

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FILMES DE ZnO E ZnO DOPADO COM NITROGÊNIO:
EFEITO DO PROCESSO DE DOPAGEM NAS
PROPRIEDADES E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
PARA A DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B**

ROBERTA YONARA NASCIMENTO REIS

ORIENTADOR(A): PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JUNIOR

Teresina – PI
2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**FILMES DE ZnO E ZnO DOPADO COM NITROGÊNIO:
EFEITO DO PROCESSO DE DOPAGEM NAS
PROPRIEDADES E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA
PARA A DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B**

ROBERTA YONARA NASCIMENTO REIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Junior.

Teresina – PI

2019

R375f Reis, Roberta Yonara Nascimento
 Filmes de ZnO e ZnO dopado com nitrogênio: efeito do
 processo de dopagem nas propriedades e atividade fotocatalítica
 para a degradação de rodamina B / Roberta Yonara Nascimento
 Reis. – 2019.
 65 f.: il.
 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual do
 Piauí – UESPI, Programa de Pós-Graduação em Química,
 2019.
 “Orientador Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior.”

 1. Filmes de ZnO. 2. ZnO: N. 3. Eletrodeposição in situ.
 4. Irradiação Policromática. 5. Fotodegradação. 6. Rodamina B.
 I. Título.

CDD: 540

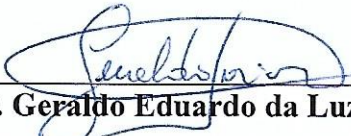
“ FILMES DE ZNO E ZNO DOPADO COM N₂: EFEITO DO PROCESSO DE DOPAGEM NAS PROPRIEDADES E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA A DEGRADAÇÃO DE RODAMINA B”.

Roberta Yonara Nascimento Reis


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Aprovada em 30 de agosto de 2019.

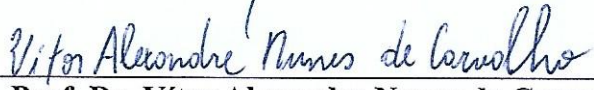
Membros da Banca:



Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
(Presidente da Banca – UESPI)



Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos
(Membro Titular - UESPI)



Prof. Dr. Vítor Alexandre Nunes de Carvalho
(Membro Titular - IFMA)

Prof. Dr. Everson Thiago Santos Gerônimo
(Membro Suplete - UFPI)

Teresina – PI
2019

À minha base: minha família.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Agradeço a Deus por ter me concedido força e saúde para superar todas as dificuldades e perseverar na realização desse trabalho.
- ❖ Agradeço aos meus pais, Aurenny e Gilmário por todo apoio, amor e carinho sempre, por todos os ensinamentos e todas as orações.
- ❖ Agradeço aos meus irmãos, avos e tias: Richard, Rodrigo, vovó Belinha, vovó Maria, vovô João, tia Nilva, Socorro e Mazé, que sempre estiveram comigo, me dando apoio e força em cada momento difícil que passei para a conclusão do trabalho.
- ❖ Agradeço ao professor Geraldo Eduardo da Luz Júnior pela orientação ao longo desses dois anos de muito trabalho e por todos os ensinamentos adquiridos. E ao professor Reginaldo por todos conhecimentos adquiridos em eletroquímica, por toda ajuda e auxílio na produção deste trabalho. E aos demais professores do PPGQ-UESPI que contribuíram direta e indiretamente para realização desta dissertação.
- ❖ Agradeço aos amigos do grupo de pesquisa Aline Brandão, João Francisco, Sâmia Dantas, Fernando Guimarães, Maciel Lima, Taisa Dantas, Afra Nascimento por todos os conhecimentos repassados, contribuições no trabalho, pela amizade e carinho sempre.
- ❖ Agradeço a Família GERATEC composta por pessoas maravilhosas e incríveis que me proporcionaram muita amizade, companheirismo, muito apoio nos momentos dolorosos e difíceis e muita diversão.
- ❖ Aos laboratórios: GERATEC (UESPI); LIMAV (UFPI); Engenharia dos materiais (IFPI) e LAS (UFPI) pela realização de parte das medidas experimentais deste trabalho.
- ❖ À UESPI pela concessão das bolsas de pesquisa.

Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa.

Albert Einstein

RESUMO

REIS, R.Y.N. **Filmes de ZnO e ZnO dopado com nitrogênio: efeito do processo de dopagem nas propriedades e atividade fotocatalítica para a degradação de Rodamina B.** 2019. 65 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina.

O ZnO é um óxido semicondutor do tipo-n que tem se destacado por apresentar propriedades que o possibilitam aplicações em variadas áreas, sendo promissor para fotocatalise heterogênea. No presente estudo, investigou-se as propriedades estruturais, morfológicas, fotoeletroquímicas e fotocatalíticas de filmes de ZnO e ZnO preparados na presença de N₂ em vidro condutor de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) por eletrodeposição e borbulhamento de N₂ para filmes dopados com flúor. As condições de tempo, fluxo de N₂ e temperatura de calcinação foram investigadas. Os padrões de difração de raios X mostraram que os filmes de ZnO e ZnO:N possuem uma estrutura wurtzita. Valores de 3,25 - 3,27 eV de energia de gap dos filmes foram estimados pelo método de Tauc a partir das curvas de Uv-vis. Imagens FE-SEM mostraram uma mudança na morfologia do filme de ZnO obtido na presença de N₂. Estudos fotoeletroquímicos mostraram uma maior densidade de fotocorrente para filmes de ZnO e ZnO:N usando um fluxo de 20 cm³ min⁻¹ calcinada a 500 ° C com ca. 48 e 70 μA cm⁻² (0,7 V vs. Ag / AgCl), respectivamente. Os eletrodos de ZnO e ZnO:N (20 cm³ min⁻¹) foram usados para degradar uma solução aquosa de corante RhB de 0,48 mg L⁻¹ sob irradiação policromática por 165 min. O estudo de degradação foi investigado sob condições de fotocatalise heterogênea por fotocatalise (FH) e FH eletroquimicamente assistida (FHE). Para a fotodegradação do corante RhB, os desempenhos obtidos foram de 19% e 36% em FH para ZnO e ZnO:N, respectivamente. E para a configuração FHE com aplicação de um potencial de +0,7 V vs Ag / AgCl, os valores foram 26% e 43% para ZnO e ZnO:N, respectivamente. Os estudos aqui apresentados revelam que os filmes de ZnO dopados com N são promissores como fotoanodos para aplicações de fotoeletrocatalise.

Palavras-chave: Filmes de ZnO; ZnO:N; eletrodeposição in situ; irradiação policromática; fotodegradação; Rodamina B.

ABSTRACT

ZnO is an n-type semiconductor oxide that has stood out for its properties that enable applications in various areas and is promising for heterogeneous photocatalysis. In the present study, we investigated the structural, morphological, photoelectrochemical and photocatalytic properties of ZnO and ZnO films prepared in the presence of N₂ in fluorinated doped tin oxide (FTO) conductive glass and N₂ bubbling for doped films. Time conditions, N₂ flux and calcination temperature were investigated. X-ray diffraction patterns have shown that ZnO and ZnO: N films have a wurtzite structure. Values of 3.25 - 3.27 eV of gap energy of the films were estimated by the Tauc method from the UV-vis curves. FE-SEM images showed a change in the morphology of the ZnO film obtained in the presence of N₂. Photoelectrochemical studies showed a higher photocurrent density for ZnO and ZnO:N films using a 20 cm³ min⁻¹ flux calcined at 500 ° C with ca. 48 and 70 μA cm⁻² (0.7 V vs. Ag/AgCl), respectively. ZnO and ZnO: N electrodes (20 cm³ min⁻¹) were used to degrade an aqueous 0.48 mg L⁻¹ RhB dye solution under polychromatic irradiation for 165 min. The degradation study was investigated under heterogeneous photocatalysis (FH) and electrochemically assisted FH (FHE) photocatalysis conditions. For the photobleaching of the RhB dye, the obtained performances were 19% and 36% in FH for ZnO and ZnO: N, respectively. And for the FHE configuration with application of a potential of +0.7 V vs Ag/AgCl, the values were 26% and 43% for ZnO and ZnO:N, respectively. The studies presented here reveal that N-doped ZnO films are promising as photoanodes for photoelectrocatalysis applications.

Keywords: ZnO films; ZnO:N; in situ electrodeposition; polychromatic irradiation; photodegradation; Rhodamine B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de bandas de energia representando um material condutor, um semiconductor e um isolante.....	16
Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura de bandas de energia para um semiconductor intrínseco e extrínseco (tipo-n e tipo-p).....	17
Figura 2.3: Estruturas cristalinas do ZnO: (a) rocha de sal cúbica, (b) blenda-zinco and (c) hexagonal (wurtzita) (Adaptada de Ü. Özgür <i>et al.</i> , 2013 [32]).	18
Figura 2.4: Diagrama esquemático mostrando a estrutura de banda de energia e a separação dos pares de e^-/h^+ para NiO/ZnO [47].	22
Figura 2.5: Representação esquemática dos níveis de energia do ZnO puro e dopado com nitrogênio. (Adaptada de Chen <i>et al.</i> , 2010 [58]).	25
Figura 2.6: Exemplo da dopagem substitucional e intersticial do nitrogênio na estrutura do ZnO. (Adaptada de Di Valentin e Pacchioni, 2014 [62]).	26
Figura 2.7: Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um oxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida.	28
Figura 2.8: Esquema ilustrativo do mecanismo de separação de carga na superfície de um semiconductor do tipo-n como fotoanodo numa célula fotoeletroquímica, com eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra-eletrodo sob irradiação. (Adaptado de Santos, R. S. (2011) e Ojani and Zarei, (2013))	29
Figura 2.9: Modelo representativo do diagrama de bandas de um semiconductor do tipo-n (a) antes do contato com o eletrólito, e (b) depois do contato com a solução na ausência de irradiação.	30
Figura 3.1: Representação esquemática do processo de síntese eletroquímica por deposição potencioestática para a obtenção de filmes de ZnO.	32
Figura 3.2: Representação esquemática para o processo de fotodegradação.	35
Figura 4.1: Padrões de DRX de (a) filmes de ZnO calcinados a 300, 400, 500 e 600 °C; (b) filmes de ZnO:N (10, 20 e 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) calcinados a 500 °C. Barras verticais indicando a posição dos planos do ZnO hexagonal e $\text{Zn}(\text{OH})_2$	37
Figura 4.2: Visão ampliada dos três picos de difração para os filmes preparados na presença de N_2 e as linhas verticais dos dados padrão do ZnO (ICSD N° 65119).	38
Figura 4.3: Imagens de FE-SEM: (a) filmes de ZnO, (b) filmes de ZnO: N calcinados a 500 °C e imagem de FE-SEM da secção transversal do filme de ZnO:N.	39
Figura 4.4. Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton dos filmes para a determinação da energia de <i>band gap</i> pelo método Tauc: (a) ZnO calcinados de 300 a 600 °C e (b) ZnO: N (10, 20 e 30 cm^3/min) calcinados a 500 °C.	40

- Figura 4.5. Voltagramas cíclicos com taxa de varredura de 20 mV s^{-1} em solução aquosa de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no escuro e sob irradiação policromática para (a) eletrodos de ZnO em diferentes temperaturas ($300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$) e (b) eletrodos de ZnO:N com fluxos de $10, 20, 30 \text{ cm}^3/\text{min}$ tratados termicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 42
- Figura 4.6. Comparação de fotocorrentes transientes para os filmes de ZnO e ZnO:N ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a partir das curvas de cronoamperometria (j-t) sob irradiação policromática com chopper manual de 300 s em $0,7 \text{ V}$ (vs. Ag / AgCl). Inserção: representação dos valores de J_{in} e J_{st} após irradiação. 44
- Figura 4.7: Teste de estabilidade para os filmes ZnO e ZnO:N ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ sob tempo de 4 h em em eletrólito Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial $0,7 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl)..... 46
- Figura 4.8: Voltagramas de varredura linear (LSV) dos filmes de (a) ZnO e (b) ZnO:N ($20 \text{ mL}/\text{min}$) a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ em eletrólito Na_2SO_4 a pH 6,6, sob iluminação sequencial de *chopper* de 10 s com faixa de potencial anódico de $-0,1 - 1,2 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) com uma taxa de varredura de $1,0 \text{ mV s}^{-1}$. Inserção: curvas J^2 vs. V pelo modelo de Butler- Gärtner..... 47
- Figura 4.9: Estudo do corante Rodamina B. (a) Voltamogramas cíclico (20 mV s^{-1}) da solução de eletrólito suporte Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Rodamina B ($1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no escuro (inserção: análise de UV-vis do corante Rodamina B) e (b) diagrama de energia para interface fotocatalisador/ corante RhB em solução aquosa, considerando o HOMO e LUMO do corante e as bordas da BV e BC dos eletrodos ZnO e ZnO:N. 49
- Figura 4.10: Estudo fotocatalítico da solução aquosa de Rodamina B com $C_0 = 1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,48 \text{ mg L}^{-1}$) sob irradiação policromática a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Degradação por fotólise, fotocatalise heterogênea (FH) e FH eletroquimicamente assistida (FHE) usando eletrodos de ZnO e ZnO:N e (b) cinética de degradação 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Métodos de obtenção para filmes de ZnO.....	20
Tabela 4.1. Eficiência catalítica e cinética de degradação da Rodamina B em diferentes sistemas	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ – Comprimento de onda;

BC – Banda de condução;

BV – Banda de valência;

e^-/h^+ – Par elétron/lacuna;

E_{bg} – Energia de banda proibida;

E_F – Nível de Fermi;

E_{fb} – Potencial de *flat band*;

FH – Fotocatálise heterogênea;

FHE – Fotocatálise heterogênea eletroquimicamente assistida;

FTO – Óxido de estanho dopado com flúor (“Fluorine tin oxide”);

HOMO – Orbital ocupado de mais alta energia (*highest occupied molecular orbital*);

LUMO – Orbital desocupado de mais baixa energia (*lowest unoccupied molecular orbital*);

POA – Processo oxidativo avançado;

RhB – Rodamina B.

RHE – Eletrodo padrão de hidrogênio;

V_o – Vacância de oxigênio;

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	14
1.1 Introdução.....	14
1.2 Objetivos.....	16
1.2.1. <i>Objetivo geral</i>	16
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	16
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1 Semicondutores	16
2.2 Óxido de Zinco (ZnO).....	18
2.2.1 <i>Estrutura e propriedades</i>	18
2.3 Métodos de obtenção para o ZnO.....	19
2.4 ZnO: estratégias para aumentar o aproveitamento de luz.....	21
2.5 Aplicações do ZnO	27
2.5.1 <i>Fotocatálise Heterogênea (FH)</i>	27
2.5.1.1 <i>Princípios Gerais</i>	27
2.5.1.2 <i>Princípio dos Processos Fotoeletroquímicos</i>	28
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	31
3.1 Materiais e Reagentes.....	31
3.2 Limpeza do substrato.....	31
3.3 Síntese Eletroquímica dos Filmes de ZnO e ZnO:N	31
3.4 Caracterização dos filmes de ZnO e ZnO:N.....	32
3.4.1 <i>Difração de Raio-X</i>	32
3.4.2 <i>Caracterização morfológica</i>	33
3.4.3 <i>Estimativa da Energia de Band Gap (E_{bg})</i>	33
3.5 Medidas Fotoeletroquímicas.....	33
3.6 Estudo de Degradação do Corante Rodamina B	34
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Propriedades estruturais dos filmes de ZnO e ZnO:N.....	36
4.1.1 <i>Difração de Raio X</i>	36
4.2 Propriedades morfológicas dos filmes ZnO e ZnO:N	38
4.3 Propriedades Ópticas dos Filmes de ZnO e ZnO:N	39

4.4 Estudo Fotoeletroquímico dos Filmes	41
4.5 Degradação da Rodamina B	50
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	55

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

Filmes de óxido semicondutor têm atraído considerável atenção devido às aplicações em células fotoeletroquímicas (PEC), bem como sistemas fotocatalíticos assistidos electroquimicamente [1,2]. Entre os vários semicondutores apresentados na literatura para a produção de filmes, o óxido de zinco (ZnO) tem despertado grande interesse devido à sua baixa toxicidade, maior mobilidade dos portadores de carga quando comparado a outros semicondutores, como o TiO_2 , e também estabilidade térmica [3,4].

O ZnO é classificado como um material semicondutor do tipo n com uma energia de banda proibida (*band gap* (E_{bg})) na faixa de 3,2 a 3,4 eV [5]; e é geralmente descrito com dois tipos de estruturas, cúbica ou hexagonal (wurtzite). Este último é mais termodinamicamente estável à temperatura ambiente [6]. Outros tipos de aplicações para o ZnO têm sido relatados na literatura, tais como eletrodos para a produção de células solares sensibilizadas por corantes [7], diodos emissores de luz UV [8], detecção de gás e capacitores [9].

Semicondutores como ZnO possuem uma larga E_{bg} com absorção na região do ultravioleta (UV), comprometendo sua eficiência em aplicações com o uso do espectro solar como fonte de radiação [3]. Portanto, estratégias como a formação de compósitos a partir da mistura de óxidos semicondutores [10] e a inserção de dopantes metálicos ou não-metálicos em sua estrutura é uma alternativa para modificar a região de absorção do semicondutor [11, 12].

Para o ZnO, a dopante com nitrogênio foi investigado devido à semelhança entre os raios dos átomos de N e O [13]. Em geral, a inserção de nitrogênio na estrutura do ZnO gera a elevação máxima da banda de valência com a formação de níveis relacionados à hibridação dos orbitais 2p do N com orbitais 2p do O; causando assim uma mudança na região de absorção e uma melhoria nas atividades fotocatalíticas [6]. Além disso, é relatado que filmes de ZnO preparados em atmosferas de nitrogênio têm propriedades eletrônicas melhoradas [14].

As propriedades morfológicas dos fotoeletrodos de ZnO são altamente dependentes do processo de preparação do filme [15]. Filmes de ZnO dopados com N podem ser sintetizados com diferentes fontes de nitrogênio, incluindo NH₃, uréia e N₂, obtidos por síntese direta ou tratamentos pós-síntese [16]. Por síntese direta, os dopantes são incorporados na rede de ZnO durante o processo de crescimento do óxido e para tratamentos pós-síntese, o ZnO é submetido a tratamento térmico a alta temperatura em atmosferas com fonte de nitrogênio [17, 18].

Dentre os métodos investigados e empregados para obter filmes deste semicondutor, de acordo com as rotas descritas acima, podemos citar a deposição de banho químico [19], deposição química de vapor [20], técnica de pulverização catódica [21] e método hidrotérmico [22]. Entretanto, ainda não há relatos na literatura de filmes de ZnO dopados com nitrogênio obtidos por síntese direta pelo método de deposição eletroquímica. A deposição eletroquímica é vantajosa, pois permite o controle fácil dos parâmetros de síntese, incluindo o potencial aplicado, a densidade de corrente e a concentração de precursores [23, 24].

Portanto, o presente trabalho investigou a obtenção de filmes de ZnO por eletrodeposição e filmes de ZnO preparados na presença de nitrogênio. Para o processo de dopagem direta do ZnO, um fluxo contínuo de N₂ foi colocado em célula durante o processo de síntese eletroquímica dos filmes em um tempo de 30 min. Avaliou-se também a influência do tratamento térmico e da variação do fluxo de N₂ (10, 20 e 30 cm³ min⁻¹) nas propriedades ópticas, morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes ZnO e ZnO:N. Como também, investigou-se a atividade fotocatalítica de filmes para a degradação do corante Rodamina B em solução aquosa sob irradiação policromática em configurações de fotocatalise heterogênea e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida.

