



**Universidade de  
Aveiro  
2017**

Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica

**Inês Esteves de  
Oliveira**

**Síntese de nanotubos de carbono dopados com  
azoto para aplicações de oxidação fotocatalítica**





**Universidade de  
Aveiro**  
2017

Departamento de Engenharia de Materiais e  
Cerâmica

**Inês Esteves de  
Oliveira**

**Síntese de nanotubos de carbono dopados com  
azoto para aplicações de oxidação fotocatalítica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Rui Ramos Ferreira e Silva, Professor Associado do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro, e co-orientação da Doutora Ana Violeta Girão, bolsreira de pós-doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.



## **o júri**

presidente

### **Professor Doutor Jorge Ribeiro Frade**

professor catedrático do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro

### **Doutora Cláudia Gomes da Silva**

investigadora auxiliar do Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

### **Doutora Ana Violeta Girão**

bolseira de pós-doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

Gostaria de agradecer ao Professor Dr. Rui Silva por me ter orientado neste trabalho e também à Dra. Violeta Girão por toda a orientação, apoio e conhecimento que me deu ao longo deste trabalho.

Ao Professor Dr. Joaquim Faria, à Dra. Cláudia Silva e aos restantes membros do Laboratório de Catálise e Materiais (LCM) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) por todo o apoio e disponibilidade durante a realização dos ensaios de fotocatalise.

Ao Dr. Ricardo Silva por todo o apoio e disponibilidade para a realização deste trabalho e aos restantes colegas de laboratório por me ajudarem quando precisava.

Ao meu pai por me ter orientado em alguns aspetos importantes, à minha família e aos meus amigos pela paciência que tiveram comigo durante a realização deste trabalho.





## palavras-chave

VACNTs, Fotocatálise, ZnO, ALD, Nanocompósitos, Fenol

## resumo

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver fotocatalisadores baseados em nanotubos de carbono alinhados verticalmente (VACNTs) de forma a degradar poluentes, particularmente o fenol.

Produziram-se VACNTs não dopados e dopados com azoto (N-VACNTs), com dois teores de dopagem, por deposição química em fase vapor num reator de paredes quentes (TCVD). Os nanomateriais foram testados como catalisadores na oxidação fotocatalítica do fenol. As amostras, antes e após os ensaios fotocatalíticos, foram caracterizadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), de transmissão (TEM) e por espectroscopia de dispersão de Raman.

Ao contrário dos VACNTs não dopados, nos quais não se observou atividade fotocatalítica relevante, com os N-VACNTs de dopagem máxima obteve-se uma degradação de 25% do fenol, com o catecol como único produto da reação.

Com o intuito de melhorar a atividade catalítica dos VACNTs, os mesmos foram utilizados em nanocompósitos resultantes da sua decoração com ZnO sintetizado por deposição por camada atómica (ALD), com 50 e 100 ciclos. Nas amostras de N-VACNTs/ZnO com maior quantidade de ZnO (100 ciclos), verificou-se um aumento significativo na degradação do fenol, cerca de 38 %, para o mesmo tempo de reação anteriormente testado. Uma vez mais, o catecol foi o produto maioritário resultante da degradação do fenol.

A aplicação de VACNTs, N-VACNTs e respetivos nanocompósitos com ZnO na oxidação fotocatalítica do fenol foi alcançada pela primeira vez. A otimização dos nanocompósitos, possivelmente associada ao aumento do teor em ZnO, permitirá que estes nanomateriais apresentem uma maior e melhor atividade fotocatalítica na degradação de poluentes.



**keywords**

VACNTs, Photocatalysis, ZnO, ALD, Nanocomposites, Phenol

**abstract**

The main objective of this work was the development of vertically aligned carbon nanotubes (VACNTs) as photocatalysts in the degradation of pollutants such as phenol.

VACNTs and N-doped VACNTs, with two different nitrogen doping quantities, were prepared by thermal chemical vapour deposition (TCVD). These nanomaterials were tested as catalysts in the oxidative photocatalysis of phenol. Before and after the photocatalysis essays, the samples were characterized by scanning and transmission electron microscopies (SEM and TEM) and Raman dispersion spectroscopy.

Unlike the undoped VACNTs, which did not present relevant photocatalytic activity, the N-VACNTs with maximum doping degraded 25% of phenol, with catechol as the main resulting by-product.

In order to improve the photocatalytic activity of the VACNTs, the latter were decorated with ZnO by atomic layer deposition (ALD), with 50 and 100 cycles. The resulting nanocomposites were tested and N-VACNTs decorated with ZnO (100 cycles) led to a 38% of phenol degradation. Again, catechol was the main obtained by-product.

For the first time, VACNTs, N-VACNTs and respective nanocomposites decorated with ZnO by ALD were successfully tested as photocatalysts in the degradation of phenol. Tailoring these nanocomposites with higher ZnO decoration will potentially increase and improve their photocatalytic activity in the degradation of pollutants.



# Índice

Índice de figuras .....	iii
Índice de tabelas.....	vii
Lista de Abreviaturas .....	ix
Introdução .....	1
Capítulo I Revisão Bibliográfica.....	5
I.1 Nanotubos de carbono dopados com azoto alinhados verticalmente (N-VACNTs) .....	7
I.1.1 Síntese por TCVD .....	8
I.1.2 Dopagem com azoto .....	10
I.1.3 Aplicações .....	13
I.2 Síntese de nanocompósitos VACNTs/ZnO .....	14
I.3 Degradação fotocatalítica do fenol.....	16
I.3.1 Fenol e derivados.....	16
I.3.2 Processos Avançados de Oxidação Química (AOP) .....	17
I.3.3 Compósitos de CNTs como semicondutores fotocatalíticos .....	20
Capítulo II Procedimento Experimental.....	25
II.1 Síntese dos VACNTs .....	27
II.1.1 Preparação do substrato por PVD .....	27
II.1.2 Preparação dos VACNTs dopados e não dopados por TCVD.....	29
II.1.3 Caracterização das amostras de VACNTs .....	31
II.2 Síntese dos nanocompósitos VACNTs/ZnO .....	33
II.3 Degradação fotocatalítica do fenol.....	34
Capítulo III Resultados e Discussão.....	39
III.1 Caracterização dos VACNTs.....	41

