

## FOTOCATALISADORES DE ZnO:N UTILIZADOS EM FOTOSSÍNTESE ARTIFICIAL

Jéssica A. Oliveira<sup>a,b</sup>, André E. Nogueira<sup>a</sup>, Elaine C. Paris<sup>a</sup>, Caue Ribeiro<sup>a</sup>, Gael Y. Poirier<sup>b</sup>,  
Tania R. Giraldi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Alfenas, Rodovia José Aurélio Vilela 11999, Cidade Universitária, 37715-400, Poços de Caldas, MG, Brasil

<sup>b</sup>Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil  
jessicarianeoliveira@hotmail.com

**Classificação:** Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio.

### Resumo

Óxido de zinco dopado com nitrogênio (ZnO:N) é um material promissor para utilização em reações fotocatalíticas, destacando-se as reações de fotorredução do CO<sub>2</sub> (ou fotossíntese artificial). Assim, ZnO e ZnO:N na fase *wurtzita* foram sintetizados pelo Método dos Precursores Poliméricos e ureia foi utilizada como fonte de nitrogênio. Diferentes tratamentos térmicos (450 °C ou 500 °C por 2 h, 12 h ou 24 h) foram empregados com a finalidade de se observar os efeitos sobre a presença de contaminantes na superfície, cristalinidade e atividade fotocatalítica dos materiais. Observou-se que as diferentes condições de tratamento térmico influenciaram na separação de cargas (elétron e buraco) e, conseqüentemente, na fotoatividade dos fotocatalisadores, visto que as amostras que tiveram maior produção de CH<sub>4</sub> foram as obtidas em menores tempos de tratamento térmico (2 h).

**Palavras-chave:** Fotossíntese artificial; ZnO:N; CO<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>.

### ZnO:N PHOTOCATALYSTS APPLIED IN ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS

#### Abstract

N-doped ZnO (ZnO:N) is a prospective material for photocatalytic reactions such as CO<sub>2</sub> photoreduction (or artificial photosynthesis). Thus, the wurtzite-type materials were prepared by the Polymeric Precursor Method, using urea as nitrogen source. Different heat treatments (450 °C or 500 °C for 2 h, 12 h or 24 h) were used to observe their effects on the surface decontamination, crystallinity and photocatalytic performance. It was noticed that the different annealing conditions influenced the charge separation (electron and hole) and consequently the photoactivity of the photocatalysts since the materials that produced more CH<sub>4</sub> were those annealed at lower heat treatment times (2 h).

**Keywords:** Artificial photosynthesis; ZnO:N; CO<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub>.

**Publicações relacionadas:** “Photoactivity of N-doped ZnO nanoparticles in oxidative and reductive reactions” (Artigo aceito em “Applied Surface Science”).

## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a comunidade científica tem procurado produzir tecnologias que permitam o desenvolvimento sustentável da sociedade. Enquanto alguns estudos procuram desenvolver tecnologias para a remediação ambiental, outros almejam estudar meios de produzir energia limpa. Uma alternativa é a utilização de processos fotocatalíticos que empregam como fotocatalisadores os semicondutores. Quando esses materiais são iluminados com luz ultravioleta (UV) ou visível, com energia igual ou maior do que à do *band gap*, um elétron da banda de valência é transferido para a banda de condução, criando um buraco na banda de valência. Os pares elétron/buraco formados podem se recombinar ou participar de reações redox: enquanto os buracos fotogerados podem oxidar moléculas de água e formar radicais hidroxila (capazes de mineralizar compostos orgânicos), os elétrons fotogerados podem reagir com moléculas adsorvidas de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) e reduzir o

mesmo a outros compostos com valor agregado, tais como monóxido de carbono, metano, metanol, etanol e formaldeído (DAS, DAUD, 2014; LOW, CHENG, YU, 2017).

Os semicondutores mais comumente aplicados em fotocatalise são o  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  devido aos seus baixos custos e alta atividade fotocatalítica, porém, em condições otimizadas, o  $\text{ZnO}$  pode ser mais fotoativo do que o  $\text{TiO}_2$  (GIRALDI et al., 2011; ZHAO et al., 2016). O  $\text{ZnO}$  é um semicondutor do tipo *n* com estrutura cristalina hexagonal do tipo *wurtzita* e *band gap* de aproximadamente 3,2 eV. Modificações na estrutura eletrônica do  $\text{ZnO}$  podem ser realizadas pela dopagem com outros elementos, tais como nitrogênio, carbono, enxofre e gálio (CHEN et al., 2008; LU et al., 2006; YAN et al., 2007). Os semicondutores extrínsecos obtidos pela dopagem do  $\text{ZnO}$  com nitrogênio ( $\text{ZnO:N}$ ) são promissores por em geral apresentarem maior estabilidade, já que o nitrogênio possui raio iônico e eletronegatividade similares ao oxigênio. Ao contrário do  $\text{ZnO}$  puro,  $\text{ZnO:N}$  se comporta como um semicondutor do tipo *p* (ZHANG et al., 2015; ZHU et al., 2010), podendo ser utilizado em diferentes tipos de reações fotocatalíticas (CHEN et al., 2008; QIN et al., 2011).

