



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)**

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DEFESA DE DOUTORADO

**ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E FOTOLUMINESCENTE
DE FILMES MULTICAMADAS DE CuO/ZnO DEPOSITADOS POR SPIN COATING**

Girlene Gonçalves do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte

Co-orientadora: Prof^a Dr^a. Fabiana Villela da Motta

Tese n.º _____ /PPGCEM

Julho de 2019
Natal – RN

Girlene Gonçalves do Nascimento

**ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA E FOTOLUMINESCENTE
DE FILMES MULTICAMADAS DE CuO/ZnO DEPOSITADOS POR SPIN COATING**

Tese n° ____ PPGCEM

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte

Co-orientadora: Prof^a Dr^a. Fabiana Villela da Motta

Julho de 2019
Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Nascimento, Girlene Gonçalves do.

Estudo da atividade fotocatalítica e fotoluminescente de filmes multicamadas de CuO/ZnO depositados por spin coating / Girlene Gonçalves do Nascimento. - 2019.

112 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal, RN, 2019.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte.

Coorientadora: Profa. Dra. Fabiana Vilella da Motta.

1. Óxido de zinco - Tese. 2. Óxido de cobre - Tese. 3. Filmes finos - Tese. I. Delmonte, Maurício Roberto Bomio. II. Mota, Fabiana Vilella da. III. Título.

“Temos de construir, e não esperar que o mundo
construído no século XIX, no começo do século XX,
venha nos salvar. Nós podemos fazer a diferença. ”

“Luiz Inácio Lula da Silva”

À minha família que sempre esteve presente em minha vida, a Teodoro Bisneto, meu filho amado, a Teodoro pela paciência e amor que tem me dedicado.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte, pela oportunidade, atenção, confiança, orientações, conhecimentos passados e boa vontade que sempre teve durante o desenvolvimento deste trabalho;

À Prof.^a Dra. Fabiana Villela da Motta por ter me acolhido no laboratório, por ter me dado todo apoio na elaboração de minhas pesquisas e por também ter me orientado neste período tão importante da minha vida;

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas pelas contribuições nas minhas pesquisas, conhecimentos transmitidos, atenção e pelo interesse e disponibilidade em me orientar;

Ao Prof. Dr. Elson Longo (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC/ UNESP) pela colaboração nas análises de fotoluminescência.

Ao Laboratório de Síntese Química dos Materiais – LSQM – por ter me proporcionado a infraestrutura adequada na elaboração das minhas pesquisas;

Agradeço à minha família, em especial, à minha irmã, à minha avó, e minha mãe, Janaina Carla Gonçalves do Nascimento, Maria Gonçalves da Silva e Jocélia Gonçalves da Silva, respectivamente, por todo amor e carinho que sempre tiveram por mim;

A Teodoro Augusto de Lima Gurgel, meu marido, por ter me impulsionado no meio acadêmico, pelo companheirismo e por sempre acreditar em meu trabalho;

A Teodoro Augusto de Lima Gurgel Bisneto, meu filho querido e amado, por dar mais sentido à vida;

Aos meus colegas, Raimison Bezerra de Assis, Raquel Guilherme de Carvalho, Nivaldo Freire de Andrade Neto, Viviane da Silva Pinheiro Dantas e Laura Ximena Lovisa pelo apoio no laboratório, pela paciência e principalmente pela amizade;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela bolsa concedida nos dois primeiros anos de doutorado;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pelo apoio financeiro ao PPGCEM, sendo assim, possível a realização deste trabalho;

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA – pelo afastamento concedido de minhas funções de professora com o objetivo de melhorar e contribuir para o ensino da instituição;

A todos que me apoiaram na realização deste trabalho;

Muito obrigada!!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação esquemática do processo de fotocatalise heterogênea de um semiconductor irradiado.....	10
Figura 2 Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico.....	11
Figura 3 Representação da célula unitária do CuO. Os círculos hachurados representam os átomos de cobre, já os círculos brancos representam os átomos de oxigênio. Os eixos y e z são fixados pelos eixos cristalográficos (y b, z c), enquanto que o eixo x é ortogonal aos outros.	14
Figura 4 Estruturas do óxido de zinco (a) sal de rocha (b) blenda de zinco e (c). ...	15
Figura 5 Estrutura da Wurtzita.....	16
Figura 6 Representação esquemática do método dos precursores poliméricos	19
Figura 7 Principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores em estado sólido, líquido e gasoso.....	21
Figura 8 Representação esquemática do mecanismo fotocata Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos pela técnica de spin coating.	22
Figura 9 Imagens de filmes com aparecimento de trincas	22
Figura 10 Espectro eletromagnético: a faixa que vai de 400 nm a 700 nm compreende a região do visível	24
Figura 11 (a) Processo de excitação, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não-radiativo..	24
Figura 12 Esquema do Modelo de banda larga, onde BC é a Banda de Condução e BV é a Banda de Valência: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação do e' e h', (c) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco.....	26
Figura 13 Processo de preparação da resina de CuO e ZnO pelo método dos precursores poliméricos	31
Figura 14 Processo de preparação para obtenção dos pós pelo método dos precursores poliméricos	32
Figura 15 Processo de preparação dos filmes puros e em multicamadas.	33
Figura 16 Espectro de absorbância do corante azul de metileno	36
Figura 17 Processo esquemático de degradação solar utilizando filme fino..	37
Figura 18 Processo esquemático do foto-reator.....	38

Figura 19 Difrátograma do CuO na forma de partículas.....	40
Figura 20 Difrátograma do ZnO na forma de partículas.	41
Figura 21 Espectro de fotoluminescência (FL) da amostra de CuO na forma de pó calcinado a 500°C.	43
Figura 22 Espectro de fotoluminescência (FL) da amostra de ZnO na forma de partículas calcinado a 500°C	44
Figura 23 Difrátogramas de raios X dos filmes puros de CuO calcinados a 400°C e 500°C.	47
Figura 24 Difrátogramas de raios X dos filmes multicamadas de CuO e ZnO calcinados a 400°C e 500°C.	48
Figura 25 Difrátogramas de raios X dos filmes puros de ZnO calcinados a 400°C e 500°C.	49
Figura 26 Difrátogramas de raios X dos filmes multicamadas de ZnO e CuO calcinados a 400°C e 500°C.	50
Figura 27 Efeitos de confinamento quântico.....	53
Figura 28 Histograma de distribuição do tamanho de partículas e imagem da superfície dos filmes de CuO puro calcinados a 500°C.	55
Figura 29 Histograma de distribuição do tamanho de partículas e imagem da superfície dos filmes multicamadas de CuO e ZnO calcinados a 400°C.....	56
Figura 30 Histograma de distribuição do tamanho de partículas e imagem da superfície dos filmes multicamadas de ZnO e CuO calcinados a 500°C.....	56
Figura 31 Histograma de distribuição do tamanho de partículas e imagem da superfície dos filmes de ZnO puro calcinados a 500°C.....	57
Figura 32 Morfologia da seção transversal dos filmes de CuO puro calcinados a 400°C.	60
Figura 33 Morfologia da seção transversal dos filmes de CuO puro calcinados a 500°C.	60
Figura 34 Morfologia da superfície dos filmes de CuO calcinados a 400°C e 500°C.	61
Figura 35 Espectro de EDS dos filmes de ZnO puro calcinado a 400°C.....	62
Figura 36 Espectro de EDS dos filmes de ZnO puro calcinado a 500°C..	62
Figura 37 Morfologia da seção transversal dos filmes multicamadas de CuO e ZnO calcinados a 500°C.	63

Figura 38 Espectro de EDS dos filmes multicamadas de CuO e ZnO calcinado a 400°C.	64
Figura 39 Morfologia da seção transversal dos filmes multicamadas de ZnO e CuO calcinados a 400°C.	65
Figura 40 Morfologia da seção transversal dos filmes multicamadas de ZnO e CuO calcinados a 500°C.	65
Figura 41 Morfologia da seção transversal dos filmes finos de ZnO puro calcinados a 500°C.	66
Figura 42 Morfologia da superfície dos filmes de ZnO calcinados a 500°C.	66
Figura 43 Espectros de emissão de fotoluminescência dos filmes puros de CUCU500	69
Figura 44 Espectros de emissão de fotoluminescência dos filmes puros de ZNZN500	69
Figura 45 Representação esquemática do processo de ativação com luz visível nos filmes em multicamadas.	70
Figura 46 Fotodegradação (primeiro ciclo) do corante azul de metileno sob radiação solar dos filmes puros e em multicamadas	72
Figura 47 Fotodegradação (segundo ciclo) do corante azul de metileno sob radiação solar dos filmes puros e em multicamadas.....	72
Figura 48 Fotodegradação (terceiro ciclo) do corante azul de metileno sob radiação solar dos filmes puros e em multicamadas	72
Figura 49 Gráfico cinético da degradação do corante azul de metileno (a), esquema de fotoativação dos filmes (b)	75
Figura 50 Fotodegradação do corante azul de metileno da amostra CUZN500 com 2, 4 e 6 camadas em radiação solar	77
Figura 51 Fotodegradação do corante azul de metileno da amostra CUZN500 com 2, 4 e 6 camadas em radiação UV (caixa de degradação).....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Espécies e potencial de oxidação (eV) de vários agentes oxidante	6
Tabela 2 Materiais utilizados na preparação das resinas	29
Tabela 3 Descrições das amostras dos filmes finos de óxido de cobre e óxido de zinco.	32
Tabela 4 Valores de tamanho médio de cristalito e porcentagem de cada fase.....	51
Tabela 5 Apresenta os resultados dos valores obtidos para energia de <i>band gap</i> para todas as amostras.....	52
Tabela 6 Valores de rugosidade média.	58
Tabela 7 Valores das espessuras médias dos filmes.	67

LISTA DE ABREVIATURAS

Å	Angstrom (1.10^{-10} metros)
AC	Ácido Cítrico
Bc	Banda de condução
Bv	Banda de Valencia
C/Co	Taxa de degradação
cPs	CentiPoise
DRX	Difração de Raios X
D _x	Densidade calculada por Raios X
E ₀	Potencial de redução
EG	Etilenoglicol
E _{gap}	Energia de “gap”
eV	Elétron-volt
FL	Fotoluminescência
h ⁺	Buraco
K	Indice de Miller (h,k,l)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA	Microscopia de Força Atômica
MPL	Método dos Precursores Poliméricos
UVvis	Ultravioleta visível
β _{exp}	Parâmetro beta do experimento
β _{inst}	Parâmetro beta do instrumento
δ	Tamanho médio de cristalito
ε	Microdeformação
θ	Ângulo de Brag

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 Transferência de elétrons do substrato no estado excitado (C*).	7
Equação 2 Transferência de elétrons do substrato no estado excitado (C*) para a molécula que irá receber, normalmente, o oxigênio molecular em solução... ..	7
Equação 3 Incidência da radiação promovendo a ruptura do substrato.	7
Equação 4 Formação de radicais que interagem com o oxigênio molecular dissolvido e formam o radical orgânico peroxil, e conseqüentemente, a completa mineralização do substrato	7
Equação 5 Semicondutores nos mecanismos de fotodegradação de compostos orgânicos, promovendo a oxidação completa.. ..	8
Equação 6 Catalisador (semicondutor – SC) recebendo energia maior ou igual a sua banda de gap (Eg) excitando elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) levando à formação de pares elétrons (e-) – buracos (h+).....	8
Equação 7 Transferência de carga quando os foto gerados se deslocam para a superfície e encontram um receptor (R) adsorvido.. ..	8
Equação 8 Transferência de carga quando os foto gerados se deslocam para a superfície e encontram um doador de elétrons (D) adsorvido.	8
Equação 9 Redução a um radical aniônico superóxido O ₂ ^{•-}	9
Equação 10 Formação do radical hidropéroxido HO ₂ [•]	9
Equação 11 Formação do peróxido de hidrogênio H ₂ O ₂	9
Equação 12 Formação do radical hidroxila altamente reativo (•OH) associado a HO ⁻	9
Equação 13 Formação do radical hidroxila altamente reativo (•OH) associado ao O ₂ + HO ⁻	9
Equação 14 Equação de Scherrer.	34
Equação 15 Microdeformação (ε) calculada pelo método de Williamson-Hall.....	
Equação 16 Cálculo do parâmetro β.	34
Equação 17 Cálculo da energia do gap óptico.	35
Equação 18 Cálculo da absorvância.	35
Equação 19 Taxa de descoloração.	38

Equação 20 Cinética de fotodegradação.	74
Equação 21 Ativação eletrônica.	75
Equação 22 Fotoexcitação do corante	75
Equação 23 .Interação do corante com a banda de condução do ZnO	76
Equação 24 . Formação de radical superóxido	76
Equação 25 Buraco da banda de valência do CuO interagindo com HUMO do corante	76
Equação 26 .Formação de hidróxido	76
Equação 27 Formação de radical hidroxila mais peróxido de hidrogênio.....	76
Equação 28 Formação de radical hidroxila.....	76
Equação 29 Descoloração do corante azul de metileno.....	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	2
1.2 Objetivos específicos	3
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs).....	5
2.1.1 Fotocatálise	8
2.2 Óxido de Cobre (CuO)	9
2.3 Óxido de Zinco (ZnO).....	15
2.4 Métodos de Obtenção de Óxido de Cobre (CuO) e Óxido de Zinco (ZnO)	17
2.5 Filmes Finos	20
2.6 Luminescência.....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Preparação da Resina.....	29
3.2 Preparação e Deposição dos Filmes Finos	33
3.3 Técnicas de Caracterização de Materiais.....	34
3.3.1 Difração de Raios X (DRX).....	34
3.3.2 Microscopia e Morfologia	35
3.3.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)	35
3.3.4 Fotoluminescência	36
3.3.5 Ensaio da Atividade Fotocatalítica	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1 Difração de Raios X (DRX) de CuO e ZnO das partículas	40

4.2 Medidas de Fotoluminescência (FL) de CuO e ZnO na forma de partículas.....	42
4.3 Difração de Raios X dos Filmes	46
4.4 Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível (UV-vis) dos Filmes	52
4.5 Microscopia de Força Atômica dos Filmes.....	55
4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) dos Filmes.....	59
4.7 Medidas de Fotoluminescentes dos Filmes.....	67
4.8 Propriedades Fotocatalíticas dos Filmes.....	71
5 CONCLUSÕES	81
REFERÊNCIAS.....	83

RESUMO

Estudos recentes investigam uma nova classe de materiais inorgânicos que surge como uma opção promissora em aplicações de alto desempenho no campo da fotoluminescência e da fotocatalise. O desenvolvimento de materiais tem aberto novas perspectivas para a produção de dispositivos com propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas altamente eficientes, os quais têm apresentado especial relevância no combate à poluição de efluentes decorrentes da atividade industrial. Dentre os materiais promissores de interesse tecnológico se destacam os semicondutores ZnO e CuO, os quais apresentam bom desempenho em propriedades ópticas e fotocatalíticas. Neste trabalho, resinas de óxido de zinco e óxido de cobre foram sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos, sendo depositadas em multicamadas, por meio da técnica de *spin coating*, em substrato de silício. As resinas, foram depositadas em 6 camadas ZnO/CuO; CuO/ZnO; CuO/CuO e ZnO/ZnO e tratadas termicamente a 400°C e 500°C. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção óptica UV-vis, microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS). Os resultados da análise de raios X das amostras de filmes confirmam que não houve interação química suficiente para formação de fases secundárias entre os óxidos, ou seja, as multicamadas foram formadas. Os espectros de absorção óptica por UV-vis caracterizaram os filmes finos como semicondutores, indicando “gap óptico” entre 1,53 eV a 3,35 eV. A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) mostra que os filmes são homogêneos e apresentam poros com média de 25nm. As emissões fotoluminescentes dos filmes em multicamadas sofreram alteração devido a diminuição da recombinação eletrônica, já os filmes puros apresentam um modelo banda larga característicos do relaxamento multifótons. Os resultados de degradação do corante azul de metileno mostram que os filmes puros apresentam uma capacidade diminuída em relação aos filmes em multicamadas; e que o aumento da temperatura de calcinação e o aumento da rugosidade melhoram o desempenho fotocatalítico dos filmes. As amostras em multicamadas CUZN400 e CUZN500 tiveram capacidade de degradar 98% do corante em 120 minutos de exposição solar sem adição de nenhum reagente para melhorar a capacidade fotocatalítica.

Palavras-Chave: óxido de zinco, óxido de cobre, precursores poliméricos, fotocatalise, fotoluminescência, filmes finos.

ABSTRACT

Recent studies investigate a new inorganic materials class which appears as a promising option for high performance applications in photoluminescence and photocatalysis field. Material development has opened new prospects of development photoluminescence and photocatalysis devices highly efficient which presented a particular relevance for reduction of effluent pollution from both industrial sources. Among the promising technological applications materials, the semiconductors ZnO and CuO stand out, due to a good performance of photocatalytic and optical properties. In this work, zinc oxide and copper oxide resins have been synthesized by polymeric precursors method, being deposited in multilayers on a silicon substrate, using the *spin coating* technique. The resins have been deposited in 6 layers ZnO/CuO; CuO/ZnO; CuO/CuO and ZnO/ZnO and, they have been heat-treated with temperatures 400°C and 500°C. The specimens were characterized by X-ray diffraction (DRX), UV/VIS spectroscopy, atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy with field emission (MEV-FEG) and an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The results of the X-ray analysis confirmed that there has been insufficient chemical interaction to form secondary stages among the oxides, in other words, multilayers have been formed. Absorption spectra UV/VIS characterized the thin as semiconductors, indicating optical gap from 1,53 eV to 3,35 eV. Scanning electron microscopy with field emission (MEV-FEG) showed films are homogenous and presented average pore size 25nm. Photoluminescent films emissions in multilayers change due to a decrease on the electronic recombination. Results of degradation from the cationic dye methylene blue show that pure films presents a diminished capacity compared to the films in the multilayers; and calcination at rising temperature and the increased of roughness improving catalytic performance of the films. The samples at multilayers CUZN400 and CUZN500 possessed the capability to degrade 98% of the blue dye in 120 minutes of sun exposition without addition of any other reagent to improve the photocatalytic capacity.

Key words: zinc oxide, copper oxide, polymeric precursors, photocatalysis, photoluminescence, thin films.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os corantes orgânicos são um dos compostos que mais poluem os efluentes, sendo extremamente prejudiciais ao meio ambiente. A contaminação se dá, prioritariamente, nas atividades exercidas pelas indústrias de alimentos, têxteis e cosméticos (BAEISSA, 2014; MOHAMED, 2014). De todas as indústrias que utilizam corantes, as indústrias têxteis são as mais responsáveis pela grande carga poluidora, tendo em vista que seus efluentes contêm grande quantidade de corantes que não foram absorvidos no processo de tingimento (JAIN, 2014).

A presença dos corantes nos corpos hídricos é altamente indesejável, pois impede a penetração da luz e por consequência desacelera a atividade de fotossíntese, causando assim, deficiência de oxigênio na água (MOHAMED, 2014; VIGNESH, 2014). Por esse motivo, o tratamento dos efluentes domésticos e industriais, antes do seu lançamento em corpos hídricos, é considerado um importante fator na proteção ambiental e tem recebido enorme atenção.

Recentemente, a atividade fotocatalítica criou uma nova possibilidade para a eliminação de poluentes orgânicos tóxicos e vem sendo considerado um método eficiente que converte os poluentes orgânicos em compostos mais simples. Nesse processo, a aplicação de um semicondutor na fotodegradação de resíduos industriais tem sido empregada com sucesso para a decomposição de vários compostos orgânicos (JIN-CHUNG SIN et al., 2013).

Os estudos da fotoluminescência e da fotocatalise têm se mostrado um campo abrangente para a pesquisa e desenvolvimento de tecnologia de materiais. O desenvolvimento de novos materiais tem aberto novas perspectivas para a produção de dispositivos com propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas altamente eficientes. Nesse cenário, materiais na forma de filmes finos, de óxido de cobre e óxido de zinco têm atraído a atenção da comunidade científica devido os seus desempenhos promissores como materiais absorvedores de luz, isto, devido suas propriedades físicas intrínsecas e extrínsecas, tais como, fotoluminescência (FL), eletroluminescência (EL), propriedades ópticas não lineares, propriedades magnéticas, ferroeletricidade, condutividade elétrica, entre outras (QAID et al., 2016). Além dessas propriedades, a grande vantagem desses materiais na forma de filmes,

é que eles podem ser reutilizados na fotodegradação, sendo removidos da solução após o teste, e repetidamente usado em outra solução. Contrariamente, um fotocatalisador na forma de pó necessita de processos de filtração para ser removido da solução, o que acarreta na perda de material; e também há a desvantagem de quando as partículas do catalisador são em nanoescala, resultando em aglomeração devido a alta energia superficial. Catalisadores imobilizados podem superar essas desvantagens apresentadas pelos catalisadores não imobilizados.

Extensivamente, o ZnO vem sendo utilizado como fotocatalisador em pesquisas voltadas para fotodegradação de efluentes industriais. As pesquisas relatadas até o momento mostram o comportamento fotocatalítico das diversas morfologias que esse semicondutor inorgânico exhibe. (CHIU, 2010; JIN-CHUNG SIN et al., 2013). Pesquisas baseadas em filmes finos de ZnO têm mostrado o importante desempenho fotocatalítico do ZnO na degradação de corantes (SUN et al., 2009; ALI, et al., 2014; KAMAL, et al., 2015;).

Por outro lado, o CuO surgiu como um material com potencial útil nas aplicações fotônicas, devido à sua condutividade natural do tipo-p, alto coeficiente de absorção óptica e pequena energia de banda. Os valores de *band gap* de CuO relatados na literatura são 1.247 eV (WANJALA, et al., 2016), 1.56 eV (SULTANA, et al., 2016), 1.6 eV (BHAUMIK, et al., 2014), 1.73 eV (JOHAN, et al., 2011) e 2.2 eV (SERIN, et al., 2005), os quais estão próximos da região do visível e do infravermelho.

Portanto, as heterojunções formadas pela combinação de semicondutores de *band gap* alto (ZnO) e *band gap* baixos (CuO), podem intensificar a absorção solar, aumentando a fotodegradação de corantes nos efluentes industriais, sendo, pois, de relevante interesse científico (MUSSELMAN, et al., 2010; TONOOKA, et al., 2003).

1.1 Objetivos

1.1.1. Objetivo geral

Sintetizar filmes finos de óxido de cobre (CuO) e óxido de zinco (ZnO), em multicamadas sobre substrato de silício, utilizando o método dos precursores poliméricos, por meio da técnica de *spin coating*.

1.1.2. Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- a. Avaliar as propriedades fotocatalíticas dos filmes através da sua reutilização na fotodegradação do corante azul de metileno sob radiação solar;
- b. Avaliar as propriedades fotoluminescentes dos filmes através do teste de emissão de fotoluminescência (PL).
- c. Avaliar a influência do número de camadas da amostra dos filmes com melhor desempenho fotocatalítico;
- d. Investigar se há influência da temperatura de calcinação na síntese, na estrutura e nas propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes dos filmes de CuO e ZnO;

Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Devido às crescentes problemáticas em torno do futuro ecológico do planeta, diversas metodologias e tecnologias foram desenvolvidas com a finalidade de reduzir ou eliminar os resíduos que são descartados de forma irregular pelas indústrias. Tais tecnologias são chamadas de tecnologias limpas, sendo os processos oxidativos avançados (POAs) uma das ferramentas promissoras para tratamento de efluentes.

2.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Os processos oxidativos avançados (POAs) são definidos como processos de oxidação onde radicais hidroxilas são gerados para atuarem como agentes oxidantes químicos e, devido à alta reatividade destes radicais, podem reagir com uma grande variedade de compostos orgânicos (CORDEIRO, LEITE e DEZOTTI, 2004; SILVA, WANG e FARIA, 2006).

Os POAs se apresentam como uma grande alternativa no tratamento de solo e águas devido ao alto potencial de mineralização de poluentes orgânicos, transformando-os em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos. As reações envolvidas nesse processo baseiam-se na geração de radicais hidroxilas (OH^\cdot), que são espécies altamente oxidantes e têm como característica a não seletividade, podendo degradar inúmeros compostos. Radicais hidroxilas podem ser gerados por reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e/ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2); e semicondutores, como o dióxido de titânio (TiO_2), e/ou óxido de cobre e/ou óxido de zinco (ZnO), os quais se ativam por radiação ultravioleta (HERRMANN, 2004).

Radicais hidroxilas também podem ser gerados por vários outros processos oxidativos avançados, que podem ser classificados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou a presença de catalisadores na forma sólida (PAZ, 2006).

Ultimamente, os POAs vêm sendo amplamente estudados e utilizados como alternativa para tratamento de efluentes e compostos contaminados, principalmente em processos fotocatalíticos. Nestes processos, os mecanismos de ação dos POAs

nas etapas de degradação de compostos contaminantes já são bem explorados, no entanto, a investigação dos métodos de síntese de obtenção e dos parâmetros operacionais inerentes aos processos fotocatalíticos, ainda são pouco explorados (MOURÃO et al., 2009).

Os processos oxidativos avançados são alternativas tecnológicas estratégicas, excepcionalmente eficientes para remoção de substâncias orgânicas em processos de difícil degradação e por vezes em baixas concentrações. O processo de oxidação química ocorre da seguinte forma, os elétrons são removidos de uma substância e, por conseguinte, aumenta o seu estado de oxidação. Nos processos de oxidação de compostos orgânicos, no geral, sendo termodinamicamente favorável, a cinética de reação é relativamente lenta. Já nos POAs, a cinética é relativamente rápida, devido a formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que permite um elevado potencial de oxidação, conforme apresenta a Tabela 1 (LACERDA, 2010; SILVA, 2014).

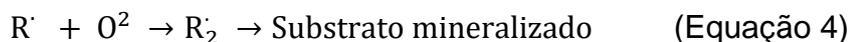
Tabela 1 – Espécies e potencial de oxidação (eV) de vários agentes oxidantes.

Espécie	Potencial (eV)
F_2	3,0
OH	2,8
O_3	2,1
H_2O_2	1,8
KMnO_4	1,7
HClO	1,5
ClO_2	1,5
Cl_2	1,4
O_2	1,2

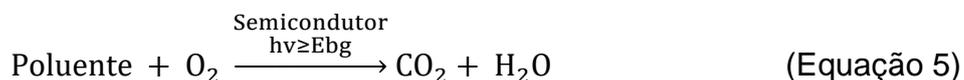
Fonte: SILVA, 2014.

Os POAs avançados podem ser divididos em: processos que envolvem reações homogêneas usando H_2O_2 e radiação ultravioleta (UV), e processos que promovem reações heterogêneas pela recombinação de óxidos fotoativos, tais como, ZnO , TiO_2 , CdS , ZnS , Nb_2O_5 com luz UV, entre outros (NEELAVANNAN et al., 2007).

Os mecanismos comumente conhecidos de POAs são o de fotólise direta e os dos semicondutores fotoexcitados. No processo de fotólise direta, as reações de foto-oxidação ocorrem através da excitação da estrutura eletrônica do substrato orgânico, ou seja, da molécula que se pretende degradar, promovendo uma transferência de elétrons do substrato no estado excitado (C^*) (Equação 1) para a molécula que irá receber, normalmente, o oxigênio molecular em solução (Equação 2). A transferência eletrônica que ocorre neste mecanismo, promove a formação de radicais catiônicos e aniônicos, podendo sofrer posterior recombinação, que, por sua vez, inibe reações futuras, ou ainda, promove a hidrólise do radical catiônico, responsável por conseguintes reações de oxidação. Através da incidência da radiação, o substrato pode ser quebrado, conforme a Equação 3, formando radicais que interagem com o oxigênio molecular dissolvido (Equação 4), desenvolvendo radical orgânico peroxil (RO_2^*). Estes radicais (RO_2^*) são conhecidos como propagadores de reação, podendo proporcionar a completa mineralização do substrato.



Existem diversas maneiras de se formar o radical responsável pelas reações de fotodegradação, por isso, o uso de semicondutores fotoativados vem se mostrando eficaz nos processos fotocatalíticos. Geralmente, são utilizados semicondutores nos mecanismos de fotodegradação de compostos orgânicos, o que proporciona a oxidação completa, como demonstra a reação descrita na Equação 5.



Porém, em alguns processos de fotodegradação que utilizam semicondutores ou fotocatalisadores, não se consegue a oxidação completa do composto, obtendo somente a formação de subprodutos (MOURÃO et al., 2009). Quanto aos parâmetros operacionais, outro aspecto importante é a quantidade de catalisador, que pode afetar o processo de fotodegradação. Mehta et al. (2011) observaram em seu estudo que a taxa de descoloração pode crescer com o aumento da quantidade de catalisador, isto devido ao aumento de sítios ativos na superfície do catalisador, promovendo assim a formação de mais radicais livres ($\cdot\text{OH}$). Outra observação é que a partir de determinado limite a solução contendo composto orgânico e catalisador começa a ficar turva e inibir a incidência da radiação.

2.1.1 Fotocatálise

O termo fotocatálise (fotoquímica + catálise) pode ser entendido como a aceleração de uma fotorreação pela presença de um catalisador. A fotocatálise baseia-se na utilização de um catalisador (normalmente um semicondutor – SC), que ao receber uma energia maior ou igual a sua banda proibida (E_g), promove a excitação de elétrons da banda de valência (BV) à banda de condução (BC), levando à formação de pares elétrons (e^-) buracos (h^+) (SILVA, 2014). Esses pares formados são responsáveis pelas características oxi-redutoras do fotocatalisador semicondutor. Na formação de pares elétron-buraco (e^-/h^+) pode haver a recombinação, seja ela direta ou indireta, por intermédio de defeitos de superfícies, pelos processos radiativos ou não, sem promover uma reação química (recombinação de cargas). A transferência de carga pode ocorrer quando as cargas fotogeradas se deslocam para a superfície e encontram um receptor (R) e um doador de elétrons (D) adsorvidos, conforme descrevem as Equações 6 a 8 (OLIVEIRA, 2013).



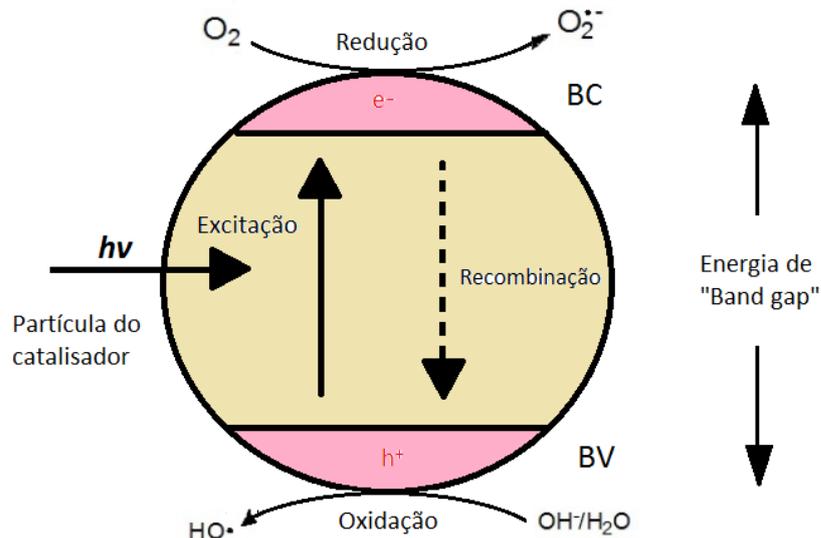
No mecanismo de fotocatálise, além da formação dos radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), outros compostos reativos podem ser formados, tais como, $\text{O}_2^{\cdot-}$ e HO_2^{\cdot} . No entanto,

na presença de oxigênio (O_2) e água (H_2O), quem recebe os elétrons (receptor) é normalmente o oxigênio. O O_2 é, por conseguinte, reduzido a um radical aniônico superóxido $O_2^{\cdot-}$ (Equação 9), ou a depender do pH, pode formar o radical hidropéroxido HO_2^{\cdot} (Equação 10). No processo de reação entre estes radicais, pode haver a formação do peróxido de hidrogênio H_2O_2 , ou até mesmo, o radical hidroxila altamente reativo ($\cdot OH$) (Equação 11, 12 e 13) (HOFFMANN et al., 1995; SILVA, 2014).



De acordo com Rauf e Ashraf (2009) existem dois possíveis mecanismos de reação fotocatalítica: o direto – que pode ser entendido com base na produção de elétrons e buracos pela fotoexcitação do fotocatalisador, no qual, a molécula do corante adsorve na superfície do catalisador, para formar um estado reativo onde promoverá a oxidação direta do corante –, e o indireto que está associado a produção de pares elétrons-buracos que são fotogerados sobre a superfície do fotocatalisador. O buraco (h^+) atrai moléculas de água que promovem à formação de radicais HO^{\cdot} e H^+ , possibilitando a formação de H_2O_2 , que se decompõem em radicais OH^{\cdot} através da reação com o oxigênio disponível no meio. Por fim, os radicais formados durante este processo são responsáveis pela oxidação da molécula orgânica. Os princípios básicos da fotocatalise heterogênea de um semicondutor irradiado são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática do processo de fotocatalise heterogênea de um semiconductor irradiado.



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2012.