III.1.1	Filme catalisador de Fe .....	41
III.1.2	VACNTs dopados e não dopados .....	44
III.2	Nanocompósitos de VACNTs/ZnO e N-VACNTs/ZnO .....	50
III.3	Degradação fotocatalítica do fenol .....	58
III.3.1	VACNTs dopados e não dopados .....	58
III.3.2	Nanocompósitos de VACNTs/ZnO .....	65
Capítulo IV	Conclusões e Trabalho Futuro.....	71
	Referências Bibliográficas.....	75

## Índice de figuras

Figura 1 – Imagem de TEM de N-MWCNTs onde é visível a estrutura interna tipo bambu [6].	8
Figura 2 - Esquema ilustrativo da formação de tubos pela: a) ponta; b) base (adaptado de [11]).	10
Figura 3 – Representação esquemática das configurações possíveis para a ligação de azoto nos N-CNTs (adaptado de [14]).	11
Figura 4 - Gráfico representativo de espectros de Raman obtidos para diferentes graus de dopagem de N-VACNTs [6].	13
Figura 5 – Algumas aplicações dos VACNTs.	14
Figura 6 – Imagem de TEM de N-VACNTs após 50 ciclos ALD revestidos com ZnO [28].	15
Figura 7 - Representação gráfica da estrutura molecular do fenol.	16
Figura 8 – Esquema simplificado da degradação do fenol (adaptado de [34]).	17
Figura 9 – Representação esquemática dos principais processos que ocorrem no semiconductor (adaptado de [45]).	19
Figura 10 – Representação do processo fotocatalítico que ocorre nos compósitos CNTs/ZnO (adaptado de [64]).	22
Figura 11 – Imagem da câmara de PVD utilizada.	27
Figura 12 – Imagem do reator de TCVD home-made usado na síntese de nanotubos de carbono.	29
Figura 13 - Gráfico representativo de espectro de dispersão de Raman obtido para VACNTs (a preto) e o respetivo ajuste do espectro (a azul).	33
Figura 14 – Imagem do reator de ALD usado na síntese dos nanocompósitos VACNTs/ZnO.	33
Figura 15 – a) e b) Aspeto do reator cilíndrico utilizado nos ensaios de degradação fotocatalítica do fenol; c) da área exposta da amostra; do reator: d) em posição de ensaio; e) durante um ensaio sob iluminação LED.	36
Figura 16 - Representação gráfica da espessura do filme de Fe em função do tempo de deposição.	42

Figura 17 - Imagens de SEM do topo da superfície do Fe após se retirarem os: a) VACNTs; b) (N-VACNTs) <sub>min</sub> ; c) (N-VACNTs) <sub>máx</sub> do substrato. ....	42
Figura 18 - Distribuição dos diâmetros das nanopartículas de Fe nos: a) VACNTs; b) (N-VACNTs) <sub>min</sub> ; c) (N-VACNTs) <sub>máx</sub> . ....	43
Figura 19 – Imagem de TEM de campo claro onde é visível uma nanopartícula de Fe na ponta de um VACNT dopado com N. ....	44
Figura 20 – Imagens de SEM relativas à Série1 da secção transversal dos: a) VACNTs; b) (N-VACNTs) <sub>min</sub> ; c) (N-VACNTs) <sub>máx</sub> . ....	44
Figura 21 – Imagens de TEM de campo claro: a) vista geral e b) nanotubo dos VACNTs; c) vista geral e d) nanotubo dos (N-VACNTs) <sub>min</sub> ; e) vista geral e d) nanotubo dos (N-VACNTs) <sub>máx</sub> . ....	46
Figura 22 - Gráfico dos espectros de dispersão de Raman obtidos para as amostras de VACNTs. ....	49
Figura 23 – Imagens de SEM dos VACNTs/ZnO de a) 50 ciclos e b) 100 ciclos de ALD; e dos N-VACNTs/ZnO de c) 50 ciclos e d) 100 ciclos de deposição ALD. ....	50
Figura 24 - Imagens de TEM de campo claro da amostra de: VACNTs/ZnO de 50 ciclos a) SE, b) ZC, c) TE, d) imagem que se analisou por EDX, e) espectro de EDX; de VACNTs/ZnO de 100 ciclos f) SE, g) ZC, h) TE, i) imagem que se analisou por EDX, j) espectro de EDX. ....	52
Figura 25 - Imagens de TEM de campo claro da amostra de: N-VACNTs/ZnO de 50 ciclos a) SE, b) ZC, c) TE, d) imagem que se analisou por EDX, e) espectro de EDX; de N-VACNTs/ZnO de 100 ciclos f) SE, g) ZC, h) TE, i) imagem que se analisou por EDX, j) espectro de EDX. ....	53
Figura 26 – Do lado esquerdo, imagens com a seta (a verde) a indicar onde se fez a análise e do lado direito, o respetivo gráfico dessa análise da distância em função dos elementos presentes das amostras: a), b) VACNTs/ZnO 50 ciclos; c), d) VACNTs/ZnO 100 ciclos; e), f) N-VACNTs/ZnO 50 ciclos; g), h) N-VACNTs/ZnO 100 ciclos. ....	55
Figura 27 - Gráfico dos espectros de dispersão de Raman obtidos para as amostras de VACNTs/ZnO. ....	57