Na literatura é possível encontrar rotas para a dopagem com nitrogênio a partir da degradação de ureia (fonte de nitrogênio) durante a calcinação da solução contendo o íon metálico complexado. Esse método, derivado do Método dos Precursores Poliméricos (MMP), foi demonstrado com sucesso para nanopartículas de  $\text{ZnO:N}$  e  $\text{TiO}_2:\text{N}$  (ABU BAKAR, BYZYNSKI, RIBEIRO, 2016; SILVA et al., 2016). Assim, o objetivo deste trabalho é sintetizar  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZnO:N}$  pelo MMP e avaliar a influência das condições de tratamento térmico nas propriedades fotocatalíticas dos materiais sintetizados na reação de redução do  $\text{CO}_2$ , sob irradiação UV.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

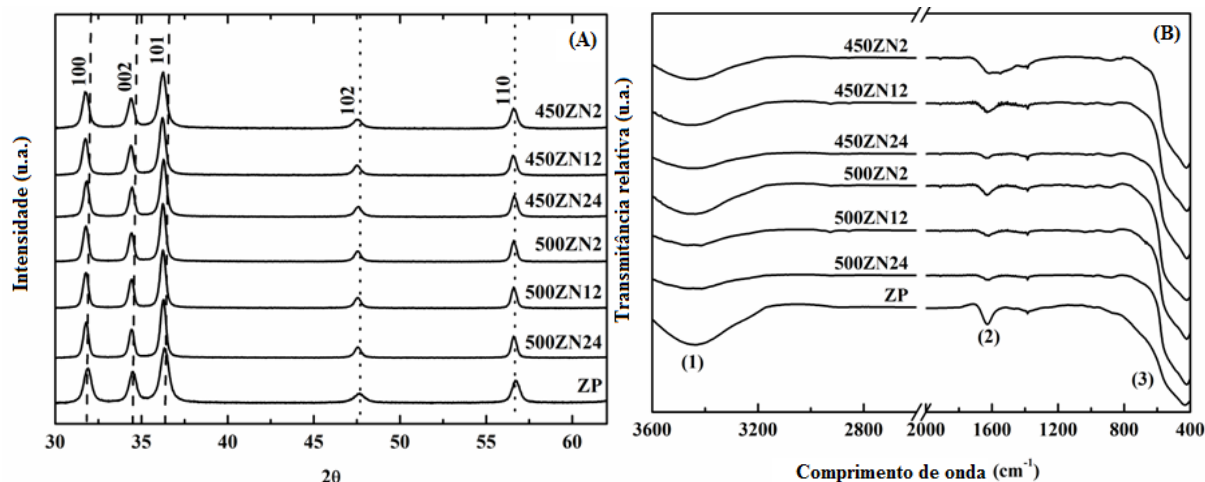
Para a síntese do  $\text{ZnO}$  puro (ZP), acetato de zinco foi misturado com ácido cítrico. Então, à mistura foi adicionado álcool etílico e, em seguida, etilenoglicol para promover a polimerização. Posteriormente à evaporação do solvente, o sistema foi submetido a 300 °C por 2 h e a 400 °C por 2 h. Um procedimento similar foi utilizado para a obtenção de  $\text{ZnO:N}$ , porém, nesse caso ureia (fonte de nitrogênio) foi adicionada à solução anteriormente à adição do etilenoglicol. O solvente também foi evaporado e o sistema submetido a 300 °C por 2 h, sendo que o material restante foi dividido em seis porções iguais e cada uma delas foi submetida a uma condição diferente de temperatura (450 °C ou 500 °C) e tempo (2 h, 12 h ou 24 h). As amostras dopadas foram abreviadas de XZNY, em que X é a temperatura de tratamento térmico, ZN é relativo à  $\text{ZnO:N}$  e Y é o tempo de tratamento térmico. Destaca-se que todas as rampas de aquecimento foram de 1 °C/min. As amostras sintetizadas de  $\text{ZnO}$  e  $\text{ZnO:N}$  foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Em relação à fotoredução do  $\text{CO}_2$ , os ensaios foram realizados em reator batelada de 250 mL e sob luz UV (lâmpada 80 W). Dispersões foram preparadas pela adição de 100 mg de fotocatalisador ( $\text{ZnO}$  ou  $\text{ZnO:N}$ ) em 100 mL de NaOH 0,1 M, sendo que a solução de NaOH foi utilizada para auxiliar na dissolução de  $\text{CO}_2$  em meio aquoso (MIZUNO et al., 1996). Destaca-se que anteriormente ao início da reação,  $\text{CO}_2$  foi borbulhado (0,6 L/min) no sistema durante 20 min e alíquotas (200  $\mu\text{L}$ ) da fase gasosa foram coletadas em diferentes tempos de irradiação e analisadas em cromatógrafo gasoso. A fotoatividade das amostras na redução do  $\text{CO}_2$  foi monitorada pela produção de metano ( $\text{CH}_4$ ).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