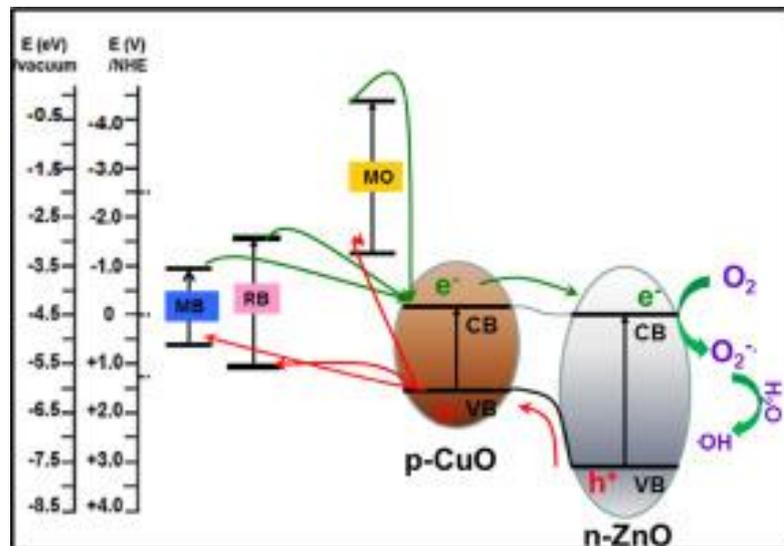
Em fotocatalise heterogênea existem interesses crescentes para a redução de espécies prejudiciais ao meio ambiente, a exemplo dos corantes orgânicos, utilizando nanocristais ou microcristais. Corantes orgânicos são frequentemente utilizados em indústrias de impressão, têxtil, papel, entre outros. Uma quantidade significativa de corante é perdida nos processos de tingimento na indústria têxtil e liberadas em águas, onde, em muitas situações, as moléculas do corante não são biodegradáveis e, em parte, são responsáveis pela contaminação de recursos hídricos, razão pela qual é necessário oxidar as moléculas de corantes em solução aquosas utilizando fotocatalisadores ativados através da luz ultravioleta ou solar (YAN et al., 2014).

Nesse sentido, visando à degradação de corantes, Yoon et al. (2014), investigaram as mudanças na estrutura cristalina e eletrônica do ZnO dopado com íons Nb^{+5} , onde verificou-se o aumento do gap devido a inclusão do nióbio, o que diminuiu a probabilidade de recombinação de par elétron-buraco. Foi estudado o efeito da dopagem do Nb^{+5} no ZnO na degradação fotocatalítica do azul de metileno (AM), onde constatou-se que com a adição do nióbio, houve um aumento da atividade fotocatalítica, bem como, uma melhoria no desempenho da matriz ZnO. Observou-se uma eficiência máxima na fotodegradação, em cerca de 90%, para filmes finos e pós de ZnO dopados com Nb^{+5} , depois de 2 horas de radiação UV (YOON et al., 2014).

Da mesma maneira, Amrita Ghosh e Anup Mondal (2016) sintetizaram filmes finos multicamadas de CuO/ZnO com diferentes tamanhos superficiais. Fixando o tamanho de ZnO (40 nm) e variando o tamanho de CuO em 10, 20, 30 e 40 nm em substrato de vidro/ITO para degradação de corantes (MB, RB e MO), obtendo alto grau de degradação dos compostos.

A Figura 2 retrata a estrutura de bandas do CuO e ZnO, que possuem diferentes bandas de *gap*. O corante que é degradado mais facilmente é o MB, pois é o que apresenta menor intervalo de bandas. Seguido por RB e por último MO.

Figura 2 – Representação esquemática do mecanismo fotocatalítico.



Fonte: AMRITA, 2016.

A diferença nas taxas de descoloração (degradação) é atribuída ao tipo de portadores majoritários: elétrons do tipo (n) e buracos do tipo (p) do material. As reações acionadas pelos transportadores de buracos podem produzir uma maior taxa de descoloração do que os conduzidos por elétrons, devido à baixa quantidade de oxigênio adsorvido em soluções aquosas, que pode ser interferido pela solubilidade do oxigênio em temperaturas na faixa de 50°C a 60°C, ou seja, a disponibilidade de moléculas de oxigênio é limitada, enquanto as moléculas de água e as espécies hidroxilas são abundantes (KHAN et al., 2016).

O fotocatalisador deve ter uma estrutura de banda ideal para a máxima utilização da radiação, que deve ser comparável à energia na região do visível (2,0 eV e 2,4 eV), no entanto, maior do que 1,23 eV. A abertura da faixa de mais de 1,23 eV é a energia termodinamicamente necessária para a decomposição da água, enquanto que, 2,0 eV a 2,4 eV, é a energia de um fóton no espectro de luz visível. Além disso, as perdas de energia podem ser impostas pela termodinâmica, devido a variação de entropia (ΔS), pelo transporte de elétrons/buracos para a superfície do fotocatalisador, pela recombinação de pares de elétrons-buracos e pelas perdas cinéticas, entre outros fatores. A distância mínima de banda de um fotocatalisador ideal deve ser ajustada para cima, na qual, em sistemas reais, ajustes de cerca de 0,8 eV podem ser permitidos para as perdas de energias globais (PAN, 2016).

O fotocatalisador deve ter elevada área superficial e atividade de superfície, uma vez que a área superficial elevada promove uma melhor adsorção entre o catalisador e as moléculas de água/corante. A alta atividade fotoativa superficial permite ao catalisador separar a água em ânions hidroxilas. Ao mesmo tempo, possibilita o aumento do portador de carga alcançar a superfície mediante a diminuição do tamanho de partícula (área de contato superficial) do fotocatalisador. Por conseguinte, o transporte de carga, morfologias de partículas e estrutura eletrônica dos catalisadores podem ser ajustados para atender as necessidades de aplicações e potencializar as propriedades fotocatalíticas (PAN, 2016).

2.2 Óxido de Cobre (CuO)

O óxido de cobre é um dos mais importantes semicondutores na forma de óxido. É um dos materiais mais versáteis, devido suas diversas propriedades. Ele é utilizado em eletrodos galvânicos, sensor de gás, como agente de polimento de vidro ópticos, transformação de energia, produção de catalisadores, em dispositivos para células fotovoltaicas, em fotocatalise e também como agente antimicrobiano (OLIVEIRA, 2000; HYUN-JOON, 2009, HOA, N. D., et al., 2009; BEDNORZ, J. G., 1986; NISHIGUCHI, T., 2005; BANDARA, J., 2005).

Há duas fases mais comuns em que o óxido de cobre se apresenta, sendo elas: óxido cuproso, ou do tipo I (Cu_2O) e o óxido cúprico ou do tipo II (CuO). Já foram

estudadas outras fases, como a paramelaconita (Cu_3O_4), que é uma fase rara apresentando tanto íons de Cu^{2+} como Cu^{1+} . Porém a paramelaconita é uma fase termodinamicamente instável.

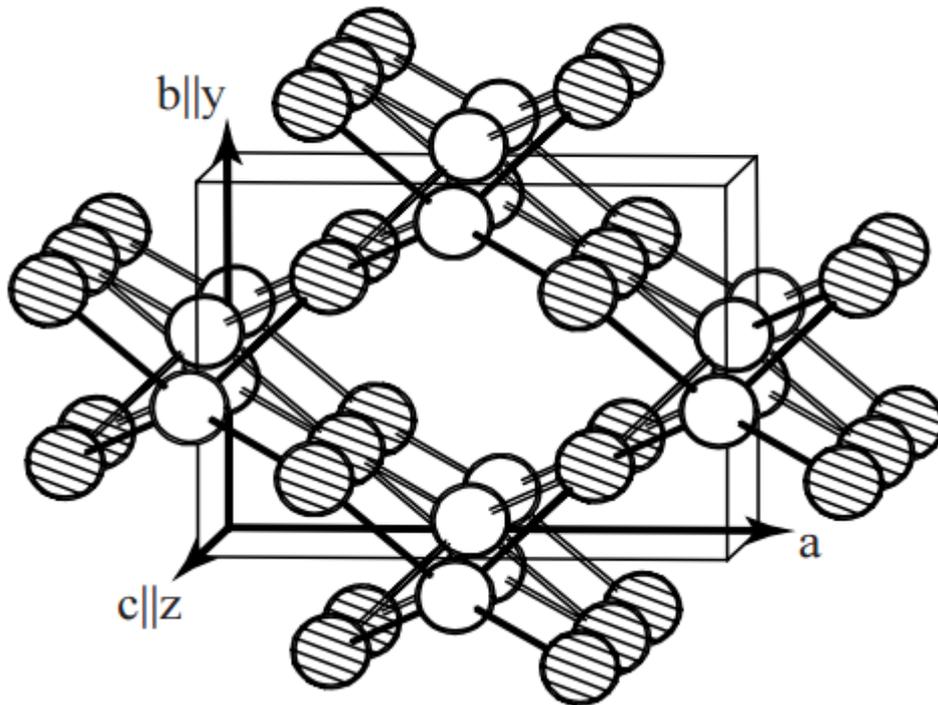
As duas fases mais comuns apresentam uma condição intrínseca do tipo-p, ou seja, os portadores de carga principais são buracos, atribuídos as vacâncias de cobre como: átomos de cobre e oxigênio intersticiais, átomos de cobre em sítios de oxigênio e vice-versa, vacâncias de oxigênio e o desdobramento de vacância de cobre (um átomo de cobre intersticial entre duas vacâncias de oxigênio); ainda há vacâncias de cobre com vacâncias simples e oxigênio intersticial de valência dupla (BRANDT, 2013).

O óxido cuproso (Cu_2O) é um semicondutor com energia de banda gap com valor que vai de 1,9 a 2,2 eV, possuindo estrutura cúbica, com configuração eletrônica apresentando a última camada como sendo $3d^{10}$ e ainda tendo estado de oxidação simples para o cobre (Cu^{1+}). Esta fase possui diversas aplicações, tais como: agente antimicrobiano (PANG, H., 2009.), sensor de gás (WANG, L., 2016), eletro separação de água (LIN, Y. G., 2016), fotocatalisador (ZOU, W., 2016), na decomposição térmica de perclorato de amônio (LUO, X., 2015) e redução fotoquímica (LI, S. K., 2011).

Já o CuO pertence ao sistema cristalino monoclinico, no qual, o átomo de cobre é coordenado por quatro átomos de oxigênio numa configuração quadrado planar, tendo grupo espacial pontual $2/m$ ou C_{2h} , conforme figura 3. Possui grupo espacial da célula unitária de $C_{2/c}$, apresentando parâmetros de rede de: $a = 4,68 \text{ \AA}$, $b = 3,425 \text{ \AA}$, $c = 5,129 \text{ \AA}$, $\beta = 99,47^\circ$ (FORSYTH, 1991); tem energia de *band gap* entre 1,2 e 1,8 eV e configuração eletrônica de $3d^9$, com íon de cobre tendo uma oxidação dupla, conforme ilustra a Figura 3 (MARABELLI, PARRAVICINI & SALGHETTIDRIOLI 2005; KER Brown, 2006).

Em temperaturas acima de 800°C , o óxido de cobre (II) se decompõe em óxido de cobre (I) (Cu_2O) e oxigênio; podendo ser reduzido a cobre por aquecimento na presença de uma corrente de hidrogênio, possuindo ponto de fusão de aproximadamente 1446°C (MOHR & TAYLOR, 2002).

Figura 3 – Representação da célula unitária do CuO. Os círculos hachurados representam os átomos de cobre, já os círculos brancos representam os átomos de oxigênio. Os eixos y e z são fixados pelos eixos cristalográficos (y || b, z || c), enquanto que o eixo x é ortogonal aos outros.



Fonte: SIPR, 2001.

Além de o CuO possuir excelentes propriedades fotocatalíticas, também tem um papel importante que é a promoção de outros fotocatalisadores. O mecanismo de promoção se dá, principalmente, na formação de barreira de *Schottky*, impedindo, assim, a reversão da foto-excitação eletrônica. Metais como níquel e paládio também apresentam características de promotor (HABISREUTINGER; SCHMIDT-MENDE; STOLARCZYK, 2013). Uma das aplicações do óxido de cobre em fotocatalise é na produção de hidrogênio (SREETHAWONG e YOSHIKAWA, 2005).

Subrahmanyam et al. (1999) realizaram um estudo observando a influência de suportes ácidos e básicos na promoção da redução do CO₂ com H₂O; fotocatalisadores utilizando CuO/ZnO suportados sobre Al₂O₃ e MgO apresentaram produção de metano e metanol.

Tseng et al. (2002) estudaram o teor de óxido de cobre variando entre 0,6 a 6%, verificando o efeito do teor metálico e diferentes parâmetros na reação em

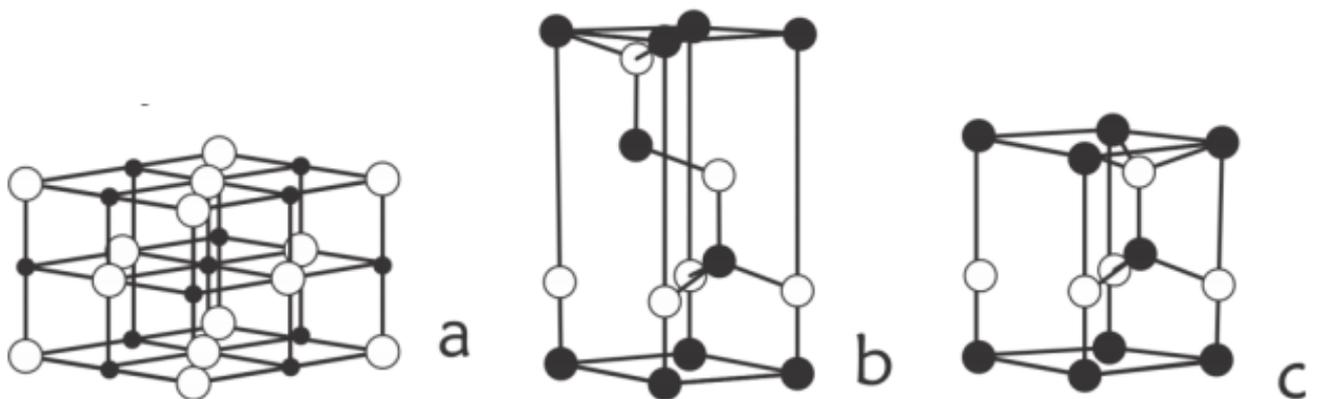
fotocatalisadores. Analisando a fase líquida, observou-se como o principal produto o metanol. Tseng et al. (2004) deram prosseguimento ao trabalho usando uma forma mais reduzida do cobre, observando-se fortes evidências do óxido de cobre como espécie ativa para fotorredução de CO_2 a metanol.

2.3 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um semicondutor de fórmula molecular ZnO , geralmente chamado de zincita. É um material promissor para dispositivos eletrônicos ópticos, piezoelétricos e de ondas acústicas de superfície.

Como pode ser observado na Figura 4, o óxido de zinco cristaliza-se em três formas distintas: sal de rocha, blenda de zinco e wurtzita. Apesar de o ZnO apresentar estes três tipos de estruturas, somente é termodinamicamente estável, em condições ambientais, a fase wurtzita. As demais estruturas são obtidas em condições especiais de síntese (OLIVEIRA, 2009).

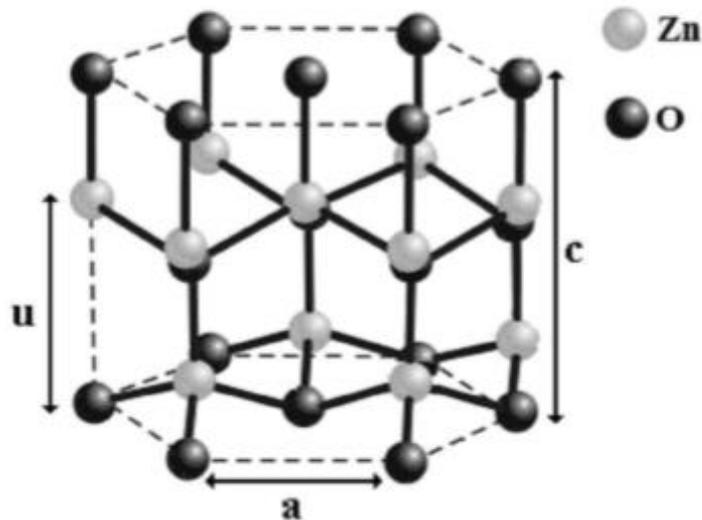
Figura 4 – Estruturas do óxido de zinco (a) sal de rocha (b) blenda de zinco e (c) wurtzita.



Fonte: OLIVEIRA, 2009.

A estrutura wurtzita de ZnO é mais estável em condições ambiente, e conforme o seu detalhamento (Figura 5), consiste em uma estrutura hexagonal, na qual, em sua célula unitária, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro coordenado a quatro outros átomos de oxigênio.

Figura 5 – Estrutura da Wurtzita.



Fonte: MARANA, 2010.

Além disso, a estrutura cristalina da wurtzita é relativamente aberta com uma rede hexagonal de empacotamento denso, na qual os átomos de Zn ocupam metade dos sítios tetraédricos. Todos os sítios intersticiais octaédricos são vazios e, portanto, são muitos os sítios de ZnO que podem acomodar defeitos intrínsecos (particularmente Zn intersticial) e dopantes extrínsecos. Estes defeitos dão origem a novos níveis eletrônicos no *band gap* do semiconductor, causando o deslocamento do nível de Fermi.

Sua estrutura cristalina na forma hexagonal (wurtzita) apresenta parâmetros de rede: $a=b= 3,249 \text{ \AA}$ e $c = 5,206 \text{ \AA}$, e é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados tetraedricamente e dispostos alternadamente, camada por camada, ao longo do eixo c, com superfícies polares com cargas iguais e opostas de $+(0001)$ para Zn^{n+2} e $-(0001)$ para O^{-2} .

O óxido de zinco é um sólido que pertence à classe de semicondutores intrínsecos do tipo n, possuindo *gap* com energia da ordem de 3,2 eV à temperatura ambiente (WELLINGS, J. S. et al., 2008). É caracterizado como um composto sem estequiometria definida por exibir metal em excesso (Zn_{1+x}O) ou deficiência em oxigênio (ZnO_{1-x}) (LOOK, D. C. et al., 2002), sendo que o Zn se incorpora na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais (Zni) e o oxigênio como vacâncias. Estes

defeitos que estão presentes na estrutura cristalina do óxido de zinco ionizam-se e doam elétrons para a banda de condução, caracterizando-o como um material semiconductor intrinsecamente do tipo-n (JAGADISH, C. et al., 2006).

O ZnO é um material de grande interesse tecnológico, amplamente utilizado, em face de suas inúmeras aplicações, tais como: confecções de filmes finos para dispositivos ópticos-eletrônicos (WEINTRAUB, B., 2008), células solares (IKEDA, T. et al., 1994.), diodos emissores de luz (JIAO, S. J. et al., 2006), sensores (MITZNER, K. D. et al., 2003), transistores de efeito de campo (TIONG, T.Y. et al., 2017), sensores de gás (ZHU, L.; ZENG, W., 2017), bio sensores (DICKHERBER A. et al., 2008) e fabricação de lasers ultravioleta (BAE, C. H. et al., 2006).

ZnO apresenta propriedades ópticas interessantes, alta estabilidade química e excelentes propriedades de piezoelectricidade (NAKANISHI, Y. et al., 1999; VANDEPOL, F. C. M., 1999). É material transparente à luz visível, com ponto de fusão de aproximadamente 1975°C (PEARTON, S. J. et al., 2005), de alta abundância natural e baixa toxicidade (LEE, J. H.; KO, K. H.; PARK, B. O., 2003).

Algumas das características do ZnO, que têm tornado esse material atrativo na área de fotocatalise, são: a sua estabilidade física e química, a alta capacidade oxidativa, largura de banda proibida na região do UV ou do visível do espectro eletromagnético, baixo custo e baixa toxicidade.

O ZnO tem apresentado elevado desempenho na desintoxicação da água, com altas taxas de mineralização de poluentes orgânicos. Alguns trabalhos atribuem a melhoria da atividade fotocatalítica do ZnO ao elevado número de defeitos presentes na estrutura, tais como lacunas de oxigênio, átomos intersticiais de zinco em estados doadores, bem como lacunas de zinco e átomos de oxigênio intersticiais em estados receptores (ULLAH e DUTTA, 2006; NURFANI, 2018).

2.4 Métodos de Obtenção de Óxido de Cobre (CuO) e Óxido de Zinco (ZnO)

Os óxidos podem ser obtidos por diferentes tipos de métodos. Um dos métodos é o de reação no estado sólido (mais comum e mais utilizado), consistindo em misturar mecanicamente óxidos metálicos, os quais são submetidos a uma temperatura que

passa dos 1100°C mantida por longos períodos. (JIANG, X. C., 2002; WANG, W. Z., 2002). Este método é o mais utilizado na indústria, devido a facilidade de ser executado, baixo custo e possibilidade de produção de pós em larga escala, apresentando, todavia, características indesejáveis como a necessidade de altas temperaturas para sua utilização, bem como a formação de fases adicionais, de compostos intermediários, tamanho de partículas não regulares e perda de estequiometria face à volatilização dos reagentes em altas temperaturas (ELIZIÁRIO, 2007; CHANG, 2004).

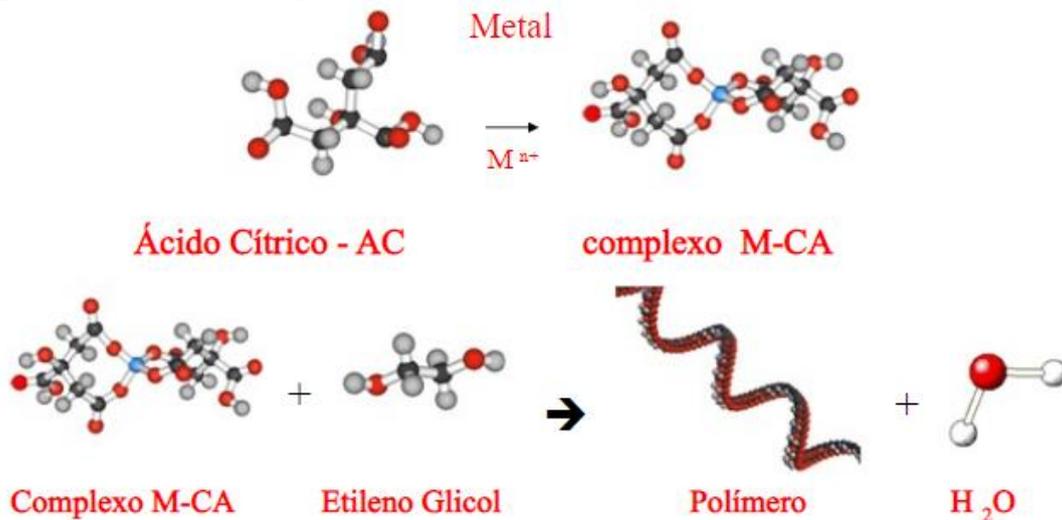
Com o objetivo de melhorar as características dos pós cerâmicos, métodos como o sol-gel (MRÁZEK et al., 2011); coprecipitação (BATTISTON et al., 2014); pirólise de pulverização de chama (SIRIWONG et al., 2011); método de sal fundido (LIU et al., 2012); hidrotermal (CHENG-LI, 2011) e precursores poliméricos (CHAVES et al., 2006; SANGEETHA A., 2019) têm sido bastante investigados nos últimos anos, uma vez que permitem sínteses com controles mais precisos de estequiometria, tamanho médio de partícula e morfologia.

O método dos precursores poliméricos (MPP), formulado por Pechini (1967), se apresenta como um método químico de obtenção de pós cerâmicos de fácil controle e alta homogeneidade química na síntese de óxidos. Este método mostra vantagens significativas como: o tamanho de partícula, síntese à baixa temperatura, relação custo-benefício e um controle estequiométrico preciso (GRABOWSKA, 2016; SANGEETHA A., 2019).

O MPP, ou Método Pechini, consiste na formação de um poliéster a partir de uma reação de condensação de um poliálcool, comumente utilizado etilenogliol (EG), com um ácido hidrocarboxílico, geralmente o ácido cítrico (AC). Nesse método, ocorre uma distribuição de cátions a nível molecular na estrutura do polímero. Com o aquecimento em torno de 100°C, em atmosfera de ar, promove-se a reação de condensação entre o álcool e o quelato ácido, com o aparecimento de moléculas de água, ocorre a poliesterificação e parte da água é retirada por evaporação, dando origem uma resina polimérica no estado sólido para em seguida obter o pó (QUINELATO et al., 2001). O “puff” ocorre quando a resina é aquecida acima dos 300°C, o que proporciona o rompimento das cadeias poliméricas, sendo composto por um material pré-carbonizado, semelhante a uma espuma. O método dos precursores

poliméricos é bastante utilizado na síntese de vários óxidos policatiônicos. Para obtenção dos óxidos, a resina polimérica é decomposta utilizando um tratamento térmico que tem como objetivo eliminar os compostos orgânicos e obter a fase desejada (COSTA et al., 2011).

Figura 6 – Representação esquemática do método dos precursores poliméricos.



Fonte: JARDIM, 2011

Dentre as vantagens do método dos precursores poliméricos se destacam: processo de síntese facilitado; alto grau de pureza; boa homogeneidade química; bom controle estequiométrico dos óxidos; temperatura de processamento relativamente baixa; possibilita partículas em escala nanométrica e baixo custo, visto que os reagentes utilizados são relativamente baratos, e não são necessários aparelhos sofisticados, além de possuir certa flexibilidade, uma vez que o MPP é utilizado na obtenção de vários óxidos, com estruturas diferentes por apenas um simples ajuste de parâmetros (CUNHA et al., 2005; CUSHING, 2004).

O processo de calcinação tem como objetivo a eliminação de material orgânico e obtenção da fase desejada (LAZAREVIC et al., 2009). Calcinando em torno de $300^{\circ}C$ ocorre a ruptura das cadeias poliméricas e a combustão do material, que é conhecida, também, como pirólise. Temperaturas entre $300^{\circ}C$ e $900^{\circ}C$ provocam a oxidação dos cátions metálicos, formando cristalitos de óxidos (COSTA et al., 2011).

As desvantagens que o método dos precursores poliméricos apresenta é o pouco controle sobre o tamanho de partículas, formato e morfologia. Diferente do método sol-gel – no qual o metal se conduz parte constituinte da rede do gel – no método dos precursores poliméricos há a poliesterificação do agente quelante a um álcool monohidroxílico (CUSHING, 2004; GALVÃO, 2010). Há ainda o aprisionamento dos íons metálicos no composto orgânico, que apresentam ligações fracas. Existe ainda uma grande perda de massa, formando aglomerados durante a calcinação, isto devido ao aquecimento adicional produzido pela calcinação do material e a combustão, ocasionando a formação de aglomerados. A temperatura mínima de 300°C é necessária para calcinar o material, sendo preciso em alguns casos utilizar temperaturas mais altas para o controle de tamanho de partículas (CUSHING, 2004; XUE LI, 2019).

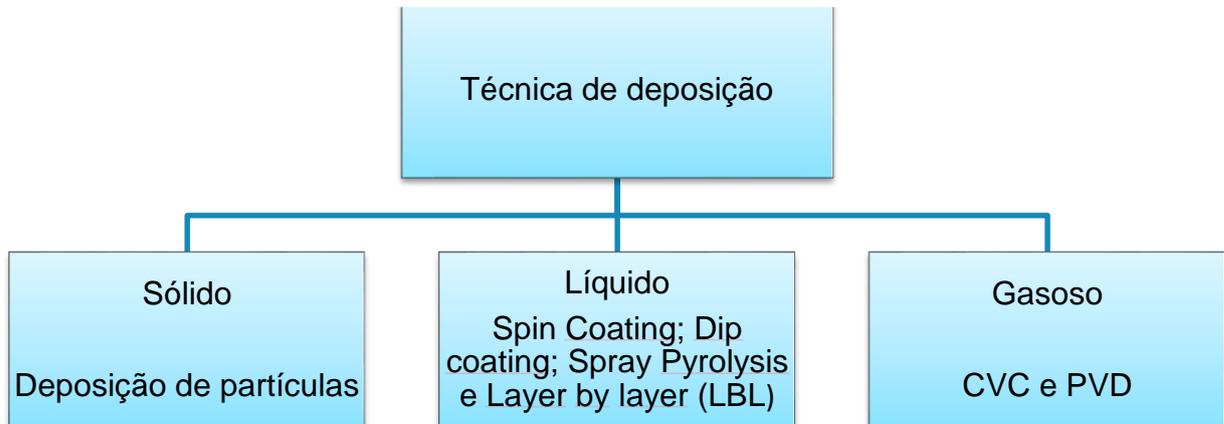
Através da resina obtida, a partir do método dos precursores poliméricos, podem ser sintetizados óxidos tanto na forma de partículas como na forma de filmes finos (FERREIRA, T. L. B., 2018; CHOPPALI U., 2013; MEHRAN Z., 2019;).

2.5 Filmes Finos

O termo filme fino é aplicado à matéria condensada distribuída em uma geometria planar, cuja espessura, em geral, é muito menor que as outras dimensões. Os filmes finos são classificados de acordo com a espessura, podendo ser nanométricos (0,1 a 100 nm), micrométricos (0,1 a 100 µm) e milimétricos (0,1 a 100 mm) (TER MINASSIAN-SARAG, L., et al., 1996).

Existem diversas técnicas para a deposição de filmes finos, que podem ser classificadas de acordo com a fase do precursor. Na Figura 7 estão relacionadas algumas técnicas de deposição de filmes a partir de precursores em fase sólida, líquida e gasosa (OLIVEIRA, A.R.M, 2005).

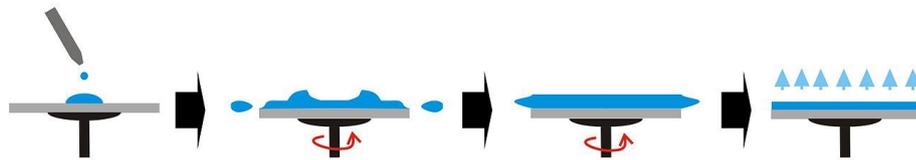
Figura 7 – Principais métodos de obtenção de filmes a partir de precursores em estado sólido, líquido e gasoso.



Utilizar precursores em fase líquida apresenta algumas vantagens sobre outras rotas de deposição, tais como: (a) grande variedade de precursores disponíveis; (b) estruturas complexas (ou partículas) podem ser obtidas em solução e depositadas sobre o substrato e (c) os equipamentos necessários para a deposição são mais simples e baratos que os análogos para a deposição a partir de precursores gasosos, a exemplo do processo de CVC.

Dentre as técnicas de deposição com precursores em fase líquida, tem-se a *spin coating* que consiste em depositar uma pequena quantidade de solução líquida do material no centro do substrato. Basicamente, o processo de *spin coating* consiste em verter o fluido, depositando-o na superfície do substrato, onde será rotacionado para espalhar e, em seguida, secar em uma placa de aquecimento para eliminar os excessos de solvente do filme resultante. A velocidade em que o sistema é submetido influencia na espessura da camada, ou seja, quanto maior for a velocidade angular, mais fina vai ser a camada do filme. A espessura do filme também depende da viscosidade da solução precursora. (BARMA, S., 2015; BORNSIDE, D.E, 1991; PINAR, M.B.,2013; NORMAN Q. 2019). Na Figura 8 está a representação do processo de obtenção de filmes finos pela técnica de *spin coating*.

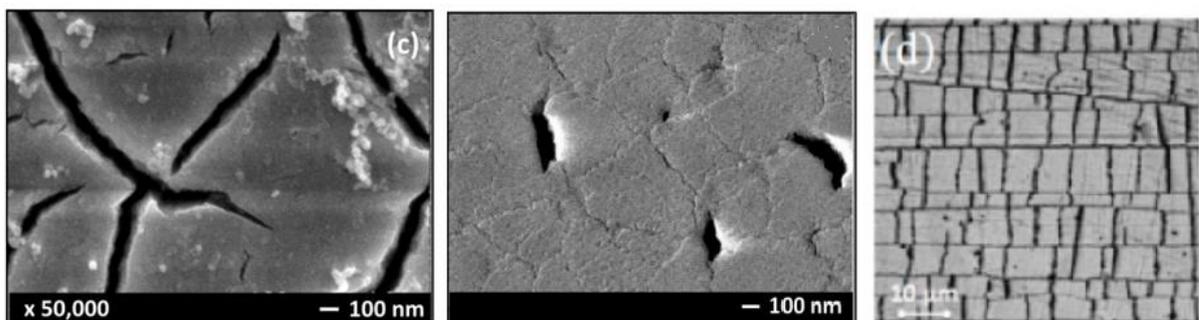
Figura 8 – Representação esquemática do processo de obtenção de filmes finos pela técnica de *spin coating*.



Fonte: Adaptado de KHANNA, 2018.

A viscosidade é a principal propriedade reológica de um fluído, correspondendo a uma quantificação da fricção interna do mesmo. Quanto maior essa fricção interna, maior será a energia requerida para movimentar uma camada do fluido em relação à outra, resultando em maior dissipação de energia. Este parâmetro é crítico para deposição de filmes finos, pois vai influenciar diretamente na espessura do filme, afetando sua microestrutura e a qualidade final. Além da viscosidade, a temperatura de calcinação e a velocidade de aquecimento influenciam na qualidade dos filmes. Viscosidade alta e taxa de aquecimento rápida leva a filmes espessos, o que acarreta em possíveis trincas (FAURIE D., 2019). A Figura 9 demonstra exemplos de defeitos de trincas em filmes finos.

Figura 9 – Imagens de filmes com aparecimento de trincas.



Fonte: FAURIE D., 2019

2.6 Luminescência

A luminescência (FL) é o fenômeno caracterizado pela emissão de uma radiação eletromagnética de um material a partir das transições eletrônicas dos estados excitados para estados fundamentais de energia (ASSUNÇÃO, 2009).

