCHLÖGL, 2013). No entanto, em estudos de degradação geralmente menores porcentagens de cobre são empregadas, o que levou o presente estudo a utilizar menores concentrações de cobre nos materiais sintetizados subsequentemente. Porém, o material contendo 70

% de cobre é aqui discutido como uma forma de entendimento do processo de precipitação.

I.6.1.1 Caracterização das Fontes de Radiação

Uma vez que o presente trabalho tem como objetivo a utilização de processos fotocatalíticos assistidos por radiação solar, várias fontes de radiação artificial foram avaliadas nos estudos de degradação em escala de bancada. Dentre as várias fontes de radiação disponíveis no mercado, optou-se por trabalhar com uma lâmpada halógena, que produz um espectro de emissão contínuo entre a região do visível e do infravermelho próximo, assim como uma emissão relativamente baixa na região do ultravioleta (FIGURA I 12). Duas destas lâmpadas foram caracterizadas, uma halógena palito (HP, 250 W, Xelux) e outra halógena dicroica (HD, 50 W, Avant), obtendo-se os resultados apresentados na TABELA I 2. Como para alguns estudos foi utilizada lâmpada a vapor de mercúrio (Hg, 125 W, Osram), seu espectro também é apresentado e os dados de eficiência fotônica foram retirados de trabalhos anteriores (SCHNEIDER et al., 2020).

Apesar da intensidade de radiação UVA (320-390 nm) emitida pelas duas lâmpadas ser praticamente igual, a radiação emitida pela lâmpada dicroica não propiciou a degradação do ácido oxálico utilizado na determinação actinométrica da intensidade fotônica, possivelmente devido à menor intensidade da radiação emitida nos comprimentos de onda que ativam o íon uranila (295-535 nm, CURCÓ et al., 1996). Entretanto, quando o vidro de proteção é removido da superfície refletora, a intensidade fotônica medida para ambas as lâmpadas é da mesma ordem de grandeza.

FIGURA I 12. ESPECTROS DE EMISSÃO DA LÂMPADA HALÓGENA PALITO (A), HALÓGENA DICRÓICA (B) E DE VAPOR DE MERCÚRIO (C)

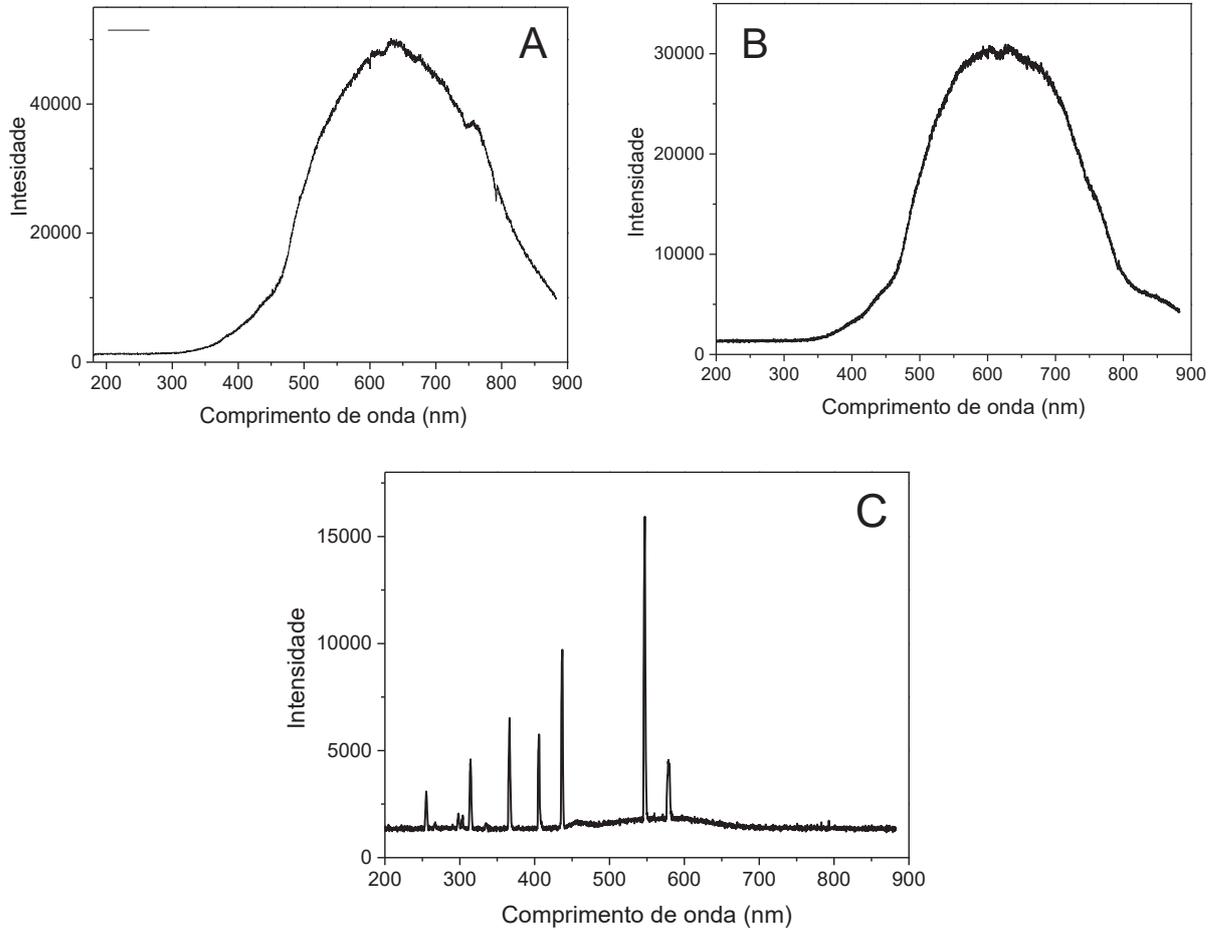


TABELA I 2. CARACTERIZAÇÃO DAS LÂMPADAS

Lâmpada	Im (mol de fótons L ⁻¹ s ⁻¹)	h (cm)	T (°C)	UVA (mW/cm ²)
HD	ND	5	18	0,30
HP	6,4 x10 ⁻⁶	5	35	0,34
HD sem vidro	4,2 x10 ⁻⁶	5	19,5	0,40
Hg	8,2 x10 ^{-4*}	*	30*	*

HD- Lâmpada halógena dicróica HP- lâmpada halógena palíto Hg-lâmpada de vapor de mercúrio ND- não degradou. *Inserida dentro da solução com bulbo de vidro. UVA possui valor maior que o máximo do equipamento. FONTE: Retirado de Schneider et al. (2020)

Enquanto a lâmpada dicróica pouco influencia a temperatura da solução, a lâmpada palíto eleva à temperatura até cerca de 35 °C, o que dificulta a obtenção de dados cinéticos confiáveis. Assim, um sistema de resfriamento mais eficiente se torna necessário.

É interessante salientar que, quando localizada 5 cm acima da superfície da solução a ser tratada, a lâmpada dicróica produz um fecho de radiação do mesmo diâmetro que o do reator utilizado nos ensaios (6,5 cm), enquanto a halógena palito produz fecho de diâmetro 10,8 por 9,8 cm.

As lâmpadas halógenas possuem um espectro de emissão contínuo que se inicia no ultravioleta e vai até o infravermelho, sendo a emissão mais intensa na região do visível (comprimentos de onda maiores que 450 nm), sendo assim, bastante similar ao espectro solar.

A lâmpada a vapor de mercúrio foi caracterizada em estudos anteriores, apresentando maior intensidade de radiação e intensidade fotônica. Esta lâmpada é de maior intensidade e possui linhas de emissão no UV, o que coincide com a energia necessária para a fotoexcitação do ZnO. É importante ressaltar que nos estudos foram utilizados bulbos de vidros para inserir a lâmpada na solução, o que faz com que comprimentos de onda menores que o UVA sejam filtrados.

Os estudos envolvendo radiação solar (FIGURA I 13) foram realizados em dias ensolarados, no horário entre 11 e 13 h, período em que a radiação UVA variou de 0,7 a 1,7 mW/cm², permanecendo por mais tempo em 1,4 mW/cm². Nestas condições, a actinometria permitiu medir os valores apresentados na TABELA I 3, que indicam uma maior eficiência do coletor parabólico, o qual, entretanto, permite que a temperatura da solução se eleve até 56 °C. Nos sistemas irradiados por cima com a lâmpada halógena a intensidade fotônica foi menor, mas da mesma ordem de grandeza.

FIGURA I 13. SISTEMAS DAS REAÇÕES DE ACTINOMETRIA SOLAR

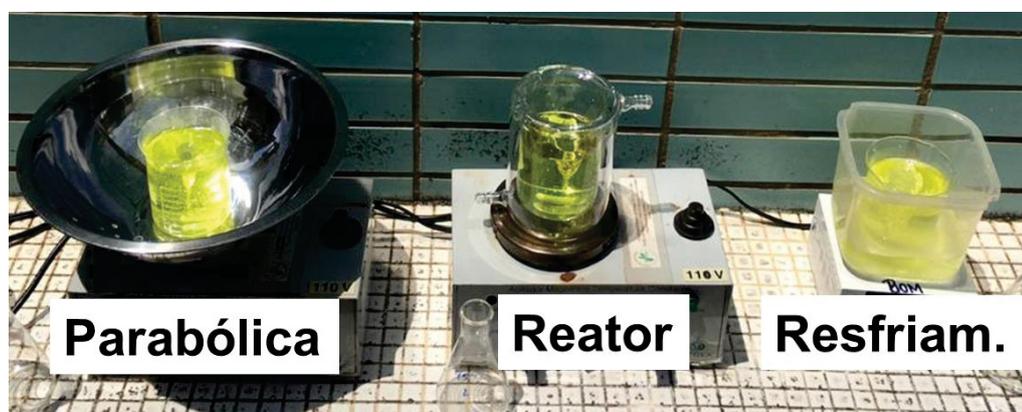


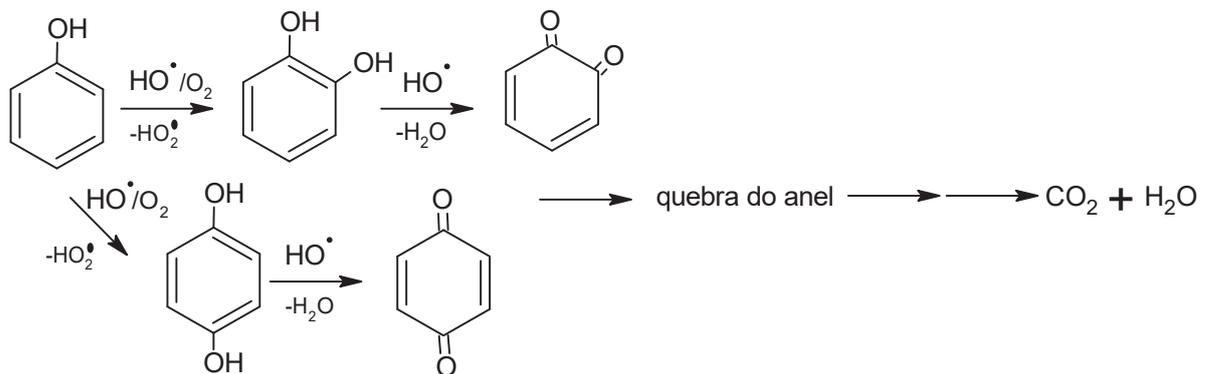
TABELA I 3. CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA DOS SISTEMAS ASSISTIDOS POR RADIAÇÃO SOLAR

	I_m (mol de fótons $L^{-1} s^{-1}$)	$T_{máx.}$ ($^{\circ}C$)
Parabólica	$3,33 \times 10^{-5}$	56
Reator	$1,6 \times 10^{-5}$	36
Resfriamento	$1,9 \times 10^{-5}$	27

I.6.1.2 Degradação de fenol utilizando óxido de zinco

É importante mencionar que, no geral, a degradação de fenol se inicia com a formação de produtos polihidroxilados, como hidroquinona, p-benzoquinona e catecol, os quais são posteriormente transformados em ácidos carboxílicos e, finalmente, em gás carbônico e água (FIGURA I 14) (SUZUKI; ARAKI; YAMAMOTO, 2015).

FIGURA I 14. MECANISMO DE DEGRADAÇÃO DO FENOL



FONTE: Adaptado de Suzuki et al. (2015) e Schneider (2017)

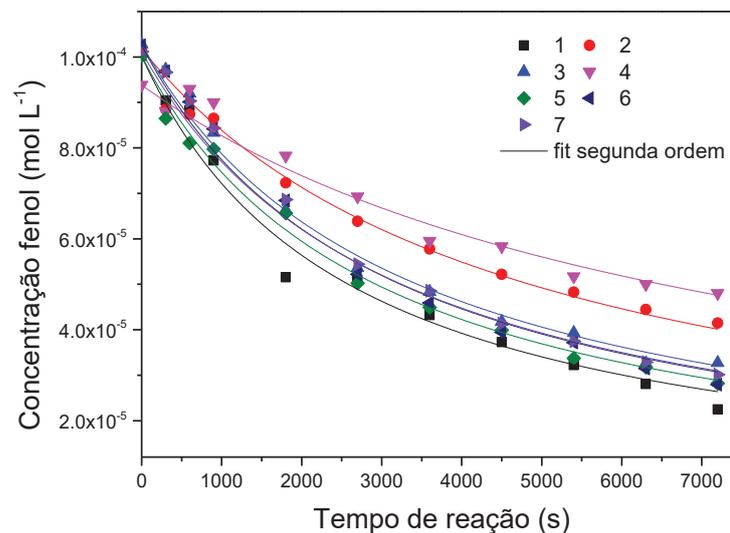
Os estudos foram iniciados com um planejamento fatorial, que objetivou avaliar a influência da concentração do fotocatalisador (0,1; 0,3 e 0,5 $g L^{-1}$) e do pH (4, 6 e 8) na eficiência da degradação fotocatalítica de fenol (MARINHO et al., 2013; STETS et al., 2018). O estudo envolveu o uso de ZnO comercial da Merck (a caracterização deste material se encontra em apêndice) e radiação proporcionada por uma lâmpada halógena dicróica (50W, Avant). Cada variável foi investigada em dois níveis, o que representa o planejamento 2^2 apresentado TABELA I 4. A degradação foi monitorada por 120 min, observando-se um bom ajuste a cinéticas de segunda ordem (FIGURA I 15), as constantes obtidas nestes gráficos são mostradas na TABELA I 4.

TABELA I 4. PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DAS VARIÁVEIS INDICADAS NA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE FENOL COM ZnO DE REFERÊNCIA

	+	0	-
ZnO (g L ⁻¹)	0,5	0,3	0,1
pH	8	6	4

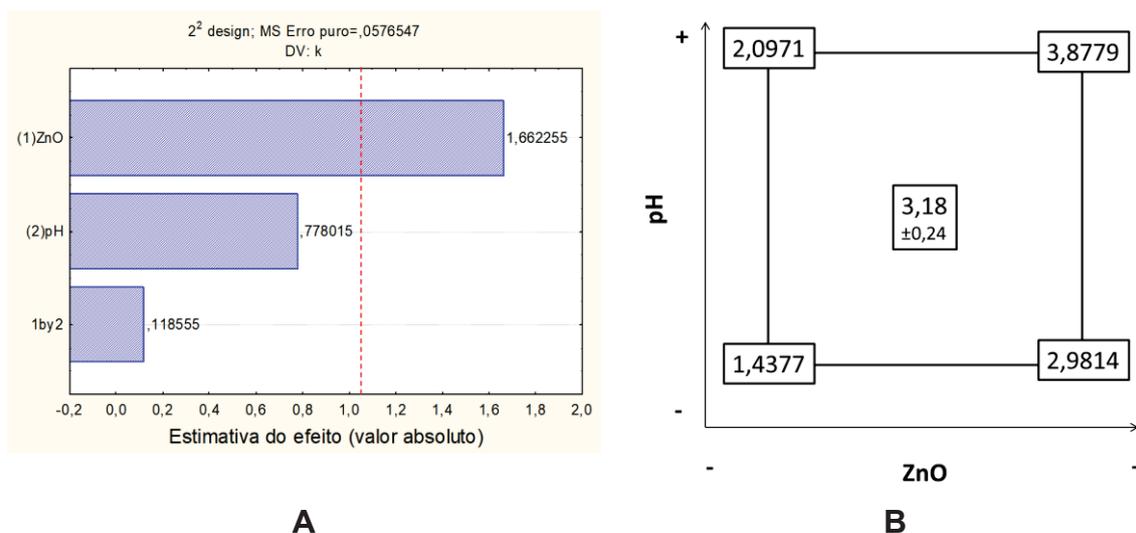
Experimento	ZnO	pH	k
1	+	+	3,8779
2	-	+	2,0971
3	+	-	2,9814
4	-	-	1,4377
5	0	0	3,4215
6	0	0	3,1669
7	0	0	2,9415

FIGURA I 15. CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO FENOL NAS DIFERENTES CONDIÇÕES DO PLANEJAMENTO COM AJUSTE DE SEGUNDA ORDEM. (1- pH 8, 0,5 g L⁻¹ZnO; 2- pH 8, 0,1 g L⁻¹ ZnO; 3- pH 4, 0,5 g L⁻¹ ZnO; 4- pH 4, 0,1 g L⁻¹ ZnO; 5,6 e7- pH 6, 0,3 g L⁻¹ ZnO)



Os efeitos, apresentados na forma de gráficos de Pareto na FIGURA I 16A, indicam um importante efeito positivo da massa de ZnO, o que faz com que a constante de velocidade praticamente duplique com o aumento da massa de fotocatalisador (FIGURA I 16B). Por sua vez, o pH não apresentou um efeito significativo. Considerando que o ponto de carga zero do ZnO é aproximadamente 8 (BENHEBAL et al., 2013) e que o pKa do fenol é aproximadamente 10, estima-se que nos pHs estudados não deva haver mudança significativa na superfície do óxido e na estrutura do fenol, o que justifica o efeito insignificante do pH.

FIGURA I 16. GRÁFICO DE PARETO (A) E REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA (B) DOS EFEITOS DE pH E MASSA DE SEMICONDUTOR NA DEGRADAÇÃO DO FENOL



A melhor condição para a degradação de fenol corresponde às do experimento 1, maior pH e maior massa de ZnO, que permitiu uma constante de velocidade de segunda ordem de $3,9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (TABELA I 4). Levando-se em consideração o desvio característico dos experimentos, da ordem de 0,24, observa-se que houve poucas diferenças entre os resultados observados na condição do experimento 1 e do ponto central. Trata-se de uma observação relevante, uma vez que simplifica o processo e faz uso de menor massa. Em função destes detalhes, as condições do ponto central foram selecionadas para estudos subsequentes.

Nestas condições, o monitoramento espectrofotométrico do processo (FIGURA I 17A) mostrou um deslocamento da banda de absorção para a região do visível, o que sugere a degradação parcial do fenol e a formação de espécies aromáticas polihidroxiladas. O monitoramento cromatográfico confirmou a degradação parcial de fenol em tratamentos de 60 min e o surgimento de hidroquinona já nos primeiros 5 min de reação (FIGURA I 17B). É importante mencionar que nos estudos de degradação de fenol é comum o relato de produtos de oxidação como hidroquinona, p-benzoquinona e catecol, possivelmente devido ao ataque de radical hidroxila e/ou do buraco foto gerada (FIGURA I 14).

Finalmente, salienta-se que, nas condições experimentais utilizadas, a adsorção de fenol na superfície do ZnO e a degradação de fenol pelo processo de fotólise foram insignificantes (FIGURA I 18).

FIGURA I 17. DEGRADAÇÃO DE FENOL (10 mg L^{-1}) COM ZnO ($0,3 \text{ g L}^{-1}$) EM pH 6 ANALISADO POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis (A) E HPLC (B)

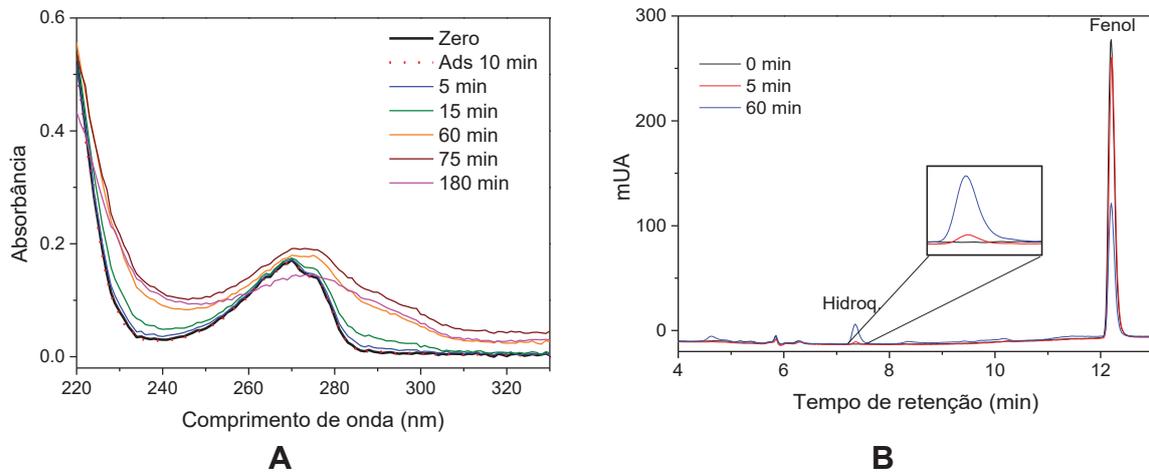
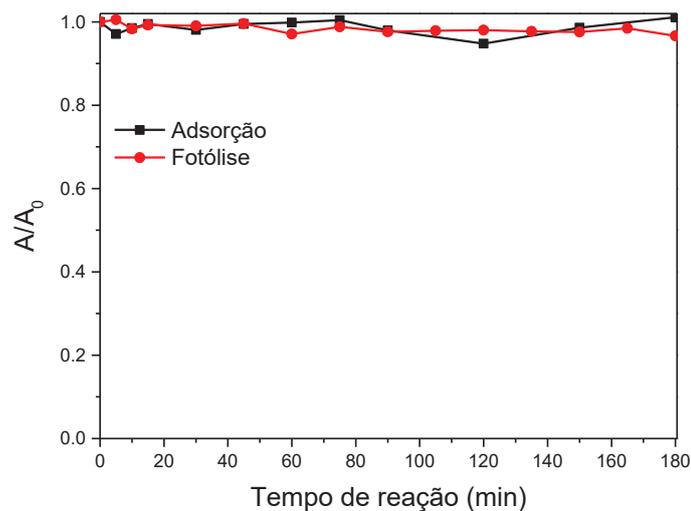


FIGURA I 18. REMOÇÃO E DEGRADAÇÃO DE FENOL POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTÓLISE, RESPECTIVAMENTE

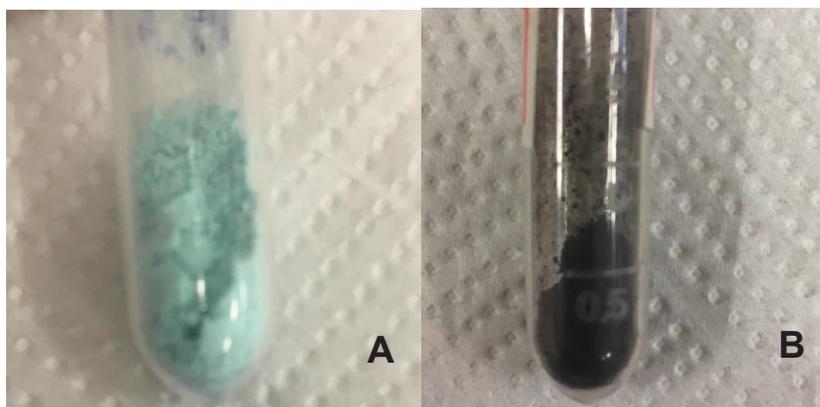


I.6.1.3 Material híbrido de cobre e zinco (70 % Cobre) obtido por precipitação com carbonato

O sólido obtido após a precipitação dos carbonatos e secagem em estufa (Código A1) apresentou coloração azul turquesa (FIGURA I 19), característica dos respectivos carbonatos. Após calcinação, nas diferentes condições, todos os materiais apresentaram coloração preta, característica de CuO (FIGURA I 19). É interessante avaliar a taxa de aquecimento, uma vez que pode influenciar na morfologia, tamanho de cristalito e pureza do material (KURTAN et al., 2016). Além

disto, a atmosfera em que é realizado (N_2 , Ar) pode alterar o estado de oxidação, neste caso, possivelmente o cobre.

FIGURA I 19. IMAGEM DO MATERIAL Cu/ZnO (70% COBRE) ANTES (A) E APÓS O PROCESSO DE CALCINAÇÃO (B)

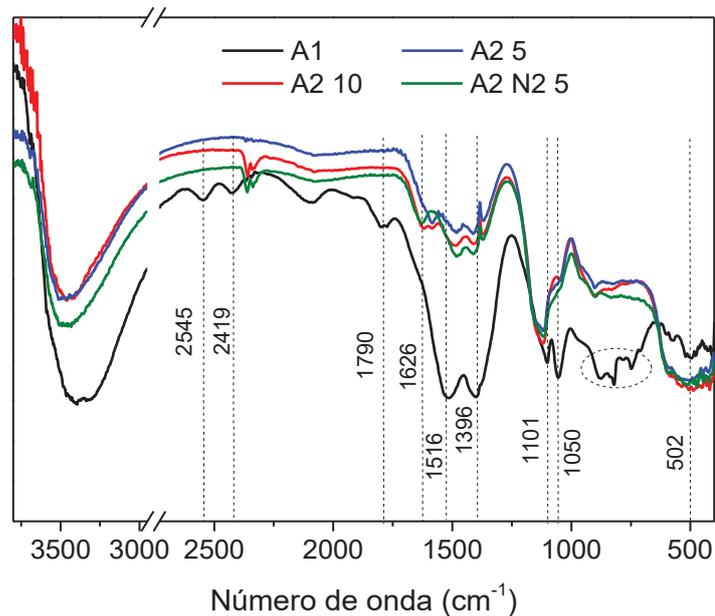


As análises por DRIFT e DRX (FIGURA I 20 e 21) mostram que o processo de calcinação provoca significativas mudanças na estrutura e composição dos materiais.

Tal como observado por Waller e Stirling (1989), o espectro DRIFT do material de partida (A1) é bastante similar ao da malaquita $[Cu_2(OH)_2CO_3]$ (STOILOVA; KOLEVA; VASSILEVA, 2002). Após calcinação em diversas condições, observa-se diminuição da intensidade das bandas centradas em 1790 cm^{-1} , 1516 , 1396 , 824 e 748 cm^{-1} , em função da decomposição do CO_3^{2-} . As bandas centradas em 2545 e 2419 cm^{-1} também tem a sua intensidade reduzida, possivelmente devido a perda da ligação de hidróxido presente na malaquita (STOILOVA; KOLEVA; VASSILEVA, 2002; ZHOU; ANDREWS, 1999).

A banda centrada em 1101 cm^{-1} aparece em todos os materiais preparados, podendo ser associada à presença de SO_4^{2-} residual, oriundo dos sais precursores, enquanto a banda centrada em 1626 cm^{-1} pode ser atribuída à grupos C=O (LI et al., 2013; WINIARSKI et al., 2018). Uma banda mais larga é observada nos sólidos após a calcinação, em aproximadamente 500 cm^{-1} , o que pode ser atribuído a formação dos óxidos ($ZnO - 530$ e 490 , $Cu_2O - 675$ e $CuO - 500\text{ cm}^{-1}$) (*Free Spectra Database*).

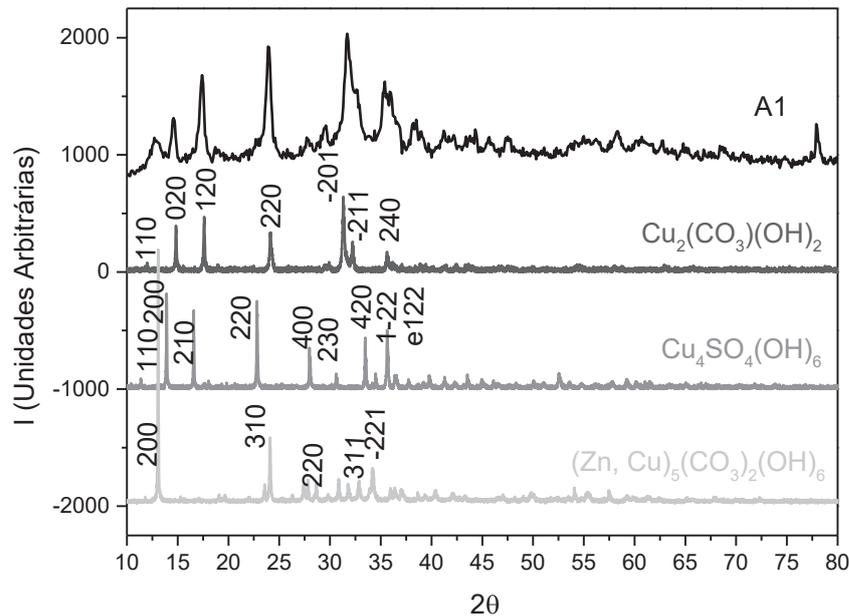
FIGURA I 20. ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS Cu/ZnO (70% COBRE). A1 ANTES DA CALCINAÇÃO, A2 APÓS CALCINAÇÃO, A2 5 COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 5 °C min⁻¹, A2 10, 10 °C min⁻¹ E N2 CALCINADO EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO 5 °C min⁻¹



O difratograma da amostra A1 (antes da calcinação) (FIGURA I 21) apresentou picos bem definidos em 2θ de 14,58°, 17,40°, 23,96°, 27,80°, 29,50°, 31,70°, 35,35°, 35,99°, 36,69°, 38,31, 39,11, 41,17, 47,50, 58,30, 62,66, 68,58 e 78,00, o que representa uma similaridade entre 93 e 100% com o difratograma da malaquita (*software Crystallographica Search-Match*). Adicionalmente, observam-se sinais de menor intensidade que podem ser associados à presença de auricalcita ($(\text{Zn,Cu})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) e brochantita ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$).

Em uma síntese similar à realizada no presente estudo, Behrens et al. (2011) observaram que a precipitação se inicia em pH 3 (razão molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{ZnCu}$ de 0,2), com formação de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Com o aumento da concentração relativa de carbonato (razão molar $\text{CO}_3^{2-}/\text{ZnCu}$ de 0,8 a 1,1) formam-se estruturas do tipo auricalcita $(\text{Cu,Zn})_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$. Por outro lado, estudos de Waller et al. (1989) mostram que, após o envelhecimento do precipitado, é observada apenas a presença de zincian-malaquita $(\text{Cu}_{2-y}\text{Zn}_y)\text{CO}_3(\text{OH})_2$.

FIGURA I 21. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO MATERIAL Cu/ZnO (70 % DE COBRE) ANTES DA CALCINAÇÃO



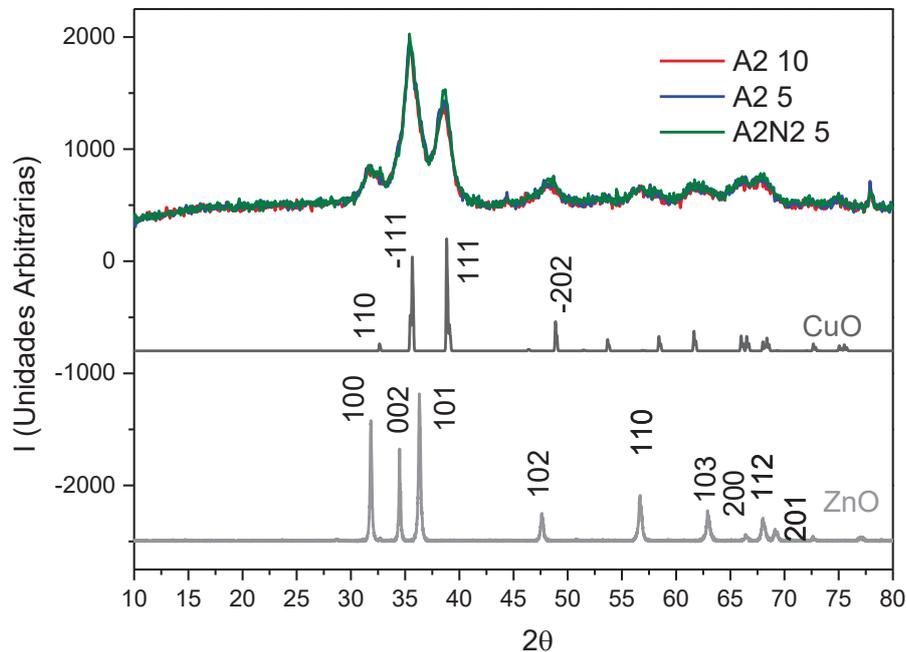
Fonte: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes.RRUFF ID: Malaquita - R050508, Brochantita – R060117, Auricalcita-R060426

De acordo com estes antecedentes, é possível admitir que, nas condições em que o processo foi realizado, a precipitação se inicie em pH próximo a 5, com formação de hidróxido ou hidróxissulfato de cobre, o que é coerente com a observação de um colóide de coloração azul. Após a adição de carbonato, quando o pH alcança valores próximos a 7, inicia-se a precipitação do zinco, que vai sendo incorporado ao precipitado de cobre. Finalmente, o envelhecimento leva à formação de estruturas do tipo zincian-malaquita, como mencionado por Behrens et al. 2011.

É importante mencionar que o controle do pH em 7, como realizado no presente trabalho, evita a formação de CuO, que deve ocorrer em pH próximo de 9, pelo consumo de Gerardita (BEHRENS et al., 2011; BEHRENS AND SCHLÖGL, 2013).

Após a calcinação, as amostras apresentaram um padrão de difração muito similar entre elas, com picos de difração que podem ser atribuídos a ZnO e CuO (FIGURA I 22). Porta et al. (1991) também observaram a formação dos picos de ZnO e CuO, sendo a dimensão da partícula estimada por DRX de 6,5 nm (CuO) para material precipitado em pH constante e de 45 nm para aquele em que se adiciona NaHCO₃ à mistura de nitratos. No presente trabalho, o tamanho do cristalito foi estimado pela equação de Scherrer (EQUAÇÃO I 10) a partir do pico centrado em 38,56°, obtendo-se um valor de 4,2 nm.

FIGURA I 22. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS Cu/ZnO (70% COBRE). APÓS CALCINAÇÃO, A2 5 COM TAXA DE AQUECIMENTO DE 5 °C min⁻¹, A2 10, 10 °C min⁻¹ E N2 CALCINADO EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO 5 °C min⁻¹



Fonte: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes.RRUFF ID: Tenorita – R120076 e Zincita – R060027

$$t = \frac{0,94 * \lambda}{B * \cos\theta_B}$$

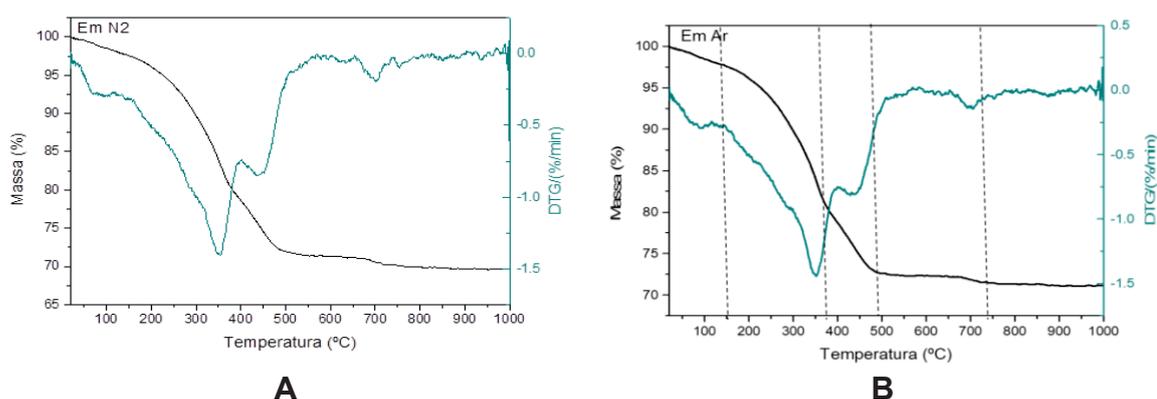
[I 10]

Onde t é o tamanho do cristalito; 0,94 corresponde a constante de Scherrer para cristalitos esféricos com simetria cúbica; λ é o comprimento de onda do raio-X, $\text{Cu K}\alpha = 0,1543 \text{ nm}$; B é a largura a meia altura do pico em radianos; e θ_B é o ângulo de Bragg, o qual corresponde a $\theta/2$ (MONSHI; FOROUGHJI; MONSHI, 2012; WARREN, 1990).

As análises termogravimétricas do precursor (FIGURA I 23) mostraram 4 eventos de perda de massa. O primeiro, até aproximadamente 150 °C e perda de massa de menos de 5 %, pode ser atribuído à eliminação de água (GUO et al., 2016), enquanto que o segundo, até aproximadamente 350 °C e perda de massa de cerca de 13 %, está associada a perda de hidróxido e carbonato, na forma de CO_2 e H_2O (BEHRENS et al., 2009). O terceiro evento térmico acontece até 500 °C e provoca uma perda de massa de 23%, sendo associado à perda de carbonato mais estável, o qual pode estar trapeado na interface CuO-ZnO (BEHRENS et al., 2009; JIANG et al., 2016). O percentual de carbonato perdido nessa etapa está associada

a quantidade de zinco incorporado, sendo maior para maiores quantidades de zinco (JIANG et al., 2016). O último evento leva a perda de massa bem pouco expressiva e em temperaturas bem mais elevadas, podendo assim estar associado à mudança de fase do material. Entretanto, estudos subsequentes não foram realizados para confirmar tal suposição, como exemplo análises de DRX nestas condições de calcinação. Em função destes resultados, é possível supor que o material calcinado a 380 °C ainda contenha carbonato ligado mais fortemente, o que pode explicar a presença de bandas em 1516 e 1396 cm^{-1} no espectro de DRIFT, que permaneceram no material após calcinação.

FIGURA I 23. PERFIS TERMOGRAVIMÉTRICOS EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO (A) E EM AR (B) DA AMOSTRA A1 (ANTES DA CALCINAÇÃO)



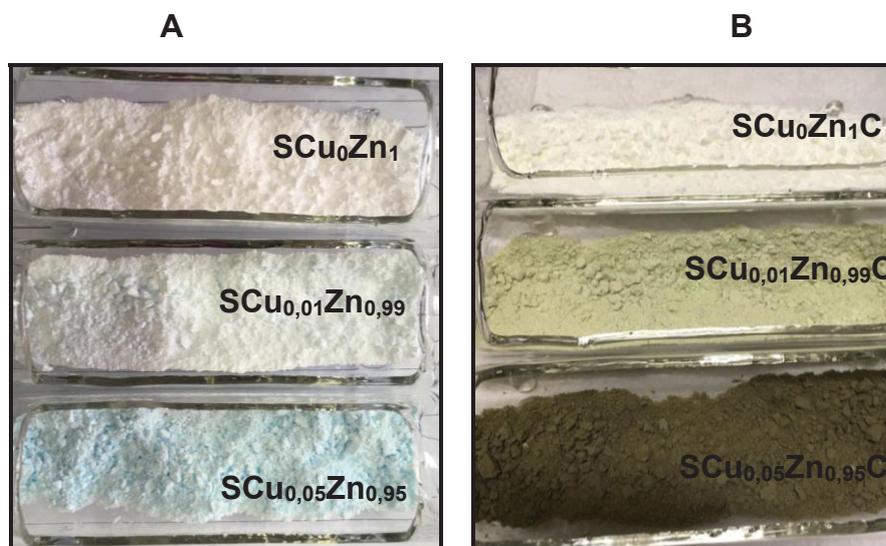
A etapa de caracterização mostrou que diversas condições de calcinação levam à geração de materiais sem grandes diferenças estruturais. Desta forma, a calcinação em ar e com taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi selecionada como condição padrão para as sínteses subsequentes. Além do mais, mesmo que na temperatura de 380 $^{\circ}\text{C}$ ainda haja resíduos de carbonato, decidiu-se por continuar utilizando esta condição, devido aos trabalhos da literatura que utilizam esta síntese trabalharem em condições similares (BEHRENS; SCHLÖGL, 2013; WALLER et al., 1989). Apesar disto, sabe-se que maiores temperaturas poderiam levar a materiais diferenciados e com diferentes atividades.

I.6.2 MATERIAIS HÍBRIDOS DE COBRE E ZINCO OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO COM CARBONATOS EM DIFERENTES PROPORÇÕES

I.6.2.1 Caracterização dos híbridos

Buscando-se avaliar o efeito da quantidade de cobre na atividade fotocatalítica, materiais foram sintetizados com três diferentes teores de cobre, o que deu origem aos materiais codificados como: SCu_0Zn_1 (somente ZnO); $SCu_{0,01}Zn_{0,99}$ (ZnO e 1% de Cu) e $SCu_{0,05}Zn_{0,95}$ (ZnO e 5% de Cu). Após precipitação e secagem, os materiais apresentaram coloração branca na ausência de cobre, azul claro com 1 % de cobre e azul um pouco mais escuro com 5 % de cobre, o que é característico de hidroxicarbonatos de cobre e zinco (FIGURA I 24A).

FIGURA I 24. IMAGEM DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS A PRECIPITAÇÃO (A), E APÓS CALCINAÇÃO (B)



Após a calcinação os materiais apresentaram mudança na coloração para tons de verde, escurecendo com a maior quantidade de cobre. Na ausência de cobre o sólido permaneceu branco (FIGURA 24B). A denominação dos materiais segue a mesma dos materiais precursores, apenas com a adição da letra C (SCu_0Zn_1C , $SCu_{0,01}Zn_{0,99}C$ e $SCu_{0,05}Zn_{0,95}C$).

Sabe-se que a cor de um nanomaterial depende de vários fatores, incluindo o tamanho da partícula, o formato, bem como a presença de defeitos, dopagem ou heterojunções. Poucos trabalhos, no entanto, relatam a coloração verde para

materiais contendo cobre. Trivedi et al. (2016), por exemplo, sintetizaram nanoelipsoides de Cu_2O de tamanho entre 100 e 500 nm, descritas como de cor verde. Por outro lado, Hongpo (2016) relata a formação de materiais verde claro a marrom e preto com o aumento da concentração de cobre, utilizando uma síntese similar ao do presente trabalho. Finalmente, Sun et al. (2019) relatam a formação de uma solução sólida de óxido de Cu-Zn-Ti por coprecipitação, de cor cinza esverdeado.

Neste ponto é necessário fazer uma ressalva, já que os compostos de cobre possuem coloração bastante distinta. Por ser um metal de transição, faz transições d-d, em solução aquosa ($[\text{Cu}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$), por exemplo, possui coloração azul (SHRIVER et al., 2006, 461). A coloração azul é também observada em alguns sais como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, verde azulado para CuCO_3 , amarelo para marrom para CuCl_2 os óxidos possuem coloração ferro escuro/preta (CuO) e avermelhada (Cu_2O), já cobre metálico possui coloração avermelhada (LI et al., 2011; NUNES et al., 2019; SU et al., 2014; WANG et al., 2010, PubChem).

Os espectros de infravermelho dos precursores sintetizados (FIGURA I 25) foram bastante similares ao da hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) (STOILOVA; KOLEVA; VASSILEVA, 2002), enquanto que a sua decomposição durante a calcinação pode ser constatada pela diminuição das bandas características dos carbonatos (1504 , 1383 , 827 e 698 cm^{-1}) (STOILOVA; KOLEVA; VASSILEVA, 2002; ZHOU; ANDREWS, 1999). Sinais adicionais foram observados em 1120 cm^{-1} e 1636 cm^{-1} , provavelmente em decorrência da presença de resíduos de sulfato e grupos $\text{C}=\text{O}$, respectivamente (LI et al., 2013; WINIARSKI et al., 2018).

A caracterização por DRX mostrou perfis muito similares de todos os precursores precipitados (FIGURA I 26), podendo ser correlacionado com a formação da hidrozincita. Trabalhos que envolvem a síntese com baixa concentração relativa de cobre também relatam a formação de hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) (SCHUMANN et al., 2015; STOILOVA; KOLEVA; VASSILEVA, 2002), assim como a formação de soluções sólidas geradas pela incorporação de cobre no retículo cristalino da hidrozincita (BEHRENS; GIRGSDIES, 2010; FÜGER et al., 2018; NASSAR; MOUSTAFA; TAHA, 2016; STOILOVA; KOLEVA; VASSILEVA, 2002).

FIGURA I 25. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS PRECIPITAÇÃO (LINHAS TRACEJADAS) E APÓS CALCINAÇÃO (LINHAS SÓLIDAS)

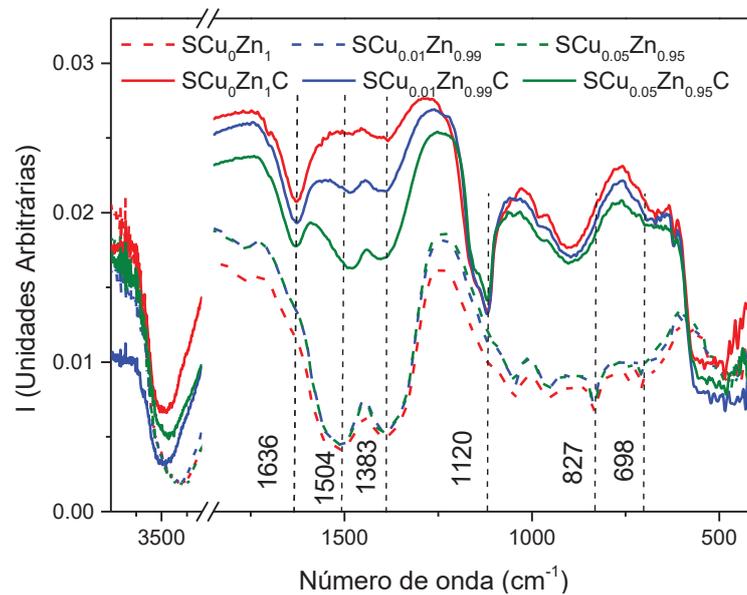
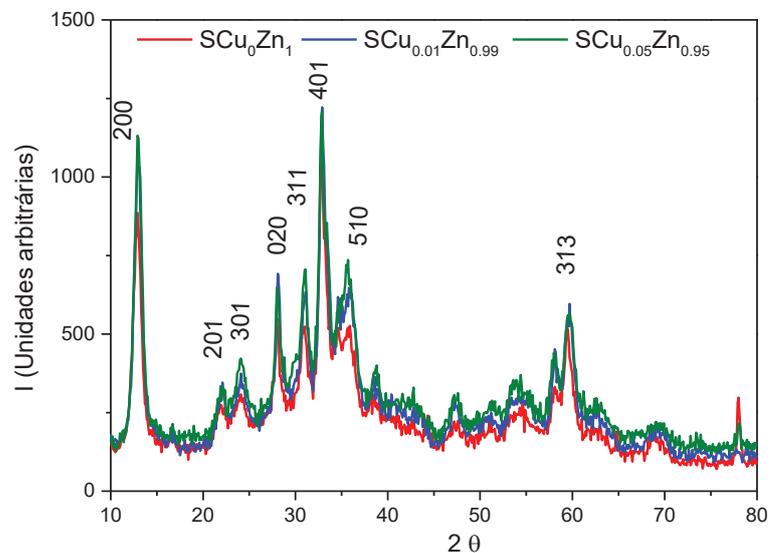


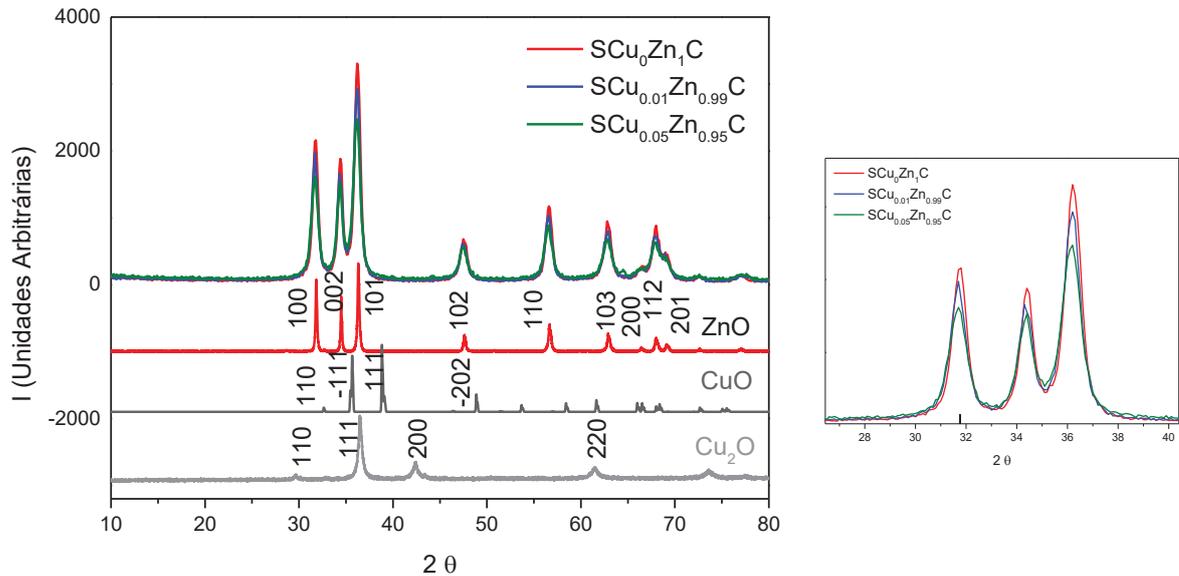
FIGURA I 26. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS PRECIPITAÇÃO



FONTE: Identificação dos picos de hidrozincita de acordo com Nassar; Moustafa; Taha (2016)

Após calcinação, os materiais sintetizados apresentaram um padrão de difração muito similar ao de ZnO em fase wurzita (FIGURA I 27), não se observando picos referentes aos óxidos de cobre, CuO ou Cu₂O.

FIGURA I 27. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO



Fonte: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes.

RRUFF ID: Zincita – R060027, Tenorita – R120076 e Cuprita- R050374

O tamanho dos cristalitos foi calculado com base na equação de Scherrer, obtendo-se resultados da ordem de 10 nm (TABELA I 5), o que é coerente com antecedentes relatados na literatura (NASSAR; MOUSTAFA; TAHA, 2016; PORTA et al., 1991; SCHUMANN et al., 2015). Uma vez que a constante da equação de Scherrer é específica para cristalitos com simetria cúbica e formato esférico estima-se que as aproximações são válidas para os materiais SCu_0Zn_1C , $SCu_{0.01}Zn_{0.99}C$ e $SCu_{0.05}Zn_{0.95}C$.

TABELA I 5. TAMANHO DO CRISTALITO OBTIDO ATRAVÉS DA EQUAÇÃO DE SCHERRER DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO

Material	2θ	I	T
SCu_0Zn_1C	31,8	0,71905	12,02
	34,4	0,67155	12,95
	36,2	0,77724	11,25
$SCu_{0.01}Zn_{0.99}C$	31,9	0,7843	11,01
	34,3	0,7664	11,35
	36,2	0,8350	10,47
$SCu_{0.05}Zn_{0.95}C$	31,7	0,99587	8,67
	34,4	0,86486	10,06
	36,2	0,94826	9,22

2θ - ângulo do pico, I – largura a meia altura, t – tamanho do cristalito, t_m - tamanho médio

Adicionalmente, os resultados indicam que o tamanho de cristalito de ZnO diminui com o aumento da concentração de cobre, o que sugere uma influência do

cobre, não apenas em função das suas características próprias, mas também em decorrência das modificações introduzidas no ZnO. A diminuição do tamanho do cristalito com a adição de cobre é reportada em estudos de ZnO dopado com cobre (KADAM et al., 2017; KHAN et al., 2018; PERILLO; ATIA, 2018).

Além do mais, é observada uma diminuição na intensidade dos picos com o aumento da concentração de cobre (inserte da FIGURA I 27), que pode ser atribuído à cobre incorporado à estrutura do ZnO (KADAM et al., 2017). Ainda, de acordo com refinamento os ângulos de difração são alterados para menores valores, indicando que o cobre leva a alteração dos parâmetros de cela. (TABELA I 6) A mudança dos ângulos é muitas vezes associada à adição de íons cobre na estrutura do ZnO (ABBASI et al., 2020; KADAM et al., 2017; OTHMAN et al., 2016; SAHU et al., 2014).

TABELA I 6. ÂNGULOS DE DIFRAÇÃO E PARAMETROS DE REDE OBTIDOS COM REFINAMENTO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE APÓS CALCINAÇÃO

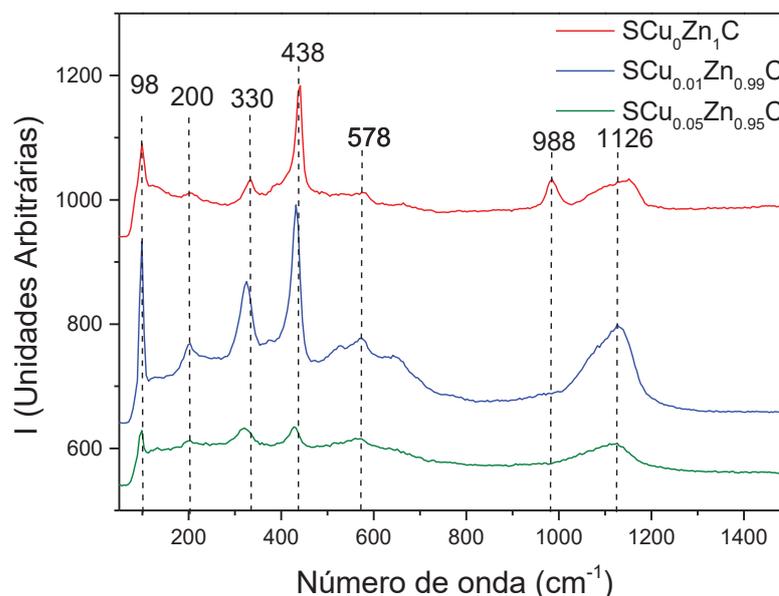
hkl	SCu ₀ Zn ₁ C	SCu _{0,01} Zn _{0,99} C	SCu _{0,05} Zn _{0,95} C	Material	Parâmetros
100	31,721	31,677	31,659	SCu ₀ Zn ₁ C	A=B=3,254
102	47,466	34,400	47,381		C =5,21
200	66,268	66,166	66,125	SCu _{0,01} Zn _{0,99} C	A=B=3,259
112	67,836	67,733	67,697		C=5,22
201	68,973	68,866	68,824	SCu _{0,05} Zn _{0,95} C	A=B=3,261
004	72,443	72,337	72,316		C=5,22
202	76,828	76,706	76,663		

Estudos realizados por espectroscopia Raman (FIGURA I 28) confirmam a presença maioritária de ZnO 98 cm⁻¹ (E₂), 204 cm⁻¹ (A₁, E₂), 330 cm⁻¹ (A₁, (E₂,E₂)), 443 cm⁻¹ (E₂), 573 cm⁻¹ (A₁), 1049 cm⁻¹ (A₁), 1144 cm⁻¹ (A₁) (SATO-BERRÚ et al., 2007; CUSCÓ et al., 2007). Entretanto, alguns deslocamentos e alterações na intensidade relativa das bandas, por exemplo, em 330 cm⁻¹ e 438 cm⁻¹ (espalhamento Raman de segunda ordem e do modo E₂), que também foram observados na literatura (CUSCÓ et al., 2007; SATO-BERRÚ et al., 2007; XUE et al., 2012).