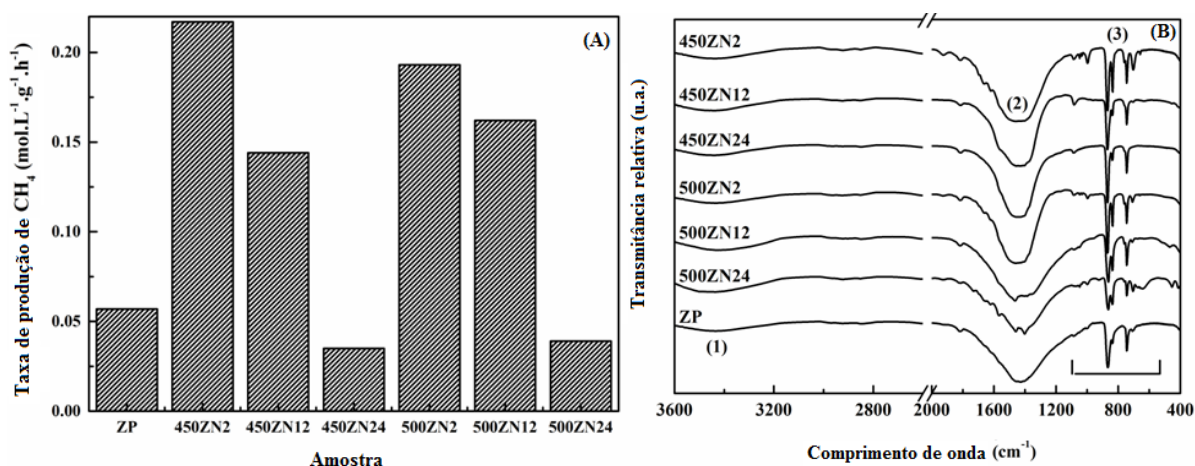
A Fig. 1(a) ilustra os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados. Observa-se que todas as amostras apresentaram somente picos de difração correspondentes à fase *wurtzita* do  $\text{ZnO}$  (JCPDS 36-1451), sendo que foi verificado deslocamentos dos picos {100} e {101} para menores ângulos nas amostras dopadas. Já os picos {102} e {110} não exibiram nenhum deslocamento, indicando que houve uma distorção da célula primária do  $\text{ZnO}$  e que o nitrogênio provavelmente se inseriu na rede cristalina do material. Ou seja, uma vez que os deslocamentos foram observados somente nas amostras dopadas, pode-se sugerir que houve dopagem com nitrogênio em todos os fotocatalisadores. Já a Fig. 1(b) ilustra os espectros FTIR das partículas, observando-se bandas em torno de 3438, 1628 e 427  $\text{cm}^{-1}$ , as quais são relacionadas, respectivamente, aos estiramentos O–H, H–O–H e Zn–O (GIRALDI et al., 2011; SILVERSTEIN, BASSLER, MORRILL; 1991). Nota-se que as

partículas tratadas termicamente em maiores temperaturas e tempos em geral exibiram menores bandas associadas com espécies adsorvidas em suas superfícies.



**Figura 1.** (A) Difratoograma de raios X e (B) espectros FTIR. Os números entre parênteses se referem às bandas: (1)  $\nu$  O–H, (2)  $\delta$  O–H e (3)  $\nu$  Zn–O

A Figura 2 (a) ilustra a taxa de produção de  $\text{CH}_4$  a partir da fotossíntese artificial do  $\text{CO}_2$ . Verifica-se que as partículas obtidas em menores tempos de tratamento térmico exibiram maior tendência de produzir  $\text{CH}_4$ , já que maiores quantidades de  $\text{CH}_4$  foram obtidas por 450ZN2 e 500ZN2. Além disso, a possível presença de nitrogênio na rede cristalina do ZnO afetou positivamente a atividade fotocatalítica do semiconductor, visto que ZP apresentou uma das menores taxas de produção de  $\text{CH}_4$ . Já a Figura 2 (b) ilustra os espectros FTIR que foram obtidos posteriormente aos ensaios de fotorredução do  $\text{CO}_2$ . Comparando-se os espectros FTIR anteriormente (Figura 1 (b)) e posteriormente (Figura 2 (b)) à reação, observa-se que os gráficos são consideravelmente diferentes. Após a fotorredução do  $\text{CO}_2$ , as amostras diminuíram a intensidade relativa das bandas O–H, sugerindo que esses grupos foram consumidos durante a fotocatalise, como é requerido pela reação. Observam-se também intensidades relativas elevadas nas bandas de estiramento e deformação C–H. Essas bandas podem ser relacionadas com espécies adsorvidas durante o processo de fotorredução, ou seja, durante a reação,  $\text{CO}_2$  adsorvido na superfície do fotocatalisador reage com os elétrons para produzir radicais de dióxido de carbono ( $\cdot\text{CO}_2^-$ ), que em seguida reagem com  $\text{H}^+$  para formar radicais  $\cdot\text{CH}_2$ , sendo que estes últimos formam  $\text{CH}_4$  (KWAK, KANG, 2015).