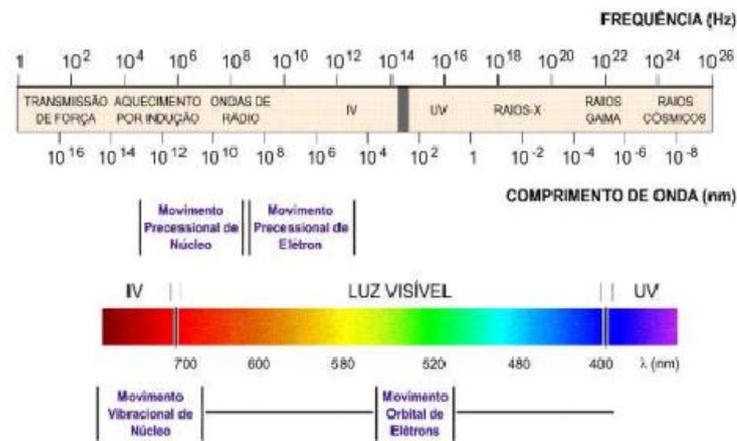
A FL é classificada quanto à forma de excitação dos elétrons e está subdividida nas seguintes formas:

- ✓ Quimiluminescência: a excitação do material acontece através da energia proveniente de reações químicas;
- ✓ Termoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de aquecimento e absorção prévia de energia de fonte ionizante;
- ✓ Eletroluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de tensões elétricas;
- ✓ Fotoluminescência: o processo de excitação do material ocorre por meio de radiações com fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região da luz visível ou ultravioleta.

Compostos luminescentes são aqueles que possuem a capacidade de converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, resultante da excitação dos átomos, moléculas e cristais. Usualmente a radiação eletromagnética emitida por alguns materiais luminescentes, ocorre na região do visível, mas também pode ocorrer na região do ultravioleta e do infravermelho. A luminescência ocorre em todos os estados da matéria (sólido, líquido e gasoso), tanto em compostos inorgânicos quanto em compostos orgânicos (ALBARICI, 2004; ZENATTI, 2006).

O espectro de radiação representado na Figura 10 mostra uma larga faixa com vários tipos de radiação, iniciando das radiações de alta energia até as ondas longas. O comprimento de onda (λ) dessa radiação está compreendido numa faixa do espectro eletromagnético que vai da região do ultravioleta e se estende até ao infravermelho (PIERRE, 2008). O espectro visível compreende uma estreita faixa, entre 700 e 400nm, do espectro magnético.

Figura 10 – Espectro eletromagnético: a faixa que vai de 400 nm a 700 nm compreende a região do visível.

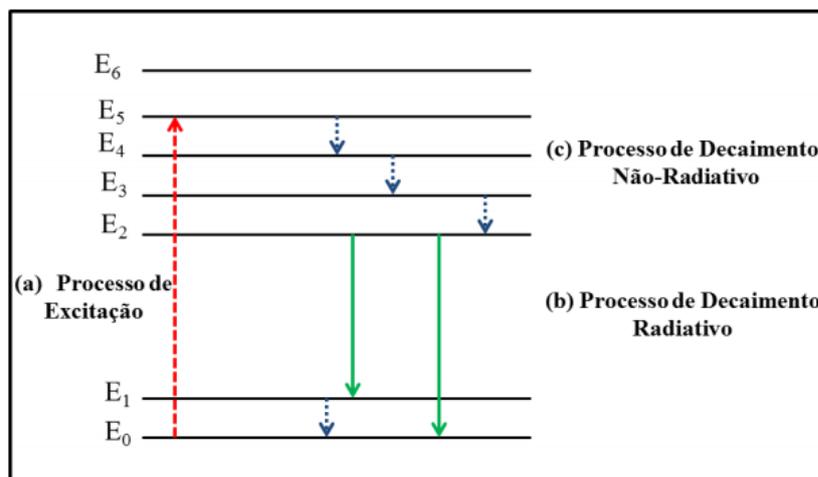


Fonte: ASSUNÇÃO, 2009.

Quando um material com propriedades luminescentes é ativado pela radiação, ele é promovido a um estado excitado e ao retornar ao estado fundamental, por meio de um decaimento radiativo, observa-se a emissão de radiação eletromagnética, gerando propriedade fotoluminescente.

A Figura 11 representa os processos de excitação e emissão para um material luminescente hipotético indicando o decaimento de elétrons, que pode ocorrer de forma radiativa ou não radiativa (GOMES, 2013).

Figura 11 – (a) Processo de excitação, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não-radiativo



Fonte: FIGUEIREDO, 2007.

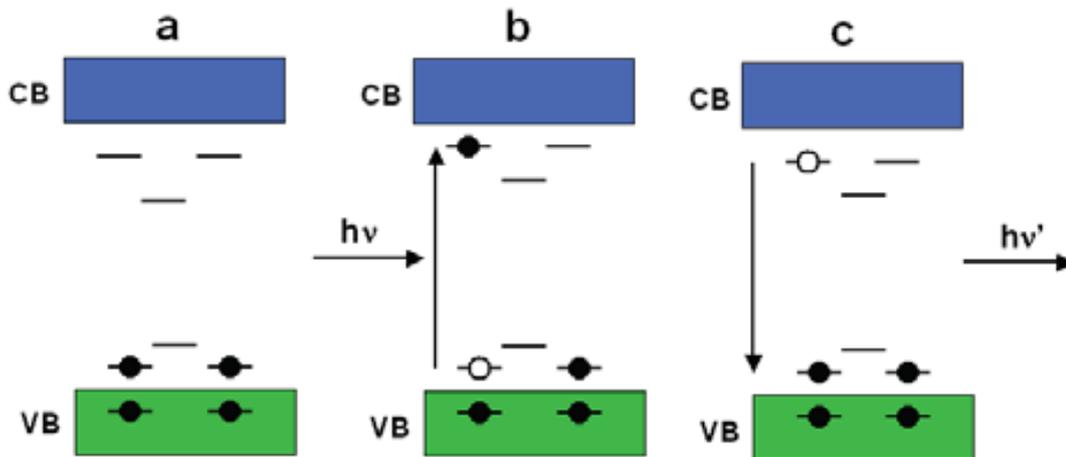
Conforme se observa na Figura 11, o estado fundamental é representado por E0 e os estados de energia excitados vai de E1 a E5. Apenas o nível E0 é ocupado quando há ausência de energia, porém, ao serem excitados, os elétrons passam para o nível E5. Pode-se verificar que os intervalos de energia adjacentes entre E2 e E5 são pequenos, enquanto que o *gap* entre E1 e E2 é maior. O material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo, quando o intervalo entre o nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, liberando energia na forma de calor. Já no decaimento radiativo, o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico, e os elétrons ao passarem de um nível eletrônico superior para o estado fundamental emitem fótons. Ao ser excitado para o nível E5, o material perde energia na forma de cascata do nível E5 ao E2, por meio de decaimentos não radiativos. Do nível E2 para E1, o material decai radiativamente, alcançando o nível E1 ou E0. Se o elétron decai para o nível E1, ele então decai não radiativamente para o nível E0, retornando ao seu estado fundamental (DE DEUS, 2013; TRANQUILINI, 2013; QAID et al., 2016).

A fotoluminescência (FL) é um fenômeno no qual um material, ao ser excitado por energia na forma de fótons, emite radiação eletromagnética. Esse fenômeno pode apresentar efeito fluorescente ou fosforescente. Na fluorescência, a luz é produzida instantaneamente quando a substância é exposta à radiação, sendo que a emissão de luz não persiste por um período de tempo após o fim da excitação (UOYAMA et al., 2012). Já na fosforescência o tempo de emissão é mais prolongado e continua mesmo quando a excitação termina, permanecendo, algumas vezes, por muitas horas (ISHIGAKI et al., 2013). Em ambos os casos, ocorre processos de emissão radiativa, que pode ser antecedido ou não de um decaimento não radiativo. As propriedades luminescentes de materiais fosforescentes são fortemente dependentes do tamanho da partícula, estrutura cristalina e a distribuição uniforme de ativadores na rede hospedeira (TSAI et al, 2013).

Nos últimos anos, estudos vêm sendo reportados com um novo modelo teórico para tentar explicar a fotoluminescência nos materiais, o qual é conhecido por “Modelo de banda larga”, sendo desenvolvido por pesquisadores do grupo de pesquisa LIEC (Laboratório de Eletroquímica e Cerâmica) do CMDMC (Centro Multidisciplinar para o

Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos) (LONGO, 2004; ORHAN et al., 2005). A Figura 12 apresenta o esquema do modelo de banda larga.

Figura 12 – Esquema do Modelo de banda larga, onde CB é a Banda de Condução e VB é a Banda de Valência: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação do e' e h', (c) após a excitação e recombinação do par elétron-buraco.



Fonte: TRANQUILIN 2013.

Esses e outros trabalhos são relatados para materiais que apresentam fotoluminescência à temperatura ambiente, sendo que eles devem possuir descoordenação estrutural, já que quando estão totalmente desordenados não mostram emissão luminescente. Um material totalmente desordenado geralmente não apresenta emissão FL, devendo possuir alguma ordem estrutural para apresentar emissão fotoluminescente (LAZARO, 2007; FIGUEIREDO, 2007, 2006; LONGO, 2007).

O modelo teórico deduz que quando o material é estimulado por uma radiação com um comprimento de onda característico, há estados localizados energeticamente distribuídos, possibilitando a promoção de elétrons capturados. O modelo pressupõe que há estados vazios ligados a defeitos pontuais, tais como, vacâncias de oxigênio na banda de *gap*, estando localizados acima da banda de valência (BV) e abaixo da banda de condução (BC), sendo os estados intermediários.

No processo de excitação à temperatura ambiente, os elétrons localizados acima da banda de valência, no estado intermediário, absorvem a energia do fóton ($h\nu$) em um comprimento de onda característico, conseqüentemente, os elétrons são

promovidos a níveis de energia mais elevados (na região de estado intermediário). Esses níveis de energia mais elevados estão localizados abaixo da banda de condução, sendo então emitido o fóton ($h\nu'$), através da recombinação radiativa de par elétron-buraco, decorrente da transição eletrônica (LONGO, 2008).

A luminescência nos sólidos é um campo de investigação amplamente estudado, com importantes aplicações tecnológicas. A compreensão dos mecanismos de processos e transferência de energia é um tanto complexa, no entanto, a maioria dos questionamentos se convergem na correlação entre as propriedades luminescentes e a estrutura cristalina e composição química. Em contraste com a propriedade magnética e condutividade elétrica, a luminescência é relacionada com a diferença entre estados energéticos e eletrônicos, dependendo da interação entre o estado fundamental e excitado (BLASSE, 1988; UOYAMA et al., 2012; BHARAT et al., 2017).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação da resina

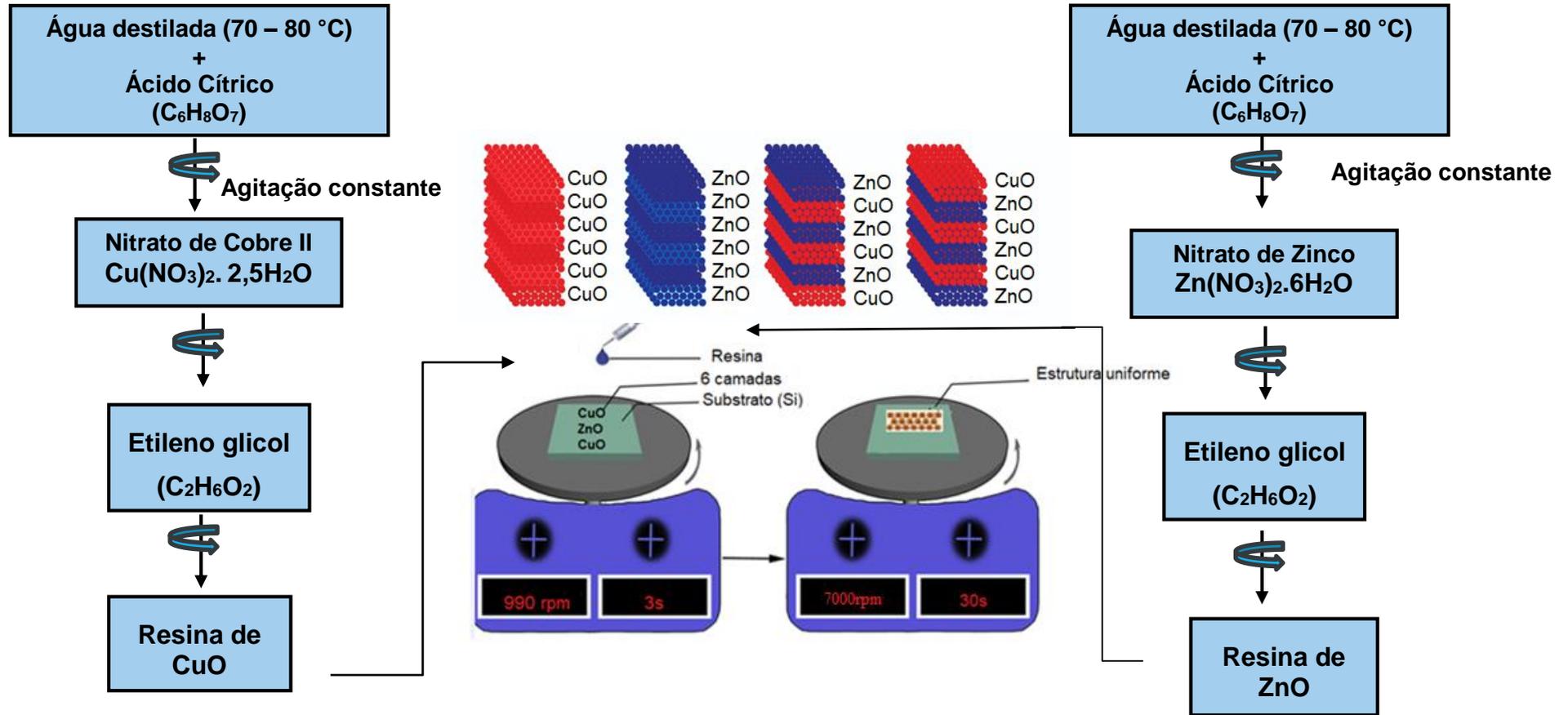
Os reagentes utilizados na preparação das resinas são de alto grau de pureza e não foram submetidos a nenhum tratamento prévio. A Tabela 2 apresenta os reagentes de partida utilizados na síntese, a fórmula química do composto, a procedência e o grau de pureza.

Tabela 2 – Materiais utilizados na preparação das resinas.

Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Synth	99,5%
Nitrato de Cobre II	$Cu(NO_3)_2 \cdot 2,5H_2O$	Synth	98%
Nitrato de Zinco	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Synth	99%
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	Vetec	99,5%

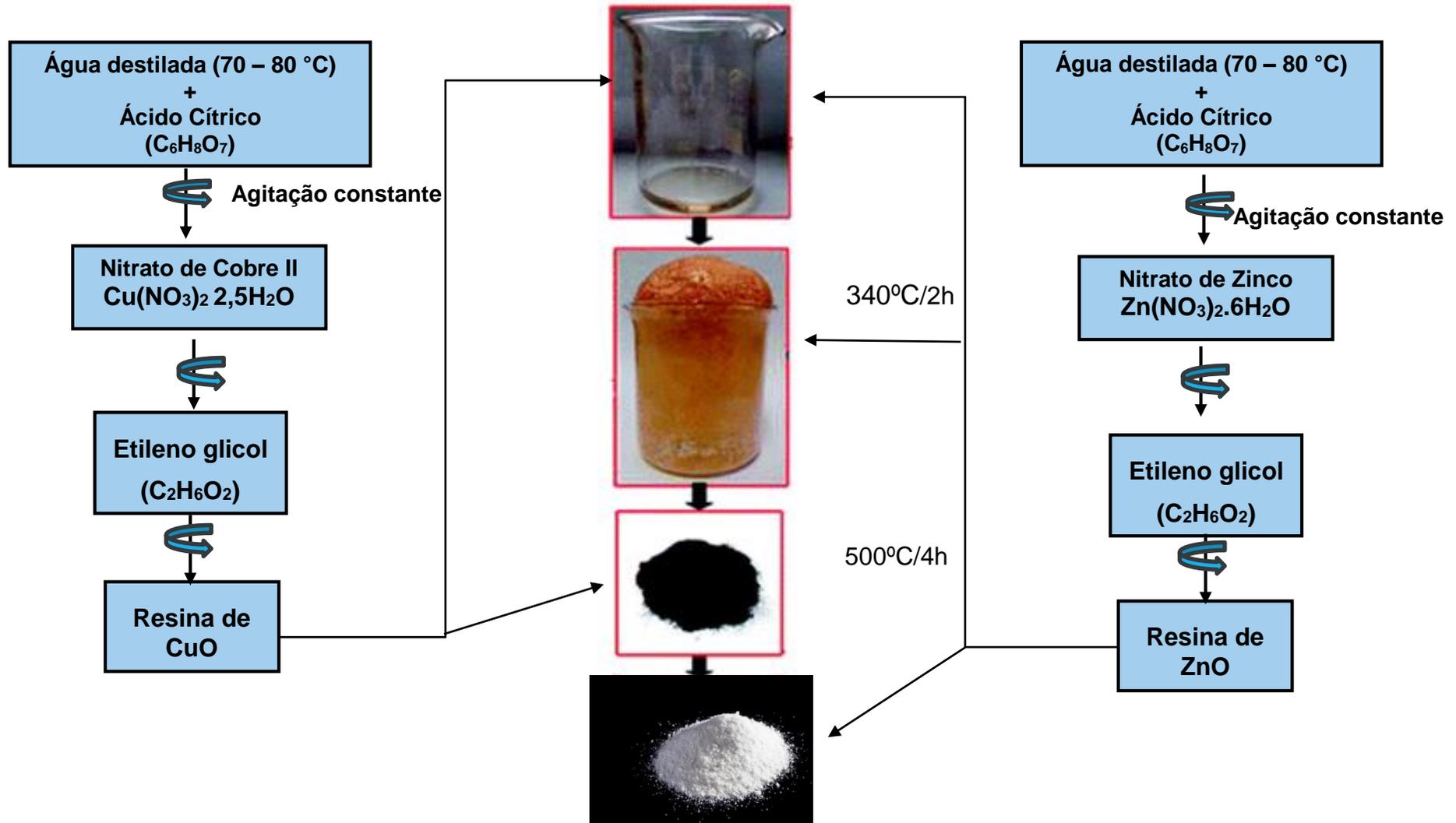
Na produção das resinas, inicialmente foi preparada uma solução precursora utilizando o nitrato de cobre II (NC) e ácido cítrico (AC), numa proporção molar de 3(AC):1(NC) em um béquer sob agitação magnética e em aquecimento a 80°C. O ácido cítrico foi adicionado e dissolvido em 50 ml de água destilada. Em seguida, foi acrescentado o nitrato de cobre II, até que fosse dissolvido por completo. Após, foi adicionado o etileno glicol (em uma proporção de massa de 60% de ácido cítrico para 40% de etileno glicol). Com a solubilização de todos os reagentes, a solução foi aquecida até a temperatura de cerca de 80°C, a fim de promover a reação de polimerização e evaporação do excesso de água, ajustando-se, após, a viscosidade em 20 cPs (FERREIRA, T. L. B., 2018). O mesmo procedimento foi realizado na produção da resina de ZnO. As resinas foram sintetizadas de acordo com o fluxograma da Figura 13.

Figura 13 – Processo de preparação da resina de CuO e ZnO pelo método dos precursores poliméricos.



Fonte: Adaptado de HUAN, 2019

Figura 14 – Processo de preparação para obtenção dos pós pelo método dos precursores poliméricos



Conforme a Figura 14, para a análise de difração de raios X dos pós na verificação das fases desejadas foi retirada uma alíquota das resinas obtidas nas sínteses, tais resinas, foram submetidas a um tratamento térmico prévio (puff) para evaporar do restante do excesso de água em um forno tipo mufla (ambiente oxidante) a 350°C durante 2h numa taxa de 10°C/min. Após este tratamento prévio obteve-se um material pirolisado que é rico em matéria orgânica. Posteriormente, o pó obtido foi desaglomerado e calcinado a 500°C em atmosfera oxidante durante 4h. O aquecimento do sistema foi realizado a uma taxa de 5°C/min.

Na Tabela 3 tem-se as descrições das amostras com número de camadas, temperatura de calcinação e os códigos utilizados na identificação dos filmes.

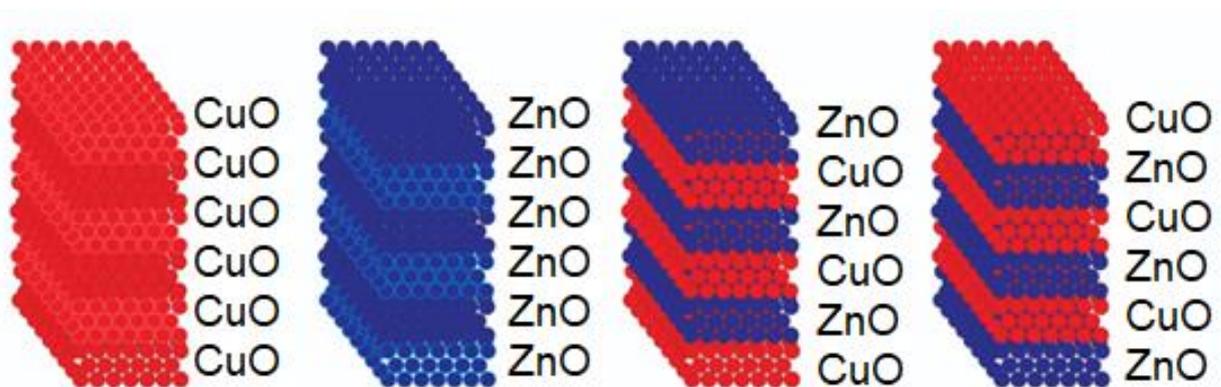
Tabela 3 – Descrições das amostras dos filmes finos de óxido de cobre e óxido de zinco.

Camadas	Óxidos	Temperatura de calcinação (°C)	Códigos
1°Camada	CuO		
2°Camada	ZnO		
3°Camada	CuO	400	CUZN400
4°Camada	ZnO	500	CUZN500
5°Camada	CuO		
6°Camada	ZnO		
1°Camada	ZnO		
2°Camada	CuO		
3°Camada	ZnO	400	ZNCU400
4°Camada	CuO	500	ZNCU500
5°Camada	ZnO		
6°Camada	CuO		
1°Camada	CuO		
2°Camada	CuO		
3°Camada	CuO	400	CUCU400
4°Camada	CuO	500	CUCU500
5°Camada	CuO		
6°Camada	CuO		
1°Camada	ZnO		
2°Camada	ZnO		
3°Camada	ZnO	400	ZNZN400
4°Camada	ZnO	500	ZNZN500
5°Camada	ZnO		
6°Camada	ZnO		

3.2 Preparação e Deposição dos Filmes Finos

Os substratos de silício (100), de 0,7cm² de comprimento, foram lavados primeiramente em solução tensoativa contendo 4% de Extran seguidos de banhos ultrassônicos em álcool isopropílico e água destilada por 15 minutos cada etapa. Em seguida, foi realizada uma segunda limpeza em solução previamente aquecida a 70°C contendo 15ml de água destilada, 3 ml de hidróxido de amônio e 3 ml de peróxido de hidrogênio. Os substratos foram deixados imersos nesta solução durante 20 minutos. Passado este tempo, os substratos foram lavados com água destilada e secados diretamente no *spin coating*. Este segundo processo tem como finalidade remover possíveis óxidos e outras partículas indesejadas da superfície, bem como ativar os princípios ativos do substrato para melhorar a aderência ao filme. Assim os substratos de silício ficaram limpos e preparados para receber as resinas (BERGER, 2013).

Figura 15 – Esquema dos filmes puros e em multicamadas.



Após limpeza, foi gotejada resina sobre os substratos, submetendo-os a uma velocidade de rotação e tempo de centrifugação de 990 rpm por 3s e 7000 rpm, durante 30s no *spin coating* (FERREIRA, T. L. B., 2018). Em seguida, os substratos recobertos foram colocados sobre uma placa de aquecimento a 80°C por 10 min para a evaporação do soluto, após esse tempo, os filmes foram levados para um forno tipo mufla e aquecidos a diferentes temperaturas de cristalização (400°C e 500°C) por 2h com taxa de aquecimento de 1°C/min. Para cada camada depositada foi realizado tratamento térmico (400°C e 500°C). Depositada a primeira camada, repetiu-se o processo de deposição, variando-se entre CuO e ZnO, até a obtenção de 6 camadas.

3.3 Técnicas de Caracterização de Materiais

Nesse item são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para estudar os pós de CuO e ZnO.

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Os filmes de óxido de cobre e óxido de zinco foram caracterizados quanto à sua fase cristalina por DRX e as medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu/XRD-7000, radiação $\text{CuK}\alpha$, com 40 kV e 30 mA, com passo de varredura de $0,02^\circ/\text{min}$. Os ensaios de difração de Raios-X (DRX) também foram realizados em amostras na forma de partículas.

Com os resultados obtidos por difração de Raios-X, o tamanho médio dos cristalitos, D_{hkl} (δ), foi calculado pelos planos cristalinos, utilizando-se a equação de Scherrer (Equação 14) e, por sua vez, a microdeformação (ϵ) foi calculada pelo método de Williamson-Hall (Equação 15).

$$\delta = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Equação 14})$$

$$\beta \cos \theta = \frac{0,9 \lambda}{\delta} + (2\epsilon) \sin \theta \quad (\text{Equação 15})$$

Onde, λ é o comprimento de onda da radiação do material usado no difratômetro ($\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$); θ é o ângulo de Bragg equivalente (ângulo de difração); β é a largura a meia altura de um pico de difração (FWHM); δ é o tamanho dos cristalitos; e ϵ é a microdeformação da rede. O parâmetro β foi calculado utilizando a seguinte equação:

$$\beta = \sqrt{(\beta_{exp}^2 - \beta_{inst}^2)} \quad (\text{Equação 16})$$

Onde, β_{inst} corresponde à largura instrumental obtido de um pó padrão que tenha um tamanho de partícula muito grande, sendo utilizado o pó de silício (Si); e β_{exp}

corresponde à largura experimental do óxido de cobre e óxido de zinco a ser analisado.

3.3.2 Microscopia e Morfologia

A morfologia, a rugosidade e o tamanho médio de grão dos filmes de CuO e ZnO foram observados através da técnica de microscopia de força atômica (AFM) (SPM-9700, Shimadzu) em modo não-contato.

Para a determinação da espessura dos filmes, a seção transversal dos mesmos foi observada por intermédio da técnica de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG), por meio do equipamento Supra 35, Zeiss.

3.3.3 Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível (UV-vis)

As análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram realizadas nos filmes calcinados em 400°C e 500°C. O equipamento utilizado para a análise foi o espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu, modelo UV 2600. Os espectros foram obtidos em temperatura ambiente, com varredura entre 200 e 800 nm.

O cálculo da energia do gap óptico foi obtido através da extrapolação da curva de $(E\alpha)^2$ tendendo a zero, conforme o método de Wood e Tauc (1972). Nesse método a energia do *gap* (E_{gap}) está associada à absorbância, sendo amplamente empregado no estudo de materiais com propriedades fotocatalíticas. Segue descrita a equação respectiva:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Equação 17})$$

Onde: h é a constante de Planck, ν (Hz) é a frequência, α (cm⁻¹) é o coeficiente de absorção e o E_g (elétron-volt) é a energia do “gap”.

A absorbância pode ser calculada utilizando a seguinte expressão:

$$\alpha = -\ln\left(\frac{R}{100}\right) \quad (\text{Equação 18})$$

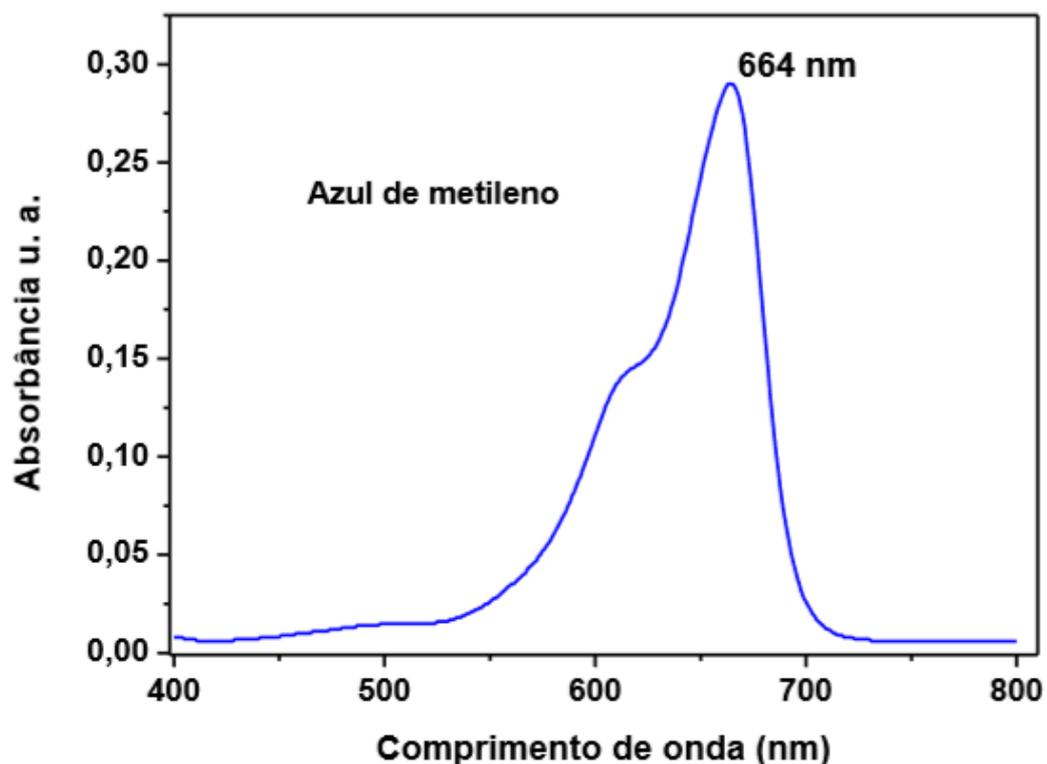
3.3.4 Fotoluminescência

As medidas de emissão fotoluminescentes de todas as amostras foram realizadas utilizando um comprimento de onda de excitação de 350 nm, por meio de um laser com íons de Kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. Foram utilizadas fendas no monocromador thermal Jarrel-Ash Monospec 27, com largura de 200 nm. Foi utilizada, ainda, uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de “lock in” SR-530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.3.5 Ensaio de Atividade Fotocatalítica

O espectrofotômetro UV-Vis foi utilizado para construção da curva de calibração para determinação da concentração do azul de metileno. O comprimento de onda utilizado para a curva e análise da concentração foi de 664 nm. Conforme a Figura 16, este comprimento de onda foi determinado pelo pico de absorbância na curva de varredura.

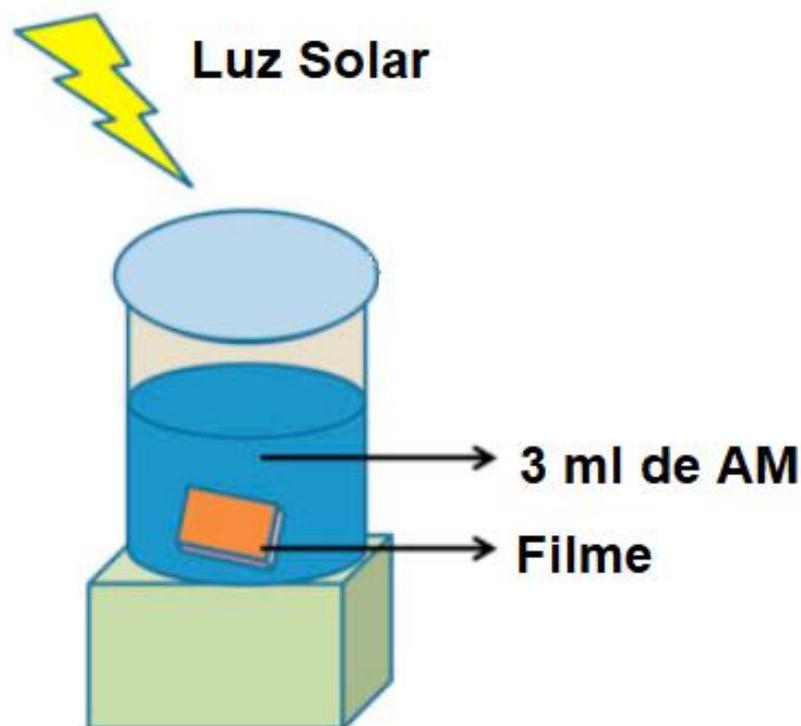
Figura 16 – Espectro de absorbância do corante azul de metileno.



As propriedades fotocatalíticas dos filmes de CuO e ZnO foram testadas para a degradação de azul de metileno (AM). Os filmes foram colocados em um Becker de 10 ml, e foi adicionado 3 ml de solução de azul de metileno (1×10^{-5} mol/L) de pH 4. Antes do ensaio, as amostras foram deixadas 30 minutos no escuro para poder analisar o desempenho dos filmes sem radiação. Para o ensaio sob luz solar, as amostras foram mantidas ao ar livre com os ensaios começando às 10h, sendo retirada uma alíquota do corante a cada 30 minutos, visando à análise de absorbância.