Antes de expor a parte experimental desse trabalho, uma revisão da literatura foi realizada demonstrando a contribuição desse estado. Inicialmente, foi descrito as propriedades gerais do ZnO, os métodos para o aprimoramento da região de absorção do material e sua aplicação em fotocatalise e fotocatalise eletroquimicamente assistida.

1.2 Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Investigar a influência do nitrogênio como dopante nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e fotoeletroquímicas de filmes de óxido de zinco (ZnO), como também analisar sua aplicação como fotoanodo no tratamento de solução aquosa contendo o corante Rodamina B por fotocatalise heterogênea (FH) e FH eletroquimicamente assistida (FHE).

1.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os filmes de ZnO e ZnO:N por rota eletroquímica em substrato condutor de FTO a partir da técnica de cronoamperometria durante um tempo de 30 min;
- Investigar a influência do tratamento térmico para os filmes de ZnO, calcinados a 300, 400, 500 e 600 °C, definindo assim uma temperatura ótima de calcinação a partir da resposta de densidade de fotocorrente por medidas de voltametria cíclica;
- Estudar a influência da variação do fluxo de N₂ em 10, 20 e 30 cm³ min⁻¹ nas propriedades dos filmes de ZnO:N;
- Investigar as propriedades dos filmes pelas técnicas de DRX, MEV-FEG e UV-vis;
- Estudar as propriedades fotoeletroquímicas dos filmes, sob radiação policromática e na ausência de irradiação;
- Investigar o desempenho fotoeletrocatalítico do filme poroso de ZnO e ZnO:N para a degradação do corante Rodamina B nas configurações de FH e FHE;

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Semicondutores

Os semicondutores são conhecidos por possuir uma estrutura de bandas composta por uma banda de valência (BV) totalmente preenchida por elétrons e uma banda de condução (BC) vazia, possuindo entre elas uma banda de energia proibida (*band gap*). A diferença entre essas bandas corresponde a quantidade de energia necessária para o elétron saltar da banda de valência para a banda de condução. Para materiais semicondutores entre as BV e BC situa-se o nível de Fermi (E_F) localizado ao centro das bandas [25].

Os materiais semicondutores possuem condutividade intermediária situando-se ente os condutores e isolantes, a sua condutividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura. A distinção entre isolantes e semicondutores se relaciona com o tamanho da separação de energia entre a BV e a BC. Nos materiais isolantes, a E_{bg} possui separação entre suas BV e BC maior do que os semicondutores e os materiais condutores não apresentam E_{bg} no diagrama de energia. A Figura 2.1 apresenta um esquema dos diagramas de bandas para os materiais condutores, semicondutores e isolantes.

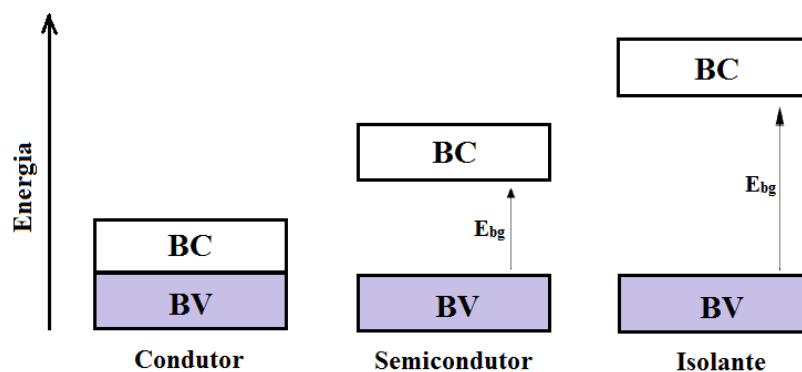


Figura 2.1: Diagrama de bandas de energia representando um material condutor, um semicondutor e um isolante.

Duas classificações são descritas para os semicondutores, eles podem ser intrínsecos ou extrínsecos. Quando um semicondutor possui um comportamento elétrico relacionado a estrutura do material puro, ou seja, que não passou por processos de dopagem ele é denominado intrínseco. Nesse material o nível de Fermi localiza-se no meio do diagrama de energia, quando excitado com energia igual ou superior ao da sua E_{bg} o elétron é promovido da BV para BC deixando uma lacuna de carga positiva na BV, sendo assim a quantidade de portadores de carga negativa é equivalente a quantidade de portadores com carga positiva. Um semicondutor é dito extrínseco quando ocorre a adição de impurezas (dopantes) a sua estrutura cristalina, podendo ser classificados como tipo-n ou tipo-p levando em consideração o tipo de portador majoritário presente no material. Quando denominado do tipo-n os elétrons serão os portadores majoritários no material e o dopante irá fornecer elétrons sendo denominado de impureza doadora, para este material o nível de Fermi localiza-se próximo da banda de condução. Para os semicondutores do tipo-p ocorre a adição de uma impureza aceptora de elétrons, no qual as lacunas serão os portadores majoritários e o nível de Fermi estará localizado próximo da banda de valência. Na Figura 2.2 é ilustrado uma representação esquemática da estrutura de bandas de energia para semicondutores intrínsecos e extrínsecos [26].

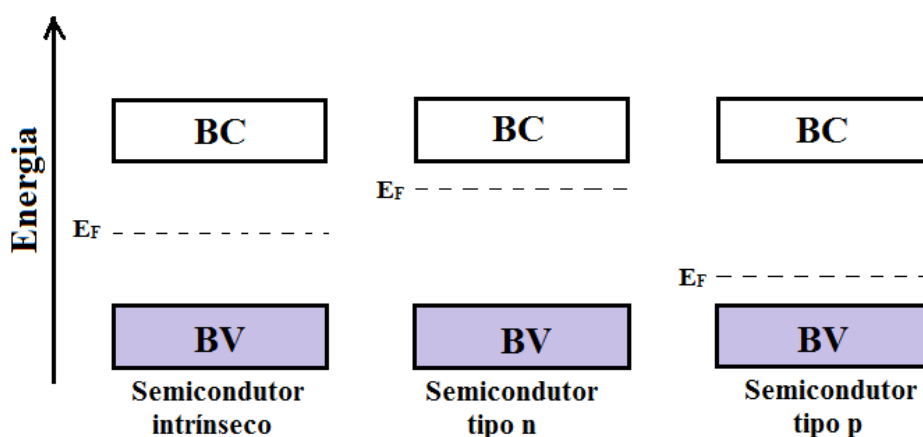


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura de bandas de energia para um semicondutor intrínseco e extrínseco (tipo-n e tipo-p).

Devido as características descritas anteriormente, o estudo de óxidos semicondutores tem sido bastante reportado na literatura com aplicações variadas, pois representam uma classe diversificada de materiais em termos de estrutura eletrônica e propriedades físicas, como também químicas e estruturais. Dentre os óxidos estudados o TiO_2 [17], ZnO [27], WO_3

[28], Ag_3PO_4 [29] e Fe_2O_3 [30] são exemplos de semicondutores utilizados para aplicações diversas, incluindo a fotocatalise heterogênea para a fotodegradação de poluentes orgânicos.

2.2 Óxido de Zinco (ZnO)

2.2.1 Estrutura e propriedades

O óxido de zinco (ZnO) é um óxido semicondutor pertencente ao grupo dos semicondutores de compostos binários II - VI com construção estrutural de átomos de zinco (Zn) coordenados tetraedricamente a quatro átomos de oxigênio (O), e vice-versa. Essa coordenação tetraédrica do composto é característica de ligações covalentes do tipo sp^3 , no entanto, a ligação Zn-O também possui um caráter iônico muito forte, sendo assim descrito numa fronteira entre a classificação como um composto covalente e iônico. O ZnO pode ser encontrado nas fases cristalinas sal rocha, zinco blenda e hexagonal (wurtzita), como mostrado na Figura 2.3. A estrutura cristalina wurtzita é a mais estável termodinamicamente a temperatura ambiente, possuindo simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial $p6_3mc$ e grupo de simetria C^4_6v [31].

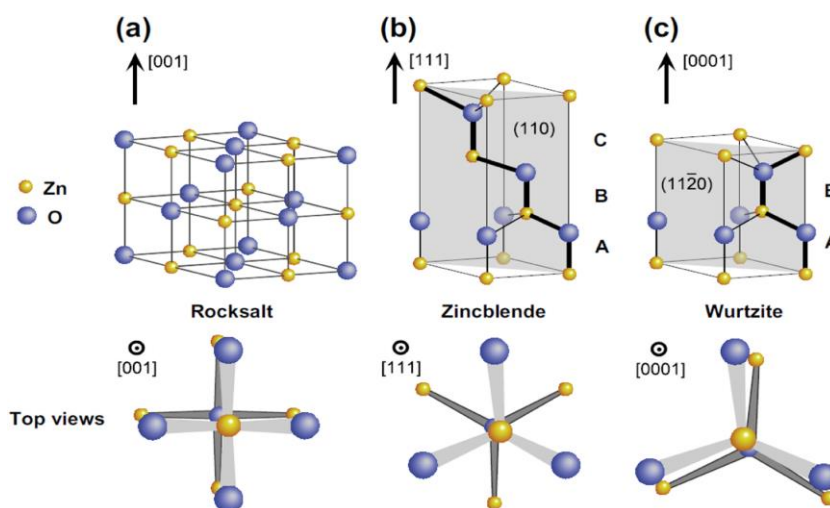


Figura 2.3: Estruturas cristalinas do ZnO: (a) rocha de sal cúbica, (b) blenda-zinco and (c) hexagonal (wurtzita) (Adaptada de Ü. Özgür *et al.*, 2013 [32]).

O ZnO é classificado como material semicondutor do tipo-n, essa característica de acordo com a literatura está relacionada com a presença de defeitos originados pela perda de oxigênio com a formação de vacâncias de O (V_o) [33]. Apresenta uma energia de banda

proibida na faixa de 3,2 a 3,4 eV, possuindo foto-atividade para radiação com $\lambda < 380$ nm, e uma energia de ligação de excitação de 60 m eV. Além disso, possui excelentes propriedades optoeletrônicas, piezelétricas, biocompatibilidade, baixa toxicidade e estabilidade térmica quando comparado a semicondutores como o TiO_2 [4], [34]. Todas essas propriedades são extremamente importantes para os diferentes tipos de aplicações do ZnO. Entretanto, apresenta uma larga E_{bg} com absorção na região do ultravioleta (UV), o que representa somente 5% do espectro solar, limitando possíveis aplicações com uso do espectro solar como fonte de radiação. Como também, possui alta taxa de recombinação dos pares elétrons/lacunas (e^-/h^+), afetando a eficiência desse material em aplicações fotocatalíticas para a degradação de compostos orgânicos[35].

Logo, torna-se necessário a busca de estratégias que compensem essas características. De acordo com Rehman *et al.* [36], a formação de compósitos ou o processo de dopagem podem ser utilizados como formas de melhorar as propriedades do ZnO compensando suas limitações.

2.3 Métodos de obtenção para o ZnO

Diferentes métodos de síntese têm sido investigados e empregados na obtenção do óxido de zinco, esse semicondutor pode ser obtido na forma de pó ou imobilizado em forma de filmes [15]. Neste trabalho este semicondutor foi sintetizado em forma de filmes depositados sobre um substrato de óxido condutor transparente (TCO).

As propriedades superficiais e morfológicas dos filmes de ZnO são altamente dependentes do processo de preparação. Alguns métodos de obtenção de filmes desse semicondutor são descritos na literatura, entre eles pode-se citar a deposição de banho químico, deposição por vapor químico, deposição via pulverização catódica (magnetron sputtering), spray pirólise, deposição a partir de líquidos como fonte (sol-gel) utilizando as técnicas spin-coating ou dip-coating, assim como a deposição eletroquímica. A Tabela 2.1 mostra as principais características para os métodos de preparo de filmes de ZnO descritos anteriormente.

Tabela 2.1: Principais características para os métodos de obtenção de filmes de ZnO.

Método	Características	Referências
Deposição de banho químico	Ocorre a reação em fase aquosa contendo precursores de Zn, que reagem com oxigênio presente na água e formam ZnO sendo depositado sob um substrato.	[19]
Deposição por vapor químico	Uma mistura de gases interage com a superfície de um substrato e com o material precursor a temperaturas relativamente altas, os compostos decompõem-se formando os filmes.	[37]
Pulverização catódica	Ocorre o desprendimento do material de partida (fonte) seja está sólida ou líquida, para depositar no substrato, em decorrência do bombardeamento de íons aproveitando a transferência do momento. A técnica utiliza câmara de vácuo e consiste em colocar o alvo e a fonte justapostos na câmara com gás inerte, geralmente argônio (Ar).	[38]
Spray de pirólise	Consiste em aplicar, através de um spray, uma solução aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc.) contendo os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto desejado, em proporções estequiométricas, sobre um substrato pré-aquecido.	[39]
Deposição a partir de líquidos como fonte (sol-gel)	Quando a solução precursora a ser depositada está na forma líquida, esta é gotejada e centrifugada sobre o substrato com movimento rotacional (<i>spin-coating</i>) ou através de imersão do substrato na solução coloidal (<i>dip-coating</i>).	[40]
Deposição eletroquímica	Neste processo, um substrato condutor é colocado em uma solução eletrolítica (tipicamente aquosa) que contém um sal do material de interesse e um potencial elétrico é aplicado entre o substrato e um contra-eletrodo, a reação redox ocorre na superfície do substrato que se deposita o material.	[41]

Entre os métodos citados anteriormente, a deposição eletroquímica é uma técnica amplamente empregada para a produção de filmes finos, multicamadas e ligas metálicas com propriedades e características desejáveis. As principais vantagens deste método diante das técnicas descritas anteriormente (Tabela 2.1), estão na simplicidade por utilizar um sistema sem muita complexidade, por ser de rápida obtenção, possuir aplicabilidade em larga escala, possibilidade de deposição à baixas temperaturas de operação, assim como evita o uso de sistemas a vácuo.

Essa técnica é utilizada tanto na deposição de materiais quanto no tratamento de superfícies. No método eletroquímico, quando realizado a partir de deposição potencioestática, o filme do semicondutor é obtido mediante a aplicação de um potencial fixo, tendo a obtenção da resposta de variação de corrente no tempo (t). Esse processo é realizado em um sistema de três eletrodos, com eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo. O eletrodo de trabalho deve ser um substrato condutor, podendo este ser metálico ou não. Para obtenção de filmes de semicondutores, normalmente emprega-se o processo de obtenção em um substrato de vidro com uma das faces constituída de óxido condutor transparente podendo ser de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) ou índio dopado com estanho (ITO) [41, 42].

Normalmente o processo de formação de filmes por eletrodeposição em um substrato ocorre em duas etapas: a formação de núcleos de crescimento (nucleação) e a agregação do material sobre esses núcleos (crescimento), a etapa de nucleação é de grande importância, principalmente em sistemas eletroquímicos onde o substrato não é composto pelo mesmo material a ser depositado [43].

2.4 ZnO: estratégias para aumentar o aproveitamento de luz

Como relatado anteriormente, o ZnO possui absorção de energia em radiação com $\lambda < 380$ nm, limitando sua fotoatividade para aplicações sob radiação UV. Logo, estratégias para obter um melhor aproveitamento de luz solar incluem o preparo de compósitos, utilizando o ZnO e outro semicondutor, assim como a dopagem do ZnO com espécies metálicas ou não-metálicas.

A formação de compósitos envolve a união de dois ou mais materiais com diferente composição promovendo uma combinação de suas propriedades para fornecer propriedades únicas ao sistema [42]. A união de óxidos semicondutores tem sido descrita como uma forma

de aprimorar resultados em aplicações fotocatalíticas na degradação de poluentes, pois a combinação com semicondutores que absorvam na região visível permite um maior aproveitamento da radiação solar. A formação de compósitos com ZnO irá promover uma maior absorção de luz, além de uma melhor supressão da recombinação dos pares fotoinduzidos e aumento da separação de cargas [44].

A formação de compósitos do tipo TiO_2/ZnO [22], ZnO/SiO_2 [45] e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ [46] são exemplos de combinação de semicondutores investigados para processos fotocatalíticos com o ZnO. A Figura 2.4 mostra o mecanismo de melhoramento da separação de carga foto gerada de um nanocompósito de NiO/ZnO proposto por Dai e co-autores [47] em seus estudos para aprimorar as propriedades do ZnO e obter melhores resultados fotocatalíticos na degradação do corante alaranjado de metila. De acordo com o mecanismo proposto o elétron foto gerado foi transferido da BC do NiO para a BC do ZnO e a lacuna foto gerada foi transferida da BV do ZnO para o BV do NiO, indicando que os elétrons e as lacunas foto gerados são eficientemente separados. A ocorrência de tais fenômenos ocasionou a redução da recombinação dos pares e^-/h^+ , prolongando o tempo de vida dos portadores de carga.

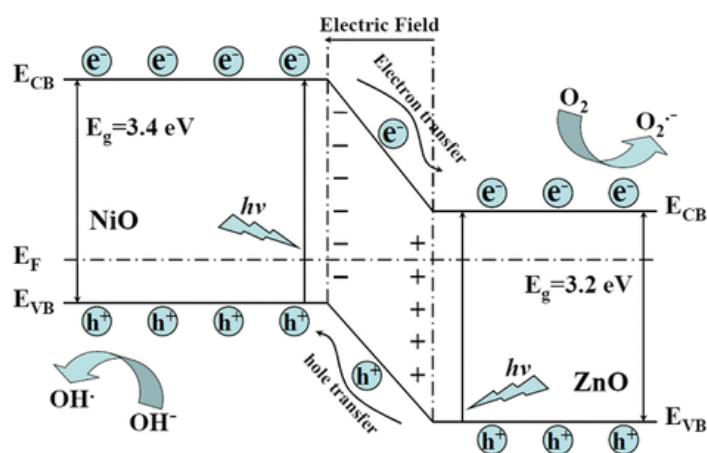


Figura 2.4: Diagrama esquemático mostrando a estrutura de banda de energia e a separação dos pares de e^-/h^+ para NiO/ZnO [47].

Outra estratégia para melhorar as propriedades do ZnO e fornecer uma maior absorção de radiação solar é o processo de dopagem, esse processo pode ser realizado com a adição de metais ou não-metais na estrutura do ZnO. Como descrito anteriormente na seção 2.1, o processo de dopagem abrange a adição de impurezas na estrutura do semiconductor. Um dos principais interesses na dopagem do ZnO é a redução da energia de banda proibida promovida

pelo processo de dopagem substitucional ou intersticial. Quando a dopagem é do tipo substitucional ocorre a substituição de átomos de Zn ou átomos de O na rede cristalina por outras espécies, mas quando é do tipo intersticial ocorre a inserção de impurezas nos interstícios do material [48].

A dopagem com metais de transição, metais de terras raras, metais nobres e outros metais mostra-se vantajosa, pois alteram o ambiente de coordenação do átomo de Zn e ajustam a estrutura eletrônica do ZnO com a formação de níveis de energia eletrônica localizados no intervalo de banda proibida, contribuindo para um melhor desempenho em aplicações fotocatalíticas [12]. Nesse tipo de dopagem, dependendo da eletronegatividade, do raio iônico e da concentração, os dopantes metálicos ocupam sítios substitucionais ou intersticiais na rede ZnO ou segregam para os limites dos grãos. Entre os dopantes metálicos como os metais de transição, pode-se citar o Fe, Co, Ni, Mn, Cr e Cu [49].

Lu *et al.* [50] descreve a síntese de fotocatalisadores puros de ZnO e ZnO dopados com Mn através do método de alcoólise simples com a obtenção de nanobastões uniformes. As amostras obtidas apresentaram uma mudança gradual na coloração, de branco para laranja, de acordo com a porcentagem de metal utilizada. Comparado com o ZnO puro, o ZnO dopado com Mn exibiu uma forte absorção de luz visível, contribuindo para uma melhor atividade fotocatalítica sob luz visível na degradação do 2,4-diclorofenol.