O deslocamento para o azul destas bandas é reportado por Abraham et al. (2018) e Tuncel; Ökte (2019) para materiais compostos por ZnO e CuO. Ainda, há uma diminuição na intensidade das bandas em 438 cm⁻¹ (E₂) e 988 cm⁻¹ (A₁) (CUSCÓ et al., 2007). É interessante mencionar que a banda em 438 cm⁻¹ está associada a vibração do oxigênio, e alterações desta banda são bastante relatadas,

por exemplo pela presença de impurezas ou pela presença de defeitos de oxigênio (CUSCÓ et al., 2007; ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010; WANG et al., 2005).

FIGURA I 28. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO



As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) demonstram que a morfologia dos três materiais sintetizados é bastante similar, correspondendo a formato esférico, homogêneos e de escala nanométrica, com morfologia porosa e possíveis nanofolhas (FIGURA I 29 e 30). Embora as análises de DRX tenham sugerido alterações de formato e possivelmente de tamanho, não foi possível confirmar pelas imagens.

Apesar das condições experimentais, como sais precursores, ordem de adição, e agente precipitante, influenciarem a morfologia e o formato das nanopartículas, os resultados obtidos são comparáveis ao da literatura (NASSAR; MOUSTAFA; TAHA, 2016). Utilizando uma síntese similar, Chatkaewsueb, Saysunee e Tamaekong (2017) obtiveram nanoesferas de ZnO de 20-50 nm, juntamente com nano hastes, enquanto Schumann et al. (2015) observaram ZnO tipo plaquetário, poroso, agregado em esferas. Nassar, Moustafa e Taha (2016) demonstram a formação de ZnO com formato esférico de 10,4 nm, obtido a partir da decomposição térmica da hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) sintetizada via método hidrotermal, utilizando-se sulfato como contraíon.

FIGURA I 29. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO

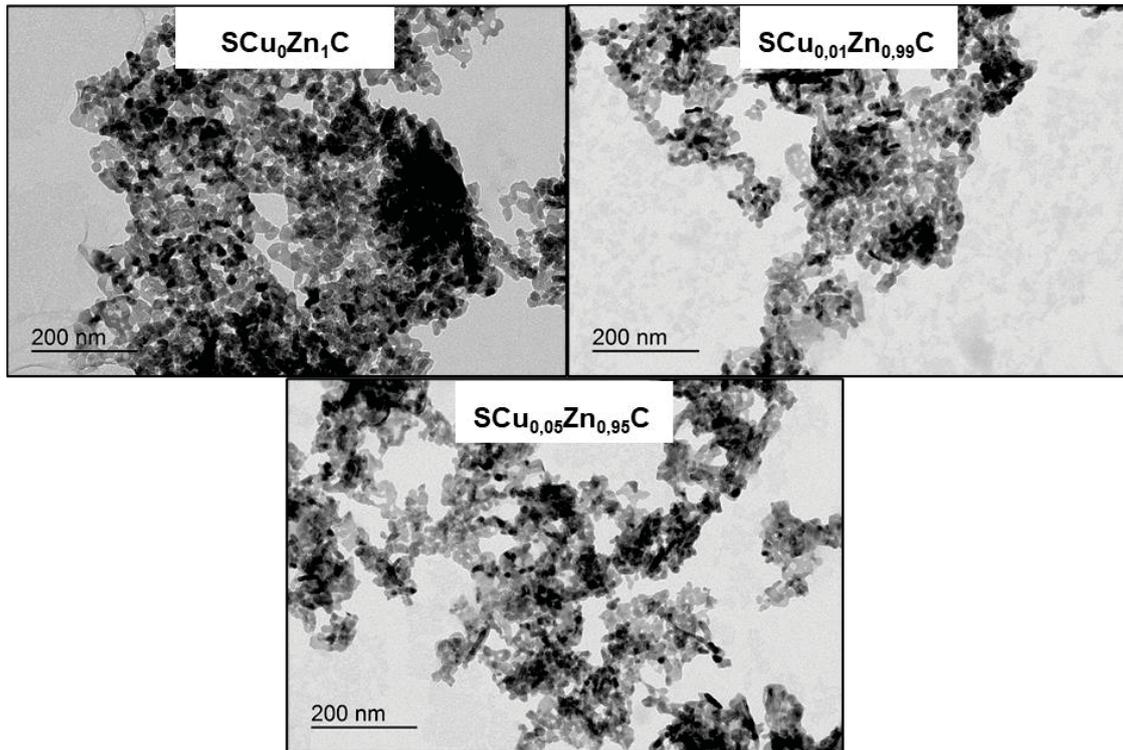
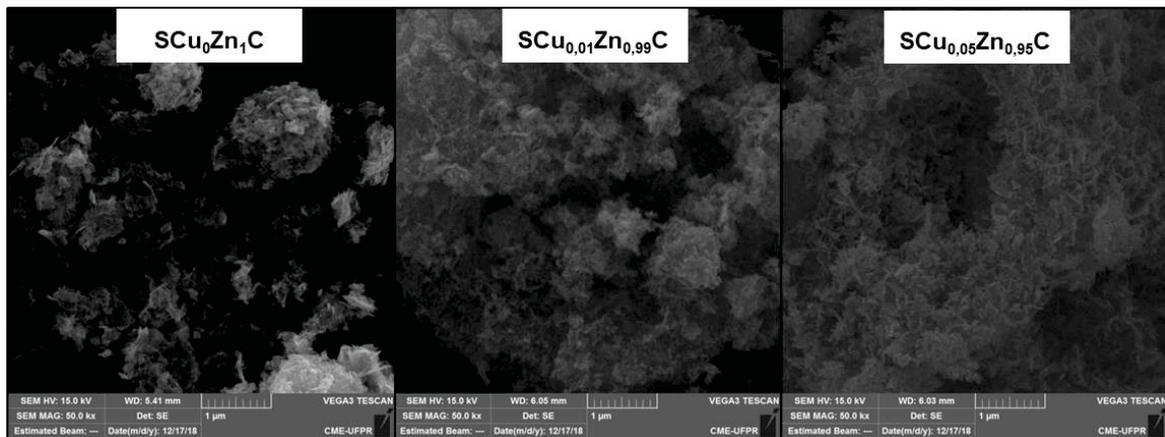


FIGURA I 30. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PROPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO, COM MAGNIFICAÇÃO DE 50,0 KX



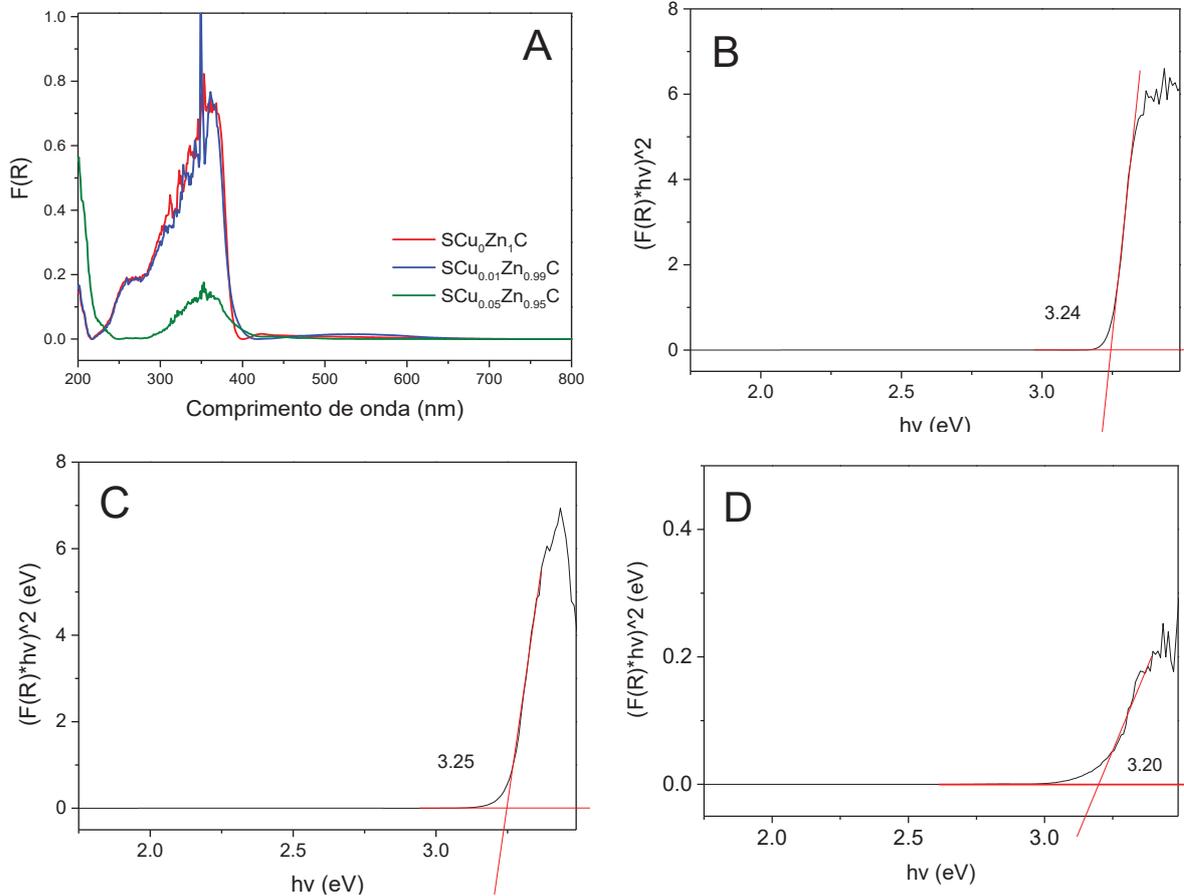
O processo de precipitação de zinco e cobre não ocorre de forma homogênea, uma vez que gradientes de pH e de concentração são inevitáveis, mesmo controlando-se a agitação e o pH da solução (JIANG et al., 2016). Além do mais, a forma com que os reagentes são adicionados pode levar à precipitação de diferentes precursores, basicamente porque um metal pode precipitar antes do outro

(BEHRENS et al., 2011; PORTA et al., 1991). Assim, análises de concentração de cobre e zinco seriam interessantes de serem realizadas.

Em relação às propriedades ópticas, observa-se que o material contendo apenas ZnO ($\text{SCu}_0\text{Zn}_1\text{C}$) absorve radiação a partir de aproximadamente 400 nm, o que é característico deste fotocatalisador (FIGURA I 31)(LI; PAN; YI, 2019; OLIVEIRA et al., 2020). O *band gap* calculado (3,24 eV) é próximo ao do ZnO comercial (3,26 eV), com pequenas diferenças que podem ser explicadas pelas diferentes morfologias e tamanhos, tal como observado na caracterização microscópica (LI; WU, 2015 e WU et al., 2020).

Apesar de coloridos (verde), os materiais contendo cobre não absorvem significativamente na região do visível. Ainda, apenas o material com 5 % de cobre apresenta diminuição de *band gap*. Trabalhos com cobre dopado também reportam diminuição no *band gap* (KHAN et.al., 2018).

FIGURA I 31. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis DOS MATERIAIS EM DIFERENTES PRÓPORÇÕES DE COBRE E ZINCO APÓS CALCINAÇÃO (A), PLOT DE TAUC PARA $\text{SCu}_0\text{Zn}_1\text{C}$ (B), $\text{SCu}_{0,01}\text{Zn}_{0,99}\text{C}$ (C) E $\text{SCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}\text{C}$ (D)



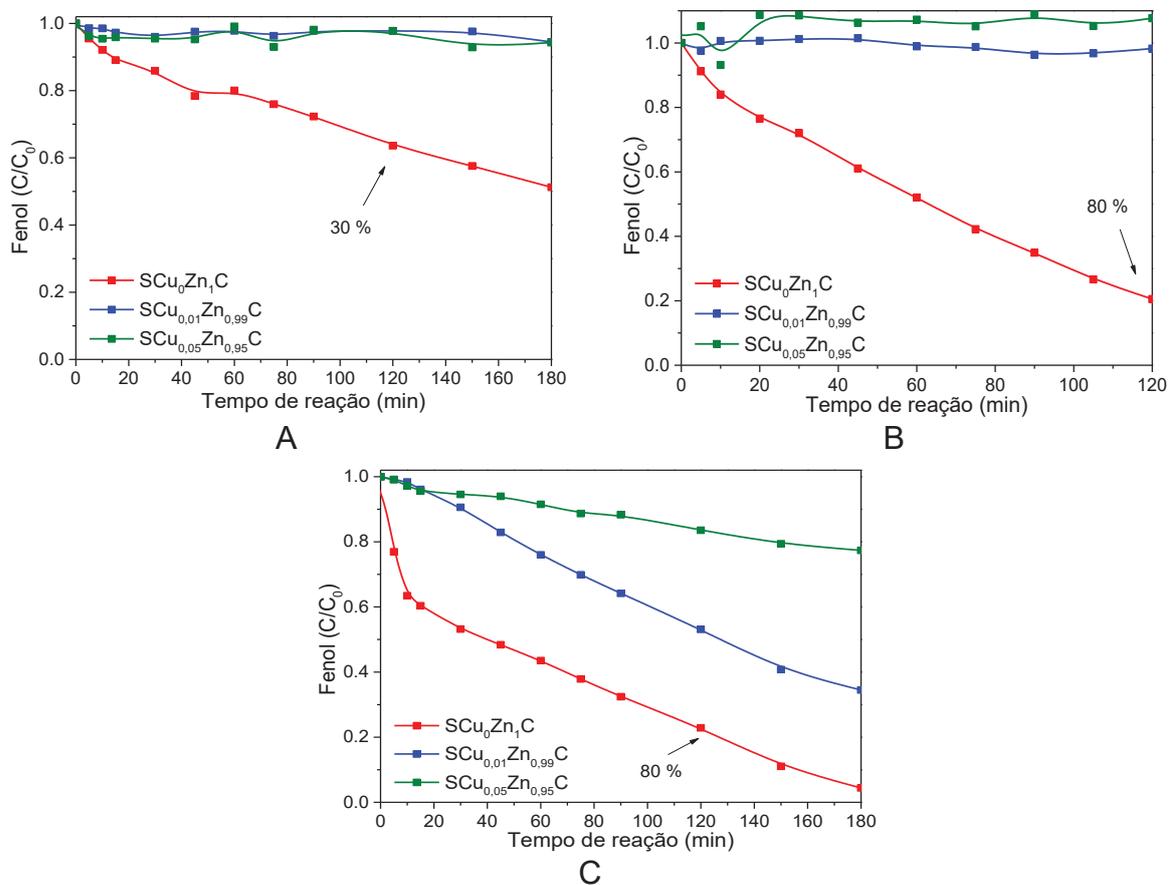
I.6.2.2 Avaliação da atividade fotocatalítica dos híbridos

A avaliação da atividade fotocatalítica de cada material foi realizada frente a soluções aquosas de fenol, utilizando-se radiação proporcionada por uma lâmpada halógena palito, que emite fracamente na região UV e com intensidade crescente entre 500 e 1000 nm, e uma lâmpada a vapor de mercúrio com forte emissão na região UV. Estudos adicionais foram realizados na presença de radiação solar. Como foram observadas mudanças de perfil de degradação, não foi possível obter um bom ajuste cinético. Assim, para facilitar a interpretação, serão considerados os percentuais de degradação em um tempo específico.

Nos estudos envolvendo o uso da lâmpada halógena (FIGURA I 32A) somente foi observada degradação com o uso do material isento de cobre ($\text{SCu}_0\text{Zn}_1\text{C}$), o que permitiu a observação de uma taxa de degradação da ordem de 30% em 120 min de tratamento. Com o uso de radiação solar também foi observada uma degradação mais eficiente do material isento de cobre, o que permitiu degradações superiores a 80% em tratamentos de 120 min (FIGURA I 32B). A atividade fotocatalítica praticamente nula dos materiais contendo cobre sugere uma interação antagônica, provavelmente provocada pelo sombreamento das partículas de ZnO, que pode ser ocasionado por outras partículas formadas na superfície do ZnO (QAMAR et. al. 2015).

Na presença de radiação com maior intensidade UV (FIGURA I 32C) e ZnO a degradação é similar à radiação solar (cerca de 80% em 120 min). Os materiais com cobre diminuem a eficiência com o aumento da sua concentração, sugerindo a inativação do ZnO. A diminuição não pode ser relacionada ao band gap, uma vez que com 1 % e 0 % de cobre o band gap é praticamente o mesmo, mas a melhor degradação do ZnO na presença de radiação UV era esperada já que este possui band gap nesta região.

FIGURA I 32. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS INDICADOS COM DIFERENTES FONTES DE RADIAÇÃO: LÂMPADA HALÓGENA PALITO (A), RADIAÇÃO SOLAR (B), E LÂMPADA DE VAPOR DE MERCÚRIO (C), LÂMPADA HALÓGENA PALITO



Pedroza-Herrera et al. (2020) também observam diminuição da eficiência de degradação com o aumento da concentração de cobre, em sistemas assistidos por radiação UV. De acordo com estudos realizados por XPS, o aumento da concentração de cobre diminui a energia da banda de valência, o que pode tornar o potencial insuficiente para oxidar a água e levar a geração de radical hidroxila.

É interessante mencionar que utilizando como catalisador o ZnO da Merck e a lâmpada halógena leva a degradação quase completa de fenol em 120 min de tratamento (resultado não apresentado). O que demonstra a menor eficiência do material sintetizado.

Estudos adicionais foram realizados para avaliar a capacidade redutiva dos materiais, utilizando-se dicromato e nitrobenzeno. Os resultados (não apresentados) novamente indicam atividade catalítica praticamente nula. Embora a capacidade redutiva do processo possa ser melhorada pela adição de sequestrantes de buracos (ex. álcoois) e pela remoção de sequestrantes de elétrons (ex. oxigênio)(FERRY; GLAZE, 1998; ZHANG et al., 2017), consideramos que os materiais não mostram

uma boa potencialidade redutiva, devendo-se dar preferência a novas rotas de síntese.

I.6.2.3 Considerações

De forma geral, os materiais sintetizados apresentaram morfologia e tamanho compatível com materiais sintetizados por métodos similares.

De acordo com a literatura, a síntese iniciada por uma mistura preliminar dos precursores pode formar materiais dopados, o que é favorecido pela semelhança do raio dos íons envolvidos (Zn^{2+} : 0,70 Å, Cu^{2+} : 0,72 Å, MARCUS, 1988). Existe, ainda, o relato da formação de soluções sólidas (SUN et al. 2019), caracterizadas pela incorporação de um soluto que não modifica a estrutura cristalina do solvente, nem provoca a formação de novas estruturas.

Com relação à dopagem, Meshram et al.(2016) sugerem que o processo é favorecido com o uso de baixas concentrações relativas de cobre (3 %), o que é compatível com as condições de síntese utilizadas neste estudo. De acordo com Meshram et al. (2016) e Kadam et al. (2017), a dopagem pode ser evidenciada por pequenas variações nos ângulos de difração e por diminuição no tamanho do cristalito dos materiais dopados.

Técnicas complementares como análise de área superficial, espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia de fotoelétrons de raio-X poderiam auxiliar no entendimento da estrutura dos materiais. Por outro lado, a sua baixa atividade fotocatalítica é evidente, o que implica a necessidade de novas propostas de síntese.

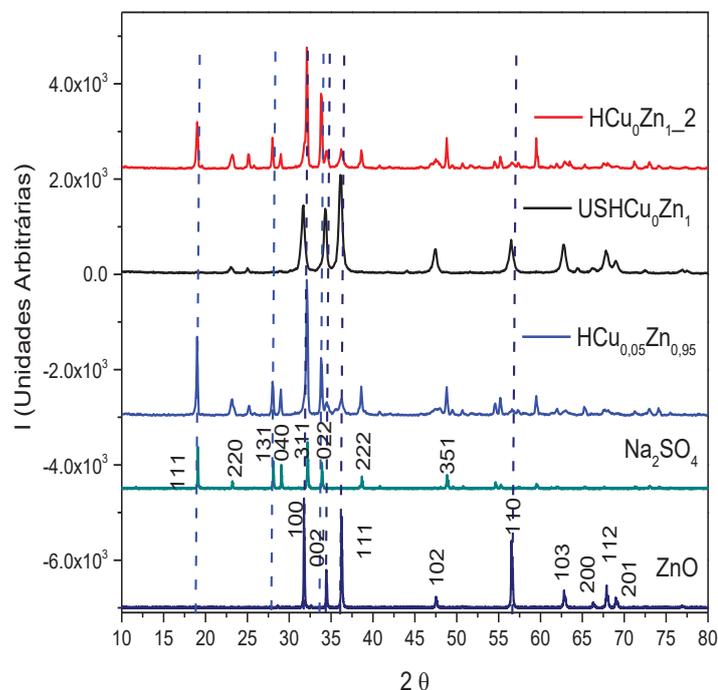
I.6.3 MATERIAIS HÍBRIDOS ZnO/Cu OBTIDOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO

Uma nova rota de síntese foi avaliada, recorrendo-se à precipitação de hidróxidos e ao uso de radiação ultrassônica. Testes preliminares envolveram o preparo de um material isento de cobre ($HCU_0Zn_1_2$), um material isento de cobre preparado na presença de ultrassom ($USHCU_0Zn_1$) e um material contendo 5% de cobre ($HCU_{0,05}Zn_{0,95}$).

A caracterização por DRX (FIGURA I 33) do material sintetizado na ausência de cobre ($\text{HCu}_0\text{Zn}_1_2$) apresenta sinais que podem ser atribuídos ao ZnO , interferidos por sinais associados à presença de Na_2SO_4 , provavelmente formado no tratamento térmico do material. Na síntese do material contendo 5 % de cobre ($\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$) se observou a formação preliminar de um precipitado azul ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), o qual desidrata por aquecimento e se transforma em CuO (JIANG et al., 2014), levando à uma coloração cinza. O perfil dos picos no DRX é bastante similar ao do material isento de cobre, o que se explica em razão da baixa concentração relativa deste componente.

Finalmente, a síntese do material isento de cobre realizada na presença de radiação ultrassônica ($\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$) levou à formação de um sólido branco de textura diferente à dos materiais anteriores, apresentando um perfil de DRX que caracteriza à formação de ZnO , praticamente na ausência de outras substâncias.

FIGURA I 33. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO ($\text{HCu}_0\text{Zn}_1_2$, 0 % DE Cu e $\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$, 5 % DE Cu) E PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$)

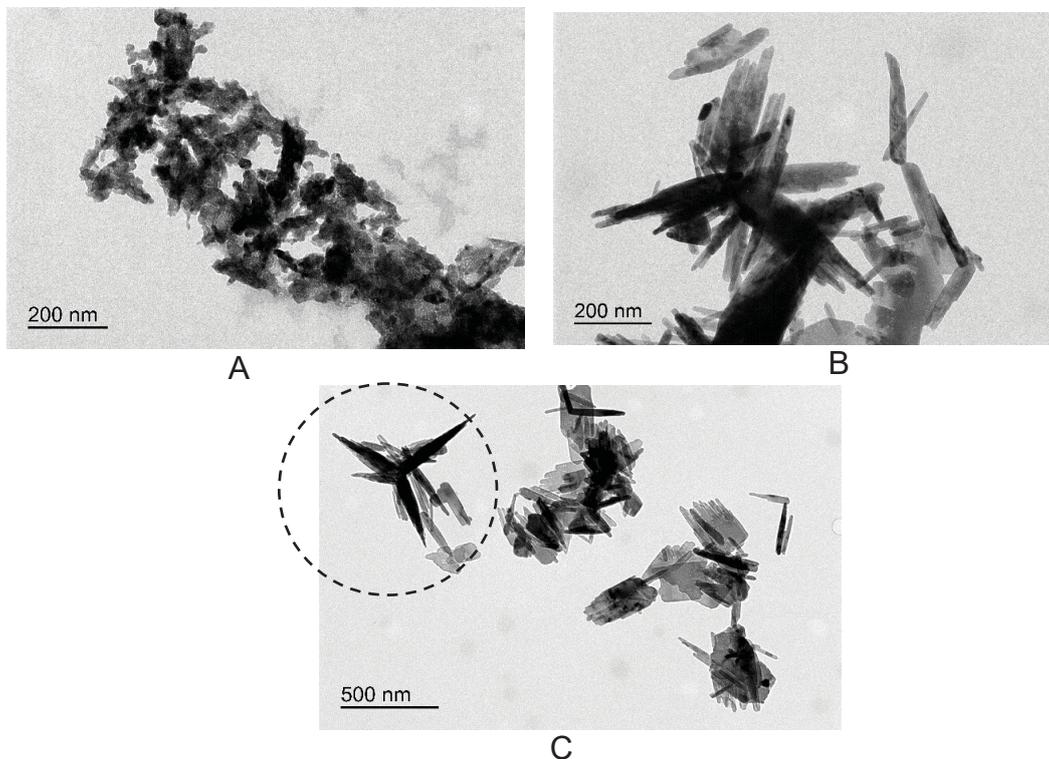


Fonte: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes.
RRUFF ID: Tenardita (CuO)– R040178 e Zincita (ZnO)– R050419

Imagens obtidas por microscopia de transmissão (FIGURA I 34) evidenciam significativas diferenças na morfologia dos materiais sintetizados na presença e ausência de ultrassom. Enquanto o material $\text{HCu}_0\text{Zn}_1_2$ não apresenta morfologia

característica, o material $\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$ se apresenta na forma de nanoagulhas, com comprimento que varia de 80 a 300 nm e largura de 10 a 50 nm. A formação de nanoagulhas também foi observada por Wang e Zhu (2004) e Zhang e Mu (2007), em processos hidrotermais associados à precipitação de hidróxidos. Os autores sugerem que a morfologia depende dos precursores e da proporção entre Zn^{2+} e OH^- .

FIGURA I 34. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO I (HCu_0Zn_1 , 2, 0 % DE Cu) (A) E PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$) (B) E (C)



Além das nanoagulhas, foi possível observar a presença de nanotripodes, salientados na FIGURA I 34C, assim como relatado por Zhang et al.(2015) em processos fundamentados no uso de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, solução de polivinilpirrolidona em 1-pentanol e NaOH. Bahadur e Kushwaha (2013) também sintetizaram ZnO-tripods pela adição de ZnO à NaOH e LiOH e aquecimento a $550\text{ }^\circ\text{C}$. No presente estudo estas estruturas são formadas possivelmente devido a melhor dispersão causada pelo ultrassom, porém até o conhecimento da autora essas estruturas não foram reportadas por métodos similares.

Da mesma forma que na síntese por carbonatos, os materiais contendo somente zinco começam a absorver em aproximadamente 400 nm (FIGURA I 35),

possuindo um band gap próximo ao do ZnO comercial (3,26 eV). Por sua vez, o material que contém cobre possui uma banda de absorção em praticamente toda a região do visível.

Estudos de degradação fotocatalítica de fenol (FIGURA I 36) sugerem que a atividade destes materiais não é satisfatória, necessitando ainda de um aprimoramento na síntese.

FIGURA I 35. ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO (HCu_0Zn_1 , 0 % DE Cu e $\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$, 5 % DE Cu) E PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$) (A), PLOT DE TAUC PARA HCu_0Zn_1 (B), $\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$ (C) E $\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$ (D)

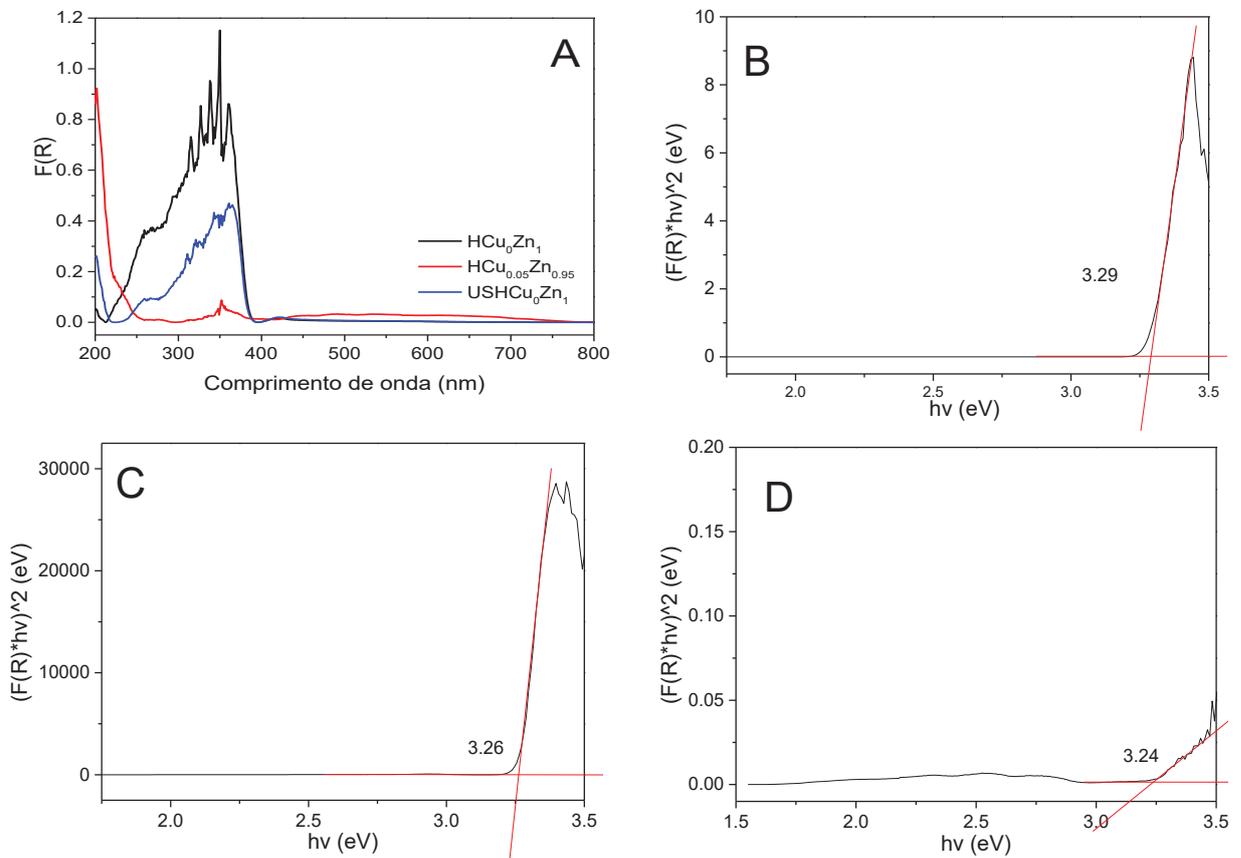
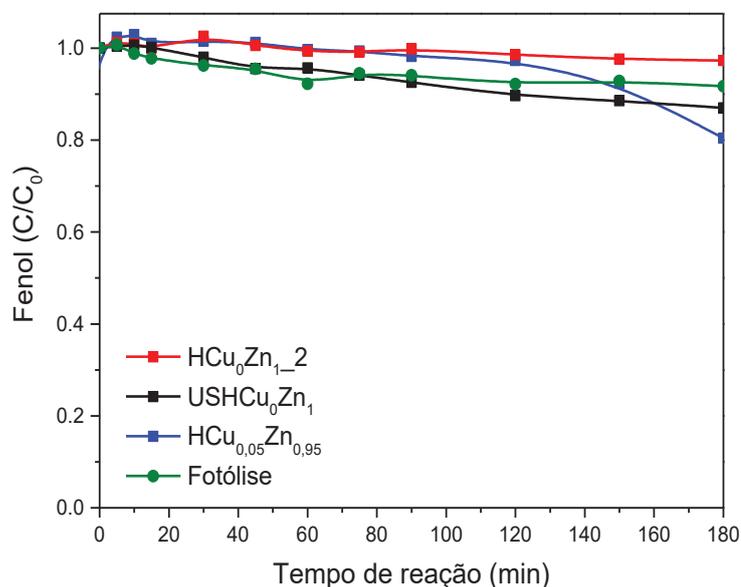


FIGURA I 36. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO ($\text{HCu}_0\text{Zn}_{1-2}$, 0 % DE Cu e $\text{HCu}_{0,05}\text{Zn}_{0,95}$, 5 % DE Cu) E PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHCu}_0\text{Zn}_1$), LÂMPADA HALÓGENA PALITO



A baixa atividade observada pode estar relacionada a pureza dos materiais, como pode ser observado pelos difratogramas. Assim, o Na_2SO_4 presente possivelmente se solubiliza durante o processo. Ainda, é importante relatar que o pH foi elevado para cerca de 10, quando se adicionou os materiais na solução de fenol, no início da fotocatalise, possivelmente devido a resíduos de hidróxido no material, o que por sua vez altera as cargas superficiais e possivelmente reduz a eficiência de degradação.

Com base nos resultados apresentados, conclui-se que o método de síntese influencia as características do fotocatalisador, como o formato, morfologia e pureza, o que reflete na sua eficiência fotocatalítica. Assim, decidiu-se por realizar mais um bloco de experimentos de forma mais sistemática para avaliar a influência do agente precipitante, bem como da radiação ultrassônica. Uma vez que as sínteses realizadas não foram nas mesmas condições de concentração de precursores, agentes precipitantes, forma de adição, calcinação e forma de lavagem.

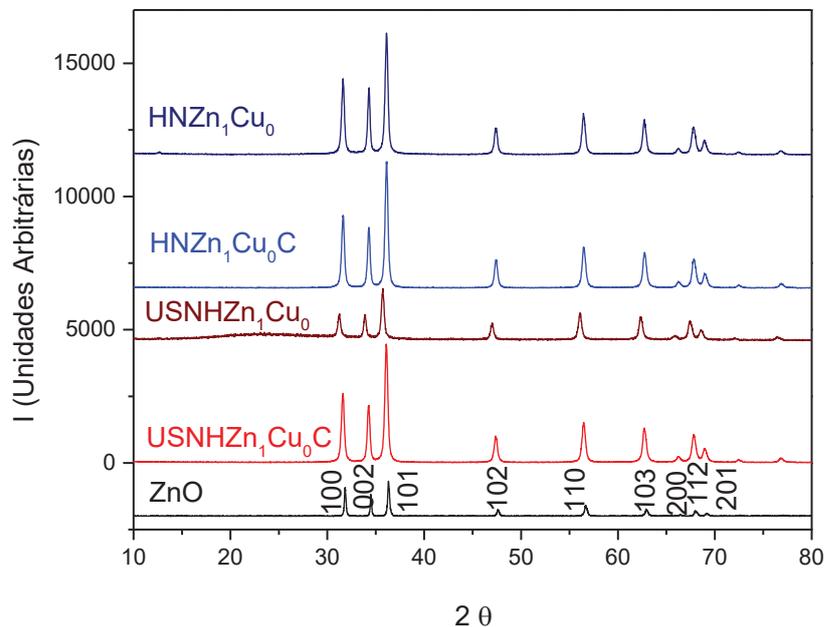
I.6.4 ÓXIDOS DE ZINCO SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO: COMPARAÇÃO ENTRE CARBONATO E HIDRÓXIDO

Como discutido anteriormente, inúmeros fatores influenciam as características dos materiais e a sua eficiência fotocatalítica, incluindo o próprio método de síntese. Neste trabalho optou-se pela precipitação, método de simples execução que permite a introdução de dopantes e a formação de heterojunções (BHARATHI et al., 2019; GAYA, 2014; LI et al., 2019; PERILLO; ATIA, 2018; WANG et al., 2020a).

Nesta etapa do trabalho foi investigado o efeito da natureza do agente precipitante (hidróxido ou carbonato), avaliando-se as características do ZnO formado, bem como a degradação de fenol por fotocatalise heterogênea. Desta forma, todos os outros parâmetros, como sal precursor, contra-íon, velocidade de agitação, temperatura e calcinação, foram mantidos em ambos os procedimentos de precipitação, dando-se origem aos materiais codificados como CNZn₁Cu₀C (precipitado com carbonato) e HNZn₁Cu₀C (precipitado com hidróxido). Foi ainda avaliado o efeito da presença de radiação ultrassônica em ambas as sínteses, gerando-se materiais codificados como USCNZn₁Cu₀C e USHNZn₁Cu₀C, respectivamente.

Nos estudos envolvendo a precipitação de hidróxidos, os estudos de caracterização por DRX (FIGURA I 37) mostraram a presença de ZnO em fase wurtzita, tanto no precursor, HNZn₁Cu₀ (após precipitação e anterior a calcinação), como no seu análogo calcinado (HNZn₁Cu₀C). A formação de ZnO no material não calcinado é devida à desidratação do hidróxido de zinco, processo que é viabilizado pelo tratamento térmico realizado a 70 °C (CHANGANAQUI et al., 2020). A presença de ultrassom não provocou nenhum efeito evidente, observando-se também a formação de ZnO. O tamanho dos cristalitos também é bastante similar em todos os materiais, sendo da ordem de 21 a 28 nm (TABELA A 1, em anexos).

FIGURA I 37. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USNHZn}_1\text{Cu}_0$ e $\text{usHNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO)



FONTE: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes.RRUFF ID:
Zincita – R060027

Corroborando os resultados obtidos por DRX, as imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão demonstram que a calcinação e a radiação ultrassônica não levaram a alterações morfológicas e estruturais significativas (FIGURA I 38 e I 39). Os materiais possuem estruturas de diferentes formatos e tamanhos, sendo possível identificar a presença de alguns bastões da ordem de até 100 nm, bem como hexágonos e cubos de menor tamanho.

A morfologia obtida nesta síntese é totalmente diferente dos materiais descritos na seção anterior (1.6.2), os quais também envolveram a precipitação de hidróxidos. Trata-se de mais uma evidência que demonstra a complexa relação existente entre a morfologia dos materiais e as condições de síntese, incluindo, neste caso, a razão entre o hidróxido e o sal precursor (NOMAN et al., 2020; WANG; ZHU, 2004b; ZHANG; MU, 2007).

FIGURA I 38. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREADURA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0$ e $\text{usHNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO)

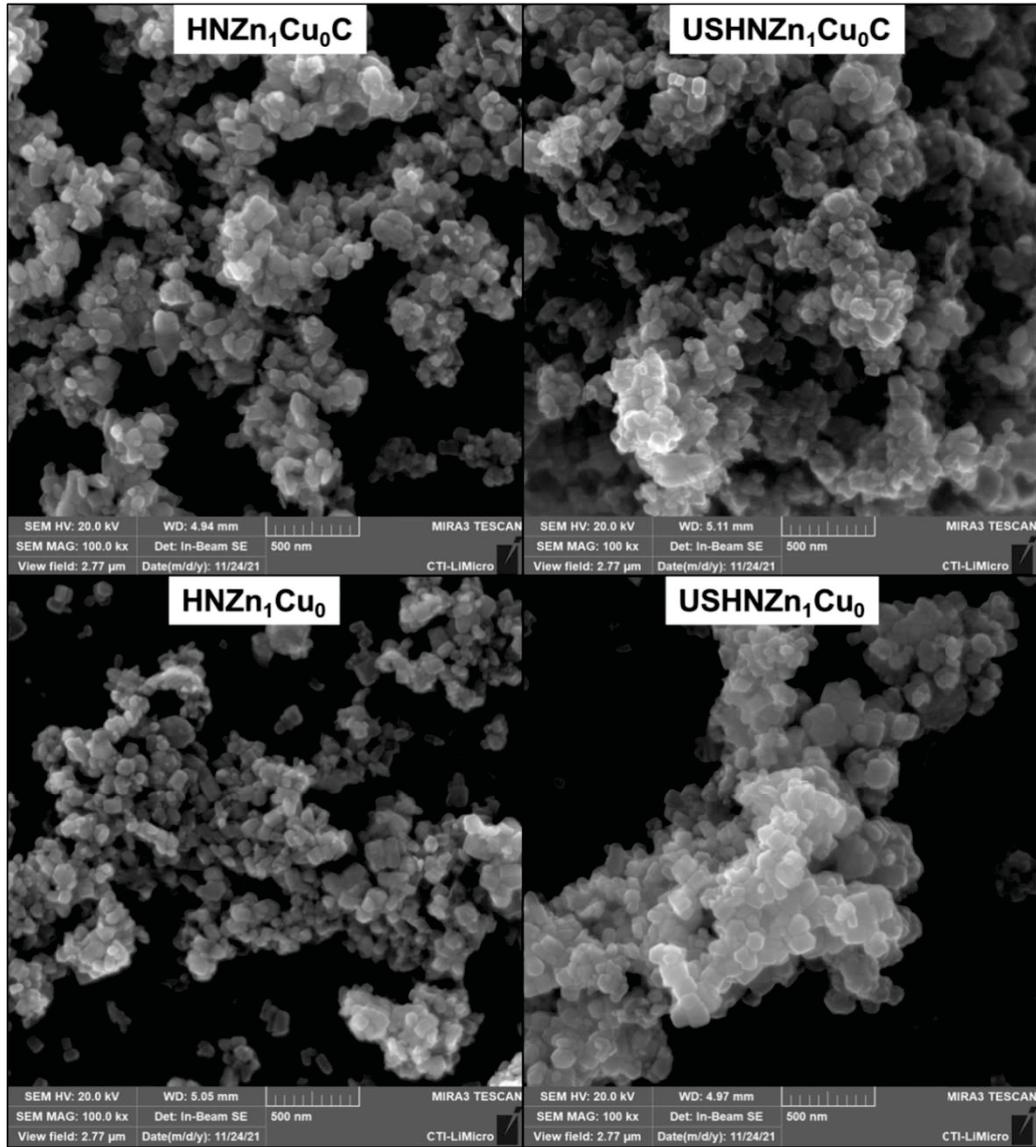
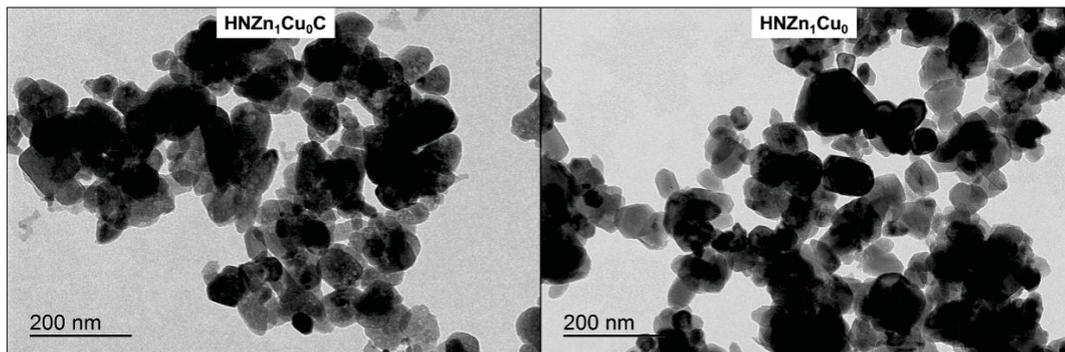
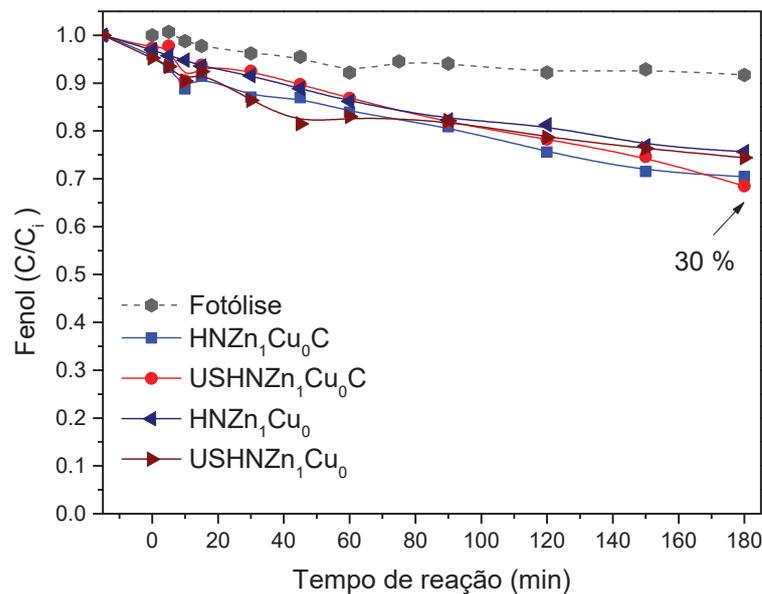


FIGURA I 39. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO)



Nos estudos de degradação de fenol não foi observada nenhuma diferença marcante entre os materiais, o que novamente confirma a pouca influência da radiação ultrassônica e do processo de calcinação nas propriedades dos materiais (FIGURA I 40). Em todos os casos a degradação de fenol foi relativamente baixa (25 a 30% em tratamentos de 180 min).

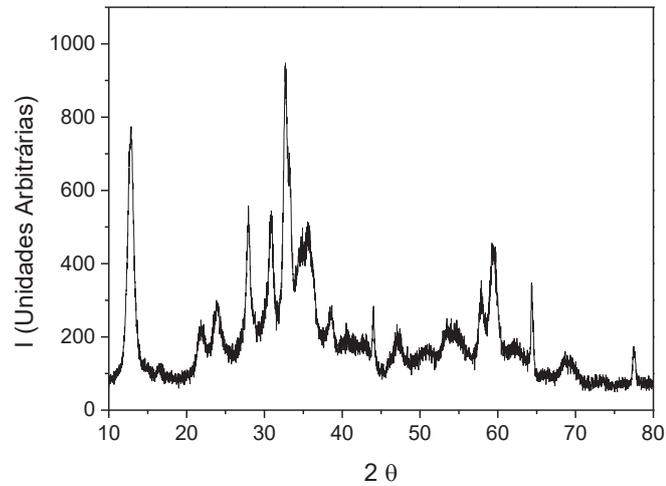
FIGURA I 40. DEGRADAÇÃO DE FENOL COM OS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn_1Cu_0 e $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0$ e $\text{USHNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, CALCINADO), LÂMPADA HALÓGENA PÁLITO



Nos estudos envolvendo a precipitação de carbonatos se obtém um sal precursor identificado como hidrozincita (FIGURA I 41), bastante similar, por tanto, aos materiais obtidos em estudos anteriores.

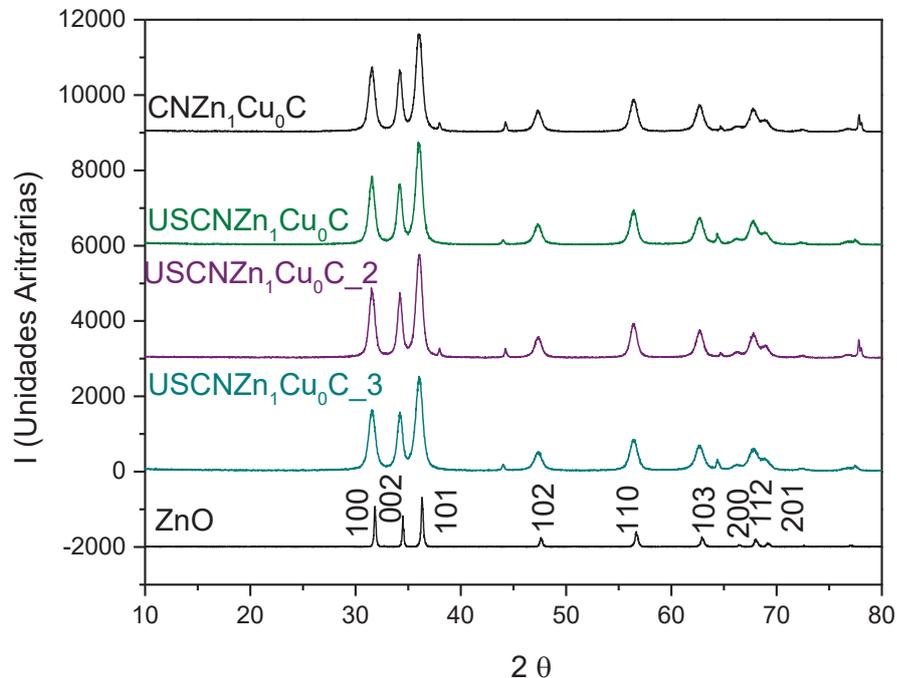
Nassar; Moustafa; Taha (2016) sintetizaram hidrozincita via método hidrotermal fundamentado na precipitação com $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, observando dependência entre o tamanho do cristalito e a natureza do contraíon ($13,6 \text{ nm}$ para SO_4^{2-} e $25,6 \text{ nm}$ para NO_3^-). De acordo com os resultados relatados anteriormente (seção I.6.2.1), o tamanho do cristalito não é significativamente influenciado pelo contraíon no método utilizado neste estudo, o que faz com que tamanhos da ordem de 8 nm sejam observados em todos os casos.

FIGURA I 41. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO MATERIAL SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM CARBONATO SEM CALCINAR



Objetivando maximizar a dispersão provocada pela radiação ultrassônica, diversos sistemas foram testados durante a sonicação, modificando-se o tamanho do porta-amostra e a sua proximidade à ponta do aparelho. Em geral, os estudos por DRX mostraram poucas diferenças na estrutura dos materiais calcinados, sendo todos compatíveis com ZnO de fase wurtzita (FIGURA I 42). O tamanho do cristalito calculado foi da ordem de 12 nm (TABELA A 1, em anexos), também próximo ao da síntese realizada anteriormente por precipitação com carbonato (secção I.6.21)

FIGURA I 42. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO



FONTE: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes. RRUFF ID: Zincita – R060027

As imagens de MEV e MET mostram grande similaridade entre os materiais sintetizados na presença e ausência de ultrassom (FIGURA I 43 e I 44), bem como com a síntese anterior via precipitação com carbonato (seção I.6.2.1). As partículas se apresentam em formato irregular e de escala nanométrica, com morfologia porosa. As partículas são sempre observadas em aglomerados, algumas vezes se juntando para formar estruturas do tipo bastões.

FIGURA I 43. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO

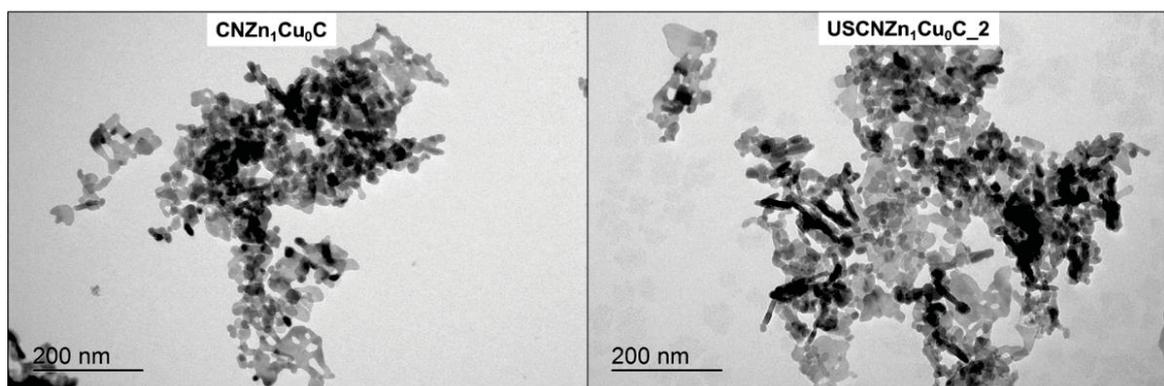
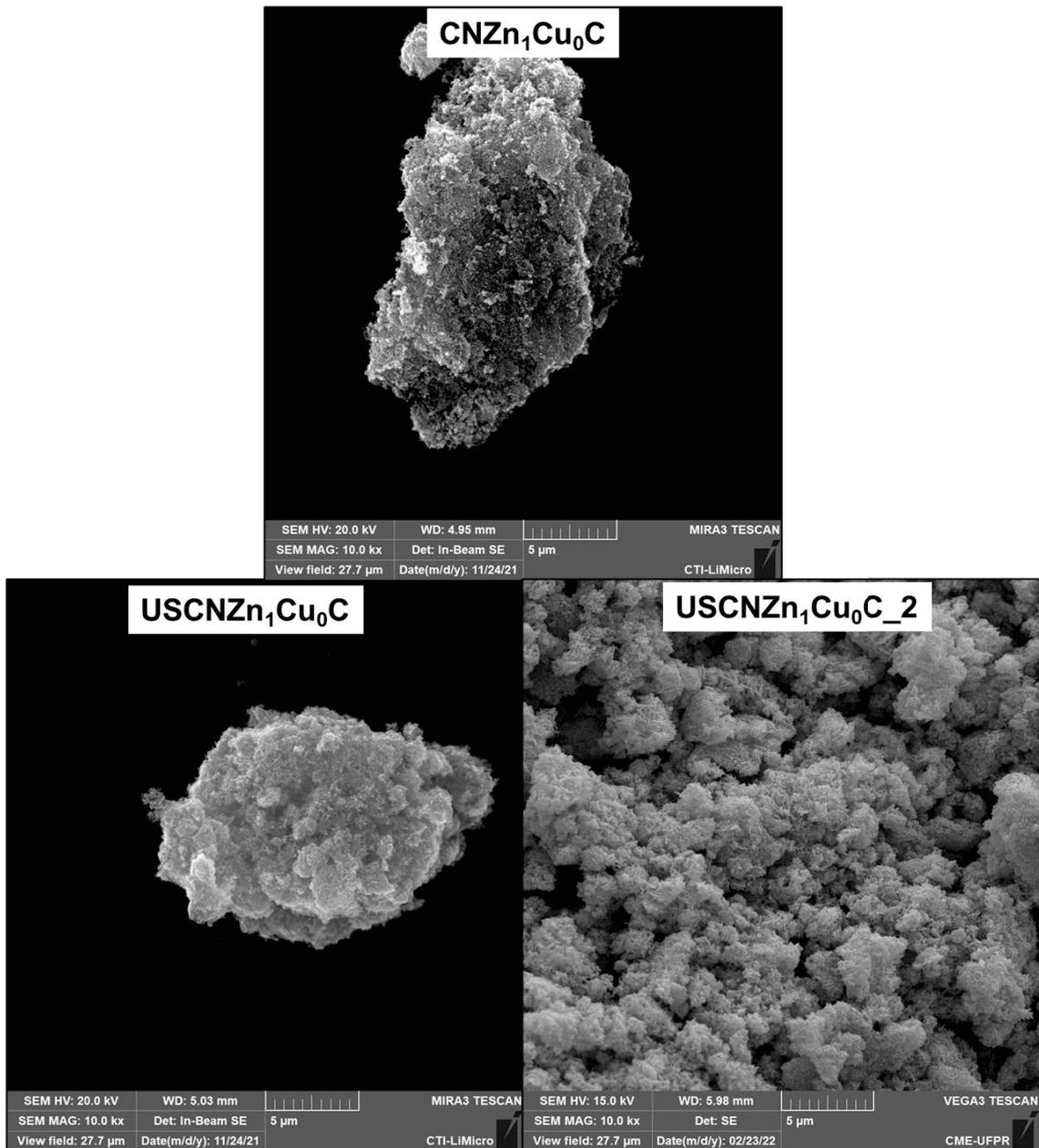
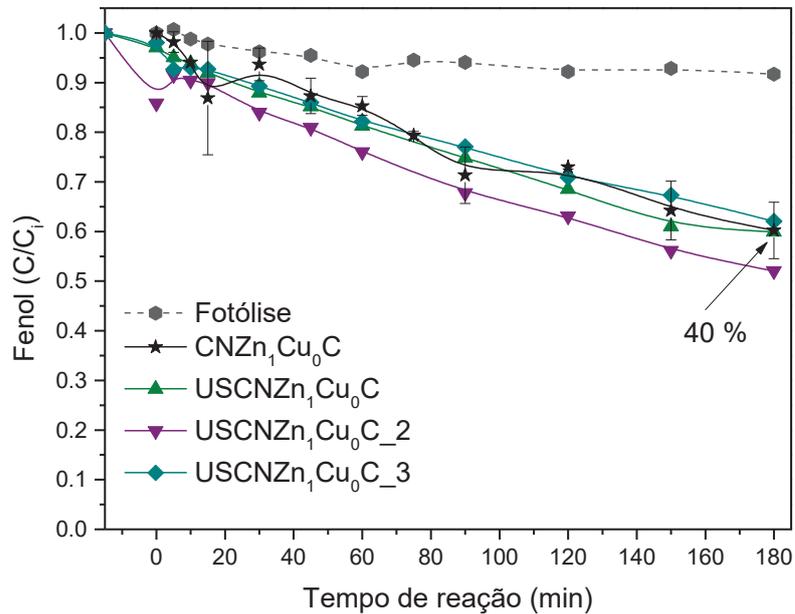


FIGURA I 44. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREADURA DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO



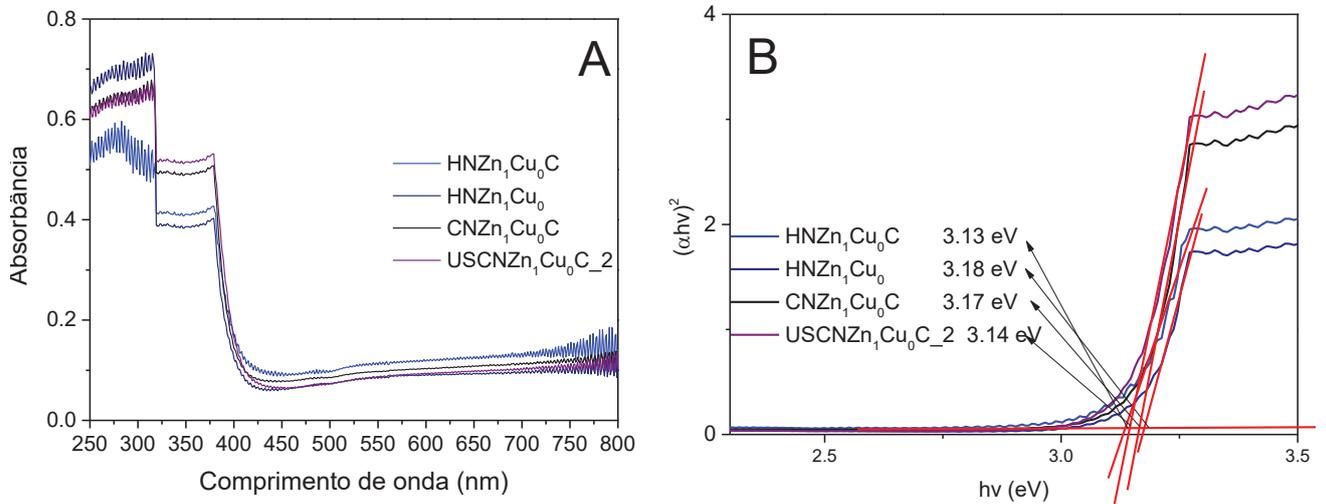
Nos estudos de degradação fotocatalítica de fenol não foi observada nenhuma diferença significativa entre os materiais, constatando-se taxas de degradação da ordem de 40% em tratamentos de 180 min (FIGURA I 45).