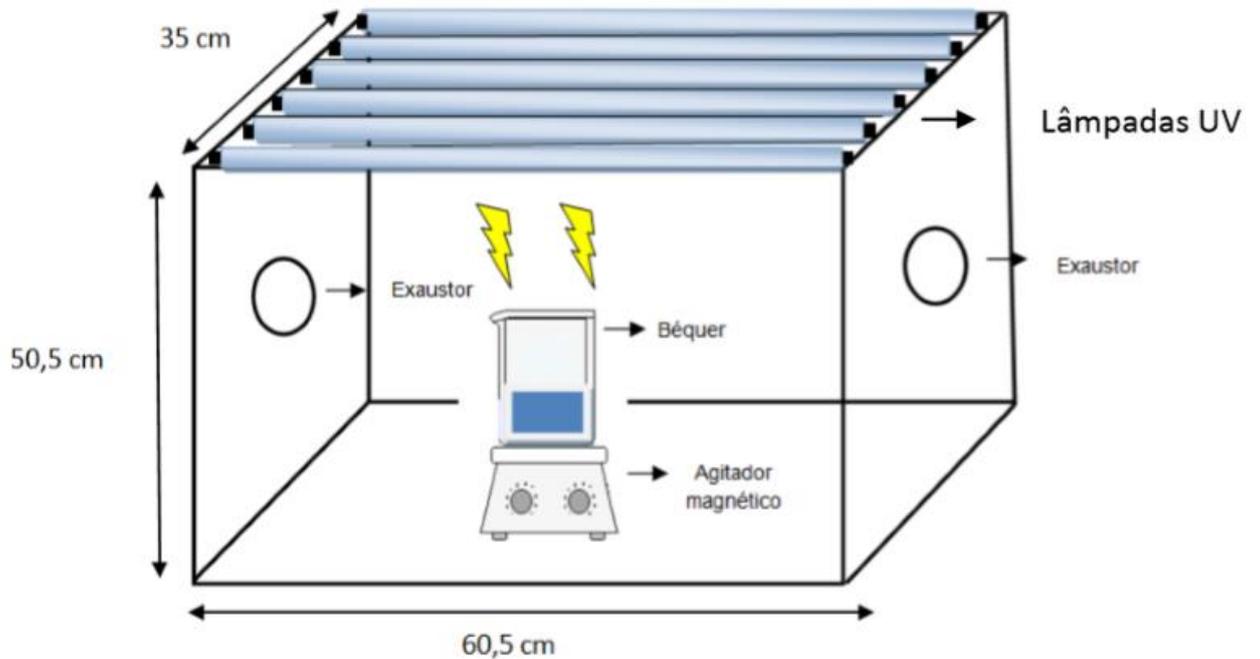
A Figura 17 esquematiza o processo de degradação mencionado neste subitem:

Figura 17 – Processo esquemático de degradação solar utilizando filme fino.



Para a amostra com melhor desempenho na fotocatalise solar, também foi avaliada suas propriedades fotocatalíticas com 2, 4 e 6 camadas em um reator de fotodegradação iluminado por seis lâmpadas UV (Philips TUV W, 15 com intensidade máxima a 254 nm), como ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Processo esquemático do foto-reator.



As variações das bandas de absorção máxima de todas as amostras foram aferidas por UV-Vis de absorbância com medições de espectro usando um espectrômetro da Shimadzu, modelo UV2600, cujo comprimento de onda foi de 400 a 800 nm.

A porcentagem de fotodegradação foi calculada pela expressão:

$$\text{Descoloração (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (\text{Equação 19})$$

Onde: C_i é a concentração inicial do corante (mg/L) e C_f é a concentração final do corante (mg/L).

*Capítulo 4***RESULTADOS E DISCUSSÕES**

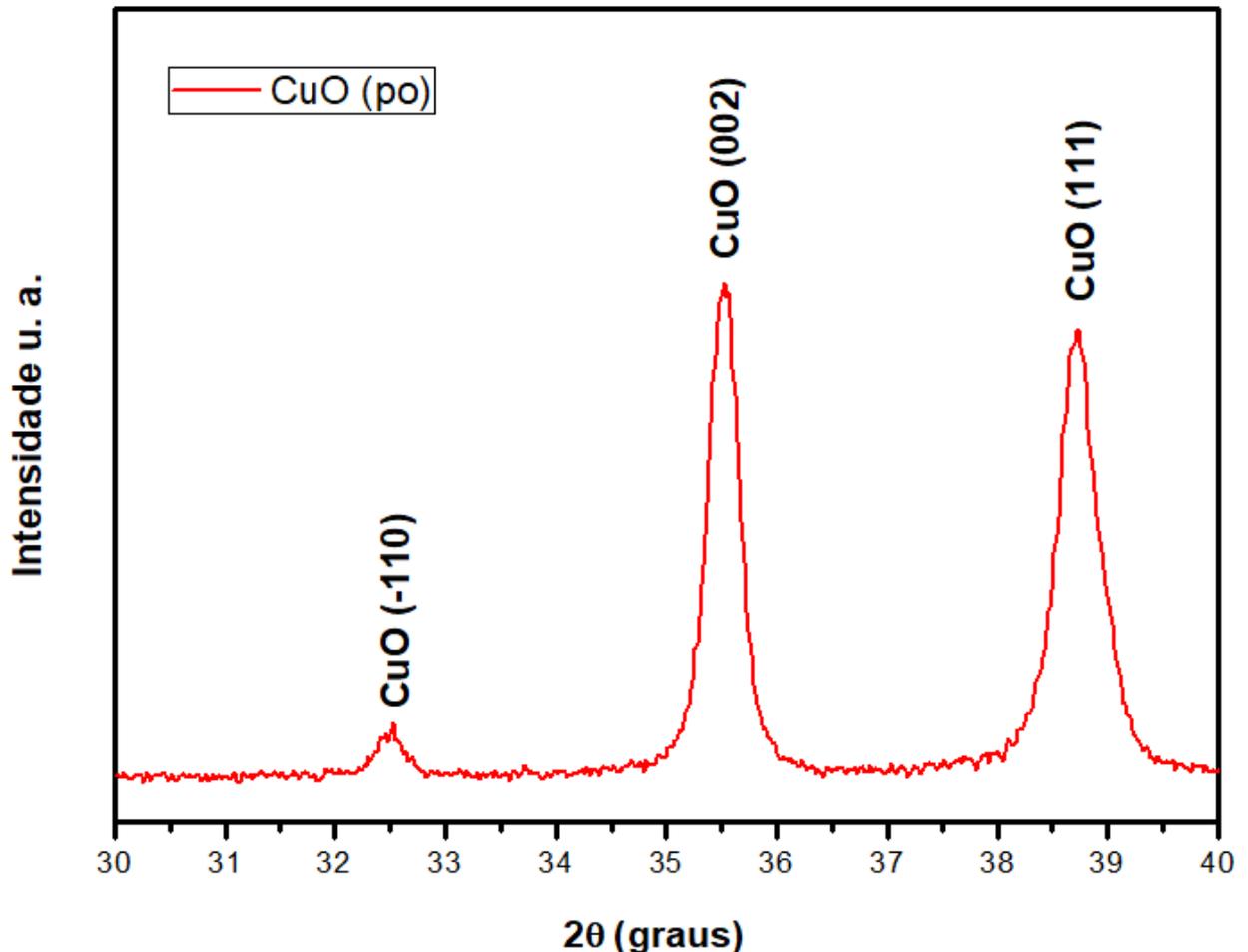
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difração de Raios X (DRX) de CuO e ZnO das partículas

As Figuras 19 e 20 apresentam os difratogramas das amostras na forma de pó do CuO e ZnO. Foi calcinada a 500°C/4h uma alíquota da resina dos filmes para verificar se houve formação das fases desejadas.

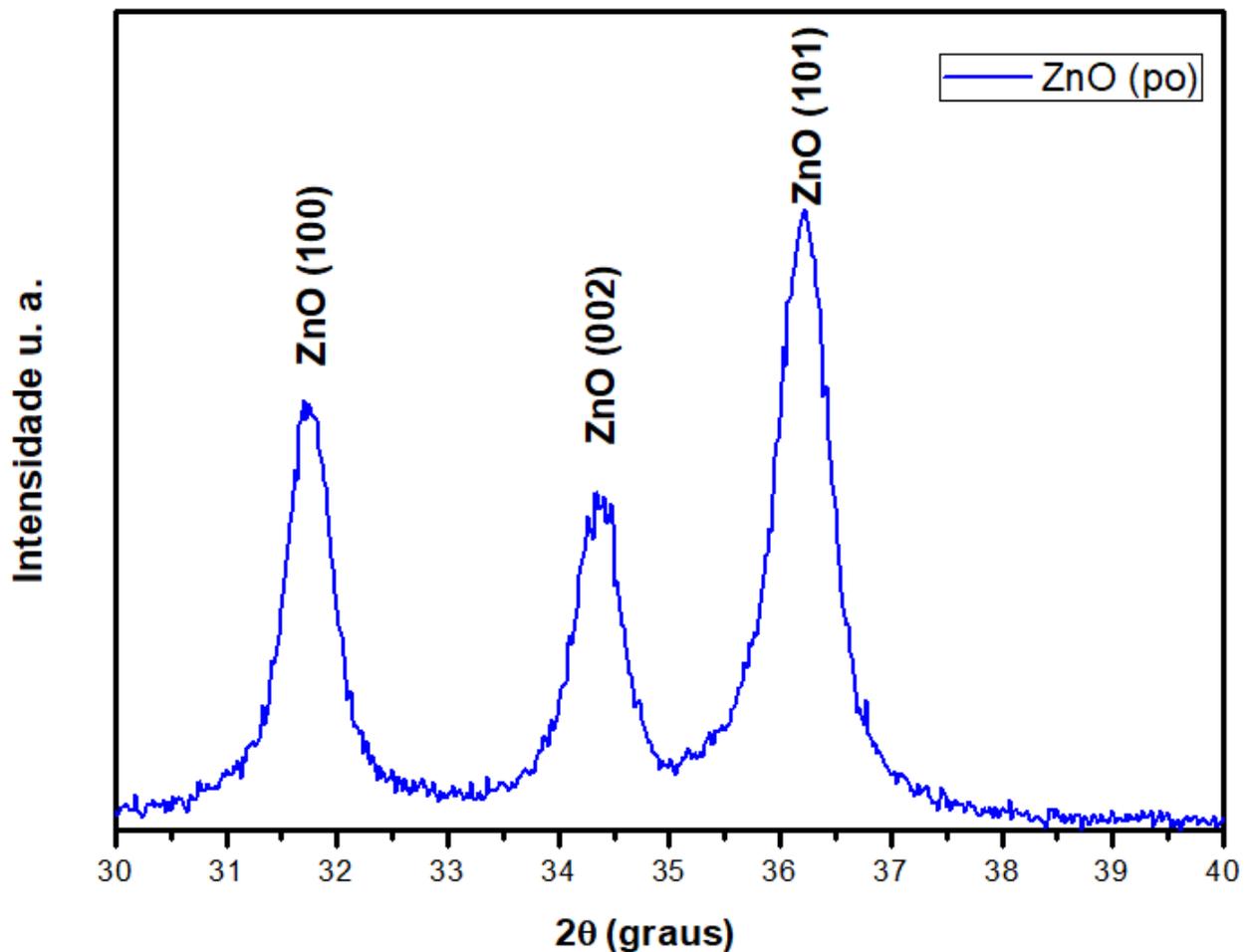
Observa-se na Figura 19 os três principais picos com a formação da fase de CuO sem a presença de fases secundárias. Pode-se, assim, indexar a fase monoclinica de óxido de cobre de acordo com a carta JPDS N°80-1916 e grupo espacial C2/c. Acima de cada pico são identificados os seus respectivos índices de Muller (hkl) dos planos cristalinos correspondentes. Para todas as amostras, as difrações são bem definidas com picos em $2\theta = 32.4^\circ$, 35.6° e 38.6° com os índices de Muller de: (-110), (002) e (111) (Dar, M.A., 2008).

Figura 19 – Difratograma do CuO na forma de partículas.



Na Figura 20, tem-se o difratograma referente à fase de ZnO. Verifica-se os três principais picos com formação de fase única, sendo assim, não foram observados picos de fases adicionais. Para todas as amostras, as difrações são bem definidas em $2\theta = 31.7^\circ$, 34.3° e 36.2° , os picos de difração correspondem aos índices de Muller de: (100), (002) e (101) em concordância com a fase de ZnO que possui estrutura tipo wurtzita hexagonal. A fase hexagonal foi indexada pela carta JPDS N°75-576 pertencente ao grupo espacial P63mc (wurtzita).

Figura 20 – Difratograma do ZnO na forma de pó.



Por meio dos resultados dos difratogramas das amostras calcinadas na forma de pó, pode-se confirmar que as amostras dos filmes finos foram produzidas com as fases desejadas.

4.2 Medidas de Fotoluminescência (FL) de CuO e ZnO na forma de partículas

A técnica de FL à temperatura ambiente é uma ferramenta não destrutiva para explorar as propriedades ópticas e os defeitos do semicondutor, pois é sensível aos defeitos e às impurezas (XINHONG, Z., 2015).

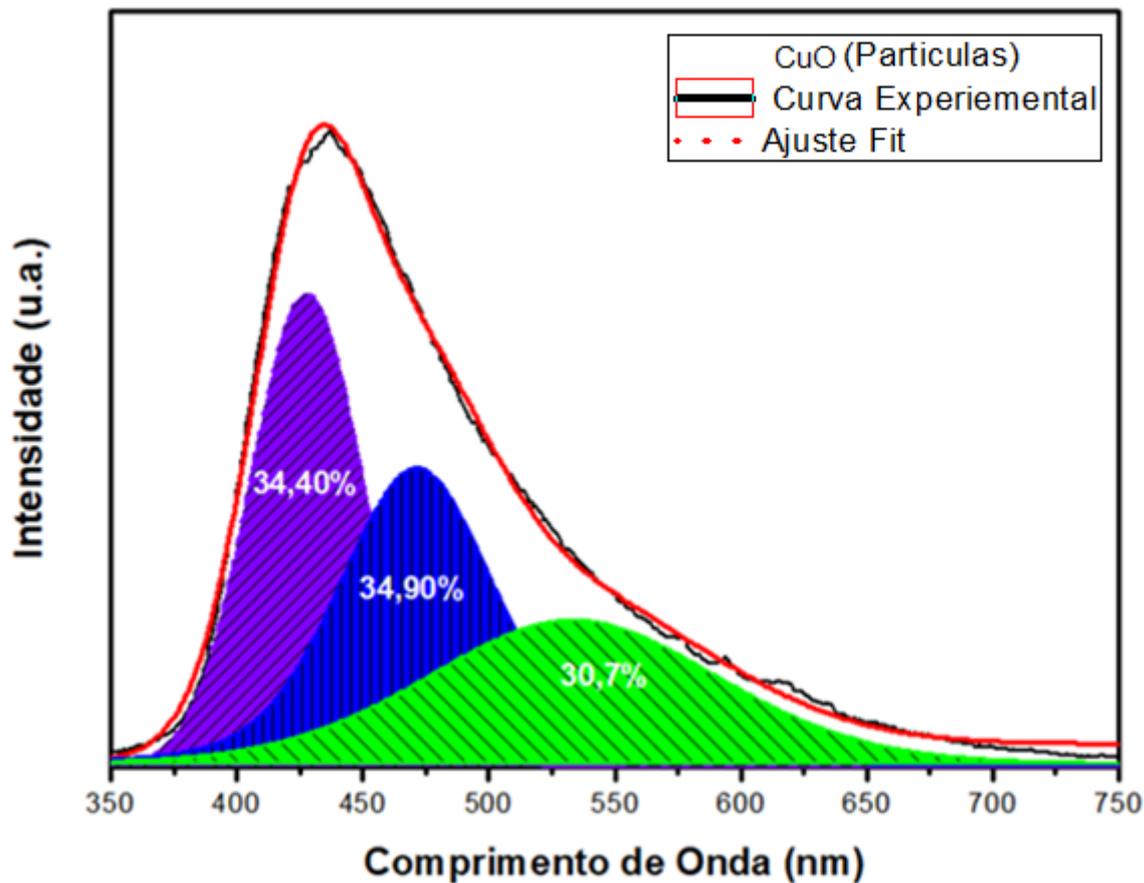
As propriedades fotoluminescentes dos pós de CuO e ZnO foram investigadas como mostrado nas Figuras 21 e 22. Os espectros de emissão luminescente das amostras foram decompostos utilizando uma função gaussiana com objetivo de quantificar a contribuição de cada cor no espectro eletromagnético. As figuras mencionadas apresentam as curvas dos espectros de FL das amostras de CuO e ZnO tratadas a 500°C na forma de pó e analisadas em temperatura ambiente com um comprimento de onda de excitação de 350 nm.

Na Figura 21, tem-se o espectro de fotoluminescência do CuO na forma de partícula. Observa-se o pico de emissão máxima com banda larga em torno de 435 nm. O pico de emissão azul, em torno de 435 nm, é atribuído a emissões relacionadas a defeitos ou a impurezas superficiais, como defeitos intrínsecos, vacâncias de oxigênio e íons metálicos de estado superficial e intrínseco do óxido de cobre. Estes defeitos no CuO variam com a condição de síntese, método, morfologia e tamanho das partículas (ZHAO, 2015; CHANG, 2017).

Basith et al. (2014) relataram que vários defeitos estruturais e vacâncias de oxigênio são criados no processo de preparação e no CuO dopada com Ni (XINHONG, Z., 2015).

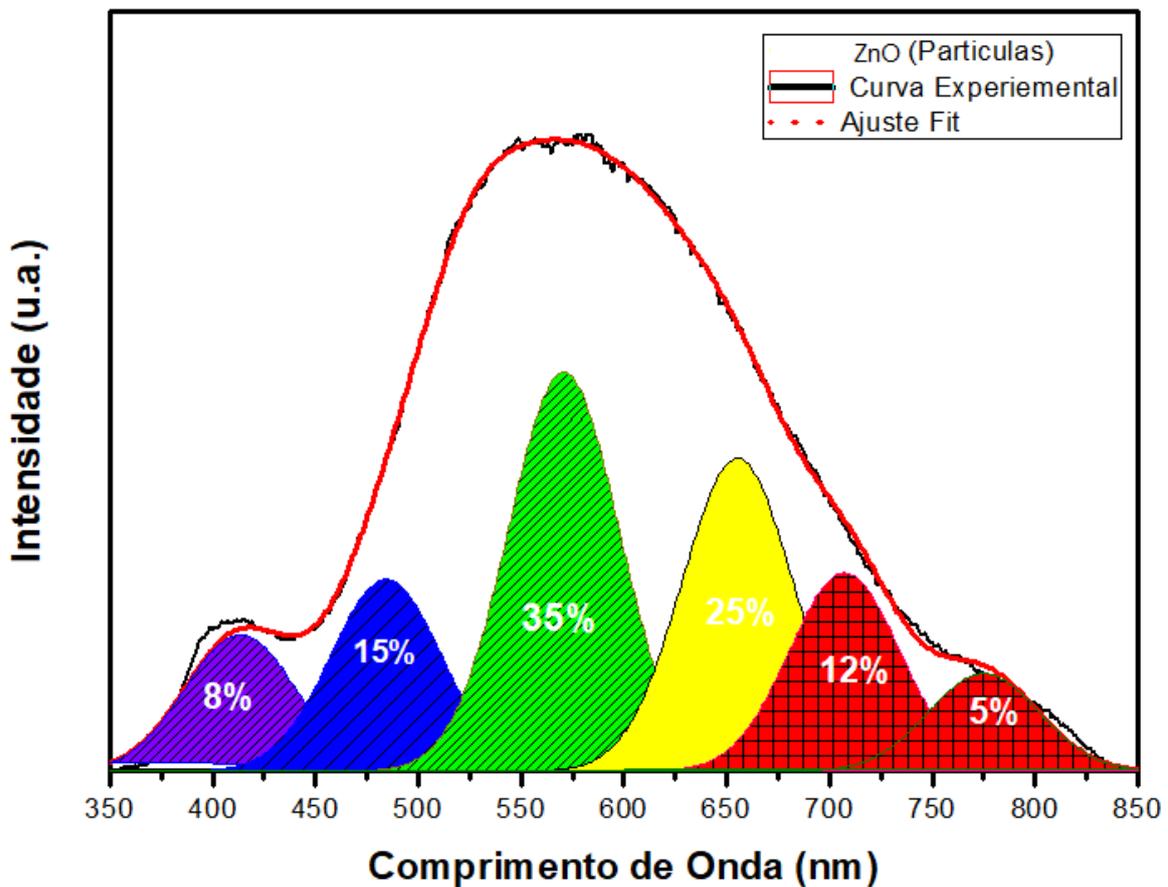
Nas curvas de deconvolução realizadas pelo programa Peak Fit Versão 4.12. através dos espectros de fotoluminescência, têm-se: banda violeta (~ 425 nm), banda azul (~ 463 nm) e uma banda verde (~ 520 nm), apresentando intensidade máxima na região violeta localizada em 435 nm. A ampla faixa de emissão verde centrada em 520 nm é atribuída a vazios de oxigênio ionizados isolados (ZHAO, 2015).

Figura 21 – Espectro de fotoluminescência (FL) da amostra de CuO na forma de pó calcinado a 500°C.



Na Figura 22, tem-se o espectro de fotoluminescência do ZnO na forma de pó. Nele, pode-se observar duas bandas presentes. A primeira banda com menor intensidade em torno de 405 nm e a segunda banda de maior intensidade com emissão máxima em torno de 566 nm. O ZnO é um semiconductor que apresenta emissão na região do UV (380 nm) e na região do visível. A primeira banda, em 405 nm, é proveniente dos mecanismos físicos de emissão no UV, sendo principalmente a recombinação de éxcitons livres (Free Excitons-FX), éxcitons ligados (Bound Excitons- DX) e a pares doador-aceitador (Donor Acceptor Pairs- DAP) (U. ZGÜR et al, 2005).

Figura 22 – Espectro de fotoluminescência (FL) da amostra de ZnO na forma de partículas calcinado a 500°C.



Os materiais semicondutores, como o óxido de zinco, apresentam espectros de fotoluminescência devido a fenômenos ópticos causados por transições eletrônicas que ocorrem pela excitação de elétrons; quando ativados, são transferidos da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência antes completamente preenchida, sendo que a emissão ocorre pela recombinação elétron-lacuna (CURCIO, A. L., 2019).

Essa emissão ocorre quando há diminuição do *gap* causado pelos defeitos ou impurezas presentes na estrutura do material, e a energia de excitação é igual ou maior que a energia do *gap*. Geralmente as combinações envolvem as impurezas encontradas na rede cristalina, que podem ser classificadas como: defeitos físicos (vacância e buracos) ou químicos (elementos atômicos estranhos na rede). O mecanismo que está envolvido no processo fotoluminescente do óxido de zinco é devido a uma relação ordem/desordem estrutural que o material pode apresentar, e estaria associado com as diferentes configurações do ZnO durante a etapa de síntese. Esta desordem tem ligação com a posição do oxigênio em relação ao *cluster* [ZnO₄],

umentando a interação entre os *clusters* [ZnO₃] e vacâncias (LIMA, R., 2008; CHAWL, 2014).

A fotoluminescência no visível origina-se a partir de defeitos localizados próximos a superfície, sendo que a intensidade de emissão no verde encontra boa correlação com deficiência de oxigênio do óxido de zinco (vacâncias de oxigênio) (CHAWL, 2014).

O óxido de zinco pode apresentar bandas de luminescência nas regiões ultravioleta, azul, verde, amarelo e vermelho, sendo a verde a principal emissão. Estas emissões estão associadas com os diferentes defeitos do material, sendo que a origem e o entendimento do mecanismo responsável pela emissão na região visível ainda é altamente controverso devido à complexidade dos processos que o originam.

Segundo Oliveira (2009), partindo dos possíveis mecanismos que estão envolvidos com a fotoluminescência do óxido de zinco, é possível que a emissão na região do visível tenha diferentes origens em diferentes amostras, pois métodos distintos de síntese geram discordâncias nas morfologias das estruturas das partículas, bem como nos tipos e concentrações de defeitos, resultando em variados espectros luminescentes. De um modo geral, acredita-se que os espectros de emissão de nanoestruturas não são dependentes do tipo de morfologia e sim do tipo de defeito que predomina.

Nas curvas de deconvolução realizadas através dos espectros de fotoluminescência (Figura 22), têm-se: banda violeta (~ 407 nm), banda azul (~ 483 nm), banda verde-amarelado (~ 571 nm), e duas bandas vermelhas (~ 708 nm) apresentando intensidade máxima na região verde localizada em 566 nm.

Peng et al. (2006) estudaram a estrutura e as propriedades luminescentes de nanopartículas de ZnO recém-preparadas e também submetidas a tratamento térmico em um sistema usando vácuo. Os resultados de DRX mostraram que as partículas obtidas apresentaram picos referentes ao ZnO com estrutura hexagonal da wurtzita, porém pouco intensos e com a formação de outra fase que foi atribuída a presença de Zn(OH)₂.

4.3 Difração de Raios X dos Filmes

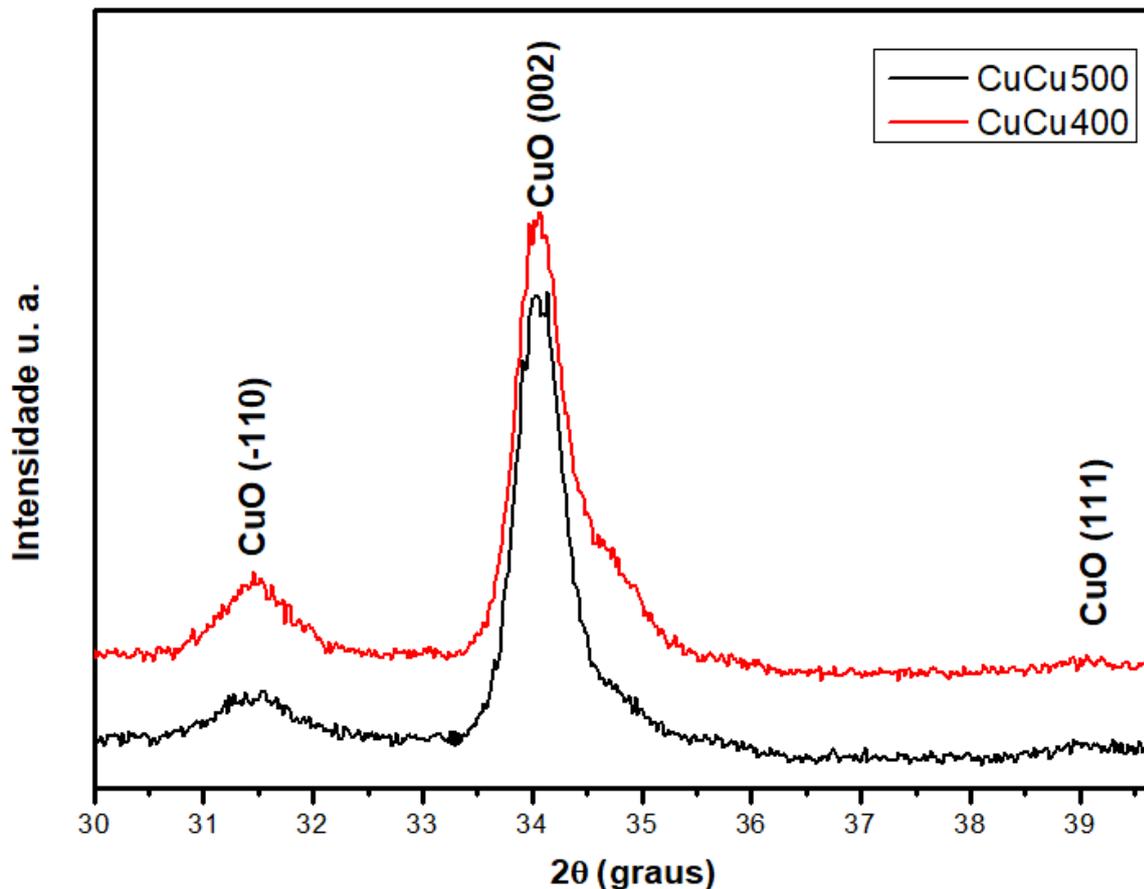
Os filmes finos de CuO e ZnO multicamadas foram caracterizados, quanto à sua estrutura cristalina e padrões cristalográficos, por intermédio da técnica de difração de raios X.

Na Figura 23, tem-se os resultados de DRX dos filmes das amostras CUCU400 e CUCU500, com formação da fase de CuO (Tenorita), sem formação de outras fases de óxido de cobre. Pode-se, assim, indexar a fase monoclinica de óxido de cobre de acordo com a carta JPDS N°80-1916 e grupo espacial C2/c. Acima de cada pico são identificados os seus respectivos índices de Muller (hkl) dos seus planos cristalinos correspondentes (ABDERRAHIM et al., 2018). Para todas as amostras, as difrações são bem definidas com picos em $2\theta = 32.4^\circ$, 35.6° e 38.6° e com os índices de Muller de: (110), (-111), (111). As intensidades dos picos mostram que as temperaturas utilizadas foram suficientes para ter boa cristalização (JUAN WANG et al., 2015).

Linhua Xu (2018) também obteve filmes finos de óxido de cobre sem fases adicionais utilizando o método de sol-gel. Foi observado que não houve fase adicional do substrato independente das camadas utilizadas, porém, a intensidade dos picos foi diretamente afetada com o número de camadas.

Nos filmes feitos com apenas óxido de cobre foi observado que, em relação a carta JPDS N°80-1916, os picos tiveram um pequeno deslocamento, porém sem a presença de fases adicionais. Segundo Valvoda (1996), o difratograma de um filme policristalino se assemelha ao de uma amostra na forma de pó do mesmo material, com as intensidades relativas dos picos dependendo, principalmente, do fator de estrutura. Em relação à posição, os picos podem sofrer alguma variação em relação às amostras em pó devido a tensões residuais e intrínsecas a que o filme está sujeito.

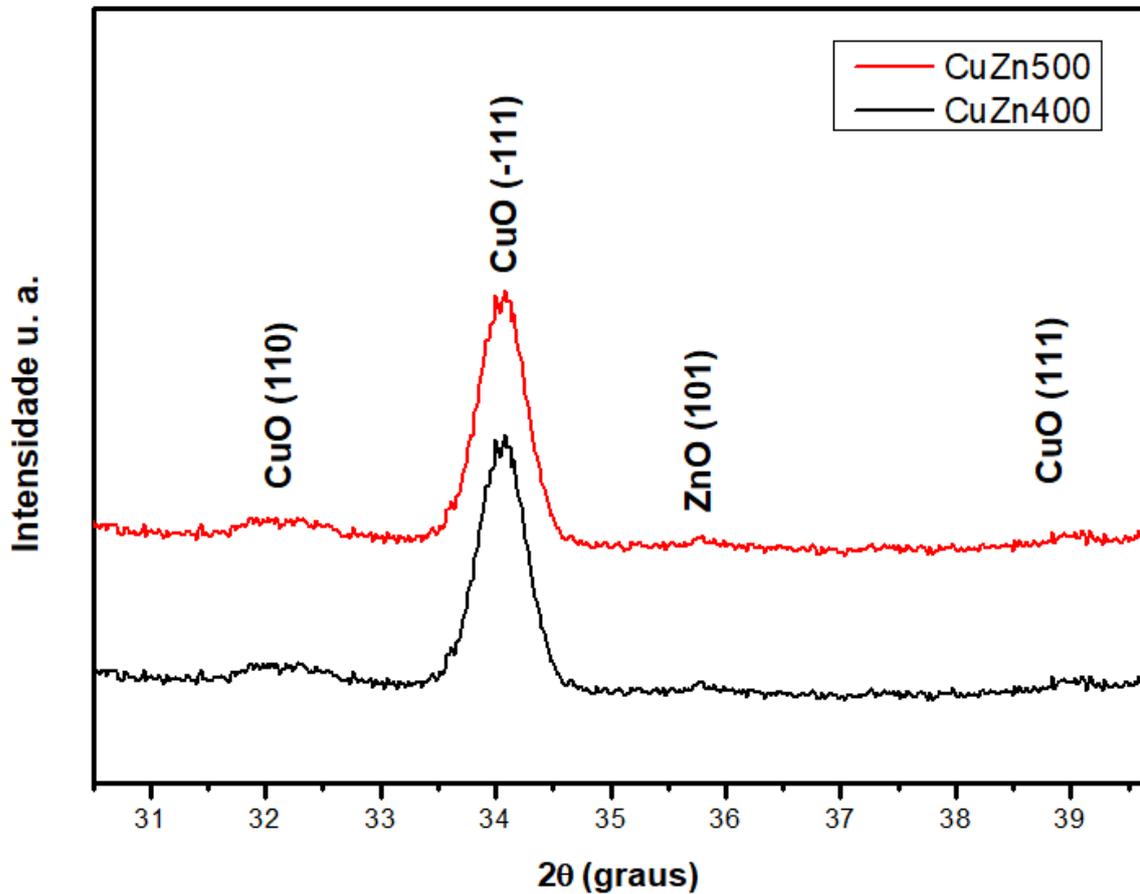
Figura 23 – Difratomogramas de raios X dos filmes puros de CuO calcinados a 400°C e 500°C.



A Figura 24 corresponde aos difratogramas das amostras CUZN400 e CUZN500. Nessas amostras foram colocadas camadas alternadas de óxido de cobre e óxido de zinco, sendo que a primeira camada começa com CuO e termina com ZnO. Pode-se afirmar que nos difratogramas dos filmes de CUZN400 e CUZN500, os picos são bem definidos, sem indicação de sobreposição de fases e sem interação química suficiente para formação de uma nova fase.