Apesar dos estados de níveis intermediários criados pela dopagem com metais permitirem estender a absorção de luz à faixa de luz visível, eles podem comprometer a atividade fotocatalítica, pois os novos estados formados podem atuar como centros de recombinação de carga [13].

Diante disso, a dopagem com não-metais torna-se promissora, pois cria um novo estado de banda de valência que leva ao estreitamento do intervalo de banda proibida, a partir da elevação do máximo da banda de valência. Portanto, ao contrário da dopagem com metal, a dopagem com não-metal é menos provável de formar centros de recombinação [31]. Assim, a dopagem com não-metais é mais eficaz para melhorar a atividade fotocatalítica do ZnO em maiores comprimentos de onda. Este tipo de dopagem é realizado com elementos que possuam menor eletronegatividade e tamanho de raio atômico similar aos dos átomos de oxigênio, sendo esses requisitos principais para a dopagem com não-metais. Os átomos de carbono (C), nitrogênio (N), enxofre (S) são exemplos de não-metais amplamente estudados na dopagem do ZnO [51]. Entre eles, a dopagem do ZnO com átomos de N tem sido bastante estudada devido à similaridade entre os átomos de N e O em termos de seus raios iônicos e estados de energia 2p [52].

2.4.1 Dopagem com nitrogênio

A dopagem com nitrogênio proporciona a hibridação dos estados N 2p e O 2p no ZnO favorecendo a elevação da borda da banda de valência, ocasionando uma redução da energia de banda proibida, como mostrado na Figura 2.5. Desta forma as transições eletrônicas que ocorriam apenas com fonte de radiação UV, podem ocorrer também com fonte de radiação visível, contribuindo para aplicações do ZnO em processos fotocatalíticos com aproveitamento de luz solar [53]. De acordo com Macías-Sanchez e co-autores [54], a dopagem do ZnO com N em diferentes relações N/Zn proporcionou uma redução da E_{bg} e um melhor resultado fotocatalítico para a degradação do 2,4-D sob irradiação de luz visível. Sudrajat e Hartuti [55] sintetizaram esferas de tamanho micrométrico e doparam com nitrogênio para extensão da resposta espectral na região visível. As microesferas de ZnO dopadas com nitrogênio apresentam atividade fotocatalítica altamente aprimorada para a degradação do ácido húmico, um composto orgânico refratário complexo. A dopagem substitucional e intersticial do nitrogênio foi responsável pela melhora da absorção de luz visível e da atividade fotocatalítica.

Apesar da maioria dos trabalhos realizados com a dopagem do ZnO com nitrogênio descreverem uma redução significativa na E_{bg} , alguns estudos têm reportado que o processo de dopagem com nitrogênio muitas vezes pode não causar uma redução da energia de banda proibida. Entretanto, favorece para o aprimoramento das propriedades de absorção de luz do fotocatalisador, contribuindo para uma redução da recombinação dos pares fotogerados e para modificações morfológicas no material formado [56]. Rajbongshi *et al.* [57] sintetizou nanopartículas de ZnO dopadas com nitrogênio e relatou que a dopagem não ocasionou reduções significativas na energia de banda proibida, mas o material formado apresentou uma melhor absorção quando comparado com ZnO puro, e uma menor taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ identificados por uma redução da intensidade de pico nas análises de Fotoluminescência. Todas essas características atribuídas após a dopagem forneceram um melhor desempenho fotocatalítico na degradação do fenol.

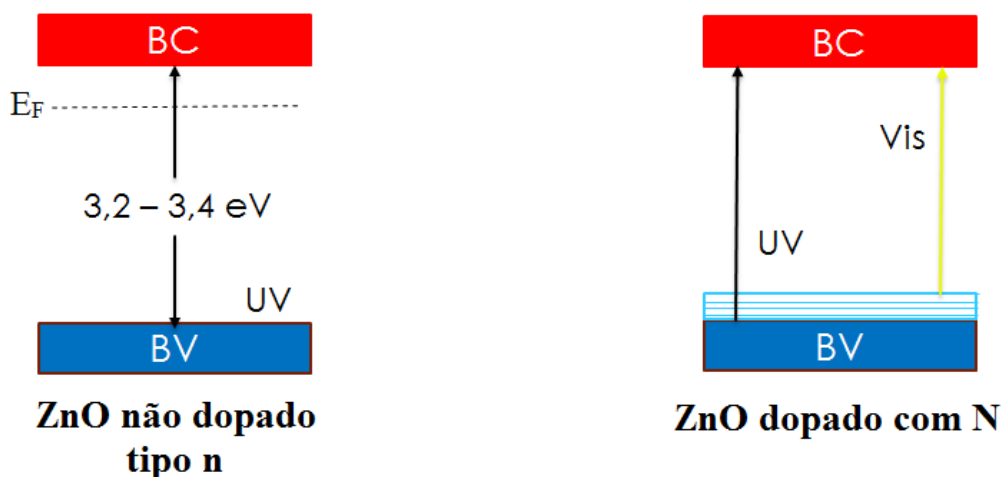


Figura 2.5: Representação esquemática dos níveis de energia do ZnO puro e dopado com nitrogênio. (Adaptada de Chen *et al.*, 2010 [58])

As duas principais rotas de dopagem de nitrogênio na estrutura de ZnO incluem a substituição de oxigênio por nitrogênio ou a ocupação de locais intersticiais, conforme é mostrado na Figura 2.6. Quando o processo de dopagem é substitucional ocorre um rearranjo estrutural muito pequeno na estrutura do material, quando a dopagem é intersticial o N ocupa espaços octaédricos ou tetraédricos [59]. Diferentes técnicas podem ser empregadas para a identificação da presença de átomos de N na estrutura do ZnO, entre elas as principais são Espectroscopia de fotoelétrons excitados de Raio X (XPS) e Difração de Raio X (DRX) [60].

A partir do XPS pode-se comprovar o tipo de dopagem presente no ZnO havendo diferença nas regiões de energia, para a dopagem de nitrogênio substitucional, a energia de ligação do estado N 1s é alterado de 396 para 398 eV e de 400 para 406 eV para a dopagem intersticial do nitrogênio. O DRX pode fornecer a identificação dos picos de difração referentes aos planos presentes no ZnO, quando dopado com N podem ser observados deslocamentos nos valores para maiores ângulos (2θ) e uma redução de intensidade dos principais picos pertencentes ao ZnO [53, 61].

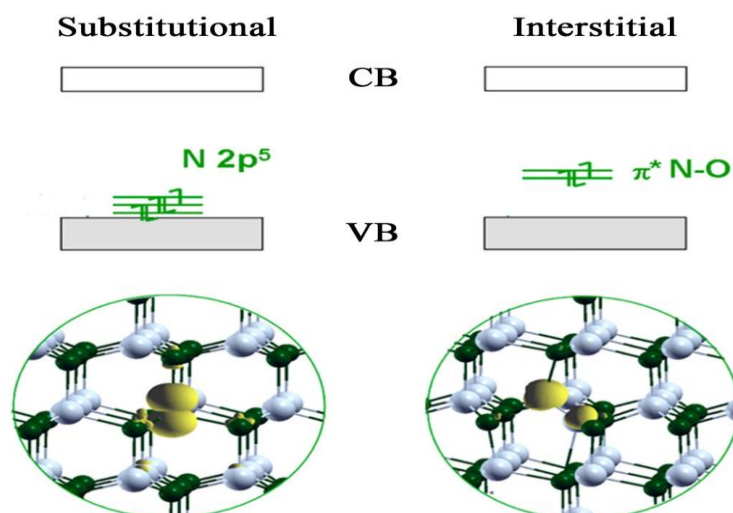


Figura 2.6: Exemplo da dopagem substitucional e intersticial do nitrogênio na estrutura do ZnO. (Adaptada de Di Valentin e Pacchioni, 2014 [62])

Diferentes rotas de síntese e fontes de nitrogênio tem sido utilizado para a obtenção do ZnO dopado. Dependendo da fonte de dopagem de nitrogênio e do método de preparação, propriedades variadas do ZnO dopado com N podem ser observadas. Wu realizou sínteses de ZnO na presença de NH_4NO_3 como fonte de nitrogênio, e observou que o material dopado obtido possuía uma menor área superficial específica quando comparado com ZnO puro, devido a formação de pequenos poros na amostra de ZnO durante o processo de calcinação [63]. Em contrapartida, Ferrari-Lima *et al.* relataram que o ZnO dopado com N obtido a partir do hidróxido de amônio apresentou uma área superficial específica mais alta do que o ZnO, esse resultado foi atribuído à nucleação e crescimento controlados de cristalitos na presença de nitrogênio [64]. A obtenção do material dopado pode ocorrer por métodos diretos, em que a fonte de nitrogênio estará presente no processo de síntese durante a formação do material ou a partir da calcinação do material em processos pós-síntese com a presença do gás N_2 .

Para obtenção de filmes de ZnO dopado com N um dos métodos bastante descritos é o de pulverização catódica, na qual são estabelecidas diferentes proporções de volume de gás N_2 , O_2 e Ar para a obtenção de filmes com propriedades singulares [61]. Salah *et al.* [6] investigaram a produção de filmes de ZnO pelo método RF magnetron sputtering utilizando diferentes taxas de fluxo de N_2 (10, 20, 30, 40 e 50 sccm), de acordo com seus estudos o processo de dopagem com N causaram modificações morfológicas e o aumento do tamanho de partícula indicando que ocorreu a incorporação de átomos de nitrogênio na rede cristalina do Zn. Os filmes com melhores resultados fotocatalíticos foram o material sintetizado com 30 sccm, pois apresentaram melhor valor de E_{bg} , ele ainda explica que valores de 40 e 50 sccm já

indicam altas taxas de dopagem favorecendo efeitos como o efeito de Burstein–Moss. Entretanto, dentre os métodos descritos para obtenção de filmes de ZnO na presença de N₂, ainda não foi relatado a obtenção de filmes a partir da síntese direta pelo método de eletrodeposição como proposto nesse trabalho.

2.5 Aplicações do ZnO

Variados tipos de aplicações para o ZnO na forma de filmes tem sido relatados na literatura, como produção de células solares, diodos emissores de luz UV, detecção de gás, capacitores, assim como em fotocatalise e fotocatalise eletroquimicamente assistida. Entretanto, o foco geral deste trabalho de dissertação será abordar a aplicação do semicondutor em fotocatalise heterogênea (FH) e fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistida (FHE).

2.5.1 Fotocatalise Heterogênea (FH)

2.5.1.1 Principios Gerais

O descarte indiscriminado de uma ampla quantidade de produtos químicos sintéticos ou de ocorrência natural em recursos hídricos, oriundos de efluentes industriais, tem contribuído para o aumento do desequilíbrio ambiental. Dentre esses poluentes, pode-se citar os corantes utilizados nas indústrias têxteis, cosmética e alimentícia. Devido às suas estruturas moleculares estáveis, alguns corantes não são degradados pelos tratamentos convencionais de efluentes, como processos químicos (com coagulantes, processos de oxidação ou redução de poluentes) e processos biológicos [66]. A presença desses contaminantes residuais, mesmo em baixas concentrações, pode causar alterações de pH e inibir a penetração de luz solar, reduzindo o oxigênio dissolvido no ambiente aquático [67].

Diante disso, os processos oxidativos avançados (POAs) tem se mostrado como métodos alternativos e eficazes na remoção desses poluentes de ambientes aquáticos. Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea (FH) é baseada na formação de espécies com alto poder oxidativo, havendo destaque para o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) que dependendo da concentração, podem degradar parcialmente ou totalmente compostos orgânicos e inorgânicos com alta toxicidade para o meio ambiente. A descontaminação ocorre mediante a oxidação da matéria orgânica podendo ser decomposta a espécies com baixo grau de toxicidade [22], [67].

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a irradiação de um semiconductor (fotocatalisador) com energia igual ou superior à sua energia de banda proibida, permitindo a promoção do elétron da BV para a BC, ocorrendo formação de pares e^-/h^+ capazes de facilitar a geração das espécies oxidantes, como radicais hidroxilas e superóxido ($\cdot O_2^-$) (Figura 2.7). A eficiência da fotocatalise está diretamente relacionado ao processo de retirada do elétron da superfície do semiconductor pelo oxigênio, suprimindo o processo de recombinação do par e^-/h^+ . A ocorrência da recombinação resulta na liberação de calor e na desativação do processo [68].

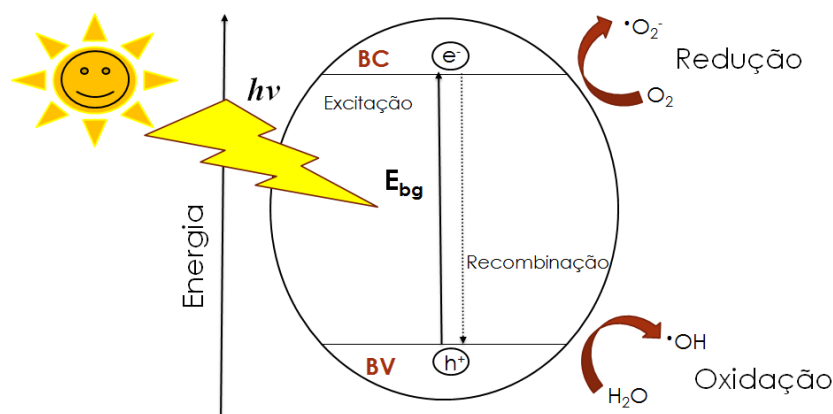


Figura 2.7: Esquema ilustrativo do processo de separação de cargas elétron/lacuna em um oxido semiconductor sob irradiação com energia igual ou superior ao intervalo de banda proibida.

2.5.1.2 Princípio dos Processos Fotoeletroquímicos

O fotocatalisador presente nos processos fotocatalíticos pode ser utilizado estando disperso no meio reacional ou imobilizado sob um substrato condutor, na forma de filmes [69]. A imobilização do fotocatalisador sobre um substrato condutor torna-se mais vantajoso devido uma maior organização dos sítios ativos e a sua fácil recuperação do meio reacional para a reutilização. Além disso, permite a aplicação de um potencial externo, tornando o processo de fotocatalise heterogênea eletroquimicamente assistido (FHE), favorecendo o retardamento da recombinação dos pares e^-/h^+ e aumentando a eficiência do processo fotocatalítico [70].

Na configuração de FHE, um semiconductor do tipo n é utilizado como fotoanodo em uma célula foto-eletrólítica frente a um contra-eletrólito de Pt, quando um potencial é aplicado os elétrons fotoexcitados podem ser coletados por um circuito externo, enquanto as lacunas se movem em direção à superfície do semiconductor, gerando radicais $\cdot\text{OH}$ e outras espécies reativas, contribuindo para um maior tempo de vida dos portadores fotogerados e para o aumento da eficiência de degradação dos poluentes orgânicos [41]. A Figura 2.8 apresenta o mecanismo de separação de carga na superfície para um semiconductor do tipo-n.

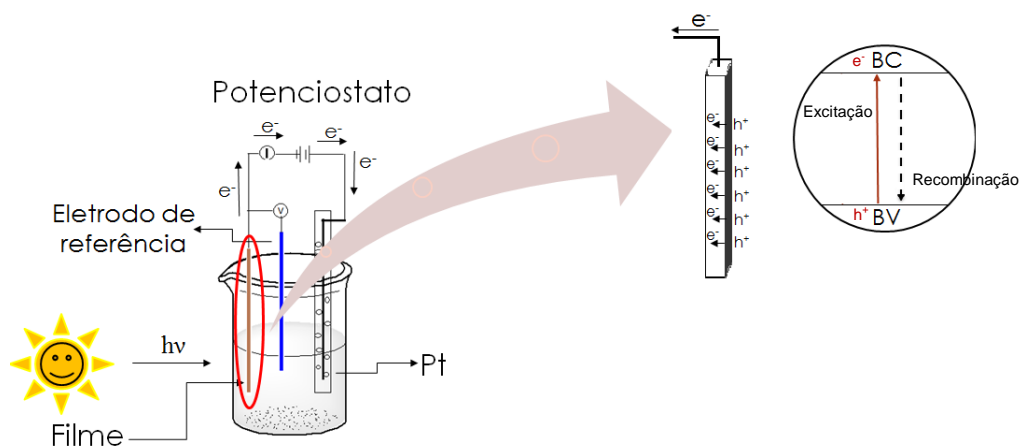


Figura 2.8: Esquema ilustrativo do mecanismo de separação de carga na superfície de um semiconductor do tipo-n como fotoanodo numa célula fotoeletrolítica, com eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra-eletrólito sob irradiação. (Adaptado de Santos, R. S. (2011) e Ojani e Zarei, (2013))

Para um bom entendimento em sistemas fotoeletrolíticos com semicondutores é necessário compreender os processos interfaciais de transferência de carga quando o semiconductor entra em contato com a solução do eletrólito. Em princípio, quando um semiconductor é imerso em um eletrólito na ausência de irradiação um equilíbrio termodinâmico na interface semiconductor/eletrólito é estabelecido, ocorrendo um ajuste do potencial redox ou potencial eletrolítico (E_{redox}) com o nível de Fermi do semiconductor. Para semicondutores do tipo n o E_F é superior ao E_{redox} do eletrólito (Figura 2.10 (a)), neste caso, para que o equilíbrio seja alcançado os elétrons fluem para a solução aquosa até que o potencial eletrolítico entre o eletrólito e o semiconductor se tornem equivalentes [73].

Isto deve-se a formação de uma camada positiva de carga espacial, também denominada de “camada de depleção”, que é desenvolvida no interior do semiconductor,

devido a região de superfície do semiconductor está carregada com seus portadores majoritários (elétrons). Para semicondutores do tipo-n, a diferença de carga gera um campo elétrico e , portanto, um potencial gradiente na região de carga espacial (E_{sc}) ao longo da interface, que forma um encurvamento das bandas para cima, denominado de *band bending* (Figura 2.10 (b)). Logo, para filmes de semicondutores do tipo-n, quando irradiado o sistema é fechado e ocorre o processo de separação do par e^-/h^+ , ocasionando o transporte das lacunas para superfície do semiconductor através de um campo elétrico, enquanto os elétrons são transportados até o substrato e coletados pelo circuito externo sendo direcionados para o contra-eletródo para a geração de uma fotocorrente anódica (Figura 2.9). Considerando que a cinética de transferência das lacunas ao eletrólito seja mais eficiente que o processo de recombinação das cargas, os elétrons criam um gradiente de concentração que resulta no aumento da eficiência de degradação dos poluentes [70], [74].

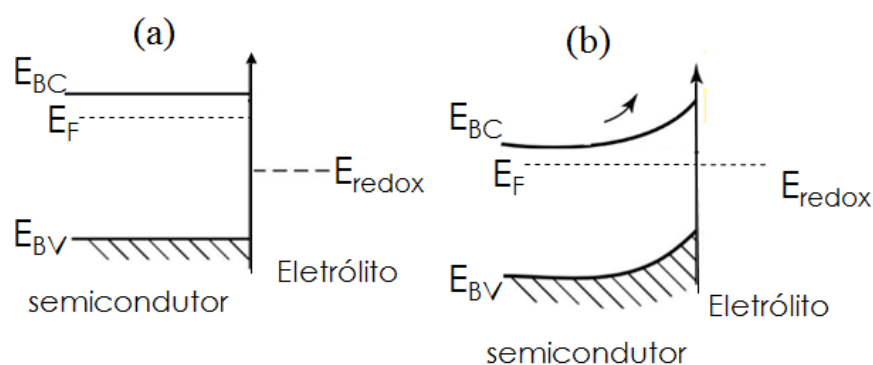


Figura 2.9: Modelo representativo do diagrama de bandas de um semiconductor do tipo-n (a) antes do contato com o eletrólito, e (b) depois do contato com a solução na ausência de irradiação.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais e Reagentes

O precursor acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a 99%, o eletrólito suporte cloreto de potássio (KCl) a 99%, o eletrólito suporte sulfato de sódio (Na_2SO_4) a 99%, e o corante Rhodamina B ($(\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3)$ CAS: 1-88-9) a 95% foram adquiridos da Sigma Aldrich. A água deionizada foi obtida em deionizador Purelab Option-Q Elga modelo DV-25.