FIGURA I 45. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaCO_3 ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E AUXILIADA POR ULTRASSOM ($\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), APÓS CALCINAÇÃO. LÂMPADA HALÓGENA PÁLITO. DUPLICATA FEITA DA SÍNTESE.



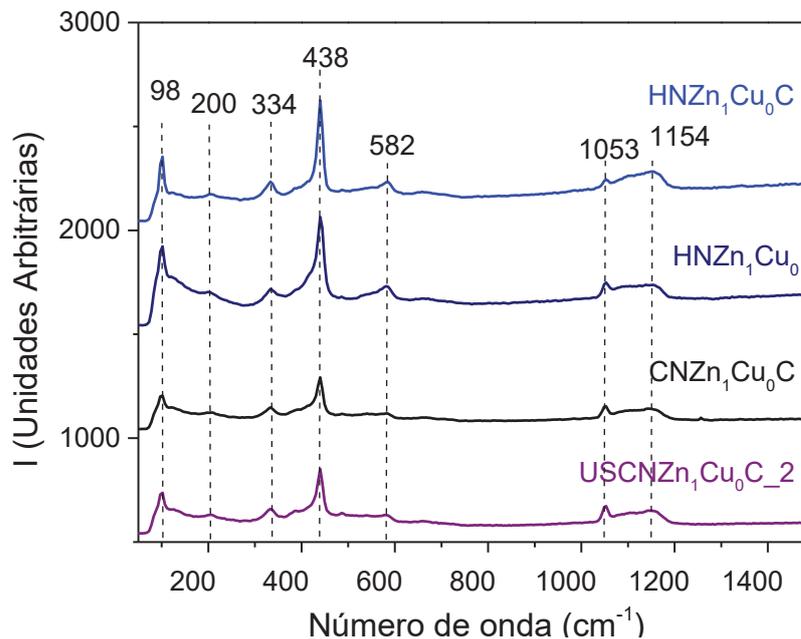
Ainda com o objetivo de comparar as vias de preparo e tentar entender as pequenas diferenças de degradação observadas, algumas caracterizações foram feitas. Em relação à característica óptica, todos os fotocatalisadores começam a absorver em aproximadamente 425 nm, o que é característico do ZnO (FIGURA I 46)(LI; PAN; YI, 2019; OLIVEIRA et al., 2020). O perfil espectral é praticamente o mesmo ao observado nos materiais obtidos por precipitação com hidróxido, com e sem calcinação. Entretanto, um leve aumento na absorção de radiação do ultravioleta se observa para a precipitação com carbonato, em relação à via com hidróxido.

FIGURA I 46. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis (A) E PLOT DE TAUC (B) DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn₁Cu₀ E HNZn₁Cu₀C, CALCINADO) E COM NaCO₃ (CNZn₁Cu₀C) E AUTILIZADA POR ULTRASSOM (USCNZn₁Cu₀C), APÓS CALCINAÇÃO



Caracterizações realizadas por espectroscopia Raman evidenciaram sinais característicos de ZnO em fase wurtzita (FIGURA I 47) (SATO-BERRÚ et al., 2007; CUSCÓ et al., 2007). Algumas diferenças podem ser observadas na intensidade das bandas centradas em 582 e 1053 cm⁻¹, o que pode estar relacionado com um maior número de defeitos de oxigênio para os materiais sintetizados com hidróxido (ŠĆEPANOVIĆ et al., 2010; XU et al., 2001).

FIGURA I 47. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS SINTETIZADOS VIA PRECIPITAÇÃO COM NaOH (HNZn₁Cu₀ E HNZn₁Cu₀C, CALCINADO) E COM NaCO₃ (CNZn₁Cu₀C) E AUTILIZADA POR ULTRASSOM (USCNZn₁Cu₀C), APÓS CALCINAÇÃO



Comparando-se as sínteses com os diferentes agentes precipitantes foi possível observar alterações significativas de morfologia e formato. Ambos apresentam a mesma face cristalina, mas menores tamanhos de cristalitos foram encontrados utilizando-se Na_2CO_3 . Aparentemente, não há diferenças estruturais, a não ser por possíveis defeitos de oxigênio para os fotocatalisadores sintetizados utilizando-se NaOH . Um pequeno aumento na absorção de radiação ultravioleta foi observado para os materiais $\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}_2$ e $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, o que poderia explicar sua ligeira maior eficiência de degradação em relação à $\text{HNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$ e HNZn_1Cu_0 .

Diferenças morfológicas e mesmo estruturais e ópticas eram esperadas de se obter nessas duas sínteses, uma vez que o mecanismo de formação é totalmente diferente. Ao se precipitar com carbonato é inicialmente formado auricalcita, ou seja, um carbonato hidróxido de zinco, que se decompõe em altas temperaturas (BEHRENS et al., 2009, 2011). O hidróxido como agente precipitante leva a formação de hidróxidos de zinco, que podem ser solúveis ou não, estes se decompõem em temperaturas menores (WANG; ZHU, 2004b; ZHANG; MU, 2007).

Com base nos resultados de degradação, a síntese via precipitação com carbonato foi selecionada para os estudos dos materiais contendo cobre. Apesar da pequena melhora na degradação do fenol observada com o fotocatalisador $\text{USCNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}_2$, considerou-se que o efeito do ultrassom não foi significativo. Assim, o material $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$ foi selecionado para estudos subsequentes.

I.6.5 MISTURA MECÂNICA ENTRE ZnO E CuO

Antes da síntese de junções CuO/ZnO , foram realizados estudos envolvendo misturas mecânicas de ambos os óxidos, objetivando avaliar a melhor proporção. Desta forma, inicialmente foi realizada a síntese de CuO via precipitação com Na_2CO_3 , obtendo-se um material de coloração preta após calcinação ($\text{CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C}$).

A formação de óxido de cobre foi comprovada por difração de raio-X (FIGURA I 48A) e por espectroscopia Raman (FIGURA I 48B), observando-se, em ambos casos, as bandas características do CuO , um pouco deslocadas para o azul (JAN et al., 2015; TRAN et al., 2022). O material se apresenta aglomerado, exibindo algumas pontas e estruturas não definidas de diferentes tamanhos (FIGURA I 49 e 50). Finalmente, a caracterização por espectroscopia UV-Vis mostrou absorção em

toda a região do visível (FIGURA I 51), o que sugere potencialidade para ativação com radiação solar.

FIGURA I 48. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X (A) E ESPECTRO RAMAN (B) DO ÓXIDO DE COBRE SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM Na_2CO_3

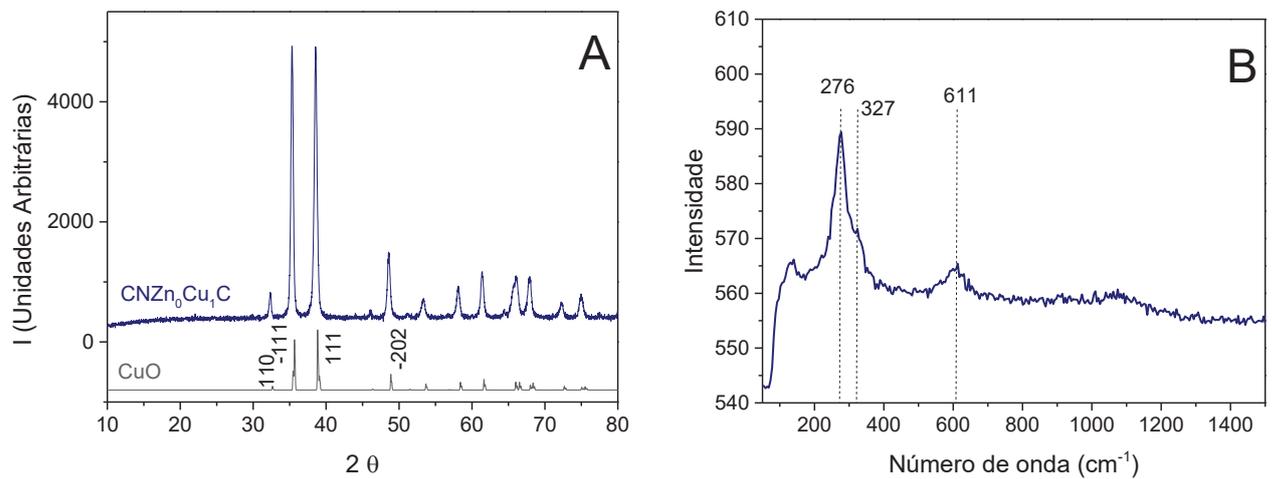


FIGURA I 49. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ÓXIDO DE COBRE SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM Na_2CO_3

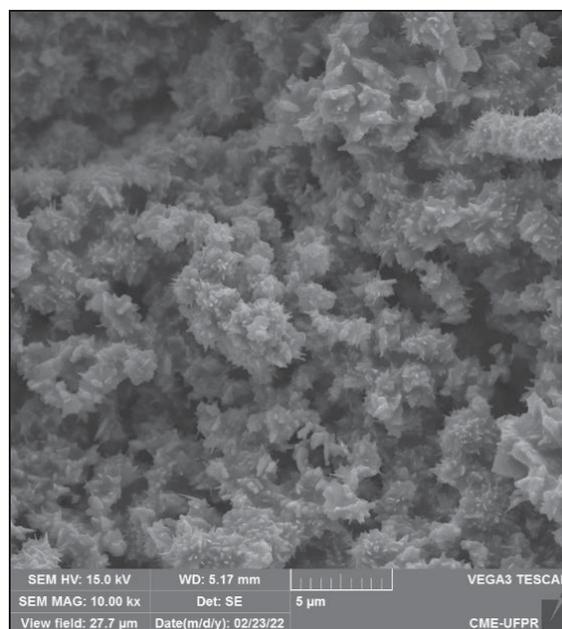


FIGURA I 240. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO ÓXIDO DE COBRE SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM Na_2CO_3

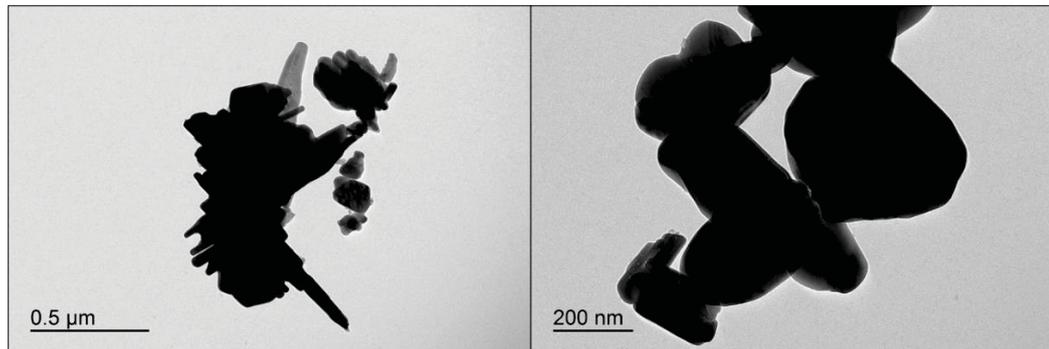
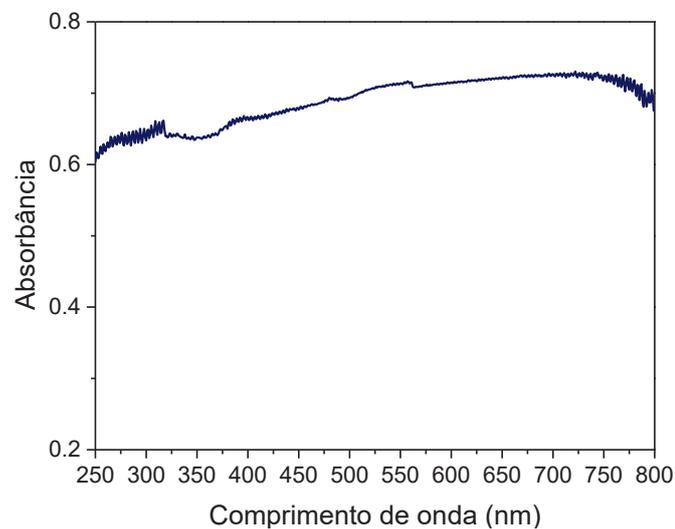
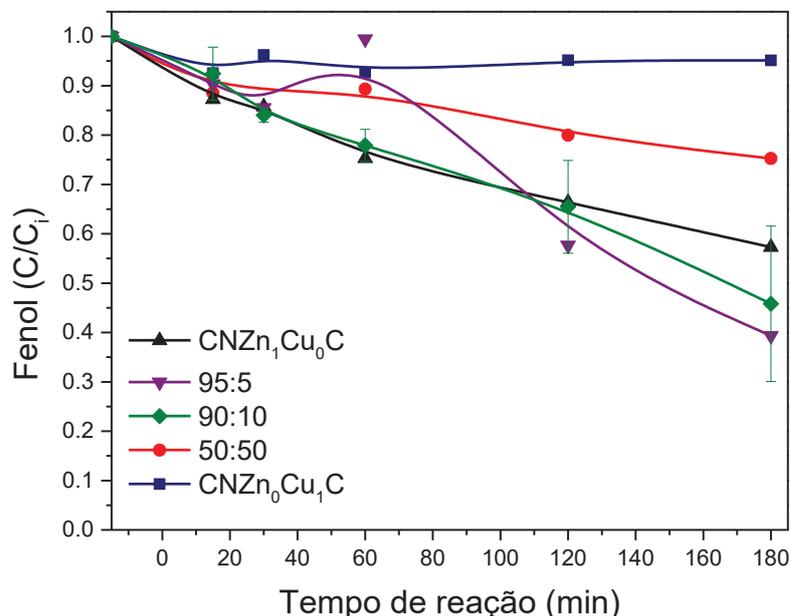


FIGURA I 51. ESPECTRO DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis DO ÓXIDO DE COBRE SINTETIZADO VIA PRECIPITAÇÃO COM Na_2CO_3



O CuO produzido ($\text{CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C}$) foi então misturado mecanicamente com o ZnO ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) em diferentes proporções, sendo posteriormente avaliada a sua eficiência na degradação fotocatalítica de fenol (FIGURA I 52). Os resultados mostram que CuO não apresenta atividade fotocatalítica relevante nas condições utilizadas, enquanto ZnO permite a degradação de aproximadamente 40% da concentração inicial de fenol, em tratamentos de 180 min. A presença de elevadas concentrações de CuO (50%) reduz a eficiência de degradação do ZnO , enquanto menores proporções relativas (5 e 10%) levam a taxas de degradação similares, quando levado em consideração dos desvios experimentais.

FIGURA I 52. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO DIFERENTES PROPORÇÕES DE ZnO: CuO. LÂMPADA HALÓGENA PÁLITO. DESVIO DEVIDO A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA, DUPLICATA



Misturas mecânicas de ZnO e CuO foram estudadas por Belaissa et al. (2016) que constataram uma maior eficiência da proporção 1:1 na degradação fotocatalítica de amoxicilina. Por outro lado, Aghaei; Sajjadi; Keihan (2020) verificaram uma maior eficiência do material preparado na proporção 90:10 (ZnO:CuO), em estudos envolvendo a degradação de metil paration. Em razão deste último trabalho ter utilizado uma rota de síntese similar à utilizada neste trabalho, o material ZnO:CuO 90:10 foi selecionado para estudos subsequentes.

I.6.6 AVALIAÇÃO DE MATERIAIS CONTENDO ZnO:CuO (10 % DE COBRE)

Neste estudo, dois tipos de materiais foram preparados. Um obtido pela precipitação conjunta de ambos os óxidos (CNZn_{0,9}Cu_{0,1}C) e outra em que o cobre foi precipitado e posteriormente adicionado de ZnO (CNZn₁Cu₀C_CNZn₀Cu₁C_10%).

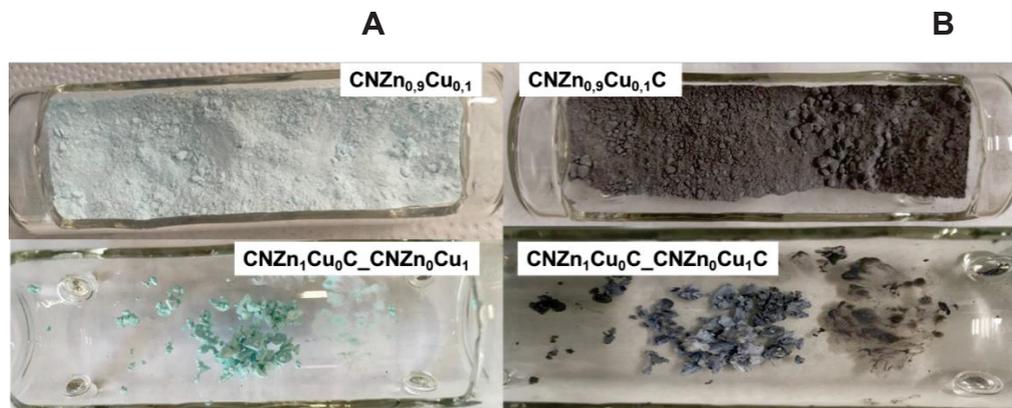
É importante mencionar que, mesmo que ambos os íons estejam presentes em solução, na síntese de CNZn_{0,9}Cu_{0,1}C o cobre precipita antes. A solução, inicialmente em pH 3,4, alcança valores próximos a pH 4,4 com a adição de Na₂CO₃, o que propicia a precipitação prematura de cobre. Neste ponto da síntese uma pequena alíquota da solução foi retirada e filtrada, obtendo-se uma solução isenta

de cor, o que sugere a ausência de cobre. (FIGURA A 6 em anexos). A partir desse momento a coloração do precipitado se torna mais clara, indicando a precipitação de zinco (FIGURA A 7 em anexos).

Em concordância com estas observações, Behrens et al. (2011) demonstram que o cobre precipita em pH 5, após o qual ocorre a precipitação de zinco e a formação carbonatos hidróxidos de zinco e cobre. De acordo com os autores, compostos multinários são formados por reações com o precipitado recém-formado do metal, ao invés de co-precipitação direta. Esta avaliação é interessante pois pode explicar a formação de heterojunções ao invés de soluções sólidas ou dopagem.

Após a precipitação, os materiais $CNZn_{0,9}Cu_{0,1}$ e $CNZn_1Cu_0C_CNZn_0Cu_1$ apresentaram coloração azul clara, similarmente às sínteses apresentadas na seção I.6.3. No entanto, após a calcinação ambos os materiais apresentam coloração cinza (FIGURA I 53). Utilizando uma síntese similar, Yu et al. (2015) obtiveram um material cinza, que foi identificado como uma junção p-n de CuO-ZnO, o que faz sentido, uma vez que o CuO é preto enquanto ZnO é branco.

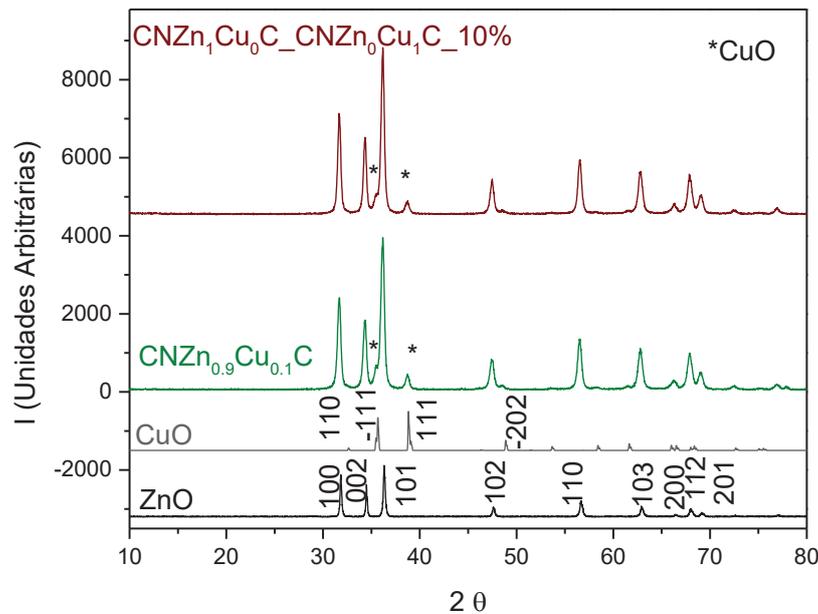
FIGURA I 53. IMAGENS DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO ANTES (A) E APÓS CALCINAÇÃO (B). $CNZn_1Cu_0C$ PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E $CNZn_1Cu_0C_CNZn_0Cu_1C_10\%$ PRECIPITAÇÃO POSTERIOR



A formação de ZnO e CuO foi comprovada por análises de difração de raio-X (FIGURA I 54). Ainda, os picos referentes ao ZnO estão mais finos quando comparados ao ZnO puro (FIGURA I 36), sugerindo maiores tamanhos de cristalitos. Cálculos realizados com base na equação de Scherer revelam que ambos os materiais apresentam o dobro de tamanho em relação ao ZnO puro ($CNZn_1Cu_0C$ 12,3 nm, $CNZn_{0,9}Cu_{0,1}C$ 20,7 nm e $CNZn_1Cu_0C_CNZn_0Cu_1C_10\%$ 23,1 nm, TABELA

A 1, em anexos), além de leve deslocamento de sinal para maiores valores de 2θ (comparação com a FIGURA I 42).

FIGURA I 54. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO. CNZn₁Cu₀C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn₁Cu₀C_CNZn₀Cu₁C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR



FONTE: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes.RRUFF ID: Zincita – R060027 e Tenorita – R120076

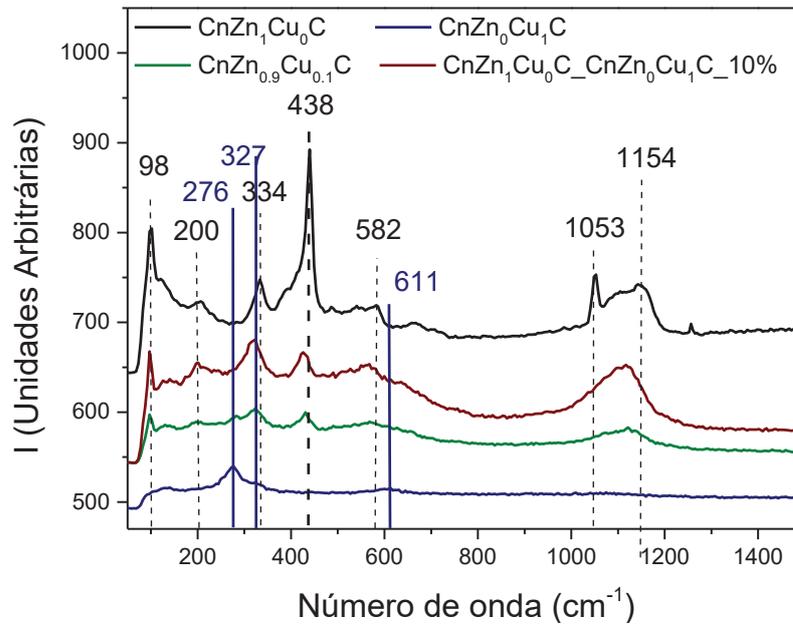
Alguns estudos que sugerem o *doping* de Cu em ZnO também relatam o aumento do tamanho do cristalito e o deslocamento dos picos para maiores valores de 2θ (OTHMAN et al., 2016; SAHU et al., 2014). Porém vai na contramão dos fotocatalisadores apresentados na seção I.6.3 que demonstraram diminuição do tamanho do cristalito com o aumento da concentração de cobre.

Ainda, o *doping* não explica o efeito para o material CNZn₁Cu₀C_CNZn₀Cu₁C_10% que foi sintetizado pela adição de ZnO (CNZn₁Cu₀C) ao precipitado de hidróxido de cobre. O aumento no tamanho do cristalito foi também reportado para ZnO@CuO, sintetizado em duas etapas, porém os autores não elucidam esse efeito (TUNCEL; ÖKTE, 2019).

Caracterizações realizadas por espectroscopia Raman (FIGURA I 55) evidenciaram a presença das bandas características do ZnO e, provavelmente, de uma banda referente ao CuO (Ag) em 276 cm^{-1} . Da mesma forma que os materiais da seção I.4.3, foi observado um deslocamento para o azul nas bandas em 334 cm^{-1}

¹ ($A_1, (E_2, E_1)$) e 438 cm^{-1} (E_2), bem como diminuição na intensidade das bandas em 438 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} (A_1).

FIGURA I 55. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO. $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$ PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C_CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C_10\%}$ PRECIPITAÇÃO POSTERIOR



Os fotocatalisadores, $\text{CNZn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{C}$ e $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C_CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C_10\%}$ apresentam morfologia bastante similar ao $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, embora em alguns poucos pontos tenham sido possível observar também a presença de nanoplaquetas de maior tamanho (FIGURA I 56). As imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostram partículas entre 10 e 30 nm, portanto maiores às observadas no material $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$, o que corrobora as observações realizadas a partir dos estudos por DRX (FIGURA I 58). Ainda, outras partículas um pouco maiores, da ordem de 50-100 nm, são possíveis de se observar, o que poderia ser referente às partículas de CuO, embora não tenha sido possível confirmar por análises de difração de elétrons.

Análises por ICP-OES permitiram verificar a presença de cobre em quantidade muito próxima a teórica, de 10 % em relação a soma de Cu e Zn em mols, assim, $\text{CNZn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{C}$ possui 10,25 % de cobre e 89,75% de zinco, e $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C_CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C_10\%}$ corresponde a 9,81% de cobre e 90,19% de zinco. Além do mais, o cobre está bem disperso no material (FIGURA I 57) em ambos os fotocatalisadores.

FIGURA I 56. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO. $CNZn_1Cu_0C$ PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E $CNZn_1Cu_0C_CNZn_0Cu_1C_10\%$ PRECIPITAÇÃO POSTERIOR

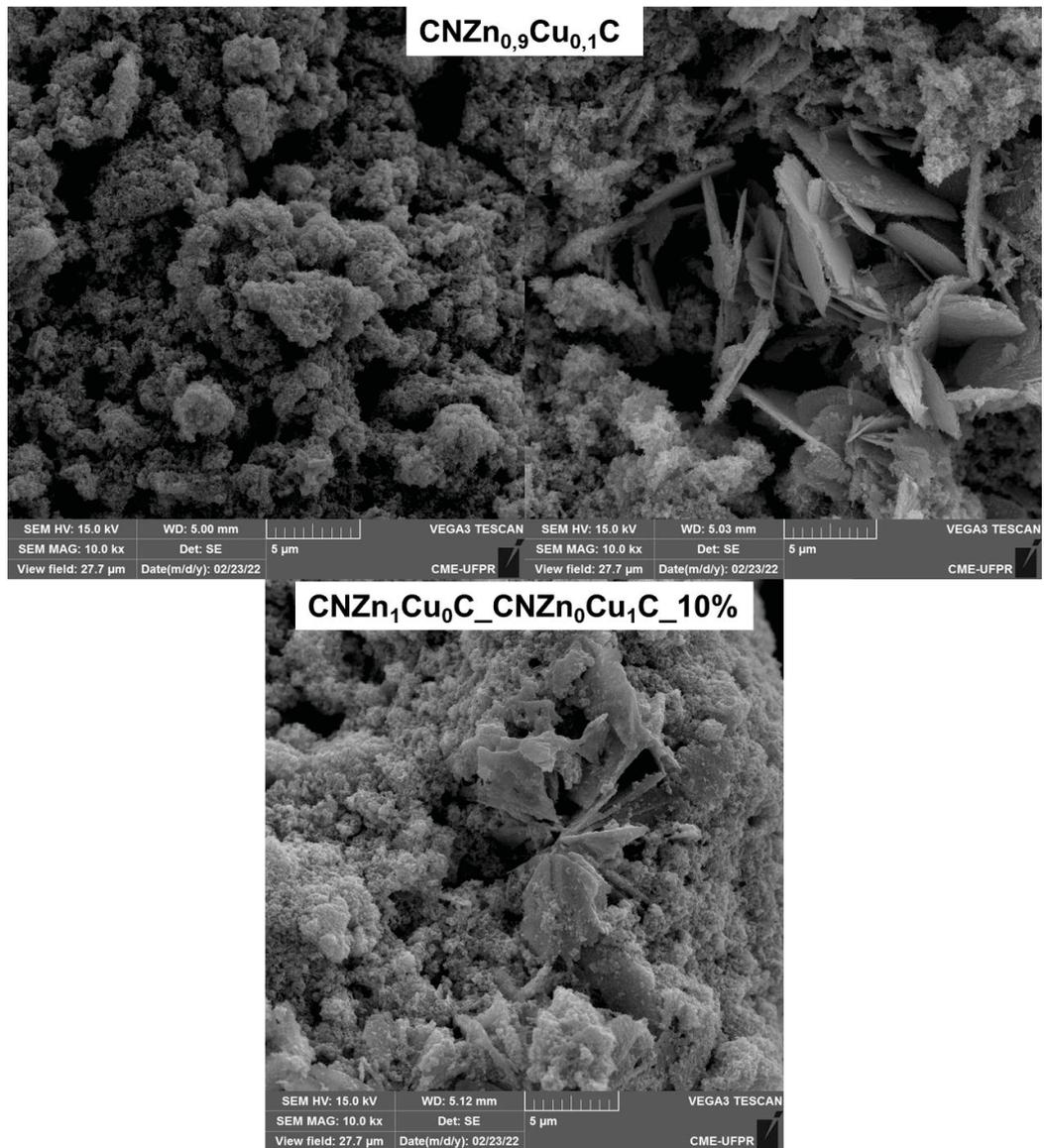


FIGURA I 57. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E MAPA POR ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO. CNZn₁Cu₀C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn₁Cu₀C_CNZn₀Cu₁C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR

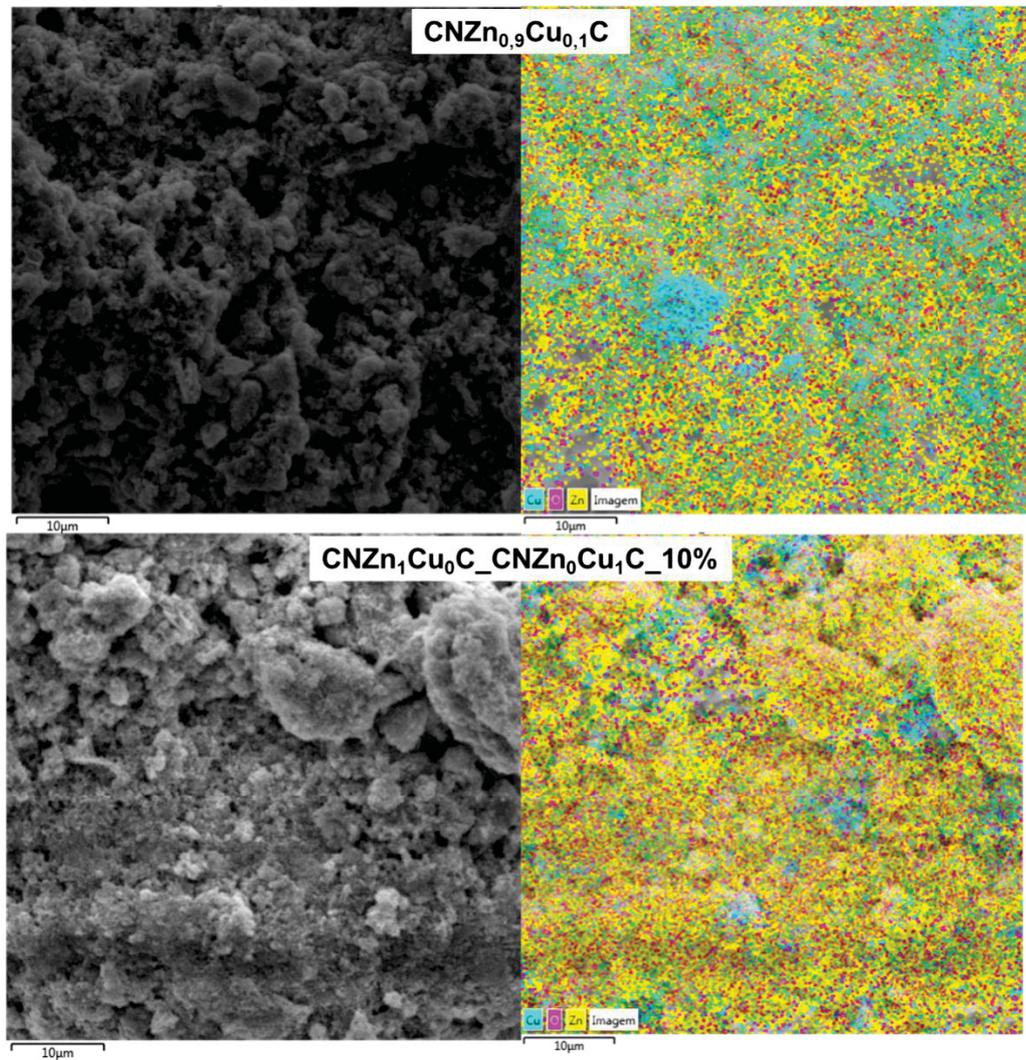
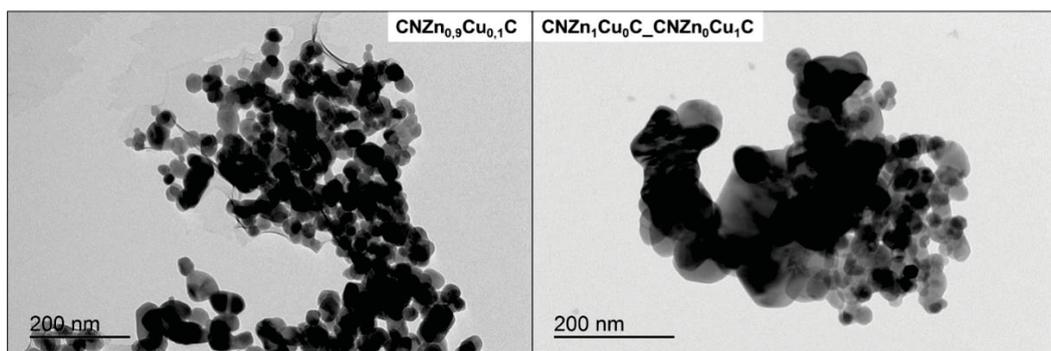
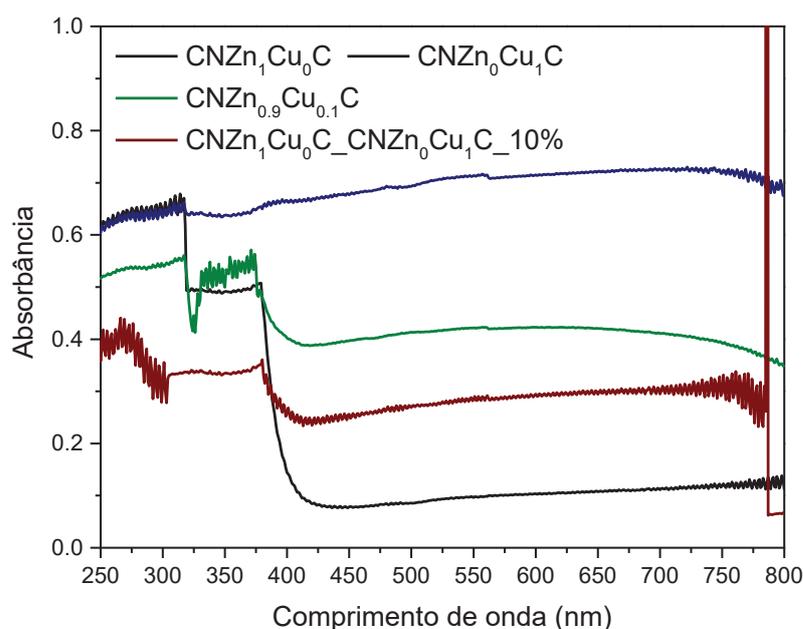


FIGURA I 58. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO. CNZn₁Cu₀C PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E CNZn₁Cu₀C_CNZn₀Cu₁C_10% PRECIPITAÇÃO POSTERIOR



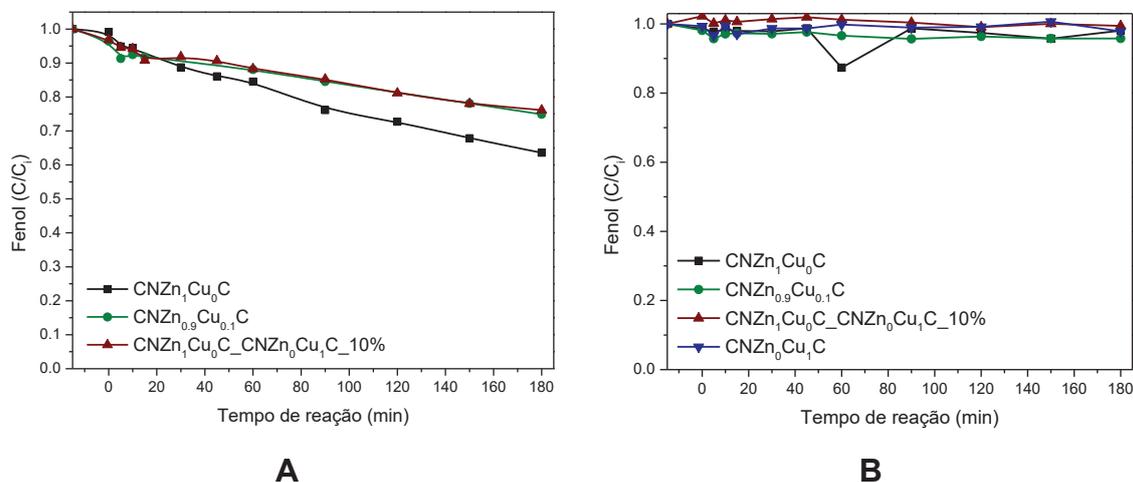
Tanto $\text{CNZn}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{C}$ como $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C_CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C_10\%}$ absorvem em toda a região do visível, como observado anteriormente para o CuO ($\text{CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C}$), e ainda têm um aumento na absorção próximo a 425 nm, característico do ZnO ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$), porém praticamente não alteram o *band gap* (FIGURA I 59). Esse comportamento foi também observado para material decorado (LI; PAN; YI, 2019) ou fazendo parte de uma junção p-n (TARAKA et al., 2019; TUNCEL; ÖKTE, 2019; YU et al., 2015) e dopado (SAHU et al., 2014). A absorção de radiação tanto na região do visível como no ultravioleta é parte importante do que se busca nesse trabalho, uma vez que o objetivo é a utilização destes materiais com radiação solar.

FIGURA I 59. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA DOS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO . $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$ PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C_CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C_10\%}$ PRECIPITAÇÃO POSTERIOR E COMPARAÇÃO COM O ZnO ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) E CuO ($\text{CNZn}_0\text{Cu}_1\text{C}$)



Finalmente, os materiais foram avaliados em relação à degradação fotocatalítica de fenol, utilizando-se radiação UV-vis proporcionada por uma lâmpada halógena e radiação visível proporcionada pela mesma lâmpada associada a um filtro UV. Como pode ser observado na (FIGURA I 60A), o material isento de cobre ($\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}$) apresenta uma maior eficiência de degradação nos processos assistidos por radiação UV-Vis, o que, novamente, demonstra um efeito contraproducente da presença de cobre. Na presença de radiação visível não foi observada degradação de fenol, mesmo que os óxidos de cobre absorvam radiação desta faixa de comprimento de onda (FIGURA I 60B).

FIGURA I 60. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS BASEADOS EM ZnO E CuO E RADIAÇÃO UV-Vis (A) E VISÍVEL (B). $Cu_{0.1}Zn_{0.9}O$ PRECIPITAÇÃO SIMULTÂNEA E $Cu_{0.1}Zn_{0.9}O$ _ $Cu_{0.1}Zn_{0.9}O$ PRECIPITAÇÃO POSTERIOR E COMPARAÇÃO COM O ZnO ($Cu_{0.1}Zn_{0.9}O$) E CuO ($Cu_{0.1}Zn_{0.9}O$). LÂMPADA HALÓGENA PÁLITO



Como comentado anteriormente, diversos tipos de associação podem ser estabelecidos entre os óxidos semicondutores, o que depende da rota de síntese e da concentração relativa dos mesmos, dentre outros fatores relevantes. Os estudos de caracterização demonstram a formação de ZnO e CuO, assim como sugerem a formação de uma heterojunção. Entretanto, a baixa capacidade de degradação apresentada pelo sistema também sugere a geração de uma heterojunção desfavorável, como apresentado nas ilustrações das FIGURAS I 61 e 62.

No primeiro caso, pressupõe-se que CuO possa ser ativado por radiação visível, mas que o potencial da banda de valência não seja suficiente para a geração de radicais hidroxilas ou para a degradação direta de fenol. No segundo caso, admite-se que ZnO possa ser ativado por radiação UV-vis, mas que parte das buracos possam ser transferidas para o CuO, o que desfavorece a degradação de fenol.

FIGURA I 61. ESQUEMA DA JUNÇÃO p-n DE CuO E ZnO SOB RADIAÇÃO VISÍVEL

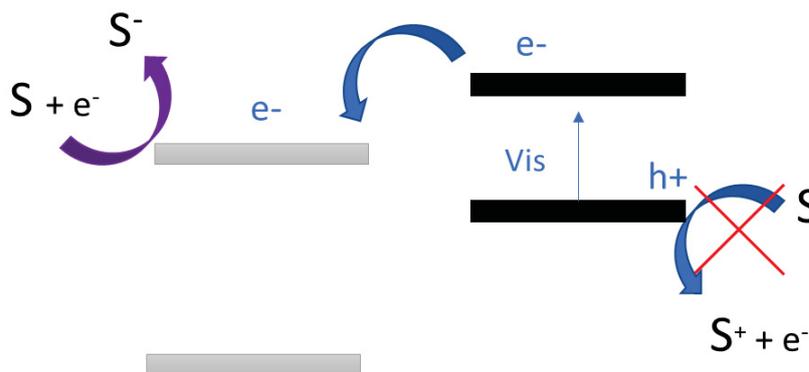
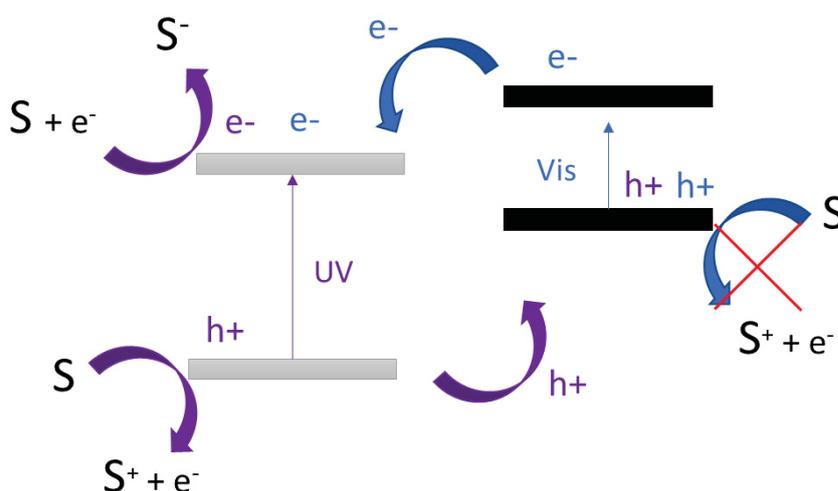


FIGURA I 62. ESQUEMA DA JUNÇÃO p-n DE CuO E ZnO SOB RADIAÇÃO UV-Vis



I.6.7 COBRE FOTODEPOSITADO EM ZnO

Três diferentes rotas foram utilizadas para a fotodeposição de cobre em ZnO, objetivando a deposição de cobre metálico (CNZn₁Cu₀C), Cu₂O (CNZn₁Cu₀C_Cu₂O) e CuO (CNZn₁Cu₀C_CuO).

Durante as fotodeposições, a solução que apresentava coloração azul se tornou amarela e verde, levando, finalmente, à formação de compósitos verdes (FIGURA I 63). Embora a cor seja dependente do formato e do tamanho dos nanomateriais, a cor verde costuma ser associada à presença de partículas de Cu₂O (TRIVEDI et al., 2016). Após ser seco em estufa, o material CNZn₁Cu₀C_CuO

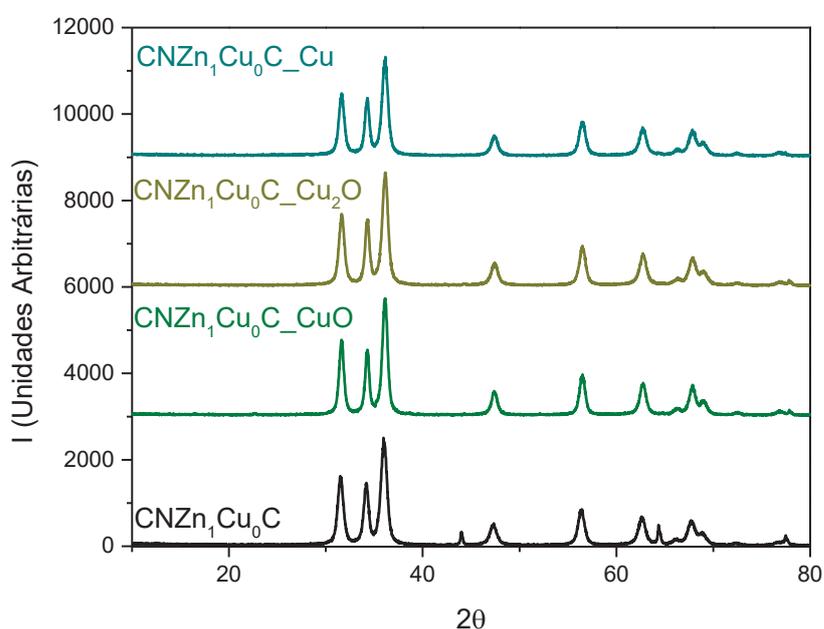
apresentou coloração marrom esverdeada, podendo indicar a oxidação para formação de CuO.

FIGURA I 63. IMAGEM DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES



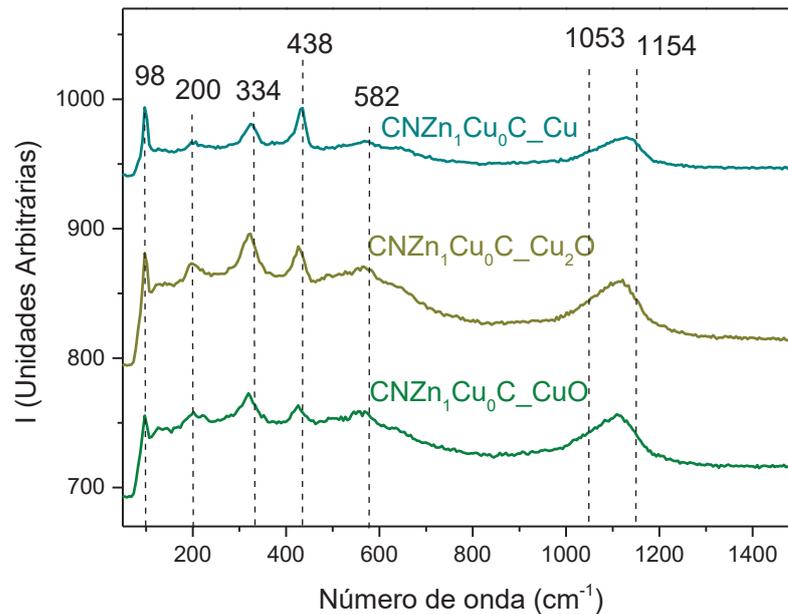
Os difratogramas de raio-X não apresentaram qualquer pico referente às formas de cobre, ou mesmo alterações de intensidade, largura ou deslocamento do pico em relação ao ZnO (CNZn₁Cu₀C) (FIGURA I 64), demonstrando não haver alterações estruturais do ZnO. O fato de não terem sido observados picos associados ao cobre pode ser devido à sua baixa concentração relativa (2,84% para CNZn₁Cu₀C_CuO, 2,71% para CNZn₁Cu₀C_Cu₂O, 2,71 e 2,94% para CNZn₁Cu₀C_Cu, de acordo com determinações realizadas por ICP OES.

FIGURA I 64. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES



Na caracterização por espectroscopia Raman (FIGURA I 65) foi observado o mesmo padrão relatado anteriormente, correspondendo a diminuição na intensidade da banda em 438 cm^{-1} e 1053 cm^{-1} , bem como o deslocamento para o azul das bandas em 438 cm^{-1} e 334 cm^{-1} , características estas que sugerem interação entre ZnO e as espécies de cobre.

FIGURA I 65. ESPECTROS RAMAN DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES



Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura e transmissão (FIGURA I 66, 67 e 68), demonstram não haver alterações morfológicas ou estruturais nos materiais, enquanto o mapeamento químico comprova a presença de cobre distribuído de forma uniforme sobre todos os materiais.