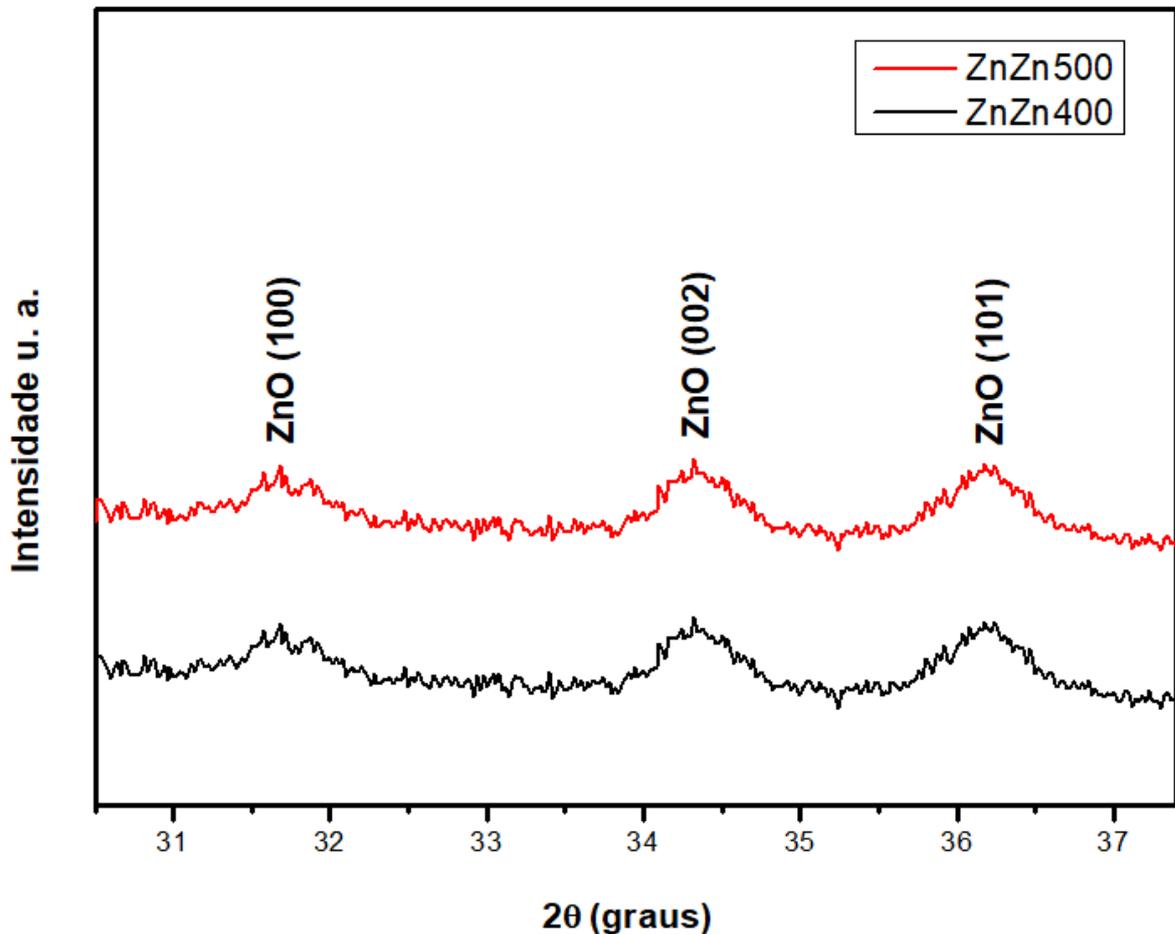
Poznyak (2002) afirma que por não terem fases adicionais, os filmes finos sintetizados em diferentes temperaturas de cristalização não possuem interação química necessária para formação de outras fases. São observadas, também, fases de CuO e ZnO. O CuO na estrutura monoclinica (JPDS N°80-1916), sendo apresentada a mesma fase das amostras CUCU400 e CUCU500. Já a camada do óxido de zinco foi obtida na estrutura do tipo wurtzita hexagonal (JPDS n° 75-576) (ABDERRAHIM et al., 2019).

Figura 24 – Difratoogramas de raios X dos filmes multicamadas de CuO e ZnO calcinados a 400°C e 500°C.



A Figura 25 corresponde aos difratogramas das amostras ZNZN400 e ZNZN500. Observa-se nos resultados de difração de raios X das amostras dos filmes apenas com camadas de ZnO, que em todas as amostras os picos de difração correspondem a (100), (002) e (101) em $2\theta = 31,73^\circ$, $34,38^\circ$ e $36,14^\circ$ em concordância com a fase de ZnO com estrutura tipo wurtzita hexagonal (JPDS n° 75-576) e grupo espacial P63mc (ABDERRAHIM et al., 2019).

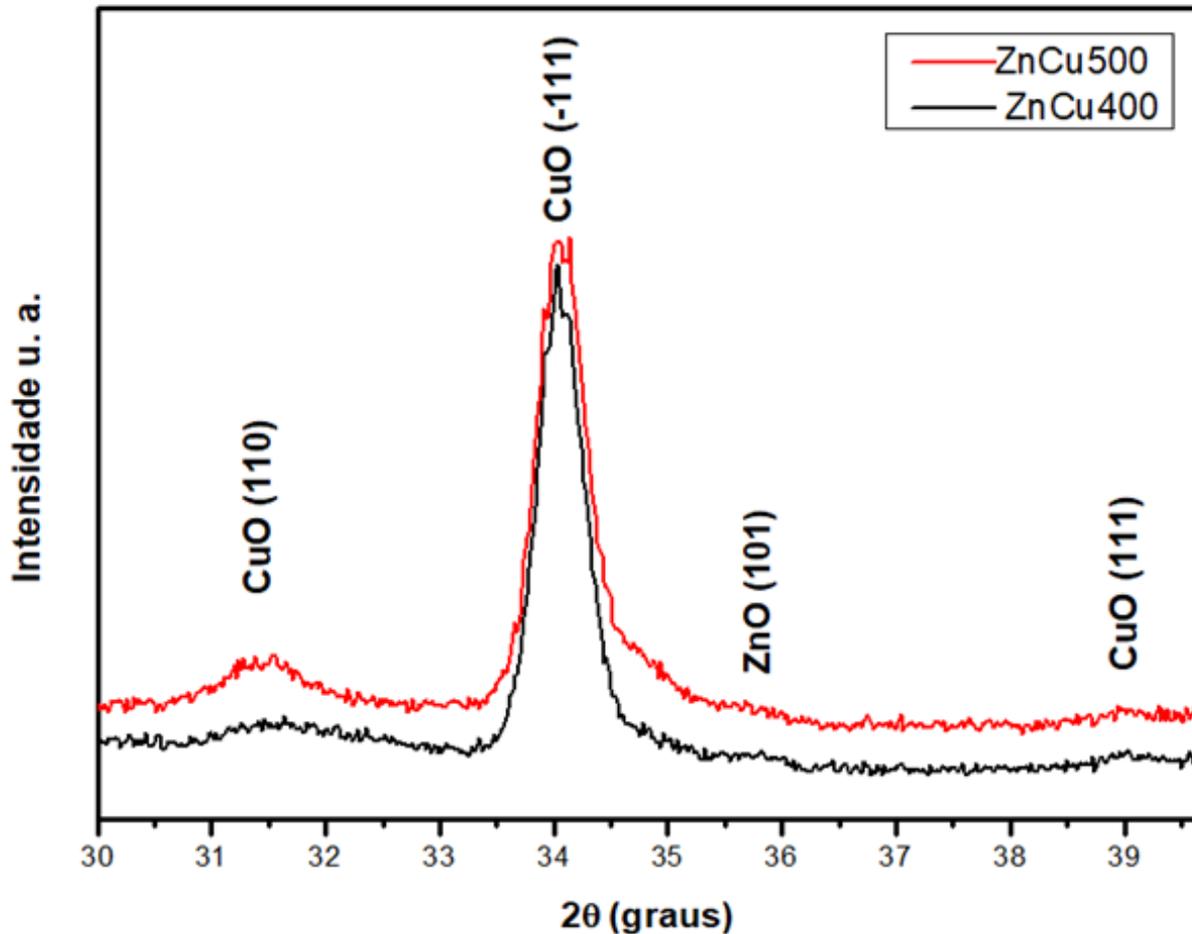
Figura 25 – Difratogramas de raios X dos filmes puros de ZnO calcinados a 400°C e 500°C.



Já a Figura 26 corresponde aos difratogramas das amostras ZNCU400 e ZNCU500. Nessas amostras foram colocadas camadas alternadas de óxido de zinco e óxido de cobre, sendo que a primeira camada começa com ZnO e termina com CuO.

Os resultados obtidos nessas amostras indicam que os picos mais intensos foram referentes à fase monoclinica. Esta indicação pode ser pelo fato de a última camada de filmes ser do CuO. Resultados referentes à difração de raios X em multicamadas são diferentes daqueles vindos de um material homogêneo. Isso acontece, porque o feixe incidente interage não somente com os planos da rede dos elementos formadores das camadas, mas também com a periodicidade que a multicamada apresenta. Ou seja, além da interação com os planos atômicos dos elementos individuais, os raios X também interagem com a variação da densidade eletrônica entre as camadas dos diferentes materiais que constituem a multicamada, formando um padrão de difração bem característico (FULLERTON, 1992).

Figura 26 – Difratogramas de raios X dos filmes multicamadas de ZnO e CuO calcinados a 400°C e 500°C.



Como não foram identificados picos de fases adicionais ao CuO e ZnO, nem sobreposição de picos, pode-se afirmar que os óxidos não sofreram interação química suficiente para formação de fases secundárias (POZNYAK et al., 2002).

A técnica da difração de raios X, no modo θ - 2θ , possibilita avaliar os parâmetros cristalográficos da rede cristalina, assim como o tamanho médio de cristalito. Para a obtenção dos resultados (quantitativos) foram utilizados dados obtidos dos difratogramas de raios X. A tabela 4 apresenta o tamanho médio de cristalito de amostras calcinadas a 400°C e 500°C e a porcentagem estimada de cada fase através do programa Maud. Os tamanhos médios de cristalitos foram calculados por intermédio dos difratogramas de raios X utilizando a equação de Scherrer, conforme

descrito no item 3.3.1. Os tamanhos médios de cristalitos encontrados estão de acordo com a literatura.

Tabela 4 – Valores de tamanho médio de cristalito e porcentagem de cada fase.

Amostras	CuO	ZnO	CuO(%)	ZnO(%)
CUCU400	19,96nm	—	100	0
CUCU500	20,47nm	—	100	0
CUZN400	19,38nm	17,84nm	63	37
CUZN500	20,19nm	18,70nm	64	36
ZNZN400	—	18,29nm	0	100
ZNZN500	—	19,40nm	0	100
ZNCU400	20,38nm	19,99nm	59	41
ZNCU500	20,85nm	19,73nm	62	38

Abderrahim Moumen et al. (2018) sintetizaram filmes finos de CuO através da técnica de spray pirólise, obtendo-se tamanho médio de cristalito entre 17,86nm a 22,52nm. Além disso, obtiveram tamanho médio de cristalito aumentado de acordo com a elevação da temperatura do substrato, valores estes em acordo com os resultados obtidos neste trabalho.

Estudos mostram que através da redução do tamanho do cristalito e conseqüente crescimento da área superficial, propicia-se o aumento do número de sítios ativos responsáveis pela melhora da eficiência fotocatalítica do ZnO (TROMMER, 2011).

Hayat et al. (2011) sugerem que os principais motivos para uma elevada atividade fotocatalítica de um semicondutor como ZnO estão relacionados à redução do tamanho médio do cristalito, à melhor dispersão e à homogeneidade das partículas.

4.4 Espectroscopia na região Ultravioleta-Visível (UV-vis) dos Filmes

Foram realizadas medidas de espectroscopia no Uv- Visível no modo de reflectância difusa para quantificar a energia de *gap* dos filmes. Os dados obtidos a partir dos resultados de reflectância foram convertidos para absorbância, tendo, assim, o gráfico de absorbância *versus* energia (eV). Os “gaps ópticos” foram estimados através da extrapolação da região linear da curva de acordo com o método de Wood e Tauc (1972). A partir das curvas de absorção foram calculados os valores de “gap óptico”, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Apresenta os resultados dos valores obtidos para energia de *band gap* para todas as amostras.

Amostra	Energia de gap (eV)
CuCu400	1,53
CuCu500	1,63
CuZn400	1,60
ZnCu500	1,65
ZnZn400	3,35

Nos resultados observa-se uma transição indireta que está associada ao “Band Gap” óptico do CuO. Os valores estimados das amostras de CUCU400 foi de 1,53 eV e da amostra de CUCU500 1,63 eV, estando de acordo com os resultados obtidos na literatura (PRASANTH, D., 2019).

Kavita Sahu (2019) estudou as propriedades térmicas, morfológicas, estruturais, ópticas e fotocatalíticas dos filmes finos de CuO. Nos resultados de espectroscopia na região ultravioleta-visível obteve valor de *band gap* de 1,78 eV para os filmes de CuO calcinados a 400°C e o valor de 1,96 eV para os filmes finos de CuO calcinados a 600°C. Assim como Kavita Sahu, os resultados obtidos neste trabalho tiveram o valor do *gap* alargado de acordo com o aumento da temperatura de calcinação dos filmes.

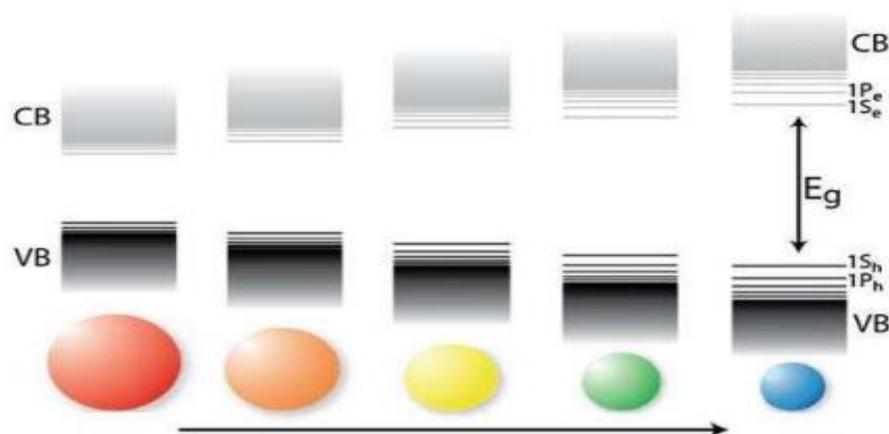
Seguindo, o confinamento quântico (Figura 27) em nanocristais de um mesmo material semiconductor indica que seu *band gap* pode aumentar à medida que seu tamanho médio de partícula é diminuído. Além disso, níveis de energia discretos

surtem nas bordas das bandas de valência e de condução. Desta forma, isto significa que o *band gap* óptico dos nanocristais pode ser efetivamente modulado por meio de variações de tamanho médio de partícula.

De fato, as posições dos picos de absorção óptica e de fotoluminescência deslocam-se para comprimentos de onda menores (ou energias maiores) à medida que o tamanho médio dos nanocristais diminui. Levando em consideração nanocristais que emitem no visível, as cores de fluorescência vão do vermelho ao azul para tamanhos progressivamente menores (ROGACH A. L. 2007). Apesar de alguns trabalhos relatarem que CuO possui *band gap* de 1,2 eV (MARABELLI, PARRAVICINI & SALGHETTIDRIOLI, 2005; BROWN, K, 2006; NEMADE, K. R., 2012), a teoria do confinamento quântico pode ser considerada para *band gap* com valores maiores (AMRITA, G., 2014).

A Figura 27 mostra o efeito de confinamento quântico em nanocristais semicondutores: alargamento do “gap” entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC) como consequência da redução das dimensões espaciais no sentido indicado pela seta. A variação das cores de fluorescência para diferentes tamanhos também é indicada. Didaticamente, os nanocristais são considerados idealmente esféricos. A transição óptica fundamental é representada por $1S_h \rightarrow 1S_e$. A segunda transição envolve os níveis $1P_h$ e $1P_e$ (na qual “e” representa o elétron e “h” representa o buraco).

Figura 27 – Efeitos de confinamento quântico.



Fonte: ROGACH A. L. 2007.

Abderrahim et al. (2019) produziram filmes finos de CuO, por meio da técnica de spray pirólise, obtendo valor de *gap* de 1,53 eV e tamanho de cristalito entre 1,73nm a 22,52nm, os quais são semelhantes aos obtidos neste trabalho.

Para as amostras CUZN400 e ZNCU500, produzidas em camadas alternadas de CuO e ZnO, têm-se os valores de *gap* de 1,63 eV e 1,65 eV, respectivamente (Tabela 5). Em tais amostras esperava-se que a medida do *gap* fosse um valor intermediário entre o *gap* do CuO (1,2 eV a 1,8 eV) e ZnO (3,2 eV). Porém, os valores obtidos foram menores do que o esperado. Tal fato, pode ser justificado pela quantidade de fase de CuO presente. Na tabela 4 se verifica a quantidade estimada das fases de CuO e ZnO realizada através do programa Maud.

A qualidade dos filmes e suas espessuras dependem da velocidade de rotação e da viscosidade dos fluidos. Mesmo sendo as resinas ajustadas com a mesma viscosidade, rotações iguais e depositadas com o mesmo número de camadas, pode haver variações de espessuras, e conseqüentemente, haverá maior quantidade de fase da resina que formar os filmes mais espessos. Essa variação de espessura pode ocorrer devido ao comportamento reológico das resinas. (ANTUNES F. C., et all, 2018). Comparando-se os resultados de MEV-FEG, nota-se que as espessuras dos filmes puros de ZnO e CuO apresentaram-se diferentes, mesmo com parâmetros iguais.

Para todas as amostras em multicamadas observou-se que a quantidade de fase de CuO é superior a fase de ZnO. Em média, tem-se em torno de 60% de fase de CuO nas amostras multicamadas, o que está de acordo com os resultados de MEV-FEG, EDS e *gap* obtidos, que tiveram valor em média de 1,6 eV.

O valor obtido de 3,35 eV para os filmes de ZnO puro, foi semelhante ao relatado pela literatura. A estrutura de bandas eletrônicas do ZnO é um semicondutor de *band gap* direto com valor de aproximadamente 3,37 eV à temperatura ambiente (KUMAR, 2015; CHIU, 2010; HE, 2015).

M. Hjiri (2019) produziu filmes finos de ZnO dopados com Li. Os valores de *gap* variaram entre 3,3 eV a 3,27 eV, sendo que o valor de 3,3 eV é referente à amostra do filme de ZnO puro.

Kumar Veeresh (2019) estudou filmes finos de ZnO pela técnica de deposição a laser pulsado em substrato de quartzo com diferentes espessuras. Nos resultados de *band gap* dos filmes obteve-se valores de 3,28 eV e 3,34 eV, relativamente a espessuras de 55 nm a 220 nm, respectivamente, ou seja, a espessura do filme não variou de forma significativa o valor de *band gap*.

4.5 Microscopia de Força Atômica dos Filmes

A morfologia e tamanho das partículas influenciam de forma direta na eficiência dos filmes finos de materiais que apresentam atividade fotocatalítica. Desta forma, por meio da técnica de microscopia de força atômica, AFM, analisou-se a morfologia das nanopartículas dos filmes tratados termicamente a 400°C e 500°C.

Nas imagens obtidas por microscopia de força atômica, observou-se, além da ausência de trincas e rasgos, que as superfícies dos filmes finos são compostas por partículas de morfologia arredondada, as quais são distribuídas de modo uniforme sobre a superfície do filme. O tamanho médio das partículas dos filmes variou de 45,5nm a 51nm, sendo obtido a partir do ajuste da curva de Gauss.

Figura 28 – Histograma de distribuição do tamanho de partículas e imagem da superfície dos filmes de CuO puro calcinados a 500°C.

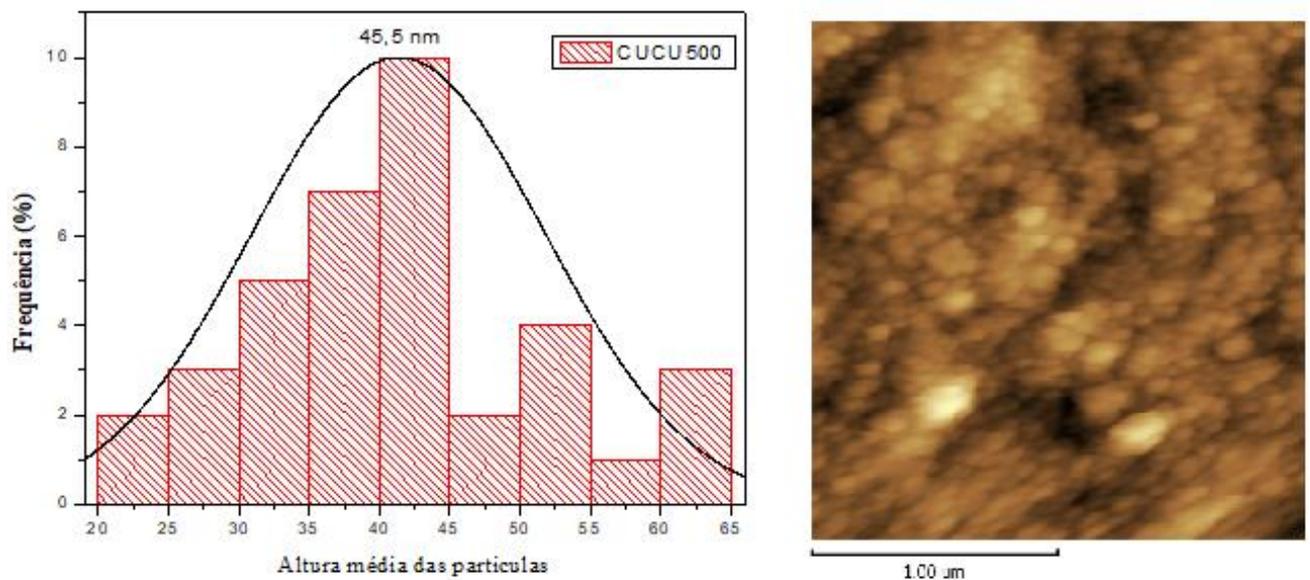


Figura 29 – Histograma de distribuição do tamanho de partículas e imagem da superfície dos filmes multicamadas de CuO e ZnO calcinados a 400°C.

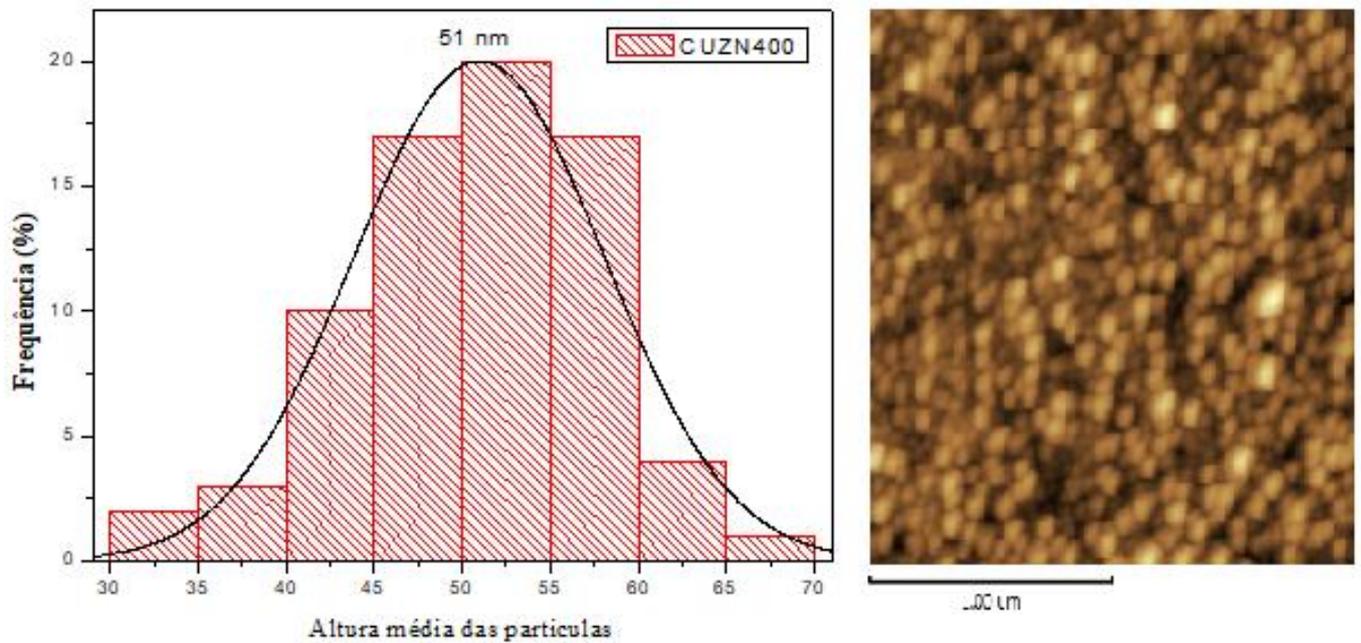


Figura 30 – Histograma de distribuição do tamanho de partículas e imagem da superfície dos filmes multicamadas de ZnO e CuO calcinados a 500°C.

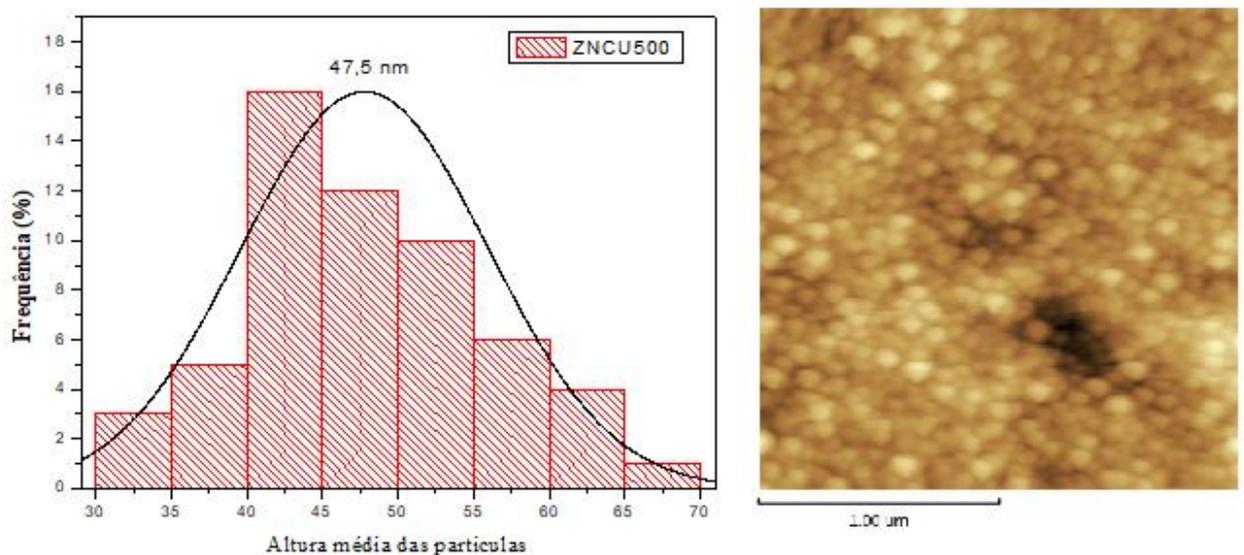
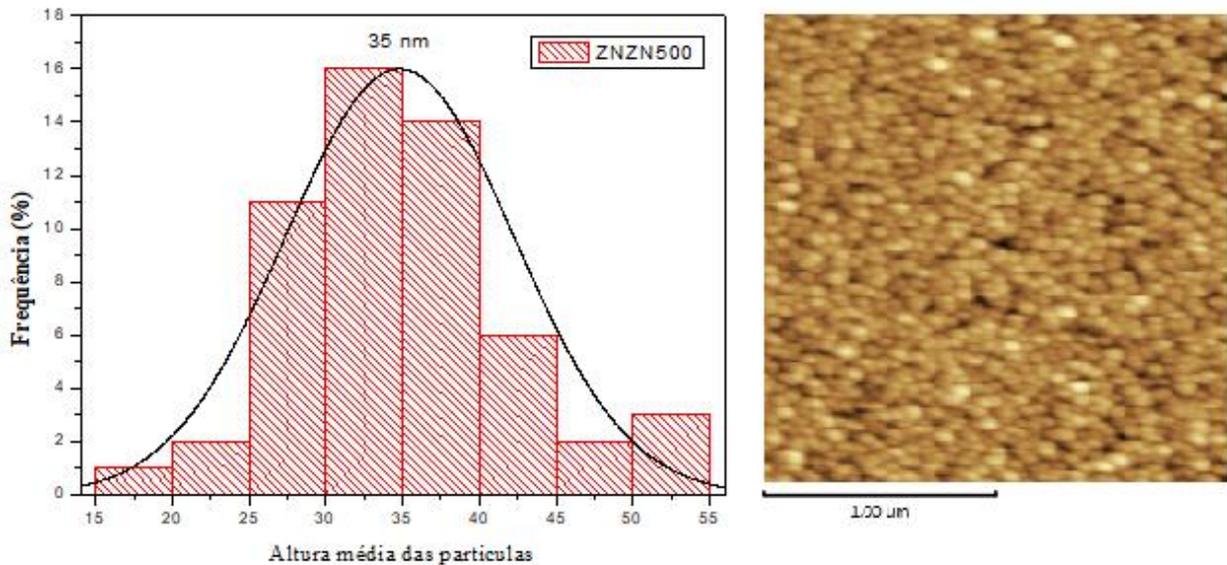


Figura 31 – Histograma de distribuição do tamanho de partículas e imagem da superfície dos filmes de ZnO puro calcinados a 500°C.



Concluiu-se que o tamanho de grão analisado pela técnica de AFM é maior do que o tamanho de cristalito calculado a partir da técnica de DRX, o que é atribuído ao fato de que a medição da AFM mostra os grãos aglomerados, já o DRX fornece um tamanho médio de cristalito dos filmes finos. Os dados de AFM e DRX estão condizentes pelo fato das partículas terem uma grande quantidade de energia superficial e, portanto, se aglomeram mais rápido e crescem em grãos maiores (KUMAR, V., 2019).

Segundo Nakata e Fujishima (2012), a obtenção de morfologia esférica é estudada por apresentar normalmente uma elevada área superficial específica e um elevado volume de poros, aumentando a superfície de contato entre as partículas, conseqüentemente ampliando a taxa de transferência de massa para adsorção de poluentes orgânicos, tornando, os materiais com morfologia esférica, geralmente, bons candidatos para utilização em fotocatalise (NAKATA, K., 2012).

A rugosidade média da superfície dos filmes CUCU400, CUCU500, CUZN400, CUZN500, ZNZN400, ZNZN500, ZNCU400 e ZNCCU500 com 6 camadas, cristalizados a 400°C e 500°C, são apresentadas na tabela 7, indicando que o aumento da temperatura proporcionou o aumento da rugosidade da superfície. Um

valor maior de rugosidade e porosidade do filme aumenta a sua superfície específica, facilitando, desta forma, o contato das substâncias adsorvidas com os cristais existentes, conseqüentemente aumentando a eficiência na fotocatalise (TAKEDA, S., 2001).

Tabela 6 – Valores de rugosidade média.

Amostras	Rugosidade média (nm)
CUCU400	3,63
CUCU500	5,28
CUZN400	7,42
CUZN500	8,19
ZNZN400	1,00
ZNZN500	2,60
ZNCU400	3,63
ZNCU500	3,77

É observado que o valor de rugosidade das amostras dos filmes ZnO puro foi de 1,00nm e 2,60nm, para os filmes calcinados a 400°C e 500°C, respectivamente. Já nas amostras em multicamadas, começando com CuO e tendo ZnO em sua última camada, foi verificado que o valor de rugosidade é de 7,42nm e 8,19nm. Mesmo o ZnO estando da última camada, tal fato pode ocorrer devido a diferença de comportamento dos filmes quando são depositados em superfícies com rugosidades distintas. Como o ZnO nas amostras CUZN400 e CUZN500 foi depositado em cima de camadas de CuO, que possui rugosidade maior, conseqüentemente, a rugosidade e o tamanho de partícula da última camada (ZnO) serão modificados (ANTUNES F. C., et all, 2018).

Kumar Veeresh (2019) estudou filmes finos de ZnO pela técnica de deposição a laser pulsado com diferentes espessuras. Nos resultados de rugosidade média dos filmes ele obteve valores que variaram de 1,93nm a 4,17nm.

4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) dos Filmes

Os filmes de óxido de cobre e óxido de zinco foram caracterizados quanto à sua morfologia e microestruturas por intermédio da microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) associada à espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, ilustradas nas Figuras 32 e 33, mostram a secção transversal dos filmes de CuCu400 e CuCu500 sobre o substrato de silício, contendo 6 camadas e tratadas termicamente à 400°C e 500°C, respectivamente.

Avaliando as imagens estimou-se uma média da espessura do filme em 779,76 nm para CUCU400 e 970,23nm para CUCU500. No resultado de difração de raios X, não foi observada mudança de intensidade nas temperaturas de 400°C e 500°C, diferentemente de Linhua Xu (2018), que obteve filmes finos de óxido de cobre utilizando o método de sol-gel. Nos seus resultados foi verificado que não houve fase adicional, independente das camadas utilizadas, porém, a intensidade dos picos foi diretamente afetada com o número de camadas.

As imagens em referência (Figuras 32 e 33) mostram, também, que os filmes apresentam boa uniformidade de espessura, boa adesão ao substrato e boa densificação, além de que as temperaturas de 400°C e 500°C não afetaram a morfologia dos filmes. Apesar do corte ter deformado alguns grãos, ainda assim, é possível ver grãos inteiros e bem definidos.

Figura 32 – Morfologia da seção transversal dos filmes de CuO puro calcinados a 400°C.