Os filmes foram preparados sobre vidro condutor transparente de óxido de estanho dopado com flúor, vidro-FTO (Aliy IQI, $8 \Omega/\text{sq}$).

3.2 Limpeza do substrato

O vidro-FTO foi previamente limpo em três etapas, inicialmente em água com detergente, logo após em água deionizada e por último em álcool isopropílico. Todo o processo de limpeza foi realizado em banho ultrassônico com etapas sucessivas de 15 min.

3.3 Síntese Eletroquímica dos Filmes de ZnO e ZnO:N

Os filmes de ZnO e ZnO:N foram depositados sobre vidro-FTO por eletrodeposição em modo potenciostático (Figura 3.1). Os filmes foram depositados em célula eletroquímica configurada com três eletrodos, sendo o vidro-FTO utilizado como eletrodo de trabalho. Como referência e contra-eletrodo foram utilizados um eletrodo de Ag/AgCl e fio de platina, respectivamente.

Inicialmente as condições de sínteses foram ajustadas para filmes de óxido na ausência de N_2 . A deposição eletroquímica foi realizada mergulhando o vidro-FTO em solução aquosa de acetato de zinco 5 mmol L^{-1} em eletrólito suporte ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl). O óxido de zinco foi depositado aplicando um potencial de $-0,9 \text{ V}$ (vs Ag / AgCl) por um tempo de 30 min. A solução precursora (pH = 6,8) foi mantido a uma temperatura de $75 \text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante

com borbulhamento de ar (com fluxo de $130 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante todo o processo de deposição. Após a secagem em temperatura ambiente, os filmes finos foram tratados termicamente em diferentes temperaturas ($300, 400, 500$ e $600 \text{ }^\circ\text{C}$) a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 60 min em forno mufla.

Para a deposição dos filmes de óxido de zinco preparados na presença de nitrogênio, o processo foi realizado em condições semelhantes ao descrito anteriormente. Entretanto, além do borbulhamento de ar (com fluxo de $130 \text{ cm}^3/\text{min}$), a síntese foi realizada com borbulhamento de gás nitrogênio (N_2) com fluxos variando de $10, 20$ e $30 \text{ cm}^3/\text{min}$. Os filmes dopados foram submetidos ao tratamento térmico de $500 \text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, durante 60 min em forno mufla.

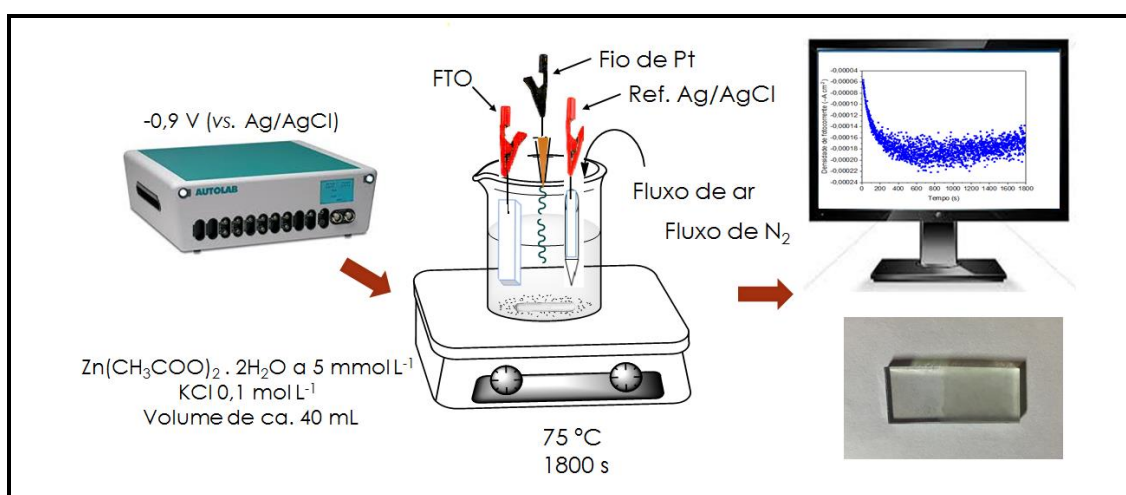


Figura 3.1: Representação esquemática do processo de síntese eletroquímica por deposição potencioestática para a obtenção de filmes de ZnO.

3.4 Caracterização dos filmes de ZnO e ZnO:N

3.4.1 Difração de raio-X

Os padrões de difração de Raio X (DRX) foram obtidos através do equipamento da PANalytical, modelo (Empyrean, 2), usando Co_α ($\lambda = 0,178901 \text{ nm}$) como fonte de radiação, na faixa 2θ de 20° a 90° com velocidade de varredura de $0,02^\circ$. Os padrões de difração foram comparados com os dados do Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).

3.4.2 Caracterização morfológica

A morfologia dos fotoeletrodos foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (FE-SEM), modelo (FEI Quanta FEG 250). As imagens foram obtidas com tensão de trabalho de 20 kV.

3.4.3 Estimativa da Energia de Band Gap (E_{bg})

As medidas de caracterização óptica foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Shimadzu (Modelo UV- 2600) no modo de transmitância. A partir dos espectros, os valores da E_{bg} óptico foram calculados pelo método TAUC [42], assumindo que ocorre transição óptica direta, de acordo com a equação [63]:

$$(\alpha hv)^2 = C (hv - E_{bg}) \quad (1)$$

onde, hv é a energia do fóton incidente, C é uma constante de proporcionalidade, E_{bg} é o intervalo de banda proibida entre o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência e α é o coeficiente de absorção óptica do filme.

3.5 Medidas Fotoeletroquímicas

As propriedades fotoeletroquímicas foram investigadas em célula fotoeletroquímica (PEC- *photoelectrochemical cell*) equipada com uma janela óptica de vidro (100% de transmitância para $\lambda > 360$ nm), usando a configuração de três eletrodos e uma solução aquosa de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,6), como eletrólito de suporte. Os eletrodos de trabalho foram os filmes ZnO e ZnO: N (ca. área geométrica de 1 cm^2), um fio Pt^0 foi utilizado como contra-eletródo e Ag/AgCl como eletródo de referência (em um capilar Luggin). As medições foram realizadas utilizando um potenciostato/Galvanostato (Autolab PGSTAT 320-N Metrohm) e o software NOVA 1.7 tanto na ausência de luz (escuro) quanto sob irradiação com fonte de irradiação policromática. Utilizou-se uma lâmpada de descarga de vapor metálico (HQI-TS NDL) com uma potência nominal de 150 W para irradiar as amostras. A densidade de fotocorrente foi medida por voltametria cíclica (CV) com uma taxa de varredura de 20 mV s^{-1} no escuro e sob irradiação policromática. Potenciais de banda plana (E_{fb}) dos

óxidos foram determinados seguindo o método de Burtler-Gärtner [37], utilizando voltametria de varredura linear claro-escuro (LSV), com dados registrados na faixa do potencial anódico de -0,1-1,2 V, a uma taxa de varredura de 1,0 mV s⁻¹, com *chopper* manual a uma frequência de 0,1 Hz. A corrente gerada pelos eletrodos de ZnO e ZnO preparado na presença de N₂ foram medidas pelo método de cronoamperometria em condições escuras e claras polarizados em potencial 0,7 V (vs. Ag/AgCl).

Para comparação, o potencial registrado usando o eletrodo de referência Ag / AgCl foi ajustado para um eletrodo de hidrogênio reversível (RHE), de acordo com a equação [64]:

$$E \text{ (vs. RHE)} = E \text{ (vs. Ag/AgCl)} + 0.0591 \text{ V} \times \text{pH} + 0.199 \text{ V} \quad (2)$$

Além disso, os potenciais após o ajuste em relação ao RHE (em volts) foram convertidos para elétron-volts (eV) usando a equação [65]:

$$E(\text{eV}) = [-4.5 \text{ eV} - eE \text{ (RHE)}] \quad (3)$$

3.6 Estudo de Degradação do Corante Rodamina B

A atividade fotocatalítica dos eletrodos de ZnO e ZnO:N (20 mL/min) foi investigada usando uma solução de rodamina B (RhB) (95%, Sigma–Aldrich) com concentração inicial (C₀) de 1.0 mmol L⁻¹ dissolvida em solução aquosa de Na₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte. Nesta investigação, três configurações foram consideradas: (i) fotólise por irradiação de 15 mL de Rodamina B no eletrólito de suporte sem o filme do fotocatalisador, utilizando apenas um vidro FTO limpo; (ii) fotocátalise heterogênea (FH) usando um sistema com os filmes do fotocatalisador; e (iii) fotocátalise heterogênea assistida eletroquimicamente (FHE), que foi realizada com fotoeletrodos polarizados em +0,7 V vs Ag/AgCl. Em todas as configurações, o sistema não foi aquecido ou agitado. A investigação cinética ocorreu em condições de escuro e irradiado por 2 h e 45 min; alíquotas foram coletadas em diferentes intervalos de tempos e analisadas usando o espectrofotômetro UV-vis. A Figura 3.2 esquematiza o processo de fotodegradação.

A eficiência de degradação (η) foi calculada de acordo com a seguinte equação [60]:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (4)$$

Onde, η é a taxa de degradação (%), A_0 é a absorbância inicial, e A_t é a absorbância do corante rodamina b após o tempo de irradiação “t”.

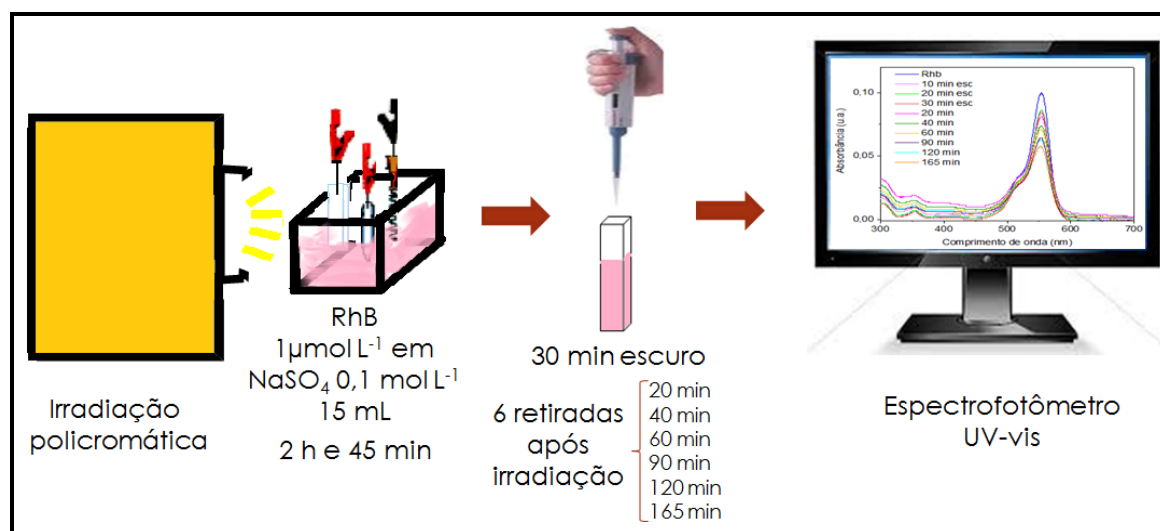


Figura 3.2: Representação esquemática para o processo de fotodegradação.

Capítulo 4

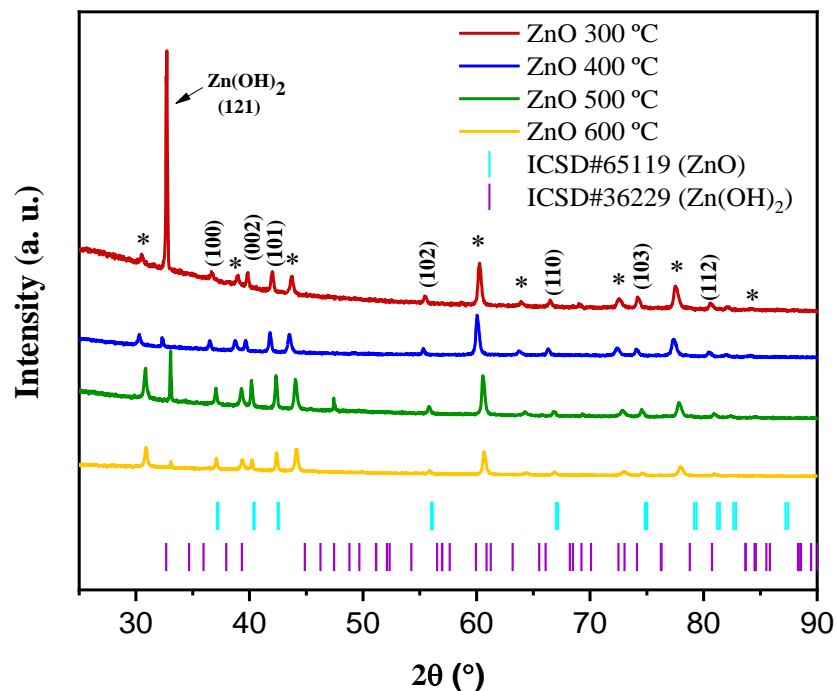
RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Propriedades estruturais dos filmes de ZnO e ZnO:N

4.1.1 Difração de Raio X

As propriedades estruturais dos filmes de ZnO tratados termicamente a 300, 400, 500 e 600 °C e ZnO preparados na presença de N₂ com fluxos de 10, 20 e 30 cm³ min⁻¹ calcinados a 500 °C foram avaliadas por DRX. A Figura 4.1 mostra os difratogramas dos filmes de ZnO e ZnO preparado na presença de gás nitrogênio. Os picos de difração para os filmes sintetizados estão em concordância com a estrutura hexagonal (wurtzita) de ZnO (ICSD N° 65119). Os picos de difração em 30.5, 38.8, 43.8, 60.3, 64.0, 72.6, 77.6 e 82.8° identificados com asterisco (*) correspondem às fases cristalinas do substrato vidro-FTO [78].

(a)



(b)

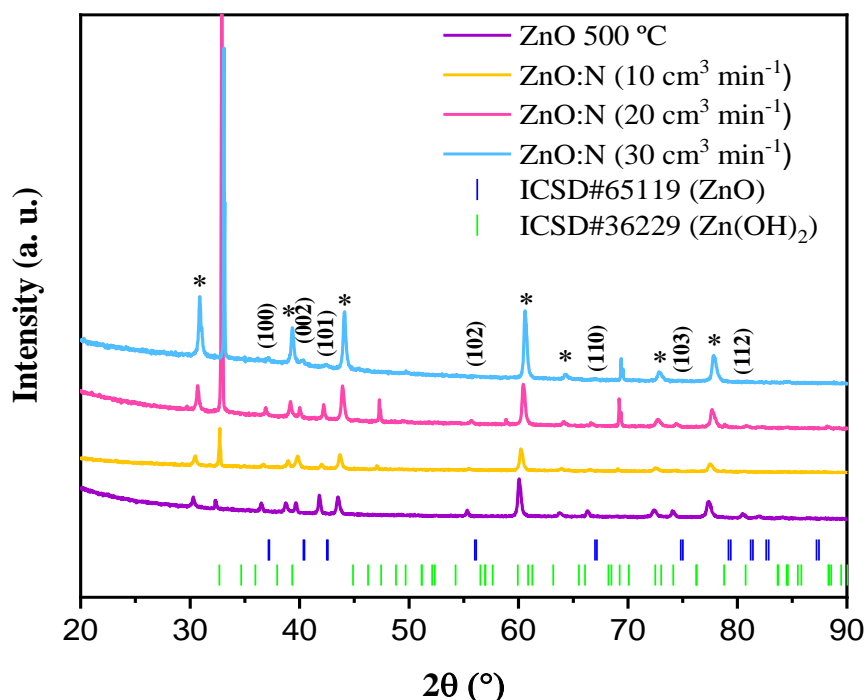


Figura 4.1: Padrões de DRX de (a) filmes de ZnO calcinados a 300, 400, 500 e 600 °C; (b) filmes de ZnO:N (10 , 20 e $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) calcinados a 500 °C. Barras verticais indicando a posição dos planos do ZnO hexagonal e Zn(OH)_2 .

A presença de um pico intenso localizado em 32.7° foi atribuído a presença de Zn(OH)_2 (ICSD N° 36229) nos filmes de ZnO, vale ressaltar que o Zn(OH)_2 é intermediário na reação de formação do ZnO por rota eletroquímica, a redução da intensidade do pico com o aumento da temperatura de calcinação indica que o Zn(OH)_2 foi convertido em ZnO a temperaturas mais elevadas de calcinação [79]. Uma redução na intensidade dos picos de difração no filme calcinado a 600 °C é observada indicando uma sinterização do ZnO sob o substrato vidro-FTO.

A partir dos estudos eletroquímicos dos filmes de ZnO (Figura 4.5), o filme tratado termicamente a 500 °C apresentou melhor valor de densidade de fotocorrente, logo os estudos com os filmes de ZnO sintetizados na presença de N_2 foram realizados com temperatura de calcinação a 500 °C. Os filmes sintetizados na presença de N_2 com fluxos de 10 , 20 e $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ tratados termicamente a 500 °C (Figura 4.1 (b)) também estão de acordo com a estrutura de ZnO wurtzita. Para os filmes preparados na presença de N_2 observa-se um pico intenso em 33° semelhante ao descrito para ZnO referente a presença de Zn(OH)_2 (ICSD N° 36229) no material formado, possivelmente o meio rico em nitrogênio devido aos fluxos de ar e gás N_2

utilizados favoreceu uma menor taxa de conversão de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ para ZnO nos filmes. Todos os picos de DRX para os filmes obtidos na presença de N_2 apresentaram deslocamento para maiores ângulos como mostrado na Figura 4.2, a ocorrência dos deslocamentos pode estar relacionada a formação de ligações Zn-N na rede do ZnO devido à similaridade dos raios atômicos do oxigênio e nitrogênio [59]. Como também, é observada uma redução nas intensidades dos picos quando comparados ao ZnO 500 °C.