FIGURA I 66. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES

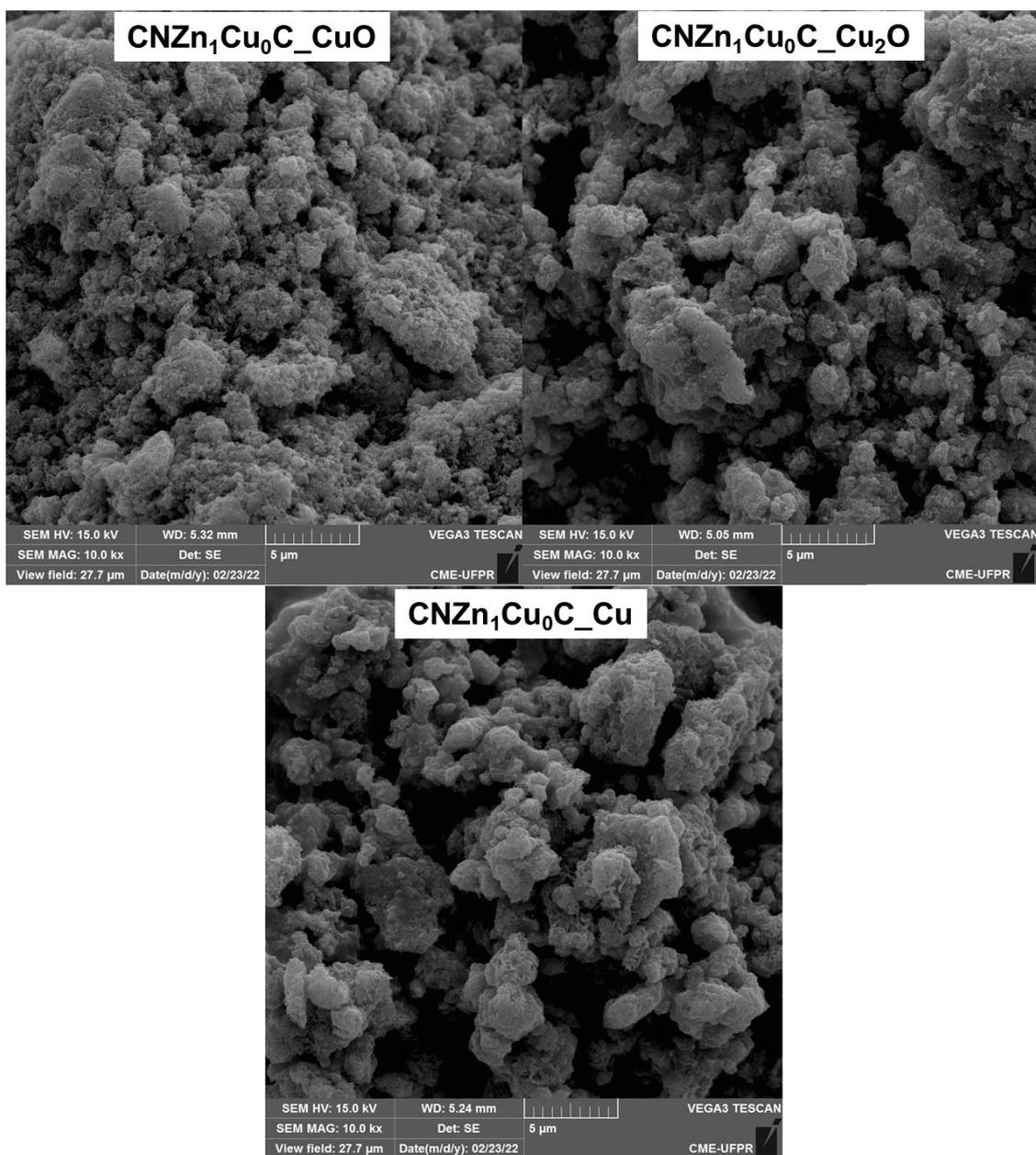


FIGURA I 67. IMAGEM DE MEV E MAPA POR EDS DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES

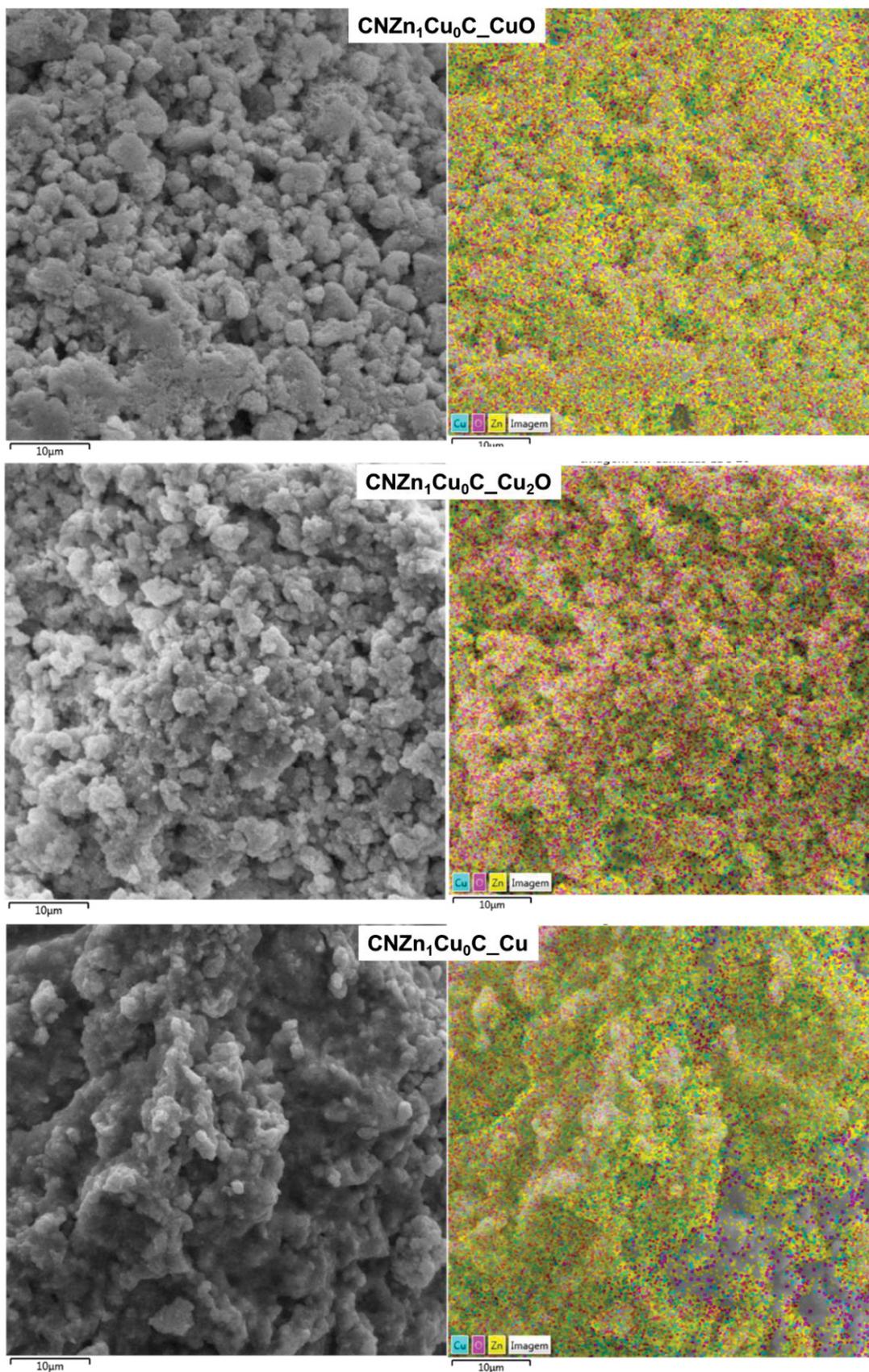
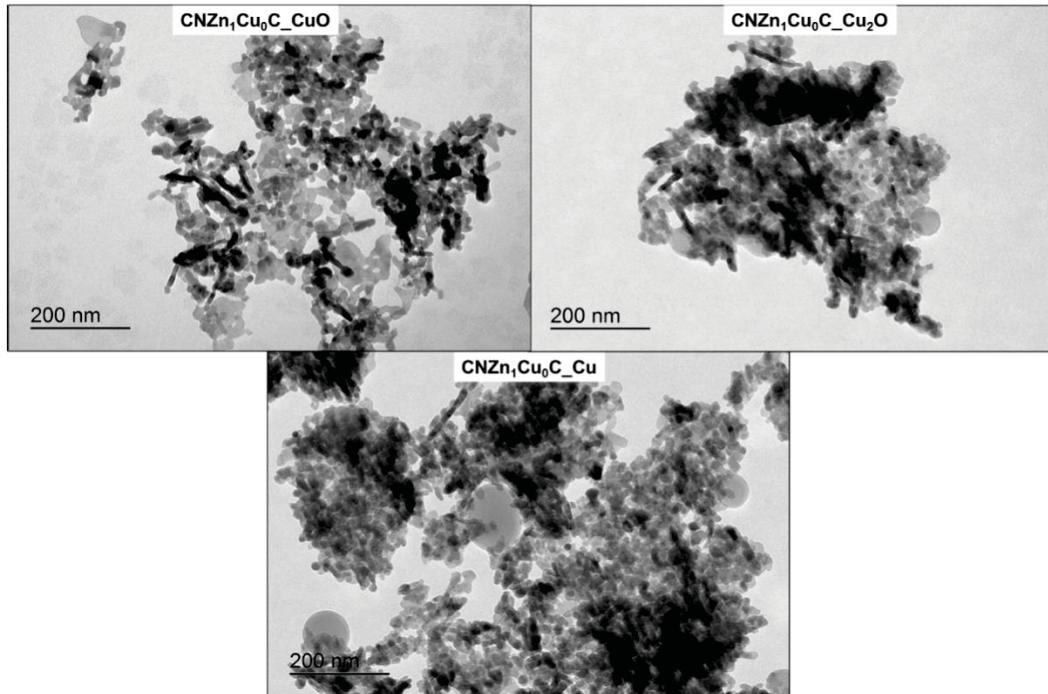


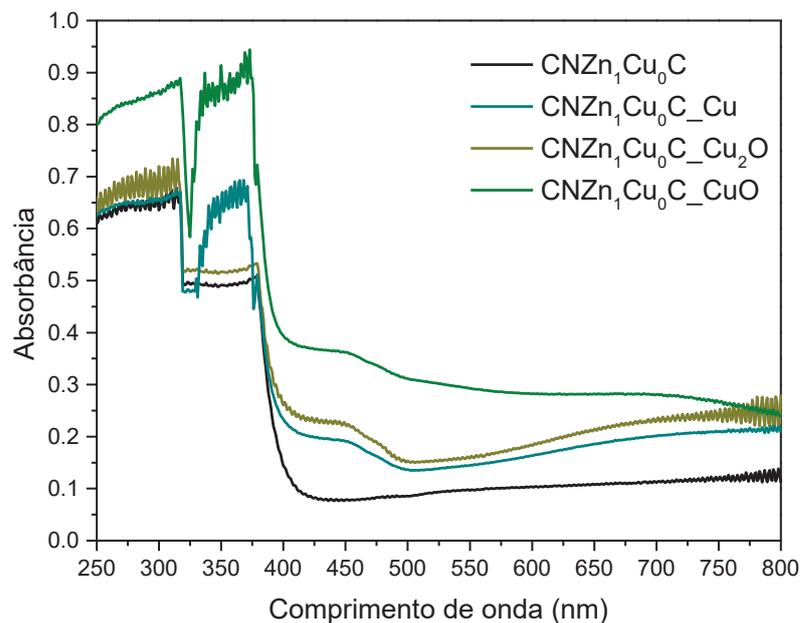
FIGURA I 68. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES



Os materiais contendo cobre apresentam uma banda de absorção na região de 450 nm (FIGURA I 69), provavelmente em decorrência do fenômeno de ressonância plasmônica de superfície associado à presença de nanopartículas de cobre metálico. Bandas na região de 560 a 584 nm foram relatadas para materiais contendo cobre metálico (LIU et al., 2015; WANG et al., 2019b). No entanto, sabe-se que o comprimento de onda de absorção é dependente do tamanho e do formato das partículas.

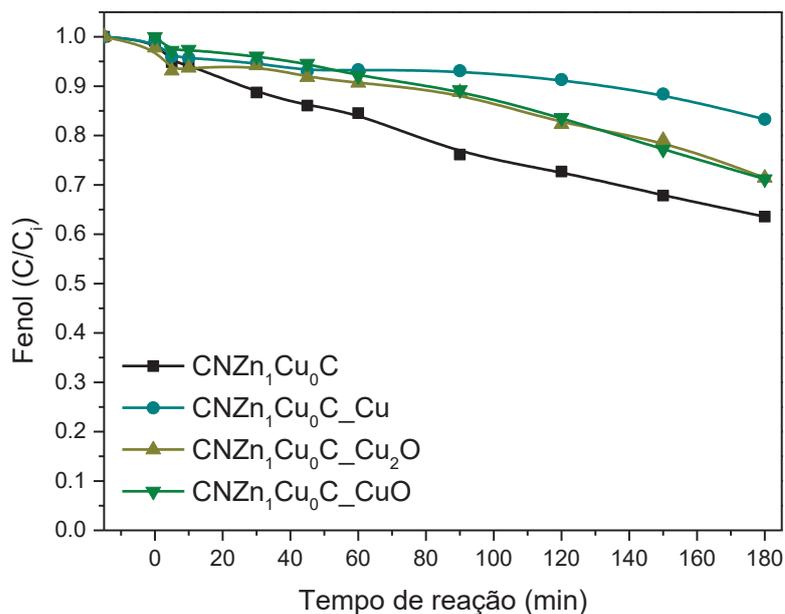
Além da absorção em 450 nm, os materiais absorvem radiação em maiores comprimentos de onda, principalmente para o $\text{CNZn}_1\text{Cu}_0\text{C}_\text{CuO}$, o que gera um perfil similar ao relatado por Cao; Wang; Ji (2019) para compósitos de ZnO/CuO.

FIGURA I 69. ESPECTROS DE REFLECTÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis DOS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTES CONDIÇÕES



Finalmente, a eficiência dos materiais foi avaliada em relação à degradação fotocatalítica de fenol em processos assistidos por radiação UV-vis, observando-se menor eficiência de degradação com o uso dos materiais contendo cobre (FIGURA I 70).

FIGURA I 70. DEGRADAÇÃO DE FENOL UTILIZANDO OS MATERIAIS APÓS FOTODEPOSIÇÃO EM DIFERENTE CONDIÇÕES



Diversos trabalhos encontrados na literatura sugerem um bom desempenho de fotocatalisadores a base de ZnO e espécies de cobre, mesmo recorrendo ao uso de diferentes rotas de síntese e de diversas proporções ZnO:CuO. Entretanto, a grande maioria dos estudos demonstra a atividade fotocatalítica frente a soluções aquosas de corante (CAHINO et al., 2019; LI; WANG, 2010; MESHARAM et al., 2016; MOUSAVI-KAMAZANI, 2019), o que faz com que estes resultados devam ser avaliados com cuidado, em razão do efeito sensibilizante do próprio corantes (ROCHKIND; PASTERNAK; PAZ, 2014). Por outro lado, a atividade fotocatalítica também foi demonstrada frente a moléculas diferentes, como amoxicilina e fenol, dando-se bastante ênfase à formação de uma heterojunção do tipo *p*-CuO/*n*-ZnO (BELAISSA et al., 2016; LAM et al., 2014).

Nas condições em que este trabalho foi realizado, observou-se que a presença de cobre diminui a atividade fotocatalítica do ZnO, o que sugere a inexistência de concentrações adequadas de CuO ou de uma heterojunção favorável. Resultados similares aos observados aqui foram relatados com o uso de materiais dopados. Kadam et al. (2017), por exemplo, observaram melhora na capacidade de degradação do material contendo concentrações máximas de 0,5% de cobre. Por outro lado, Wan et al. (2015) observaram que um teor de cobre de 0,06 % permite melhor degradação do que o ZnO puro, enquanto que teores de 0,09 e 0,15 % diminuem a eficiência do processo.

I.7 CONCLUSÕES PARCIAIS

De maneira geral, a síntese de junções eficientes entre ZnO e CuO não foi bem-sucedida, o que fez com que a atividade fotocatalítica dos materiais contendo cobre fosse menor que a do ZnO puro.

De acordo com a literatura, baixas concentrações relativas de cobre se mostram mais favoráveis, basicamente em razão da formação de heterojunções que favorecem o processo de fotocatalise. Entretanto, o uso de baixas concentrações de cobre dificulta a identificação da sua forma química, assim como o entendimento do tipo de relação estabelecida entre ambos os materiais.

Adicionalmente, é importante salientar que a relação estabelecida entre os componentes do material híbrido é altamente dependente de inúmeros fatores experimentais, o que dificulta o estabelecimento de um processo que garanta a

obtenção de propriedades desejadas. Deste ponto de vista, as propriedades do material são mais fruto de um esforço empírico, do que de um planejamento fundamentado em princípios bem estabelecidos.

Nas condições em que o trabalho foi realizado, a precipitação de carbonatos leva à geração de materiais que se diferenciam de outros, precipitados na forma de hidróxidos. O uso de precursores diferentes, de radiação ultrassônica e de diferentes programas de tratamento térmico distinguem os materiais produzidos. Entretanto, nenhum deles apresenta melhor performance fotocatalítica do que o ZnO.

I.7.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em razão da baixa concentração relativa de cobre nos materiais sintetizados, não foi possível elucidar o tipo de interação estabelecida entre os óxidos que fazem parte do material híbrido. Assim, considera-se essencial o uso de técnicas de caracterização que permitam esclarecer estes aspectos, incluindo, por exemplo, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-X (XPS).

Materiais sintetizados por processos de precipitação de hidróxidos foram sensivelmente modificados pelo uso de ultrassom, particularmente em relação e à morfologia e à presença de contaminantes. Assim, consideramos importante aprofundar os estudos envolvendo ultrassom, objetivando a síntese de materiais de maior atividade fotocatalítica.

CAPÍTULO II - REDUÇÃO DE GÁS CARBÔNICO

II.1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o aquecimento global tem sido intensamente discutido, basicamente em razão de nos encontrarmos cada vez mais próximos de um ponto sem retorno. Dentro deste contexto, especial atenção é dada ao gás carbônico, que representa cerca de 75% dos gases estufa emitidos no planeta (IPCC, 2014).

Embora grandes esforços tenham sido realizados para diminuir a geração de gases estufa, o aquecimento global se torna cada vez mais evidente, o que demonstra o escasso efeito provocado pelos retumbantes acordos internacionais. De fato, grande parte da emissão de gases está associada a atividades econômicas, como agricultura, produção industrial e transporte, o que torna muito difícil o seu controle.

Neste sentido, a fixação e a reutilização do CO₂ aparecem como uma alternativa promissora, não apenas para atenuar a liberação de CO₂, mas também para permitir a sua transformação em produtos de valor agregado, como combustíveis. Neste contexto, a redução de CO₂ por processos de fotocatalise e fotoeletrocatalise se mostra promissora, particularmente quando aplicados na presença de radiação solar. Em geral, processos mediados por materiais semicondutores e assistidos por radiação (e/ou por aplicação de potencial) operam como uma “fotossíntese artificial” que viabiliza a reforma de CO₂. No entanto, estes processos costumam apresentar baixo rendimento e seletividade, assim como problemas práticos associados à necessidade de elevados tempos de reação e à instabilidade do foto-eletrocatalisador, característica esta última que dificulta o seu reuso (ALBERO; GARCÍA, 2016; DING et al., 2020; WU et al., 2020).

Em função destes inconvenientes, existem desafios que precisam ser superados para viabilizar propostas deste tipo, o que representa um vasto campo a ser explorado. Neste trabalho, por exemplo, está se propondo a síntese de materiais híbridos contendo ZnO e óxidos de cobre, objetivando o seu uso como foto-eletrocatalisadores em processos de reforma de CO₂. Assim, a principal hipótese deste trabalho se relaciona com a ocorrência de efeitos sinérgicos em materiais híbridos como os acima salientados, o que pode viabilizar a redução de CO₂ *via* processos fotoeletrocatalíticos assistidos por radiação solar.

II.2 REVISÃO DE LITERATURA

II.2.1 CENÁRIO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Embora ainda haja polêmica em relação ao aquecimento global, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) é categórico ao afirmar que o aumento da temperatura é causado pelas emissões antropogênicas de gases de efeito estufa (IPCC, 2014, 2022). Estes gases, principalmente CO₂, vapores de água, metano e óxidos de nitrogênio, absorvem parte da radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, retendo o calor e causando um efeito de estufa. Em 1970 a emissão era de 27 Gt CO₂-equivalente, passando para 46 Gt CO₂-equivalente em 2019 (*The World Bank*), principalmente pelas emissões associadas à atividade industrial e à queima de combustíveis fósseis, responsáveis por 65 % do total emitido (IPCC, 2014).

Esse efeito é essencial para a preservação da vida na Terra, entretanto, um aumento irregular na concentração desses gases faz com que ocorra um aumento na temperatura atmosférica. De acordo com o relatório do IPCC um aumento de 1,5°C em relação aos níveis pré-industriais é provável de ocorrer entre 2030 e 2052 (IPCC, 2018). Os efeitos do aquecimento global são bem conhecidos, destacando a diminuição das calotas polares, o aumento no nível do mar, a acidificação dos oceanos e a variação nas precipitações, efeitos que, por sua vez, podem provocar alterações nos ecossistemas marinhos e extinção de algumas espécies (IPCC, 2014, 2022).

Segundo o ranking elaborado pelo WRI (*World Resources Institute*) os 10 países que mais emitem gases de efeito estufa são responsáveis por quase 70% do total mundial. Neste cenário, em 2018 o Brasil era o 7º país, com aproximadamente 2,19% da emissão mundial (WRI).

Em relação ao aquecimento global, esforços mundiais vêm sendo realizados no sentido de tentar contornar o problema. O Protocolo de Quioto, por exemplo, colocou metas de redução da emissão de gases de efeito estufa, enquanto, mais recentemente (2015), o Acordo de Paris colocou limites para o aumento da temperatura (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC).

Dentre os gases de efeito estufa, destaque é dado ao CO₂ que corresponde à maior fração dos gases emitidos por ações antropogênicas, representando cerca

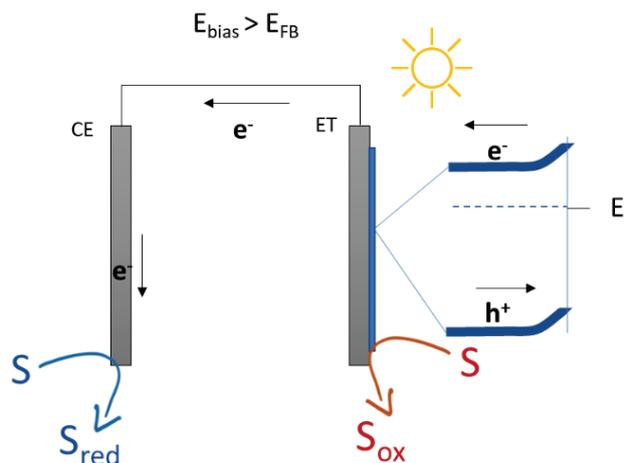
de 75 % (IPCC, 2014). Por um lado, o gás carbônico tem ação comprovadamente danosa ao meio ambiente, por outro, a sua emissão está diretamente ligada à economia e a serviços básicos, incluindo o consumo de energia e a atividade agrícola (WRI, ALAM et al., 2016). Assim, é ainda muito difícil criar ações que evitem a sua emissão. Neste sentido, a fixação do CO₂ atmosférico e a obtenção de energia limpa são boas alternativas para a diminuição do acúmulo de CO₂.

Nesta perspectiva, a reforma de CO₂ aparece como uma opção bastante interessante, visto que busca a transformação de um poluente ambiental em produtos de valor econômico, como metanol, formaldeído e etanol, dentre outros. Sendo assim, a sua redução é estudada por processos catalíticos, eletrocatalíticos, fotocatalíticos e fotoeletrocatalíticos, dando-se preferência a tecnologias que envolvam o uso de energias limpas (ALPER; YUKSEL ORHAN, 2017; GANESH, 2014; JEŠIĆ et al., 2021). Neste sentido, a fotocatalise e fotoeletrocatalise podem fazer uso de energia solar para a ativação de catalisadores, não necessitam de altas temperaturas e pressões. Ainda, a fotoeletrocatalise permite a reutilização do fotocatalisador e auxilia na separação de cargas, quando comparada à fotocatalise.

II.2.2 FOTOELETROCATÁLISE

A fotoeletrocatalise (FEC) aparece como uma promissora alternativa de tratamento, uma vez que a aplicação de um potencial externo (E_{bias} , potencial de polarização) favorece a separação das cargas fotogeradas durante a fotocatalise, maximizando a eficiência dos processos redox (FIGURA II 1)(BACCARO; GUTZ, 2018; CUI et al., 2018; DE ALVARENGA et al., 2020; WU et al., 2020). Adicionalmente, a aplicação deste potencial auxilia reações interfaciais e complementa a demanda energética para a ocorrência de reações redox (BACCARO; GUTZ, 2018; BOLTS; WRIGHTON, 1976), o que propicia um relevante efeito sinérgico que favorece a eficiência global do processo.

FIGURA II 1. REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DO PROCESSO DE FOTOELECTROCATÁLISE UTILIZANDO UM SEMICONDUTOR TIPO-n



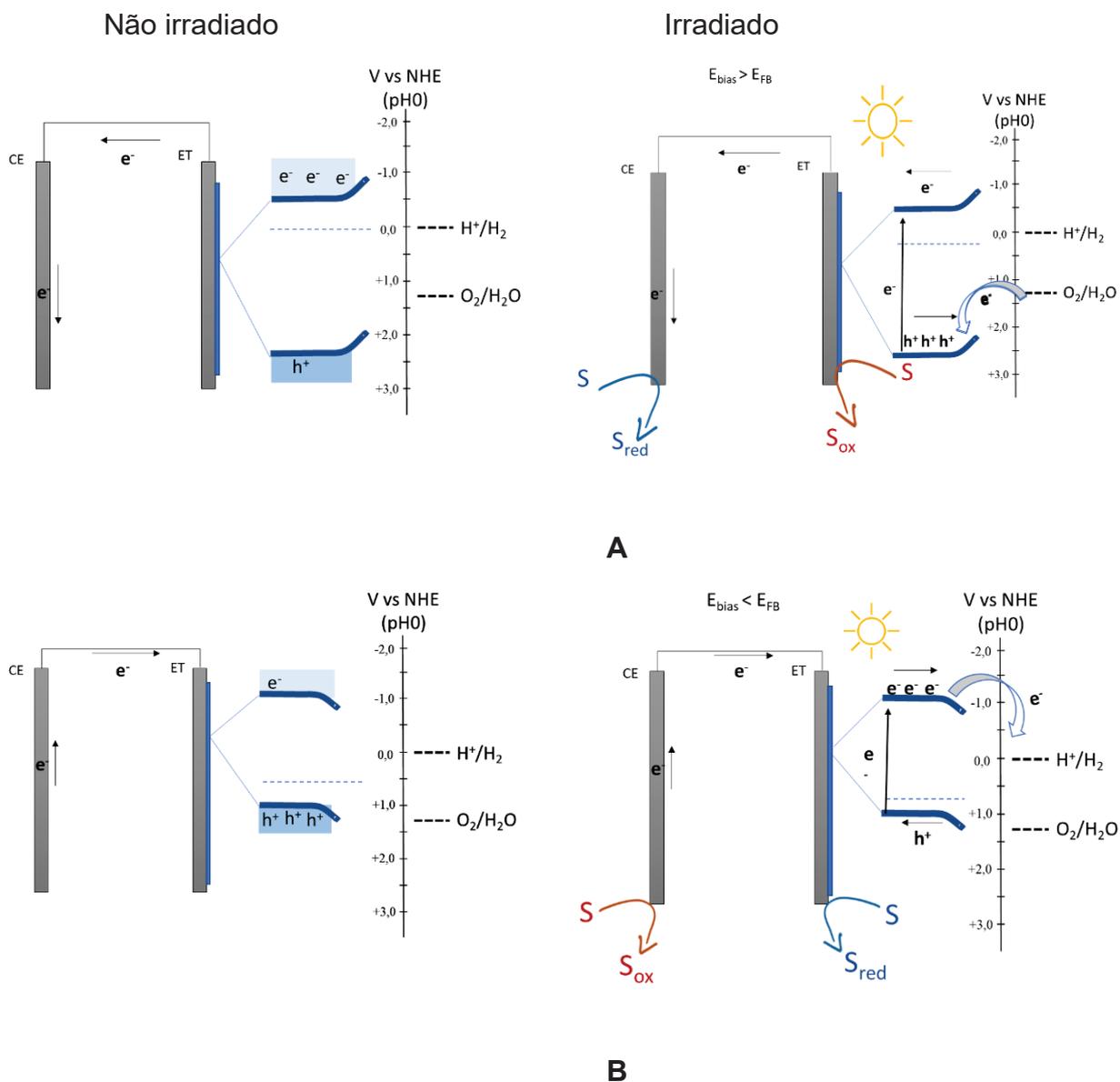
FONTE: Autora, 2020

De acordo com a ilustração apresentada na FIGURA II 2A, quando semicondutores do tipo-n são submetidos a radiação com energia igual ou superior ao *band gap*, os elétrons são facilmente promovidos para a banda de condução, o que gera um acúmulo de cargas. Nestas condições, a aplicação de um potencial positivo, em relação ao potencial da banda plana, faz com que os elétrons migrem para o bulk do cristal, enquanto que os buracos migram para a superfície, podendo degradar oxidativamente o substrato (BACCARO; GUTZ, 2018 e FINKLEA², 1988 apud BACCARO; GUTZ, 2018).

Nos semicondutores do tipo-p ocorre o processo inverso (FIGURA II 2B), em que elétrons migram para a superfície do eletrodo, que funciona como um fotocátodo com potencial para a degradação redutiva dos substratos, ou redução de CO₂, enquanto os buracos são direcionados para o bulk (BACCARO; GUTZ, 2018 e FINKLEA², 1988 apud BACCARO; GUTZ, 2018). Isto é, a aplicação de um potencial auxilia na separação das cargas, direcionando a movimentação delas, sendo, portanto, uma vantagem em relação à fotocatalise heterogênea. O potencial pode ainda suprir a demanda energética nos casos em que o potencial da banda de condução não seja suficiente para que a redução aconteça, entretanto, é menor que nos processos de eletrocatalise, ou seja, necessita de menor energia (CHEN et al., 2021).

² FINKLEA, H. O.; **Semiconductor Electrodes**; Elsevier: New York, 1988, pp. 1-18

FIGURA II 2. ANODO COMPOSTO POR SEMICONDUTOR DO TIPO-n (EXEMPLO: ZnO) (A) E CATODO COMPOSTO POR SEMICONDUTOR DO TIPO-p (EXEMPLO: Cu₂O) (B)



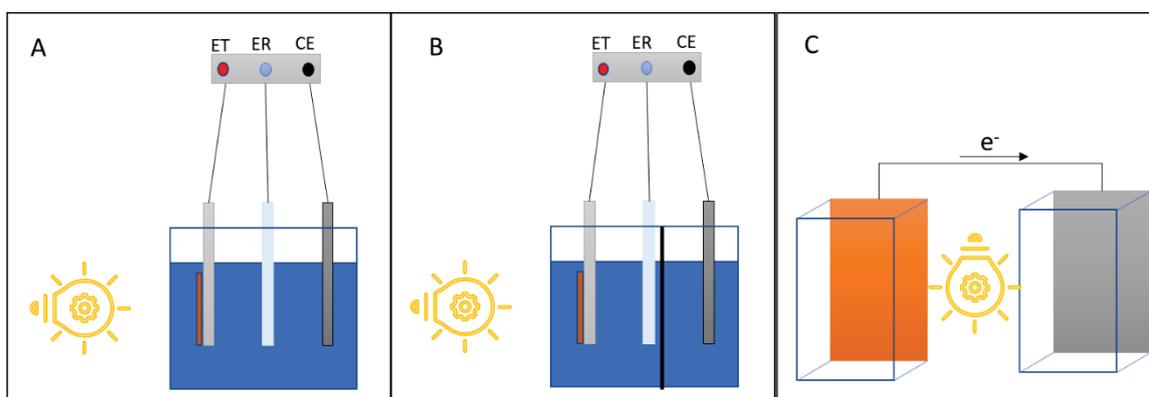
FONTE: Produzida com base nos trabalhos de: Baccaro; Gutz (2018); Marschall (2014); Memming (2015) e Wu et al. (2020)

Processos fotoeletrocatalíticos vêm sendo estudados na degradação de contaminantes como paracetamol (ARREDONDO VALDEZ et al., 2012), p-nitrofenol (FAN et al., 2014), clorofenol (SANG et al., 2017) e corantes (SHAO et al., 2018), usualmente utilizando eletrodos contendo semicondutores clássicos, como TiO₂ e ZnO. Com relação à reforma de CO₂, alguns estudos propõem a associação de semicondutores clássicos com espécies de cobre (CHU et al., 2016; ZHANG et al., 2018). Em geral os processos que objetivam a reforma fotoeletrocatalítica de CO₂

envolvem o uso de fotocátodos constituídos de semicondutores do tipo-p, enquanto que os processos de degradação envolvem o uso de fotoânodos de semicondutores do tipo-n (DING et al., 2020; KUMAR; OJHA; GANGULI, 2017).

Embora a configuração da célula eletroquímica seja muito variável, é possível identificar algumas alternativas mais utilizadas, com destaque para os exemplos apresentados na FIGURA II 3. Em geral, a célula é composta por três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET) em que o fotocatalisador é depositado, um contra eletrodo (CE), normalmente de platina, e um eletrodo de referência (ER), usualmente Ag/AgCl ou calomelanos. Este conjunto de eletrodos pode fazer parte de uma célula não dividida (FIGURA II 3A, SANG et al., 2017), de compartimentos separados por uma membrana (FIGURA II 3B, PAN et al., 2020) ou de compartimentos fisicamente separados (FIGURA 2C, KARIM et al., 2020; WU et al., 2020). Este último sistema pode ser utilizado sem necessidade de aplicação de potencial externo, desde que fotocátodos e fotoânodos sejam combinados de forma apropriada. Como explicado por Wu et al. (2020) o uso de semicondutor tipo-n que apresentem uma banda de condução maior do que a banda de valência do semicondutor tipo-p resulta em uma voltagem interna capaz de conduzir os elétrons através do circuito externo (DING et al., 2020; WU et al., 2020).

FIGURA II 3. MODELOS DE ESTRATÉGIAS PARA REATORES FOTOELETROQUÍMICOS. TRÊS ELETRODOS NA MESMA CÉLULA (A), FOTOCÁTODO E FOTOÂNODO SEPARADOS POR UMA MEMBRANA (B), E CELULAS SEPARADAS SEM APLICAÇÃO DE POTENCIAL (C)



Fonte: Produzidos com base nos trabalhos de Wu et al. (2020) e Karim et al. (2018)

Dentro do contexto da produção de H_2 destacam ainda reatores tipo-H, nos quais O_2 e H_2 são formados em compartimentos separados (SCHNEIDER et al.,

2014). Reatores deste tipo foram utilizados por Yin et al. (2017) para a reforma de CO₂, produzindo ácido fórmico, pela redução de CO₂ no cátodo, e oxigênio, pela a oxidação da água no fotoânodo.

II.2.2.1 Técnicas de Caracterização eletroquímicas

Técnicas de caracterização eletroquímicas são abundantemente relatadas na literatura, envolvendo principalmente voltametria linear, voltametria cíclica, fotocorrente e impedância.

Quando em contato com um eletrólito, é formada a dupla camada elétrica na interface semicondutor-eletrólito, composta por uma zona compacta (modelo de Helmholtz) e uma zona difusa (modelo de Gouy-Chapman). A dupla camada elétrica é formada, pois há um carregamento na superfície do semicondutor, devido à movimentação das cargas. Ao entrar em equilíbrio o potencial redox do eletrólito e o nível de Fermi são igualados e um arqueamento das bandas de valência e de condução é observado. Sendo este arqueamento para cima para SC tipo-n e para baixo para SC tipo-p (FIGURA II 2) e de magnitude que depende do potencial de redução da espécie (BACCARO; GUTZ, 2018; GRÄTZEL³, 2001 apud BACCARO; GUTZ, 2018 e SCHMICKLER⁴, 2010 apud KUMAR; OJHA; GANGULI, 2017).

Um parâmetro importante a ser avaliado é o potencial de banda plana (E_{FB}), tanto para a avaliação do desempenho do material, como para estimar os potenciais das bordas das bandas de novos materiais (HANKIN et al., 2019). O potencial de banda plana é o potencial em que não há arqueamento das bandas e, sem *space charge layer*, o campo elétrico é zero (KUMAR; OJHA; GANGULI, 2017; RADECKA et al., 2008). Este parâmetro pode ser determinado experimentalmente por medidas de impedância, aplicando-se o modelo Mott-Schottky, por medidas de fotocorrente em função do potencial, aplicando-se a análise de Gärtner-Butler, utilizando-se o método da iluminação picada (do inglês *chopped illumination*), em que são alterados simultaneamente o potencial e a iluminação, e por medidas de potencial de circuito aberto sob saturação de luz (HANKIN et al., 2019).

³ GRÄTZEL, M.; **Nature**, 2001, 414, 338

⁴ SCHMICKLER, W.; SANTOS, E.; **Interfacial Electrochem.** 2010, 2, 117

Em seu trabalho, Hankin et al. (2019) sugerem que os métodos mais precisos seriam de iluminação picada e Gärtner-Butler utilizando sequestrantes. É também sugerido que E_{FB} pode ser determinado por voltametrias lineares no escuro e na presença de radiação (BACCARO; GUTZ, 2018; DING et al., 2020).

O potencial aplicado, anódico ou catódico, determina o arqueamento das bandas (KUMAR; OJHA; GANGULI, 2017). Levando em consideração um semiconductor tipo-n, como o ZnO, ao ser aplicado E_{bias} maior que E_{FB} se observa um arqueamento positivo da banda (BACCARO; GUTZ, 2018). Quando irradiado, observa-se aumento da corrente, devido ao aumento da concentração de buracos que se movimentam para a superfície (BACCARO; GUTZ, 2018a).

Em geral, a determinação dos potenciais das bandas implica em algumas considerações, como a de que para um SC tipo-n suficientemente dopado, E_F é aproximadamente igual a E_{FB} (BOLTS; WRIGHTON, 1976).

II.2.2.1.1 Voltametria

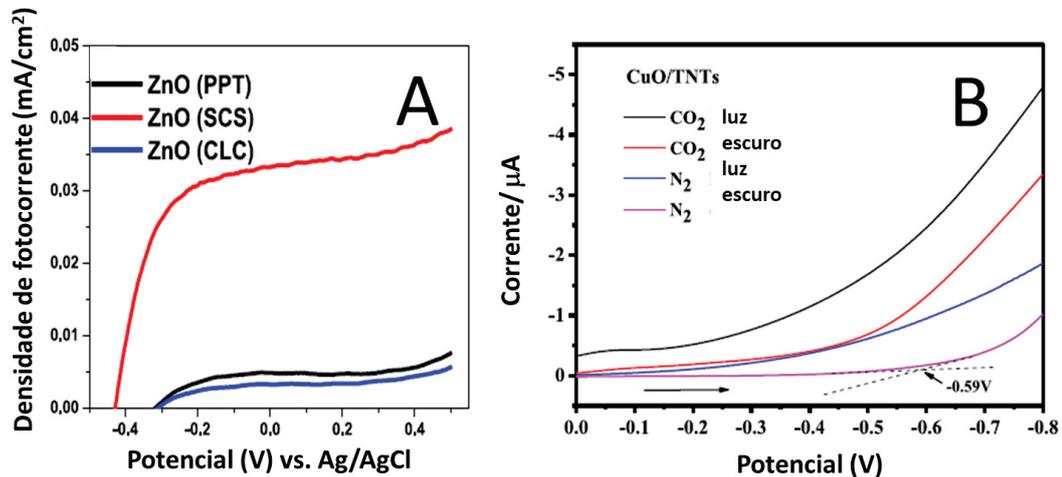
A técnica de voltametria nada mais é do que a medida de corrente em função de uma variação de potencial aplicado, a qual pode ser em um sentido, voltametria de varredura linear, ou indo até um potencial e retornando ao início, voltametria cíclica. No geral a voltametria cíclica ou linear é utilizada para avaliar a corrente nos diferentes materiais sintetizados e como muda a corrente na presença de radiação (FAN et al., 2014; PAN et al., 2020).

A comparação das densidades de fotocorrentes entre os materiais sintetizados pode dar indícios da maior formação de transportadores de cargas (PAYRA et al., 2020) ou da melhor transferência de elétrons na superfície (DIAO et al., 2018). Fan et al. (2014) observaram aumento da corrente com o aumento do potencial aplicado utilizando ZnO, o que indicaria melhor transferência dos elétrons em potenciais anódicos (DING et al., 2010; FAN et al., 2014). Alguns trabalhos demonstram também a redução ou oxidação do metal do semiconductor, o que pode ser interessante em algumas reações (YANG et al., 2017; ZHANG et al., 2018).

Como exemplo, apresenta-se na FIGURA II 4A a evolução da corrente na presença de luz, em ZnO preparado por diferentes vias químicas e posteriormente impregnado em eletrodos de carbono vítreo. De acordo com estes resultados, a maior fotocorrente foi proporcionada pelo ZnO sintetizado via combustão em solução

(SCS), em relação ao método de precipitação com NaOH (PPT) e de calcinação do precursor (CLC) (PAYRA et al., 2020).

FIGURA II 4. VOLTAMOGRAMAS LINEARES DE ZnO OBTIDOS POR DIFERENTES SÍNTESES QUÍMICAS E REVESTINDO ELETRODO DE CARBONO VÍTRIO



FONTE: Adaptado de Payra et al., 2020 e Zhang et al., 2018

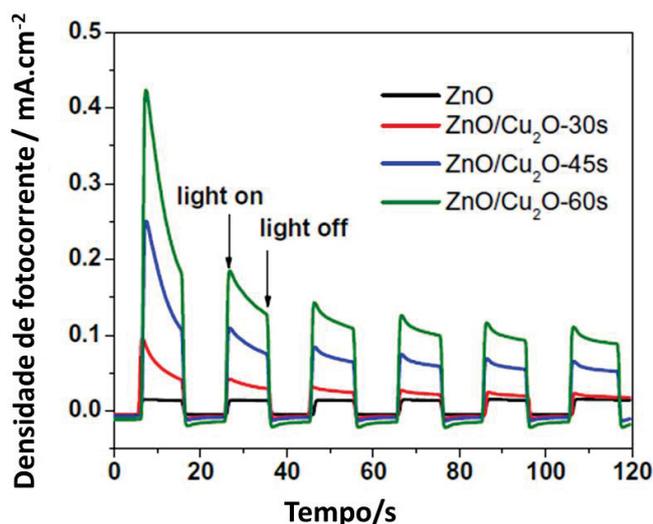
Bolts, Wrighton (1976) sugerem que esta análise pode ser uma guia para a posição das bandas. De acordo com o seu exemplo, se a decomposição da água acontece em 1 V mais baixo do que o termodinamicamente requerido, indica que a BC do semiconductor está pelo menos 1 V acima do potencial O_2/HO^- .

Além de caracterizações quanto ao material, a voltametria cíclica pode dar informações quanto a reação estudada. Por exemplo, realizando a voltametria linear na presença e ausência de CO_2 , pode-se identificar qual material é mais seletivo para reduzir o CO_2 ao invés da água/ H^+ (YANG et al., 2017). Brito, Zanoni (2017) e Zhang et al. (2018) também observaram alterações no voltamograma de varredura linear na presença de CO_2 e radiação. A FIGURA II 4B mostra a maior corrente catódica na presença de CO_2 , indicando maior atividade fotoeletrocatalítica para a redução de CO_2 (ZHANG et al., 2018). Essa caracterização é feita principalmente em estudos de fotoeletrocatalise, porém alguns estudos de fotocatalise com material em pó também fazem uso desta técnica. Payra et al. (2020) modificou carbono vítreo com os óxidos de zinco sintetizados por diferentes métodos químicos e utilizou este como eletrodo de trabalho para avaliação da fotocorrente por voltametria de varredura linear.

II.2.2.1.2. Fotocorrente

A técnica de fotocorrente mede a corrente em função do tempo com a luz ligada e desligada repetidamente (FIGURA II 5) (FAN et al., 2014; ZHANG et al., 2018). Essa análise, bem como as medidas de voltametria, pode ser relacionada à atividade foto(eleto)catálitica do material, já que ao ser irradiado é gerado o par e^-/h^+ que por sua vez elevam a corrente, assim quanto maior a fotocorrente mais eficiente é a geração e separação das cargas (IQBAL et al., 2018; KUANG et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Neste sentido, Fan et al. (2014) determinaram a melhor condição de síntese de um filme de ZnO utilizando esta técnica.

FIGURA II 5. DENSIDADE DE FOTOCORRENTE DE ZnO E DIFERENTES QUANTIDADES DE Cu_2O DEPOSITADOS EM FTO



FONTE: Adaptado de Iqbal et al. (2018)

Um sistema similar ao proposto no presente trabalho foi montado por Iqbal et al. (2018), onde ZnO foi depositado eletroquimicamente em FTO (óxido de estanho dopado com flúor) e Cu_2O fotodepositado utilizando diferentes tempos de irradiação. Pode-se observar na FIGURA II 5 que a adição de Cu_2O ao ZnO fez com que a fotocorrente aumentasse significativamente, demonstrando uma eficiente transferência de carga. De acordo com os autores, a corrente positiva demonstra que o elétron vai do ZnO (tipo-n) para o Cu_2O (tipo-p), já que corrente positiva é característica de semicondutores tipo-n.

A estabilidade do eletrodo é de suma importância, de acordo com Ding et al. (2020). Para que possa ser aplicado como fotocátodo na redução de CO_2 o eletrodo

deve ter estabilidade maior que 1000 horas, a qual pode ser medida através da análise da densidade de fotocorrente em função do tempo. Ainda segundo os autores, até o presente a maioria dos materiais demonstrou estabilidade inferior a 10 horas apenas.

II.2.3. REDUÇÃO DE CO₂ ENVOLVENDO A ASSOCIAÇÃO ZnO COM FORMAS DE COBRE

A redução de CO₂ aparece como uma boa alternativa, uma vez que utiliza um poluente abundante e pode levar a formação de produtos com valor agregado, como metanol. A redução é estudada através de diferentes métodos, com claro destaque para a catálise, a eletrocátlise, a fotocátalise e a fotoeletrocátalise.

A produção de metanol através da redução catalítica de CO₂ possui algumas desvantagens. Em geral, necessita de alta pressão, uma vez que se trata da transformação de dois gases em um líquido, e ainda de elevadas temperaturas, mesmo que a reação seja exotérmica, pois o CO₂ é bastante estável elevando assim a energia de ativação da reação (ALPER; YUKSEL ORHAN, 2017). Outra desvantagem do processo é a produção de diversos subprodutos e a reação paralela de formação de CO e H₂O. Além do mais, necessita da produção preliminar de H₂.

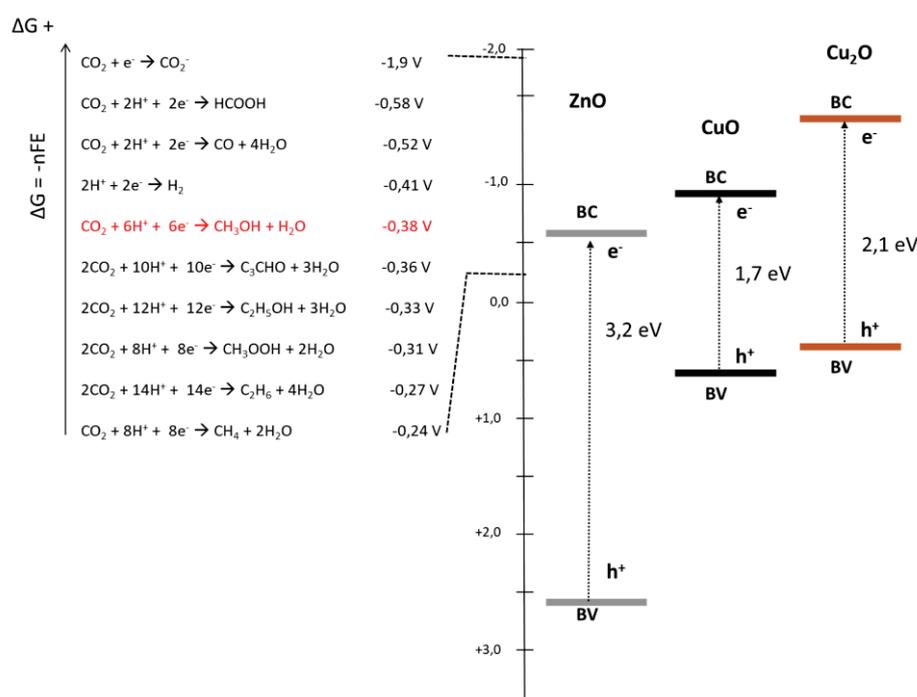
De forma similar, a redução de CO₂ por eletrocátalise é pouco seletiva e ainda requer a utilização de sobrepotenciais maiores que 1,0 V (CHEN et al., 2021; GANESH, 2014). Neste sentido, os processos assistidos por radiação possuem algumas vantagens, como não precisar de altas pressões e temperaturas, possibilidade de usar radiação solar de menor energia em relação à eletrocátalise e, no caso da fotoeletrocátalise, poder ser mais eficiente do que a fotocátalise, devido a melhor separação das cargas (ALPER; YUKSEL ORHAN, 2017; CHEN et al., 2021).

Embora em 1962 tenha sido reportada a redução de ácido carbônico e a formação de monóxido de carbono, formol e ácido fórmico em processos mediados por radiação UV e catalisadores a base de Fe²⁺ (GETOFF, 1962), admite-se que o primeiro estudo de redução fotocatalítica de CO₂ para a produção de combustíveis corresponde a um relato de 1978 (JIANG et al., 2017), em que foi verificada a formação de metanol, formaldeído e ácido fórmico em processos eletrofotocatalíticos mediados por um eletrodo de GaP (HALMANN, 1978).

Os processos fotoeletrocatalíticos são realizados em meio aquoso, enquanto, os fotocatalíticos podem ser realizados em meio gasoso, aquoso ou utilizando outros solventes práticos. No entanto, diversos estudos são realizados em meio aquoso, sendo que a água serve como doadora de prótons e elétrons, e por ser um solvente polar auxilia na estabilização do intermediário CO_2^- (JEŠIĆ et al., 2021). Por outro lado, reações em água possuem alguns inconvenientes, como a baixa solubilidade de CO_2 ($0,033 \text{ mol L}^{-1}$), a competição da água pelos sítios ativos e sua redução para geração de H_2 (BALTRUSAITIS et al., 2011; JEŠIĆ et al., 2021).

No que diz respeito à redução fotocatalítica/fotoeletrocatalítica de CO_2 , estima-se que esta espécie possa ser reduzida pelo elétron na banda de condução (BC), o que, na presença de água, pode levar à formação de diferentes produtos, incluindo metanol. Desta forma, a banda de condução precisa ter potencial suficiente para reduzir o CO_2 a metanol, ou seja, potencial de redução menor que $-0,38 \text{ V}$ (YUAN; XU, 2015), FIGURA II 6. Por exemplo, os óxidos mostrados na FIGURA II 6, ZnO , CuO e Cu_2O , têm potencial suficiente para levar a formação de metanol. No entanto um semicondutor com banda de condução mais positiva que $-0,24 \text{ V}$ não levaria a formação de nenhum produto.

FIGURA II 6. POTENCIAL DE FORMAÇÃO DOS PRINCIPAIS PRODUTOS DA REDUÇÃO DE CO_2 E POTENCIAL DAS BANDAS DOS SEMICONDUTORES



FONTE: Produzido a partir de antecedentes da literatura: Hong et al. (2013); Jesic et al. (2021); Marschall (2014); Yang et al. (2018)

Os processos de fotoeletrocatalise dependem de diversos fatores, como pH, temperatura, eletrólito suporte e potencial aplicado (DE BRITO et al., 2015). De acordo com Brito e Zanoni (2017), por exemplo, a eficiência e a seletividade na redução de CO₂ envolvendo o uso de fotocátodos de Ti/TiO₂/CuO é influenciada pelo potencial aplicado, pela temperatura e pelo eletrólito. Além do mais, a seletividade pode ser influenciada pelas características do material, dependendo da separação das cargas e da banda de condução do semicondutor, uma vez que diversas substâncias têm potenciais de redução próximos, como representado na FIGURA II 6 (YUAN; XU, 2015).

Outro fator relevante se relaciona com a capacidade de adsorção do material, pois pode diminuir a barreira de ativação da redução do CO₂ e reter certos produtos ou intermediários (CHEN et al., 2021). Ou seja, características superficiais, como morfologia, área superficial, bem como alinhamento de bandas e efeitos de transporte de cargas, podem levar a formação preferencial de um dos produtos de redução do CO₂ (CHEN et al., 2021). De acordo com Albero e García (2016), a seletividade para o CO₂ pode ser aumentada utilizando-se sítios básicos no fotocatalisador, uma vez que o CO₂ é ácido se adsorve em superfícies básicas. Com base no exposto, o design de novos materiais para a redução de CO₂ ainda tem muito a ser estudado.

De maneira geral, observa-se que os semicondutores do tipo-n mais utilizados possuem elevada energia de *band gap*, o que limita a sua aplicabilidade ao uso de radiação ultravioleta. Por outro lado, semicondutores do tipo-p, como Cu₂O, são propensos a sofrer fotocorrosão, o que também limita o seu uso (LI et al., 2015; WU et al., 2020). De acordo com Ding et al. (2020), a estabilidade dos materiais utilizados na redução de CO₂ ainda não é satisfatória, o que incentiva a procura de materiais que apresentem, pelo menos, estabilidade da ordem de 1000 horas. Além disso, processos de separação e transferência de cargas ainda representam desafios, que devem ser superados para melhorar a eficiência dos processos de fotoeletrocatalise, ou seja, a melhor separação e transferência de cargas aumentam o seu tempo de vida e possibilitam a ocorrência de reações (DING et al., 2020).

Ante estas necessidades, tem sido proposto o desenvolvimento de materiais híbridos, resultantes do acoplamento de semicondutores com metais, polímeros condutores ou outros semicondutores (CHU et al., 2016; KARIM et al., 2020;

KUANG et al., 2017). Outras propostas como a utilização de agentes sensibilizantes como corantes e complexos metálicos são relatadas, os quais podem estar na fase homogênea ou ainda associados aos catalisadores (WANG et al., 2019a)

Na literatura especializada existem poucos trabalhos que relatam a redução fotoeletrocatalítica ou fotocatalise de CO_2 associando ZnO e cobre. Entretanto, óxidos de cobre têm sido associados a outros semicondutores do tipo-n para a geração de metanol por fotoeletrocatalise (PAN et al., 2020; TORQUATO et al., 2020; ZHANG et al., 2018). Além do mais, catalisadores a base de Cu/Zn são bastante utilizados na produção de metanol, a partir da reforma catalítica de CO_2 (NANDAL; JAIN, 2022; WANG et al., 2019a).

Taraka et al. (2019) observaram a formação de metanol a partir da redução fotocatalítica de CO_2 . Segundo os autores, foi formada uma heterojunção do tipo p-n entre CuO e ZnO, assim, após serem fotoexcitados, os elétrons são transferidos da banda de condução do CuO para ZnO e os buracos de ZnO para CuO, o que permite que a redução do CO_2 aconteça no óxido de zinco. Embora, a junção favoreça a separação das cargas, o excesso de CuO atrapalha a adsorção das espécies no ZnO diminuindo a eficiência do processo, de acordo com os autores.

Em um processo foto-termal foi também sugerida a transferência de elétron do cobre metálico para o ZnO, devido ao processo de ressonância plasmônica de superfície (WANG et al., 2019b). Neste trabalho foi observado que Cu/ZnO levou a uma formação de metanol expressivamente maior em relação aos catalisadores Cu/CeO₂, Cu/ZrO₂ e Cu/TiO₂, o que demonstra uma boa interação entre estes componentes.

Efeitos sinérgicos entre Cu-ZnO também são relatados no estudo de Chu et al. (2016), que utilizaram um fotoeletrodo de Cu-ZnO/GaN/n-pSi para a formação de Syngas (CO/H₂), produto que pode ser utilizado na produção de metanol; no entanto, análises por ressonância magnética eletrônica não demonstraram a formação de metanol. Em relação às cargas, é sugerido que os elétrons são transferidos entre as bandas de condução dos semicondutores passando para o ZnO e finalmente para o cobre. Ainda, o CO_2 é inicialmente adsorvido e ativado no ZnO e então migra para o cobre passando por várias etapas até a geração de CO.

Com base no exposto, admite-se que a associação entre ZnO e cobre em diferentes estados de oxidação (Cu, Cu₂O e CuO) apresente uma boa

potencialidade para a geração de metanol a partir da redução fotocatalítica/fotoeletrocatalítica de CO₂ em meio aquoso.

Na TABELA II 1 se apresentam alguns estudos baseados na utilização de espécies de cobre e zinco na redução de CO₂ por fotocatalise e fotoeletrocatalise.

TABELA II 1. MATERIAIS UTILIZADOS EM FOTOCATÁLISE E FOTOELETROCATÁLISE BASEADOS EM COBRE E ZINCO PARA REDUÇÃO DE CO₂ PARA A FORMAÇÃO DE METANOL

FOTOCATÁLISE			
Material	Condição exp.	Eficiência	Referência
Cu/TiO ₂ -filme	CO ₂ borbulhado em água	1,8 mmol cm ⁻² h ⁻¹	(LIU et al., 2015)
TiO ₂ /Cu ²⁺	CO ₂ , H ₂ O	0,006 μmol g ⁻¹	(YAMASHITA; NISHIGUCHI; KAMADA, 1994)
Cu/TiO ₂	CO ₂ , NaOH	600 μmol g ⁻¹	(TSENG; WU; CHOU, 2004)
CdS-Cu ²⁺ /TiO ₂ -filme	CO ₂ e vapor de água	70,27 μmol g ⁻¹ h ⁻¹ etanol	(CHENG et al., 2018)
ZnO/Cu-Zn-Al	CO ₂ e água	CH ₄	(GUO et al., 2016)
CuO	CO ₂ e água	3,7 μmol g ⁻¹ h ⁻¹	(ÁVILA-LÓPEZ; LUÉVANO-HIPÓLITO; TORRES-MARTÍNEZ, 2019)
CuO/ZnO	dimetilformamida/trietilamina/H ₂ O, CO ₂	3855,36 μmol g ⁻¹ / 24h	(TARAKA et al., 2019)
Cu-TiO ₂	CO ₂ e vapor de água	CH ₄ e CO	(CAMARILLO et al., 2019)
Cu ₂ O tipped ZnO eletrodos em ITO	CO ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaOH	0,20 mol cm ⁻² CO	(IQBAL et al., 2018)
Cu ₂ O/ZnO Ag-Cu ₂ O/ZnO	CO ₂ , H ₂ O (0,5 mL)	8,14 μmol g ⁻¹ CO 13,45 μmol g ⁻¹ CO	(ZHANG et al., 2020)
Cu/ZnO	CO ₂ , H ₂ 220 °C	2,13 μmol g ⁻¹ min ⁻¹	(WANG et al., 2019b)
CuO/TiO ₂ Cu ₂ O/TiO ₂ Cu/TiO ₂	NaHCO ₃ , CO ₂	~2650 μmol g ⁻¹ ~1350 μmol g ⁻¹ ~1150 μmol g ⁻¹	(SLAMET et al., 2009)
FOTOELETROCATÁLISE			
CuFe ₂ O ₄ /PANI	CO ₂ , H ₂ O célula de dois compartimentos, -0,4 V	33,7 μmol L ⁻¹ cm ⁻²	(KARIM et al., 2020)
FTO/Cu ₂ O/PED OT:PSS	CO ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ CO ₂ , Na ₂ CO ₃ CO ₂ , NaHCO ₃ CO ₂ , Na ₂ SO ₄ , todos 0,0 V	530 μmol L ⁻¹ ~220 μmol L ⁻¹ ~30 μmol L ⁻¹ ~110 μmol L ⁻¹	(DE LA CRUZ et al., 2020)
CuFe ₂ O ₃ /CuO Fe ₂ O ₃ CuO	CO ₂ , H ₂ PO ₄ ⁻ CO ₂ , HCO ₃ ⁻ CO ₂ , HCO ₃ ⁻ CO ₂ , HCO ₃ ⁻ , todos -0,4 V	257 μmol L ⁻¹ acetato 142 μmol L ⁻¹ 9 μmol L ⁻¹ 11 μmol L ⁻¹	(YANG et al., 2017)

TABELA II.1 - Continuação

Ti/TiO ₂ /CuO	CO ₂ , HCO ₃ ⁻ , -0,6 V CO ₂ , K ₂ SO ₄ , 0,2 V 5°C *melhores condições	0,32 mmol L ⁻¹ ~0,3 mmol L ⁻¹	(DE BRITO; ZANONI, 2017)
Ti/TiO ₂ /CuO	CO ₂ , NaHCO ₃ , -0,5 V	30 μmol cm ⁻²	(ZHANG et al., 2018)
Cu/Cu ₂ O	CO ₂ , Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , +0,2 V, pH 8 *melhor condição de formação de metanol	~ 180 ppm	(DE BRITO et al., 2015)
NT-TiO ₂ -CuO	CO ₂ , NaHCO ₃ , pH8, 5°C, - 0,7V	0,11 mmol L ⁻¹	(DE ALMEIDA et al., 2020)
CeO ₂ /CuO/Cu	CO ₂ , NaHCO ₃ , pH 6,8, 25°, -1,0 V	3,43 μmol cm ⁻² h ⁻¹	(PAN et al., 2020)
Zn _x Co _y @Cu	CO ₂ , KHCO ₃ , -1,3 a -0,2 V	parafina	(WANG et al., 2020a)
Cu-ZnO/GaN/n- pSi	CO ₂ , KHCO ₃ , pH 8, -0,33 a 0,07 V	CO+H ₂	(CHU et al., 2016)

OBS: A formação de outro produto além de metanol é especificada ao lado.