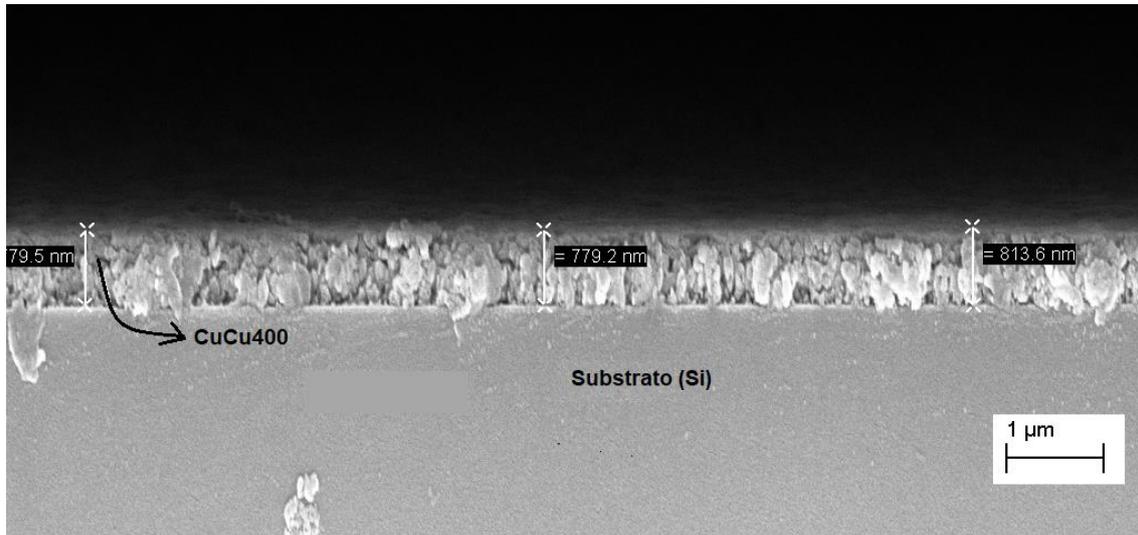
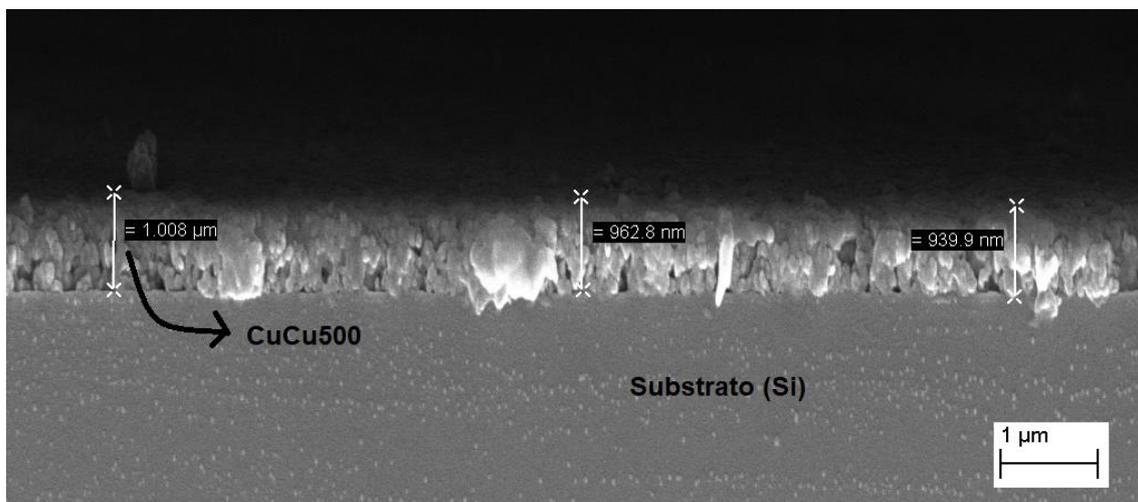


Figura 33 – Morfologia da seção transversal dos filmes de CuO puro calcinados a 500°C.

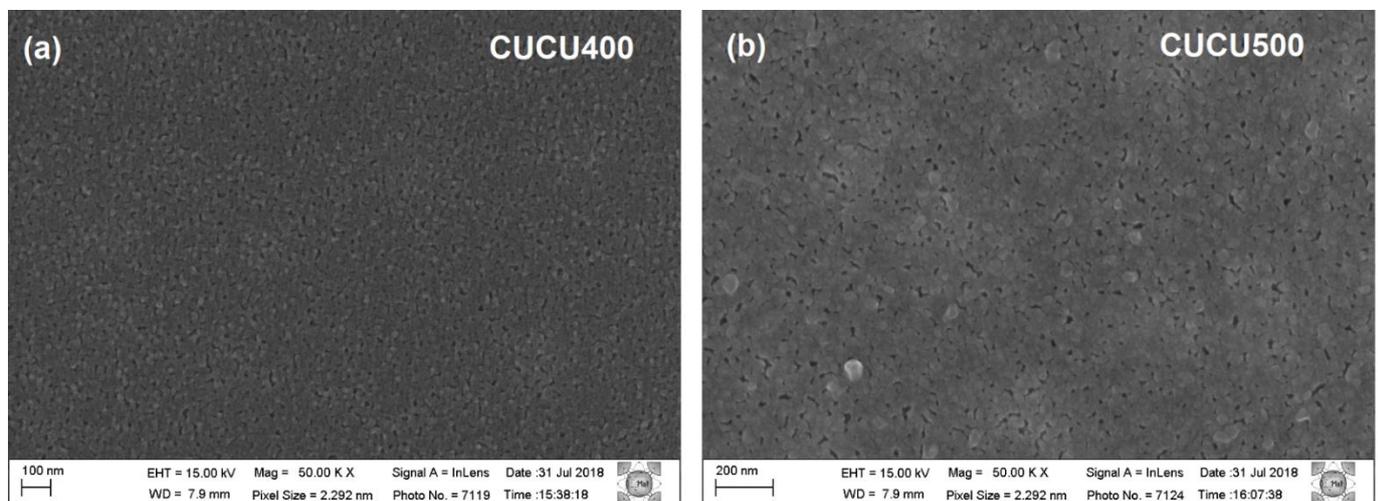


Al-Ghamdi et al. (2016) estudaram o efeito do tempo de crescimento na estrutura e propriedades ópticas de filmes finos de CuO depositados pela técnica de pulverização catódica em substratos de vidro. Eles descobriram que à medida que o tempo de crescimento aumenta, a espessura do filme subiu de 160nm para 490nm. A mudança da espessura do filme também levou à variação óbvia do *band gap* e do comportamento de luminescência dos filmes finos de CuO.

A Figura 34 mostra a morfologia superficial das amostras CUCU400 (a) e CUCU500 (b). Nas imagens é possível observar que os filmes estão distribuídos de maneira uniforme, sem aparecimento de trincas e possui pequenos poros com média de 25nm.

Amrita Ghosh (2014) produziu filmes finos de CuO/ZnO em substrato de vidro ITO pela técnica de deposição galvânica. Nos resultados de MEV-FEG, obteve-se poros com tamanhos de cerca de 150nm a 350nm, diferentemente dos resultados obtidos neste trabalho. Tal fato pode ser justificado pelo método de deposição dos filmes e também pelo número de camadas depositadas. O método dos precursores poliméricos resulta em mudanças na formação e morfologia dos materiais, isto devido ao processo e a cinética de cristalização promovida pelo referido método, o qual tem como característica principal, a obtenção de materiais na forma de aglomerados, além disso, comumente, apresentam porosidade interparticular (HSIEH et al., 2012; YAN et al., 2014).

Figura 34 – Morfologia da superfície dos filmes de CuO calcinados a 400°C e 500°C.



Nas imagens subsequentes, Figuras 35 e 36, estão representados os espectros de EDS das amostras dos filmes puros de óxido de zinco e óxido de cobre tratados a 400°C e 500°C, respectivamente. No espectro de ZnO puro é possível observar a presença de oxigênio, zinco e silício. A presença de Si foi observada por causa do substrato de silício. No espectro de CuO puro é possível observar a presença de oxigênio, cobre e silício. O Si também se encontra presente devido ao substrato.

Figura 35 – Espectro de EDS dos filmes de ZnO puro calcinado a 400°C.

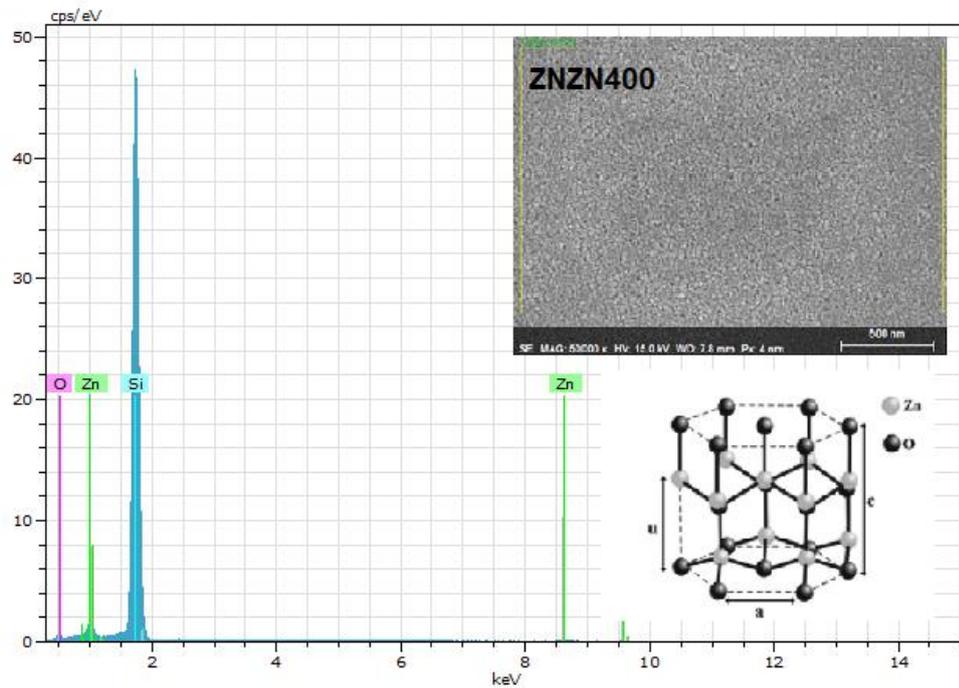
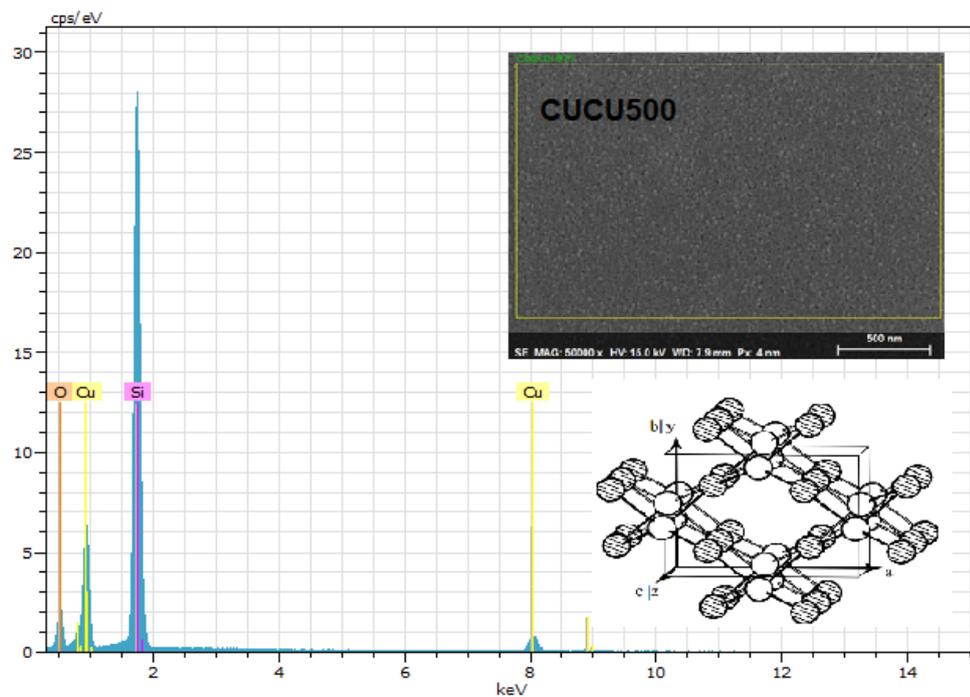


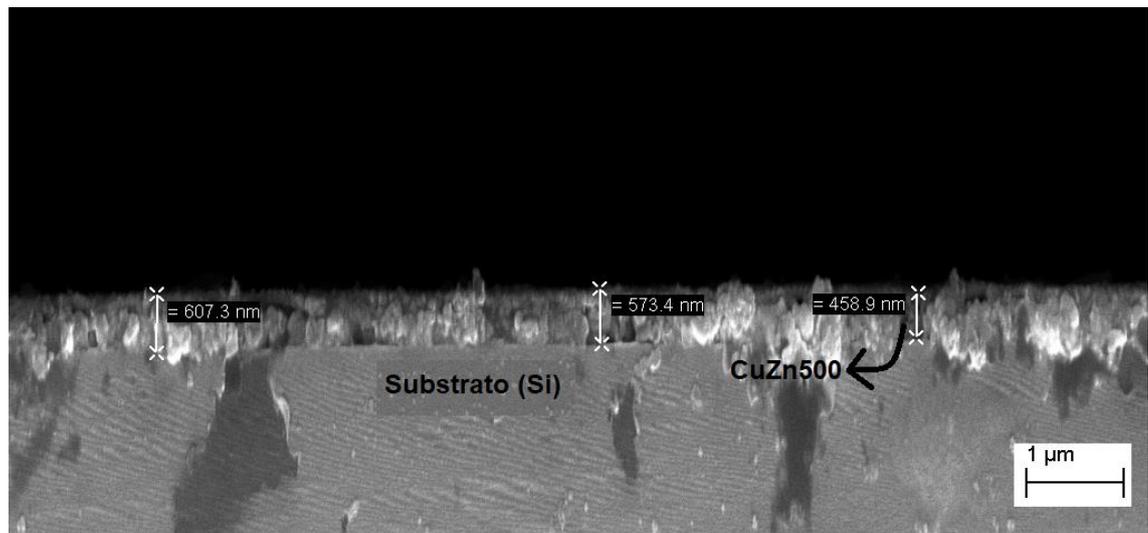
Figura 36 – Espectro de EDS dos filmes de CuO puro calcinado a 500°C.



Na Figura 37 observa-se a seção transversal dos filmes de CUZN500 sobre o substrato de silício, contendo 6 camadas e tratadas termicamente a 500°C de temperatura. Na amostra retratada são feitas camadas alternadas de CuO e ZnO. A

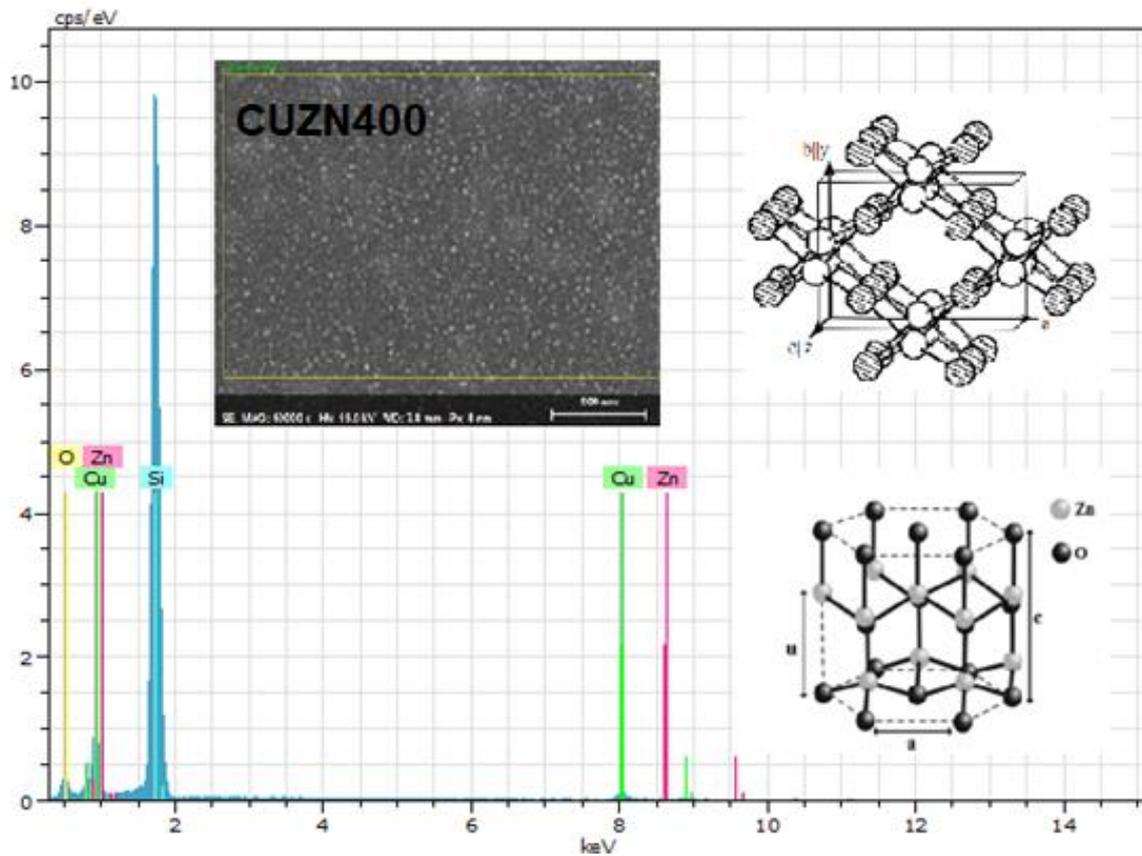
primeira camada sendo de CuO e a última camada de ZnO. Avaliando as imagens estimou-se uma média da espessura do filme em 546,53nm. A imagem de MEV-FEG mostra também que os filmes apresentam boa uniformidade de espessura, boa adesão ao substrato e boa densificação.

Figura 37 – Morfologia da seção transversal dos filmes multicamadas de CuO e ZnO calcinados a 500°C.



Já na Figura 38, está representado o espectro de EDS da amostra CUZN400, na qual a primeira camada é de óxido de cobre e a última camada é de óxido de zinco. No espectro tem-se a presença de cobre, zinco, oxigênio e silício. Depois do Si (substrato), o Cu é o que se apresenta em maior quantidade, o que corrobora com os valores obtidos de *band gap* e pelos resultados calculados pelo programa Maud através dos espectros de difração de raios X, no qual, há uma maior quantidade de fase de óxido de cobre.

Figura 38 – Espectro de EDS dos filmes multicamadas de CuO e ZnO calcinado a 400°C.



Nas Figuras 39 e 40 vê-se a seção transversal dos filmes de ZNCU400 e ZNCU500 sobre o substrato de silício contendo 6 camadas e tratadas termicamente a 400°C e 500°C. Nesta amostra são feitas camadas alternadas de CuO e ZnO, sendo a primeira camada de ZnO e a última de CuO. Avaliando as imagens estimou-se uma média da espessura do filme em 912,91nm e 764,32nm para as amostras ZNCU400 E ZNCU500, respectivamente. Tal imagem de MEV-FEG mostra também que os filmes apresentam boa uniformidade de espessura, boa adesão ao substrato e boa densificação.

Figura 39 – Morfologia da seção transversal dos filmes multicamadas de ZnO e CuO calcinados a 400°C.

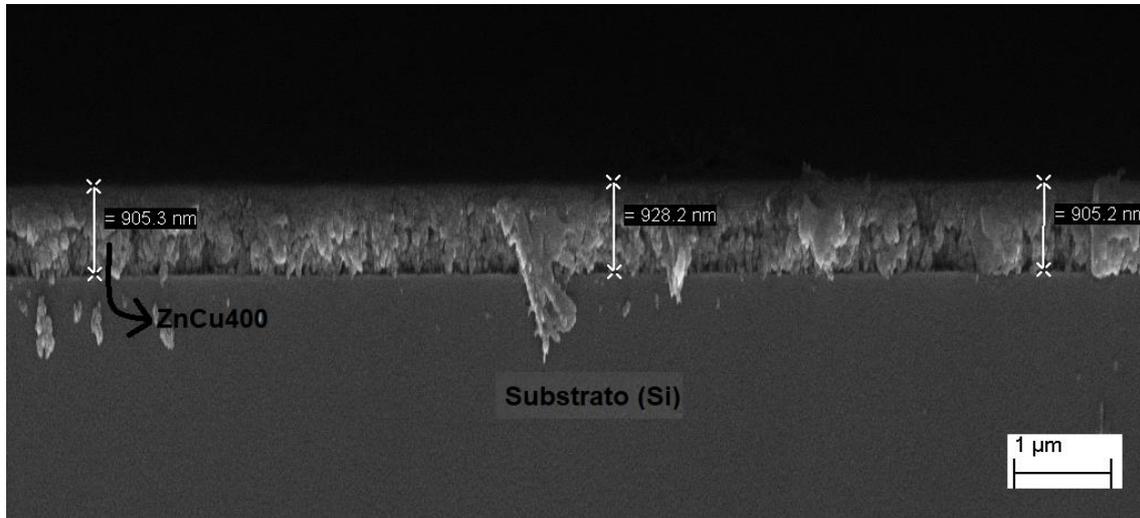
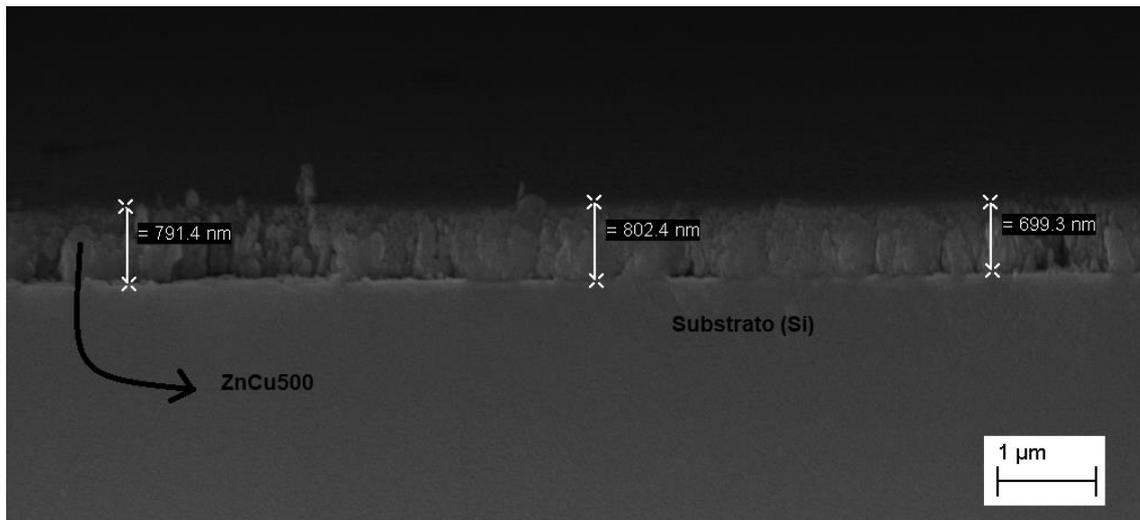


Figura 40 – Morfologia da seção transversal dos filmes multicamadas de ZnO e CuO calcinados a 500°C.



As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura ilustradas nas Figuras 41 e 42, mostram a seção transversal e imagem da superfície dos filmes de ZNZN400 e ZNZN500 sobre o substrato de silício contendo 6 camadas e tratadas termicamente a 400°C e 500°C, respectivamente. Avaliando as imagens, estimou-se uma média da espessura do filme em 283 nm, tendo o resultado de MEV-FEG mostrado também que os filmes apresentam boa uniformidade de espessura, boa adesão ao substrato e boa densificação. O ZnO possui morfologia hexagonal, porém, na Figura 42 não foi observada morfologia com características hexagonais.

Figura 41 – Morfologia da seção transversal dos filmes finos de ZnO puro calcinados a 500°C.

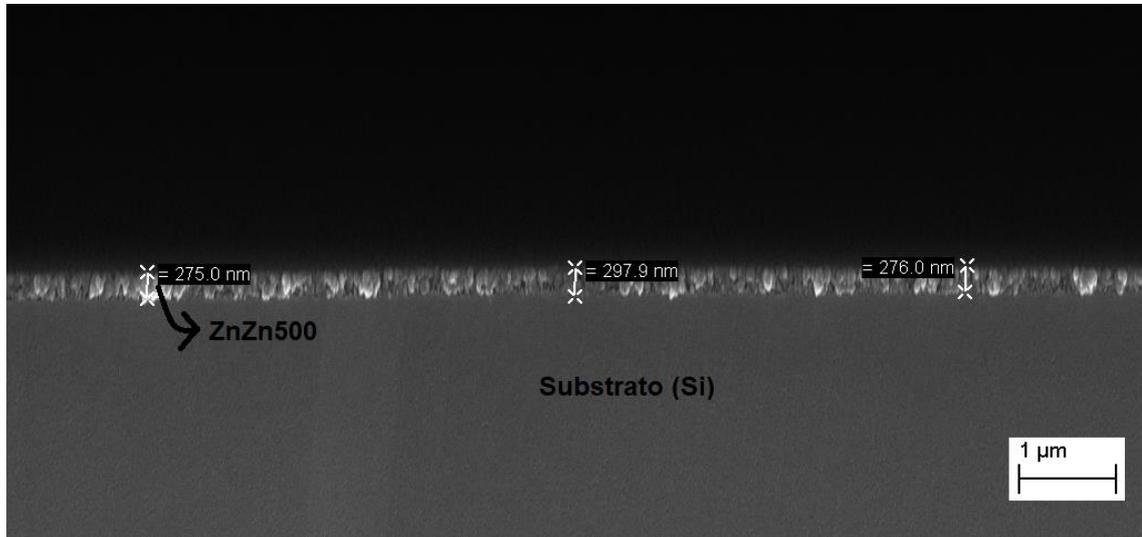
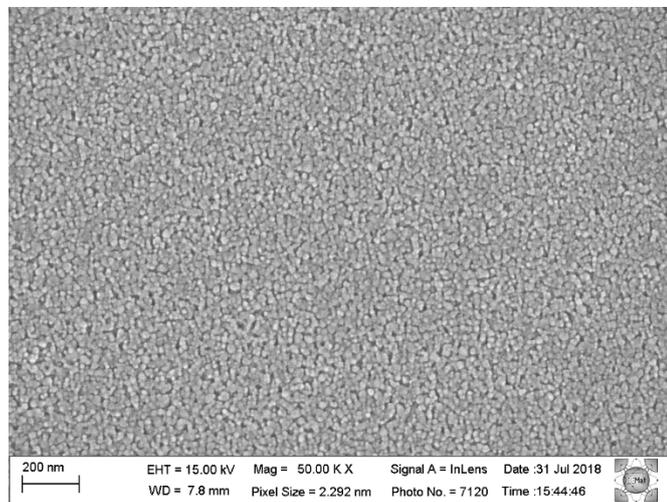


Figura 42 – Morfologia da superfície dos filmes de ZnO calcinados a 500°C.



He et al. (2015) observaram, nas micrografias dos filmes de ZnO dopado com Sm^{3+} , filmes compostos de partículas granulares e morfologia hexagonais e algumas partículas de forma alongada hexagonal. Poongodi et al. (2014) observaram morfologia superficial de filmes finos de ZnO dopado com S, possuindo simetria hexagonal plana. Poongodi (2015) relatou que a morfologia superficial do filme de ZnO

dopado com Nd é de natureza granular com distribuições uniformes de partículas esféricas com fissuras ou poros. Nayak et al. (2010) verificaram pequenos cristais presos com outros grãos, o que formou grãos ainda maiores.

Na Tabela 8 estão demonstrados os valores das espessuras dos filmes obtidos por MEV-FEG.

Tabela 7 – Valores das espessuras médias dos filmes.

Amostras	Espessuras médias dos filmes(nm)
CUCU400	779,76
CUCU500	970,23
CUZN500	546,53
ZNZN500	283,00
ZNCU400	912,91
ZNCU500	764,32

Todas as amostras foram produzidas utilizando 6 camadas, com a mesma viscosidade e velocidade de rotação, porém, há diferença de espessuras das amostras puras, ou seja, sem camadas alternadas. Isso pode ocorrer pelo comportamento reológico das resinas. Alguns fluidos possuem a característica de modificação na viscosidade quando são sujeitos a diferentes velocidades de rotação executada pelo equipamento. Como consequência disso, temos que no método de *spin coating* as resinas podem ter sofrido interferências devido ao comportamento do fluido, uma vez que é preciso acelerá-lo até se atingir a velocidade de deposição (LAWRENCE, C. J.; ZHOU, W.; 1991; ANTUNES F. C., et al, 2018).

4.7 Medidas de Fotoluminescentes dos Filmes

Nas Figuras 43 e 44 estão representados os espectros de fotoluminescência dos filmes de CUCU500 e ZNZN500 que são referentes às amostras dos óxidos puros. Os filmes foram analisados em temperatura ambiente com um comprimento de onda de excitação de 350nm. Os espectros de emissão luminescente foram decompostos

utilizando uma função gaussiana com objetivo de quantificar a contribuição de cada cor no espectro eletromagnético.

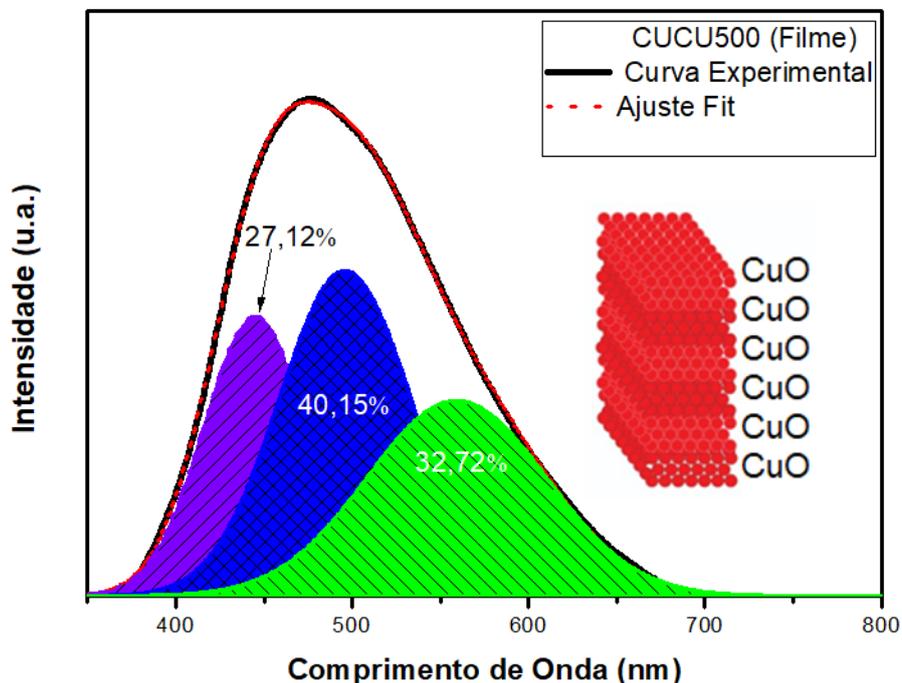
Os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente apresentam uma forma típica, um processo de multifóton, ou seja, apresentam vários níveis de decaimento radiativo que resultam na formação de uma banda larga de energia. Assim, a banda larga de emissão FL consiste na soma de diferentes emissões (PIZANI, P. S, 2000; ZHANG, W. F., 2000). Essas emissões surgem de uma recombinação radiativa de par e^-/h^+ nos estados intermediários que está associada à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina (PONTES, F. M., 2003).

A Figura 43 mostra o espectro de FL dos filmes puros de CuO com 6 camadas tratados termicamente a 500°C. Observa-se o pico de emissão máxima com banda larga em torno de 474nm. Essa banda larga é característica de sistemas onde ocorre o processo de relaxamento envolvendo diferentes níveis intermediários no *band gap* (F.V. MOTTA, 2016; P.N. MEDEIROS, 2018).

Nesse sentido, os espectros de emissão de FL foram decompostos usando uma função gaussiana com três componentes, estas decomposições podem determinar quanto cada cor contribui na emissão. A Figura 43 mostra as decomposições com a porcentagem relativa das cores correspondentes a e seu pico máximo dos filmes de CUCU500. Cada cor no espectro eletromagnético representa um conjunto de diferentes transições eletrônicas e está relacionada a um arranjo estrutural específico (N. F. ANDRADE NETO et al., 2018)

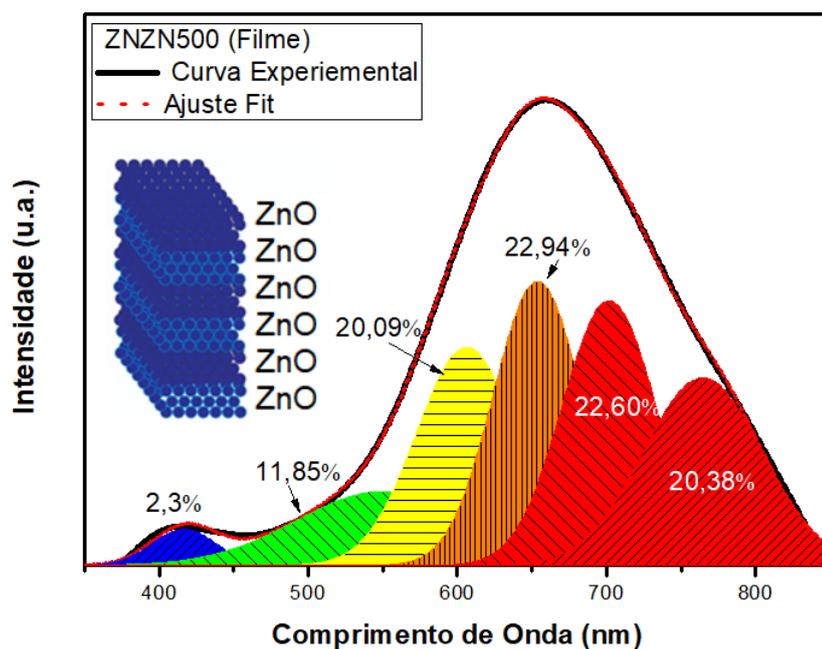
De acordo com Lovisa et al (2018), níveis intermediários no intervalo de bandas atuam como centros de recombinação de pares e^-/h^+ , favorecendo, assim, a atividade fotoluminescente do material. Porém, aumentando a taxa de recombinação de pares e^-/h^+ reduzirá a quantidade de sítios ativos para promover atividade fotocatalítica (MENG X.,2018).