Figura 28 – (a) Espectro UV-Vis do fenol e (b) espectro do LED utilizado.....	58
Figura 29 – Gráfico de adsorção do fenol nos nanotubos da Série 2.....	59
Figura 30 - Cromatograma obtido no comprimento de onda de absorção máxima do fenol para os VACNTs da Série 1 após 2 horas do ensaio de adsorção.....	60
Figura 31 - Gráfico da degradação fotocatalítica do fenol nos nanotubos da: a) Série 2; b) Série 1.....	60
Figura 32 - Cromatograma obtido no comprimento de onda de absorção máxima do fenol para os VACNTs da Série 1 após 2 horas do ensaio fotocatalítico. ....	61
Figura 33 - Cromatograma obtido no comprimento de onda de absorção máxima do catecol para os VACNTs da Série 1 após 2 horas do ensaio fotocatalítico..	62
Figura 34 - Imagens de SEM dos ensaios fotocatalíticos das amostras: VACNTs a) da secção transversal, b) de topo em vista geral, c) mais aproximada; (N-VACNTs) <sub>min</sub> d) secção transversal, e) de topo em vista geral, f) mais aproximada; (N-VACNTs) <sub>máx</sub> g) da secção transversal, h) de topo em vista geral, i) mais aproximada. ....	63
Figura 35 – Imagens de SEM dos ensaios de adsorção das amostras: (N-VACNTs) <sub>min</sub> a) vista de topo geral, b) mais aproximada; (N-VACNTs) <sub>máx</sub> c) vista de topo geral, d) mais aproximada. ....	64
Figura 36 - Imagens de SEM dos ensaios fotocatalíticos em água das amostras: VACNTs a) vista de topo geral, b) mais aproximada; N-VACNTs c) vista de topo geral, d) mais aproximada. ....	65
Figura 37 – Gráfico de adsorção do fenol nos nanocompósitos N-VACNTs/ZnO. ....	66
Figura 38 - Gráfico da degradação fotocatalítica do fenol nos nanocompósitos VACNTs/ZnO. ....	66
Figura 39 - Gráfico da degradação fotocatalítica do fenol nos substratos Si/ZnO. ....	67
Figura 40 – Imagem das amostras após o ensaio fotocatalítico: a) VACNTs/ZnO 50 ciclos; b) N-VACNTs/ZnO 50 ciclos; c) VACNTs/ZnO 100 ciclos; d) N-VACNTs/ZnO 100 ciclos. ....	68

Figura 41 - Imagens de SEM dos ensaios fotocatalíticos dos nanocompósitos: VACNTs/ZnO 50 ciclos a) vista de topo geral, b) mais aproximada; VACNTs/ZnO 100 ciclos c) vista de topo geral, d) mais aproximada; N-VACNTs/ZnO 50 ciclos e) vista de topo geral, f) mais aproximada; N-VACNTs/ZnO 100 ciclos g) vista de topo geral, h) mais aproximada. .... 69

Figura 42 - Imagens de SEM dos ensaios de adsorção dos nanocompósitos: N-VACNTs/ZnO 50 ciclos a) vista de topo geral, b) mais aproximada; N-VACNTs/ZnO 100 ciclos c) vista de topo geral, d) mais aproximada..... 70

## Índice de tabelas

Tabela 1 – Algumas propriedades dos MWCNTs. ....	7
Tabela 2 – Parâmetros de deposição do catalisador (Fe) por PVD. ....	28
Tabela 3 – Parâmetros experimentais do pré-tratamento e do crescimento dos CNTs. ....	31
Tabela 4 – Parâmetros experimentais do pré-tratamento e do crescimento dos N-CNTs. ....	31
Tabela 5 – Parâmetros experimentais de crescimento do ZnO por ALD. ....	34
Tabela 6 – Séries de amostras utilizadas nos ensaios de degradação fotocatalítica do fenol. ....	35
Tabela 7 – Medidas de espessura do filme de Fe depositado por PVD nos substratos. ....	41
Tabela 8 – Semi-quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras de VACNTs dopadas e não dopadas por SEM-EDX. ....	45
Tabela 9 – Características dos nanotubos de carbono obtidos (valores médios). ....	47
Tabela 10 – Densidade de tubos e área superficial estimadas para os VACNTs dopados e não dopados sintetizados. ....	48
Tabela 11 – Valores de $I_D$ , $I_G$ e $I_D/I_G$ dos VACNTs. ....	49
Tabela 12 – Semi-quantificação dos elementos químicos presentes nos nanocompósitos por STEM-EDX. ....	56



## Lista de Abreviaturas

ALD - deposição por camada atômica

CNTs - nanotubos de carbono

EDX - espectroscopia de dispersão de energia de raios-X

HPLC - cromatografia líquida de alta resolução

MWCNTs - nanotubos de carbono de paredes múltiplas

N-VACNTs - nanotubos de carbono alinhados verticalmente dopados com azoto

(N-VACNTs)<sub>máx</sub> - nanotubos de carbono alinhados verticalmente dopados com maior teor em azoto

(N-VACNTs)<sub>min</sub> - nanotubos de carbono alinhados verticalmente dopados com menor teor em azoto

N-VACNTs/ZnO - nanocompósitos de nanotubos de carbono alinhados verticalmente dopados com azoto e de óxido de zinco

PVD - deposição física em fase de vapor

sccm – centímetro cúbico por minuto

SEM - microscopia eletrónica de varrimento

SWCNTs - nanotubos de carbono de parede simples

TEM - microscopia eletrónica de transmissão

TCVD - deposição química em fase vapor num reator de paredes quentes

VACNTs - nanotubos de carbono alinhados verticalmente

VACNTs/ZnO - nanocompósitos de nanotubos de carbono alinhados verticalmente e de óxido de zinco



# Introdução









Neste trabalho pretendeu-se produzir florestas de nanotubos de carbono alinhados verticalmente (VACNTs), bem como VACNTs dopados com diferentes composições em azoto (N-VACNTs), por deposição química em fase vapor num reator de paredes quentes (TCVD). Seguidamente, testar estes nanomateriais como catalisadores na oxidação fotocatalítica de poluentes, em particular o fenol. Mediante a atividade catalítica apresentada por estes nanomateriais, os mesmos foram utilizados em nanocompósitos resultantes da sua associação com um semiconductor sintetizado por deposição por camada atómica (ALD), neste caso o ZnO. Pretendeu-se também avaliar e identificar os produtos de degradação resultantes da fotocatalise do fenol, no sentido de concluir acerca do processo intrínseco associado à mesma bem como da atividade catalítica dos nanocompósitos em estudo.

No capítulo I apresenta-se o estado da arte sobre a síntese de nanotubos de carbono de múltiplas paredes verticalmente alinhados (VACNTs) não dopados, dopados com azoto, da síntese de nanocompósitos de VACNTs/ZnO e sobre os ensaios da degradação fotocatalítica do fenol de modo a eliminar poluentes por fotocatalise oxidativa.