Em geral, a redução de CO₂ por fotocatalise e fotoeletrocatalise acontece em meio básico utilizando na maioria dos casos soluções de bicarbonato ou carbonato para borbulhar o CO₂ (TABELA II 1). Como relatado anteriormente, observa-se que pouco trabalhos trazem a combinação entre cobre e ZnO, mas óxidos de cobre são bastante estudados e muitas vezes associado ao TiO₂, outro semicondutor do tipo-n. Além do mais, são utilizados semicondutores combinados com outros semicondutores, metais, e polímeros, objetivando melhorar o desempenho dos materiais, bem como estabilidade.

Todavia, são reportados tempos de reação bastante variados e longos, de 3 até 72 horas (ROPHAEL; KHALIL; M M MOAWAD, 1990; ZHANG et al., 2009), assim como a geração de baixas concentrações de metanol, com taxas da ordem de 1,8 μmol cm⁻² h⁻¹ e 600 μmol g⁻¹ (LIU et al., 2015; TSENG; WU; CHOU, 2004). Adicionalmente, é comumente relatada a formação concomitante de metano, ácido fórmico, ácido acético e etanol (ALBERO; GARCÍA, 2016).

Essas constatações explicitam os desafios que ainda devem ser superados para a conversão de CO₂ em produtos de valor econômico. Nomeadamente, baixa solubilidade do CO₂, dificuldades cinéticas e termodinâmicas das reações envolvidas e, ainda, características dos materiais, como baixa adsorção e/ou adsorção não seletiva, absorção de radiação solar ainda insuficiente e finalmente problemas relacionados à migração de cargas e recombinação.

II.2.4 SÍNTESE DE FOTOELECATALISADORES ENVOLVENDO ZnO E FORMAS DE COBRE

Em primeiro lugar, é importante reiterar que a eficiência do catalisador depende, não só dos aspectos eletrônicos associados à heterojunção, mas também a um conjunto de propriedades físicas e físico-químicas que podem ser modificadas durante a síntese.

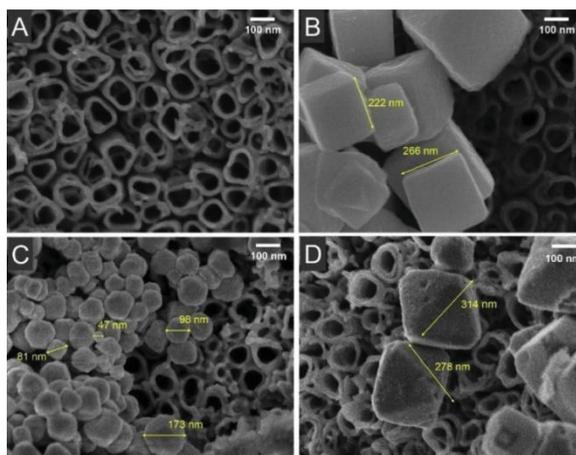
Admite-se, por exemplo, que a eficiência do processo fotoeletrocatalítico melhora com o aumento da área superficial, em razão do maior número de sítios ativos que permitem a adsorção e a transferência de carga, e da cristalinidade dos catalisadores, devido ao menor número de sítios de recombinação, respectivamente (WU et al., 2020). Com relação à forma do material, assume-se que a migração de elétrons pode ser facilitada em partículas 1D, em relação a materiais 0D. Já partículas 2D funcionam de forma similar às 1D e ainda apresentam maior área superficial, o que facilita a formação de compósitos (LI; WU, 2015; WU et al., 2020). Dentro deste mesmo contexto, admite-se que partículas 0D sejam mais eficientes quando utilizadas na forma de suspensão em processos fotocatalíticos, em razão da maior absorção de radiação, e significativamente menos eficientes em processos fotoeletroquímicos que envolvem a sua imobilização em um substrato condutor, em razão de um transporte de carga menos eficiente (LI; WU, 2015; WU et al., 2020).

O estado de oxidação das espécies envolvidas é muito relevante, uma vez que cada espécie tem um potencial de redução e *band gap* diferentes. De Almeida et al. (2020) sintetizaram CuO e Cu₂O em diferentes proporções (aproximadamente, 80:20 e 20:80) em nanotubos de TiO₂, observando melhor produção de metanol por fotoeletrocatalise para o eletrodo com maior quantidade de CuO. De acordo com os autores, a melhor atividade deste material está relacionada à exposição da face (110) e à formação de nanopartículas menores e mais bem distribuídas. Em um estudo de fotocatalise heterogênea, Slamet et al. (2009) observaram melhor produção de metanol no fotocatalisador TiO₂(P25)/CuO em relação TiO₂(P25)/Cu₂O e TiO₂(P25)/Cu, enquanto que no trabalho de Hongpo (2016) foi observada uma ligeira melhora com o fotocatalisador Cu/ZnO, em relação ao CuO/ZnO.

Como ilustração final, salienta-se o trabalho de Torquato et al. (2020), que avaliaram o potencial fotocatalítico e fotoeletrocatalítico de Cu₂O ancorado em nanotubos de TiO₂, utilizando método que levou à geração de nanocubos,

nanoesferas e nanoctaedros de Cu_2O (FIGURA II 7). O estudo confirmou o melhor rendimento dos nanocubos de Cu_2O na formação de metanol, em razão de estruturas cristalinas anexadas pela face $\{100\}$.

FIGURA II 7. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE NANOTUBOS DE TiO_2 (A), NT TiO_2 E NANOCUBOS DE Cu_2O (B), NANOESFERAS DE Cu_2O (C), E NANOCTAEDROS DE Cu_2O (D)



Fonte: Torquato et.al., 2020

Eletrodos contendo cobre e zinco podem ser preparados por síntese eletroquímica, sendo depositados em eletrodos transparentes, como de FTO (óxido de estanho dopado com flúor) ou ITO (óxido de estanho dopado com índio), pela aplicação de um potencial ou corrente em uma solução contendo os íons dos metais (KUANG et al., 2017; SANG et al., 2017). Também são utilizados processos de anodização, usualmente em suportes de titânio e cobre (ZHANG et al., 2018; PAN et al., 2020).

No que diz respeito à síntese química, existem muitas propostas para o preparo de materiais para uso em fotocatalise, envolvendo métodos sol-gel, hidrotermal, solvotermal, co-precipitação, deposição de vapor, dentre outros (GAYA, 2014). Estes antecedentes demonstram a existência de vários métodos de síntese, os quais, além de levar à obtenção de diferentes morfologias e tamanhos, levam a eficiências bem diferenciadas. Esses fotocatalisadores podem ser depositados em um eletrodo por diferentes técnicas, como exemplo, deposição eletroforética (ARREDONDO VALDEZ et al., 2012), *drop casting* (PAYRA et al.2020), *dip casting* (TORQUATO et al.2020) ou por fixação do material em uma fita cobre (LUÉVANO-HIPÓLITO; TORRES-MARTÍNEZ, 2017).

II.3 JUSTIFICATIVA

A Emissão de gases de efeito estufa vêm aumentando cada vez mais desde a revolução industrial, e trazendo consigo problemas ambientais. As mudanças climáticas vêm sendo sentidas e especialistas alertam para a necessidade de se controlar o aumento da temperatura do planeta. Fazendo com que haja a necessidade de manter/diminuir os níveis atmosféricos dos gases de efeito estufa.

Dentre estes gases o CO_2 é o mais abundante. Assim, a sua retirada da atmosfera por meio da reforma aparece como uma boa alternativa, pois pode levar a formação de produtos com valor econômico. Diversos produtos podem ser formados pela redução de CO_2 , sendo o metanol, bastante reportado, já que pode ser utilizado em diversos processos, sendo inclusive usado como combustível, podendo substituir combustíveis fósseis.

A reforma de CO_2 vêm sendo estudada por diferentes formas, sendo que a fotocatalise e fotoeletrocatalise, apresentam vantagens como a possibilidade de utilização de radiação solar para sua ativação, e podendo ser realizadas a temperatura e pressão ambientes. Ainda, na fotoeletrocatalise o catalisador pode ser reutilizado e existe uma melhor separação das cargas, apresentando-se assim, vantajosa em relação a fotocatalise.

Em geral óxidos de cobre estão associados à uma boa eficiência na redução de CO_2 e ainda possibilitam a utilização de radiação solar. Por outro lado, estes óxidos são instáveis, sendo necessário melhorar o tempo de vida útil destes materiais, bem como melhorar a eficiência dos catalisadores. Assim, a associação de cobre com ZnO , que é um semicondutor do tipo-n, poderia trazer uma maior estabilidade para os óxidos de cobre. Além do mais o ZnO é utilizado na reforma catalítica de CO_2 , o que também poderia trazer vantagens na tua utilização durante a fotoeletrocatalise.

II.4 OBJETIVOS

Este capítulo do trabalho tem como principal objetivo o preparo e a caracterização de fotoeletrodos híbridos contendo ZnO e espécies de cobre (Cu e CuO), assim como a avaliação da sua potencialidade na redução fotoeletrocatalítica de CO_2 .

E avaliação de materiais em pó caracterizados no capítulo anterior na redução fotocatalítica de CO₂.

II.4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Síntese química e eletroquímica de ZnO e CuO e caracterização por técnicas instrumentais como difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Avaliação da atividade fotoquímica por técnicas eletroquímicas, principalmente amperometria na presença de radiação.

Seleção dos materiais de melhor desempenho e avaliação da sua eficiência em relação à produção fotoeletrocatalítica de metanol a partir de CO₂.

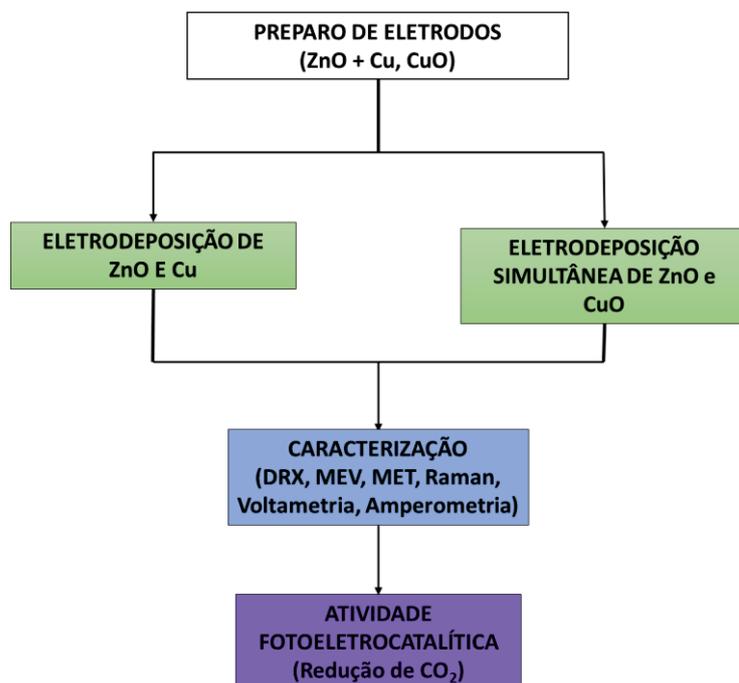
II.5 MATERIAL E MÉTODOS

II.5.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

A estratégia de trabalho está representada de forma sucinta no fluxograma apresentado na FIGURA II 8. Inicialmente, ZnO é eletrodepositado em um substrato de malha de aço, sendo posteriormente modificado com cobre metálico por deposição amperométrica. Ainda, foi avaliada a eletrodeposição simultânea de ZnO e cobre.

Todos os materiais foram caracterizados por técnicas como DRX, MEV, MET e técnicas eletroquímicas, e avaliados na redução fotoeletrocatalítica de CO₂ para produção de metanol.

FIGURA II 8. FLUXOGRAMA REPRESENTATIVO DA ESTRATÉGIA DE TRABALHO



II.5.2 REAGENTES E INSUMOS

Nas análises cromatográficas foram utilizados metanol de grau HPLC (JT Backer), 1- butanol (Sigma-Aldrich, 99,9%) e Na_2CO_3 (Êxodo, 99,5%).

Os reagentes utilizados nas sínteses foram $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo, 98-101,0%), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo, >98,86%), CuCl_2 (Sigma-Aldrich, 99%), KCl (Biotec, 99,5 %). A malha de aço inoxidável (AISI316, M400, fio 0,042 mm) foi utilizada como eletrodo de trabalho e contra eletrodo nas sínteses eletroquímicas.

A solução de sonda para verificação do eletrodo de referência foi preparada nas concentrações $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (Sigma, >99,0%) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Synth, 99,0%) e $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Synth, 98,5-102,0%).

Como eletrólitos foram utilizadas soluções de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Merck, 99%) e NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (Vetec, 99,7-101,0%).

O gás carbônico utilizado nos experimentos de fotoeletrocatalise e fotocatalise foi adquirido da White Martins em grau industrial de pureza (99,5%).

A água utilizada no preparo das amostras foi de grau ultrapura. Outros reagentes (ácidos, bases e sais) foram de grau analítico (P.A.).

II.5.3 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE METANOL

A determinação de metanol foi realizada por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se um cromatógrafo CG-2010 da Shimadzu, equipado com sistema automático de injeção AOC-5000, detector de ionização de chama (FID) e coluna Rtx 1 (30 m x 0,32 mm x 3 μ m). As determinações foram realizadas no LACAUT-UFPR, utilizando-se parâmetros (TABELA II 2) adaptados a partir do trabalho de Kosinski Lima et al. (2018). A determinação foi realizada em vial de 20 mL com tampa magnética crimpada, utilizando-se volume de amostra de 500 μ L e 6 g de Na_2CO_3 previamente seco, utilizado como agente secante (HU; CHAI, 2012).

TABELA II 2 CONDIÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DE METANOL POR GC-FID

Temperatura da Coluna	40 °C	7 min
	70 °C	10 °C min ⁻¹ – 6 min
	110 °C	10 °C min ⁻¹ – 5 min
	220 °C	20 °C min ⁻¹ – 5 min
Pressão	84,8 kPa	
Tempo de corrida	35 min 50 s	
Temperatura do injetor	230 °C	Split 50.0
Gás de arraste	He	2,69mL min ⁻¹
Head Space	Temperatura	90 °C
	Tempo de incubação	7 min
Temperatura da seringa	100 °C	
Volume de injeção	500 μ L	
Detector	Temperatura	300 °C
	Gases	Ar, H ₂ e N ₂

II.5.4 SÍNTESE DOS ELETRODOS

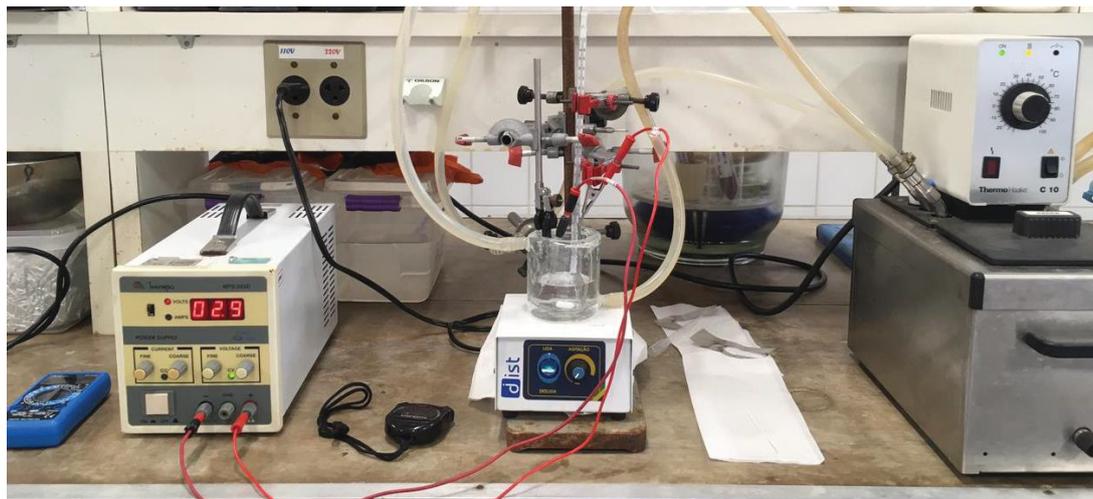
II.5.4.1 Eletrodeposição de ZnO

A síntese de ZnO foi realizada por eletrodeposição adaptada de (IQBAL et al., 2018), utilizando-se um eletrodo de trabalho de malha de aço de 1 cm² (1 cm x 1 cm), previamente limpo com etanol 70 % (v/v) em ultrassom (5 min) e enxaguado com água ultrapura. A área geométrica para a eletrodeposição foi limitada utilizando esmalte, enquanto a parte sem deposição foi protegida com parafilme. Como contra eletrodo foi utilizada a mesma malha de aço, em dimensões de 3,4 x 2,4 cm.

Os eletrodos foram introduzidos paralelamente em um reator contendo 40 mL de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,1 mol L⁻¹), mantendo-se o sistema a 70 °C (banho termostático)

por 15 min, sob agitação branda (FIGURA II 9). A seguir foi aplicado um potencial de -2,5 V por 15 min, utilizando-se fonte de tensão Inimipa MPS-303 D e um multímetro (Inimipa ET-1002). Após a eletrodeposição, o eletrodo foi lavado cuidadosamente com água ultrapura e seco ao ar.

FIGURA II 9. IMAGEM DA ELETRODEPOSIÇÃO DE ZnO EM MALHA DE AÇO REALIZADA NO PRESENTE TRABALHO



Sínteses envolvendo misturas de Zn e Cu foram realizadas da mesma maneira, utilizando-se soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, ajustando-se os volumes para se obter as concentrações desejadas.

Eletrodeposições de cobre foram realizadas a partir de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de CuCl_2 contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando-se $-0,4 \text{ V}$, de acordo com o procedimento descrito por Yang; Zhang; Gunasekaran (2010). O tempo de deposição foi avaliado em 60 e 120 s.

II.5.4.2 Caracterização dos eletrodos

Os eletrodos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com análise química tipo EDS (Espectroscopia de energia dispersiva de raio-X), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e análises cristalográficas por Difração de Elétrons em Área Seleccionada (SAED). Ainda, foram realizados espectros Raman e difratogramas de raio-X na faixa utilizada foi de 10 a $80 2\theta$, com velocidade de 2 graus min^{-1} , passo de $0,02 \text{ graus}$, diretamente no filme. Análises de zinco e cobre foram realizadas por espectroscopia de emissão óptica

com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Os equipamentos estão descritos na seção I.5.6.

II.5.4.3 Caracterização eletroquímica dos eletrodos

Os materiais sintetizados foram caracterizados por voltametria cíclica e cronoamperometria, utilizando-se equipamento DROPSens portátil do grupo GPMin e velocidade de varredura de 50 mV/s. O eletrodo sintetizado foi utilizado como eletrodo de trabalho, o eletrodo Ag/AgCl/Cl_(sat) como referência e platina em forma de espiral como contra eletrodo. Os experimentos na presença de radiação foram realizados com o uso de uma lâmpada halógena tipo palito da marca Xelux (150W/220V), localizada a 5 cm do eletrodo de trabalho. Como eletrólito foi utilizado 60 mL de solução 0,1 mol L⁻¹ de KNO₃ ou NaHCO₃.

II.5.5 REDUÇÃO FOTOELETROCATALITICA/ FOTOCATALITICA DE CO₂

A redução fotoeletrocatalítica de CO₂ foi realizada em reator fotoquímico de vidro, equipado com sistema de resfriamento por água (FIGURA II 10). Para tanto, os eletrodos foram inseridos em 55 mL de uma solução de NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹, que foi inicialmente purgada com CO₂ por 30 min. A seguir, foi aplicado um potencial e irradiação, mantendo-se a purga e a agitação durante todo o experimento.

A lâmpada tipo palito da marca Xelux (150W/220V) foi inserida na solução, utilizando-se um bulbo protetor de vidro. O potencial aplicado foi de -0,95 V utilizando-se potenciostato DROPSens portátil. O eletrodo sintetizado foi utilizado como eletrodo de trabalho, o eletrodo Ag/AgCl/Cl_(sat) como referência e platina em forma de espiral como contra eletrodo.

A redução por fotocatalise foi realizada da mesma forma, no entanto na ausência dos eletrodos e na presença de 15 mg dos catalisadores em pó, os quais foram sonicados por 3 min antes da purga com CO₂, para dispersão dos semicondutores.

FIGURA II 10. IMAGEM DA REDUÇÃO FOTOELECTROCATÁLÍTICA DE CO₂ REALIZADA NESTE TRABALHO



II.6 RESULTADOS

II.6.1 DETERMINAÇÃO DE METANOL

A redução de CO₂ por processos de fotocatalise ou fotoeletrocatalise pode levar a formação de diversos produtos, como oxalato, formato, metanol, etano, monóxido de carbono, etanol, ácido fórmico, ácido acético, dentre outros (ALBERO; GARCÍA, 2016; BAFAQEER et al., 2018; DE BRITO et al., 2015; HUANG et al., 2015). Dentre estes produtos, decidiu-se por analisar a formação do metanol, em razão do valor comercial associado ao seu uso como combustível ou como aditivo da gasolina, dentre outras aplicações relevantes. De acordo com Olah et al.(2005), se produzido de forma eficiente, o metanol poderia substituir o petróleo e o gás, tanto como combustível como matéria prima.

Inicialmente, e buscando alternativas mais simples e rápidas para a determinação de metanol, foram propostos métodos colorimétricos e potenciométricos.

A elaboração de um sensor simples contendo níquel e cobalto foi baseada em estudos de Soares et al. (2016). A adição de metanol na solução com o eletrodo formado apenas com níquel provocou um aumento na corrente no potencial de 0,547 V e um deslocamento no potencial de oxidação do Ni(OH)₂ para valores mais

positivos. Assim, foram construídas curvas analíticas de metanol avaliando a diferença de corrente em 0,547 V. Entretanto, os eletrodos sintetizados apresentaram resposta satisfatória para concentrações de metanol da ordem de 16 mg L⁻¹, incompatíveis com as concentrações de metanol usualmente relatadas na literatura (3,5 a 119 mg L⁻¹, DE ALMEIDA et al., 2020; TORQUATO et al., 2020; DE BRITO et al., 2015).

O método colorimétrico avaliado é fundamentado na oxidação de metanol a formol pelo permanganato de potássio em meio fortemente ácido e na posterior condensação com ácido cromotrópico, composto este que apresenta uma banda de absorção centrada em aproximadamente 580 nm (MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA; SDA; CGAL, 2013). A análise foi adaptada do método 16 do Manual de Métodos de Análises de Bebidas e Vinagres (MAPA/DAS/CGAL). O método apresentou boa linearidade ($R^2=0,99786$) para concentrações de 0,24 a 10 mg L⁻¹, considerando a diluição do método, seria possível a análise de concentrações na ordem de 1 mg L⁻¹. Apesar do método não apresentar interferência por etanol, formol, ácido acético, ác. fórmico e oxalato, os quais foram adicionados no lugar do metanol, a presença de carbonato na solução levou a erros de até 140%, o que se torna um grande inconveniente, uma vez que a redução de CO₂ foi realizada em solução de bicarbonato.

A seguir, foram avaliados métodos fundamentados em cromatografia em fase gasosa, com detector de ionização de chama (GC-FID) e de massas (GC-MS), este último associado a processos de microextração em fase sólida (SPME) ou de derivatização. É importante mencionar que a redução de CO₂ foi realizada em solução aquosa, porém técnicas de cromatografia gasosa são incompatíveis com água, sendo necessário a utilização de *Headspace* e temperaturas relativamente baixas para a volatilização de baixas concentrações de água. Testes foram realizados utilizando cromatografia gasosa hifenada com espectrometria de massas, entretanto não foram bem-sucedidos. Em geral, metanol praticamente não é retido na coluna empregada, o que faz com que junto eluam diversas outras substâncias presentes no ar atmosférico, causando a saturação do detector.

Tentando contornar tal inconveniente foram realizados testes de microextração em fase sólida (SPME, do inglês *solid phase microextraction*), utilizando-se uma fibra PDME/DVB (polimetilsiloxano/divinilbenzeno) de 65 µm. Assim, foi possível separar metanol ($t_r= 1,382$ min) e etanol ($t_r= 1,479$ min). No

entanto, nas condições utilizadas na análise, concentrações da ordem 30 mg L⁻¹ foram analisadas. De acordo com antecedentes da literatura, este limite pode ser melhorado até valores da ordem de 5 mg L⁻¹, utilizando-se outros tipos de fibras de extração, como as constituídas de polietileno glicol (XU et al., 2012). Porém, devido ao elevado custo das fibras e alta concentração analisada decidiu-se por avaliar técnicas mais baratas.

Objetivando a injeção direta optou-se por avaliar a derivatização de metanol com anidrido acético seguida de extração, seguindo procedimento estabelecido pelo grupo Crome, que corresponde a uma adaptação do método relatado por Bagheri; Saber; Mousavi (2004). Porém, não foi observado sinal referente ao metanol ou produto derivatizado, sugerindo uma baixa eficiência do sistema de extração. Assim, o método foi avaliado por *Headspace*. O pico atribuído ao produto de derivatização não teve sua área alterada ao ser elevada a concentração de metanol e sim de derivatizante. Na ausência de metanol, se forma um composto com mesmo tempo de retenção e área bastante similar a presença de 5 mg L⁻¹ de metanol. O espectro de massas deste composto pode ser atribuído a várias moléculas pequenas, inclusive ao éster gerado na presença de metanol. Trata-se de um resultado que limita a aplicabilidade da técnica.

Inicialmente foram realizadas análises por cromatografia em fase gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID) utilizando equipamento Trace CG Ultra com sistema automático de injeção Triplus HS e coluna ZB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,5 µm) com parâmetros adaptados de (GHORBANI et al., 2018). Neste equipamento foram otimizados parâmetros como tempo de incubação, temperatura e volume de amostra, sendo a melhor condição a de 2 mL de amostra, 30 min e 80 °C de incubação. Este método, no entanto, não apresentou seletividade para metanol, etanol e propanol, sendo possível a verificação de picos na concentração mínima de 5 mg L⁻¹. Apesar de ser compatível aos relatos na literatura, que indicam LOQ entre 13 e 15 mg L⁻¹ (GHORBANI et al., 2018; ORTON et al., 2016; ZHANG et al., 2015a), considerou-se que o método não alcança os limites desejados para o presente estudo.

Finalmente, estudos foram realizados em outro equipamento de cromatografia gasosa CG-2010 da Shimadzu, com coluna Rtx 1 e detector FID, avaliando-se o método de *full Headspace*, adaptado de Kosinski Lima et al. (2018), que se fundamenta no uso de pequenos volumes de amostra (100 µL) e volatilização

quase completa (90 °C). Inicialmente, verificou-se a interferência dos principais subprodutos da redução de CO₂ na análise de metanol, sendo que ácido fórmico, ácido acético, formol e oxalato não apresentaram sinal no FID, enquanto etanol apresentou sinal em tempo de retenção superior ao do metanol (resultados não apresentados).

Como o tempo de retenção do metanol e a área variaram durante as análises, decidiu-se utilizar 1-butanol como padrão interno, espécie que pode ser analisada nas mesmas condições, mas que dificilmente será formada durante a redução de CO₂. Outros estudos preliminares foram realizados para avaliar o efeito da presença de agentes secantes (Na₂CO₃ ou K₂CO₃) e o aumento do volume de amostra para 500 µL (TABELA II 3). Após esta sequência de estudos (resultados não apresentados), decidiu-se pela utilização de 500 µL de amostra e 6 g de Na₂CO₃, condição que permitiu os maiores sinais cromatográficos, assim como relatado por Hu, Chai (2012).

TABELA II 3. AVALIAÇÃO DAS RESPOSTAS DE METANOL (45 mg L⁻¹) E 1- BUTANOL (50 mgL⁻¹) NA PRESENÇA DE K₂CO₃ E Na₂CO₃ COMO AGENTES SECANTES

	Massa	Volume de amostra	Área metanol	Área 1- butanol	Razão
Sem sal	-	100 µL	1319,5	6733,7	0,20
	-	100 µL	1632,1	7559,5	0,22
K ₂ CO ₃	1,2 g	100 µL	2727,5	7880,4	0,35
	1,2 g	100 µL	2539,3	8660,3	0,29
	6 g	500 µL	8560,8	44870,4	0,19
Na ₂ CO ₃	1,2 g	100 µL	3075,7	8660,3	0,36

Nestas condições foi elaborada uma curva de calibração entre 1 e 100 mg L⁻¹ de metanol (7 pontos), observando-se boa linearidade ($R^2 = 0,997$) e limite de quantificação estimado em aproximadamente 1 mg L⁻¹ (FIGURA II 11 e 12). Determinações realizadas em duplicata, nas concentrações de 5 e 25 mg L⁻¹, permitiram estimar desvios de 11 e 7%, respectivamente, o que foi considerado satisfatório.

FIGURA II 11. CROMATOGRAMA DE METANOL EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES

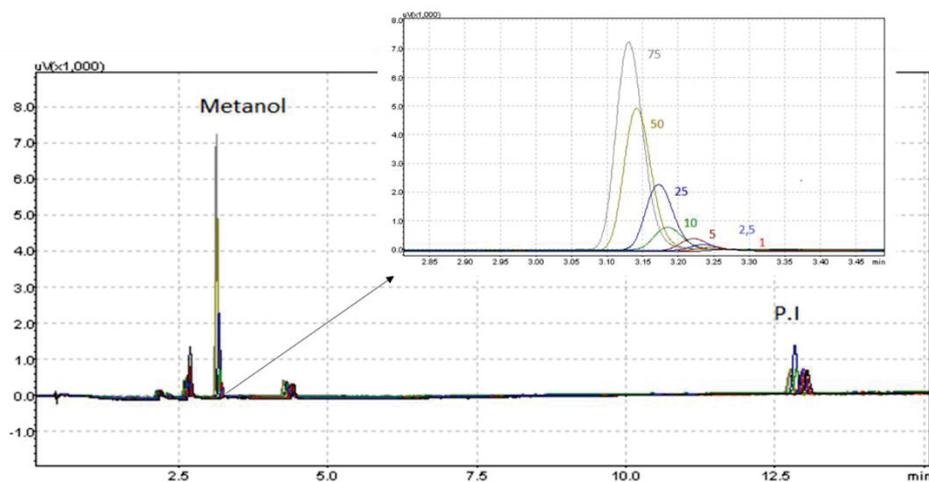
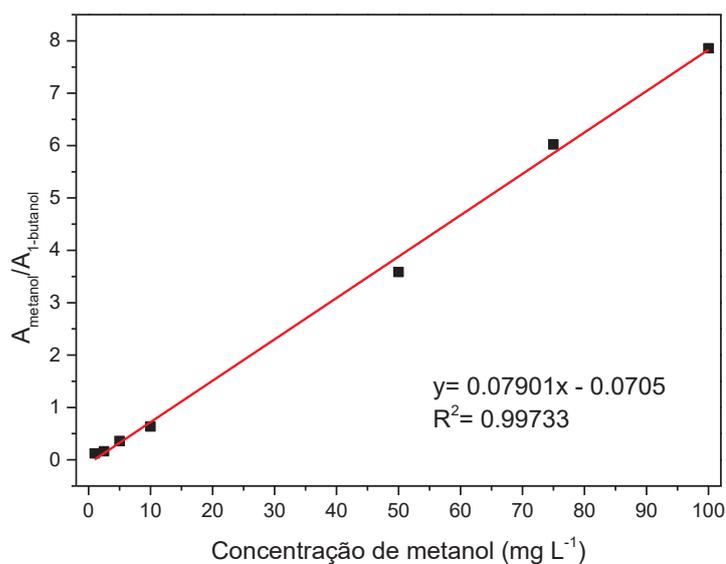
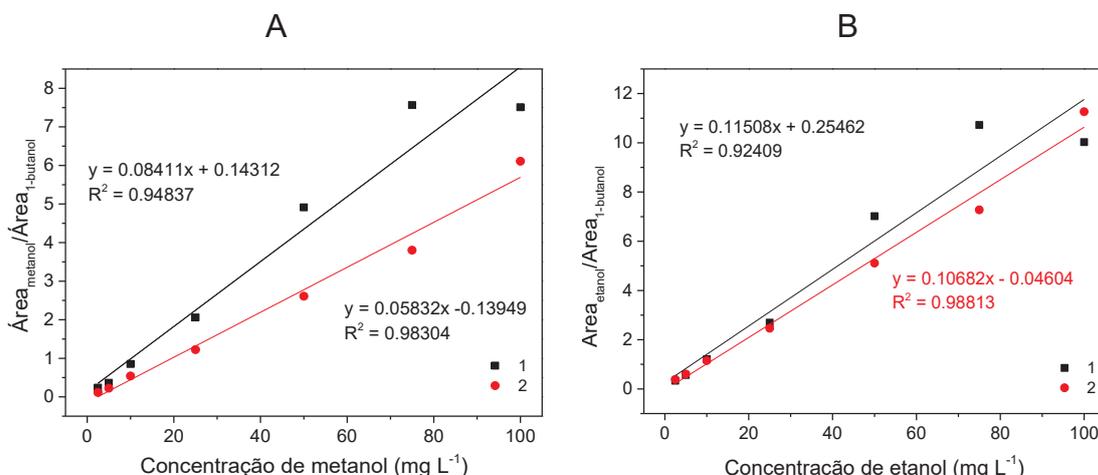


FIGURA II 12. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE METANOL AVALIADO POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA



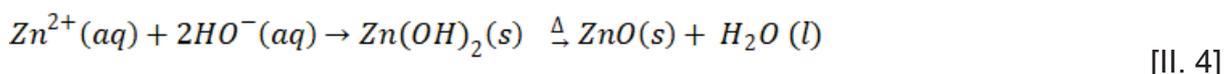
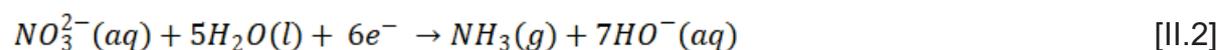
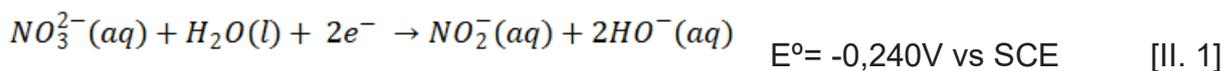
Por outro lado, curvas realizadas em dias diferentes, de metanol e etanol, não foram reprodutíveis (FIGURA II 13). Ainda, o pico de etanol estava presente em quase todas as amostras, possivelmente devido a alguma contaminação, o que impossibilitou a sua quantificação nos estudos.

FIGURA II 13. CURVA DE CALIBRAÇÃO DE METANOL E ETANOL AVALIADOS POR CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA E DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA



II.6.2. ÓXIDO DE ZINCO ELETROQUIMICAMENTE DEPOSITADO EM MALHA DE AÇO

Inicialmente foi estudada a eletrodeposição de ZnO na malha de aço, processo que envolve a reação dos íons Zn^{2+} com hidroxilas geradas na superfície do catodo, levando a formação de $Zn(OH)_2$ que posteriormente se desidrata formando ZnO (EQUAÇÕES II.1-4, (BISWAS et al., 2016; CHANGANAQUI et al., 2020; GOULART et al., 2021; MURTHY et al., 1996).

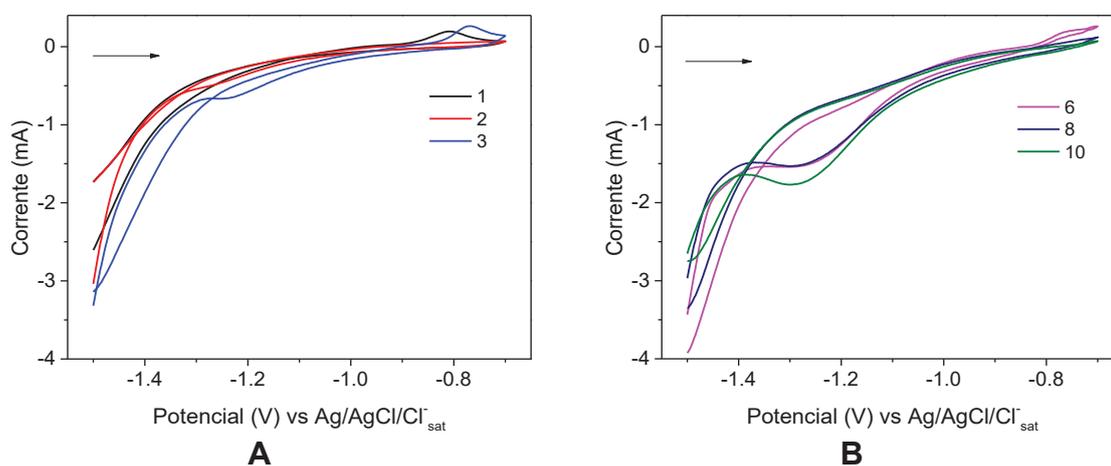


Uma vez que se admite que estruturas 1D alinhadas podem auxiliar no transporte de cargas, a eletrodeposição de ZnO foi adaptada do trabalho de Iqbal et al. (2018), que levou a geração de nanohastes (LI; WU, 2015; WU et al., 2020). Porém, decidiu-se utilizar como eletrodo de suporte uma malha de aço, devido a sua facilidade de manipulação e baixo custo, o que implicou a necessidade de se

reavaliar o potencial de redução aplicado para a síntese de ZnO, o que foi realizado por voltametria cíclica da solução de síntese.

Os resultados (FIGURA II14), divididos em primeiros e últimos ciclos, apenas para facilitar a visualização, mostram algumas alterações ao longo dos ciclos, como o pico catódico centrado em -1,2 V, que aumenta nos primeiros ciclos (FIGURA II14A) e praticamente estabiliza depois do sexto ciclo (FIGURA II 14B), e o pico anódico em aproximadamente -0,75 V, que está bem evidenciado no terceiro ciclo e desaparece após o sexto ciclo.

FIGURA II 14. VOLTAMETRIA CICLÍCA DA SOLUÇÃO $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ DE $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ E $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ DE KNO_3 UTILIZANDO O ELETRODO DE MALHA DE AÇO COMO ELETRODO DE TRABALHO E COMO CONTRA ELETRO, NÚMERO DE CICLOS: 1, 2 E 3 (A) E 6, 8 E 10 (B), $V = 10 \text{ mVs}^{-1}$

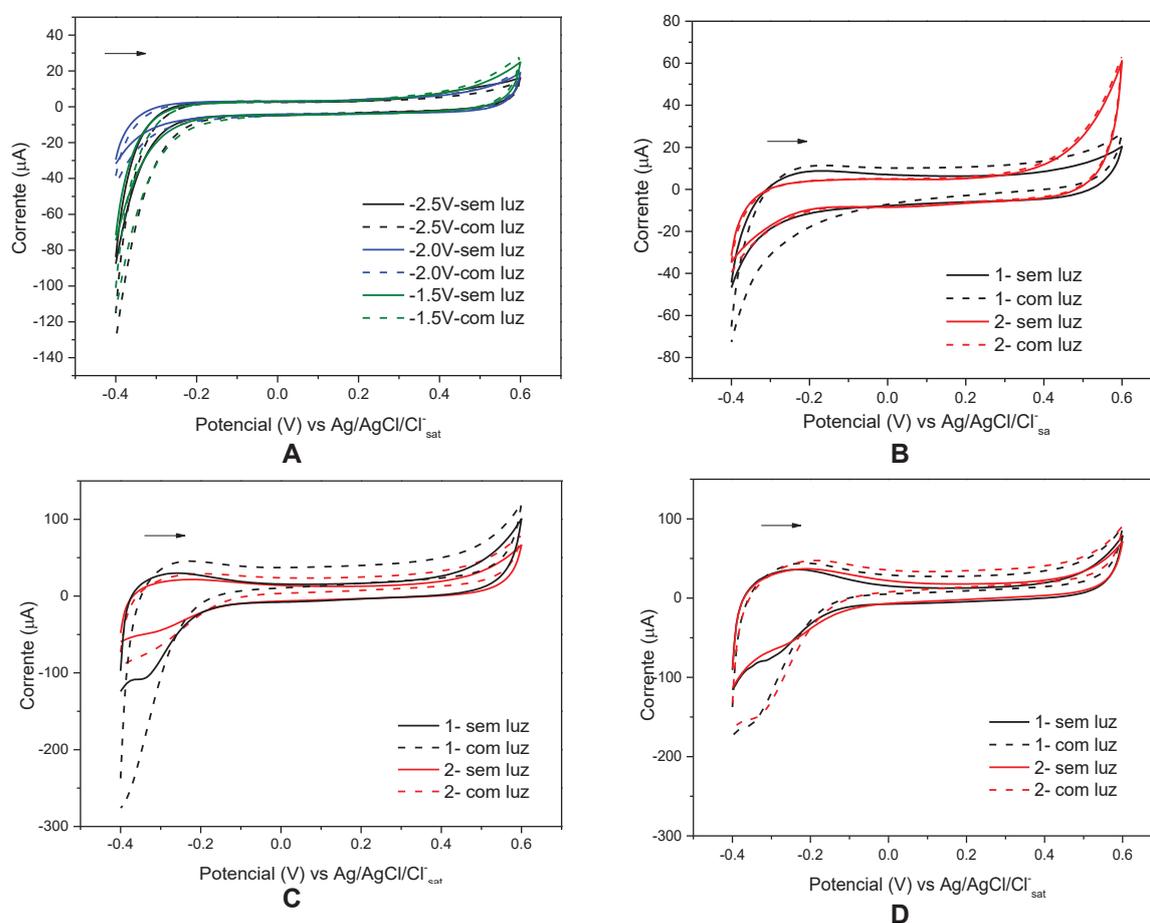


Este perfil voltamétrico é similar ao obtido por Ahmed et al. (2013), utilizando carbono vítreo como eletrodo de trabalho. Com base nesse trabalho, pode-se admitir que o pico catódico em aproximadamente -1,2 V é referente a redução de Zn^{2+} a zinco metálico e que o aumento de corrente registrado após -1,2 V corresponde à redução do nitrato e à concomitante geração de íons hidroxila, de acordo com os autores o sobrepotencial de aproximadamente -1 V demonstra que a reação não é muito favorável. Por outro lado, o pico anódico é devido à dissolução do zinco recém-formado, enquanto que o seu desaparecimento pode sugerir a formação de $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$.

Ao se aplicar potenciais mais catódicos que -1,4V, ou seja, na região de redução do nitrato, a formação de ZnO deve se dar pelo mecanismo representado nas EQUAÇÕES II 1-4 (AHMED et al., 2013). Assim, para a eletrodeposição de ZnO foram avaliados três potenciais (-1,5 V, -2,0 V e -2,5 V), os quais não devem

representar diferentes mecanismos de formação, mas podem favorecer aspectos cinéticos da reação. Os resultados (FIGURA II15A), mostram uma diferença na presença de radiação possivelmente devido ao favorecimento de processos faradaicos e capacitivos pelo elétron excitado e buraco formada.

FIGURA II 15. VOLTAMOGRAMAS EM $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ E $V=50 \text{ mV s}^{-1}$, DOS MATERIAIS SINTETIZADOS APLICANDO-SE DIFERENTES POTENCIAIS EM $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ E $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ (A), $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ E APLICANDO-SE $-2,0 \text{ V}$ (B), $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ E APLICANDO-SE $-2,5 \text{ V}$ (C) E $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Zn(NO}_3)_2$ E APLICANDO-SE $-2,5 \text{ V}$, DEIXANDO 15 min OS ELETRODOS DENTRO DA SOLUÇÃO ANTES DE APLICAR O POTENCIAL (D) TODOS POR 30 min. VOLTAMOGRAMAS EM DUPLICATAS. SEM LUZ: LINHA CONTINUA E COM LUZ: LINHA PONTILHADA.



Em função destes resultados preliminares, algumas modificações foram introduzidas na síntese, começando pelo aumento da concentração de zinco para $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo a concentração de nitrato. Com o uso de $-2,0 \text{ V}$ (FIGURA II15B) foi observada uma maior corrente, mas com baixa reprodutibilidade. O perfil voltamétrico retangular é similar ao observado por Yadav, Singh e Bobade(2018) e apresenta natureza capacitiva (FIGURA A 8, em anexo). Aumentando-se o potencial

aplicado para -2,5 V, o material obtido apresentou maior corrente, bem como melhor resposta à radiação (FIGURA II 15C). Buscando-se melhorar a reprodutibilidade da síntese, o eletrodo passou a ser deixado por 15 min mergulhado na solução a 70 °C, antes de aplicar o potencial (FIGURA II 15D), o que demonstrou ser importante, possivelmente devido a facilitar a adsorção das espécies na superfície do eletrodo.

É importante mencionar que a alteração nas proporções dos precursores (Zn^{2+} e NO_3^-) pode levar a formação de diferentes formatos, uma vez que NO_3^- é responsável pela formação de HO^- na superfície do eletrodo. Da mesma forma, o potencial mais negativo deve levar a maior formação dos íons HO^- , uma vez que a redução de NO_3^- é a etapa lenta da reação (LIN; YANG; ZHOU, 2011; SKOMPASKA; ZAEBSKAR, 2014; XUE et al., 2011; YOSHIDA et al., 2004). Portanto, as alterações observadas nos voltamogramas cíclicos dos materiais podem estar associadas a tais diferenças de formato.

Pode-se observar o surgimento de largos picos, catódico e anódico, na região de -0,3 V (FIGURA II 15C e E). Goulart et al. (2021) atribuíram os picos em 0,2 V (anódico) e 0,1 V (catódico) a eletro-adsorção de íons Na^+ em diferentes locais eletroativos do ZnO (GAO; PERROT; SEL, 2018). Neste sentido, o pico em -0,3 V pode ser devido à aproximação de íons K^+ e à formação da dupla camada elétrica (corrente capacitiva). Outra possibilidade seria a difusão de íons presentes no eletrólito no ZnO (corrente faradaica), que pode ser diferente dos materiais anteriores devido a formação de diferentes formatos de ZnO.

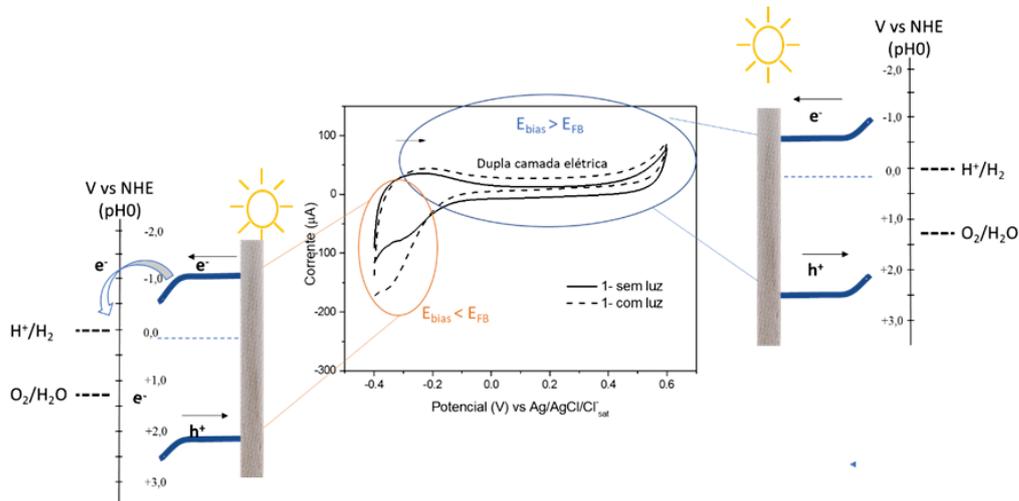
Além disto, estes picos poderiam ser devido à decomposição de nitrato, uma vez que o potencial de redução deste é de -0,248V vs SCE, no entanto, segundo Ahmed et.al, 2013 a redução durante a síntese de ZnO não é favorável apresentando um sobrepotencial alto. Ainda, foram realizados voltamogramas em diferentes eletrólitos observando-se perfil semelhante ao KNO_3 (FIGURA A 9). Para melhor entender o comportamento observado nos voltamogramas, algumas considerações serão feitas:

- (i) Primeiramente, um parâmetro importante para esta análise é o potencial de banda plana (E_{FB}), que é o potencial em que não há arqueamento das bandas e, sem *space charge layer*, o campo elétrico é zero (KUMAR; OJHA; GANGULI, 2017; RADECKA et al., 2008).

(ii) Ainda, admite-se que o ZnO é um semicondutor do tipo-n, assim tem majoritariamente transportadores de cargas negativas (BACCARO; GUTZ, 2018).

Ao aplicar um potencial de polarização (E_{bias}) menor que o potencial de banda plana (círculo laranja na FIGURA II 16), acontece um acúmulo de elétrons na interface e carregamento positivo da dupla camada elétrica. Ou seja, acúmulo de K^+ , gerando aumento da corrente capacitiva e faradaica. Por outro lado, quando E_{bias} é maior que E_{FB} (círculo em azul na FIGURA II.16) os elétrons são escoados da interface, no entanto, como não há muita carga positiva essa corrente é baixa (BACCARO; GUTZ, 2018).

FIGURA II 16. ESQUEMA EXPLICATIVO DA FOTOCORRENTE OBSERVADA



Ao ser irradiado, tomando o potencial mais positivo, maior que o E_{FB} , os elétrons são escoados e o buraco foto gerado vai para a superfície, causando um aumento da corrente capacitiva e faradaica (BACCARO; GUTZ, 2018). Entretanto, em potenciais mais negativos a fotocorrente catódica é maior que a corrente no escuro, possivelmente devido à redução de água e evolução de H_2 , gerando portanto, uma corrente faradaica (BRITO, 2013).

Neste ponto, é interessante mencionar que foram realizados testes controle, os quais são demonstrados em anexos (FIGURA A 10 e TABELA A 2), para avaliar interferências de possíveis corrosões dos eletrodos de trabalho e/ou contra, bem como redução não seletiva do eletrodo. Estes testes demonstraram não haver influência expressiva de tais fenômenos nas regiões avaliadas.

Após estes testes preliminares, foi avaliada a influência do tempo de deposição no filme formado. Porém, a partir deste momento foram observadas alterações no perfil voltamétrico (FIGURA II 17), especialmente nos potenciais mais negativos, em que se verificou grande aumento de corrente. Ainda há dúvidas quanto a natureza desta alteração; porém, pode estar relacionada à uma maior troca iônica do ZnO e à alterações morfológicas (TAYLOR et al., 2016). Apesar disto, a reprodutibilidade da síntese foi avaliada em triplicata utilizando o tempo de 15 min, sendo observada grande similaridade no perfil voltamétrico das três sínteses (FIGURA II 17A).

Com base no voltamograma, decidiu-se por avaliar as fotocorrentes, utilizando a técnica de amperometria nos potenciais de 0,4 V, para visualização da fotocorrente anódica, e de -0,4 V, para a catódica. Condizendo com um semicondutor do tipo-n, maiores fotocorrentes anódicas foram observadas, em relação à catódica (FIGURA II 18 e TABELA II 4). Por se tratar de um semicondutor do tipo-n, possui majoritariamente transportadores de carga negativa, ao ser irradiado são formados buracos e elétrons, e em potenciais catódicos os elétrons são transportados para bulk enquanto os buracos para a superfície do eletrodo o que gera um aumento de corrente ao ser irradiado em potenciais mais negativos. Já em potenciais anódicos os elétrons são transportados para a superfície o que gera um menor aumento de corrente na presença de radiação (BACCARO; GUTZ, 2018).