Figura 43 – Espectros de emissão de fotoluminescência dos filmes puros de CUCU500.



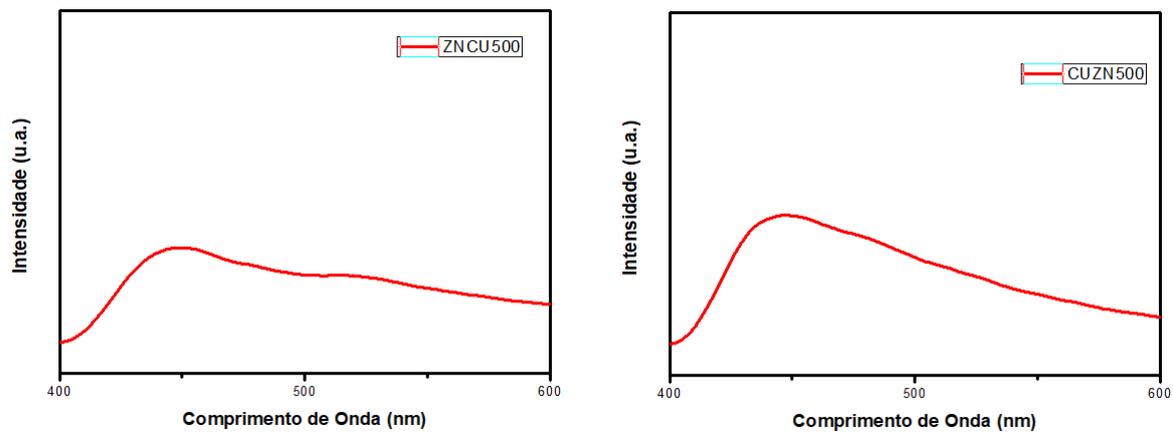
A Figura 44 mostra o espectro de FL dos filmes puros de ZnO com 6 camadas tratados termicamente a 500°C. Observa-se dois picos de emissão. A primeira banda, com menor intensidade, em torno de 409nm, e a segunda banda, de maior intensidade, com emissão máxima em torno de 658nm.

Figura 44 – Espectros de emissão de fotoluminescência dos filmes puros de ZNZN500.



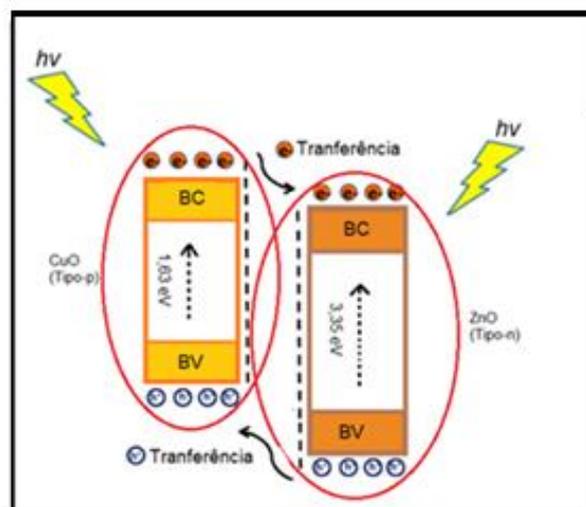
A técnica de fotoluminescência pode ser utilizada para verificar a taxa de recombinação de portadores de carga. A intensidade de emissão de FL do espectro é proporcional à taxa de recombinação (KUMAR P.S., 2017, HUANG L., 2013; TANG J., 2003; DU Y., 2014; MAYER M.T., 2012). Os filmes em multicamadas apresentam menor taxa de recombinação eletrônica, tal fato influencia positivamente na atividade fotocatalítica, porém diminui consideravelmente a emissão fotoluminescente (ADHIKARI S. P., 2019; Yu HUANG, 2019). Como mostra a figura 45.

Figura 45 – Espectros de emissão de fotoluminescência dos filmes em multicamadas.



Como pode ser visto na Figura 46, os elétrons localizados na BC do CuO passam para BC do ZnO, já os “buracos” formados na BV do ZnO passam para BV do CuO, diminuindo, assim, a recombinação eletrônica, e conseqüentemente, diminuindo a intensidade da emissão fotoluminescente

Figura 46 – Representação esquemática do processo de ativação com luz visível nos filmes em multicamadas.



Da mesma forma, Yu Huang (2019) estudou as propriedades fotoluminescentes dos filmes finos multicamadas de ZnO/GaN pela técnica de deposição laser pulsado (DLP). Nos resultados foi possível observar que os filmes apresentaram diminuição da emissão fotoluminescente. Para melhorar as propriedades FL das multicamadas de ZnO/GaN, foi adicionado entre os filmes uma de camada de CsPbBr₃, o que melhorou a recombinação, aumentando, assim, a intensidade da emissão FL.

4.8 Propriedades Fotocatalíticas dos Filmes

Os filmes foram submetidos a testes de fotodegradação para avaliar suas propriedades fotocatalíticas, através da degradação do corante azul de metileno sob luz solar. As medidas foram realizadas a cada 30 minutos durante 120 minutos (2 horas) e nenhum composto foi usado para acelerar a degradação do corante. Não foram realizados ajustes de PH nas degradações. O PH 4 do corante azul de metileno foi mantido.

Foram realizados ensaios para verificar as bandas de absorção na região do ultravioleta - visível (UV-vis) do corante azul de metileno que, por sua vez, apresentou absorção máxima localizada ($\lambda_{\text{máx.}}$) em 664nm proveniente dos grupos cromóforos do corante, o qual possui duplas ligações conjugadas. As curvas de concentração relativa das amostras (C/C_0) foram calculadas a partir dos dados da curva de absorbância máxima em função do comprimento de onda (nm).

Catalisadores imobilizados na forma de filmes apresentam como principal vantagem a possibilidade de serem reutilizados. Foram realizados 3 ciclos de degradação do corante azul de metileno sob luz solar em todas as amostras (FERREIRA, T. L. B., 2018).

Nas Figuras 47, 48 e 49 estão representados gráficos com os valores relativos das concentrações (C/C_0) dos ciclos do corante azul de metileno, utilizando luz solar, em função do tempo de radiação, com o propósito de investigar o catalisador com maior taxa de degradação (%).

É possível observar que os filmes da amostra ZNZN400, compostos de ZnO puro, são os que obtiveram menor capacidade de degradação. Tal resultado pode ser justificado pelo fato de os filmes de ZnO possuírem menor rugosidade, com valor de

1,00nm obtido pela técnica AFM, além disso, possui valor de *band gap* (3,35 eV), já que a radiação visível dificulta a promoção do elétron da BV para BC e uma menor rugosidade diminui a sua superfície específica, dificultando, desta forma, o contato das substâncias adsorvidas, diminuindo a eficiência fotocatalítica (TAKEDA, S., 2001).

Yang et al. (2004) relataram que após irradiação por 5h, 62% do corante (Orange II) foi decomposto em filmes finos de ZnO crescidos por deposição de vapor químico.

Já os filmes das amostras de CUCU500, CuO puro, possuem uma melhor descoloração do corante AM em relação aos filmes de ZnO puro, pois exibem um intervalo entre bandas menor.

Figura 47 – Fotodegradação (primeiro ciclo) do corante azul de metileno sob radiação solar dos filmes puros e em multicamadas.

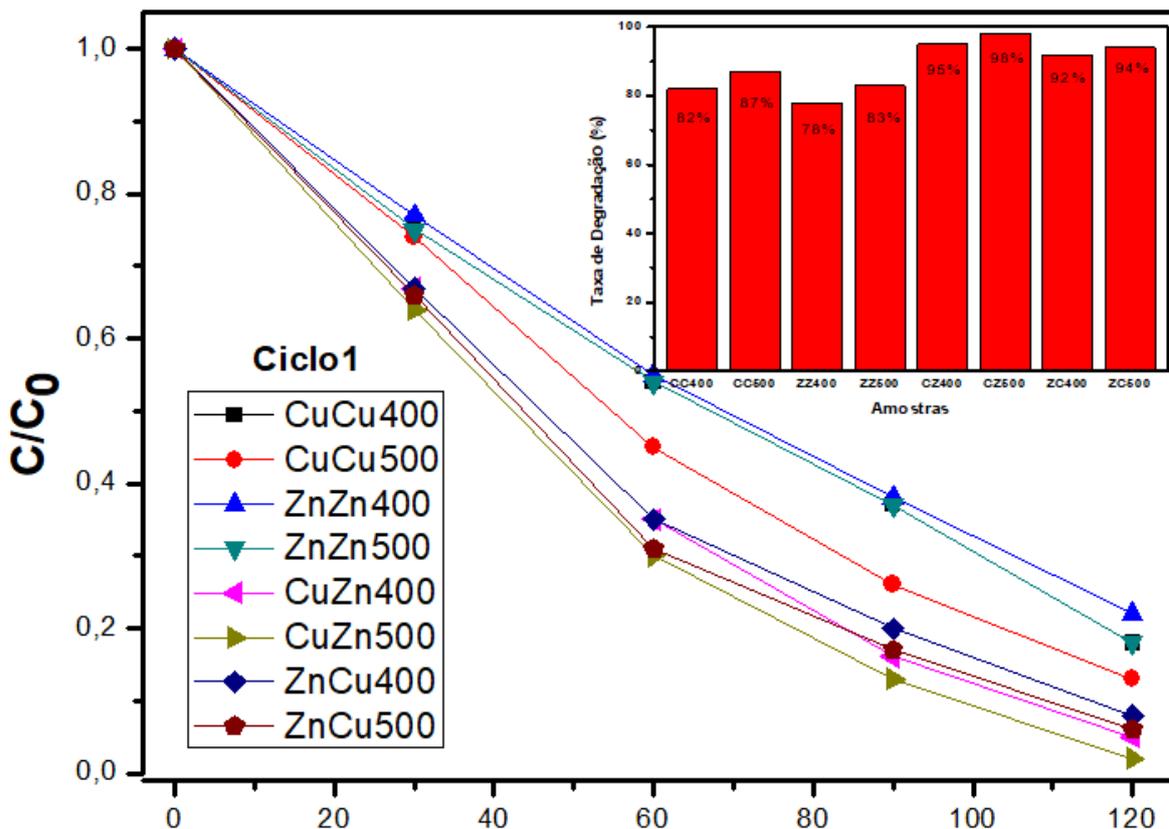


Figura 48 – Fotodegradação (segundo ciclo) do corante azul de metileno sob radiação solar dos filmes puros e em multicamadas.

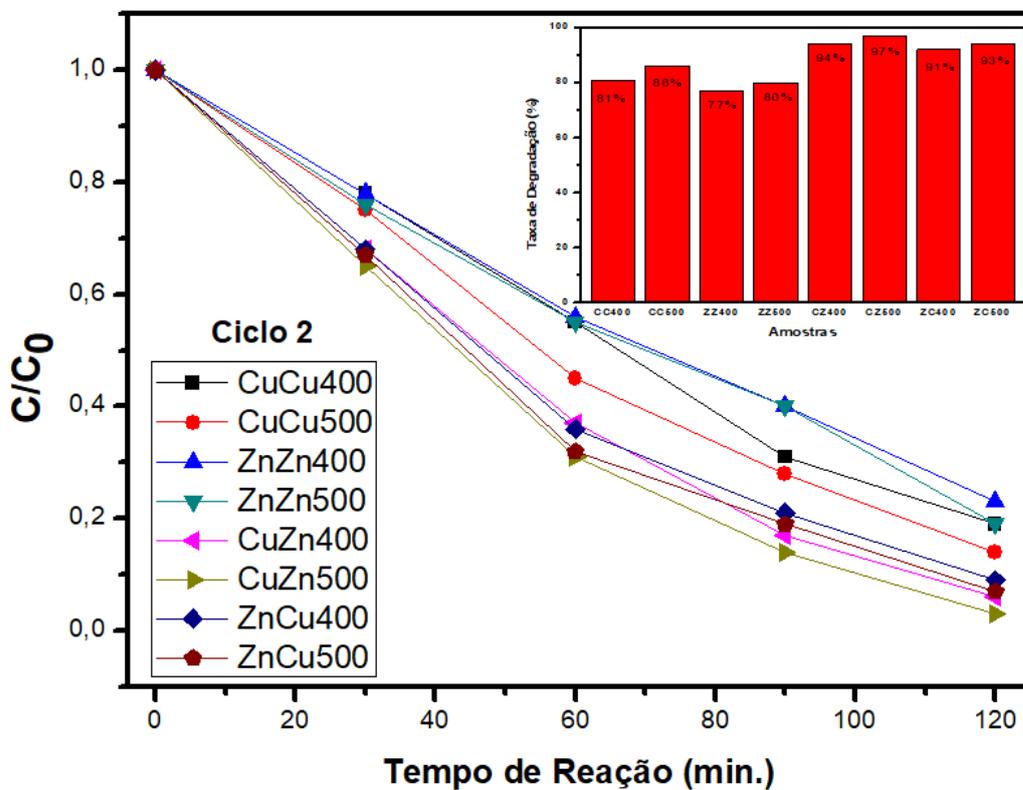
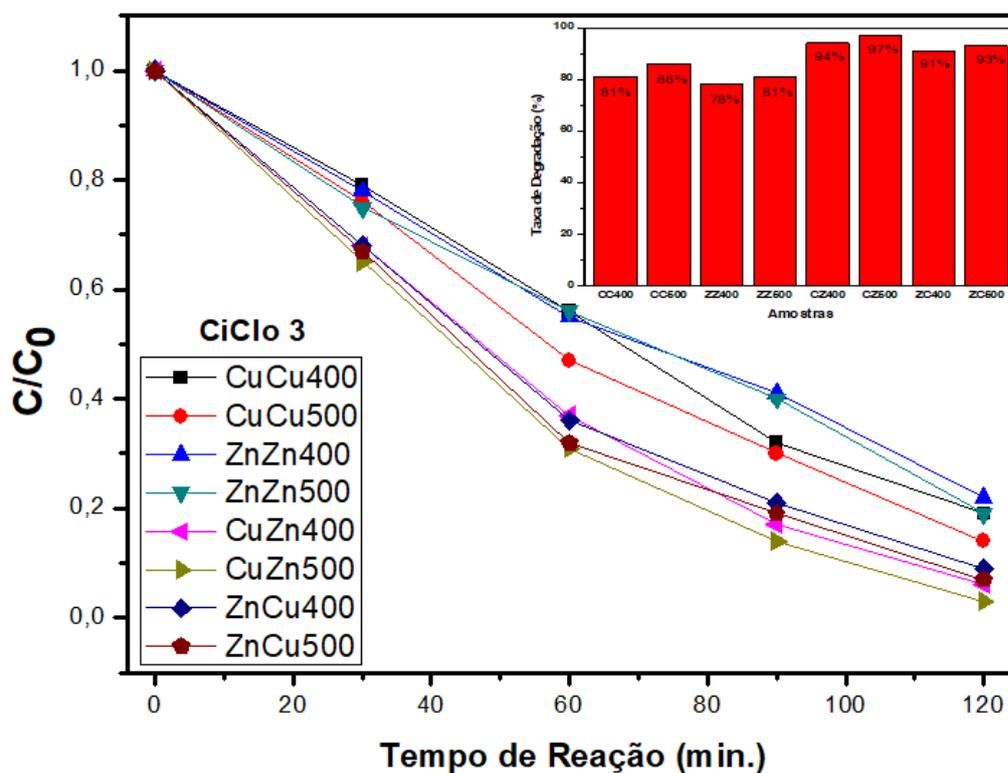


Figura 49 – Fotodegradação (terceiro ciclo) do corante azul de metileno sob radiação solar dos filmes puros e em multicamadas.



Os filmes em multicamadas apresentam melhor desempenho na degradação do corante do que os filmes dos óxidos puros. Esse resultado mostra que a sobreposição de filmes de óxidos de *band gap* largo com óxidos de *band gap* curto, e do tipo-n (ZnO) e do tipo-p (CuO), é eficiente na degradação, pois evita a recombinação eletrônica, desta forma, aumentando a eficiência na descoloração do corante.

As amostras que tiveram melhor desempenho fotocatalítico foram as dos filmes CUZN400 e CUZN500, sendo que em tais filmes a primeira camada é de CuO e a última camada é de ZnO. Esse resultado pode ser justificado pelo fato de as camadas dos filmes puros de ZnO (MEV-FEG) serem mais finas. Estudos mostram que em filmes com camadas mais finas, a emissão fotoluminescente é enfraquecida. Isso sugere que a recombinação eletrônica é menor. Com menor recombinação eletrônica há melhor desempenho na fotocatalise (LINHUA X., 2018).

Foi observado que a degradação é melhorada com o aumento da temperatura, o que corrobora com os valores de rugosidade obtidos pela técnica de AFM, que mostra um aumento da rugosidade com o aumento da temperatura (TAKEDA, S., 2001).

Na Figura 50 tem-se o gráfico cinético (a) das amostras com 6 camadas e o processo esquemático do mecanismo fotocatalítico (b). Normalmente, a cinética de fotodegradação é de primeira ordem e pode ser descrita conforme a equação 20, que permite o cálculo da constante de reação (k) para cada um dos testes catalíticos (SANOOP P. K. 2012).

$$\ln(C/C_0) = kt \quad \text{(Equação 20)}$$

Onde C_0 é a concentração antes da irradiação do corante, e C é a concentração do corante após um certo tempo de irradiação. O valor da regressão linear obtida neste estudo foi de 0,98.

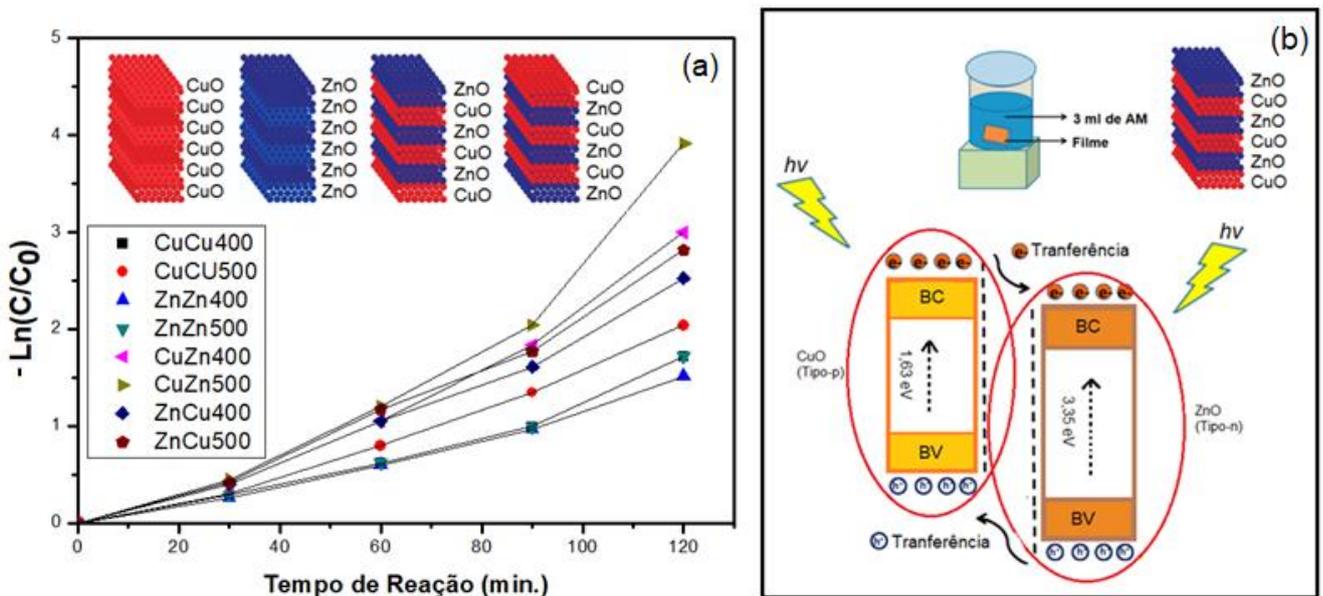
De acordo com Sanoop (2012), para todos os resultados experimentais por regressão linear dos dados $\ln(C/C_0)$ em função do tempo de irradiação, o valor de R_2 , é maior do que 0,95. Nos resultados obtidos tem-se que os valores de Kt são: 0,01;

1,22; 1,07; 1,67; 1,17; 0,80 e 1,09 min^{-1} para as amostras CuCu400; CuCU500; ZnZn400; ZnZn500; CuZn400; CuZn500; ZnCu400; ZnCu500, respectivamente.

Amrita Ghosh (2016) estudou filmes finos multicamadas de CuO/ZnO com 2 camadas e diferentes tamanhos de superfície (10, 20, 30 e 40 cm^2) fixando a área específica do ZnO e variando a do CuO em substrato de vidro/ITO para degradação de corantes (MB, RB e MO). Nos resultados, obteve-se a degradação do corante azul de metileno em 150 minutos, porém, utilizando-se de H_2O_2 na solução.

Na Figura 50 (b) é mostrado o esquema da fotoativação dos filmes em que a radiação promove os elétrons da banda de condução do CuO, os quais migram para banda de condução do ZnO, enquanto os buracos gerados na banda de valência do ZnO são promovidos para banda de valência do CuO. Após a separação, os elétrons fotogerados podem migrar para superfície do ZnO, favorecendo a degradação do corante AM (ZHUANG YU, S., 2015; AMRITA G., 2016). As moléculas de O_2 dissolvidas na solução do corante interagem com os elétrons da BC do ZnO, produzindo, assim, radicais superóxidos (O_2^-).

Figura 50 – Gráfico cinético da degradação do corante azul de metileno (a), esquema de fotoativação dos filmes (b).



As moléculas do corante absorvem luz visível e os elétrons vão do maior orbital molecular ocupado (*Highest Occupied Molecular Orbital* - HOMO) para o menor orbital molecular desocupado (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO). Esses elétrons fotoexcitados descem de LUMO para a banda de condução do CuO e, conseqüentemente, para banda de condução do ZnO pela interface das camadas dos filmes. Portanto, é interessante que não haja interação química suficiente para formação de novas fases, possibilitando a migração dos elétrons/buracos entre as interfaces dos filmes.

Radicais superóxidos formados (O_2^-) podem reagir com moléculas de H_2O , gerando, desta forma, radicais hidroxilas ($HO\cdot$), que são espécies altamente oxidantes, os quais irão oxidar o corante azul de metileno (AM^+). Buracos gerados na BV do CuO passam para HUMO da molécula do corante, tornando o processo de degradação mais rápido. O mecanismo de degradação do corante azul de metileno vai da seguinte ordem das Equações 21 a 29:



Estudos mostram que a degradação do corante azul de metileno é mais efetiva nesses óxidos (ZnO e CuO) do que em outros corantes. Tal fato se dá pela posição do HOMO e LUMO do corante AM ser mais próxima da BV e BC do CuO. Desta forma o fluxo cinético dos elétrons/buracos é mais favorável. Pode-se mencionar, ainda, que a utilização da luz visível é também mais favorável para o corante AM, uma vez que possui um valor de comprimento de onda máximo em 664nm (YU J., 2015; MÁ S. A., 2013; OKU T.,2011; SALEH T.A., 2014).

A microestrutura de filme de um semiconductor tem forte influência na degradação fotocatalítica de corantes. Tietze T., et al. (2015) estudaram que a presença de defeitos como fronteiras de interfase, limites de grãos e átomos de dopagem na microestrutura do semiconductor tem fortes efeitos nas propriedades físicas, tanto nos óxidos puros como nos dopados (TIETZE T, 2015 et al.; PROTASOVA S. G. 2014).

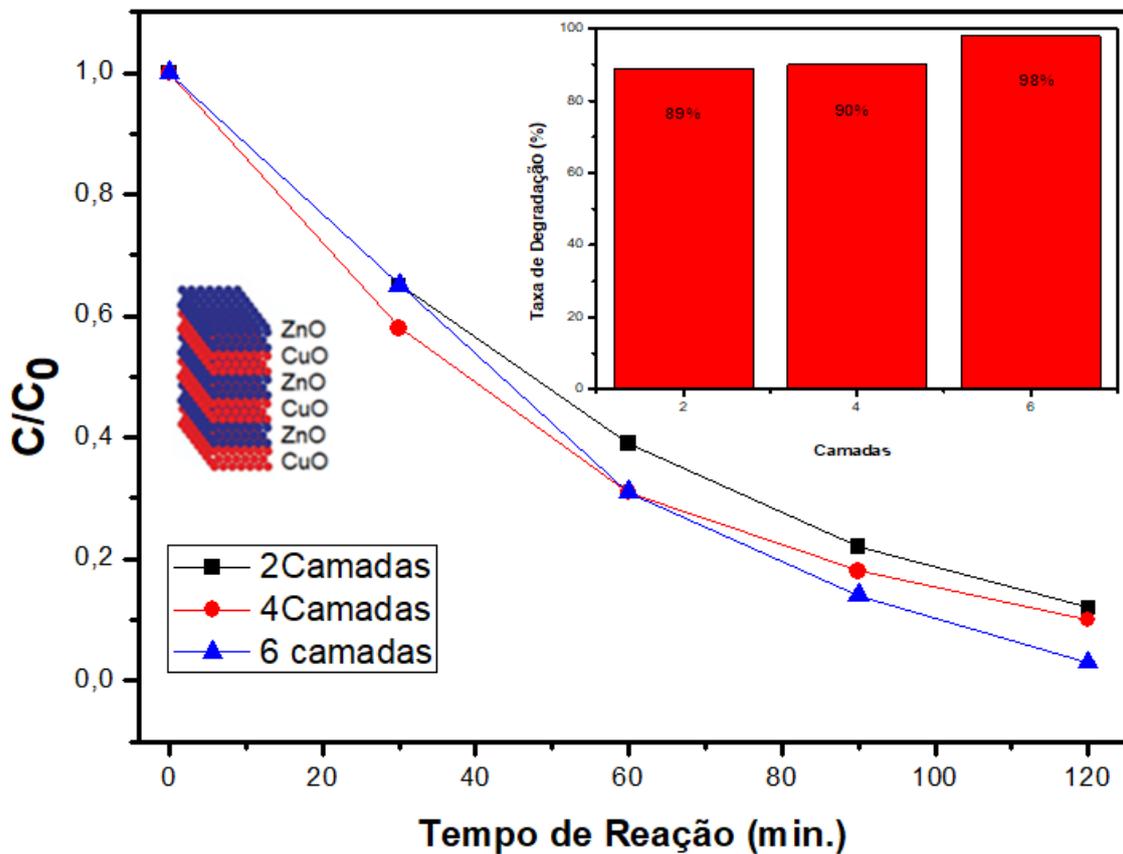
Sungmook Jung e Kijung Yong depositaram CuO sobre ZnO para formar filmes multicamadas em malha de aço. Realizaram a degradação do corante AO7 utilizando radiação UV por quase oito horas para obter apenas 90% de degradação do corante. Diferentemente deste trabalho, onde os resultados mostraram que em duas horas houve a degradação de 98% do corante e não foi utilizado nenhum reagente para otimizar a degradação.

Para a amostra com melhor desempenho fotocatalítico foi avaliada a influência da quantidade de camadas na descoloração do corante AM. Na Figura 51 tem-se o gráfico de concentração em função do tempo da amostra CUZN500 com 2, 4 e 6 camadas. No gráfico é possível observar que a descoloração do AM aumenta com o aumento do número de camadas. O melhor desempenho fotocatalítico da amostra com 6 camadas pode ser atribuído a uma melhor proporção na quantidade de camadas de ZnO:CuO (3:3), o que leva a uma menor taxa de recombinação eletrônica, aumentando, assim, a degradação do corante AM.

Anup Mondal (2016) observou que há uma proporção ideal na quantidade de ZnO e CuO para melhoria na atividade fotocatalítica. Nos resultados da degradação dos corantes obtidos por ele, foi verificado que as amostras ZC1, ZC2, que possuem menor área específica de CuO, não tiveram bom desempenho na fotocatalise. Já a amostra ZC3 teve melhor desempenho que a amostra com ZC4. Uma proporção

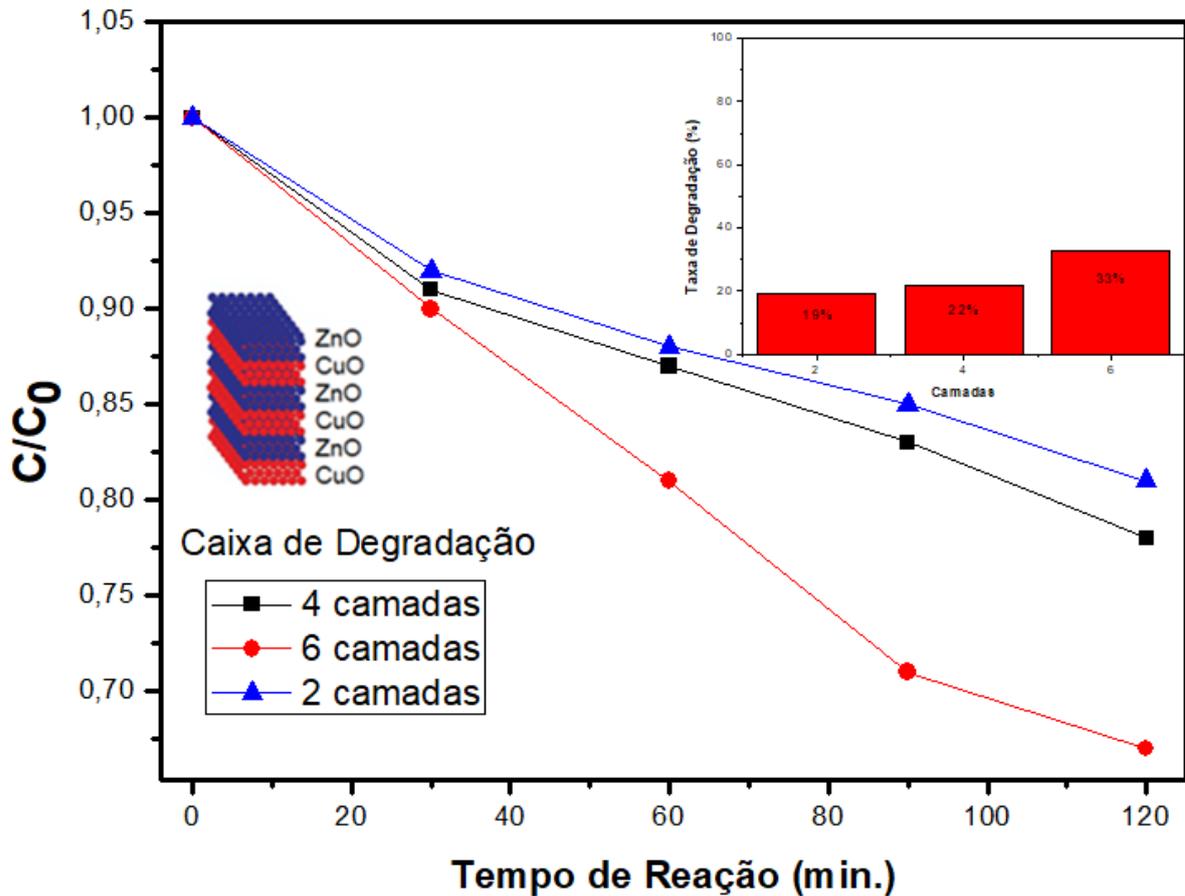
adequada dos óxidos diminui a taxa de recombinação eletrônica, o que leva a maiores taxas de degradação.

Figura 51 – Fotodegradação do corante azul de metileno da amostra CUZN500 com 2, 4 e 6 camadas em radiação solar.



A amostra CUZN500 com 2, 4 e 6 camadas também foi avaliada quanto a sua capacidade de degradação do corante AM utilizando radiação UV. Essa análise foi realizada em uma caixa de degradação UV (Item 3.3.6). Como pode ser observado na Figura 52, as amostras degradaram 19%, 22% e 33% para os filmes com 2, 4 e 6 camadas, respectivamente.

Figura 52 – Fotodegradação do corante azul de metileno da amostra CUZN500 com 2, 4 e 6 camadas em radiação UV (caixa de degradação).



A luz visível é o componente principal (50%) da luz solar em comparação com a luz UV, que é apenas cerca de 4% da radiação solar total. De acordo com Teixeira et al. (2004) a velocidade de degradação fotocatalítica é independente da intensidade de luz para sistemas onde a intensidade de luz é elevada. Ou seja, se o catalisador for suficientemente iluminado (energia absorvida seja maior que a E_{gap}), a geração de pares e^-/h^+ deve ser independente da fonte de radiação. Contudo, quanto maior a taxa de iluminação, a recombinação de pares e^-/h^+ será mais frequente.