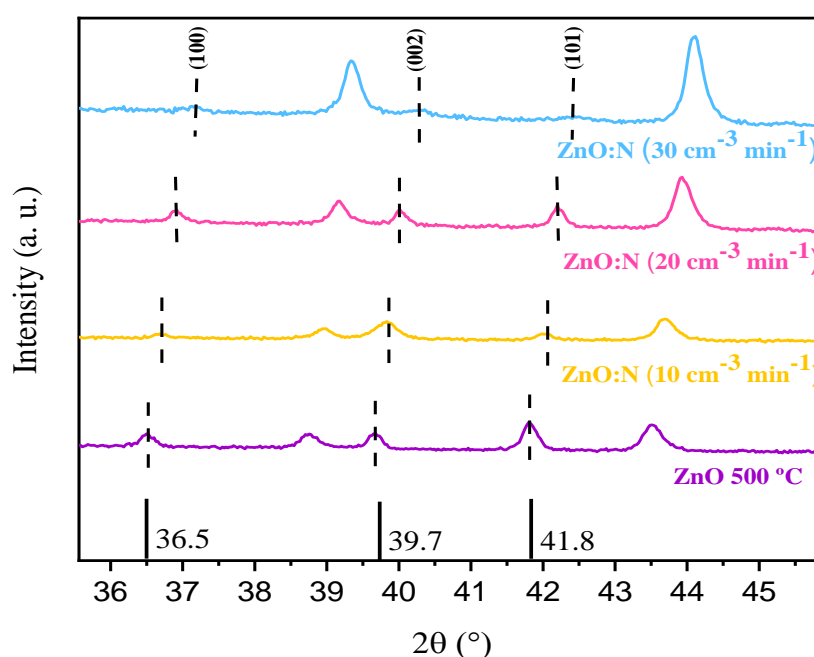


Figura 4.2: Visão ampliada dos três picos de difração para os filmes preparados na presença de N_2 e as linhas verticais dos dados padrão do ZnO (ICSD N° 65119)

4.2 Propriedades morfológicas dos filmes ZnO e ZnO:N

Os filmes de ZnO e ZnO:N sintetizados por rota eletroquímica com área geométrica de 1 cm^2 e calcinados a 500 °C apresentaram a uma densidade de partículas imobilizada de ca. 1,9 e $2,1\text{ mg cm}^{-2}$, respectivamente. A Figura 4.3 mostra as imagens de FE-SEM da superfície dos filmes de ZnO , ZnO preparado na presença de N_2 e da seção transversal do filme ZnO preparado na presença de N_2 depositado em um vidro FTO.

A imagem de FE-SEM do filme de ZnO calcinado a 500 °C (Figura 4.3 (a)) apresentou a formação de uma camada compacta de partículas aglomeradas com formas indefinidas e bordas irregulares. Quando o ZnO foi preparado na presença de gás N_2

observou-se uma modificação na morfologia dos filmes, ocorrendo a formação de partículas em forma de discos finos aglomerados (inserção da Figura 4.3 (b)) com bordas regulares e diâmetro médio de $0,33 \pm 0,03 \mu\text{m}$, distribuídos de forma não homogênea sobre o substrato. Singh et al. [68] relata que filmes sintetizados em atmosfera com fluxo de N_2 favorece a formação de filmes de aglomerados esféricos de ZnO:N e contribui para um crescimento não uniforme dos filmes. A imagem da seção transversal do filme ZnO preparado na presença de N_2 revelou uma espessura média do filme de $1.19 \pm 0,01 \mu\text{m}$, como ilustrado na Figura 4.3 (c).

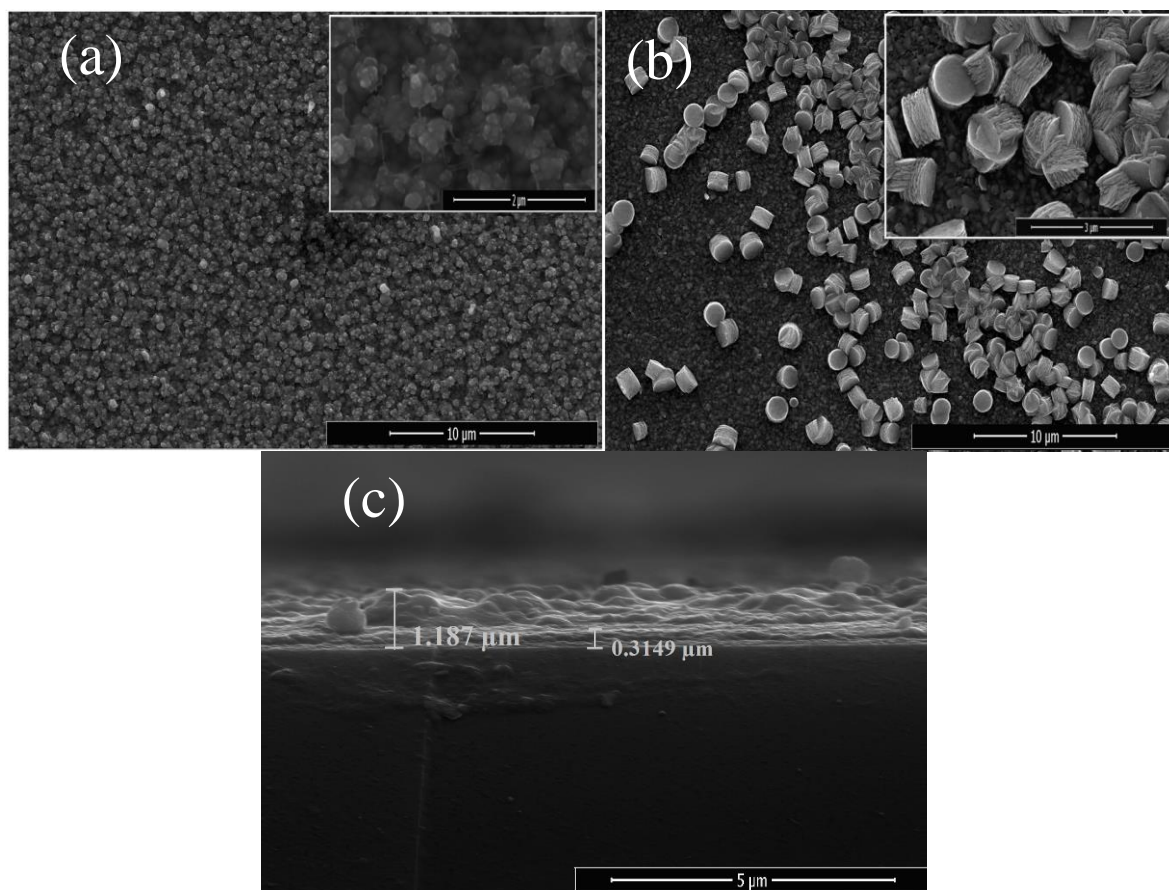


Figura 4.3: Imagens de FE-SEM: (a) filmes de ZnO, (b) filmes de ZnO: N calcinados a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e imagem de FE-SEM da secção transversal do filme de ZnO:N.

4.3 Propriedades Ópticas dos Filmes de ZnO e ZnO:N

O comportamento óptico dos filmes foi investigado por espectroscopia UV-Vis, e os

resultados são mostrados na Figura 4.4.

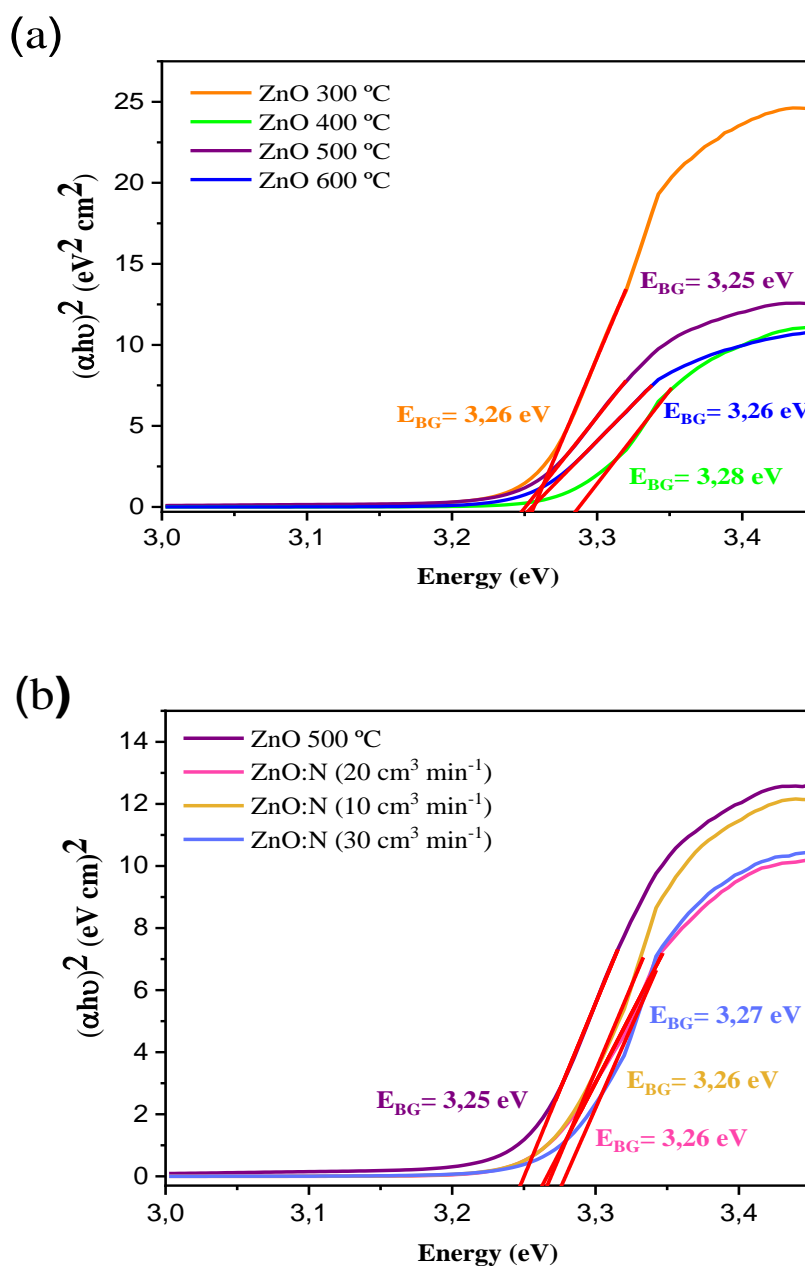


Figura 4.4. Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton dos filmes para a determinação da energia de *band gap* pelo método Tauc: (a) ZnO calcinados de 300 a 600 °C e (b) ZnO: N (10, 20 e 30 cm^3/min) calcinados a 500 °C.

De acordo com a literatura, o ZnO exibe transições eletrônicas diretas [81], assim as E_{bg} foram calculados a partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, e a porção linear do gráfico foi extrapolada para $(\alpha h\nu)^2$ igual a zero, intersectando o eixo de energia como mostrado na Figura 4.4. Os valores de intervalo de banda proibida obtido para os filmes de ZnO calcinados a 300,

400, 500 e 600 °C (Fig. 4.4 (a)) foram de 3,26, 3,28, 3,25 e 3,26 eV, respectivamente. Logo, o intervalo de valores de E_{bg} para os filmes estão de acordo com o descrito na literatura [13, 38]. Para os filmes preparados com N₂ nos fluxos de 10, 20 e 30 cm³ min⁻¹ (Fig. 4.4 (b)) o valor de E_{bg} foi de 3,26, 3,26 e 3,27 eV, respectivamente. Os valores de E_{bg} indicam que o processo de dopagem com N não causou modificação significativa no valor de intervalo de banda proibida conforme apresentado em trabalhos anteriores [57, 82]. Indicando que a presença do nitrogênio na estrutura do ZnO não causou alterações ópticas ou essas mudanças foram numa extensão não detectável por essa técnica.

4.4 Estudo Fotoeletroquímico dos Filmes

As propriedades fotoeletroquímicas dos filmes de ZnO e ZnO:N foram investigadas utilizando um sistema com três eletrodos em soluções aquosas de Na₂SO₄ a 0,1 mol L⁻¹. Na Figura 4.5 estão representados as densidades de fotocorrente para os eletrodos de ZnO (300, 400, 500 e 600 °C) e ZnO:N (10, 20 e 30 cm³ min⁻¹) registradas usando voltamogramas cíclicos sob condição de escuro e irradiação policromática (20 mVs⁻¹). A partir de medidas de voltametria, observou-se que os eletrodos exibiram valores positivos de fotocorrentes, como esperado para eletrodos de semicondutores do tipo-n em potenciais superiores. Nessa condição, as lacunas se movem para a superfície do eletrodo e oxidam as espécies em solução, produzindo uma fotocorrente anódica [83].

As curvas de voltametria cíclica para os eletrodos em condições de escuro mostraram uma corrente capacitiva quase nula. Em potenciais maiores que 1,0 V (*vs.* Ag/AgCl), foram observados baixos valores de fotocorrente (0,68 μA cm⁻²), associados à reação de desprendimento de oxigênio (RDO) (Fig. 4). Este valor potencial serve para limitar a janela de potencial em reações anódicas. Para investigar a influência da temperatura de calcinação na resposta fotoeletroquímica de filmes de ZnO, os eletrodos de ZnO foram tratados termicamente em 300, 400, 500 e 600 °C, os resultados são mostrados na Figura 4.5 (a). Sob irradiação policromática, observou-se que o aumento da temperatura de calcinação favoreceu o aumento da densidade de fotocorrente dos filmes. Os eletrodos de ZnO calcinados a 300, 400 e 500 °C mostraram fotocorrentes de ca. 30, 40 e 48 μA cm⁻² a 0,7 V (*vs.* Ag/AgCl), respectivamente. Este comportamento pode ser atribuído a uma maior cristalinidade demonstrado nas análises de DRX.

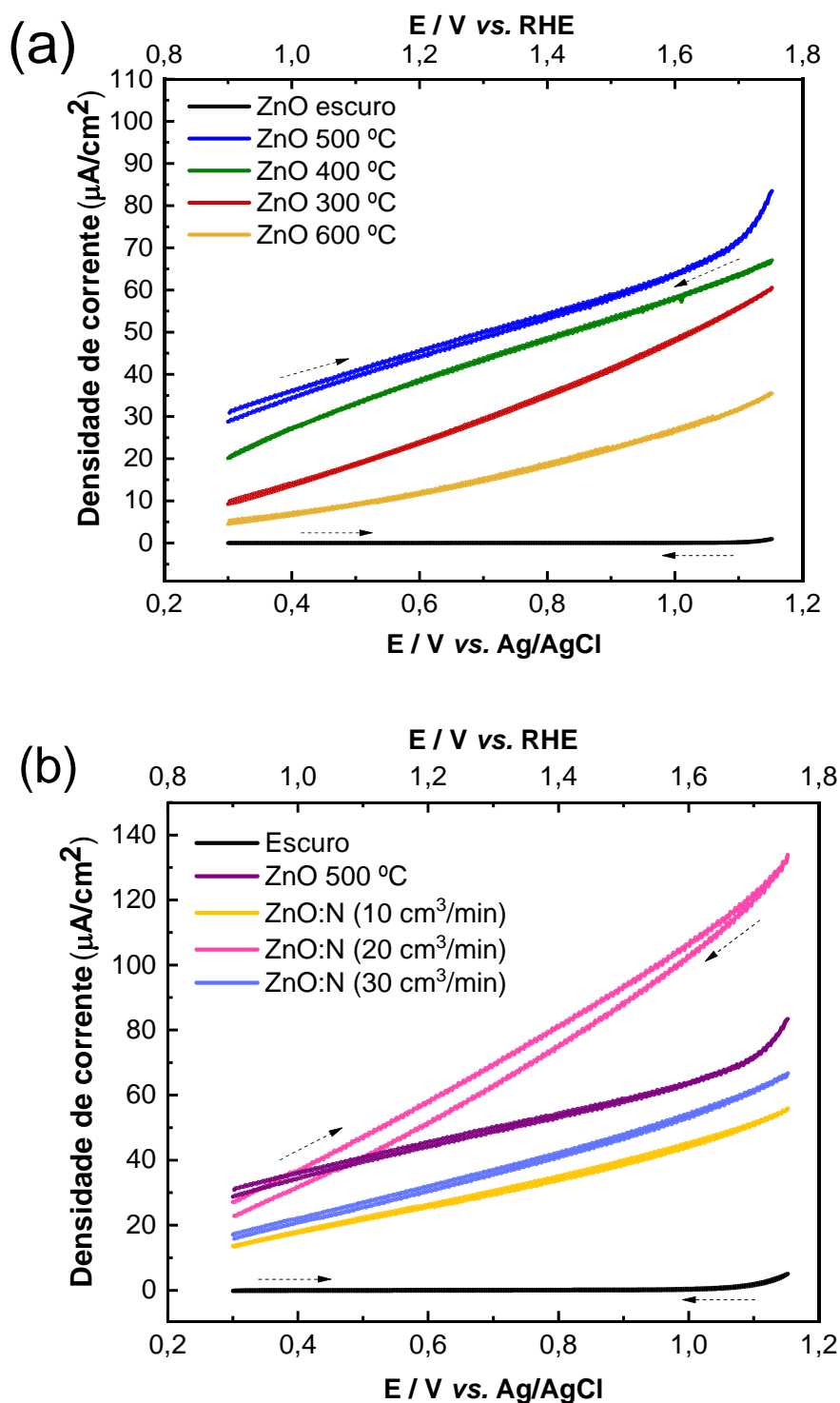


Figura 4.5. Voltogramas cíclicos com taxa de varredura de 20 mV s^{-1} em solução aquosa de Na_2SO_4 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no escuro e sob irradiação policromática para (a) eletrodos de ZnO em diferentes temperaturas ($300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$) e (b) eletrodos de ZnO:N com fluxos de 10, 20, 30 cm^3/min tratados termicamente a $500 \text{ }^\circ\text{C}$

Entretanto, o filme de ZnO calcinado a 600 °C mostrou uma densidade de fotocorrente menor de ca. 15 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,7 V (vs. Ag/AgCl) podendo ser explicado pelo aumento da resistência com o tratamento a 600 °C no vidro-FTO, demonstrado por uma menor intensidade de picos no DRX. Como o eletrodo de ZnO a 500 °C apresentou melhor valor de densidade fotocorrente, todos os estudos fotoeletroquímicos posteriores foram realizados tratando-se termicamente os eletrodos dopados com N₂ a 500 °C.

A Figura 4.5 (b) mostra os voltamogramas para os filmes de ZnO preparado em N₂ com fluxo de a 10, 20 e 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, em comparação ao ZnO não dopado. Buscando analisar os efeitos da quantidade de N₂ adicionados à estrutura do ZnO variou-se o fluxo de N₂ durante o processo de síntese. Os filmes com fluxos de 10, 20 e 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ apresentaram valores de fotocorrente de ca. 30, 70 e 37 $\mu\text{A cm}^{-2}$ em 0,7 V (vs. Ag/AgCl), respectivamente. O aumento do fluxo de N₂ de 10 para 20 cm^3/min favoreceu o aumento de fotocorrente, o eletrodo de ZnO:N com fluxo de 20 cm^3/min apresentou melhor valor de densidade de fotocorrente, este resultado indica que os filmes preparados na presença de N₂ obtiveram uma maior mobilidade dos elétrons e um aumento da eficiência na transferência de elétrons. Esses aspectos evidenciam uma possível substituição dos átomos de O por átomos de N na estrutura do ZnO (e/ou presença de átomos de N nos interstícios) corroborando com os deslocamentos observados no DRX e as mudanças na morfologia do material, mesmo não ocorrendo variações significativas nos valores de E_{bg} óptico após sintetizados na presença de N₂, conforme o relatado anteriormente [84], [85].

Allami *et al.* relata que o aprimoramento do desempenho fotoeletroquímico de filmes de ZnO sintetizados em atmosfera de nitrogênio como eletrodo pode ser atribuído a uma maior mobilidade dos portadores de carga majoritários e uma redução na recombinação dos pares e^-/h^+ [86]. A redução de fotocorrente para o filme dopado com fluxo de 30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ pode estar relacionada a formação de defeitos e aumento da taxa de recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados. A partir dos resultados obtidos com a variação de fluxo de N₂, os estudos posteriores foram realizados com os filmes de ZnO:N preparados com fluxo de 20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

As propriedades fotoeletroquímicas e atividade fotocatalítica dos filmes de ZnO são dependentes da taxa de recombinação e da fotoestabilidade do ZnO sob longo tempo de irradiação [87]. Além de contribuir para um melhor desempenho sob radiação visível, a dopagem com nitrogênio também é uma alternativa para melhorar a estabilidade química do ZnO e reduzir a taxa de recombinação dos pares fotogerados, favorecendo um melhor desempenho fotocatalítico, conforme já relatado em trabalhos anteriores [44]. Diante disso, a

Figura 4.6 apresenta as respostas densidade de fotocorrente dos filmes ZnO e ZnO:N ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), avaliadas por curvas de cronoamperometria sob potencial constante de $0,7 \text{ V}$ ($1,23 \text{ V vs RHE}$) com *chopper* manual a cada 300 s .