No capítulo II mostra-se o procedimento experimental, nomeadamente a preparação do catalisador por PVD, a técnica de síntese utilizada para o crescimento dos VACNTs dopados e não dopados por TCVD, a preparação do filme de ZnO sobre os VACNTs por ALD e, ainda, o procedimento utilizado na realização dos ensaios de atividade fotocatalítica. Há também uma breve descrição de cada técnica de caracterização utilizada durante este trabalho tal como a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e de transmissão (TEM) e a espectroscopia de Raman.

No capítulo III é feita a discussão dos resultados mais importantes obtidos nas diferentes etapas deste trabalho.

Por fim, no capítulo IV são apresentadas as principais conclusões deste trabalho.



# **Capítulo I**

## **Revisão Bibliográfica**



## I.1 Nanotubos de carbono dopados com azoto alinhados verticalmente (N-VACNTs)

Os nanotubos de carbono (CNTs) podem ser formados por apenas uma camada cilíndrica de grafeno, denominando-se como nanotubos de carbono de parede simples (SWCNTs), ou constituídos por vários cilindros concêntricos, designando-se neste caso por nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) [1]. Estas nanoestruturas podem ser orientadas perpendicularmente ao substrato em que são crescidas, obtendo-se assim nanotubos de carbono de paredes múltiplas alinhados verticalmente (VACNTs) [2].

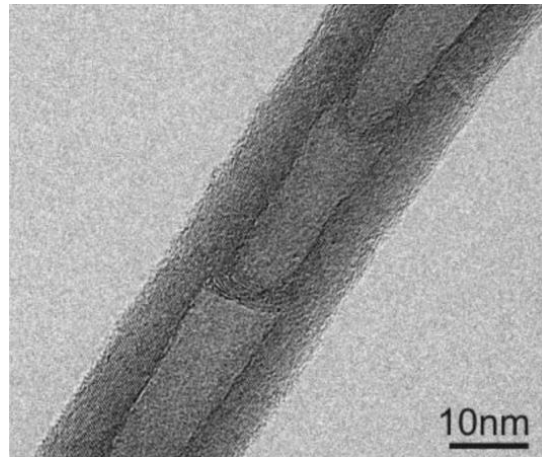
As propriedades elétricas dos MWCNTs dependem de fatores geométricos para a determinação do seu carácter metálico ou semicondutor, ou seja, dependem da quiralidade dos nanotubos que constituem os MWCNTs [3]. Dado poderem variar o seu carácter de semicondutor a metálico, podem ser aplicados em dispositivos eletrónicos como díodos e transístores, por exemplo. As principais propriedades físicas dos MWCNTs encontram-se resumidas na Tabela 1.

**Tabela 1 – Algumas propriedades dos MWCNTs.**

Propriedades		REF.
Condutividade elétrica	$10^6 \text{ Sm}^{-1}$	[4]
Condutividade térmica	$3000 \text{ WmK}^{-1}$	[4]
Área superficial específica	$50 - 1315 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$	[1]
Módulo de Young	1 TPa	[1]
Resistência à tração	150 GPa	[1]

A dopagem de nanotubos de carbono é uma alternativa para se conseguir modificar algumas destas propriedades dos CNTs. A dopagem introduz estados eletrónicos adicionais em torno do nível de Fermi, tornando os nanotubos dopados capazes de uma maior mobilidade eletrónica. Dependendo da distribuição do dopante ao longo dos nanotubos, pode obter-se um aumento da reatividade química [5]. Os MWCNTs dopados com azoto apresentam morfologias muito distintas e significativamente

diferentes dos não dopados, com uma estrutura interna tipo bambu (Figura 1), com compartimentos regulares limitados por multicamadas curvas (*caps*) [5].



**Figura 1 – Imagem de TEM de N-MWCNTs onde é visível a estrutura interna tipo bambu [6].**

### **I.1.1 Síntese por TCVD**

Existem vários métodos para se sintetizar nanotubos de carbono (CNTs), nomeadamente descarga por arco elétrico, ablação por laser e deposição química em fase de vapor (CVD). Na produção de CNTs é muito usado o método de CVD que consiste na exposição do substrato a um gás precursor que se decompõe na sua superfície. Este substrato está revestido com partículas de um metal de transição, que funcionam como catalisadores, e a reação ocorre dentro de um forno a uma temperatura entre 400 e 1000 °C [2]. Este método é classificado de acordo com a fonte de ativação do gás precursor, destacando-se o método de ativação térmica por ação de uma resistência elétrica (*thermal CVD* ou TCVD), pois permite um bom controlo dos parâmetros de crescimento, como o material do catalisador, o tipo de fluxo de gás, a temperatura e o tempo de síntese. Neste processo, os gases precursores são hidrocarbonetos como o metano, acetileno, xileno, benzeno e hexano, e os catalisadores mais utilizados são metais de transição como o Co, Ni, Fe, Pt e Pd. Neste método os nanotubos de carbono podem crescer sobre um substrato de forma aleatória ou verticalmente alinhados, dependendo das condições de crescimento [2], [7], [8].



O alinhamento vertical significa que as nanoestruturas são orientadas perpendicularmente ao substrato. A alta densidade de nanotubos sobre o substrato confina os vizinhos mais próximos e atrai os nanotubos mais externos através das forças de van der Waals, produzindo um crescimento orientado [2]. O crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas alinhados verticalmente (VACNTs) é normalmente realizado num reator de TCVD que consiste num forno tubular onde se coloca o substrato revestido com o filme de catalisador. Como reagentes são normalmente utilizados os gases percursores ricos em C acima referidos, e o amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), precursor do azoto, misturados com árgon.

O mecanismo de crescimento que conduz à formação dos VACNTs tem sido estudado por diversos grupos. Em particular, para crescimento dos VACNTs com o catalisador suportado, utilizam-se duas técnicas para revestir os substratos com o catalisador: i) deposição física em fase de vapor (PVD); ou ii) deposição a partir de uma solução [9]. Geralmente, a câmara do PVD é constituída por um equipamento de pulverização catódica por magnetron de corrente contínua (DC) na qual se coloca um alvo do mesmo material que se quer depositar. A deposição acontece por bombardeamento do mesmo com iões energéticos e transferência para o substrato a revestir. Esta técnica é muito comum para a deposição de filmes finos de metais, com espessuras submicrométricas. O filme de catalisador é normalmente obtido sobre uma bolacha de silício [2]. Para que o crescimento dos VACNTs tenha lugar, é necessário induzir disrupção da camada de metal de forma a produzir nanopartículas. No entanto, estando a depositar um metal, poderá ocorrer a oxidação do mesmo levando à formação de uma camada de óxido metálico. Como esta fina camada diminui a atividade do catalisador, é necessário reduzi-la, ou mesmo, eliminá-la. Por isso, antes do crescimento dos CNTs faz-se uma pré- etapa de aquecimento sob fluxo de hidrogénio com uma dupla função: i) reduz os óxidos a espécies metálicas [10]; ii) fundir parcialmente o metal e, por efeito da tensão superficial, obter gotículas de catalisador com dimensão nanométrica adequada para o crescimento dos nanotubos.