FIGURA II 17. VOLTAMOGRAMAS CICLICOS DE ZnO, TRIPLICATA DA DEPOSIÇÃO DE 15 min (A) E DIFERENTES TEMPOS (B), SEM LUZ: LINHA CONTINUA, COM LUZ: LINHA PONTILHADA. ELETRÓLITO: KNO_3 ; $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$

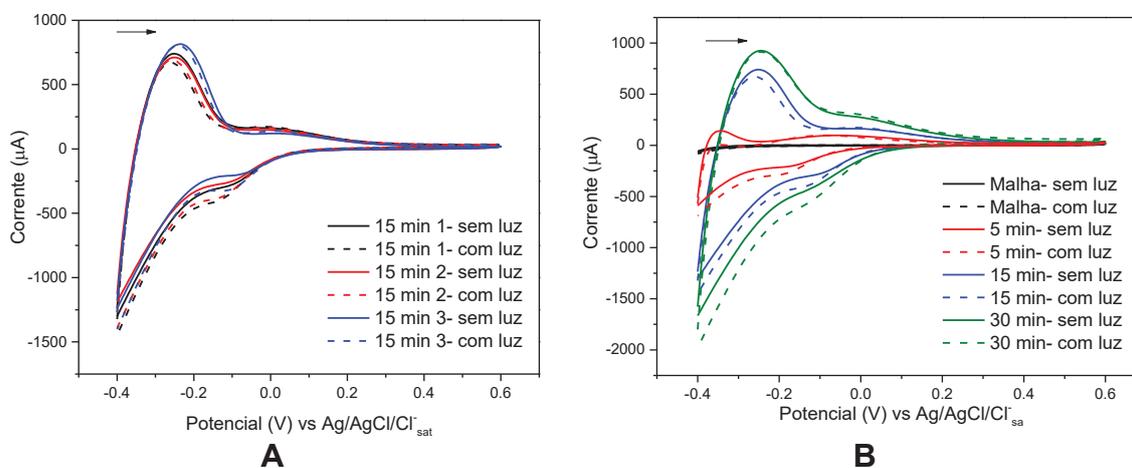


FIGURA II 18. AMPEROGRAMAS DO ZnO DEPOSITADO EM DIFERENTES TEMPOS COM LUZ E SEM LUZ APLICANDO 0,4 V (A) E -0,4 V (B). ELETRÓLITO: KNO₃

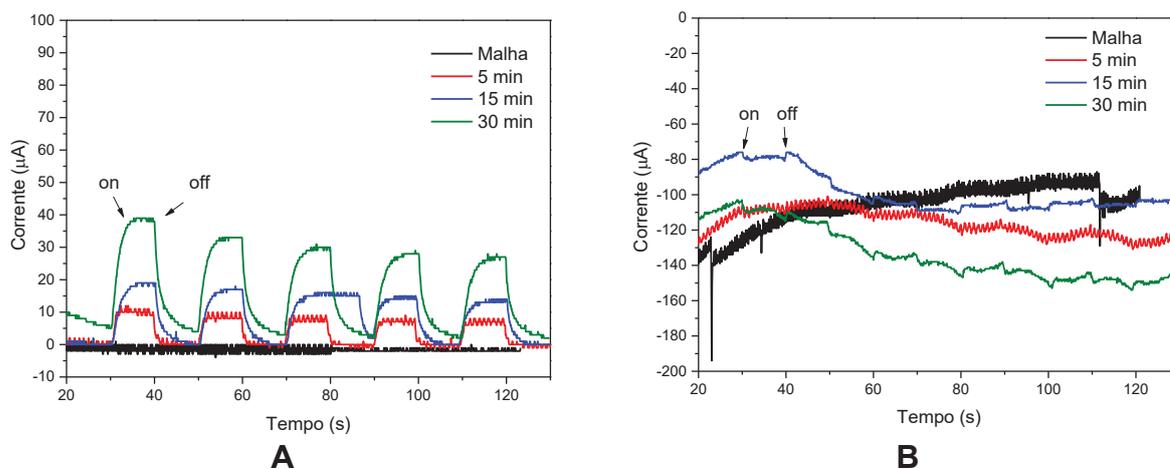


TABELA II 4. FOTOCORRENTES DO ZnO DEPOSITADO EM DIFERENTES TEMPOS

Tempo de dep. (min)	Fotocorrente em 0,4 V (µA)	Fotocorrente em -0,4 V (µA)
Malha	0	0
5	9,93	ND
15	19,32	4,67
30	34,06	6,99

ND- Não determinado

Em relação ao tempo de deposição, foi observado um aumento de corrente à medida que se aumenta o tempo, principalmente na região de potenciais mais negativos (FIGURA II 17B), bem como um aumento de fotocorrente (FIGURA II 18 e TABELA II 4). Trata-se de um efeito que pode estar correlacionado como aumento da área eletroativa, causada pela maior deposição de ZnO, como pode ser constatado pelo maior revestimento da malha observado nas imagens de MEV (FIGURA II 19A).

As intensidades de fotocorrente para ZnO, avaliadas por amperometria, são bastante variadas na literatura, sendo encontrados valores da ordem de 450 µA cm⁻² (FAN et al., 2014), 20 µA cm⁻² (IQBAL et al., 2018), 1 µA (LI et al., 2014) e 2µA cm⁻² (HAN et al., 2020). Sabe-se que este parâmetro é dependente do potencial aplicado, do material de suporte e também do eletrólito; porém, por ser muitas vezes associado à atividade foto(eleto)catalítica do material, aqui será utilizada para comparação (IQBAL et al., 2018; KUANG et al., 2017; ZHANG et al., 2018). Assim,

para fotocorrentes anódicas, o presente material apresenta boa perspectiva de atividade, chegando a valores de quase $40 \mu\text{A cm}^{-2}$ para 30 min de deposição.

Nas imagens apresentadas na FIGURA II 19 é possível verificar o aumento da quantidade de material depositado com o aumento do tempo, assim como a formação de morfologias irregulares (FIGURA II 19B e II 20). Com 5 min de deposição foram formadas estruturas do tipo folhas, o que é coerente com as observações de Xue et al. (2011). De acordo com estes autores, o uso de altas concentrações de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ faz com que a formação de íons HO^- superficiais seja mais rápida do que a desidratação do $\text{Zn}(\text{OH})_2$, o que leva a supressão no crescimento do eixo-c e a geração de estruturas 2D, como as tipo-folhas. Essa estrutura ainda está presente nos tempos de 15 e 30 min de deposição, juntamente com outras formas irregulares. Aparentemente, estruturas mais organizadas são formadas próximas à malha, enquanto estruturas mais irregulares são formadas conforme o depósito se afasta deste substrato.

A presença de mais de um tipo de morfologia pode explicar o surgimento de dois picos voltamétricos. Possivelmente, o pico centrado em $-0,2 \text{ V}$ se refere às estruturas irregulares, ou aglomerados, que aumentam com o tempo de deposição (TAYLOR et al., 2016).

Apesar de serem esperadas estruturas 1D, que facilitam transporte de cargas, foram observadas estruturas 2D que possuem maior área superficial, facilitam a formação de compósitos e podem favorecer reações catalíticas (LI; WU, 2015; WU et al., 2020).

Ainda em relação à caracterização estrutural, imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no eletrodo de 15 min de deposição e demonstraram a formação de partículas irregulares, e o aparecimento de um filme pouco espesso nas bordas do eletrodo (FIGURA II 21).

O espectro de DRX demonstra correlação com os planos do ZnO , confirmando assim a sua formação sob a malha (FIGURA II 22). É importante aqui fazer um adendo, de que os ângulos 2θ ficam um pouco deslocados nos eletrodos, possivelmente devido à dificuldade em se deixar a malha plana durante a análise, bem como para ajustar a altura da amostra.

FIGURA II 19. IMAGEM DE MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ZnO DEPOSITADO EM DIFERENTES TEMPOS, COM MAGNIFICAÇÃO DE 1 KX (A) E 50 KX (B)

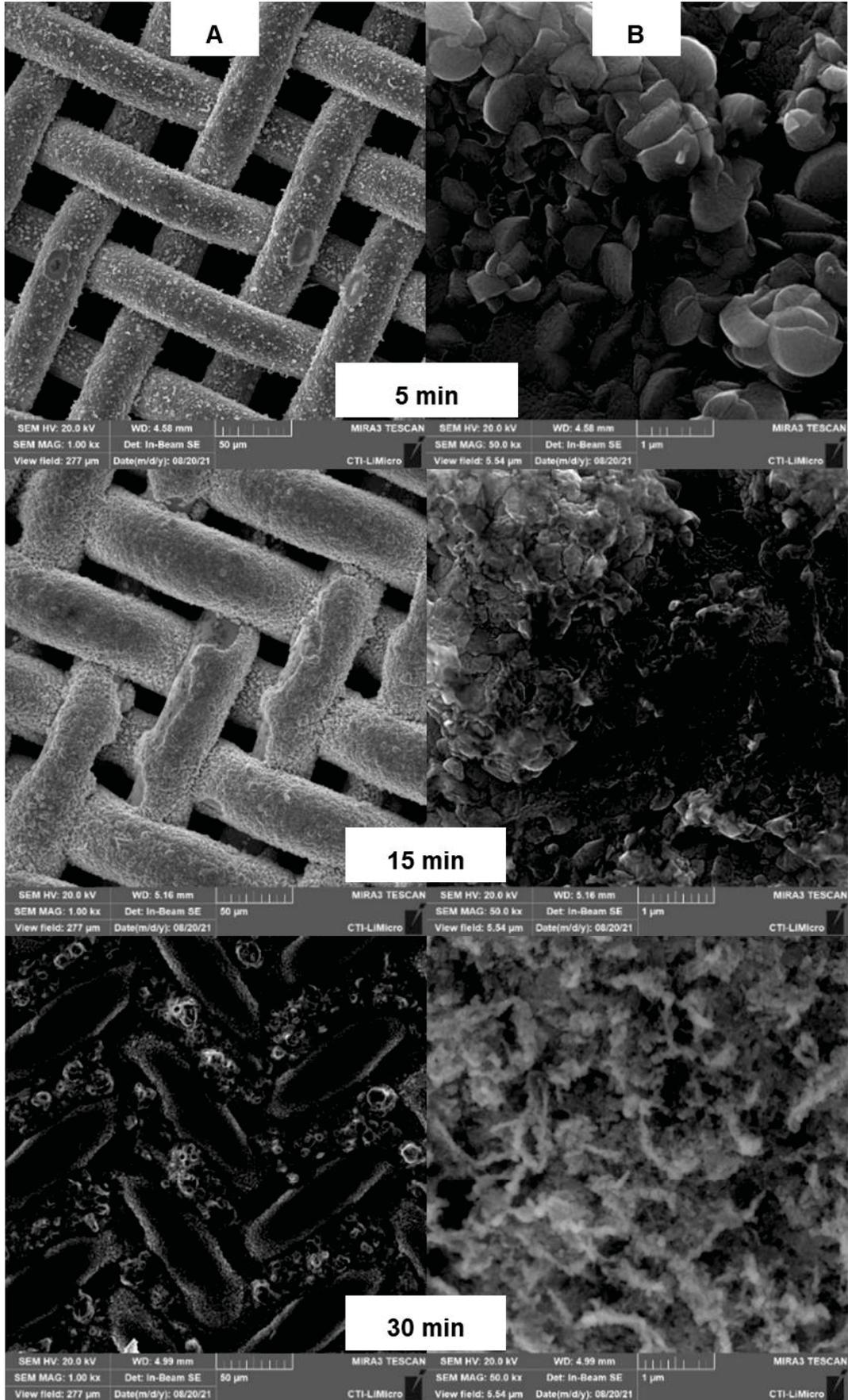


FIGURA II 20. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO ZnO DEPOSITADO, COM MAGNIFICAÇÃO DE 7,58 KX PARA 15 min E 5 KX PARA 30 min

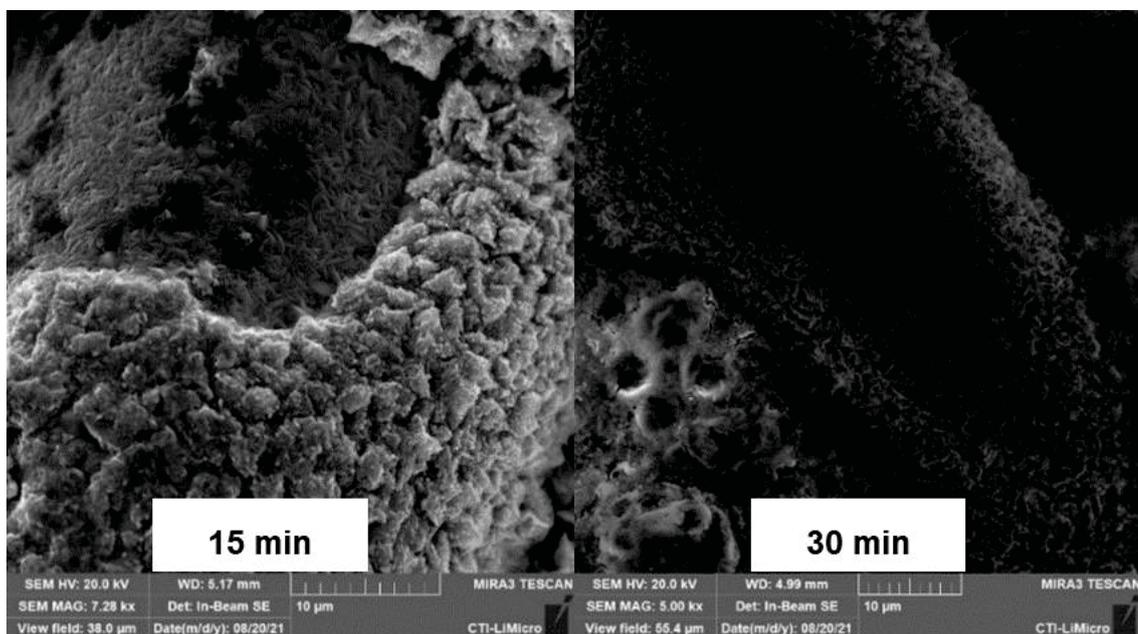


FIGURA II 21. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO ZnO DEPOSITADO POR 15 min

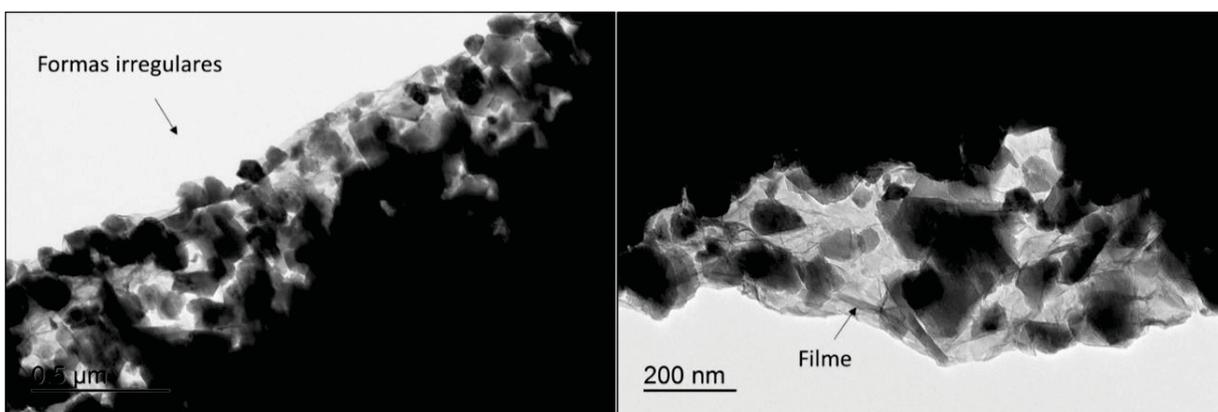
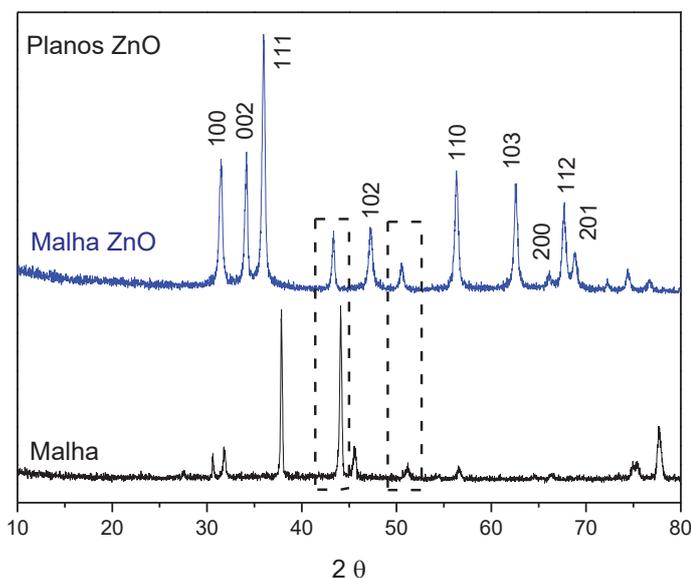


FIGURA II 22. DIFRATOGRAMA DE RADIOS-X DA MALHA E DA MALHA DEPOSITADA COM ZnO POR 15 min



FONTE: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes.RRUFF ID: Zincita – R050419

Finalmente é válido mencionar que a deposição não ocorre de forma totalmente homogênea (FIGURA A 11 em anexo) e que a massa depositada varia aproximadamente 3 mg para mais e para menos. Apesar disto, o comportamento voltamétrico se manteve. Isto se deve a que a área escolhida para trabalho é relativamente grande (1 cm²), ainda pode haver certos desvios no preparo do eletrodo, desde o corte da área até a própria síntese. Mesmo assim, entendeu-se que as vantagens como custo, praticidade de preparo, a maior área de trabalho, juntamente com a possibilidade de escalonamento do eletrodo, justifica a escolha da malha de aço para este trabalho.

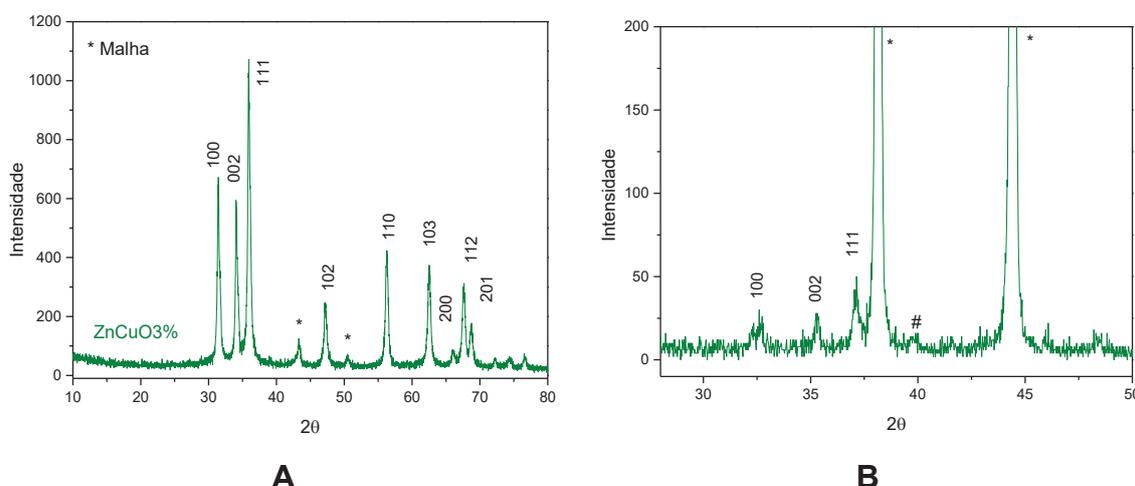
II.6.3 ÓXIDO DE ZINCO E COBRE ELETROQUIMICAMENTE DEPOSITADOS SIMULTANEAMENTE

Os estudos de modificação do ZnO foram realizados com o preparo de 3 diferentes proporções de cobre (1, 3 e 5%), materiais estes que apresentaram coloração preta (FIGURA A 12 em anexo). Aumentando-se a concentração de cobre para 10% na solução de síntese o material depositado se despreendeu da malha de aço já na lavagem do eletrodo, assim, decidiu-se por manter a concentração máxima

de cobre em 5 %. Ainda, optou-se por utilizar 15 min de deposição, pois estudos iniciais com cobre sugeriram perda de eficiência em maiores tempos de deposição.

Para avaliar a estrutura cristalina formada foi realizada análise de DRX (FIGURA II 23) na malha após a deposição simultânea de Zn e Cu (3%), no entanto, foi possível em primeira análise apenas observar os picos característicos do ZnO wurtzita (FIGURA II 23A), possivelmente devido à baixa concentração relativa de cobre. Assim, com o objetivo de dissolver o ZnO depositado o eletrodo foi mergulhado em uma solução ácida (pH aproximadamente 3), e repetiu-se a análise de DRX, neste difratograma (FIGURA II 23B) é possível observar a diminuição nos picos referentes ao ZnO e o aparecimento de um pico logo após o sinal da malha (#), que sugere a presença de CuO, porém é difícil afirmar devido a sua baixa intensidade.

FIGURA II 23. DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X DA MALHA APÓS DEPOSIÇÃO SIMULTÂNEA DE ZnO E CuO (3%) (A), E APÓS DISSOLUÇÃO EM MEIO ÁCIDO (B)



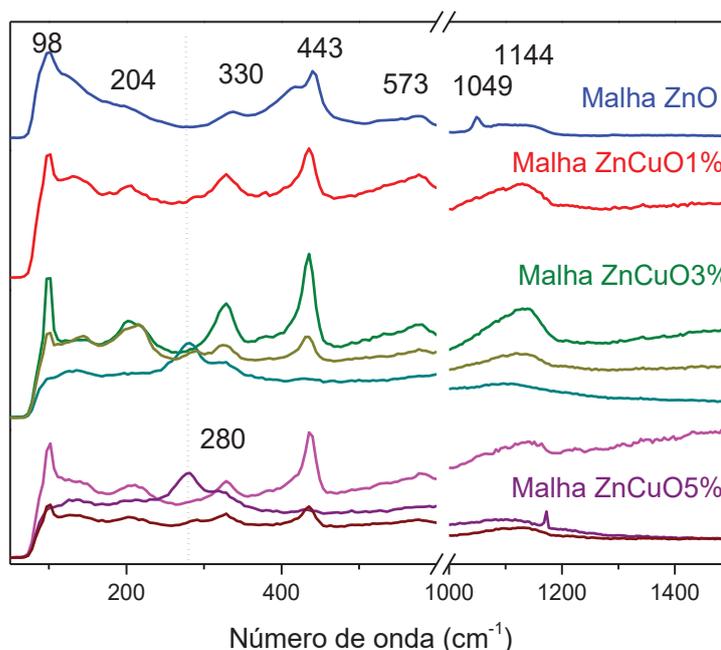
Fonte: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes. RRUFF ID: Zincita – R050419, Tenorita – R120076

Buscando melhor compreender a estrutura do depósito foram obtidos os espectros Raman dos eletrodos (FIGURA II 24). A malha depositada apenas com ZnO demonstra espectro característico do óxido de zinco (SATO-BERRÚ et al., 2007; CUSCÓ et al., 2007). O espectro do eletrodo com 1% de cobre apresenta os mesmos sinais do ZnO, apenas com alterações nas intensidades relativas, o que pode demonstrar alterações na estrutura. Aparentemente a banda em 443 cm^{-1} (E_2^{high}) tem sua intensidade diminuída na presença de cobre, como esta banda é

característica da fase wurtzita seu decréscimo pode indicar a formação de material menos cristalino (WANG et al., 2007).

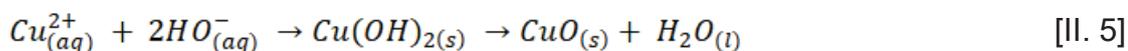
Já para os eletrodos contendo 3 e 5% de cobre são obtidos espectros diferentes em diferentes regiões do eletrodo, sendo em algumas dessas regiões o mesmo perfil observado anteriormente para o ZnO (verde escuro e magenta, no gráfico). Em outras regiões do eletrodo o espectro é característico do CuO, pelo aparecimento da banda em 280 cm^{-1} (Ag) (ciano e roxo, no gráfico) (JAN et al., 2015; TRAN et al., 2022; WANG et al., 2011). Ainda, é possível observar a mistura os sinais de ambos, ZnO e CuO (amarelo escuro e vinho, no gráfico).

FIGURA II 24. ESPECTROS DE RAMAN DOS ELETRODOS DE ZINCO E COBRE SINTETIZADOS SIMULTÂNEAMENTE, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES, E EM DIFERENTES REGIÕES DO ELETRODO



Desta forma, a análise de Raman confirma a deposição de ZnO e CuO no eletrodo, e além disto mostra que essa deposição não é completamente homogênea, uma vez que é possível encontrar regiões com composições distintas. Segundo Wei et al. (2010) a deposição de CuO acontece de forma similar ao ZnO, uma vez que o nitrato tem potencial de redução mais positivo que $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ e, estando em concentração bem maior, a sua redução predomina, levando a geração de OH^- na superfície do eletrodo (EQUAÇÃO II. 1-3). Cu^{2+} reage então com o

hidróxido levando a formação de hidróxido de cobre que posteriormente se desidrata para formar CuO (EQUAÇÃO II. 5) (WEI et al., 2010).



Ainda, uma vez que $\text{Cu}(\text{OH})_2$ possui menor valor de Kps que $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $4,8 \times 10^{-20}$ e $3,0 \times 10^{-16}$ respectivamente, a proporção de cobre depositada deve ser maior em relação à presente na solução de síntese (SKOOG et al., 2006, p. A-7; WEI et al., 2010). No presente trabalho, tal afirmação foi confirmada através da análise de cobre e zinco por ICP-OES. Assim, para o material ZnCuO1% foi obtida uma concentração de cobre de 1,98%, 5,15% para ZnCuO3% e 6,76% para ZnCuO5%.

A presença de cobre causou alterações no material depositado, como pode ser visualizado pelas imagens de MEV e EDS (FIGURA II 25 e II 27). Para o material com 1% de cobre o ZnO se apresenta em partículas não definidas e o CuO em pequenos aglomerados. À medida que a concentração de cobre aumenta, o CuO vai se juntando até formar estruturas tipo couve-flor, já o ZnO apresenta estruturas tipo placas (FIGURA II 25 e II 26). De forma similar Dubal et al. (2013) observaram que as couves-flores de CuO são formadas pela agregação de nanopartículas irregulares.

FIGURA II 25. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODOS DE COBRE E ZINCO, DEPOSITADOS SIMULTÂNEAMENTE, EM DIFERENTES PROPORÇÕES

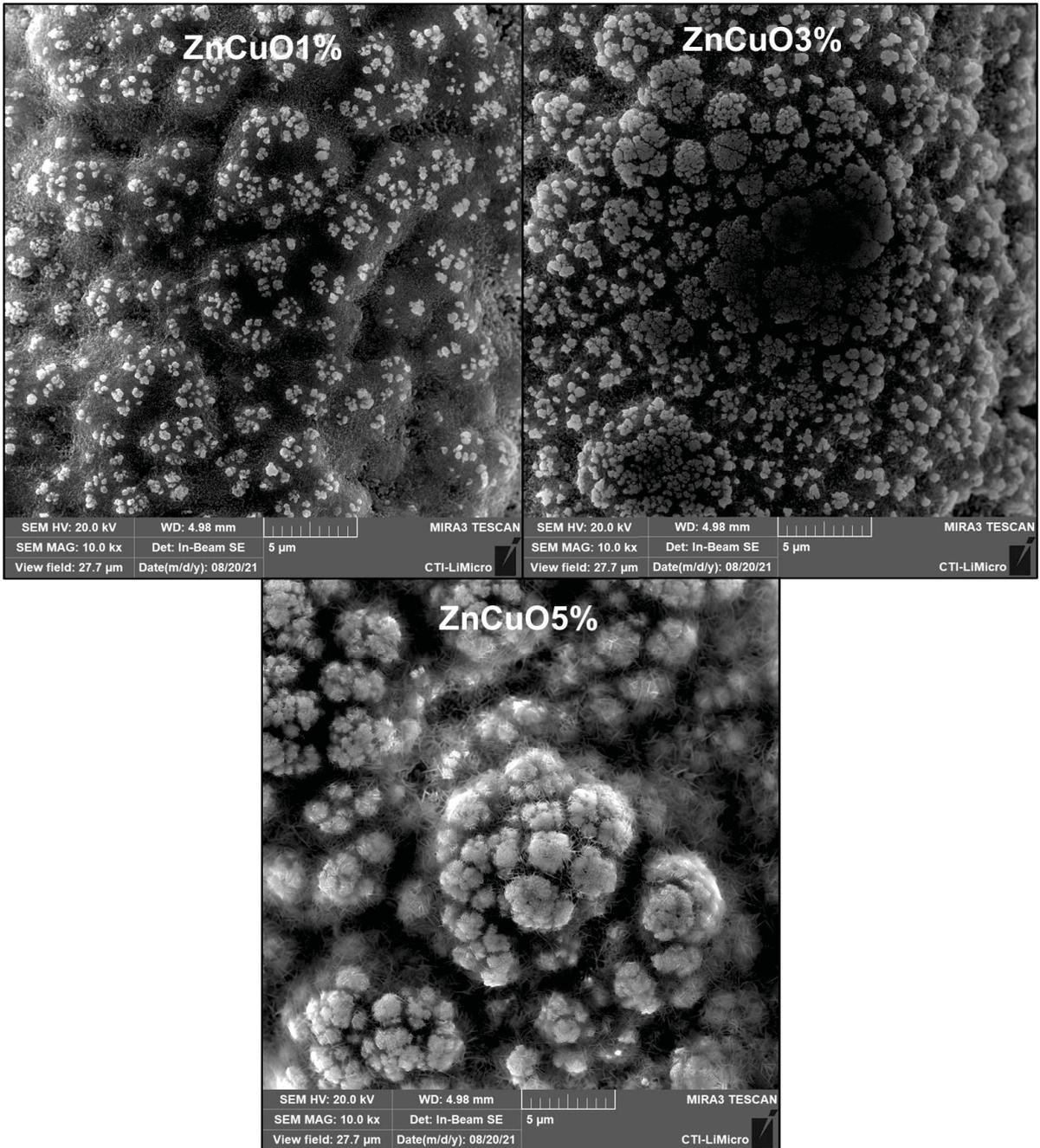
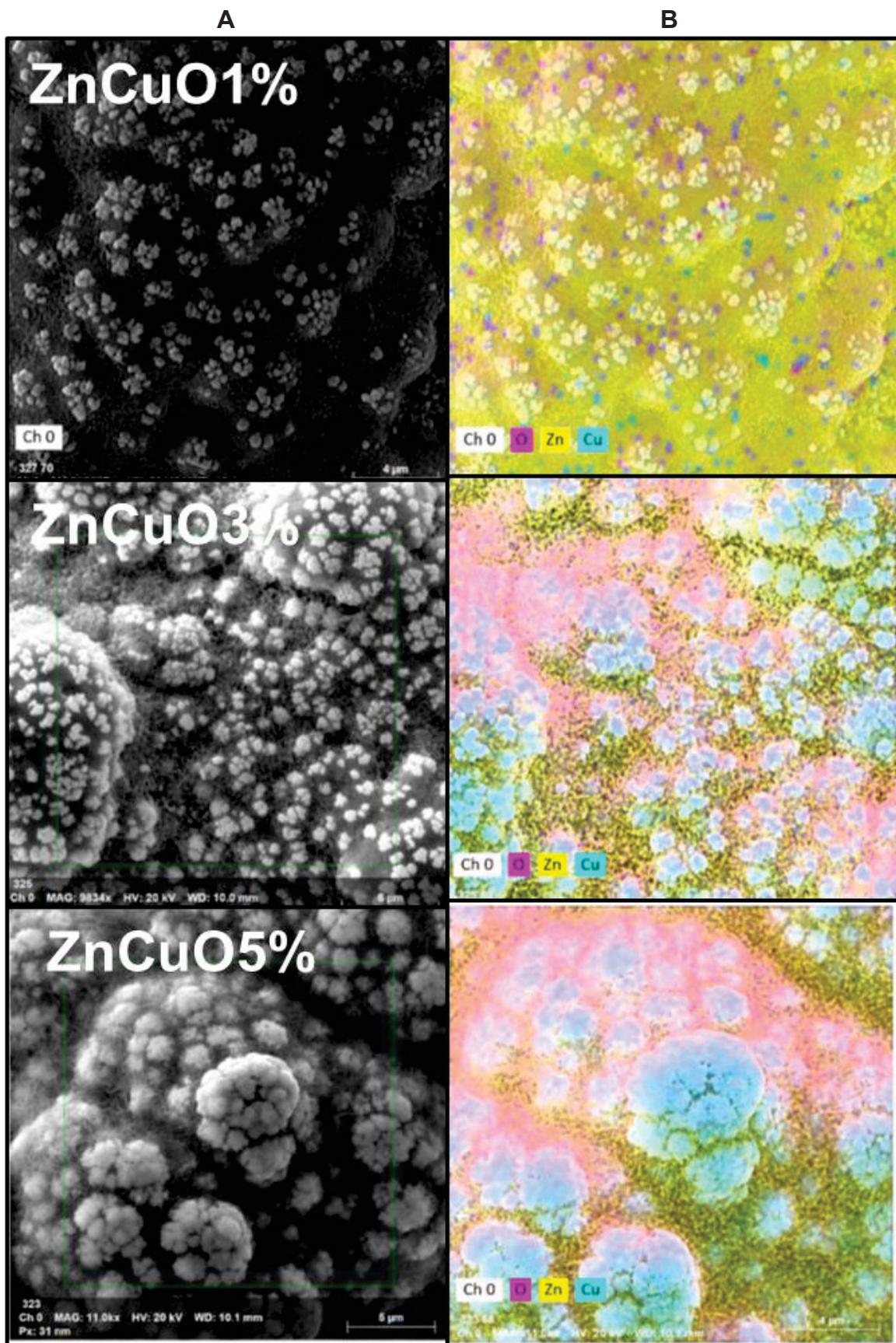


FIGURA II 26. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DOS ELETRODOS DE COBRE E ZINCO, DEPOSITADOS SIMULTÂNEAMENTE, EM DIFERENTES PROPORÇÕES (A) E EDS (B)



As estruturas observadas também são dependentes da concentração de cobre (FIGURA II 27). Assim, para ZnCuO1% não se observa estrutura definida, enquanto ZnCuO3% e ZnCuO5% apresentam nanocubos e algumas estruturas não definidas. Além do mais, em todos os materiais, inclusive no ZnO, é formada uma espécie de filme fino, que possui estrutura cristalina, confirmada por análise de SAED (FIGURA II 26). A formação de elipses na imagem indica o crescimento de materiais na forma de policristais, enquanto os pontos de monocristais. Uma vez que tal filme esteve presente também no eletrodo de ZnO, acredita-se que seja o crescimento de ZnO.

FIGURA II 27. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DOS ELETRODOS DE COBRE E ZINCO, DEPOSITADOS SIMULTÂNEAMENTE, EM DIFERENTES PROPORÇÕES

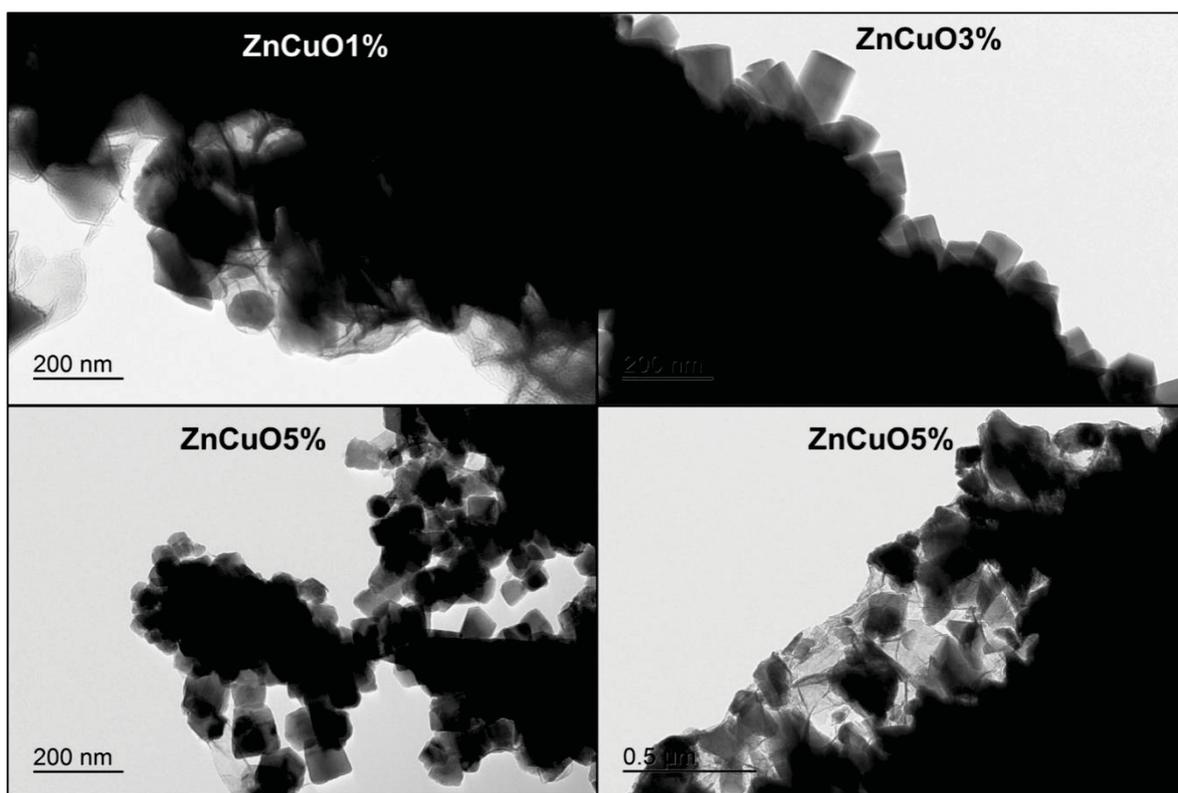
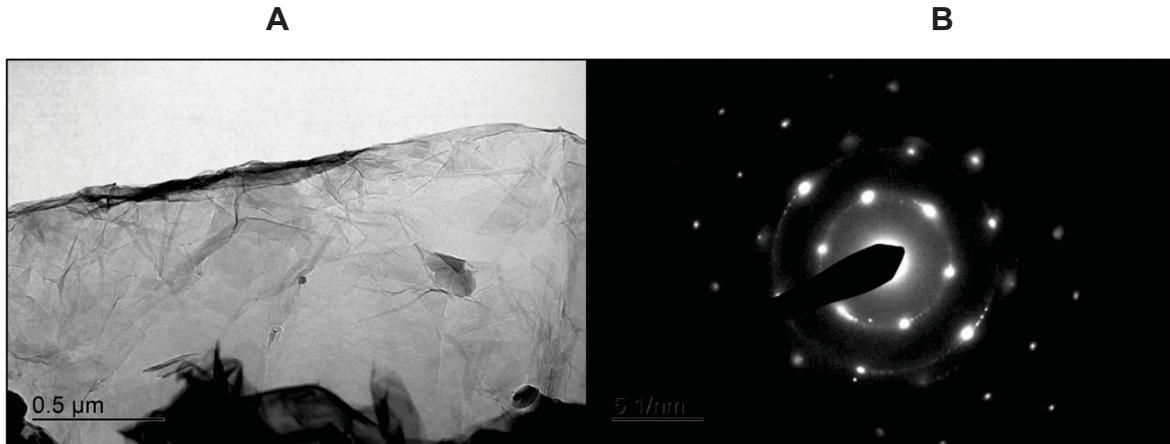
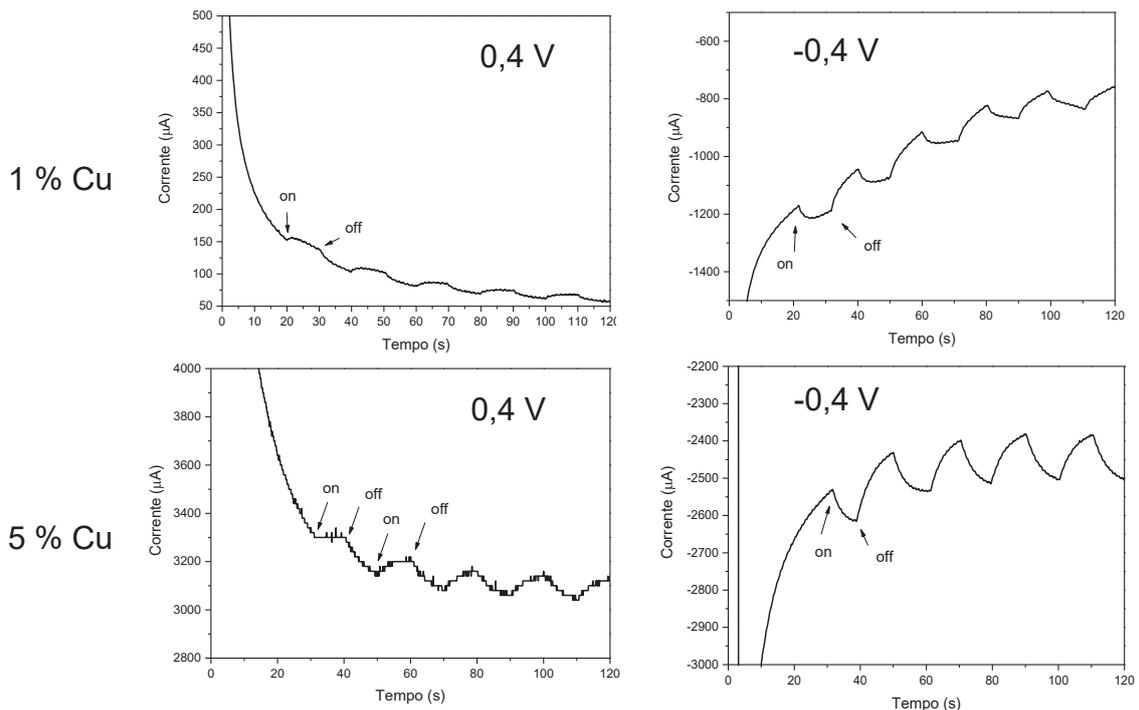


FIGURA II 28. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (A), E DE DIFRAÇÃO DE ELETRONS EM ÁREA DEFINIDA (B) DA MALHA ZnCu05%



Testes iniciais destes materiais mostraram um aumento significativo de fotocorrente (FIGURA II 29), sendo da ordem de 10 vezes para o material contendo 1% de cobre e de cerca de 25 vezes para o material contendo 5% de cobre, quando aplicado potencial negativo. Tal comportamento pode ser atribuído a presença de CuO, que é um semicondutor do tipo-p e apresenta fotocorrente catódica, mostrando potencialidade para a redução de CO₂. Essa fotocorrente pode ser também a redução do cobre do próprio eletrodo.

FIGURA II 29. AMPEROGRAMAS DE ZnO CONTENDO 1 E 5 % DE COBRE EM SOLUÇÃO DE KNO₃ 0,1 mol L⁻¹

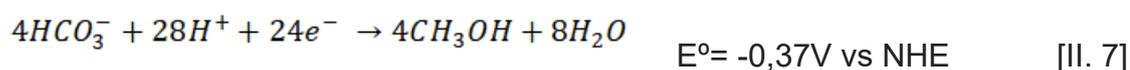


Ao aplicar potencial positivo, também foi observado um aumento na corrente anódica para o material contendo 5 % de cobre, em relação ao ZnO puro, o que pode indicar uma melhor separação de cargas nessa junção e melhor absorção da radiação, uma vez que CuO possui band gap na região do visível (IQBAL et al., 2018). É interessante ainda mencionar que a corrente observada na presença de radiação não chega a estabilizar, o que demonstra uma lenta separação entre as cargas (SHEN et al., 2015).

Por outro lado, a corrente não estabiliza principalmente no potencial negativo, possivelmente devido a ocorrência de mais de um processo ao mesmo tempo. Além do mais, testes realizados na presença de CO₂ em -0,4 V levaram a diminuição e/ou não alteração da fotocorrente, utilizando carbonato/bicarbonato como eletrólito.

É importante aqui relatar que se decidiu por utilizar bicarbonato 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito nos estudos seguintes, para se trabalhar em pH próximo da neutralidade com a adição de CO₂. No caso do KNO₃ o pH era alterado de 4,2 para 2,7, enquanto para NaHCO₃ variou de 8,5 para 6,9 com a adição de CO₂. Neste pH a principal espécie presente é HCO₃⁻, mas CO₂ também se encontra (DODDS, 2002).

A redução a metanol a partir de bicarbonato também é possível como demonstrado pela EQUAÇÃO II 7 (JIN; KIRK, 2016). Ademais, carbonato e bicarbonato são bem conhecidos como sequestrantes de buracos e radical hidroxila, o que representa uma vantagem na sua utilização, pois diminui a degradação do produto formado por essas vias oxidativas (ANDREOZZI et al., 1999).

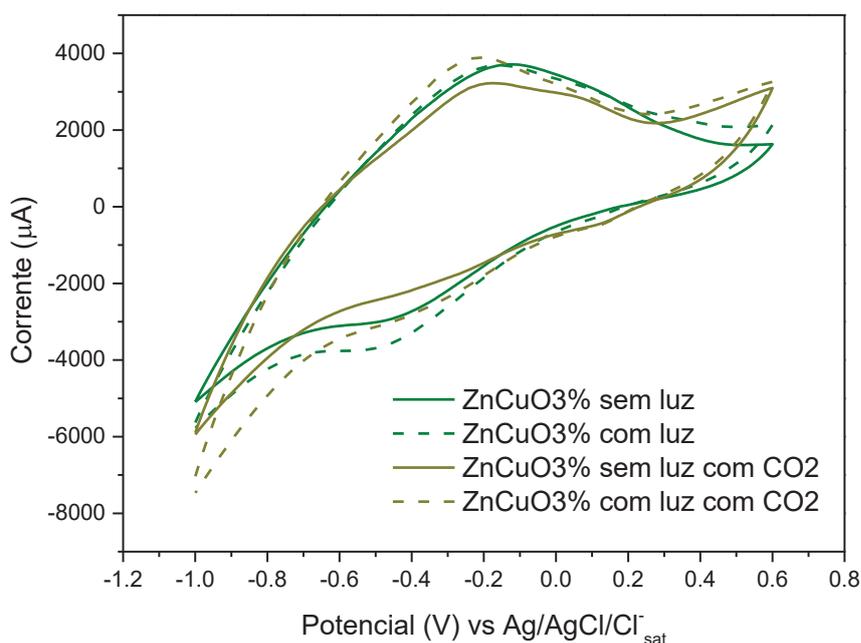


Além do mais, como mostrado na TABELA II 1, diversos estudos realizam a redução de CO₂ neste eletrólito. Inclusive, De Brito; Zanoni, (2017) testaram diferentes eletrólitos e encontraram que NaHCO₃ foi o melhor para a obtenção de metanol em -0,6 V.

Avaliando o voltamograma de ZnCuO3% em NaHCO₃ (FIGURA II 30) é possível observar um pico em aproximadamente -0,4 V, que diminui de intensidade

na presença de CO_2 , sugerindo uma inferência entre a redução de cobre e a reação com CO_2 , o que torna difícil interpretar e avaliar os materiais neste potencial. Uma vez que em potenciais mais catódicos há um aumento da corrente com a adição de CO_2 , decidiu-se por aplicar potencial de $-0,95 \text{ V}$ nos próximos estudos de fotocorrente.

FIGURA II 30. VOLTAMOGRAMA CICLICO DO ZnCuO_3 EM NaHCO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $V = 50 \text{ mVs}^{-1}$



Inicialmente, a reprodutibilidade da técnica foi avaliada pela realização de duplicatas de alguns dos experimentos. Assim, pode-se observar que há um certo desvio dos valores de correntes de um experimento para outro, bem como de fotocorrente, sendo na presença de CO_2 esse experimento mais reprodutível (FIGURA II 31 e TABELA II 5). Em relação a malha, dois valores são mostrados na TABELA II 5, um deles está considerando que a corrente na ausência de luz está também diminuindo, neste caso a malha é a única que apresenta um valor menor de fotocorrente (15,8). O aumento de fotocorrente é esperado para semicondutores do tipo-p sob irradiação e aplicação de potencial catódico, uma vez que estes semicondutores possuem majoritariamente cargas positivas, assim sob radiação há a formação de elétrons e buraco, sendo que os elétrons se movimentam para a superfície do eletrodo.

FIGURA II 31. AMPEROGRAMAS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS SIMULTÂNEAMENTE, APLICANDO $-0,95\text{ V}$ EM $0,1\text{ mol L}^{-1}$ DE NaHCO_3 . DUPLICATAS A E B

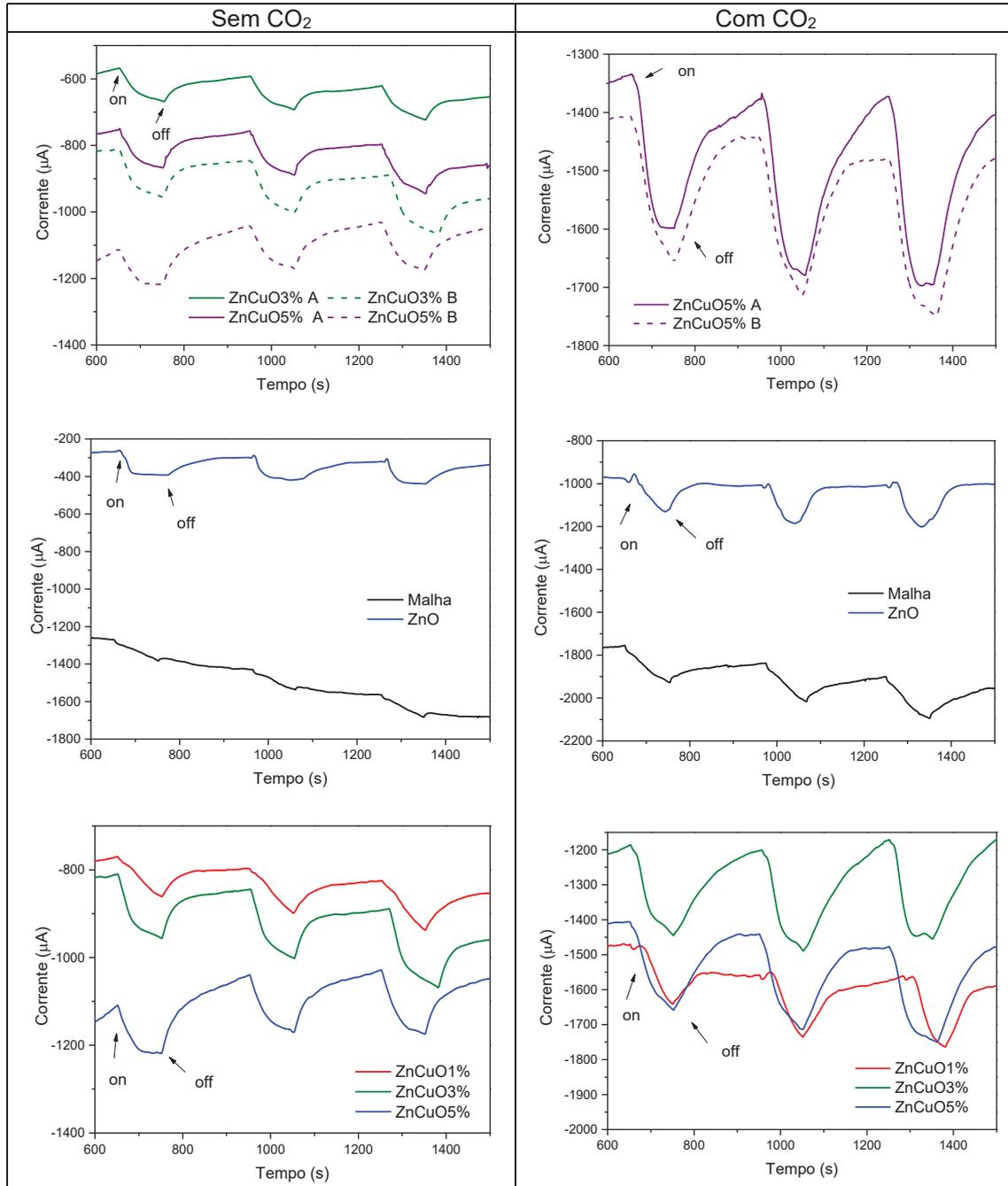


TABELA II 5. VALORES DE FOTOCORRENTE (μA) OBTIDOS PARA OS DIFERENTES MATERIAIS

	Sem CO_2	Com CO_2	Diferença
Malha	113,7/15,8	180,2	66,5
ZnO	117,6	174,2	56,6
ZnCuO1%	101,2	183,6	82,4
ZnCuO3%	100,5	276,4	175,9
ZnCuO3%	161,0	ND	ND
ZnCuO5%	130,6	297,3	166,7
ZnCuO5%	129,2	264,9	135,7

ND- Não determinada

Assim, considerando tais diferenças entre as duplicatas, não é observada diferença entre os valores de fotocorrente na ausência de CO₂ para todos os materiais. Aqui esperava-se observar aumento da fotocorrente catódica na presença de cobre, uma vez que este é um semicondutor do tipo-p, e ainda possui band gap na região do visível, podendo assim ser ativado pela lâmpada utilizada.

Na presença de CO₂ a malha, ZnO e ZnCuO1% levam há um aumento de fotocorrente, mas não apresentam diferença de fotocorrente entre eles. Os materiais ZnCuO3% e ZnCuO5% exibem aumento de fotocorrente bastante similar e maior em relação aos outros eletrodos, da ordem de 160, sendo assim, estes candidatos mais promissores para a realização da redução de CO₂, uma vez que o aumento de fotocorrente catódica na presença de CO₂ indica a ocorrência de reações de redução com o eletrodo na presença de radiação.

Com base nos resultados de fotocorrente, decidiu-se por avaliar a redução de CO₂ por fotoeletrocatalise utilizando o material ZnCuO3%. Inicialmente, utilizou-se um reator de dois compartimentos com capacidade de 130 mL, irradiando-se por cima e purgado com CO₂ por 30 min. No entanto, neste experimento não foi observada a formação de nenhum produto. Assim, decidiu-se por aumentar a razão área eletrodo/volume de solução, diminuindo-se o volume de solução para 55 mL, bem como proporcionar maior intensidade de radiação inserindo-se a lâmpada dentro do reator utilizando-se um bulbo protetor de vidro, mantendo-se ainda a purga de CO₂ durante toda a redução.

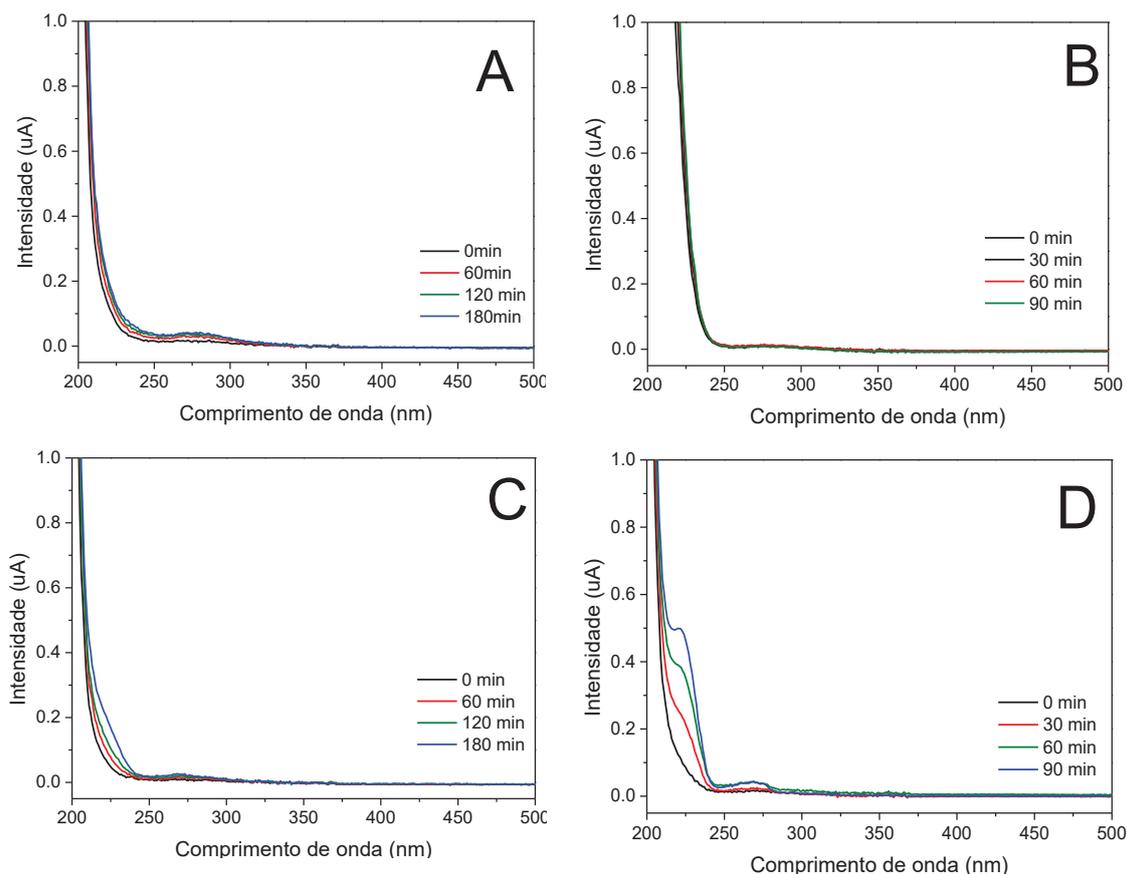
Nestas novas condições foi realizado um novo conjunto de experimentos, avaliando-se a formação de metanol por cromatografia gasosa com detector de FID e por espectroscopia UV-vis.

Inicialmente foram realizados estudos envolvendo o processo de fotólise, utilizando-se, apenas, CO₂ e radiação. O monitoramento espectrofotométrico evidenciou aumento da absorção em comprimentos de onda menores que 350 nm com o aumento do tempo de radiação, indicando a formação de algum composto de maior absorvidade (FIGURA II 32A). Nos estudos envolvendo eletrocatalise não foi observada nenhuma modificação do espectro (FIGURA II 32B), o que atesta baixa reatividade.