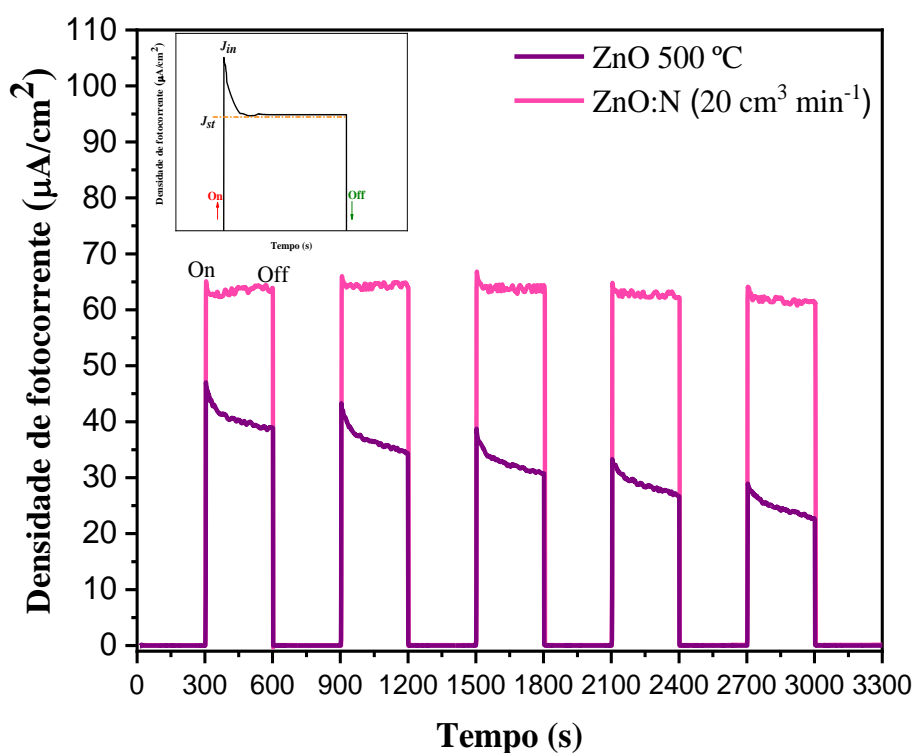


Figura 4.6. Comparação de fotocorrentes transientes para os filmes de ZnO e ZnO:N ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a 500 °C a partir das curvas de cronoamperometria ($j-t$) sob irradiação policromática com *chopper* manual de 300 s em $0,7 \text{ V}$ (vs. Ag / AgCl). Inserção: representação dos valores de J_{in} e J_{st} após irradiação.

Como pode ser observado na Figura 4.6, um pico de fotocorrente anódica inicial J_{in} devido a injeção de elétrons causado pelo processo de separação de carga imediatamente após a irradiação do filme, ou seja, a formação dos pares e^-/h^+ . Como relatado anteriormente, considerando a teoria discutida para reações na interface eletrólito/eletrodo para semicondutor do tipo-n, após a irradiação as lacunas movem-se em direção à superfície do semicondutor, onde são reduzidos pelas espécies no eletrólito, e os elétrons deslocam-se para o substrato condutor para serem coletados pelo circuito externo. Pela Figura 4.6, percebe-se que a fotocorrente decresce com o tempo até atingir uma densidade de fotocorrente estável, J_{st} ,

indicando a ocorrência do processo de recombinação das cargas. De acordo com estudos feitos por Costa *et al.* [28] esse processo de decaimento da corrente independe do processo de transporte de massa estabelecido, sendo atribuído somente aos processos de recombinação das cargas. Ao interromper a luz bruscamente, os e^- na BC retornam para a BV resultando em uma fotocorrente quase nula [60]. As respostas de fotocorrente observadas para os filmes nas curvas de cronoamperometria estão de acordo com os resultados de voltametria cíclica, observando maior densidade de fotocorrente para os filmes de ZnO:N ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), que é ca. 1,4 vezes superior à de ZnO. Como também, observa-se uma melhor estabilidade nas densidades de fotocorrente com o tempo de irradiação para os eletrodos preparados com N_2 .

A partir dos resultados de J_{in} e J_{st} para o eletrodo de ZnO é possível observar a existência de recombinação dos pares e^-/h^+ , assim como demonstrado por Spadavecchia *et al.* [88] em seus estudos de fotocorrente transiente com eletrodos de TiO_2 , sendo possível determinar o tempo para os processos de recombinação de carga nos filmes (τ) a partir das curvas de croamperometria pela relação entre J_{in} e J_{st} com J_t (fotocorrente no tempo t). Entretanto, para os eletrodos de ZnO:N ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) as curvas cronoamperometricas apresentam valores de J_{in} e J_{st} aproximadamente semelhantes se distanciando do comportamento apresentado na inserção da Figura 4.6, sugerindo que os processos de recombinação para o filme após sintetizado com N_2 é mínimo.

Para comprovar a estabilidade do filme de ZnO preparado na presença de N_2 sob longo tempo de irradiação policromática, realizou-se um estudo cronoamperometrico mantendo o filme irradiado sob um período de 4 h sem interrupção da luz e polarizado em potencial 0,7 V (vs. AgAgCl), o resultado é apresentado na Figura 4.7. O filme de ZnO preparado com fluxo de $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ apresentou boa estabilidade durante o tempo de irradiação que foi submetido, corroborando com estudo realizado anteriormente na Figura 4.6. Sendo assim, o processo de síntese de filmes em atmosferas de N_2 são influenciados pela quantidade de dopante e podem contribuir no aumento do tempo de recombinação, como também com a criação de níveis eletrônicos no intervalo de banda proibida que capturem seletivamente os transportadores de carga [69, 89].

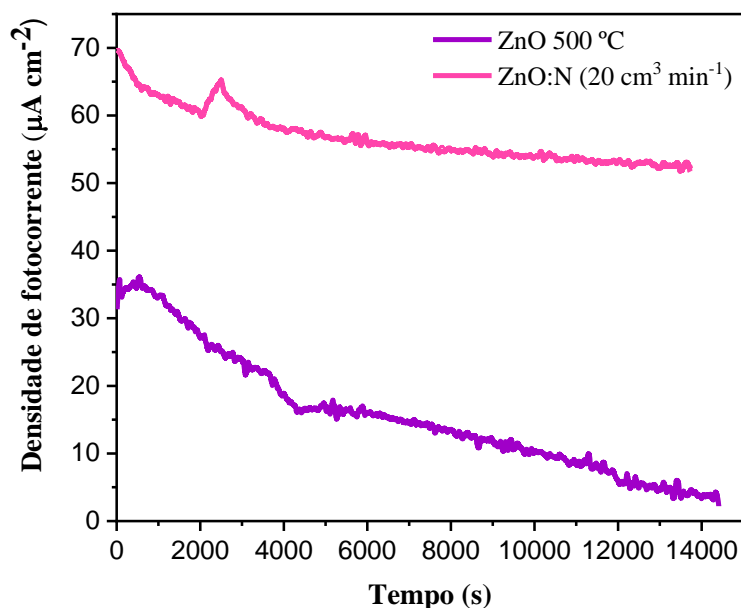


Figura 4.7: Teste de estabilidade para os filmes ZnO e ZnO:N (20 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) a 500 °C sob tempo de 4h em eletrólito Na_2SO_4 a 0,1 mol L^{-1} com potencial 0,7 V (vs. Ag/AgCl).

O estudo de voltametria de varredura linear (LSV) permitiu investigar o comportamento de densidade de fotocorrente dos fotoanodos em uma faixa de potencial de desejo. Quando essa medida é realizada aplicando-se *chopper* com intervalos de tempo definidos em condições de irradiação e escuro, o filme do semicondutor é exposto a processos de excitação de e^- representada pelas transições ocorridas da BV para BC representadas pela presença de picos de corrente atribuídos a formação dos pares e^-/h^+ , quando interrompido o processo de irradiação ocorre a recombinação dos pares, como já descrito anteriormente. A partir dessa técnica estudos posteriores podem ser realizados; um desses estudos é a investigação do potencial de banda plana (“*flat band*” (E_{fb})). Pode-se considerar que em medidas de voltametria linear, eletrodos de semicondutores do tipo-n, quando irradiados, exibem valores positivos de fotocorrente em potenciais superiores ao potencial de banda plana [21].

Os resultados de voltametria de varredura linear para eletrodos de ZnO e ZnO:N (20 cm^3/min) calcinados a 500 °C usando *chopper* manual de 10 s de intervalo de irradiação são mostrados na Figura 4.8 (a) e (b). Como discutido anteriormente, o processo de dopagem com N contribuiu para um melhor resultado de densidade de fotocorrente para o eletrodo de ZnO.

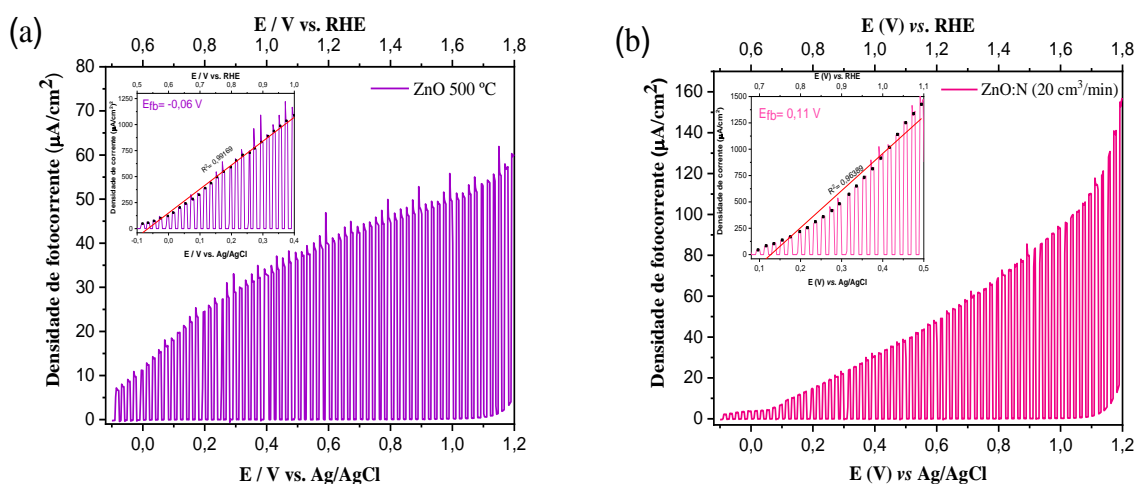


Figura 4.8: Voltagramas de varredura linear (LSV) dos filmes de (a) ZnO e (b) ZnO:N (20 mL/min) a 500 °C em eletrólito Na₂SO₄ a pH 6.6, sob iluminação sequencial de *chopper* de 10 s com faixa de potencial anódico de -0,1 - 1,2 V (vs. Ag/AgCl) com uma taxa de varredura de 1,0 mV s⁻¹. Inserção: curvas J² vs. V pelo modelo de Butler- Gärtner.

A partir das curvas de voltametria linear determinou-se o potencial de banda plana para os filmes (inserção da fig. 4.8 (a) e (b)). O E_{fb} é considerado uma aproximação do potencial do nível de Fermi, e exprime para semicondutores do tipo-n o poder redutor dos elétrons na BC, tornando possível estimar a sua aplicação em proposição fotoeletrocatalíticas. Seu valor pode ser determinado aplicando-se o modelo Burter-Gärtner [76]. Os valores E_{fb} para os filmes de ZnO e ZnO:N foram determinados usando o modelo de Burter-Gärtner (ou seja, a variação do quadrado da corrente) semelhante a metodologia adotada por Lima *et al.* [90]. Este modelo assume que a fotocorrente (I_{ph}) é observada apenas quando o potencial do eletrodo é mais positivo do que o E_{fb} do semicondutor (isto é, quando $E > E_{fb}$, $I_{ph} > 0$) [91]. Assim, o modelo de Butler-Gartner pode ser representado pela equação [92]:

$$I_{ph} = \alpha W_0 q \phi_0 \sqrt{(E - E_{fb})} \quad (5)$$

onde (α) é o coeficiente de absorção, (W_0) a largura da camada de depleção, (ϕ_0) a intensidade da radiação, (q) a carga do elétron, e E_{fb} é a energia da banda plana. Os valores de E_{fb} (fig. 4.8) determinados para os eletrodos de ZnO e ZnO:N (20 cm³/min) são -0,06 V (0,53 V vs. RHE) e 0.11V (0.70 V vs. RHE), respectivamente. A variação ocorrida nos valores E_{fb} e a mudança do perfil nas curvas de voltametria linear após o preparo dos filmes com N₂ sugere a

incorporação de nitrogênio na estrutura do ZnO, corroborando com os resultados de DRX, FE-SEM e voltametrias cíclica e linear, relatados anteriormente [52].

Como descrito anteriormente, o valor do E_{fb} pode estar relacionado com o nível de energia de Fermi, como também com a posição da borda da banda de condução. A relação entre o potencial de banda plana e o potencial da banda de condução (E_{BC}) é definida pela equação (6) [93]:

$$E_{BC} = E_{fb} - \frac{KT}{e} \ln (N_C/N_D) \quad (7)$$

onde, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e é a carga do elétron, N_C a densidade efetiva de estados na banda de condução e N_D é a densidade de carga efetiva. Considerando que os valores N_D e N_C apresentam valores semelhantes, o segundo termo da equação (7) deve ser relativamente pequeno e então E_{BC} pode ser aproximado para E_{fb} [94].

A Figura 4.9 (b) representa as posições relativas das bordas das bandas de condução e de valência do ZnO e ZnO:N, estimados na escala de vácuo em relação à referência RHE utilizando a Eq. 2 e Eq. 3. A junção dos dados de potencial de banda plana com E_{bg} gerou o diagrama de posição de bandas para os eletrodos. Como relatado, o valor da borda do E_{BC} foi estimado através do E_{fb} e a borda do potencial da banda de valência (E_{BV}) foi calculado a partir da diferença entre o E_{BC} e o E_{BV} correspondente à energia de banda proibida dos semicondutores. Como descrito anteriormente, a posição exata das bordas das bandas de valência e condução depende das características do eletrodo semicondutor e da solução [95].

Com o propósito de avaliar a possível aplicação dos eletrodos de ZnO e ZnO:N para a oxidação fotocatalítica do corante Rodamina B, um diagrama de energia para a interface do semicondutor/corante em solução aquosa foi montado, considerando as posições das BV e BC para os semicondutores e as energias HOMO e LUMO para o corante (Figura 4.9). A Figura 4.9 (a) mostra os voltamogramas no escuro (20 mV s^{-1}) obtidos da solução com o corante Rodamina B em eletrólito de suporte Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (15 mL) com faixa de potencial de 0,3 a 1,15 V (vs. Ag/AgCl). Uma corrente de pico de oxidação foi observada com início em potencial 0,75 V e com pico máximo de 0,92 V para a solução de Rodamina B com concentração de $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. O potencial para a oxidação da RhB obtido foi convertido para escala de energia empregando as equações 2 e 3, resultando em - 6,0 eV. Para compostos orgânicos, esse valor máximo de energia de oxidação pode ser atribuído ao orbital molecular de maior energia ocupado por elétrons (HOMO). Com base no gráfico de absorção UV-Vis apresentado na inserção da Figura 4.9 (ac) para a RhB, estimou-se a energia de banda proibida

entre o HOMO e o LUMO do corante [76, 95].

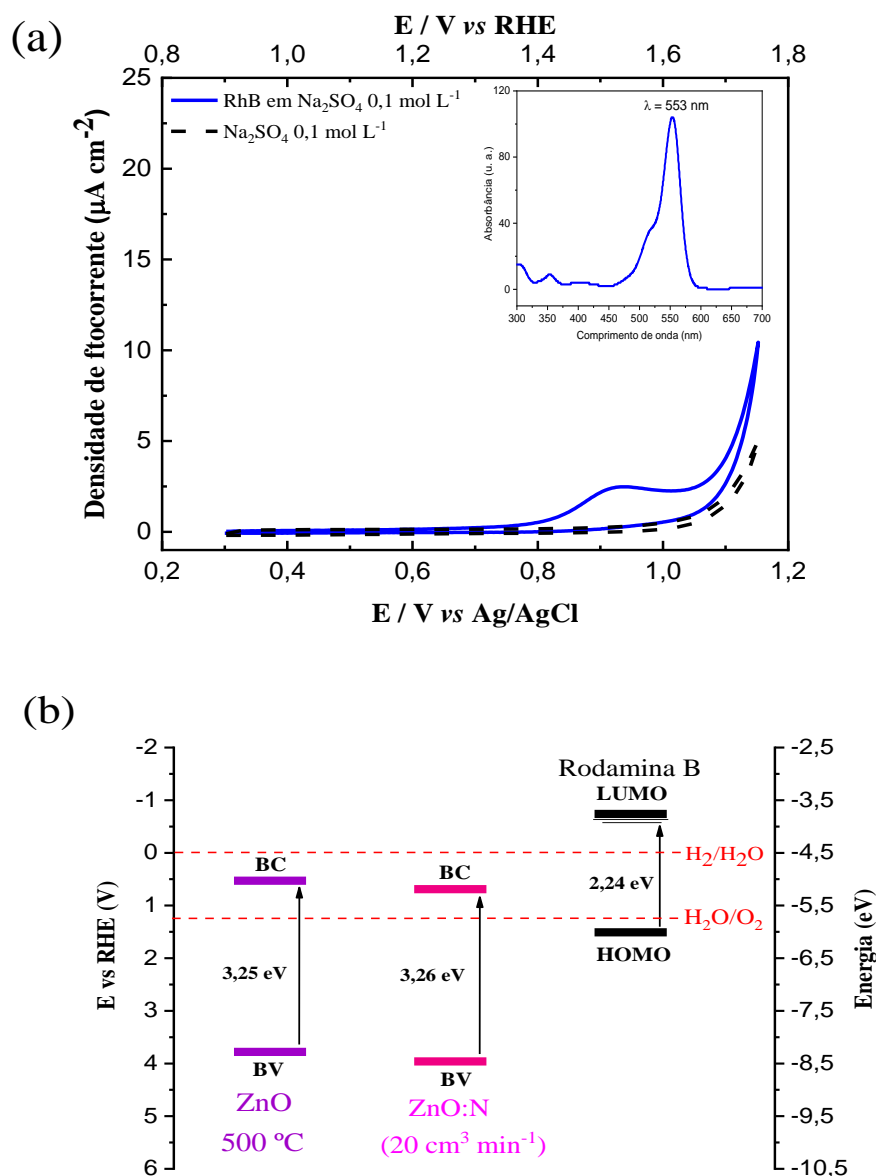


Figura 4.9: Estudo do corante Rodamina B. (a) Voltamogramas cíclico (20 mV s^{-1}) da solução de eletrólito suporte Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e Rodamina B ($1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) em Na_2SO_4 a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no escuro (inserção: análise de UV-vis do corante Rodamina B) e (b) diagrama de energia para interface fotocatalisador/ corante RhB em solução aquosa, considerando o HOMO e LUMO do corante e as bordas da BV e BC dos eletrodos ZnO e ZnO:N.