Existem dois tipos de crescimento diferentes a partir das partículas do catalisador: o crescimento pela base e o crescimento pela ponta (Figura 2). No crescimento pela base,

a partícula metálica permanece ligada à superfície do substrato, sendo este o mecanismo dominante para o crescimento de nanotubos de carbono de paredes múltiplas; e, no crescimento pela ponta, a partícula fixa-se no tubo e movimenta-se com o seu topo sendo este o mecanismo dominante para o crescimento de nanotubos de carbono de parede simples. O crescimento pela base ou pela ponta depende então da adesão das nanopartículas metálicas ao substrato [2], [10].

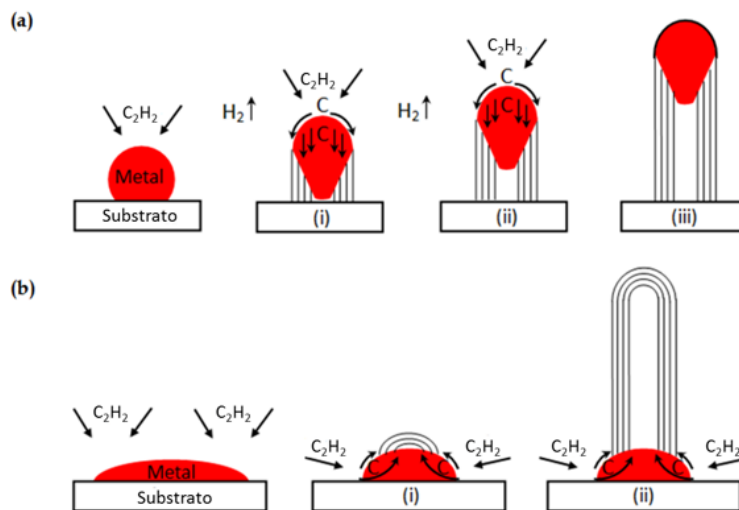


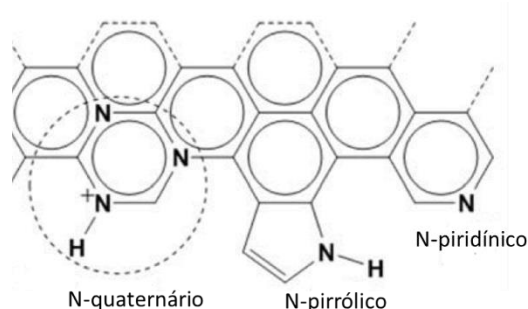
Figura 2 - Esquema ilustrativo da formação de tubos pela: a) ponta; b) base (adaptado de [11]).

Num crescimento catalítico, o carbono dissolve-se na gota líquida de catalisador e precipita no ponto triplo vapor-líquido-sólido (VLS). Assim, o diâmetro dos nanotubos de carbono é limitado pelo tamanho da nanopartícula catalisadora, sendo que em muitos processos de síntese, é aproximadamente igual ao da nanopartícula, na faixa de 5 a 500 nm [2].

### I.1.2 Dopagem com azoto

Os CNTs podem ser sintetizados com amoníaco ( $NH_3$ ) ou piridina, como fonte de dopagem por azoto [12], [13]. Os CNTs dopados com azoto podem apresentar várias configurações de acordo com o local de inserção do N na estrutura da grafite (Figura 3). O N-piridínico localiza-se na periferia, ao contrário do N-quarternário que está incorporado mais internamente. Os CNTs crescidos num suporte com ferro apresentam maior

quantidade de N-piridínico, o que pode estar relacionado com a formação dos compartimentos ao longo dos nanotubos [14].



**Figura 3 – Representação esquemática das configurações possíveis para a ligação de azoto nos N-CNTs (adaptado de [14]).**

Os primeiros estudos de substituição de átomos de carbono por azoto foram realizados por Sen *et al.* [13]. Foram obtidos por pirólise de aromáticos, como piridina e triazina, sobre nanopartículas de cobalto numa atmosfera de argônio. Observou-se que o teor de N diminuiu com o aumento da temperatura de pirólise, obtendo um máximo de 5 % e um mínimo de 3 % em volume, a temperaturas entre 700 e 1000 °C. Estes MWCNTs dopados com N podem também ser preparados por pirólise de piridina sobre o pó de Co a 1000 °C [15].

Por outro lado, N-VACNTs podem ser preparados através da pirólise de precursores orgânicos apropriados sobre catalisadores de ferro-sílica e cobalto-sílica, usando um reator de TCVD. Neste caso, são produzidos por pirólise de acetileno a 700 °C durante uma hora sob atmosfera de argônio. A quantidade de azoto presente depende do tipo catalisador sendo melhor quando é utilizado o ferro. Por este método, obtiveram-se N-VACNTs com um teor de 3 vol.% N [16]. Com o mesmo propósito, Kim *et al.* [17], usaram como catalisador filmes de Fe com 1 nm de espessura sobre uma camada de 3 nm de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depositada na superfície de uma bolacha de Si do tipo n com orientação (001). Os gases de reação utilizados durante o pré-tratamento e a síntese são o acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), H<sub>2</sub> e Ar, todos com um fluxo de 500 centímetros cúbicos por minuto (sccm). O amoníaco, com um fluxo de 200 sccm, foi utilizado como fonte de azoto para o crescimento de VACNTs dopados. A síntese foi realizada com sucesso a 950 °C por 10 minutos. Outro

grupo relatou que os N-VACNTs podem ser produzidos por TCVD em substratos de Si e usando  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  como catalisador e  $\text{CH}_3\text{CN}$  como fonte de carbono, a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . O teor de azoto nos nanotubos variou entre 1,9% e 12%, sendo mais elevada quando se adiciona hidrogénio ( $\text{H}_2$ ) ao sistema de reação [18].