Na presença de radiação e fotocatalisador (fotocatalise heterogênea), os espectros são bastante similares ao da fotólise (FIGURA II 32C), o que permite observar, em primeira análise, a inexistência de vantagens associadas à utilização

do catalisador. Diferentemente, a aplicação de potencial juntamente com a radiação provoca significativas mudanças no sinal espectral na região UV (FIGURA II 32D), o que sugere uma atividade superior do sistema fotoeletrocatalítico.

FIGURA II 32. ESPECTROS UV-Vis DAS REDUÇÕES DE CO₂ POR FOTÓLISE (A), ELETROCATÁLISE COM ZnCuO₃% (B), FOTOCATÁLISE COM ZnCuO₃% (C) E FOTOELETROCATÁLISE COM ZnCuO₃% (D)



Embora as mudanças do perfil espectral sejam evidentes, não foi possível identificar o produto formado, o que leva à suposição de que as mudanças possam ter sido introduzidas pela solubilização do esmalte utilizado para delimitar a área do eletrodo. Saliente-se, então, que, apesar do ganho de fotocorrente observado com o uso dos materiais contendo cobre, metanol não foi identificado em nenhum dos experimentos realizados nesta etapa.

Possivelmente, outras condições experimentais possam auxiliar na interpretação dos resultados, incluindo a utilização de um sistema fechado e com

melhor resfriamento, o que poderia evitar a volatilização dos compostos e outras interferências aqui observadas.

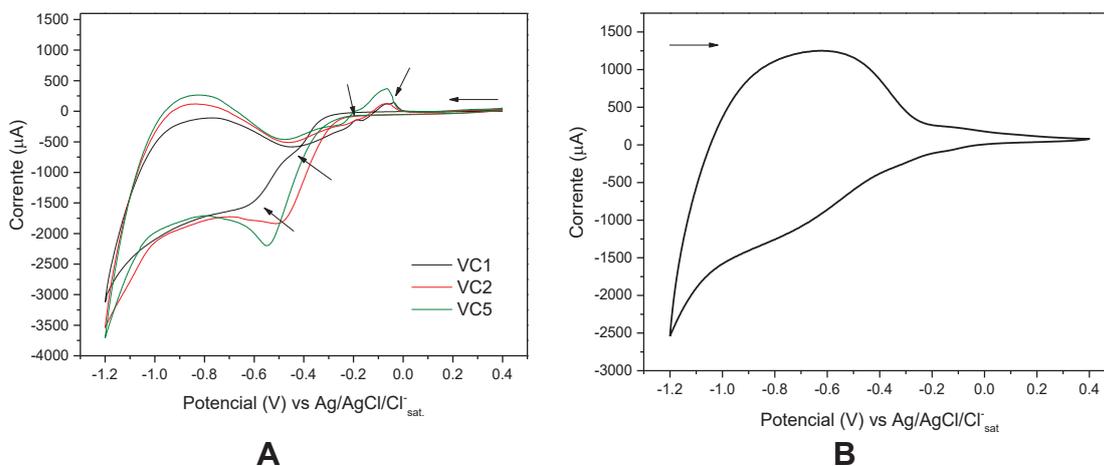
II.6.4 COBRE METÁLICO ELETROQUIMICAMENTE DEPOSITADO NO ELETRODO DE ZNO/MALHA DE AÇO

Antes da deposição de cobre foi estudado o potencial a ser utilizado no processo, por voltametria cíclica realizada na presença da solução de síntese e do eletrodo de trabalho de óxido de zinco depositado na malha de aço. Os resultados desta avaliação preliminar (FIGURA II 33A) mostram picos na região de potencial mais negativo que -0,6 V, associados à processos do próprio eletrólito (KCl) ou do ZnO depositado na malha, de acordo com voltamograma realizado na ausência de CuCl_2 (FIGURA II 33B).

No primeiro voltamograma são observados dois picos catódicos, possivelmente devido à redução de Cu^{2+} a Cu^+ e de Cu^+ a Cu^0 , e dois picos anódicos referentes aos processos de oxidação do cobre. A partir dos próximos ciclos se observa um aumento dos picos em aproximadamente -0,06 V (anódico) e -0,4 V (catódico), associados à primeira etapa da redução do cobre ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + e^- \rightarrow \text{CuCl}_2^-$), assim como redução na intensidade dos picos associados à segunda etapa ($\text{CuCl}_2^- + e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)} + 2\text{Cl}^-$), comportamento similar ao observado por Dinesh e Saraswathi (2017).

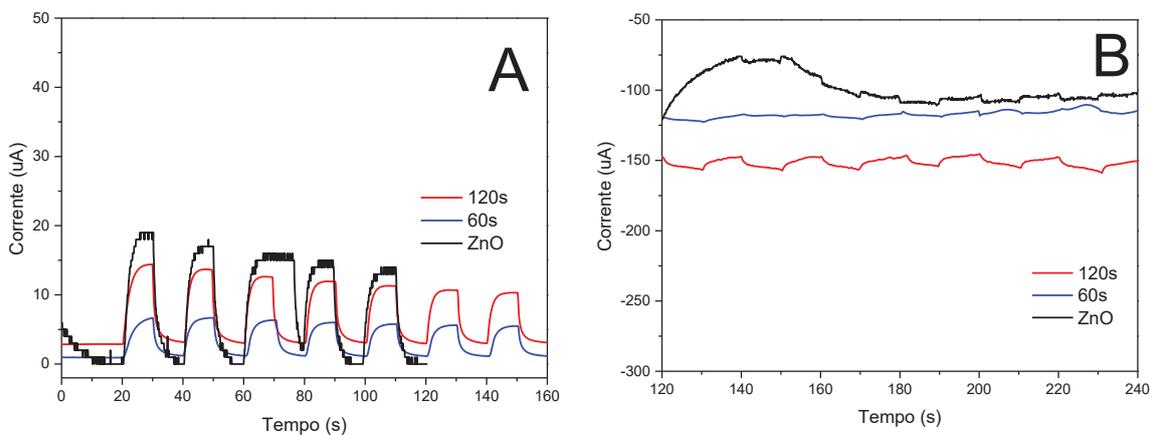
Com base neste estudo, estima-se que a redução de cobre precise de pelo menos -0,4 V para acontecer nestas condições, potencial este bastante utilizado na redução de cobre por amperometria (JIANG et al., 2017a; WANG et al., 2017; YANG; ZHANG; GUNASEKARAN, 2010; ZHANG et al., 2014a). Assim, o procedimento para a deposição de cobre em ZnO/malha de aço foi realizado em -0,4 V, com tempos de deposição de 60 e 120 s.

FIGURA II 33 . VOLTAMOGRAMAS CICLICOS EM 0,1 mol L⁻¹ KCl E 0,01 mol L⁻¹ CuCl₂ (A) E 0,1 mol L⁻¹ KCl (B), E.T= MALHA DE AÇO COM ZnO E C.E= MALHA DE AÇO, V= 10 mVs⁻¹



Primeiramente foi escolhido o tempo de deposição do cobre, avaliando-se as fotocorrentes (FIGURA II 34). Desta forma, aplicando-se potencial positivo há um aumento na corrente com o aumento do tempo de deposição do cobre. No entanto, essas fotocorrentes ainda são menores quando comparadas ao ZnO puro. Em potencial negativo o mesmo comportamento é observado, sendo neste caso a fotocorrente maior que a do ZnO puro. A fotocorrente possivelmente se deve a redução do cobre, ou a processos de escoamento de elétrons, sendo assim pode estar associada a maior quantidade de cobre depositada.

FIGURA II 34. AMPEROGRAMAS DO ZnO DEPOSITADO E DIFERENTES TEMPOS DE DEPOSIÇÃO DE COBRE, APLICANDO 0,4V (A) E -0,4V (B). ELETRÓLITO: KNO₃. EIXO X PARA ZnO FOI ALTERADO PARA UMA MELHOR VIZUALIZAÇÃO



Foi possível determinar a porcentagem de cobre no eletrodo (ZnOCu_120s) por análise de ICP-OES, sendo 1,21 % em relação a soma de cobre e zinco. Ou

seja, praticamente a metade em relação ao material de menor concentração de cobre no estudo de deposição simultânea. Além da quantidade de cobre, foi investigado a forma em que o cobre foi depositado, realizando-se assim análises de DRX, Raman e EDS.

As análises por difratometria de raio-X permitiram identificar somente o ZnO, basicamente em razão dos sinais característicos de Cu se localizarem na mesma região em que aparecem sinais referentes a malha de aço e cobre estar em baixa concentração para visualização de CuO e Cu₂O (FIGURA II 35).

Espectros Raman característicos do ZnO foram observados em algumas regiões da malha (azul e verde, FIGURA II 36), enquanto bandas referentes ao CuO foram observadas principalmente nas elevações da malha (preto e vermelho, FIGURA II 36), junto ao ZnO. Estas observações foram confirmadas pelas imagens de MEV e EDS (FIGURA II 37 e 38), que evidenciaram a formação de pelo menos duas estruturas diferentes. Isto é, partículas de cobre mais concentradas nas elevações da malha e placas de ZnO distribuídas mais homogeneamente pela malha suporte. Em alguns pontos ainda são formados aglomerados de cobre (FIGURA A 13).

FIGURA II 35. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ZnO DEPOSITADO NA MALHA E POSTERIOR DEPOSIÇÃO DE COBRE POR 120s

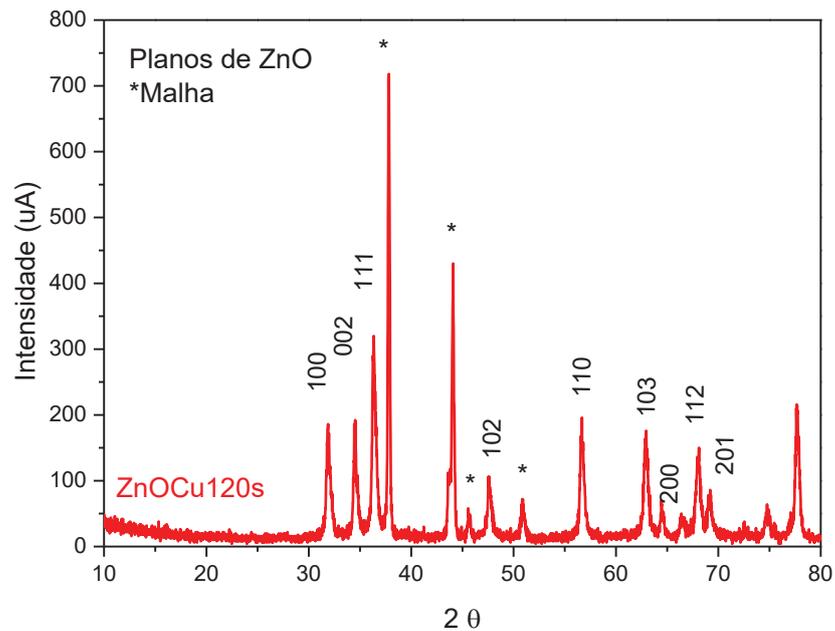


FIGURA II 36. ESPECTROS RAMAN DA MALHA DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COM COBRE POR 120s (A) E IMAGEM DAS POSIÇÕES DO ESPECTRO (B)

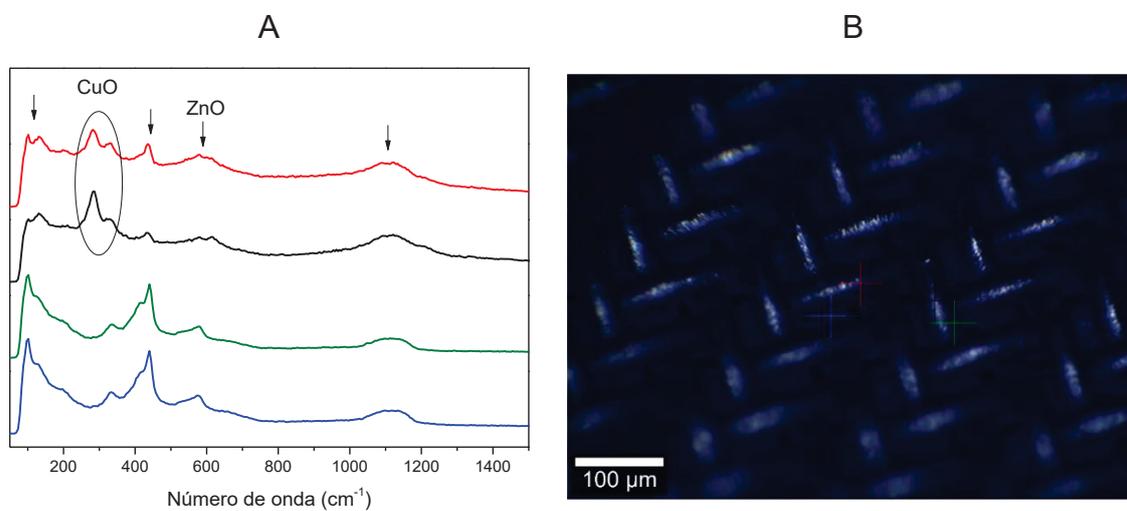


FIGURA II 37. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MALHA DE AÇO DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s

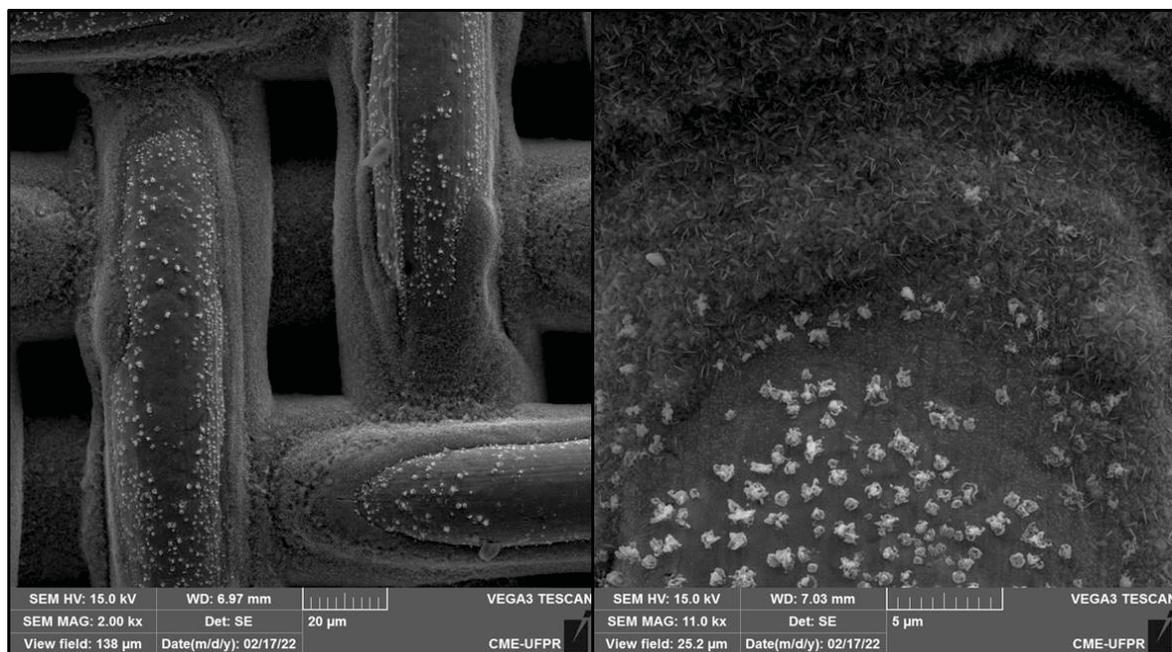
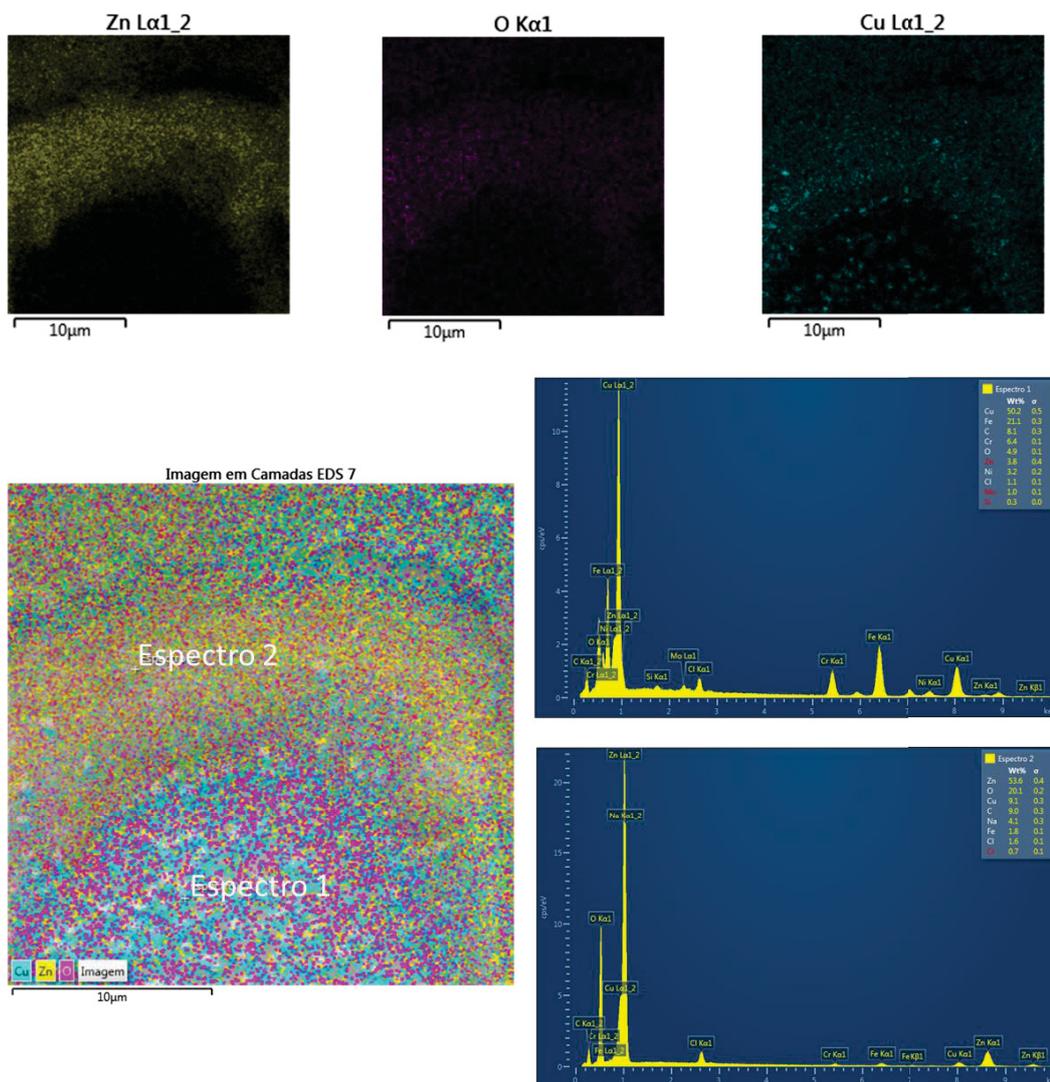


FIGURA II 38. IMAGEM E ESPECTROS DE EDS DA MALHA DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s

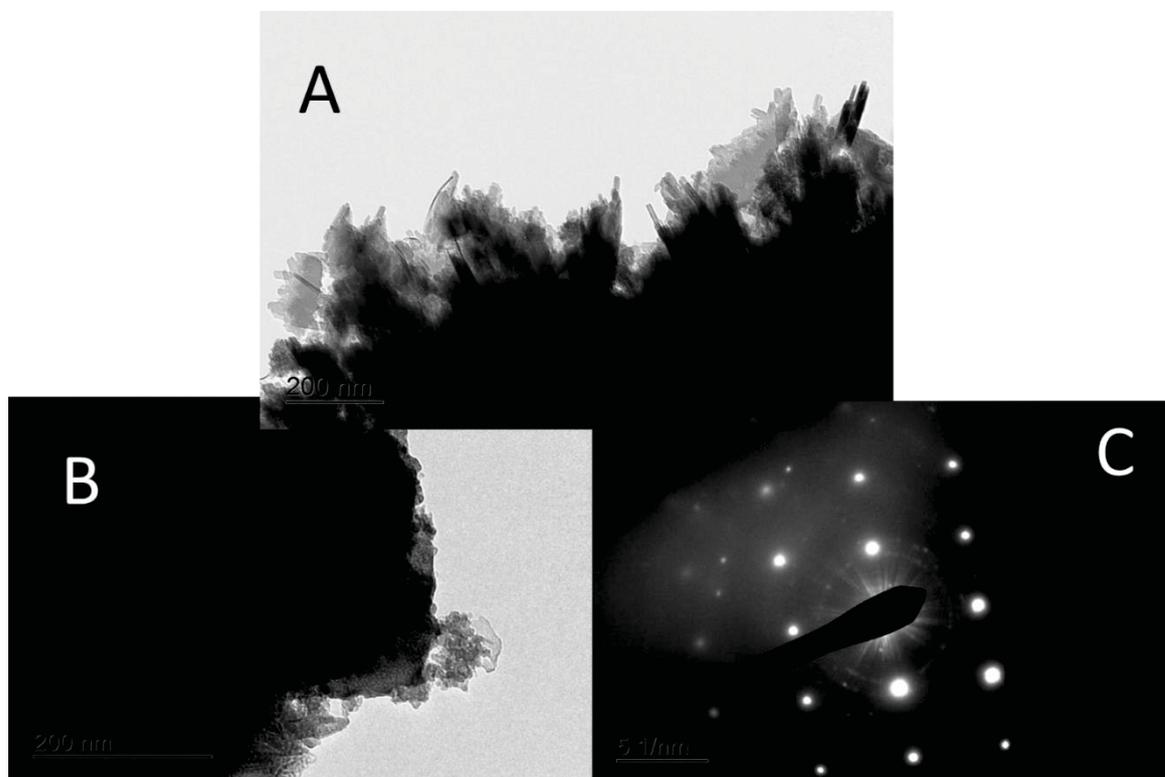


Apesar da semelhança morfológica e de concentração de cobre, e ainda dos espectros Raman sugerirem a formação de CuO, para este material a coloração preta não é observada após a síntese. A mudança de coloração só é observada após a utilização do eletrodo, indicando sua oxidação. Ainda, foram feitos espectros de EDS em dois pontos do eletrodo, um em cima de uma partícula a qual acreditava-se ser de ZnO (espectro 2), e este demonstrou quantidades compatíveis de zinco (53,6%) e oxigênio (20,1%). O outro ponto em cima de uma partícula de cobre (espectro 1) apresentou quantidade de oxigênio (4,9%) bem menores em relação ao cobre (50,2%). Uma vez que a porcentagem de cobre é expressivamente maior é um indicativo de que nesses pontos foi formado principalmente cobre metálico.

As imagens MET permitiram observar estruturas totalmente diferentes das obtidas na síntese simultânea com cobre (FIGURA II 39). Foram formadas estruturas que parecem estar crescendo para fora da malha. A análise de SAED para este material, no ponto onde foi possível avaliar, é similar ao do ZnO (KHORSAND ZAK et al., 2013).

FIGURA II 39. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (A E B) E SAED (C) DA MALHA DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s

Apesar dos testes iniciais de fotocorrente indicarem um aumento de corrente



catódica com o cobre eletrodepositado, ao se utilizar potenciais mais negativos e presença de CO_2 não foi observada diferença em relação ao material contendo apenas ZnO (FIGURA II 40). Ainda, os espectros obtidos para a redução de CO_2 por fotoeletrocatalise são bastante similares aos observados para o ZnO, apenas com um grande aumento na absorção em 90 min, que pode ser devido a solubilização do esmalte utilizado (FIGURA II 41). Neste estudo também não foi identificada a formação de metanol por cromatografia gasosa e detector de FID.

FIGURA II 40. AMPEROGRAMAS DA MALHA DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s, APLICANDO-SE $-0,95V$ EM $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ DE NaHCO_3

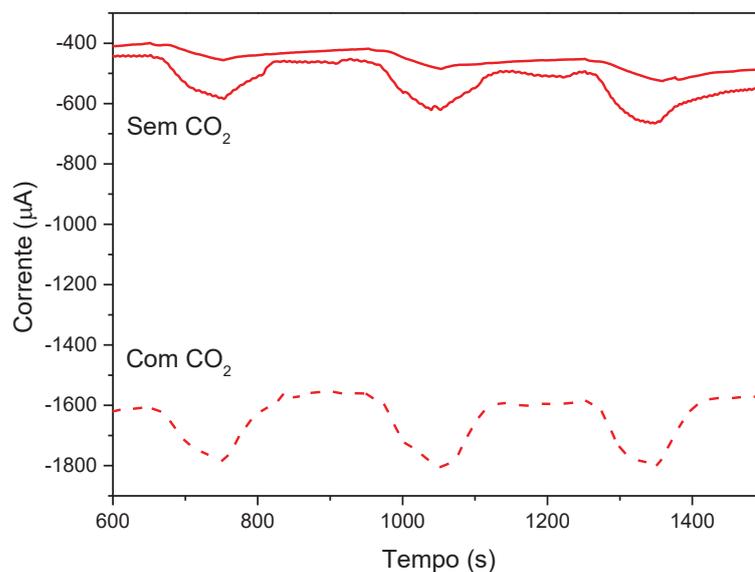
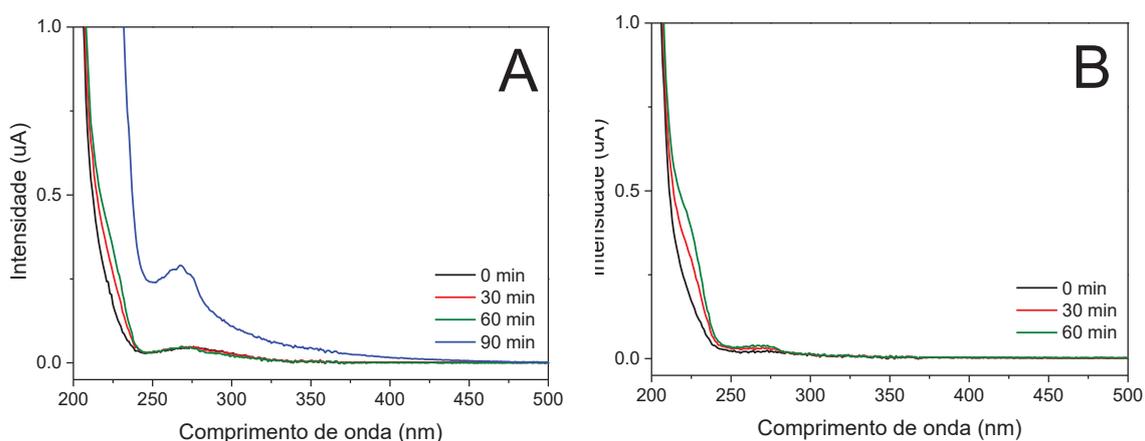


TABELA II 6. VALORES DE FOTOCORRENTE (μA) DOS MATERIAIS

	Sem CO_2	Com CO_2	Diferença
Malha	113,7/15,8	180,2	66,5
ZnO	117,6	174,2	56,6
ZnOCu_120s	157,38	214,85	57,47
ZnOCu_120s	97,95	ND	ND

ND- Não determinado

FIGURA II 41. ESPECTROS UV-Vis DA REDUÇÃO DE CO_2 POR FOTOELETROCATÁLISE UTILIZANDO A MALHA DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s POR (A) e MALHA ZnO (B)



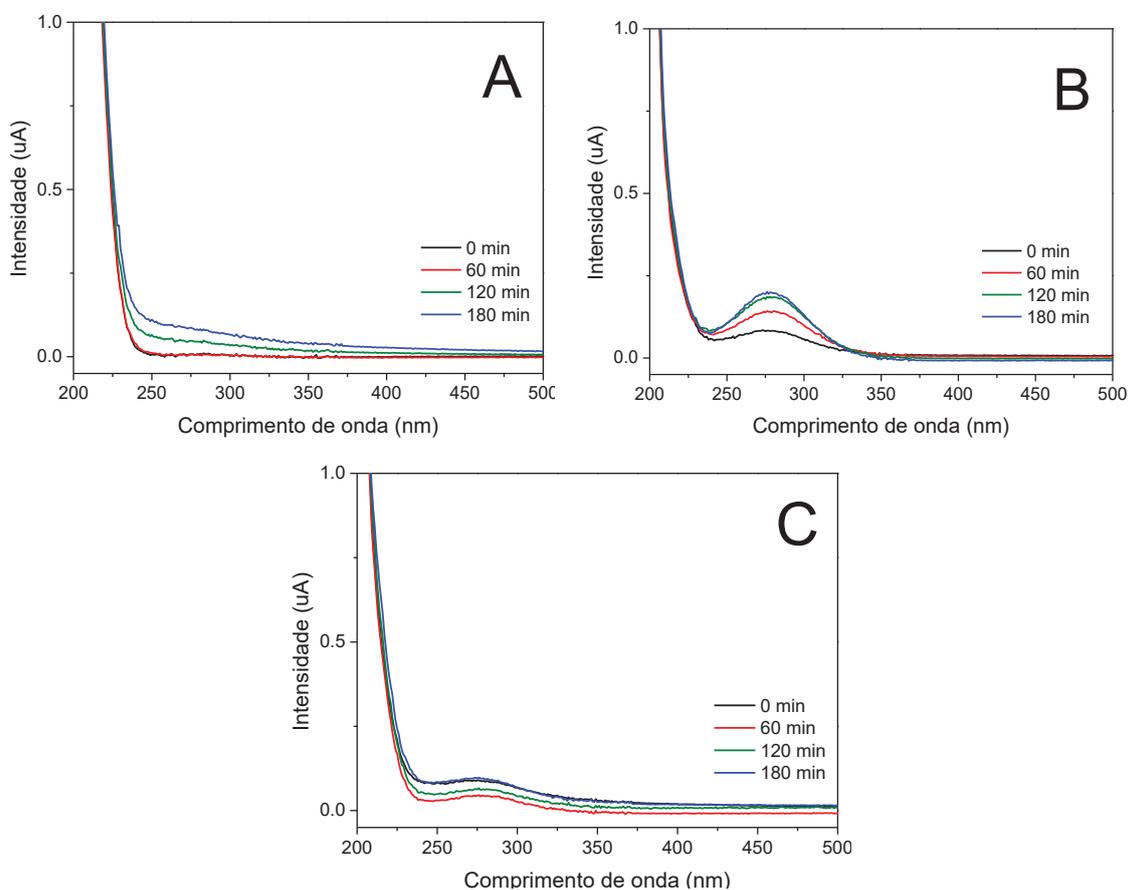
Finalmente, pode-se concluir que a incorporação de cobre nessa concentração e nas condições experimentais realizadas não apresentou vantagem em relação ao óxido de zinco puro. Neste sentido a concentração de cobre poderia

ser mais bem estudada neste processo, bem como mais bem avaliado o estado de oxidação do cobre.

II.6.5 REDUÇÃO DE CO₂ POR FOTOCATÁLISE UTILIZANDO MATERIAIS EM PÓ

Finalmente, decidiu-se avaliar a redução de CO₂ utilizando alguns dos materiais em pó descritos no capítulo anterior (seção I.6.4 e I.6.5), ou seja, CNZn₁Cu₀C, CNZn₀Cu₁C e CNZn_{0,9}Cu_{0,1}C (FIGURA II 42). Nestes estudos, o monitoramento espectrofotométrico evidenciou aumento da absorção na região do ultravioleta para o material contendo apenas ZnO (CNZn₁Cu₀C) e para o material contendo apenas CuO (CNZn₀Cu₁C), porém o perfil espectral é diferente, sugerindo a formação de diferentes compostos. Já quando se tem a presença tanto de ZnO como CuO (CNZn_{0,9}Cu_{0,1}C) deve ser formado um composto semelhante ao da fotocatalise com CuO, porém este não aumenta ao longo do tempo.

FIGURA II 42. ESPECTROS UV-Vis DA REDUÇÃO DE CO₂ POR FOTOCATÁLISE UTILIZANDO CNZn₁Cu₀C (A), CNZn₀Cu₁C (B) E CNZn_{0,9}Cu_{0,1}C (C)



Infelizmente não foi possível a quantificação de nenhum composto por GC-FID, tão pouco identificar o que foi formado através do espectro UV-vis. Por outro lado, o aumento da absorção em 280 nm também foi observado por De Brito et al. (2015) durante a redução de CO₂ por fotoeletrocatalise utilizando eletrodo de Cu/Cu₂O, o que os autores atribuíram a formação de compostos com grupo carboxílico, sendo possível a identificação por cromatografia dos produtos, metanol, etanol, formaldeído, aldeído acético e propanona.

Com base nos dados obtidos neste estudo é possível observar que os materiais em pó apresentaram resultados mais promissores para a redução de CO₂ por fotocatalise, em relação aos eletrodos por fotoeletrocatalise. Isto acontece possivelmente devido a maior área superficial disponível para a ocorrência de reações bem como para a absorção de radiação.

Evidentemente, os processos poderiam ainda ser otimizados e mais bem avaliados do ponto de vista da análise de produtos para uma melhor comparação. Porém, aqui deve ser pontuado a importância do desenvolvimento de tais estudos para a evolução de ambos os processos.

II.7 CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi possível a eletrodeposição de ZnO em morfologias diferentes, nanofolhas e partículas irregulares, sendo observada grande influência do tempo de deposição na quantidade de material depositado e na fotocorrente anódica.

Sínteses na presença de cobre levaram a alterações morfológicas, sendo obtidas estruturas tipo couve-flor de cobre e nanoplacas de zinco. Foi ainda possível a identificação de ZnO e CuO formados em diferentes regiões. Análises por ICP-OES ainda demonstraram que a concentração de cobre no material é ligeiramente maior em relação à solução de síntese, possivelmente devido a diferenças na solubilidade dos hidróxidos de zinco e cobre.

Estes materiais propiciaram aumento significativo nas fotocorrentes catódica em -0,4 V. No entanto, em potenciais mais negativos o ganho de fotocorrente não é tão expressivo em relação ao ZnO puro, e na presença de CO₂ apenas os materiais contendo 3 e 5% de cobre demonstraram potencialidade. A fotoeletrocatalise de ZnCuO3% não levou a formação de metanol em concentrações quantificáveis, por outro lado análises de UV-Vis sugerem a formação de produtos.

A eletrodeposição de cobre no eletrodo de ZnO/malha de aço permitiu melhores fotocorrentes catódicas. Porém em potenciais mais negativos e na presença de CO₂ não foi observada diferença em relação ao ZnO puro, o mesmo foi observado para a redução por fotoeletrocatalise. Apesar disto, foi possível observar que o cobre se forma em cima da malha, através de análises de Raman e MEV.

II.7.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em função de algumas questões levantadas neste trabalho, algumas sugestões podem ser realizadas para trabalhos futuros.

Em primeiro lugar, mostra-se necessário o desenvolvimento de aparatos experimentais mais robustos, que permitam o melhor controle de temperatura e um melhor aproveitamento da radiação. Como exemplo utilizar cola epóxi ao invés de esmalte para marcar a área a ser depositado.

A utilização de espectroscopia UV-vis parece ser uma boa técnica para análises preliminares e seleção de eletrodos. No entanto, métodos cromatográficos que permitam a identificação e quantificação dos produtos formados é de suma importância para um melhor entendimento dos processos e evolução dos estudos.

Em relação à deposição de cobre sobre óxido de zinco, mostra-se necessária a avaliação de maiores tempos de deposição, bem como a identificação do estado de oxidação dos materiais depositados.

A avaliação da posição da banda plana seria interessante, como por exemplo, por Mott-Schottky, porém recomenda-se avaliar outro eletrólito, uma vez que a utilização de NaHCO₃ não levou a resultados confiáveis e estáveis.

Uma das propostas deste trabalho que ficou em aberto era a avaliação de diferentes formas de cobre, Cu, Cu₂O e CuO, no entanto, ficou claro que não teria sentido alterar a síntese para a obtenção dessas formas, uma vez que elas podem ser convertidas manipulando-se o potencial. No entanto, aqui não foi possível a avaliação em diferentes potenciais devido à falta de estabilidade. Desta forma, um estudo bastante interessante seria a avaliação de diferentes potenciais que permitissem a avaliação das diferentes formas de cobre na redução de CO₂.

Poucos estudos avaliam a síntese de diferentes formas de cobre para redução de CO₂ por fotocatalise. Assim, torna-se interessante o estudo de alternativas mais brandas que permitam a transformação das formas de cobre.

Finalmente, a literatura carece da comparação de forma sistemática entre fotocatalise e fotoeletrocatalise, utilizando os mesmos materiais e considerando-se as particularidades de cada processo. Acredito que este estudo seria de grande contribuição para a comunidade científica.

3 CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho, diversas rotas de síntese foram avaliadas para a modificação de ZnO com espécies de cobre, objetivando, principalmente, a obtenção de um fotocatalisador passível de ativação por radiação visível, o que viabilizaria a degradação de compostos de relevância ambiental por processos fotocatalíticos assistidos por radiação solar.

Diversos materiais foram obtidos e caracterizados, comprovando-se a inclusão de cobre, principalmente na forma de óxidos. Entretanto, nenhum destes materiais apresentou atividade fotocatalítica maior do que a do ZnO puro.

Entendendo-se que a associação entre óxidos semicondutores pode manifestar efeitos sinérgicos quando heterojunções favoráveis são formadas, é possível admitir que as rotas de síntese avaliadas não permitiram uma adequada associação dos óxidos, mesmo que a literatura seja pródiga no relato de casos de sucesso. Em função desta incongruência, e entendendo que a natureza do material híbrido é altamente dependente das condições de síntese, é possível observar que não existe uma absoluta compreensão acerca da relação existente entre a síntese e as propriedades do material, o que faz com que a obtenção de materiais de boa performance seja mais um exercício empírico, do que um desenho programado.

A este respeito também é relevante salientar que não existem muitos argumentos que permitam demonstrar os diversos tipos de associações que podem ser estabelecidas entre os óxidos, o que dificulta ainda mais a interpretação dos resultados.

Os resultados mostraram que o uso de ultrassom durante a síntese modifica a morfologia e minimiza a presença de impurezas. Entretanto, a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados na sua presença não foi deferente daqueles sintetizados na sua ausência.

Métodos de deposição eletroquímica permitiram a obtenção de materiais híbridos contendo ZnO e óxidos de cobre, com diversas morfologias e evidente

geração de fotocorrente. Entretanto, estes materiais também não se mostraram satisfatórios na redução fotoeletroquímica de CO₂. A realização deste estudo permitiu verificar a necessidade de aprofundamentos, tanto no preparo dos materiais, como na interpretação dos resultados. Trata-se, portanto, de uma janela de oportunidades para pesquisas futuras.

REFERÊNCIAS

ABBASI, E. et al. Copper plasmon-induced Cu-doped ZnO-CuO double-nanoheterojunction: In-situ combustion synthesis and photo-decontamination of textile effluents. **Materials Research Bulletin**, v. 129, n. January, p. 110880, 2020.

ABRAHAM, N. et al. Dye sensitized solar cells using catalytically active CuO-ZnO nanocomposite synthesized by single step method. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 200, p. 116–126, 2018.

AGHAEI, M.; SAJJADI, S.; KEIHAN, A. H. Sono-coprecipitation synthesis of ZnO / CuO nanophotocatalyst for removal of parathion from wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 11541–11553, 2020.

AHMED, N. A. et al. New insight into the mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films onto vitreous carbon. **Electrochimica Acta**, v. 94, p. 238–244, 2013.

ALAM, M. M. et al. Relationships among carbon emissions, economic growth, energy consumption and population growth: Testing Environmental Kuznets Curve hypothesis for Brazil, China, India and Indonesia. **Ecological Indicators**, v. 70, p. 466–479, 2016.

ALBERO, J.; GARCÍA, H. Photocatalytic CO₂ Reduction. In: **In. Colmenares, J. C. e Xu, Y-J (ed.) Heterogeneous photocatalysis: from fundamentals to green applications**. [s.l: s.n.]. p. 1–33.

ALPER, E.; YUKSEL ORHAN, O. CO₂ utilization: Developments in conversion processes. **Petroleum**, v. 3, n. 1, p. 109–126, 2017.

ANDREOZZI, R. et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.

ARREDONDO VALDEZ, H. C. et al. Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃. **Chemosphere**, v. 89, n. 10, p. 1195–1201, 2012.

ÁVILA-LÓPEZ, M. A.; LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. CO₂ adsorption and its visible-light-driven reduction using CuO synthesized by an eco-friendly sonochemical method. **Journal of Photochemistry & Photobiology, A:**

Chemistry, v. 382, n. March, p. 111933, 2019.

AQUASTAT – FAO's Global Information System on Water and Agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations. <www.fao.org> acessado em 21/04/2020.

BACCARO, A.; GUTZ, I. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326–339, 2018.

BADNORE, A. U.; PANDIT, A. B. Effect of pH on sonication assisted synthesis of ZnO nanostructures: Process details. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 122, n. September, p. 235–244, 2017.

BAFAQEER, A. et al. Applied Surface Science Synthesis of hierarchical ZnV₂O₆ nanosheets with enhanced activity and stability for visible light driven CO₂ reduction to solar fuels. **Applied Surface Science**, v. 435, p. 953–962, 2018.

BAGHERI, H.; SABER, A.; MOUSAVI, S. R. Immersed solvent microextraction of phenol and chlorophenols from water samples followed by gas chromatography – mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1046, p. 27–33, 2004.

BAHADUR, L.; KUSHWAHA, S. Structural and optical properties of tripod-like ZnO thin film and its application in dye-sensitized solar cell. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, n. 7, p. 2001–2008, 2013.

BALTRUSAITIS, J. et al. Carbon dioxide adsorption on oxide nanoparticle surfaces. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 2–3, p. 471–481, 2011.

BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. **Advanced Materials**, v. 22, n. 10, p. 1039–1059, 2010.

BEHRENS, M. et al. Minerals as model compounds for Cu/ZnO catalyst precursors: structural and thermal properties and IR spectra of mineral and synthetic (zincian) malachite, rosasite and aurichalcite and a catalyst precursor mixture. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 10, p. 1347–1357, 2009.

BEHRENS, M. et al. Understanding the complexity of a catalyst synthesis: Coprecipitation of mixed Cu,Zn,Al hydroxycarbonate precursors for Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts investigated by titration experiments. **Applied Catalysis A: General**, v. 392, n. 1–2, p. 93–102, 2011.

BEHRENS, M.; GIRGSDIES, F. Structural effects of Cu/Zn substitution in the malachite-rosasite system. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 636, n. 6, p. 919–927, 2010.

BEHRENS, M.; SCHLÖGL, R. How to prepare a good Cu/ZnO catalyst or the role of solid state chemistry for the synthesis of nanostructured catalysts. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 639, n. 15, p. 2683–2695, 2013.

BELAISSA, Y. et al. A new hetero-junction p-CuO/n-ZnO for the removal of amoxicillin by photocatalysis under solar irradiation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 68, p. 254–265, 2016.

BENHEBAL, H. et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol – gel process. **Alexandria Engineering Journal**, v. 52, p. 517–523, 2013.

BHARATHI, P. et al. Enhanced charge transfer and separation of hierarchical CuO/ZnO composites: The synergistic effect of photocatalysis for the mineralization of organic pollutant in water. **Applied Surface Science**, v. 484, n. December 2018, p. 884–891, 2019.

BHATTE, K. D. et al. One pot green synthesis of nano sized zinc oxide by sonochemical method. **Materials Letters**, v. 77, p. 93–95, 2012.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. DESREGULADORES ENDÓCRINOS NO MEIO AMBIENTE: EFEITOS E CONSEQUÊNCIAS. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 651–666, 2007.

BISWAS, I. et al. Nanostructured ZnO thin film with improved optical and electrochemical properties prepared by hydrothermal electrochemical deposition technique. **Micro and Nano Letters**, v. 11, n. 7, p. 351–355, 2016.

BOLTS, J. M.; WRIGHTON, M. S. Correlation of photocurrent-voltage curves with flat-band potential for stable photoelectrodes for the photoelectrolysis of water. **Journal of Physical Chemistry**, v. 80, n. 24, p. 2641–2645, 1976.

BRITO, J. F. DE. **Estudo da redução fotocatalítica e fotoeletrocatalítica de CO₂ em meio aquoso sobre Cu/Cu₂O, TiO₂/Pt, CuNbO₃-CuO e Cu_{0,85}Zn_{0,15}Nb₂O₆ como catalisadores para formação de metanol.** [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2013

BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G.; PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 3, p. 3531–3555, 2018.

CAHINO, A. M. et al. Characterization and evaluation of ZnO / CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13628–13636, 2019.

CAI, L. N. et al. The choice of precipitant and precursor in the co-precipitation synthesis of copper manganese oxide for maximizing carbon monoxide oxidation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 360, p. 35–41, 2012.

CAMARILLO, R. et al. Enhancing the photocatalytic reduction of CO₂ with undoped and Cu-doped TiO₂ nanofibers synthesized in supercritical medium. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 147, n. February, p. 70–80, 2019.

CAO, F.; WANG, T.; JI, X. Enhanced visible photocatalytic activity of tree-like

ZnO/CuO nanostructure on Cu foam. **Applied Surface Science**, v. 471, n. November 2018, p. 417–424, 2019.

ČERNÁK, J. et al. Copper/Zinc Oxide Catalysts. Part XII. Solid Solution Formation in the CuO/ZnO System. X-Ray Powder Diffraction Study. **Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly**, n. 135, p. 1081–1088, 2004.

CERRÓN-CALLE, G. A. et al. Photoelectrocatalytic decolorization of azo dyes with nano-composite oxide layers of ZnO nanorods decorated with Ag nanoparticles. **Chemosphere**, v. 219, p. 296–304, 2019.

CHANGANAQUI, K. et al. ZnO/TiO₂/Ag₂Se nanostructures as photoelectrocatalysts for the degradation of oxytetracycline in water. **Electrochimica Acta**, v. 331, 2020.

CHATKAEWSUEB, S.; SAYSUNEE, N.; TAMA EKONG, N. The synthesis and characterization of p-CuO / n-ZnO nanoparticles synthesized by chemical method. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 5, p. 6111–6117, 2017.

CHEN, P. et al. Photoelectrocatalytic carbon dioxide reduction: Fundamental, advances and challenges. **Nano Materials Science**, n. April, 2021.

CHENG, M. et al. Visible light responsive CdS sensitized TiO₂ nanorod array films for efficient photocatalytic reduction of gas phase CO₂. **Molecular Catalysis Journal**, v. 448, n. October 2017, p. 185–194, 2018.

CHIOU, C. H.; WU, C. Y.; JUANG, R. S. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, n. 2, p. 322–329, 2008.

CHU, S. et al. Tunable Syngas Production from CO₂ and H₂O in an Aqueous Photoelectrochemical Cell. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 46, p. 14262–14266, 2016.

CUI, W. et al. Polyaniline hybridization promotes photo-electro-catalytic removal of organic contaminants over 3D network structure of rGH-PANI/TiO₂ hydrogel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 232, n. January, p. 232–245, 2018.

CURCÓ, D. et al. Photocatalysis and radiation absorption in a solar plant.pdf. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 44, p. 199–217, 1996.

CUSCÓ, R. et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 16, p. 165202, 2007.

DAS, A.; WARY, R. R.; NAIR, R. G. Cu modified ZnO nanoflakes: An efficient visible light-driven photocatalyst and a promising photoanode for dye sensitized solar cell (DSSC). **Solid State Sciences**, v. 104, n. May, p. 106290, 2020.

DAS, S.; SRIVASTAVA, V. C. An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications. **Nanotechnology Reviews**, v. 7, n. 3, p. 267–282, 2018.

DASIREDDY, V. D. B. C.; LIKOZAR, B. The role of copper oxidation state in Cu / ZnO / Al₂O₃ catalysts in CO₂ hydrogenation and methanol productivity. **Renewable Energy**, v. 140, p. 452–460, 2019.

DE ALMEIDA, J. et al. Contribution of CuxO distribution, shape and ratio on TiO₂ nanotubes to improve methanol production from CO₂ photoelectroreduction. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 24, n. 11–12, p. 3013–3028, 2020.

DE ALVARENGA, G. et al. Recent trends of micro and nanostructured conducting polymers in health and environmental applications. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 879, p. 114754, 2020.

DE BRITO, J. F. et al. Photoelectrochemical reduction of CO₂ on Cu/Cu₂O films: Product distribution and pH effects. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 302–309, 2015.

DE BRITO, J. F.; ZANONI, M. V. B. On the application of Ti/TiO₂/CuO n-p junction semiconductor: A case study of electrolyte, temperature and potential influence on CO₂ reduction. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 264–271, 2017.

DE LA CRUZ, P. T. S. et al. Preparation of FTO/Cu₂O Electrode Protected by PEDOT:PSS and Its Better Performance in the Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to Methanol. **Electrocatalysis**, p. 13–16, 2020.

DE LIZ, M. V. et al. Suspended and immobilized TiO₂ photocatalytic degradation of estrogens: Potential for application in wastewater treatment processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 2, p. 380–389, 1 fev. 2018.

DEWIL, R. et al. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, p. 93–99, 2017.

DIAO, K. et al. Enhanced sensing performance and mechanism of CuO nanoparticle-loaded ZnO nanowires: Comparison with ZnO-CuO core-shell nanowires. **Applied Surface Science**, v. 459, n. February, p. 630–638, 2018.

DIDENKO, Y. T.; MCNAMARA, W. B.; SUSLICK, K. S. Hot spot conditions during cavitation in water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 24, p. 5817–5818, 1999.

DINESH, B.; SARASWATHI, R. Electrochemical synthesis of nanostructured copper-curcumin complex and its electrocatalytic application towards reduction of 4-nitrophenol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 253, n. September, p. 502–512, 2017.

DING, P. et al. Photocathode engineering for efficient photoelectrochemical CO₂ reduction. **Materials Today Nano**, v. 10, 2020.

DING, Y. et al. Photoelectrochemical activity of liquid phase deposited TiO₂ film for degradation of benzotriazole. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 96–103, 2010.

DODDS, W. K. **Freshwater Ecology. Concepts and Environmental Applications**. [s.l.] Academic Press, 2002.

DUBAL, D. P. et al. CuO cauliflower-like structures for supercapacitor application: Novel potentiodynamic deposition. **Materials Research Bulletin**, v. 48, n. 2, p. 923–928, 2013.

ESA-European Space Agency; Coronavirus lockdown leading to drop in pollution across Europe, 27/03/2020. <www.esa.int> acessado em 14/04/2020

ESCOBEDO-MORALES, A. et al. Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. **Heliyon**, v. 5, n. 4, p. 1–19, 2019.

FAHEEM, M. et al. Rapid Single-Step Synthesis and Crystal Structure Analysis of Cu:ZnO Photocatalyst for Efficient Degradation of Reactive Dyes Under UV–Visible Light Irradiation. **Arabian Journal for Science and Engineering**, 2022.

FAN, M. et al. Liquid phase deposition of ZnO film for photoelectrocatalytic degradation of p-nitrophenol. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 17, p. 104–109, 2014.

FERRY, J. L.; GLAZE, W. H. Photocatalytic Reduction of Nitroorganics over Illuminated Titanium Dioxide: Electron Transfer between Excited-State TiO₂ and Nitroaromatics. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 5647, n. 97, p. 2239–2244, 1998.

Footprintnetwork: Three Visualizations for Footprint Trends, 1961-2014; e Sustainable Development. Sustainable development is successful only when it improves people's well-being without degrading the environment. <www.footprintnetwork.org> e <data.footprintnetwork.org> acessado em 10/04/2020 e 04/2022.

FREESPECTRALDATABASE- Disponível em: <https://spectrabase.com/>

FÜGER, A. et al. Oxygen isotope fractionation during smithsonite formation from aqueous solutions. **Chemical Geology**, v. 495, p. 76–89, 2018.

GAMI, A. A. et al. Phenol and Phenolic Compounds Toxicity. **Journal of Environmental Microbiology and Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 11–23, 2014.

GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 221–257, 2014.

GAO, W.; PERROT, H.; SEL, O. Tracking the interfacial charge transfer behavior of hydrothermally synthesized ZnO nanostructures: Via complementary electrogravimetric methods. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 42, p. 27140–27148, 2018.

GAYA, U. I. **Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids**. [s.l.] Springer, 2014.

GAYA, U. I.; ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 9, n. 1, p. 1–12, 2008.

GEISSEN, V. et al. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. **International Soil and Water Conservation Research**, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GETOFF, N. Reduktion der Kohlensäure in wässriger Lösung unter Einwirkung von UV-Licht *. **Naturforschung**, v. 17b, p. 87–90, 1962.

GHORBANI, H. et al. Simultaneous measurement of formic acid, methanol and ethanol in vitreous and blood samples of postmortem by headspace GC-FID. **Journal of Occupational Medicine and Toxicology**, v. 13, n. 1, p. 4–11, 2018.

GOGOI, A. et al. Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, n. December 2017, p. 169–180, 2018.

GOULART, L. A. et al. Towards a higher photostability of ZnO photo-electrocatalysts in the degradation of organics by using MMO substrates. **Chemosphere**, v. 271, p. 129451, 2021.

GUO, Q. et al. Core-shell structured ZnO@Cu-Zn-Al layered double hydroxides with enhanced photocatalytic efficiency for CO₂ reduction. **Catalysis Communications**, v. 77, p. 118–122, 2016.

GUO, Q. et al. Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges. **Advanced Materials**, v. 31, n. 50, p. 1–26, 2019.

HALMANN, M. Photoelectrochemical reduction of aqueous carbon dioxide on p-type gallium phosphide in liquid junction solar cells. **Nature**, v. 275, p. 115–116, 1978.

HAN, C. et al. Catalysis for Environmental Applications. **Sustainable Catalysis**, n. January, p. 207–230, 2018.

HAN, Y. et al. Copper decorated ZnO nanowires material: Growth, optical and photoelectrochemical properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 835, p. 155339, 2020.

HANKIN, A. et al. Flat band potential determination: Avoiding the pitfalls. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 45, p. 26162–26176, 2019.

HONG, J. et al. Photocatalytic reduction of CO₂: A brief review on product analysis and systematic methods. **Analytical Methods**, v. 5, n. 5, p. 1086–1097, 2013.

HONGPO, K. **PHOTOCATALYTIC REDUCTION OF CO₂ TO METHANOL ON Cu/ZnO NANOSTRUCTURES**. [s.l.] Burapha University, 2016

HU, H. C.; CHAI, X. S. Determination of methanol in pulp washing filtrates by desiccated full evaporation headspace gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1222, p. 1–4, 2012.

HUANG, Y. et al. Enhanced Photoreduction Activity of Carbon Dioxide over Co₃O₄ / CeO₂ Catalysts under Visible Light Irradiation. v. 2015, 2015.

HUMAYUN, M. et al. Modification strategies of TiO₂ for potential applications in photocatalysis: A critical review. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 11, n. 2, p. 86–102, 2018.

IBGE; COORDENAÇÃO DE POPULAÇÃO E INDICADORES SOCIAIS. **Pesquisa nacional de saneamento básico: abastecimento de água e esgoto sanitário**. [s.l: s.n.].

IHME- Institute for Health Metrics and Evaluation, GHDx- Global Health Data Exchange <ghdx.healthdata.org/gbd-results-tool>, Location: global; Year: 2017; Risk: Unsafe water, sanitation, and handwashing and air pollution; Age: all; Sex: both. Acessado em 15/06/2022

IPCC. **Climate Change 2014: Synthesis Report**. [s.l: s.n.].

IPCC. Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change,. **Ipcc - Sr15**, v. 2, n. October, p. 17–20, 2018.

IPCC. Climate Change 2022 Impacts, Adaptation and Vulnerability Summary for Policymakers. **Working Group II contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, p. 63, 2022.