O espectro de absorção de UV-Vis da RhB apresentou uma banda de absorção máxima em 553 nm. Considerando que $[E \text{ (eV)} = 1241/\lambda(\text{nm})]$, foi estimado o valor de energia de banda proibida para o corante, sendo equivalente a 2,24 eV. Logo, determinou-se o nível de

energia do orbital molecular de menor energia não ocupado (LUMO) em -3,76 eV, a partir do potencial de oxidação da RhB e o valor de energia de banda proibida estimado para o corante. Os diagramas de energia para o corante RhB e os eletrodos ZnO, ZnO:N são mostrados na Figura 4.9 (b). A partir do diagrama de energia para a interface semiconductor/corante, pode-se inferir a ocorrência da oxidação do corante RhB na superfície dos eletrodos sob irradiação de luz visível devido o HOMO da molécula do corante ser menos negativo (em escala de vácuo (eV)) que a BV do ZnO e ZnO:N ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Assim, as lacunas fotogeradas na banda de valência são capazes de oxidarem a RhB. Comparado com o eletrodo de ZnO, a separação de carga fotoinduzida deve ser melhorada para o eletrodo de ZnO:N, uma vez que a preparação dos filmes de ZnO com nitrogênio favoreceu a separação de cargas, uma maior estabilidade química sob luz policromática.

4.5 Degradação da Rodamina B

A avaliação da atividade fotocatalítica dos filmes de ZnO e ZnO:N ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) com área geométrica de ca. 1 cm^2 para degradação do corante Rodamina B em meio aquoso ($C_0 = 1.0 \mu\text{mol L}^{-1}$) foi estudado usando os sistemas na configuração de FH e FHE sob irradiação policromática. Os resultados estão apresentados na Figura 4.10. Na configuração de FH, os fotoanodos e o contra-eletródo foram mantidos em curto-circuito com $E = 0 \text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl), em condições de FHE, os eletrodos semicondutores irradiados foram polarizados em $0,7 \text{ V}$ (*vs.* Ag/AgCl) para a minimização da recombinação das cargas e auxiliar eletroquimicamente a oxidação do corante. Para comparação, realizou-se estudos de fotodegradação de uma solução de RhB na ausência do catalisador (fotólise).

A Fig. 4.10 mostra os resultados fotocatalíticos obtidos com os eletrodos de ZnO e ZnO:N ($20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Inicialmente, avaliou-se o processo de adsorção na superfície do catalisador durante um tempo de 30 min com ausência de irradiação. Logo após, o processo de irradiação, observou-se a diminuição da absorvância do corante RhB com o tempo, relacionado a sua remoção devido a formação de espécies oxidantes fotogeradas no sistema catalítico [96]. A eficiência de degradação do corante RhB irradiado por fotólise foi de 15,6% após 165 min sob irradiação (Tabela 1). Para a FH os fotocatalisadores ZnO e ZnO:N exibiram eficiências de degradação de 19,0% e 36,6%, respectivamente, no mesmo tempo de irradiação. Na configuração de FHE, os fotocatalisadores ZnO e ZnO:N obtiveram valores de

eficiência de degradação superiores ao descrito para a configuração de FH com 26,0% e 43,0%, respectivamente. Em comparação ao processo de fotólise, as configurações de FH e FHE atingiram valores mais altos de eficiência, havendo destaque para os processos realizados na configuração de FHE.

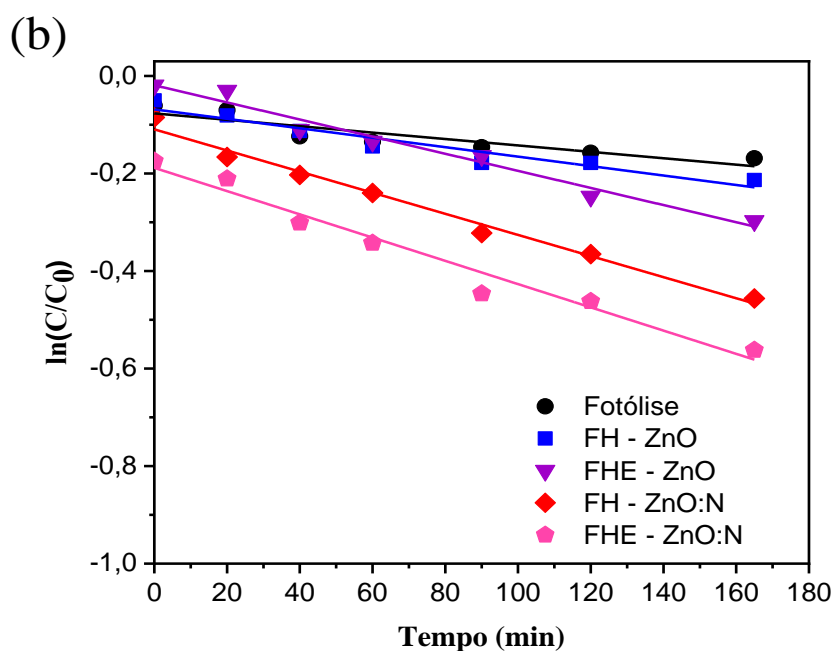
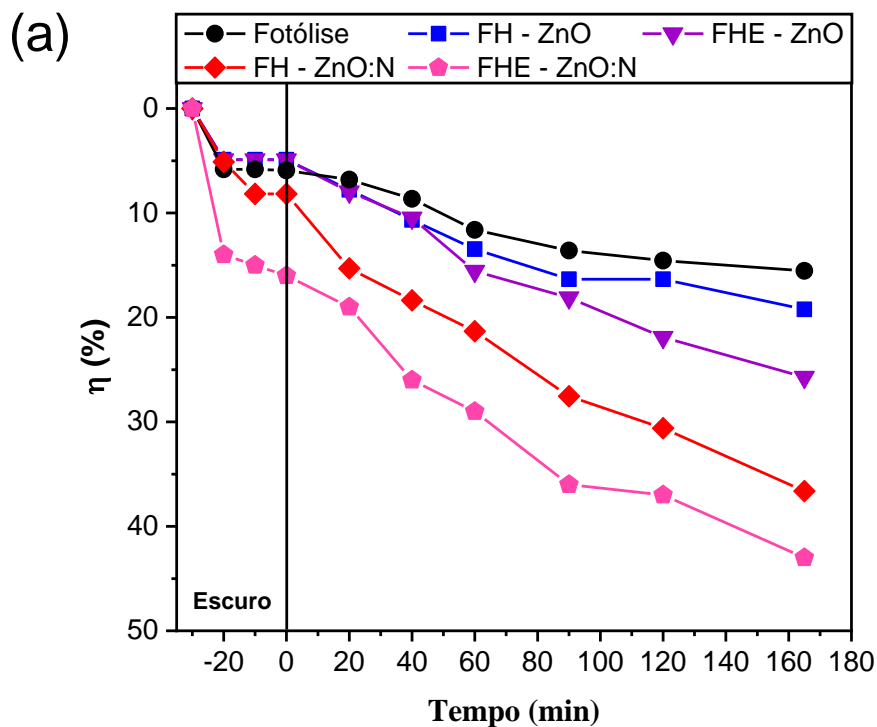


Figura 4.10: Estudo fotocatalítico da solução aquosa de Rodamina B com $C_0 = 1.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,48 \text{ mg L}^{-1}$) sob irradiação policromática a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (a) Degradação por fotólise, fotocatalise heterogênea (FH) e FH eletroquimicamente assistida (FHE) usando eletrodos de ZnO e ZnO:N e (b) cinética de degradação

Na configuração FHE, os eletrodos são mantidos sob potencial, em semicondutores do tipo n após a irradiação os elétrons são conduzidos para o substrato condutor, sendo coletados pelo contra-eletródo e as lacunas migram para a interface fotoanodo/eletrólito, contribuindo para o aumento da separação de carga e uma redução da recombinação dos pares e^-/h^+ fotogerados [97]. Desta forma, uma melhor taxa de degradação do poluente pode ser alcançada em testes fotocatalíticos. Ojani and Zarei [72] destaca a eficiência da oxidação de hidrazina a partir de eletrodos de Ti/TiO₂ utilizando FHE em potencial 0,8 (vs. Ag/AgCl), quando comparado com métodos já existentes. Santos *et al* relatou a obtenção de melhores resultados para os eletrodos de TiO₂ e Ag-TiO₂ com a configuração de FHE na remediação fotocatalítica de água contaminada com bactérias gram-negativas e gram-positivas de *E. coli* e *S. aureus*. [98].

Um melhor desempenho fotocatalítico foi observado para os eletrodos dopados com nitrogênio nas configurações de FH e FHE. A dopagem com nitrogênio pode contribuir com a substituição dos átomos de oxigênio por átomos de nitrogênio ou com a dopagem intersticial, como também favorece a formação de vacância de oxigênio (V_o). Um melhor desempenho fotocatalítico para o ZnO:N ($20 \text{ cm}^3/\text{min}$) pode estar relacionado a formação de níveis intermediários na energia de banda proibida que proporciona um melhor transporte eletrônico da BV para a BC, como também uma melhor absorção de luz e menor taxa de recombinação de cargas.

Gionco *et al* [99] descreveu que o processo de dopagem do ZnO com nitrogênio proporcionou uma melhor atividade fotocatalítica para soluções contendo fenol e 2,4-diclorofenol devido a existência de variações na absorção de luz pelas amostras em diferentes proporções de N e a presença de estados localizados entre a energia de banda proibida. De acordo com estudos teóricos realizados por Yu *et al* [100] a presença de átomos de não metais como C e N na estrutura do ZnO proporcionam a substituição de átomos de oxigênio devido à similaridade entre o tamanho desses átomos, causando alterações no nível de Fermi, na E_{bg} contribuindo para uma melhora nas propriedades eletrônicas e melhores resultados fotocatalíticos. Oliveira *et al*. [75] relatou uma melhor atividade fotocatalítica para ZnO dopado com nitrogênio na degradação do corante Rodamina B devido uma melhor

cristalinidade proporcionada pela dopagem e o tratamento térmico a 500 °C.

Tabela 4.1. Eficiência catalítica e cinética de degradação da Rodamina B em diferentes sistemas

Sistema catalítico	Filme fotocatalisador	Eficiência catalítica (η (%))	Cinética de degradação (k (min^{-1}))
Fotólise	vidro-FTO	15,6	$6,57 \times 10^{-4}$
FH	ZnO	19,0	$9,69 \times 10^{-4}$
FHE		26,0	$1,75 \times 10^{-3}$
FH	ZnO:N	36,6	$2,16 \times 10^{-3}$
FHE		43,0	$2,38 \times 10^{-3}$

A cinética de degradação do corante RhB é apresentada na Figura 4.10 (b). Para calcular os parâmetros cinéticos do processo de fotodegradação da RhB e investigar a influência do processo de “dopagem” na taxa de degradação fotocatalítica da RhB, foi aplicado um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood, esse modelo cinético é normalmente utilizado para a descrição da cinética da reação fotocatalítica heterogênea, admitindo que a adsorção das moléculas do corante ocorre na superfície do catalisador antes dos processos fotocatalíticos [101]. Logo, o modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) é definido pela equação:

$$r = - \frac{dc}{dt} = \frac{\kappa KC}{1+KC} \quad (7)$$

Onde r representa a taxa inicial de fotooxidação, C é a concentração do reagente, t é o seu tempo de irradiação, k é a constante de velocidade e K constante de adsorção das espécies em solução.

Esse modelo cinético é seguido devido sua simplicidade para ajustar os resultados experimentais em condições de baixas concentrações ($KC \ll 1$), para pseudo-primeira ordem. Portanto, a taxa de degradação de compostos orgânicos é expressa pela equação [102]:

$$\ln (C_t/C_0) = -kt \quad (8)$$

Onde k representa uma constante de velocidade de degradação do corante RhB (min^{-1}), C_t está associada a concentração no tempo (t), C_0 é a concentração inicial e t indica o tempo de irradiação (min).

Os perfis de taxa de degradação do corante RhB obtidos no tempo 165 min sugerem que os processos seguem uma cinética de pseudo-primeira ordem, sendo atribuída a dependência apenas da concentração do poluente e da geração quase constante de radicais hidroxila na solução [103]. De acordo com a Tabela 1 o valor de k para a fotólise no processo de remoção do corante RhB foi de $6,57 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, para o eletrodo de ZnO nos sistemas de FH e FHE foram de $9,69 \times 10^{-4}$ e $1,75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Após a dopagem com N_2 , valores superiores foram obtidos para na configuração FH e FHE de $2,16 \times 10^{-3}$ e $2,38 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. De modo geral, o filme de ZnO obtido na presença de N_2 apresentou uma melhor eficiência na degradação da solução aquosa de RhB, mostrando-se viável para aplicações futuras na degradação de poluentes orgânicos.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, os filmes ZnO foram obtidos com sucesso pelo método de eletrodeposição, o estudo da temperatura de calcinação revelou melhores resultados para o filme tratado termicamente a 500 ° C por 1 hora. Assim como, a inserção de nitrogênio nos filmes de ZnO preparados na presença de N₂ durante o processo de eletrodeposição em diferentes fluxos (10, 20 e 30 cm³/min) tratados termicamente a 500 ° C. Todos os filmes preparados apresentaram estrutura hexagonal wurtzita e valores próximos de E_{bg} óptico direto, calculados pelo método de Tauc. As análises de FE-SEM revelaram mudanças na morfologia dos filmes de ZnO preparados na presença de N₂ havendo a formação de estruturas em forma de discos dispostos irregularmente no substrato. As análises fotoeletroquímicas indicaram que a síntese dos filmes na presença de nitrogênio com fluxo de 20 cm³ min⁻¹ apresentou densidade de fotocorrente de ca. 70 μA cm⁻² em 0,7 V (vs. Ag/AgCl), mostrando-se ser 1,4 vezes superior a densidade de fotocorrente do ZnO, como também ocasionou uma melhora no transporte eletrônico, na estabilidade química e um aumento da separação dos elétrons e lacunas fotogerados, causando uma redução no tempo de recombinação do par e⁻/h⁺.

Para avaliar o uso do material como fotocatalisador, estudos da degradação oxidativa do corante Rodamina B em solução aquosa sob irradiação policromática foram testados nas configurações de FH e FHE, usando os eletrodos de ZnO e ZnO:N (20 cm³ min⁻¹) como fotocatalisador por 165 min. Nos estudos com os fotoanodos polarizados em potencial 0,7 V vs. Ag/AgCl, a eficiência fotocatalítica apresentou melhores resultados, pois o potencial aplicado causou a supressão da recombinação do par e⁻/h⁺. Logo, a maior atividade fotocatalítica obtida foi para a configuração de FHE com o eletrodo ZnO:N (20 cm³ min⁻¹), devido a uma maior estabilidade, menor taxa de recombinação e melhor absorção de radiação visível causados pela formação de estados intermediários no intervalo da E_{bg}. Diante disso, os filmes ZnO dopados com N₂ com fluxo de 20 cm³ min⁻¹ são promissores candidatos como fotoanodos e em configuração de FHE podem fornecer um direcionamento para mais estudos em potenciais aplicações para a separação fotoeletroquímica da água na formação de

hidrogênio e fotodegradação de poluentes orgânicos.

REFERÊNCIAS

- [1] Kant, R.; Dwivedi, C.; Pathak, S.; Dutta, V. Fabrication of ZnO nanostructures using Al doped ZnO (AZO) templates for application in photoelectrochemical water splitting. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 200–212, 2018.
- [2] Hussain, S.; Steter, J. R.; Gul, S.; Motheo, A. J. Photo-assisted electrochemical degradation of sulfamethoxazole using a Ti/Ru 0.3 Ti 0.7 O₂ anode: Mechanistic and kinetic features of the process. **Journal of Environmental Management**, v. 201, p. 153–162, 2017.
- [3] Sharma, V.; Prasad, M.; Ilaiyaraja, P.; Sudakar, C.; Jadkar, S. Electrodeposition of highly porous ZnO nanostructures with hydrothermal amination for efficient photoelectrochemical activity. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 23, p. 11459–11471, 2019.
- [4] Salem, M.; Akir, S.; Massoudi, I.; Litaïem, Y.; Gaidi, M.; Khirouni, K. Photoelectrochemical and optical properties tuning of graphene-ZnO nanocomposites. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 767, pp. 982–987, 2018.
- [5] Qin, R.; Meng, F.; Khan, M. W.; Yu, B.; Li, H.; Fan, Z.; Gong, J. Fabrication and enhanced photocatalytic property of TiO₂-ZnO composite photocatalysts. **Materials Letters**, v. 240, n. 2019, p. 84–87, 2019.
- [6] Salah, N.; Hameed, A.; Aslam, M.; Abdel-wahab, M. S.; Babkair, S. S.; Bahabri, F. S. Flow controlled fabrication of N doped ZnO thin films and estimation of their performance for sunlight photocatalytic decontamination of water. **Chemical Engineering Journal**, v. 291, p. 115–127, 2016.
- [7] Wang, J.; Chen, R.; Xiang, L.; Komarneni, S. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 7357–7377, 2018.
- [8] Lautenschlaeger, S.; Eisermann, S.; Haas, G.; Zolnowski, E. A.; Hofmann, M. N.; Laufer, A.; Pinnisch, M.; Meyer, B. K. Optical signatures of nitrogen acceptors in ZnO, **Physical Review B - Condens. Matter Mater. Phys.**, v. 85, n. 23, p. 27–30, 2012.
- [9] Kang, K.-M.; Choi, Y.-J.; Kim, H.; Park, H.-H. Structural, Electrical, and Optical Properties of Photochemical Metal-Organic-Deposited ZnO Thin Films Incorporated with Ag Nanoparticles and Graphene,” **ECS J. Solid State Sci. Technol.**, v. 4, n. 7, p. N55–N59, 2015.
- [10] Marschall, R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity. **Advanced Functional Materials**, v. 24(17), p. 2421–2440, 2014.
- [11] Bacha, A. U. R.; Cheng, H.; Han, J.; Nabi, I.; Li, K.; Wang, T.; Yang, Y.; Ajmal, S.; Liu, S.; Zhang, L. Significantly accelerated PEC degradation of organic pollutant with addition of sulfite and mechanism study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 248, p. 441–449, 2019.
- [12] Dindar, B.; Güler, A. C. Comparison of facile synthesized N doped, B doped and undoped ZnO for the photocatalytic removal of Rhodamine B. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 457–466, 2018.
- [13] Qi, K.; Cheng, B.; Yu, J.; Ho, W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 727, p. 792–820, 2017.
- [14] Naouar, M.; Ka, I.; Gaidi, M.; Alawadhi, H.; Bessais, B.; El Khakani, M.A. Growth, structural and optoelectronic properties tuning of nitrogen-doped ZnO thin films

- synthesized by means of reactive pulsed laser deposition. **Materials Research Bulletin**, v. 57, p. 47–51, 2014.
- [15] Londhe, P. U.; Chaure, N. B. Effect of pH on the properties of electrochemically prepared ZnO thin films. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 60, p. 5–15, 2017.
- [16] Gu, P.; Wang, X.; Li, T.; Meng, H. Investigation of defects in N-doped ZnO powders prepared by a facile solvothermal method and their UV photocatalytic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 48(11), p. 4699–4703, 2013.
- [17] Chen, X.; Zhang, Z.; Zhang, Y.; Yao, B.; Li, B.; Gong, Q. Passivation mechanism of nitrogen in ZnO under different oxygen ambience. **Crystals**, v. 9(4), p. 3–9, 2019.
- [18] Chen, H.; Liu, G.; Wang, L. Switched photocurrent direction in Au/TiO₂ bilayer thin films. **Scientific Reports**, v. 5, p. 1–9, 2015.
- [19] Li, Q.; Bian, J.; Sun, J.; Wang, J.; Luo, Y.; Sun, K.; Yu, D. Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method. **Applied Surface Science**, v. 256(6), p. 1698–1702, 2010.
- [20] Coutts, T. J.; Li, X.; Barnes, T. M.; Keyes, B. M.; Perkins, C. L.; Asher, S. E.; Zhang, S. B.; Wei, Su-H.; Limpijumngong, S. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped ZnO Films Grown by MOCVD. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**, p. 43–83, 2006.
- [21] Radecka, M.; Rekas, M.; Tenczek-Zajac, A.; Zakrzewska, K. Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO₂ photoanodes in water photolysis. **Journal of Power Sources**, v. 181(1), p. 46–55, 2008.
- [22] Wetchakun, K.; Wetchakun, N.; Sakulsermsuk, S. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 2019.
- [23] Ruan, H. B.; Fang, L.; Qin, G. P.; Yang, T. Y.; Li, W. J.; Wu, F.; Saleem, M.; Kong, C. Y. Room-temperature ferromagnetism in N⁺-implanted ZnO:Mn thin films. **Solid State Communications**, v. 152(17), p. 1625–1629, 2012.
- [24] Mah, C. F.; Yam, F. K.; Hassan, Z. Investigation and Characterization of ZnO Nanostructures Synthesized by Electrochemical Deposition. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 83–90, 2016.
- [25] Yan, H.; Wang, Z.; Yao, M.; Yao, X. Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 23(4), p. 402–407, 2013.
- [26] Shriver, D.F.; Atkins, P.W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.
- [27] Silva, I. M. P.; Byzyski, G.; Ribeiro, C.; Longo, E. Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO:N). **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 417, p. 89–100, 2016.
- [28] Costa, M. J. S.; Costa, G. S.; Lima, A. E. B.; Luz Jr, G. E.; Longo, E.; Cavalcante, L. S.; Santos, R. S. Investigation of charge recombination lifetime in γ -WO₃ films modified with Ag₀ and Pt₀ nanoparticles and its influence on photocurrent density. **Ionics**, v. 24 (10), p. 3291–3297, 2018.
- [29] Trench, A. B.; Machado, T. R.; Gouveia, A. F.; Assis, M.; Trindade, L. G.; Santos, C.; Perrin, A.; Perrin, C.; Oliva, M.; Andrés, J.; Longo, E. Connecting structural, optical, and electronic properties and photocatalytic activity of Ag₃PO₄:Mo complemented by DFT calculations. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 238, p. 198–211, 2018.
- [30] Paul Guin, J.; Bhardwaj, Y. K.; Varshney, L. Mineralization and biodegradability enhancement of Methyl Orange dye by an effective advanced oxidation process. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 122, p. 153–157, 2017.