O método de deposição química em fase de vapor ativado por plasma (PECVD) foi usado, em alternativa, para a síntese de N-VACNTs [17]. Comparativamente ao método TCVD, obtiveram-se tubos com menor comprimento,  $3\text{ }\mu\text{m}$ , comparando com cerca de  $10\text{ }\mu\text{m}$  por TCVD. A concentração de azoto está entre 2 e 6 % em volume, ao longo do intervalo de temperatura  $900\text{-}1100\text{ }^\circ\text{C}$ . À medida que o teor de azoto aumenta, mais espessas, mais curvas e uniformes são as camadas de cada compartimento tipo bambu [19].

No presente trabalho, a técnica utilizada no crescimento de N-VACNTs foi otimizada por Silva *et al.* [6]. São produzidos num reator de TCVD, equipado com várias linhas de gás e controladores de fluxo de massa padrão para controlar o fluxo de fonte de carbono ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), gás redutor ( $\text{H}_2$ ), gás de dopagem ( $\text{NH}_3$ ) e gás transportador inerte (árgon) no forno tubular. Os nanotubos dopados apresentam 2,00 at.% de N com um fluxo de  $\text{NH}_3$  de 90 sccm, com um tempo de crescimento de 15 min, observando-se que o azoto se consegue ligar quimicamente aos átomos da rede de carbono. Estes VACNTs dopados com azoto crescem com alinhamento vertical e uniforme quando o catalisador de filme de Fe tem 10 nm de espessura. Com estes parâmetros, os N-VACNTs apresentam um comprimento de  $16\text{ }\mu\text{m}$  com uma estrutura típica tipo bambu. No espectro de Raman, as bandas D e G aparecem por volta de  $1340\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , respetivamente e a razão entre as bandas ( $I_D/I_G$ ) é de 1,48 [6]. Na Figura 4 são comparados os espectros de N-VACNTs com vários níveis de dopagem. Além das duas bandas características D e G dos espectros de Raman dos CNTs, há outra banda característica ( $G'$ ) localizada a  $2700\text{ cm}^{-1}$ . A origem desta banda é independente dos defeitos estruturais. Comparando os espectros das duas amostras, verificou-se que quando se reduz o fluxo do gás precursor de N, a banda aumenta sua intensidade [6].

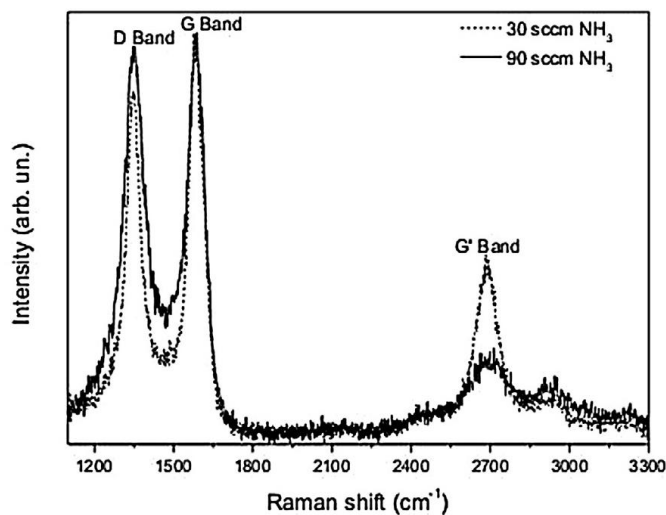
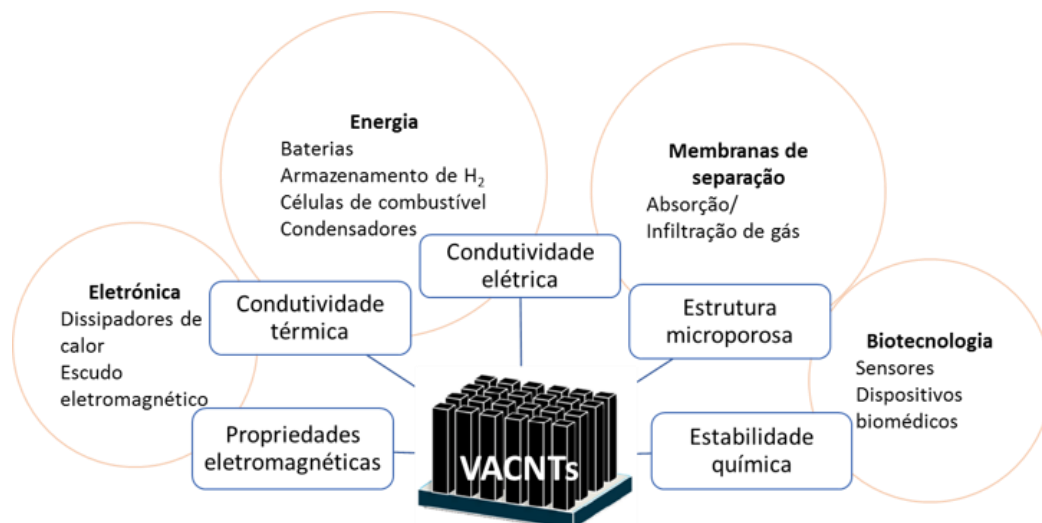


Figura 4 - Gráfico representativo de espectros de Raman obtidos para diferentes graus de dopagem de N-VACNTs [6].

### I.1.3 Aplicações

Os nanotubos de carbono possuem uma grande variedade de aplicações, dependendo das propriedades finais que se pretendem obter. A combinação dessas propriedades torna-os candidatos ideais para um grande número de aplicações, desde que o seu custo seja suficientemente baixo. Entre elas estão as fontes de emissão de elétrons, sensores, armazenamento de hidrogénio ou elétrodos para células de combustível [1]–[3]. Devido às suas características morfológicas, elétricas, térmicas e mecânicas, os CNTs são materiais particularmente promissores como reforço em materiais compósitos com matrizes metálicas, cerâmicas ou poliméricas [1].