IQBAL, M. et al. Cu₂O-tipped ZnO nanorods with enhanced photoelectrochemical performance for CO₂ photoreduction. **Applied Surface Science**, v. 443, p. 209–216, 2018.

JAN, T. et al. Structural , Raman and optical characteristics of Sn doped CuO nanostructures : A novel anticancer agent. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 13074–13079, 2015.

JANANI ARCHANA, K.; CHRISTY PREETHA, A.; BALASUBRAMANIAN, K. Influence of Urbach energy in enhanced photocatalytic activity of Cu doped ZnO nanoparticles. **Optical Materials**, v. 127, n. March, p. 112245, 2022.

JANCZAREK, M.; KOWALSKA, E. On the Origin of Enhanced Photocatalytic Activity of Copper-Modified Titania in the Oxidative Reaction Systems. **Catalysts**, v. 7, n. 11, p. 317, 2017.

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

JEŠIĆ, D. et al. Engineering photocatalytic and photoelectrocatalytic CO₂ reduction reactions: Mechanisms, intrinsic kinetics, mass transfer resistances, reactors and multi-scale modelling simulations. **Chemical Engineering Journal**, v. 407, n. August 2020, p. 126799, 2021.

JIA, W. et al. Evidence of the formation mechanism of ZnO in aqueous solution. **Materials Letters**, v. 82, p. 99–101, 2012.

JIA, X. et al. Using sonochemistry for the fabrication of hollow ZnO microspheres. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 2, p. 284–287, 2010.

JIANG, J. et al. A novel non-enzymatic glucose sensor based on a Cu-nanoparticle-modified graphene edge nanoelectrode. **Analytical Methods**, v. 9, n. 14, p. 2205–2210, 2017a.

JIANG, T. et al. Controllable fabrication of CuO nanostructure by hydrothermal method and its properties. **Applied Surface Science**, v. 311, p. 602–608, 2014.

JIANG, X. et al. Microstructure characters of Cu/ZnO catalyst precipitated inside microchannel reactor. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 423, p. 457–462, 2016.

JIANG, Z. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ to methanol by three-dimensional hollow structures of Bi₂WO₆ quantum dots. **Applied Catalysis B, Environmental**, v. 219, p. 209–215, 2017b.

JIN, Q.; KIRK, M. F. Thermodynamic and kinetic response of microbial reactions to high CO₂. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, n. NOV, 2016.

KADAM, A. N. et al. Morphological evolution of Cu doped ZnO for enhancement of photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 710, p. 102–113, 2017.

KARIM, K. M. R. et al. Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol on p-type CuFe₂O₄ under visible light irradiation. **International Journal of**

Hydrogen Energy, v. 43, n. 39, p. 18185–18193, 2018.

KARIM, K. M. R. et al. Photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol over CuFe₂O₄@PANI photocathode. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. xxxx, 2020.

KASSEGN WELDEGEBRIEAL, G. Synthesis method, antibacterial and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles for azo dyes in wastewater treatment: a review. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 120, n. June, p. 108140, 2020.

KHAN, H. R. et al. Photocatalytic removal of carcinogenic reactive red S3B dye by using ZnO and Cu doped ZnO nanoparticles synthesized by polyol method: A kinetic study. **Solar Energy**, v. 173, n. June, p. 875–881, 2018.

KHAN, S. et al. Emerging contaminants of high concern for the environment: Current trends and future research. **Environmental Research**, v. 207, n. November 2021, p. 112609, 2022.

KHORSAND ZAK, A. et al. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 395–400, 2013.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. **Materials**, v. 7, n. 4, p. 2833–2881, 2014.

KOMAGUCHI, K. et al. Photoinduced electron transfer from anatase to rutile in partially reduced TiO₂ (P-25) nanoparticles: An ESR study. **Chemical Physics Letters**, v. 428, n. 4–6, p. 338–342, 2006.

KOSINSKI LIMA, N. et al. Determination of volatile organic compounds in eucalyptus fast pyrolysis bio-oil by full evaporation headspace gas chromatography. **Talanta**, v. 176, n. August 2017, p. 47–51, 2018.

KUANG, P. Y. et al. Facile Construction of Dual p-n Junctions in CdS/Cu₂O/ZnO Photoanode with Enhanced Charge Carrier Separation and Transfer Ability. **ACS Omega**, v. 2, n. 3, p. 852–863, 2017.

KUMAR, S.; OJHA, K.; GANGULI, A. K. Interfacial Charge Transfer in Photoelectrochemical Processes. **Advanced Materials Interfaces**, v. 4, n. 7, p. 1600981, 2017.

KUMAR, V. et al. Influence of ultrasonication times on the tunable colour emission of ZnO nanophosphors for lighting applications. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 4, p. 1549–1556, 2014.

KURTAN, U. et al. Influence of calcination rate on morphologies and magnetic properties of MnFe₂O₄ nanofibers. **Ceramics International**, v. 42, n. 16, p. 18189–18195, 2016.

LAM, S. et al. Transition metal oxide loaded ZnO nanorods: Preparation, characterization and their UV – vis photocatalytic activities. **SEPARATION AND**

PURIFICATION TECHNOLOGY, v. 132, p. 378–387, 2014.

LAURANCE, W. F. The Anthropocene. **Current Biology**, v. 29, n. 19, p. R953–R954, 2019.

LEBRETON, L. et al. Evidence that the Great Pacific Garbage Patch is rapidly accumulating plastic. **Scientific Reports**, p. 1–15, 2018.

LI, A. et al. Adjusting the Reduction Potential of Electrons by Quantum Confinement for Selective Photoreduction of CO₂ to Methanol *Angewandte Chemie*. **Angewandte Chemie**, v. 58, p. 3804–3808, 2019.

LI, B. et al. Shape-controlled synthesis of Cu₂O nano/microcrystals and their antibacterial activity. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 74, n. 12, p. 1842–1847, 2013.

LI, B.; WANG, Y. Facile synthesis and photocatalytic activity of ZnO-CuO nanocomposite. **Superlattices and Microstructures**, v. 47, n. 5, p. 615–623, 2010.

LI, C. et al. Environmental Science Positive onset potential and stability of Cu₂O-based photocathodes in water splitting by atomic layer deposition of a Ga₂O₃ buffer layer. **Energy and Environmental Science**, v. 8, p. 1493–1500, 2015.

LI, F. M. et al. Low temperature (< 100 °C) deposited P-type cuprous oxide thin films: Importance of controlled oxygen and deposition energy. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 4, p. 1278–1284, 2011.

LI, J. et al. Facile electrodeposition of environment-friendly Cu₂O/ZnO heterojunction for robust photoelectrochemical biosensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 191, p. 619–624, 2014.

LI, J.; WU, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: A review. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, n. 3, p. 1360–1384, 2015.

LI, Z.; PAN, X.; YI, Z. Photocatalytic oxidation of methane over CuO-decorated ZnO nanocatalysts. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 7, n. 2, p. 469–475, 2019.

LIN, Y.; YANG, J.; ZHOU, X. Controlled synthesis of oriented ZnO nanorod arrays by seed-layer-free electrochemical deposition. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 4, p. 1491–1494, 2011.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nature Materials**, v. 10, n. 12, p. 911–921, 2011.

LIU, E. et al. Photocatalytic Reduction of CO₂ into Methanol over Ag/TiO₂ Nanocomposites Enhanced by Surface Plasmon Resonance. **Plasmonics**, v. 9, n. 1, p. 61–70, 2014.

LIU, E. et al. A facile strategy to fabricate plasmonic Cu modified TiO₂ nano-flower films for photocatalytic reduction of CO₂ to methanol. **Materials Research Bulletin**, v. 68, p. 203–209, 2015.

LIU, K. et al. Photocatalytic property of ZnO microrods modified by Cu₂O nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 552, p. 299–303, 2013.

LIU, Z. et al. Fabrication and photocatalysis of CuO / ZnO nano-composites via a new method. **Materials Science and Engineering B**, v. 150, p. 99–104, 2008.

LOW, J. et al. Heterojunction Photocatalysts. **Advanced Materials**, p. 16041694, 2017.

LUÉVANO-HIPÓLITO, E.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles and its use as photocatalyst in H₂ generation. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 226, n. September, p. 223–233, 2017.

MAJUMDER, S. et al. Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management ZnO based nanomaterials for photocatalytic degradation of aqueous pharmaceutical waste solutions – A contemporary review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 14, n. June, p. 100386, 2020.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A.; SDA, S. DE D. A.; CGAL, C. G. DE A. L. **Manual de Métodos de Análises de Bebidas e Vinagres Manual de Métodos de Análises de Bebidas e Vinagres**. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/laboratorios/legislacoes-e-metodos/arquivos-metodos-da-area-bev-iqa/destilados-16-alcool-metilico.pdf/view>>.

MAPA, MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E A.; SDA, S. DE D. A.; CGAL, C. G. DE A. L. Pesquisa de formaldeído em Leite Pesquisa de formaldeído em Leite. **Laboratório Nacional Agropecuário - LANAGRO/RS; Laboratório de Produtos de Origem Animal; Método de Ensaio - MET. Pesquisa de formaldeído em Leite**, p. 4–7, 2013.

MARCUS, Y. Ionic Radii in Aqueous Solutions. **Chemical Reviews**, v. 88, n. 8, p. 1475–1498, 1988.

MARINHO, B. A. et al. TiO₂ and ZnO mediated photocatalytic degradation of E₂ and EE₂ estrogens. **Photochem. Photobiol. Sci.**, v. 12, n. 4, p. 678–683, 2013.

MARSCHALL, R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. **Advanced Functional Materials**, v. 24, p. 2421–2400, 2014.

MAURINO, V. et al. A proof of the direct hole transfer in photocatalysis: The case of melamine. **Applied Catalysis A: General**, v. 521, p. 57–67, 2016.

MEMMING, R. **Semiconductor Electrochemistry**. 2. ed. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015.

MENG, X. et al. Nanometals for Solar-to-Chemical Energy Conversion: From Semiconductor-Based Photocatalysis to Plasmon-Mediated Photocatalysis and Photo-Thermocatalysis. **Advanced Materials**, v. 28, n. 32, p. 6781–6803, 2016.

MESHARAM, S. P. et al. Cu doped ZnO microballs as effective sunlight driven photocatalyst. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7482–7489, 2016.

MILLER, G. T.; SPOOLMAN, S. **Living in the environment: Concepts, Connections and Solutions**. 16. ed. [s.l.] Brooks Cole, 2008.

MILLS, A.; HILL, C.; ROBERTSON, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 237, p. 7–23, 2012.

MINERO, C. et al. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 8964–8972, 2000.

MIYAUCHI, M. et al. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 6, p. 2812–2816, 2002.

MONSHI, A.; FOROUGHI, M. R.; MONSHI, M. R. Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 2012, n. September, p. 154–160, 2012.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.

MOUSAVI-KAMAZANI, M. Facile sonochemical-assisted synthesis of Cu / ZnO / Al₂O₃ nanocomposites under vacuum : Optical and photocatalytic studies. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 58, n. December 2018, p. 104636, 2019.

MURTHY, M. et al. A Model for the Galvanostatic Deposition of Nickel Hydroxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 143, n. 7, p. 2319–2327, 1996.

NANDAL, N.; JAIN, S. L. A review on progress and perspective of molecular catalysis in photoelectrochemical reduction of CO₂. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 451, p. 214271, 2022.

Nações Unidas - World Population Prospects 2019
Wallchart.<www.unpopulation.org> acessado em 17/04/2020

NASROLLAHI, Z. et al. Environmental pollution, economic growth, population, industrialization, and technology in weak and strong sustainability: using STIRPAT model. **Environment, Development and Sustainability**, v. 22, n. 2, p. 1105–1122, 2020.

NASSAR, M. Y.; MOUSTAFA, M. M.; TAHA, M. M. Hydrothermal tuning of the morphology and particle size of hydrozincite nanoparticles using different counterions to produce nanosized ZnO as an efficient adsorbent for textile dye removal. **RSC Advances**, v. 6, n. 48, p. 42180–42195, 2016.

NOLAN, M.; ELLIOTT, S. D. The p-type conduction mechanism in Cu₂O: A first principles study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 45, p. 5350–5358, 2006.

NOMAN, M. T. et al. One-Pot sonochemical synthesis of ZnO nanoparticles for photocatalytic applications, modelling and optimization. **Materials**, v. 13, n. 1, p. 14, 2020.

NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 4, p. 16–19, 2009.

NUNES, D. et al. Structural, optical, and electronic properties of metal oxide nanostructures. In: **Metal Oxide Nanostructures**. Elsevier ed. [s.l: s.n.]. p. 59–102.

OLAH, G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. **Angewandte Chemie**, p. 1–334, 2005.

OLIVEIRA, M. C. et al. Connecting theory with experiment to understand the photocatalytic activity of CuO–ZnO heterostructure. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9446–9454, 2020.

ONG, C. B.; NG, L. Y.; MOHAMMAD, A. W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, n. August 2017, p. 536–551, 2018.

ORTON, D. J. et al. One-step extraction and quantitation of toxic alcohols and ethylene glycol in plasma by capillary gas chromatography (GC) with flame ionization detection (FID). **Clinical Biochemistry**, v. 49, n. 1, p. 132–138, 2016.

OTHMAN, A. A. et al. Influence of Cu doping on structural, morphological, photoluminescence, and electrical properties of ZnO nanostructures synthesized by ice-bath assisted sonochemical method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 683, p. 399–411, 2016.

OurWorld in Data: Air Pollution <ourworldindata.org> acessado em 13/04/2020 e 15/06/2022

Overshootday < www.overshootday.org> acessado em 14/04/2020 e 03/2022

PAN, Z. et al. Highly Efficient Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to Methanol by a p–n Heterojunction CeO₂/CuO/Cu Catalyst. **Nano-Micro Letters**, v.

12, n. 1, 2020.

PARK, J. S.; BROWN, M. T.; HAN, T. Phenol toxicity to the aquatic macrophyte *Lemna paucicostata*. **Aquatic Toxicology**, v. 106–107, p. 182–188, 2012.

PARRINO, F. et al. Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 61, n. 2, p. 163–213, 2019.

PAYRA, S. et al. A correlation story of syntheses of ZnO and their influence on photocatalysis. **Advanced Powder Technology**, v. 31, n. 2, p. 510–520, 2020.

PEDROZA-HERRERA, G. et al. Evaluation of the Photocatalytic Activity of Copper Doped TiO₂ nanoparticles for the Purification and/or Disinfection of Industrial Effluents. **Catalysis Today**, v. 341, n. September 2018, p. 37–48, 2020.

PERILLO, P. M.; ATIA, M. N. Solar-assisted photodegradation of methyl orange using Cu-doped ZnO nanorods. **Materials Today Communications**, v. 17, n. August, p. 252–258, 2018.

PETRIE, B.; BARDEN, R.; KASPRZYK-HORDERN, B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. **Water Research**, v. 72, n. 0, p. 3–27, 2015.

PORTA, P. et al. Characterization of copper-zinc mixed oxide system in relation to different precursor structure and morphology. **Solid State Ionics**, v. 45, n. 1–2, p. 35–41, 1991.

PubChem banco de dados < <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/> > acessado em 06/2022.

QAMAR, M. et al., Synthesis, characterization, and sunlight mediated photocatalytic activity of CuO coated ZnO for the removal of Nitrophenols. **ACS Applied Materials and Interfaces**. v. 7, p. 8757-8769, 2015.

RADECKA, M. et al. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. **Journal of Power Sources**, v. 181, n. 1, p. 46–55, 2008.

RAJENDRAN, S. et al. CuO-ZnO-PANI a lethal p-n-p combination in degradation of 4-chlorophenol under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, v. 416, n. December 2020, p. 125989, 2021.

REYES-CORONADO, D. et al. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile. **Nanotechnology**, v. 19, n. 14, 2008.

REZAPOUR, M.; TALEBIAN, N. Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis

methods and reaction media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, n. 1–2, p. 249–255, 2011.

REZAUL KARIM, K. M. et al. Photoelectrochemical reduction of carbon dioxide to methanol on p-type CuFe₂O₄ under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 39, p. 18185–18193, 2018.

ROCHKIND, M.; PASTERNAK, S.; PAZ, Y. Using Dyes for Evaluating Photocatalytic Properties: A Critical Review. **Molecules**, v. 20, n. 1, p. 88–110, 2014.

RODRIGUES, M. B. Degradação de espécies de relevância ambiental utilizando-se processos oxidativos avançados. p. 125, 2001.

ROPHAEL, M. W.; KHALIL, L. B.; M M MOAWAD. The reduction of aqueous carbonate to methanol, photocatalysed by TiO₂ phthalocyanine. **Vaccum**, v. 41, p. 143–146, 1990.

RRUFF (banco de dados) - <<http://rruff.info/>>, da base de estruturas cristalinas da capes - <<https://bdec.dotlib.com.br/inicio>>.

RYU, J.; CHOI, W. Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO and Multiactivity Test for Water Treatment Application Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO₂ and Multiactivity Test for Water Treatment Application. **Environ. Sci. Technol**, v. 42, n. 1, p. 294–300, 2008.

SAHU, D. et al. Microstructural and optical investigations on sonochemically synthesized Cu doped ZnO nanobricks. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 11041–11049, 2014.

SAKTHIVEL, S. et al. Solar photocatalytic degradation of azo dye: Comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 77, n. 1, p. 65–82, 2003.

SALEHMIN, M. N. I. et al. Recent advances on state-of-the-art copper (I/II) oxide as photoelectrode for solar green fuel generation: Challenges and mitigation strategies. **Applied Catalysis A: General**, v. 582, n. May, 2019.

SANG, W. et al. The effect of different exposed facets on the photoelectrocatalytic degradation of o-chlorophenol using p-type Cu₂O crystals. **Electrochimica Acta**, v. 231, p. 429–436, 2017.

SARAVANAN, R. et al. Enhanced photocatalytic activity of ZnO / CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. **Materials Science & Engineering C**, v. 33, n. 1, p. 91–98, 2013.

SATO-BERRÚ, R. Y. et al. Micro-Raman investigation of transition-metal-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, p. 1073–1076, 2007.

ŠĆEPANOVIĆ, M. et al. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 9, p. 914–921, 2010.

SCHNEIDER, J. et al. Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials. **Chemical reviews**, v. 114, p. 9919–9986, 2014.

SCHNEIDER, J. T. **INVESTIGAÇÃO DA GERAÇÃO DE ESPÉCIES RADICALARES DURANTE A DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE UM SUBSTRATO ORGÂNICO MODELO**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2017.

SCHNEIDER, J. T. et al. Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, p. 15723, 2020.

SCHUMANN, J. et al. Promoting strong metal support interaction: Doping ZnO for enhanced activity of Cu/ZnO:M (M = Al, Ga, Mg) catalysts. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 6, p. 3260–3270, 2015.

SCUDERI, V. et al. Photocatalytic activity of CuO and Cu₂O nanowires. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 42, p. 89–93, 2016.

SHAO, Z. et al. Electrochemical deposition synthesis of ZnO-NA / Cu₂O-NPs type-II hierarchical heterojunction for enhanced photoelectrochemical degradation of methyl orange (MO). **Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry**, v. 364, n. July, p. 657–670, 2018.

SHEN, Q. et al. High-yield and selective photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to formate by metallic copper decorated Co₃O₄ nanotube arrays. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 9, p. 5828–5835, 2015.

SHERBININ, A. DE et al. Population and Environment. **Annu Rev Environ Resour**, v. 32, p. 345–373, 2007.

SHINDE, R. S. et al. Synthesis and Characterization of ZnO/CuO Nanocomposites as an Effective Photocatalyst and Gas Sensor for Environmental Remediation. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 32, n. 3, p. 1045–1066, 2022.

SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. 4 ed ed. [s.l.] Bookman, 2006.

SKOMPSKA, M.; ZAEBSKAR, K. Electrodeposition of ZnO Nanorod Arrays on Transparent Conducting Substrates – a Review. **Electrochimica Acta**, v. 127, p. 467–488, 2014.

SKOOG, D. A. . et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8 ed ed. [s.l.] Cengage Learning, 2006.

SLAMET et al. Effect of Copper Species in a Photocatalytic Synthesis of Methanol from Carbon Dioxide over Copper-doped Titania Catalysts. **World Applied Sciences Journal**, v. 6, n. 1, p. 112–122, 2009.

SOARES, A. L. et al. Evaluation of the electrocatalytical properties of NiCo(OH)₂ composite modified electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 765, p. 126–131, 2016.

STETS, S. et al. New insight into monitoring degradation products during the TiO₂-photocatalysis process by multivariate molecular spectroscopy. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 7, p. 6040–6046, 2017.

STETS, S. et al. Antituberculosis drugs degradation by UV-based advanced oxidation processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 353, p. 26–33, 2018.

STOILLOVA, D.; KOLEVA, V.; VASSILEVA, V. Infrared study of some synthetic phases of malachite (Cu₂(OH)₂CO₃)-hydrozincite (Zn₅(OH)₆(CO₃)₂) series. **Spectrochimica Acta - Part A**, v. 58, p. 2051–2059, 2002.

SU, D. et al. CuO single crystal with exposed {001} facets-A highly efficient material for gas sensing and Li-ion battery applications. **Scientific Reports**, v. 4, p. 1–9, 2014.

SU, Y. et al. Embedding Ag nanoparticles to construct BiOI/Ag/PANI with enhanced photoelectrocatalytic activity: A demonstration of the switch from type-II to Z-scheme. **Electrochimica Acta**, v. 344, p. 136144, 2020.

SUN, Z. et al. Photo-assisted methanol steam reforming on solid solution of Cu-Zn-Ti oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, n. April, p. 121909, 2019.

SUZUKI, H.; ARAKI, S.; YAMAMOTO, H. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 7, p. 54–60, 2015.

TARAKA, T. P. Y. et al. Controlled addition of Cu/Zn in hierarchical CuO/ZnO p-n heterojunction photocatalyst for high photoreduction of CO₂ to MeOH. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 31, n. October 2018, p. 207–214, 2019.

TAYLOR, S. et al. The Effect of Platinum Loading and Surface Morphology on Oxygen Reduction Activity. **Electrocatalysis**, v. 7, n. 4, p. 287–296, 2016.

The World Bank - <data.worldbank.org/indicator/>, acessado em 11/07/2022

TOLEDO, L. B. **ESTUDO DE DEGRADAÇÃO DE UM SUBSTRATO MODELO POR PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS SENSIBILIZADOS**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2018.

TORQUATO, L. D. M. et al. Relation between the nature of the surface facets and the reactivity of Cu₂O nanostructures anchored on TiO₂NT@PDA electrodes in the photoelectrocatalytic conversion of CO₂ to methanol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 261, n. June 2019, p. 118221, 2020.

TRAN, T. H. et al. Highly sensitive characteristic of surface enhanced Raman

scattering for CuO / Au core / shell nanowires substrate. **Ceramics International**, v. 48, n. 3, p. 3199–3205, 2022.

TRIVEDI, A. et al. A new route towards selective synthesis of supported Cu₂O and CuO nanoparticles under extremely mild condition. **Nano-Structures and Nano-Objects**, v. 6, p. 34–38, 2016.

TSENG, I. H.; WU, J. C. S.; CHOU, H. Y. Effects of sol-gel procedures on the photocatalysis of Cu/TiO₂ in CO₂ photoreduction. **Journal of Catalysis**, v. 221, n. 2, p. 432–440, 2004.

TUNCEL, D.; ÖKTE, A. N. ZnO@CuO derived from Cu-BTC for efficient UV-induced photocatalytic applications. **Catalysis Today**, v. 328, n. July 2018, p. 149–156, 2019.

Unesco, WWAP - Relatório Mundial das Nações Unidas sobre desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2019. Não deixar ninguém para trás. Fatos e dados. <www.unesco.org/water/wwap>

UNFCCC- *United Nations Framework Convention on Climate Change*. Disponível em: <<http://unfccc.int>>. Acessado em: 10/12/2017.

VALANT, A. LE et al. The Cu – ZnO synergy in methanol synthesis from CO₂, Part 1: Origin of active site explained by experimental studies and a sphere contact quantification model on Cu + ZnO mechanical mixtures. **Journal of Catalysis**, v. 324, p. 41–49, 2015.

VEERABHADRAIAH, S. R.; MAJI, S.; PANNEERSELVAM, A. Solvent influence on the formation of ZnO nanoparticles by sonochemical technique and evaluation of UV-blocking efficiency. **Journal of Crystal Growth**, v. 579, n. November 2021, p. 126430, 2022.

WALLER, D. et al. Copper-Zinc Oxide Catalysts; Activity in Relation to Precursor Structure and Morphology. **Farad. Discuss. Chem. Soc.**, v. 87, p. 107–120, 1989.

WAN, X. et al. Morphology controlled syntheses of Cu-doped ZnO, tubular Zn(Cu)O and Ag decorated tubular Zn(Cu)O microcrystals for photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 272, p. 58–68, 2015.

WANG, B. et al. Flexible paper sensor fabricated via in situ growth of Cu nanoflower on RGO sheets towards amperometrically non-enzymatic detection of glucose. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 238, p. 802–808, 2017.

WANG, J. et al. Free-standing ZnO-CuO composite nanowire array films and their gas sensing properties My IOPscience Free-standing ZnO – CuO composite nanowire array films and their gas sensing properties This article has been

downloaded from IOPscience . Please scroll do. **Nanotechnology**, v. 22, n. August, p. 325704, 2011.

WANG, J. et al. Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ to Paraffin Using p-n Heterojunctions. **iScience**, v. 23, n. 1, p. 100768, 2020a.

WANG, J. B. et al. Raman study for E₂ phonon of ZnO in Zn_{1-x}Mn_xO nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 8, 2005.

WANG, L. et al. Design, modification and application of semiconductor photocatalysts. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 590–602, 2018.

WANG, W.-W.; ZHU, Y. Synthesis of Needle-like and Flower-like Zinc Oxide by a Simple Surfactant-free Solution Method by a Simple Surfactant-free Solution Method. **Chemistry Letters**, v. 33, n. August 2004, p. 988, 2004.

WANG, W. et al. Synthesis of CuO nano- and micro-structures and their Raman spectroscopic studies. **CrystEngComm**, v. 12, n. 7, p. 2232–2237, 2010.

WANG, X. B. et al. Photoluminescence and Raman scattering of Cu-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 16, p. 6905–6909, 2007.

WANG, Y. et al. Catalysts in electro-, photo- and photoelectrocatalytic CO₂ reduction reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 40, p. 117–149, 2019a.

WANG, Y. et al. A pie-like structure double-sidedly assembled with ZnO-nanodisks vertically on Cu-nanoplates and its photochemical properties. **Chemosphere**, v. 259, p. 127292, 2020b.

WANG, Z. JUN et al. Photo-assisted methanol synthesis via CO₂ reduction under ambient pressure over plasmonic Cu/ZnO catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 250, n. February, p. 10–16, 2019b.

WARDMAN, P. Reduction Potentials of One Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 18, n. 4, p. 1637–1755, 1989.

WARREN, B. **X-Ray Diffraction**. New York: Dover Publication, 1990.

WEI, S. et al. Fabrication of CuO / ZnO composite films with cathodic co-electrodeposition and their photocatalytic performance. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 331, p. 112–116, 2010.

WILSON, S. S. et al. Interface stoichiometry control to improve device voltage and modify band alignment in ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 11, p. 3606–3610, 2014.

WINIARSKI, J. et al. XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions. **Journal of Spectroscopy**, v. 2018, p. 1–14, 2018.

World Depevelopment Indicators - <databank.worldbank.org>, Country: world; Series: population, total; Forest area; Total greenhouse gas emissions; and Renewable Internal Freshwater Resources- Acessado em 04/2020.

World Healf Organization < <https://www.who.int/>> acessado em 06/2022.

Worldometers <www.worldometers.info/population> acessado em 14/04/2020

WU, H. et al. Photocatalytic and Photoelectrochemical Systems: Similarities and Differences. **Advanced Materials**, v. 32, n. 18, p. 1904717, 2020.

WRI- *World Resources Institute*. Disponível em: <<http://www.wri.org>>. Acessado em: 22/11/2020.

XU, C. et al. Nanostructured materials for photocatalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 14, p. 3868–3902, 2019.

XU, H. et al. Environmental pollution, a hidden culprit for health issues. **Eco-Environment & Health**, v. 1, n. 1, p. 31–45, 2022.

XU, X. et al. Quantitative analysis of methanol in wastewater by GC-MS with direct injection or headspace SPME sample introduction. **Analytical Methods**, v. 4, n. 11, p. 3688–3694, 2012.

XU, X. L. et al. Polycrystalline ZnO thin films on Si (1 0 0) deposited by filtered cathodic vacuum arc. **Journal of Crystal Growth**, v. 223, n. 1–2, p. 201–205, 2001.

XUE, B. et al. Electrodeposition from ZnO nano-rods to nano-sheets with only zinc nitrate electrolyte and its photoluminescence. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 24, p. 10317–10321, 2011.

XUE, X. et al. Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on Co-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 43, n. 1, p. 61–64, 2012.

YADAV, M. S.; SINGH, N.; BOBADE, S. M. Zinc oxide nanoparticles and activated charcoal-based nanocomposite electrode for supercapacitor application. **Ionics**, v. 24, n. 11, p. 3611–3630, 2018.

YAMASHITA, H.; NISHIGUCHI, H.; KAMADA, N. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on TiO₂ and Cu/TiO₂ catalysts. **Res. Chem. Intermed.**, v. 20, n. 8, p. 815–823, 1994.

YANG, J.; ZHANG, W. DE; GUNASEKARAN, S. An amperometric non-enzymatic glucose sensor by electrodepositing copper nanocubes onto vertically well-aligned multi-walled carbon nanotube arrays. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, n. 1, p. 279–284, 2010.

YANG, X. et al. Photoelectrochemical CO₂ Reduction to Acetate on Iron-Copper Oxide Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 1, p. 177–180, 2017.

YANG, Y. et al. Efficient nanomaterials for harvesting clean fuels from electrochemical and photoelectrochemical CO₂ reduction. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 2, p. 510–537, 2018.

YIN, G. et al. Selective electro- or photo-reduction of carbon dioxide to formic acid using a Cu-Zn alloy catalyst. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 24, p. 12113–12119, 2017.

YOSHIDA, T. et al. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths. **Thin Solid Films**, v. 451–452, n. 3, p. 166–169, 2004.

YOUSSEF, Z. et al. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. **Dyes and Pigments**, v. 159, n. June, p. 49–71, 2018.

YU, J. et al. Photogenerated electron reservoir in hetero-p-n CuO–ZnO nanocomposite device for visible-light-driven photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI). **J. Mater. Chem. A**, v. 3, n. 3, p. 1199–1207, 2015.

YUAN, L.; XU, Y. Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels. **Applied Surface Science**, v. 342, p. 154–167, 2015.

ZAK, A. K. et al. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. **Ultrasonics - Sonochemistry**, v. 20, n. 1, p. 395–400, 2013.

ZHANG, C. Y. et al. A rapid method for simultaneously determining ethanol and methanol content in wines by full evaporation headspace gas chromatography. **Food Chemistry**, v. 183, p. 169–172, 2015a.

ZHANG, F. et al. Boosting the activity and stability of Ag-Cu₂O/ZnO nanorods for photocatalytic CO₂ reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, n. November 2019, p. 118380, 2020.

ZHANG, J. et al. A Nonenzymatic Glucose Sensor Based on a Copper Nanoparticle-Zinc Oxide Nanorod Array. **Analytical Letters**, v. 47, n. 7, p. 1147–1161, 2014a.

ZHANG, J. et al. Synthesis of ZnO Nanoparticles with Controlled Shapes, Sizes, Aggregations, and Surface Complex Compounds for Tuning or Switching the Photoluminescence. **Crystal Growth and Design**, v. 15, n. 7, p. 3144–3149, 2015b.

ZHANG, L. et al. Environmental Highly active TiO₂/g-C₃N₄/G photocatalyst with extended spectral response towards selective reduction of nitrobenzene. "**Applied Catalysis B, Environmental**", v. 203, p. 1–8, 2017.

ZHANG, L. et al. Embedded CuO nanoparticles@TiO₂-nanotube arrays for photoelectrocatalytic reduction of CO₂ to methanol. **Electrochimica Acta**, v. 283, p. 1507–1513, 2018.

ZHANG, Q. et al. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Pt-loaded TiO₂ catalyst. v. 148, p. 335–340, 2009.

ZHANG, Q. et al. CuO nanostructures: Synthesis, characterization, growth mechanisms, fundamental properties, and applications. **Progress in Materials Science**, v. 60, n. 1, p. 208–337, 2014b.

ZHANG, Y.; MU, J. Controllable synthesis of flower- and rod-like ZnO nanostructures by simply tuning the ratio of sodium hydroxide to zinc acetate. **Nanotechnology**, v. 18, p. 1–6, 2007.

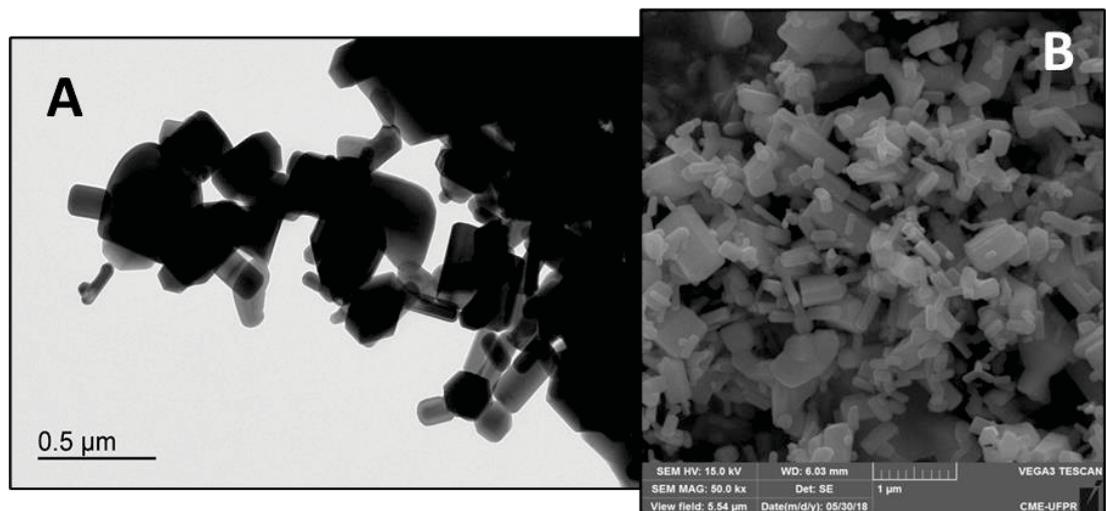
ZHENG, W. et al. The phase evolution and physical properties of binary copper oxide thin films prepared by reactive magnetron sputtering. **Materials**, v. 10, n. 7, p. 1–13, 2018.

ZHOU, M.; ANDREWS, L. Infrared spectra and density functional calculations of Cu(CO)₁₋₄, Cu(CO)₁₋₃ and Cu(CO)₁₋₃ in solid neon. **Journal of Chemical Physics**, v. 111, p. 4548, 1999.

APÊNDICE – CARACTERIZAÇÃO ZnO DA MERCK

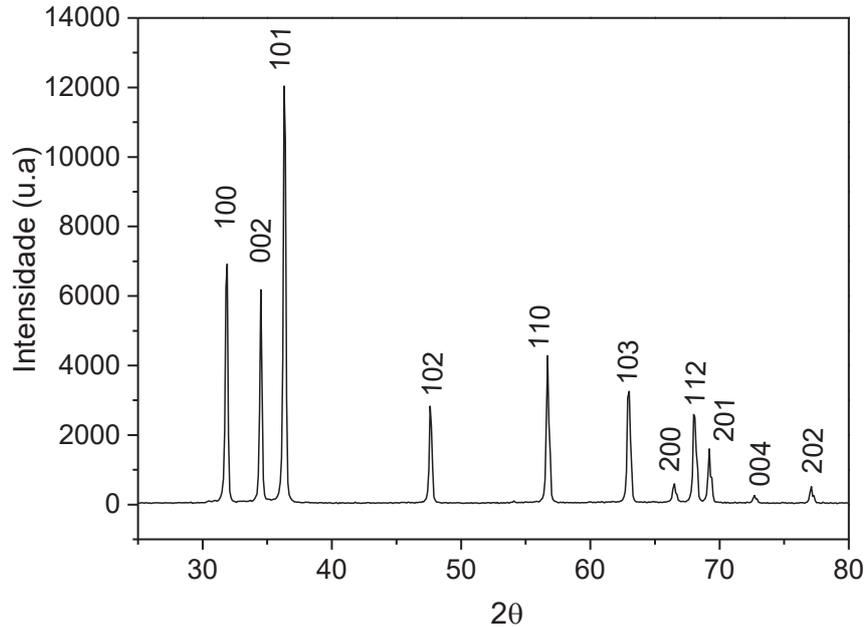
Uma vez que o foi utilizado o ZnO da Merck em alguns experimentos como um material padrão, algumas caracterizações foram feitas. As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de varredura (MEV) demonstram este material se apresenta em grande parte na forma de bastões, no entanto, outras estruturas podem ser observadas (FIGURA A 1). Além do mais, pode-se perceber que o ZnO apresenta partículas em escala praticamente micrométrica. Ainda apresenta padrão de difração característico do ZnO wurtzita e tamanho de cristalito de 38,61 nm (FIGURA A 2).

FIGURA A 1. IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO (A) E DE VARREADURA (B) DO ZnO DA MERCK



FONTE: As imagens foram gentilmente cedidas então pela aluna de doutorado Priscila Lagner da Silveira Estevão

FIGURA A 2. DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO ZnO DA MERCK



Fonte: Banco de Dados RRUFF da base de estruturas cristalinas da Capes.

RRUFF ID: Zincita – R060027

APÊNDICE – CÁLCULO DE BAND GAP

Um dos parâmetros mais relevantes associados aos fotocatalisadores é o band gap, que corresponde à barreira de energia que deve ser superada para provocar a sua ativação. Dentre as diversas formas existentes para o cálculo deste parâmetro destaca o método fundamentado no plot de Tauc, que relaciona a absorvância e o band gap de acordo com a EQUAÇÃO 1A (ESCOBEDO-MORALES et al., 2019; NOWAK; KAUCH; SZPERLICH, 2009). Uma vez que $F(R)$ (Função de Kubelka-Munk) é proporcional à absorvância a EQUAÇÃO 2A foi considerada (ESCOBEDO-MORALES et al., 2019).

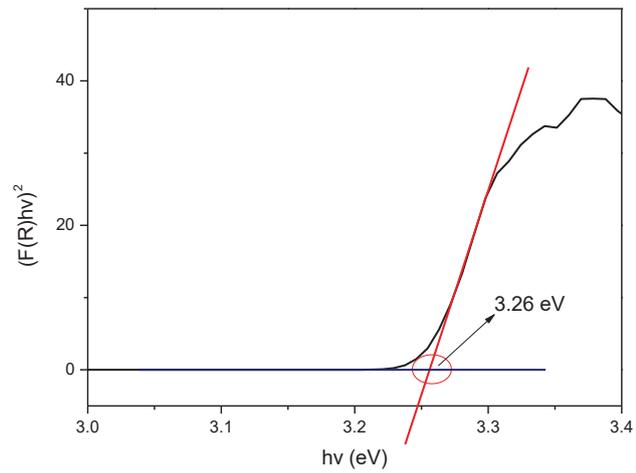
$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)^n \quad [1A]$$

$$(F(R)h\nu)^2 = A_2(h\nu - E_g)^n \quad [2A]$$

Onde: α é o coeficiente de absorção, A é a natureza da transição e n depende do mecanismo de transição, sendo 1 para uma transição direta, como é o caso do ZnO.

Após o plot de Tauc o band gap pode ser encontrado pela intersecção da tangente com a linha de base, como mostrado na FIGURA A3.

FIGURA A 3. PLOT DE TAUC E DEMONSTRAÇÃO DO CÁLCULO DO BAND GAP UTILIZANDO O ZnO DA MERCK COMO MODELO



ANEXOS

FIGURA A 4. DRX DE MATERIAS VIA PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDOS SEM TEMPERATURA

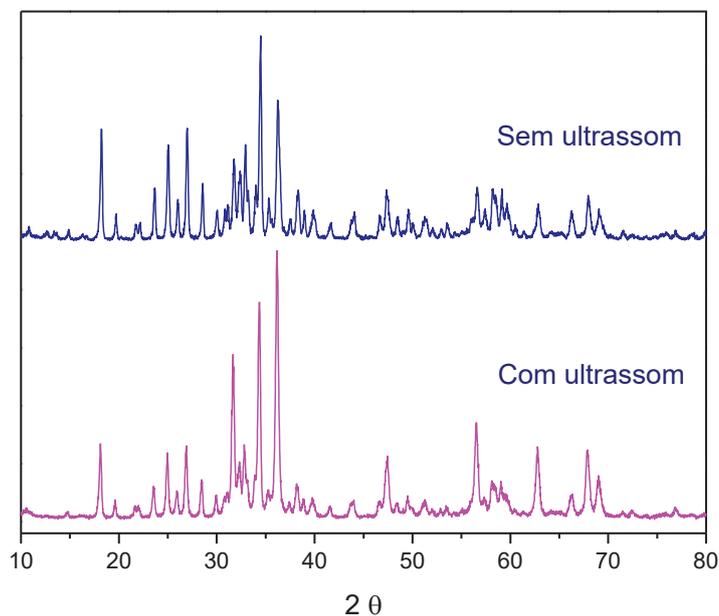


TABELA A 1. TAMANHOS DE CRISTALITOS DOS MATERIAIS SINTETIZADOS POR PRECIPITAÇÃO COM HIDRÓXIDO E POR PRECIPITAÇÃO COM CARBONATO

Material	2 θ	T	Material	2 θ	T
HNZn ₁ Cu ₀	31,62	25,4	USCNZn ₁ Cu ₀ C	31,54	12,4
	34,29	28,3		34,2	13,8
	36,11	23,1		36,02	11,03
HNZn ₁ Cu ₀ C	31,6	26,8	USCNZn ₁ Cu ₀ C_2	31,5	12,9
	34,3	24,3		34,2	14,9
				36,04	11,6
USHNZn ₁ Cu ₀	31,23	21,5	USCNZn ₁ Cu ₀ C_3	31,56	11,4
	33,89	26,4		34,22	12,9
	35,72	23,5		36,04	10,1
USHNZn ₁ Cu ₀ C	31,6	23,2	CNZn _{0,9} Cu _{0,1} C	31,7	20,68
	34,26	26,0		34,32	20,76
	36,09	21,7			
CNZn ₁ Cu ₀ C	31,52	12,4	CNZn ₁ Cu ₀ C_ CNZn ₀ Cu ₁ C_10%	31,67	22,9
	34,18	13,4		24,33	23,4
	36	11			

FIGURA A 5. ADSORÇÃO DE FENOL UTILIZANDO ZnO SINTETIZADOS EM DIFERENTES CONDIÇÕES

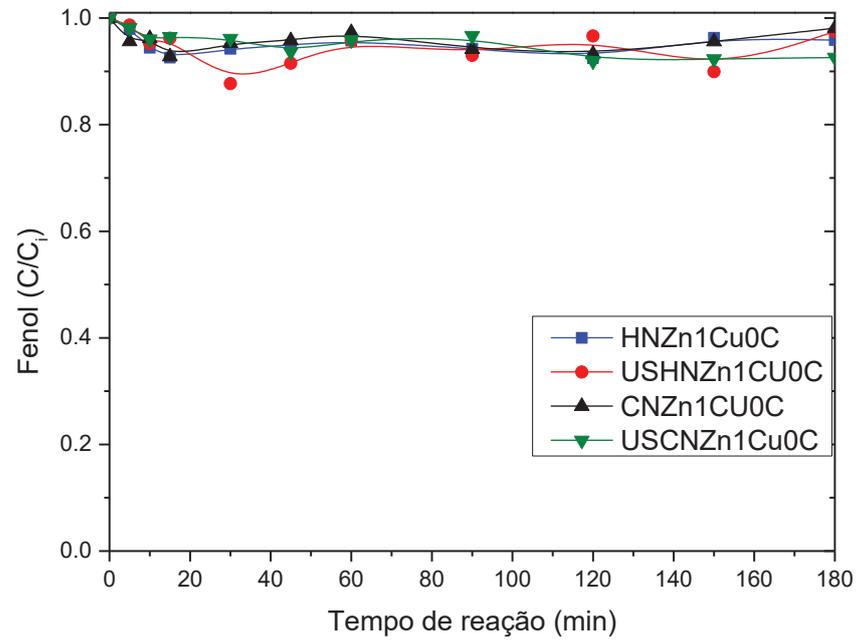


FIGURA A 6. FILTRO E FILTRADO DA ALÍQUOTA RETIRADA DURANTE A PRECIPITAÇÃO COM CARBONATO DA SOLUÇÃO DE NITRATO DE COBRE E ZINCO



FIGURA A 7. IMAGENS DA PRECIPITAÇÃO DE COBRE E ZINCO COM CARBONATO

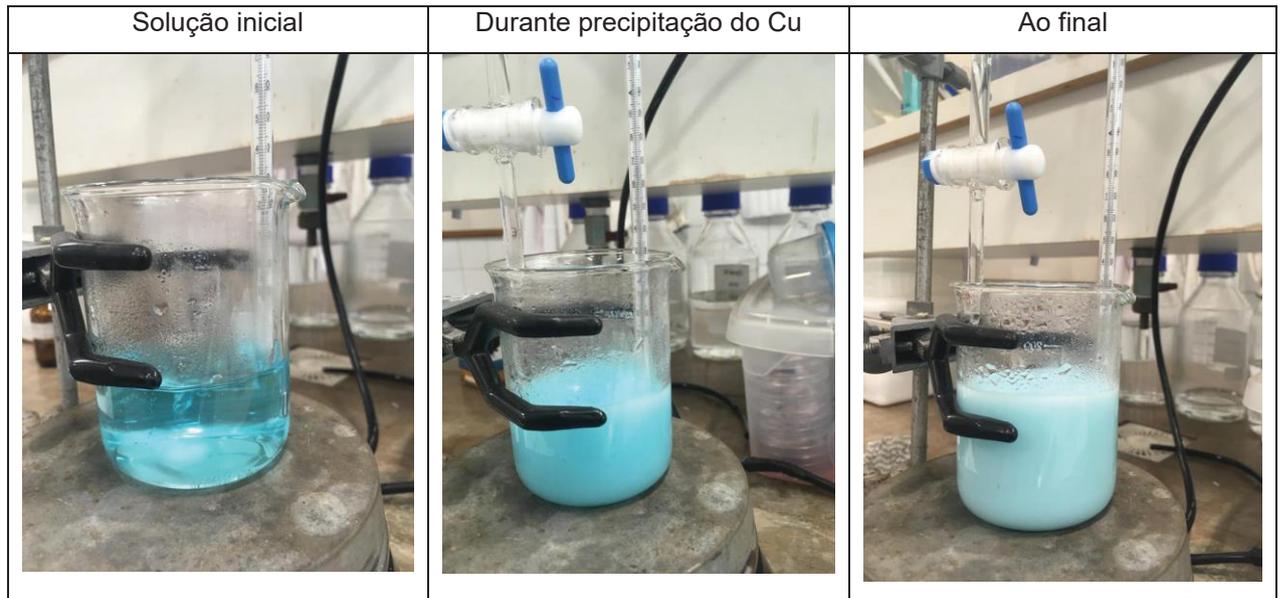
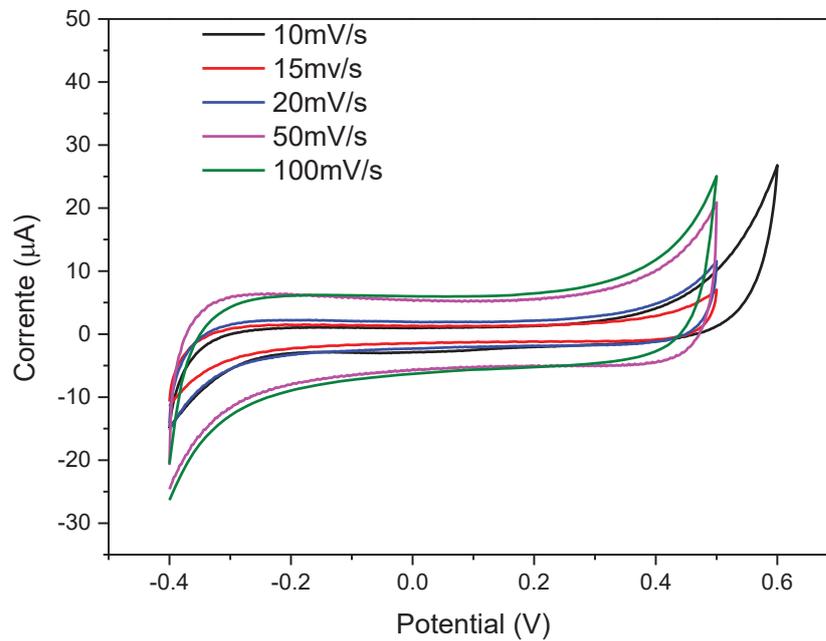
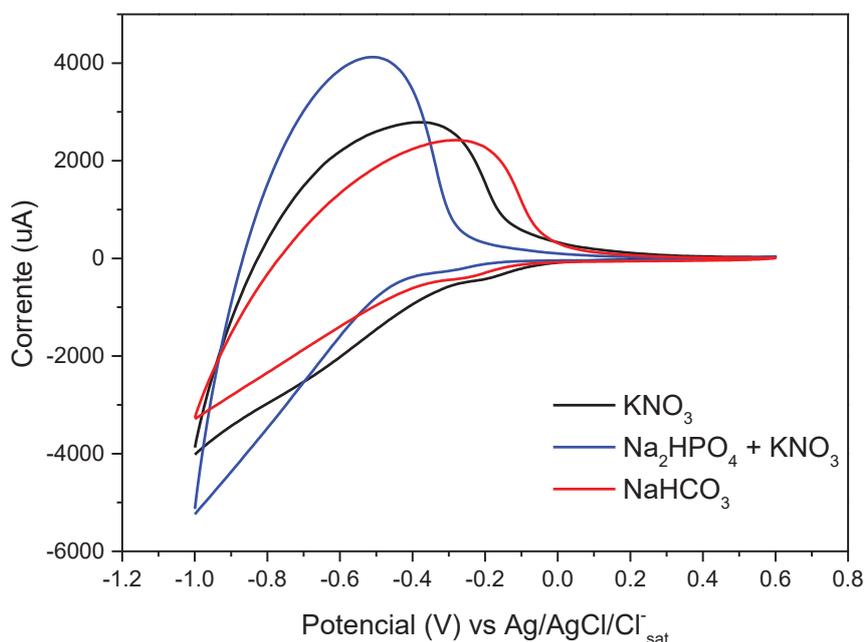
FIGURA A 8. VOLTAMOGRAMA CICLICO DO ZnO SINTETIZADO APLICANDO-SE -2,0 V POR 15 min A 70 °C E 0,1 mol L⁻¹ DE Zn(NO₃)₂. ELETRÓLITO KNO₃

FIGURA A 9. VOLTAMOGRAMA CÍCLICO DO ZnO SINTETIZADO APLICANDO-SE -2,5 V POR 15 min A 70 °C E 0,1 mol L⁻¹ DE Zn(NO₃)₂ DEIXANDO O ELETRODO POR 15 min DENTRO DA SOLUÇÃO ANTES DE APLICAR O POTENCIAL. VOLTAMOGRAMAS EM DIFERENTES ELETRÓLITOS E V= 50 mV s⁻¹



Para avaliar a influência de possíveis corrosão e/ou redução de outros componentes da malha alguns testes de controle foram realizados. Primeiramente foi realizada uma “deposição” na ausência de zinco, para isto foi utilizada uma solução de KNO₃ 0,2 mol L⁻¹, mantendo-se assim a concentração de nitrato igual ao de deposição de ZnO (0,1 mol L⁻¹Zn(NO₃)₂), a malha foi mergulhada nessa solução e procedeu-se da mesma forma, ou seja, deixado 15 min para adsorção e mais 15 min aplicando-se -2,5V, denominado de branco. Após este eletrodo foi avaliado por voltametria cíclica em duas diferentes janelas de potencial, como pode ser observado na FIGURA A 10, não alteração expressiva da malha após este tratamento. Além disto, não houve liberação considerável de nenhum dos metais analisados (TABELA A 2).

Ainda com o intuito de verificar a interferência do contra eletrodo de malha de aço, o mesmo foi substituído por um eletrodo de platina de maior área superficial em formato cilíndrico, sendo o eletrodo de trabalho posicionado dentro do cilindro, este eletrodo foi denominado ZnO – CEpt. O perfil voltamétrico deste eletrodo foi bastante similar ao sintetizado utilizando o contra eletrodo de malha de aço, apenas apresentando maior corrente, possivelmente devido a maior massa depositada.

FIGURA A 10. VOLTAMOGRAMAS DOS TESTES DE CONTROLE

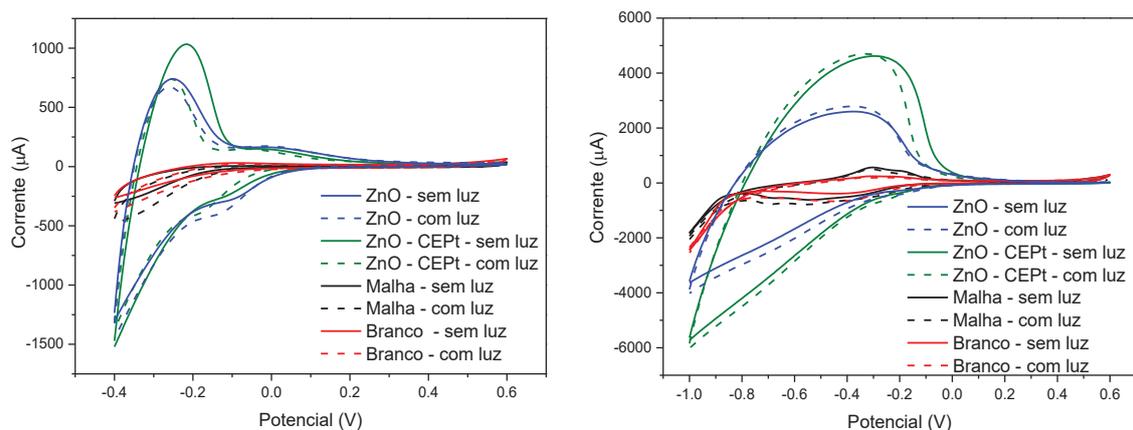


TABELA A 2. CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS EM ppb ANÁLISADOS POR ICP EM UMA AMOSTRA DE ÁGUA ULTRAPURA E NA SOLUÇÃO APÓS O PROCEDIMENTO

	Água ultrapura	Solução após -2,5V
Ag	0,9666	1,037
Al	49,66	58,87
Ca	^****	39,41
Cd	-0,0509	0,1427
Co	-0,0475	0,231
Cr	0,1189	46,94
Cu	3,342	3,472
Fe	11,75	60,55
K	24,75	^****
Li	0,1989	0,2649
Mg	2469	5,34
Mn	10,72	4,271
Na	736,1	3477
Ni	0,112	7,766
P	4,199	1,149
Pb	0,7825	0,9085
S	440,1	20,7
Se	0,7138	-1,565
Zn	1604	125,8

^****- CONCENTRAÇÃO EXCEDEU A CURVA ANALÍTICA

FIGURA A 11. IMAGEM OBTIDA COM MICROSCÓPIO PORTÁTIL DA DEPOSIÇÃO DE ZnO



FIGURA A 12. IMAGEM OBTIDA COM MICROSCÓPIO PORTÁTIL DA DEPOSIÇÃO DE ZnO MODIFICADO COM 1% DE COBRE



FIGURA A 13. IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DA MALHA DE AÇO DEPOSITADA COM ZnO E POSTERIORMENTE COBRE POR 120s