- [31] Samadi, M.; Zirak, M.; Naseri, A.; Khorashadizade, E.; Moshfegh, A. Z. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis,” **Thin Solid Films**, v. 605, p. 2–19, 2016.
- [32] Özgür, Ü.; Avrutin, V.; Morkoç, H. Chapter 16 - Zinc oxide materials and devices grown by MBE. **Molecular Beam Epitaxy**, p. 369-416, 2013.
- [33] Di Valentin, C.; Pacchioni, G. Spectroscopic properties of doped and defective semiconducting oxides from hybrid density functional calculations. **Accounts of Chemical Research**, v. 47 (11), p. 3233–3241, 2014.
- [34] Dai, Q.; Jiang, L.; Luo, X. Electrochemical oxidation of rhodamine B: Optimization and degradation mechanism. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12 (5), p. 4265–4276, 2017.
- [35] Zayed, M.; Ahmed, A. M.; Shaban, M. Synthesis and characterization of nanoporous ZnO and Pt/ZnO thin films for dye degradation and water splitting applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44 (33), p. 17630–17648, 2019.
- [36] Rehman, S.; Ullah, R.; Butt, A. M.; Gohar, N. D. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170 (2-3), p. 560–569, 2009.
- [37] Rodwihok, C.; Choopun, S.; Ruankham, P.; Gardchareon, A.; Phadungdhithhada, S.; Wongratanaphisan, D. UV sensing properties of ZnO nanowires/nanorods, **Applied Surface Science**, v. 477, p. 159–165, 2019.
- [38] Laurenti, M.; Cauda, V. Porous zinc oxide thin films: Synthesis approaches and applications. **Coatings**, v. 8 (2), 2018.
- [39] More, N. R.; Chanshetti, U. B.; Aurangabad, B.; Dnyaneshwar, S.; Newasa, M. Review Article on ZnO thin films by Spray Pyrolysis. **International Journal of Chemical and Physical Sciences**, v. 7, p. 51-54, 2014.
- [40] Gadioli, G. Z. Comparative study on the properties of ZnO nanowires and nanocrystalline thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 213, p. 59–64, 2012.
- [41] Qadir, A. M.; Erdogan, I. Y. Structural properties and enhanced photoelectrochemical performance of ZnO films decorated with Cu₂O nanocubes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44 (34), p. 18694–18702, 2019.
- [42] Gaillard, N.; Chang, Y.; Deangelis, A.; Higgins, S.; Braun, A. A nanocomposite photoelectrode made of 2.2 eV band gap copper tungstate (CuWO₄) and multi-wall carbon nanotubes for solar-assisted water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38 (8), p. 3166–3176, 2013.
- [43] Xiao, F.; Hangarter, C.; Yoo, B.; Rheem, Y.; Lee, K. H.; Myung, N. V. Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures. **Electrochimica Acta**, v. 53 (28), p. 8103–8117, 2008.
- [44] Han, C.; Yang, M. Q.; Weng, B.; Xu, Y. J. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16 (32), p. 16891–16903, 2014.
- [45] Mohamed, R. M.; Barakat, M. A. Enhancement of Photocatalytic Activity of ZnO/SiO₂ by Nanosized Pt for Photocatalytic Degradation of Phenol in Wastewater. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, p. 1-8, 2012.
- [46] Jana, T. K.; Pal, A.; Chatterjee, K. Magnetic and photocatalytic study of Co₃O₄–ZnO nanocomposite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 653, p. 338-344, 2015.
- [47] Dai, P.; tao Yan, T.; xin Yu, X.; man Bai, Z.; zai Wu, M. Two-Solvent Method Synthesis of NiO/ZnO Nanoparticles Embedded in Mesoporous SBA-15: Photocatalytic Properties Study. **Nanoscale Research Letters**, v. 11 (1), 2016.
- [48] Sharma, B. L. Ion Implantation into GaAs. **Defence Science Journal**, v. 39 (4), p. 353–365, 1989.
- [49] Geetha, N.; Sivaranjani, S.; Ayeshamariam, A.; Kissinger, J. S.; Arasu, M. V.;

- Jayachandran, M. ZnO doped Oxide Materials: Mini Review. **Fluid Mechanics: Open Access**, v. 3 (141), p. 1-6, 2016.
- [50] Lu, Y.; Lin, Y.; Xie, T.; Shi, S.; Fan, H.; Wang, D. Enhancement of visible-light driven photoresponse of Mn/ZnO system: photogenerated charge transfer properties and photocatalytic activity. **Nanoscale**, v. 4, p. 6393-6400, 2012.
- [51] Look, D. C. Doping and Defects in ZnO. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures**, p. 21-42, 2006.
- [52] Bhattacharya, G.; Sankaran, K. J.; Srivastava, S. V.; Thomas, J. P.; Deshmukh, S.; Pobedinskas, P.; Singh, S. P.; Leung, K. T.; Van Bael, M. K.; Haenen, K.; Roy, S. S. Probing the flat band potential and effective electronic carrier density in vertically aligned nitrogen doped diamond nanorods via electrochemical method. **Electrochimica Acta**, v. 246, p. 68-74, 2017.
- [53] Shankar, K.; Tep, K. C.; Mor, G. K.; Grimes, C. A. An electrochemical strategy to incorporate nitrogen in nanostructured TiO₂ thin films: Modification of bandgap and photoelectrochemical properties. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39 (11), p. 2361-2366, 2006.
- [54] Macías-Sánchez, J. J.; Hinojosa-Reyes, L.; Caballero-Quintero, A.; de la Cruz, W.; Ruiz-Ruiz, E.; Hernández-Ramírez, A.; Guzmán-Mar, J. L. Synthesis of nitrogen-doped ZnO by sol-gel method: Characterization and its application on visible photocatalytic degradation of 2,4-D and picloram herbicides. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 14 (3), p. 536-542, 2015.
- [55] Sudrajat, H.; Hartuti, S. Easily separable N-doped ZnO microspheres with high photocatalytic activity under visible light. **Materials Research Bulletin**, v. 102 (2010), p. 319-323, 2018.
- [56] Yu, Z.; Yin, L.-C.; Xie, Y.; Liu, G.; Ma, X.; Cheng, H.-M. Crystallinity-dependent substitutional nitrogen doping in ZnO and its improved visible light photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 400, p. 18 - 23, 2013.
- [57] Rajbongshi, B. M.; Ramchiary, A.; Samdarshi, S. Influence of N-doping on photocatalytic activity of ZnO nanoparticles under visible light irradiation. **Materials Letters**, v. 134, p. 111-114, 2014.
- [58] Chen, X.; Shen, S.; Guo, L.; Mao, S. S. Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation. **Chemical Reviews**, v. 110 (11), p. 6503-6570, 2010.
- [59] Kumari, R.; Sahai, A.; Goswami, N. Effect of nitrogen doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 25 (4), p. 300-309, 2015.
- [60] Nischk, M.; Mazierski, P.; Wei, Z.; Siuzdak, K.; Kouame, N. A.; Kowalska, E.; Remita, H.; Zaleska-Medynska, A. Enhanced photocatalytic, electrochemical and photoelectrochemical properties of TiO₂ nanotubes arrays modified with Cu, AgCu and Bi nanoparticles obtained via radiolytic reduction. **Applied Surface Science**, v. 387, p. 89-102, 2016.
- [61] Tiron, V.; Velicu, I. L.; Stanescu, D.; Magnan, H.; Sirghi, L. High visible light photocatalytic activity of nitrogen-doped ZnO thin films deposited by HiPIMS. **Surface and Coatings Technology**, v. 324, p. 594-600, 2017.
- [62] Di Valentin, C.; Pacchioni, G. Spectroscopic properties of doped and defective semiconducting oxides from hybrid density functional calculations. **Accounts of Chemical Research**, v. 47 (11), p. 3233-3241, 2014.
- [63] Wu, C. Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 319(1), p. 237-243, 2014.
- [64] Ferrari-Lima, A. M.; De Souza, R. P.; Mendes, S. S.; Marques, R. G.; Gimenes, M. L.;

- Fernandes-Machado, N. R. C. Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts. **Catalysis Today**, v. 241, p. 40–46, 2015.
- [65] Watkinson, A. J.; Murby, E. J.; Costanzo, S. D. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: Implications for environmental discharge and wastewater recycling. **Water Research**, v. 41 (18), p. 4164–4176, 2007.
- [66] Maler, C.; Takashima, K. Comparação entre alguns processos de oxidação avançados na cinética de degradação do efluente bruto de curtume. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 32 (1), p. 97–105, 2011.
- [67] Gaya, U. I. **Principles of Heterogeneous Photocatalysis**. Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids, Springer, p. 1–41, 2013.
- [68] Kegel, J.; Povey, I. M.; Pemble, M. E. Zinc oxide for solar water splitting: A brief review of the material's challenges and associated opportunities. **Nano Energy**, v. 54, p. 409–428, 2018.
- [69] Ibhaddon, A. O.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, p. 189–218, 2013.
- [70] Baccaro, A.; Gutz, I. Fotoeletrocatalise Em Semicondutores: Dos Princípios Básicos Até Sua Conformação À Nanoescala. **Química Nova**, v. 41 (3), p. 326–339, 2017.
- [71] Santos, R. S. (2011) TiO₂ e TiO₂ dopado com ferro: efeitos da inserção do dopante e da segregação de hematita nas propriedades e na atividade fotocatalítica para conversão de energia solar. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas.
- [72] Ojan, i R.; Zarei, E. A new and simple electrochemically assisted photocatalysis sensor of hydrazine using a Ti/TiO₂ electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24 (4), p. 657–662, 2013.
- [73] Beranek, R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO₂-based nanomaterials. **Advances in Physical Chemistry**, v. 2011, pp. 80–83, 2011.
- [74] Batzill, M.; Diebold, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, vol. 79, no. 2–4, pp. 47–154, 2005.
- [75] Oliveira, J. A.; Nogueira, A. E.; Gonçalves, M. C. P.; Paris, E. C.; Ribeiro, C.; Poirier, G. Y.; Giraldi, T. R. Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions. **Applied Surface Science**, v. 433, p. 879–886, 2018.
- [76] Oliveira, H. G.; Ferreira, L. H.; Bertazzoli, R.; Longo, C. Remediation of 17- α -ethinylestradiol aqueous solution by photocatalysis and electrochemically-assisted photocatalysis using TiO₂ and TiO₂/WO₃ electrodes irradiated by a solar simulator. **Water Research**, v. 72, p. 305–314, 2015.
- [77] Gim, S.; Bisquert, J.; Principles, F. B.; Devices, A. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production**, 2016.
- [78] Peiris, T. A. N.; Sagu, J. S.; Yusof, Y. H.; Wijayantha, K. G. U. Microwave-assisted low temperature fabrication of ZnO thin film electrodes for solar energy harvesting. **Thin Solid Films**, v. 590, p. 293–298, 2015.
- [79] Ismail, A. H.; Abdullah, A. H.; Sulaiman, Y. Physical and electrochemical properties of ZnO films fabricated from highly cathodic electrodeposition potentials. **Superlattices Microstruct.**, v. 103 (3), p. 171–179, 2017.
- [80] Rajpal, S.; Kumar, S. R. Effect of Annealing on Nano crystalline ZnO Thin Film Developed by Electro deposition Method. **Mater. Today Proc.**, v. 4 (2), p. 3754–3759, 2017.
- [81] Fan, J. C.; Sreekanth, K. M.; Xie, Z.; Chang, S. L.; Rao, K. V. P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**, v. 58 (6), p.

- 874–985, 2013.
- [82] Byzynski, G.; Melo, C.; Volanti, D. P.; Ferrer, M. M.; Gouveia, A. F.; Ribeiro, C.; Andrés, J.; Longo, E. The interplay between morphology and photocatalytic activity in ZnO and N-doped ZnO crystals. **Materials & Design**, v. 120, p. 363–375, 2017.
- [83] Kim, Y. S.; Park, C. H. Rich variety of defects in ZnO via an attractive interaction between O vacancies and Zn interstitials: Origin of n-type doping. **Physical Review Letters**, v. 102 (8), p. 1–4, 2009.
- [84] Ahn, K. -S.; Yan, Y.; Lee, S. -H.; Deutsch, T.; Turner, J.; Tracy, C. E.; Perkins, C. L.; Al-Jassim, M. Photoelectrochemical Properties of N-Incorporated ZnO Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 154 (9), p. B956, 2007.
- [85] X. Ren et al., Dang, W.; Ma, K.; Zhu, X.; Zi, W.; Jia, L.; Liu, B.; Zhang, X.; Xiao, F.; Yang, H.; Yang, Z.; Liu, S. Superior texture-controlled ZnO thin film using electrochemical deposition. **Solar Energy**, v. 125, p. 192–197, 2016.
- [86] Allami, S.; Abid Ali, Z. D.; Li, Y.; Hamody, H.; Jawad, B. H.; Liu, L.; Li, T. Photoelectrochemical performance of N-doped ZnO branched nanowire photoanodes. **Heliyon**, v. 3 (10), p. e00423, 2017.
- [87] Lee, K. S.; Park, C. W.; Kim, J. D. Electrochemical properties and characterization of various ZnO structures using a precipitation method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 512, p. 87–92, 2017.
- [88] Spadavecchia, F.; Ardizzone, S.; Cappelletti, G.; Falciola, L.; Ceotto, M.; Lotti, D. Investigation and optimization of photocurrent transient measurements on nano-TiO₂. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43 (2), p. 217–225, 2013.
- [89] Ma, Z.; Linnenberg, O.; Rokicinska, A.; Kustrowski, P.; Slabon, A. Augmenting the photocurrent of CuWO₄ photoanodes by heat treatment in the nitrogen atmosphere. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122 (34), p. 19281–19288, 2018.
- [90] Lima, A. E. B.; Costa, M. J. S.; Santos, R. S.; Batista, N. C.; Cavalcante, L. S.; Longo, E.; Luz Jr., G. E. Facile preparation of CuWO₄ porous films and their photoelectrochemical properties. **Electrochimica Acta**, v. 256, p. 139–145, 2017.
- [91] Sambur, J. B.; Chen, T-Y.; Choudhary, E.; Chen, G.; Nissen, E. J.; Thomas, E. M.; Zou, N.; Chen, P. Sub-particle reaction and photocurrent mapping to optimize catalyst-modified photoanodes. **Nature**, v. 530, n. 7588, p. 77-80, 2016.
- [92] Hepel, M.; Hazelton, S. Photoelectrocatalytic degradation of diazo dyes on nanostructured WO₃ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 5278–5291, 2005.
- [93] Giménez, S.; Bisquert, J. **Photoelectrochemical Solar Fuel Production**. Springer, 2016.
- [94] Chen, H.; Leng, W.; Xu, Y. Enhanced visible-light photoactivity of CuWO₄ through a surface-deposited CuO. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 19, p. 9982–9989, 2014.
- [95] Costa, M. J. S.; Costa, G. S.; Lima, A. E. B.; Luz Jr., G. E.; Longo, E.; Cavalcante, L. S.; Santos, R. S. Photocurrent Response and Progesterone Degradation by Employing WO₃ Films Modified with Platinum and Silver Nanoparticles. **Chempluschem**, v. 83 (12), p. 1153–1161, 2018.
- [96] Chang, Y. C.; Chen, C. M.; Guo, J. Y. Fabrication of novel ZnO nanoporous films for efficient photocatalytic applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 356, p. 340–346, 2018.
- [97] Yang, X.; Wolcott, A.; Wang, G.; Sobo, A.; Fitzmorris, R. C.; Qian, F.; Zhang, J. Z.; Li, Y. Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. **Nano Letters**, v. 9 (6), p. 2331–2336, 2009.
- [98] Dos Santos, A. B. K.; Claro, E. M. T.; Montagnolli, R. N.; Cruz, J. M.; Lopes, P. R. M.;

- Bidoia, E. D. Electrochemically assisted photocatalysis: Highly efficient treatment using thermal titanium oxides doped and non-doped electrodes for water disinfection. **Journal of environmental management**, v. 204, p. 255–263, 2017.
- [99] Gionco, C.; Fabbri, D.; Calza, P.; Paganini, M. C. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Tests of N-Doped Zinc Oxide: A New Interesting Photocatalyst. **Journal of Nanomaterials**, v. 2016, p. 1-7, 2016.
- [100] Yu, W.; Zhang, J.; Peng, T. New insight into the enhanced photocatalytic activity of N-, C- and S-doped ZnO photocatalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 220–227, 2016.
- [101] Jose, A.; Devi, K. R. S.; Pinheiro, D.; Narayana, S. L. Electrochemical synthesis, photodegradation and antibacterial properties of PEG capped zinc oxide nanoparticles. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 187, p. 25–34, 2018.
- [102] Samad, A.; Ahsan, S.; Tateishi, I.; Furukawa, M.; Katsumata, H.; Suzuki, T.; Kaneco, S. Indirect photocatalytic reduction of arsenate to arsenite in aqueous solution with TiO₂ in the presence of hole scavengers. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26 (3), p. 529–533, 2018.
- [103] Kumar, K. V.; Porkodi, K.; Rocha, F. Langmuir-Hinshelwood kinetics - A theoretical study. **Catalysis Communications**, v. 9 (1), p. 82–84, 2008.