No caso dos VACNTs (Figura 5), para além das aplicações acima referidas, podem ainda ser utilizados como suporte de catalisadores, dispositivos de administração de genes intracelulares e membranas nanoporosas [2]. Tal como os VACNTs não dopados, os dopados com azoto também possuem uma vasta área de aplicações, podendo melhorar o seu desempenho em relação aos CNTs sem dopagem [5]. Os nanotubos de carbono dopados são extremamente importantes em aplicações bioanalíticas e biomédicas [20] e em aplicações de deteção de gás a baixa temperatura [21].



**Figura 5 – Algumas aplicações dos VACNTs.**

A aplicação visada no presente trabalho é a utilização dos nanotubos de carbono como catalisadores em aplicações de fotocatalise, em particular para a degradação de poluentes. A junção de materiais comumente utilizados em fotocatalise, como o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), com materiais de carbono como os CNTs, é uma área de estudo que reconhece a possibilidade de combinar a atividade fotocatalítica com as propriedades de adsorção e reforço conferidas pelos CNTs [22]–[25].

## **1.2 Síntese de nanocompósitos VACNTs/ $\text{ZnO}$**

Os CNTs podem ser decorados com  $\text{ZnO}$  por deposição por camada atômica (ALD) que é uma técnica usada no crescimento de filmes devido ao seu excelente controlo de espessura e da sua homogeneidade. A técnica de deposição por ALD baseia-se numa reação entre dois precursores que são separados em reações sucessivas de superfície num processo de auto limitação. Cada reação é separada por um passo de purga para remover o precursor que não reagiu. A sequência de reações e o passo de purga constituem um ciclo. [26]. Neste caso, o alinhamento vertical dos nanotubos importa para a determinação dos parâmetros de crescimento do  $\text{ZnO}$ , uma vez que os CNTs alinhados verticalmente têm uma área de superfície maior do que a esperada para os CNTs orientados aleatoriamente, quando depositados num substrato [27]. Desta forma, a

nucleação do filme na superfície dos nanotubos pode ocorrer através de espécies de azoto superficial [28].

O processo ALD a utilizar neste trabalho foi otimizado para a síntese de ZnO sobre N-VACNTs [28]. Filmes finos de ZnO foram depositados em VACNTs dopados e não dopados, para comparação, a partir de dietilzinco (DEZ) e vapor de água, a 100 °C. Os revestimentos de ZnO contínuo são obtidos após 50 ciclos de ALD (Figura 6).

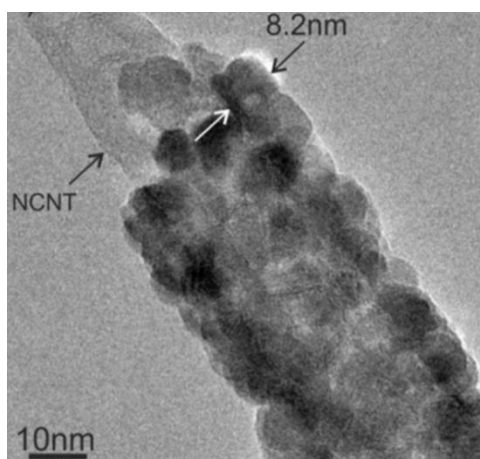


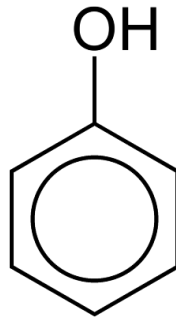
Figura 6 – Imagem de TEM de N-VACNTs após 50 ciclos ALD revestidos com ZnO [28].

Pelo contrário, em comparação com os dopados, os CNTs não dopados foram apenas decorados com partículas esféricas de ZnO isoladas após os 50 ciclos, podendo ser explicado pela baixa densidade de defeitos dos CNTs não dopados. Os espectros de Raman representativos apresentam as bandas provenientes dos nanotubos de carbono e, os modos de vibração do ZnO também são observados a  $571\text{ cm}^{-1}$ , a  $1151\text{ cm}^{-1}$  e a  $1719\text{ cm}^{-1}$  [28]. Existem variações a esta técnica incluindo mudanças nos precursores de zinco, como por exemplo o nitrato de zinco, reagindo a 95 °C, conseguindo-se um filme de ZnO contínuo e uniforme ao longo do eixo longitudinal dos nanotubos [29]. Outra forma de se decorarem os nanotubos é por *sputtering* de rádio frequência (RF) ou por um método de oxidação [30].

### I.3 Degradação fotocatalítica do fenol

#### I.3.1 Fenol e derivados

O fenol ( $C_6H_5OH$ ) é um composto derivado dos hidrocarbonetos aromáticos substituindo um átomo de hidrogénio pelo grupo hidroxilo (-OH), (Figura 7).



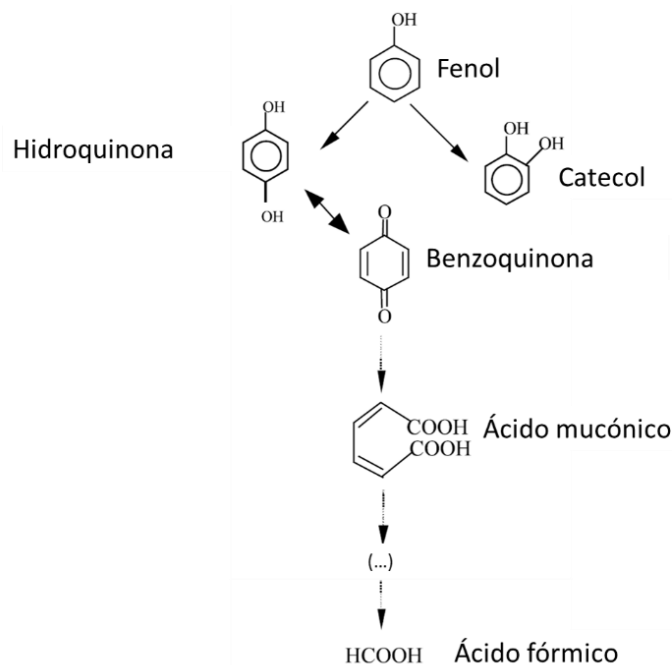
**Figura 7 - Representação gráfica da estrutura molecular do fenol.**

No seu estado puro, existe como um sólido branco ou sem cor e quando é misturado com água é comercializado numa solução. Emite um cheiro detetável à maioria das pessoas a 40 ppb, no ar, e entre 1 a 8 ppm na água.