Segundo Muruganandham et al. (2006), o aumento da intensidade de luz resulta no aumento das taxas de fotodegradação de compostos orgânicos, onde para baixas intensidades, observa-se uma dependência linear, enquanto que para elevadas intensidades, este comportamento não se mantém, e a taxa de degradação passa a ser função da raiz quadrada da intensidade de luz.

Ollis et al. (2000) ressaltaram que existem dois conceitos importantes nas reações fotocatalíticas, o rendimento quântico e a fotoeficiência. Onde o primeiro trata dos fótons absorvidos e utilizados para a fotoexcitação e o segundo trata da taxa de reação observada.

A eficiência fotônica é maior para baixas intensidades luminosas (MURUGANANDHAM, 2006). Tal fato foi verificado por Costa et al. (2011), quando estudaram a degradação de chorume por processo fotocatalítico utilizando reator com filme de TiO_2 e luz artificial representando a porção UVA do espectro solar. Para intensidade de radiação 100 W/m^2 , a taxa de degradação foi de $40,1 \text{ mg COT/h}$ e eficiência fotônica $0,45\%$, enquanto que intensidade de radiação de 50 W/m^2 resultou em menor taxa de degradação de matéria orgânica ($34,4 \text{ mg COT/h}$), porém maior eficiência fotônica ($0,76\%$).

Capítulo 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram obtidos filmes finos puros e de multicamadas de CuO e ZnO, por meio do método dos precursores poliméricos depositados em substrato de silício pela técnica de *spin coating*. Com base nos resultados preliminares obtidos, podem ser feitas as seguintes conclusões:

- a) Os resultados de DRX dos filmes puros de óxido de cobre e óxido de zinco mostram que as fases desejadas foram formadas. Nos resultados das amostras em multicamadas mostra que não houve fases adicionais, nem sobreposição de picos, assim, pode-se afirmar que os óxidos não sofreram interação química suficiente para formação de fases secundárias, ou seja, as multicamadas foram formadas.
- b) As medidas de espectroscopia UV-vis caracterizaram todos os filmes finos como semicondutores, com “gap óptico” entre 1,53 eV a 3,35 eV.
- c) A técnica de microscopia por força atômica (AFM) mostrou que os filmes possuem tamanho médio de partículas entre 45,5nm a 51nm, com morfologia arredondada, apresentando rugosidade que variou de 1,00nm a 8,19nm. Foi observado que o aumento da temperatura aumenta a rugosidade dos filmes e, conseqüentemente, melhora suas propriedades fotocatalíticas.
- d) As micrografias realizadas por MEV-FEG mostram que os filmes estão bem densificados, com boa adesão ao substrato de silício, possuindo morfologia arredondada. Nos resultados não foi observada a morfologia monoclinica (CuO) e a morfologia hexagonal (ZnO), assim como não se verificou trincas nos filmes.
- e) Os resultados de fotoluminescência mostram um modelo de banda larga característico do relaxamento multifótons dos filmes puros. Já os filmes em multicamadas não apresentaram emissão FL devido à baixa recombinação eletrônica.

- f) Os resultados de degradação do corante azul de metileno mostram que os filmes em multicamadas possuem melhor eficiência fotocatalítica em comparação aos filmes puros, devido à baixa recombinação eletrônica.

6. REFERÊNCIAS

- A. Sangeetha, Chikkahanumantharayappa , B.M. Nagabhushana; Comparative study of photoluminescence of single and mixed phase $ZrTiO_4$ prepared by solution combustion and polymeric precursor method; *Journal of Molecular Structure* 1179 (2019) 126e131
- A. Bhaumik, A.M. Shearin, R. Patel, K. Ghosh Significant enhancement of optical absorption through nano-structuring of copper based oxide semiconductors: possible future materials for solar energy applications *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014), pp. 11054-11066.
- A.A. Al-Ghamdi, M.H. Khedr, M.S. Ansari, P.M.Z. Hasan, M.Sh. Abdel-wahab, A.A. Farghali RF sputtered CuO thin films: structural, optical and photo-catalytic behavior A.A. Más, D. Wei Photoelectrochemical Properties of Graphene and Its Derivatives *Nanomaterials*, 3 (2013), pp. 325-356
- Abderrahim Moumen; Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using spray pyrolysis technique, *Superlattices and Microstructures*, 2018.
- ALBARICI, V. C., *Síntese e caracterização de pós de Li_2TiSiO_5 e Na_2TiSiO_5* . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química UFSCar, 2004. Dissertação de mestrado, 80 p.
- ALI, A. M.; ISMAIL, A. A.; NAJMY, R.; AL-HAJRY, Ali. Preparation and characterization of ZnO-SiO₂ thin films as highly efficient photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 275. 2014, Pages 37-46.
- AMRITA Ghosh. Et al. Electrochemical synthesis of p-CuO thin films and development of a p-CuO/n-ZnO heterojunction and its application as selective gas sensor 1-24, 2014.
- Ana Laura Curcio; Effects of cadmium insertion in blue-excited photoluminescence of ZnO; *Optical Materials* Volume 89, March 2019, Pages 344-348
- and nanoneedles grown by metaleorganic chemical vapor deposition, *Adv. BAE, C. H.; PARK, S. M.; PARK, S. C.; HA, J. S.*, *Nanotechnology*, 17, 381 (2006).
- BAEISSA. E. S. Novel Pd/CaSn(OH)₆ nanocomposite prepared by modified sonochemical method for photocatalytic degradation of methylene blue dye. 2014.
- BANDARA, J.; GUASAQUILLO, I.; BOWEN, P.; SOARE, L.; JARDIM, W. F.; KIWI, J. Photocatalytic storing of O₂ as H₂O₂ mediated by high surface area CuO. Evidence for a reductive-oxidative interfacial mechanism. *Langmuir*, v. 21, n. 18, p. 8554-8559, 2005.
- BASITH, JJ Vijaya, LJ Kennedy, M. Bououdina Structural, morphological, optical and magnetic properties of Ni doped CuO nanostructures prepared by a rapid microwave combustion method *Mater. Sci. Semicond. Process.* , 17 (2014), p. 110 – 118
- BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible High-T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. *Zeitschrift Fur Physik B: Condensed Matter*, v. 64, n. 2, p. 189-193, 1986.

BERGER, Danielle, Efeito da pressão na obtenção e nas propriedades óticas e sensoras de filmes finos à base de SnO₂ com a adição de ZnO. Tese (Doutorado). Universidade Estadual Paulista “Júlio De Mesquita Filho”. Araraquara, 2013.

BHARAT, L. K., JEON, S.K., KRISHNA, K. G., YU, J. S. Rare-earth free self-luminescent Ca₂KZn₂(VO₄)₃ phosphors for intense white light-emitting diodes, *Scientific Reports* v. 7, p.42348, 2017.

BLASSE, G. Luminescence of Inorganic Solids: From Isolated Centres to Concentrated Systems. *Prog. Solid St. Chem.*, v. 18, p. 79 – 171, 1988.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Luminescent Materials, Vol. único, 1a. ed. editora., Springer, Berlin, 1994.

BOMIO, M.R.D.; TRANQUILIN, R.L.; MOTTA, F.V.; PASKOCIMAS, C.A.; NASCIMENTO, R.M.; GRACIA, E.L.; ANDRÉS, B. J.; LONGO, E., Toward Understanding the Photocatalytic Activity of PbMoO₄ Powders with Predominant (111), (100), (011), and (110) Facets. A Combined Experimental and Theoretical Study, *Journal Physical Chemistry C*, v. 117, p. 21382 A- N, 2013.

BORGOHAIN, K.; MURASE, N.; MAHAMUNI, S. Synthesis and properties of Cu₂O quantum particles. *Journal of Applied Physics*, v. 92, p. 1292 – 1297, 2002.

Bornside, D.E., C.W. Macosko, and L.E. Scriven, Spin Coating of a PMMA/Chlorobenzene Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 1991. 138(1): p. 317-320.

Brandt, I. S., Propriedades relacionadas às vacâncias de Cu em filmes eletrodepositados de Cu₂O e emissão de pares pósitron-életron correlacionados de superfície, Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

CATTO, Ariadne Cristina. Filmes finos de ZnO como óxidos condutores transparentes aplicados à células solares. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Bauru, 2012.

CAVALCANTE, L. S. Intense visible photoluminescence in Ba(Zr_{0,25}Ti_{0,75}) tin films. *Applied Physics Letters*, 90, 2007, 0119011.

CHANG Y.C., J.Y. Guo, C.M. Chen, H.W. Di, C.C. Hsu Construction of CuO/In₂S₃/ZnO heterostructure arrays for enhanced photocatalytic efficiency *Nanoscale*, 9 (2017), pp. 13235-13244

CHAWL, Santa; SAROHA, Monica; KOTNALA, R. K. White light emitting magnetic ZnO:Sm nanoparticles prepared by inclusive Co-precipitation synthesis. *Electronic Materials Letters*. January 2014, Volume 10, Issue 1, pp 73– 80

chitosan–cupric oxide nanoparticles on cotton fabric. *IET Nanobiotechnology*,

CHIU, W. S. et. al. Photocatalytic study of two dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 345–352.

CHIU, W. S. et. al. Photocatalytic study of two dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue. *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 345–352.

- CHOPPALI U. Et all; Influence of annealing on polymeric precursor derived ZnO thin films on sapphire; *Thin Solid Films* 545 (2013) 466–470
- D. Faurie; In situ x-ray diffraction analysis of 2D crack patterning in thin films; *Acta Materialia* 165 (2019) 177e182
- DHINESHBABU, N. R.; RAJENDRAN, V. Antibacterial activity of hybrid
- Divya Prasanth; Optical properties of sputter deposited nanocrystalline CuO thin films, *Thin Solid Films Volume* 673, 1 March 2019, Pages 78-85.
- Eka Nurfanita, *et. al.*, Origin of fast-response photocurrent in ZnO thin film, *Optical Materials* 84 (2018) 453–458.
- F.V. Motta, A.P.A. Marques, J.W.M. Espinosa, P.S. Pizani, E. Longo, J.A. Varela, Room temperature photoluminescence of BCT prepared by complex polymerization method, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 16–20.
- FIGUEIREDO, A. T. Influência da Ordem-Desordem Estrutural na Fotoluminescência do CaTiO₃. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química – Ufscar. São Carlos/ SP, 2007.
- FOGIA, Michelly Patricia Santana de Almeida. Síntese e caracterização de materiais do sistema ternário SiO₂-ZnO-TiO₂ obtido por sol-gel/Pechini, Tese (Doutorado) Goiania, 2014.
- FORSYTH, J. B.; HULL, S. The effect of hydrostatic-pressure on the ambiente temperature structure of CuO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 3, n. 28, p. 5257-5261, 1991.
- Fullerton, E. E.; Schuller, I. K.; Vanderstraeten, H. e Bruynseraede, Y. - *Phys. Rev. B* - 45,16 (1992).
- HABISREUTINGER, S. N.; SCHMIDT-MENDE, L.; STOLARCZYK, J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, v. 52, n. 29, p. 7372–408, 15 jul. 2013.
- HE, H. Y.; Fei, J.; Lu, J. Sm-doping effect on optical and electrical properties of ZnO films. *J Nanostruct Chem* (2015) 5:169–175).
- HE, H. Y.; Fei, J.; Lu, J. Sm-doping effect on optical and electrical properties of ZnO films. *J Nanostruct Chem* (2015) 5:169–175.
- HOA, N. D.; QUY, N. V.; TUAN, M. A.; HIEU, N. V. Facile synthesis of p-type semiconducting cupric oxide nanowires and their gas-sensing properties. *Physica E:Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 42, n. 2, p. 146-149, 2009.
- HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Review*, v. 95, p. 69-96, 1995.
- HSIEH, T.H.; YEN, S.C.; RAY, D. T. A study on the synthesis of (Ba,Ca)(Ti,Zr)O₃ nano powders using Pechini polymeric precursor method. *Ceramics International*, v. 38, p. 755 – 759, 2012.
- IKEDA, T.; SATO, J.; NISHIMURA, H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cell*, v. 24,1994.

J. Tang, Z. Zou, J. Ye *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), pp. 14265-14269

J. Yu , S. Zhuang , X. Xu , W. Zhu , B. Feng , J. Hu Photogenerated reservatório de elétrons em hetero-p-n CuO-ZnO dispositivo de nanocompósito para luz visível I fotocatalítico redução de Cr (VI) *J. Mater. Chem. A* , 3 (2015) , pp. 1199 – 1207

J. Yu, S. Zhuang, X. Xu, W. Zhu, B. Feng, J. H 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*, 3 (2015), pp. 1199-1207

J. Sultana, S. Paul, A. Karmakar, R. Yi, G.K. Dalapati, S. Chattopadhyay Chemical bath deposited (CBD) CuO thin films on n-silicon substrate for electronic and optical applications: Impact of growth time *Appl. Surf. Sci.*, 418 (2016), pp. 380-388.

J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, G.C. Yi, W. Choi, Photocatalysis using ZnO thin films JAGADISH, C.; PEARTON, S. J., Zinc Oxide Bulk, Thin films and Nanostructures. Elsevier, v.1, 1 edition, 2006.

JAIN, N.; BHARGAVA, A.; PANWAR, J. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using biologically synthesized “protein-capped” ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal* 243 (2014) 549–555.

JIANG, X. C.; HERRICKS, T.; XIA, Y. N. CuO nanowires can be synthesized by heating copper substrates in air. *Nano Letters*, v. 2, n. 12, p. 1333-1338, 2002.

JIAO, S. J.; ZHANG, Z. Z.; LU, Y. M.; SHEN, D. Z.; YAO, B.; TANG, K., *Appl. Phys. Letters*, 88, 031911 (2006).

JIN-CHUNG S.; SZE-MUN L.; KEAT-TEONG L.; ABDUL R. M. Preparation of rare earth-doped ZnO hierarchical micro/nano spheres and their enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Ceramics International*, 2013.

JIN-CHUNG, S. SZE-MUN, L.; KEAT-TEONG, L.; ABDUL, R. M. Photocatalytic performance of novel samarium-doped spherical-like ZnO hierarchical nanostructures under visible light irradiation for 2,4-dichlorophenol degradation, *Journal of Colloid and Interface Science* 401 (2013) 40–49.

JIN-CHUNG, S.; SZE-MUN, L.; KEAT-TEONG, L.; MOHAMED, A. R. Preparation and photocatalytic properties of visible light-driven samarium-doped ZnO nanorods. *Ceramics International* 39 (2013) 5833–5843.

Juan Wang , et all. Hierarchically branched ZnO/CuO thin film with enhanced visible light photoelectrochemical property; *Materials Letters*, 2015.

K.S. Wanjala, W.K. Njoroge, N.E. Makori, J.M. Ngaruiya Optical and electrical characterization of CuO thin films as absorber material for solar cell applications *Am. J. Condens. Matter Phys.*, 6 (2016), pp. 1-6.

KAMAL, T.; UL-ISLAM, M.; KHAN, S. B.; ASIRI, A. M. Adsorption and photocatalyst assisted dye removal and bactericidal performance of ZnO/chitosan coating layer. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 81, 2015, Pages 584-590.

KER Brown , KS Choi Synthesis and characterization of transparent nanocrystalline Cu₂O films and their conversion to CuO films Chem. Comum. , 31 (2006) , pp. 3311 – 3313.

KHAN, M.A.; NADEEM, M.A.; IDRIS, H. Ferroelectric polarization effect on surface chemistry and photo-catalytic activity: A review. Surface Science Reports, v. 71, p. 1 – 31, 2016.

KHANNAA Sakshum. et al. Fabrication of long-ranged close-packed monolayer of silica nanospheres by spin coating. Colloids and Surfaces A 553- 250-527, 2018.

KUMAR, R.; Ahmad Umar, G. Kumar, M. S. Akhtar, Yao Wang, S. H. Kim. Cedoped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye. Ceramics International 41(2015) 7773 – 7782.

KUMAR, Veeresh et al. Investigation of structural and optical properties of ZnO thin films of different thickness grown by pulsed laser deposition method; Physica B: Condensed Matter (552), 221-226 , 2019.

L. Huang, H. Xu, Y. Li, H. Li, X. Cheng, J. Xia, Y. Xu, G. Cai Dalton Trans., 42 (2013), pp. 8606-8616

L. Q. Pan, H. Zhu, C. F. Fan et al., Mn-doped Cu₂O thin films grown by rf magnetron sputtering, Journal of Applied Physics, vol. 97, no. 10, pp., May 15, 2005.

L. Toniutti, S. Mariuzzi, N. Patel, R. Checchetto, A. Miotello, RS Brusa Appl. Surf. Sci., 255 (2008), pp. 170-173.

L. Wang, M. Tao, electrochemical and Solid-State Letters, 284-250 (2007).

L. Zhu, W. Zeng, Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: a review, Sensor Actuator Phys. 267 (2017) 242–261.

L.X. Lovisa, A.A.G. Santiago, M.B. Farias, B.S. Barros, E. Longo, M.S. Li, C.A. Paskocimas, M.R.D. Bomio, F.V. Motta, White light emission from single-phase Y₂-MoO₆: xPr³⁺ (x = 1, 2, 3 and 4mol%) phosphor, J. Alloy. Compd. 769 (2018) 420–429

Laboratório Interdisciplinar de eletroquímica e cerâmica: LIEC. Luminescência. Disponível em:<<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia/page2.php>>. Acesso em 13 Maio 2016.

LAWRENCE, C. J.; ZHOU, W. Spin coating of non-Newtonian fluids. Journal of NonNewtonian Fluid Mechanics, v. 39, n. 2, p. 137-187, // 1991. ISSN 0377-0257. Disponível

em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/037702579180010H>>.

LEE, J. H.; KO, K. H.; PARK, B. O., Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the sol-gel Method. Journal of Crystal Growth, v. 247, pp. 119-125, 2003.

LI, S. K.; GUO, X.; WANG, Y.; et al. Rapid synthesis of flower-like Cu₂O architectures in ionic liquids by the assistance of microwave irradiation with high photochemical activity. Dalton Transactions, v. 40, p. 6745 – 6750, 2011

LIMA R. C. et. al. Toward an understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study, *Journal of Physical Chemistry A*, 112 (2008) 8970-8978.

LIN, Y. G.; HSU, Y. K.; LIN, Y. C.; et. al. Synthesis of Cu₂O nanoparticle films at room temperature for solar water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 471, p. 76 – 80, 2016.

Linhua Xu. *Et all*, Investigation of optical bandgap variation and photoluminescence behavior in nanocrystalline CuO thin films, *Optik*, 2018.

LOOK, D. C.; REYNOLDS, D. C.; JONES, R. L.; EASON, D. B., Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, v. 81, n. 81, p. 1830-1832, 2002.

LUO, X. L.; WANG, M. J.; YANG, D. S.; et. al. Hydrothermal synthesis of morphology controllable Cu₂O and their catalysis in thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 32, p. 313 – 318, 2015.

M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, *Materials* 3 (2010) 2643–2667.

M.A. Dar, Y.S. Kim, W.B. Kim, J.M. Sohn, H.S. Shin, Structural and magnetic properties of CuO nanoneedles synthesized by hydrothermal method, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7477–7481.

M.R. Johan, M. Suan, N.L. Hawari, H.A. Ching Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011), pp. 6094-6104.

MAHSA Pirhashemi Review on the criteria anticipated for the fabrication of highly efficient ZnO-based visible-light-driven photocatalysts; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Volume 62, 25 June 2018, Pages 1-25

Mara Tatiane de S. Tavares, Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas de TiO₂, e aplicação em nanocompósito, *Dissertação de mestrado, Natal/RN* (2013).

MARABELLI, F; PARRAVICINI, G.B; SALGHETTIDRIOLI, F. Optical Gap of CuO, *Physical Review B*, v.52, N.3, p.1433-1436, 1995.

MARANA, N. L.; SAMBRANO, J. R.; SOUZA, A. R. de. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. *Quím. Nova* vol.33 no.4 São Paulo 2010.

Mayer M. T., C. Du, D. Wang *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012), pp. 12406-12409

Mehran Zarei, et all; Preparation of CuO/CeO₂ composites by the Pechini method and investigation of their structural and electrical properties; *Ceramics International*, Volume 45, Issue 2, Part A, 1 February 2019,

MITZNER, K. D.; STRUNHAGEN, J.; GALIPEAU, D. W., Development of amicomachined hazardous gas sensor array. *Sensors and Actuators B: Chemical* v.93, 2003.

MOHAMED, R.M.; AAZAM, E. S. Novel Ag/YVO₄ nanoparticles prepared by a hydrothermal method for photocatalytic degradation of methylene-blue dye. 2014.

MOHR, P. J.; TAYLOR, B.N.; Handbook of Chemistry and Physics, 88th edition, 2002.

MRAGUI, Abderrahim El. Influence of the preparation method and ZnO/(ZnO + TiO₂) weight ratio on the physicochemical and photocatalytic properties of ZnO-TiO₂ nanomaterials, Catalysis Today Volumes 321–322, Pages 41-51, 2019.

MURUGANANDHAM, M.; SWAMINATHAN, M. Photocatalytic decolourisation and degradation of reactive Orange 4 of TiO₂-UV process. Dyes and Pigments, 2006. V.68, p. 133-142.

N. Serin, T. Serin, S. Horzum, C. Yasemin Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition Semicond. Sci. Technol., 20 (2005), pp. 398-401.

NAKANISHI, Y.; MIYAKE, A.; KOMINAMI, H.; SHIMAOKA, G., Appl. Surf.Sci, 142, 233, (1999).

NAKATA, Kazuya; FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, p. 21, 2012.

Nayak, A. P. et al., Purely sonochemical route for oriented zinc oxide nanowire growth on arbitrary substrate, 2010, p. 768312.

NEMADE, K. R.; WAGHULEY, S. A.; Study of optical band gap of CuO using Fermi's golden rule. Journal of Physics: Conference Series 365 (2012) 012018.

NISHIGUCHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; SHEN, W-J.; IMAMURA, S. Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone. Applied Catalysis A: General, v. 279, n. 1-2, p. 273-277, 2005.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. Química Nova, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

OLIVEIRA, A. L. M. Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de SrSn_{1-x}Ti_xO₃. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Química – UFPB. João Pessoa/PB, 2013.

Oliveira, A.R.M. and A.J.G. Zarbin, Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório. Química Nova, 2005. 28: p. 141-144.

OLIVEIRA, André Luiz Menezes de. Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Paraíba, 2009

OLLIS, D. F.; PELIZZETTI, E.; SERPONE, N. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification in "photocatalysis: Fundamentals and applications". Serpone N. and Pelizzetti E. (eds), Wiley, New York, p. 604-637, 1989. ORHAN, E. et al. Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films Journal European Ceram. Soc. 25, 2005.

- P.K. Sanoop, S. Anas, S. Ananthakumar, V. Gunasekar, R. Saravanan, V. Ponnusami. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. *Arabian Journal of Chemistry* (2012).
- P.N. Medeiros, A.A.G. Santiago, E.A.C. Ferreira, M.S. Li, E. Longo, M.R.D. Bomio, F.V. Motta, Influence Ca-doped SrIn₂O₄ powders on photoluminescence property prepared one step by ultrasonic spray pyrolysis, *J. Alloy. Compd.* 747 (2018) 1078–1087
- P.S. Kumar, M. Selvakumar, S.G. Babu, S. Induja, S. Karuthapandian CuO/ZnO nanorods: an affordable efficient pn heterojunction and morphology dependente photocatalytic activity against organic contaminants *J. Alloys Compd.*, 701 (2017), pp. 562-573.
- PAIVA-SANTOS, C. O., *Aplicações do método de Rietveld-2000*. Araraquara, Instituto de Química Araraquara, 2000. Tese de livre docência.
- PAN, H. Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for watersplitting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 57, p. 584 – 601, 2016.
- PANG, H.; GAO, F.; LU, Q. Morphology effect on antibacterial activity of cuprous oxide. *Chemical Communication*, p. 1076 – 1078, 2009.
- PAULINO, Priscilla Nogueira. Fotoredução catalítica de CO₂ para geração de produtos de alto teor energético. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.
- PEARTON, S. J.; NORTON, D. P.; STEINER, T., Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, v. 50, 2005.
- PENG, W. Q.; QU, S. C.; CONG, G. W.; WANG, Z.G. "Structure and visible luminescence of ZnO nanoparticles". *Materials Science in Semiconductor Processing* 9 (2006) 156-159. *Phys. E*, 81 (2016), p. 83
- Pinar, M.B., Síntesis de xerogeles y preparación de recubrimientos nanoparticulados de TiO₂ – Anatasa dopada com Er³⁺ o Eu³⁺ para aplicaciones fotoluminiscentes, in Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV). 2013: Madrid, Espanha
- PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P. & VARELA, J. A. "Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites". *Appl. Phys. Lett.*, 77 (6): 824, 2000.
- PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; DE LAZARO, S. R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI, F. "Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route". *J Lumin*, 104: 175, 2003.
- Poongodi, G.; MohanKumar, R.; Jayavel, R. Influence of S doping on structural, optical and visiblelight photocatalytic activity of ZnO thin films. *Ceramics International* 40(2014)14733–14740.

Poongodi, G.; MohanKumar, R.; Jayavel, R. Structural, optical and visible light photocatalytic properties of nanocrystalline Nd doped ZnO thin films prepared by spin coating method. *Ceramics International* 41(2015)4169–4175.

QAID, M. H. S. et. al. Band-gap tuning of lead halide perovskite using a single step spin-coating deposition process. *Materials Letters*, v. 164, p. 498 – 501, 2016.

QAID, M. H. S. et. al. Band-gap tuning of lead halide perovskite using a single step spin-coating deposition process. *Materials Letters*, v. 164, p. 498 – 501, 2016.

Ramos, M.C., *Estudos das propriedades estruturais de da dinâmica de nucleação do óxido de cobre nanoestruturado produzido por mecanossíntese* Universidade Federal do Amazonas, 2014.

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

ROGACH A. L., T. Franzl, T. A. Klar, J. Feldmann, N. Gaponik, V. Lesnyak, A. Shavel, A. Eychmüller, Y. P. Rakovich, J. F. Donegan, Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: state-of-the-art, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14628-14637.

S. Barma, B. Mandal *Materoporoze Microporosa Mater.*, 210 (2015), pp. 10-19.

S. Jung, K. Yong. Fabrication of CuO–ZnO nanowires on a stainless steel mesh for highly efficient photocatalytic applications *Chem. Commun.*, 47 (2011), pp. 2643-2645

S.G. Protasova, B.B. Straumal, A.A. Mazilkin, S.V. Stakhanova, P.B. Straumal, B. Baretzky Increase of Fe solubility in ZnO induced by the grain boundary adsorption *J. Mater. Sci.*, 49 (2014), pp. 4490-4498

Sergey K. Poznyak, Dmitri V. Talapin , Anatoly I. Kul, Optical properties and charge transport in nanocrystalline TiO₂ –In₂O₃ composite films, *Thin Solid Films* 405(2002)35–41

Shiba P. Adhikaria, et al; Enhanced visible light photocatalytic water reduction from a g-C₃N₄/SrTa₂O₆ heterojunction; *Applied Catalysis B: Environmental* Volume 217, 15 November 2017, Pages 448-458 15 November 2019, Pages 448-458

SILVA, Thiago Gomes da. Caracterização óptica e morfológica de microestruturas auto-organizadas e filmes de óxido de zinco (ZnO) fabricados por pirólise com nebulizador ultrassônico. *Dissertação (Mestrado)*. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2010.

SIPR, O.; SIMUNEK, A.; BOCHAROV, S.; KIRCHNER, T.; DRAGER, G. Polarized CuK edge XANES spectra of CuO - theory and experiment. *Journal of Synchrotron*, v.112, n. 8, p. 235-237, 2001.

Stenger, V., *Rugosidade superficial de camadas eletrodepositadas de óxido de cobre*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

SUBRAHMANYAM, M.; KANECO, S.; ALONSO-VANTE, N. A screening for the photo reduction of carbon dioxide supported on metal oxide catalysts for C 1 – C 3 selectivity. *Applied Catalysis B: Environmental* v. 23, p. 169–174, 1999.

SUN, J.H.; DONG, S.Y.; Y.K. WANG, S.P. SUN. Preparation and photocatalytic property of a novel dumbbell-shaped ZnO microcrystal photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 172 (2–3) (2009) 1520–1526.

T. Oku, N. Kakuta, K. Kobayashi, A. Suzuki, K. Kikuchi Fabrication and characterization of TiO₂-based dye-sensitized solar cells *Prog. Nat. Sci.*, 21 (2011), pp. 122-126

T. Tietze, et al. Interfacial dominated ferromagnetism in nanograined ZnO: a μ SR and DFT study *Sci. Rep.*, 5 (2015), pp. 8871-8876

T.A. Saleh, A.A. Al-Saadi, V.K. Gupta Carbonaceous adsorbent prepared from waste tires: Experimental and computational evaluations of organic dye methyl Orange J. *Mol. Liq.*, 191 (2014), pp. 85-91

T.-Y. Tiong, C.-F. Dee, A.A. Hamzah, B.T. Goh, Y.-Y. Wong, L. Ooi, B.Y. Majlis, M.M. Salleh, I. Ahmad, A rapid responding ultraviolet sensor based on multi-parallel aligned ZnO nanowires field effect transistor, *Sensor Actuator Phys.* 260 (2017) 139–145.

TAKEDA, Satoshi Takeda, SUZUKI, Susumu, ODAKA, Hidefumi, HOSONO, Hideo. Photocatalytic TiO₂ thin film deposited onto glass by DC Magnetron Sputtering. *Thin solid films* 392 (2001) 338-344.

TEIXEIRA, C.P.A.B.; JARDIM, W.F. Caderno temático: Processos Oxidativos Avançados – Conceitos teóricos. Campinas: UNICAMP, 2004. 3v

TER MINASSIAN-SARAG, L., et al., Thin films including layers: Terminology in relation to their preparation and characterization IUPAC Recommendations 1994. *Thin Solid Films*, 1996. 277(1–2): p. 7-78.

TRANQUILIN, R. L. Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do PbMO₄ por intermédio do método hidrotermal. Tese (Doutorado). Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais – UNESP. Araraquara/ SP, 2013.

TROMMER, Rafael Mello Obtenção de óxido de zinco nanoestruturado por aspersão de solução em chama e caracterização de propriedades e da atividade fotocatalítica. Tese (Doutorado). Porto Alegre, 2011.

U. zğür et al., "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005.

ULLAH, R. DUTTA, J. Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques. 2006 International Conference on Emerging Technologies, 353-35.

UOYAMA, H., GOUSHI, K., SHIZU, K., NOMURA, H., ADACHI, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, v. 492, p. 234-238, 2012.

- Valladares, L. S. et al. Crystallization and electrical resistivity of Cu₂O and CuO obtained by thermal oxidations of Cu thin films on SiO₂/Si substrates. *Thin Films*, v.520, 2012.
- Valvoda, V. - Thin Film Characterisation by Advanced X-Ray Diffraction Techniques - Laboratori Nazionali de Frascati - Italy (1996).
- VANDEPOL, F. C. M., Thin-Film ZnO-Properties and Application. *American Ceramic Society Bulletin*, v.69, n.12, 1999.
- Vieira, P.V.C. "Deposição e caracterização de filmes de óxido de cobre por spray pirólise", Universidade Federal de Segipe, 2014.
- VIGNESH, K.; RAJARAJAN, M.; SUGANTHI, A. Visible light assisted photocatalytic performance of Ni and Th Co-doped ZnO nanoparticles for the degradation of methylene dye. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (2014).
- WANG, L.; ZHANG, R.; ZHOU, T.; et. al. Concave Cu₂O octahedral nanoparticles as an advanced sensing material for benzene (C₆H₆) and nitrogen dioxide (NO₂) detection. *Sensors and Actuators B*, v. 223, p. 311 – 317, 2016.
- WANG, W. Z.; ZHAN, Y. J.; WANG, X. S.; LIU, Y. K.; ZHENG, C. L.; WANG, G. H. Synthesis and characterization of CuO nanowhiskers by a novel one-step, solid-state reaction in the presence of a nonionic surfactant. *Materials Research Bulletin*, v. 37, n. 6, p. 1093-1100, 2002
- WEINTRAUB, B.; CHANG, S.; TSUKRUK, V. V.; DENG, Y., Density-controlled, solution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer by layer polymer thin films for enhanced field emission. *Nanotechnology*, v.19, 2008.
- WELLINGS, J. S.; CHAURE, N. B.; HEAVENS, S. N.; DHARMADASA, I.M., Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. *Solar Energy Materials*, v. 516, 2008.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B*, v. 5, p. 3144, 1972.
- X. Meng, Z. Zhang, New insight into BiOX (X=Cl, Br, and I) hierarchical microspheres in photocatalysis, *Mater. Lett.* 225 (2018) 152–156.
- Xinhong Zhao; et al; Room temperature photoluminescence properties of CuO nanowire arrays; *Optical Materials* 42 (2015) 544–547
- Xue Li, et al; Synthesis and electrical properties of antimony-doped tin oxide-coated TiO₂ by polymeric precursor method; *Materials Science in Semiconductor Processing* 98 (2019) 70–76.
- Y. Du, L. Zhao, Y. Zhang *J. Hazard. Mater.*, 267 (2014), pp. 55-61
- YAN, L. et. al. Catalytic activity of gold nanoparticles supported on KNbO₃ microcubes. *Catalysis Today*, v. 224, p. 140 – 146, 2011.
- Yu, S. Zhuang, X. Xu, W. Zhu, B. Feng, J. Hu 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*, 3 (2015), pp. 1199-1207

ZHANG, W. F.; YIN, Z. & ZHANG, M. S. "Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontiumtitanate". *Appl Phys A*, 70: 93, 2000.

ZOU, W.; ZHANG, L.; LIU, L.; et. al. Engineering the Cu₂O–reduced graphene oxide interface to enhance photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 181, p. 495 – 503, 2016.