**Figura 2.** (A) Taxa de produção de  $\text{CH}_4$  e (B) espectros FTIR posteriormente à fotorredução de  $\text{CO}_2$ . Os números entre parênteses se referem às bandas: (1)  $\nu$  O–H, (2)  $\delta$  C–H e (3)  $\nu$  C–H.

#### 4 CONCLUSÃO

ZnO e ZnO:N foram sintetizados pelo MPP, usando ureia como precursor de nitrogênio, e utilizados como fotocatalisadores na reação de redução do CO<sub>2</sub>. Observou-se que o tratamento térmico afetou a fotoatividade dos materiais, visto que as amostras submetidas a menores tempos de tratamento térmico (450ZN2 e 500ZN2) exibiram maior taxa de produção de CH<sub>4</sub>. Além disso, o mecanismo de reação provavelmente envolve a produção de radicais de dióxido de carbono ( $\cdot\text{CO}_2$ ), que por sua vez reagem com H<sup>+</sup> para formar radicais  $\cdot\text{CH}_2$ , sendo que estes últimos formam CH<sub>4</sub>.

#### AGRADECIMENTOS

Agradece-se o apoio financeiro das agências de fomento CAPES, CNPq (Proc. 444117/2014-8) e FAPESP (Proc. 2014/09014-7 e Proc. 2015/14330-8).

#### REFERÊNCIAS

- ABU BAKAR, S.; BYZYNSKI, G.; RIBEIRO, C. Synergistic effect on the photocatalytic activity of N-doped TiO<sub>2</sub> nanorods synthesised by novel route with exposed (110) facet. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 666, p. 38-49, 2016.
- CHEN S. F. et al. Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 2478-2484, 2008.
- DAS, S.; DAUD, W. Photocatalytic CO<sub>2</sub> transformation into fuel: A review on advances in photocatalyst and photoreactor. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 765-805, 2014.
- GIRALDI, T. R., et al. Annealing Effects on the Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 11, p. 3635-3640, 2011.
- KWAK, B. S.; KANG, M. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O using perovskite CaxTiyO<sub>3</sub>. *Applied Surface Science*, v. 337, p. 138-144, 2015.
- LOW, J. X.; CHENG, B.; YU, J. G. Surface modification and enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction performance of TiO<sub>2</sub>: A review. *Applied Surface Science*, v. 392, p. 658-686, 2017.
- LU, J. F., et al. Synthesis of N-Doped ZnO by grinding and subsequent heating ZnO-urea mixture. *Powder Technology*, v. 162, p. 33-37, 2006.
- MIZUNO, T. et al. Effect of CO<sub>2</sub> pressure on photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub> in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, v. 98, p. 87-90, 1996.
- QIN, H. C., et al. Photocatalytic activity of heterostructures based on ZnO and N-Doped ZnO. *Acs Applied Materials & Interfaces*, v. 3, p. 3152-3156, 2011.
- SILVA, I. M. P., et al. Different dye degradation mechanisms for ZnO and ZnO doped with N (ZnO:N). *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, v. 417, p. 89-100, 2016.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 1991. 340 p.
- YAN, Y., et al. Band gap reduction of ZnO for photoelectrochemical splitting of water. *Solar Hydrogen and Nanotechnology*, v. 6650, p. H6500-H6500, 2007.
- ZHANG, P., et al. The origin of the similar to 274 cm<sup>-1</sup> additional Raman mode induced by the incorporation of N dopants and a feasible route to achieve p-type ZnO:N thin films. *Applied Surface Science*, v. 327, p. 154-158, 2015.
- ZHAO, J., et al. Phase-dependent enhancement for CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction over CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts. *Catalysis Science & Technology*, v. 6, p. 7967-7975, 2016.
- ZHU, X. M., et al. Photoluminescence and resonant Raman scattering in N-doped ZnO thin films. *Optics Communications*, v. 283, p. 2695-2699, 2010.