O fenol é um composto orgânico que existe em alguns alimentos e pode ser encontrado em resíduos humanos e animais, mas também é encontrado em águas residuais industriais devido ao seu uso em muitos processos de indústrias geradoras de resíduos como a petroquímica, síntese química, têxtil, farmacêutica, agroquímica, do papel e alimentar. No entanto, o fenol é considerado um poluente altamente tóxico e corrosivo sendo prejudicial para o ambiente e para a saúde humana [31]–[33].

O fenol ao ser degradado pode dar origem a outros compostos fenólicos. Os mecanismos de oxidação do fenol têm sido muito estudados. As principais reações são a oxidação do anel aromático (hidroquinona e catecol), clivagem do anel (ácido mucónico) e, finalmente, a formação de um ácido carboxílico (ácido fórmico) (Figura 8) [34].





**Figura 8 – Esquema simplificado da degradação do fenol (adaptado de [34]).**

As descobertas de que o fenol e os seus derivados prejudicam a saúde das pessoas, conduziram a pesquisas adicionais sobre a remoção de compostos fenólicos das soluções aquosas para minimizar sua acumulação. A tecnologia convencional usada no tratamento de efluentes líquidos industriais baseia-se em processos biológicos [35], [36]. Apesar de serem de mais fácil implementação, a sua maior desvantagem advém da produção de grandes quantidades de lamas que leva à remoção inadequada destes compostos. Adicionalmente, existem poluentes que não são de fácil remoção por apresentarem uma grande estabilidade química e biológica. Nesses casos, torna-se necessário recorrer a sistemas mais eficientes do que os processos de tratamento de águas convencionais [37], [38].

### **I.3.2 Processos Avançados de Oxidação Química (AOP)**

Nas últimas décadas tem sido feita muita investigação dedicada ao desenvolvimento de técnicas de oxidação os quais se designaram de Processos Avançados de Oxidação Química (AOP). Os AOPs podem ser classificados como processos de oxidação química, fotoquímica e os processos fotocatalíticos. Embora incluam diferentes

tipos de sistemas de reação, todos eles seguem o mesmo princípio, isto é, existe um agente químico interveniente altamente eficaz que se gera a partir de uma espécie primária comum, o radical hidroxilo ( $\bullet\text{OH}$ ) [38]–[41]. Estas espécies ativas são muito reativas e muito pouco seletivas, capazes de degradar a maioria dos compostos orgânicos responsáveis pela contaminação de águas residuais. Normalmente, esses radicais reagem com as moléculas orgânicas resultando na formação de radicais orgânicos iniciando uma série de reações de degradação que podem originar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [42].

Nos últimos anos, muitos estudos têm sido focados na degradação fotocatalítica de compostos orgânicos por nanopartículas semicondutoras que atuam como fotocatalisadores [42]–[44]. O processo de degradação fotocatalítica ganha importância para as águas residuais que contêm pequenas quantidades de contaminantes orgânicos. Apresenta vantagens como ser barato, ter uma maior eficiência de mineralização, não apresentar problemas de eliminação de resíduos e apenas exigir condições de temperatura e pressão moderadas, pelas quais o processo se torna praticamente aplicável [44].

Estes tipos de processos de oxidação são catalisados por materiais semicondutores aplicados no tratamento de águas residuais e tem-se observado um bom desempenho na mineralização de uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Fotocatálise consiste num tipo de reações químicas de oxidação, iniciadas pela absorção de luz por meio de um agente promotor da reação (o catalisador) que tem a capacidade de se regenerar e recomeçar um novo ciclo de reações idênticas.

Na fotocatálise heterogénea são utilizados sólidos no seio de um líquido que contém o poluente e que atuam como catalisadores. As reações de degradação oxidativa requerem a presença de três constituintes como um semicondutor, que é a superfície catalítica fotossensível; uma luz solar ou artificial, que é uma fonte de fótons com energia adequada; e um agente oxidante, normalmente oxigénio. Assim, a reação fotocatalítica inicia-se com a ativação do catalisador à custa de um fóton com energia suficiente para excitar um eletrão do semicondutor, da banda de valência (BV) para a banda de condução

(BC). Isto origina uma separação de cargas que é capaz de promover as reações de oxidação e de redução à sua superfície (Figura 9) [45].

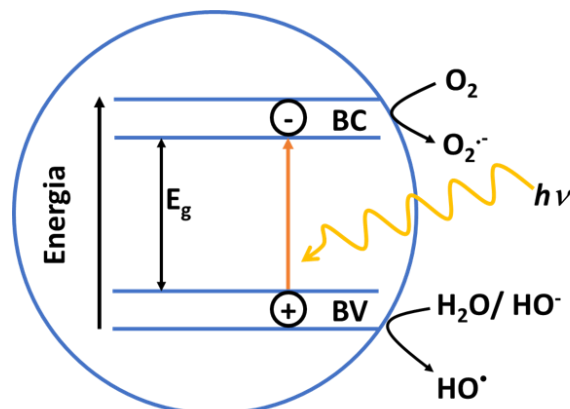


Figura 9 – Representação esquemática dos principais processos que ocorrem no semicondutor (adaptado de [45]).

Normalmente, os semicondutores usados como fotocatalisadores são óxidos ou sulfuretos metálicos como os óxidos de titânio, de zinco, de ferro ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e sulfuretos de cádmio e de zinco ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) [46]. A excitação do semicondutor pode ocorrer de forma direta ou indireta. A diferença é que num semicondutor direto a energia mínima da banda de condução e a energia máxima da banda de valência ocorrem no mesmo valor e, num semicondutor indireto a diferença entre as energias das bandas de condução e de valência é definida como hiato de energia ( $E_g$ ). São exemplos de semicondutores diretos, o GaAs e o InAs e de semicondutores indiretos, o Si e o Ge [47].

A eficiência dos materiais fotocatalíticos depende das propriedades estruturais e óticas, tais como o tamanho de partícula, a área de superfície, a presença de grupos hidroxilos à superfície e o hiato de energia, que, por sua vez, estão relacionados com a sua síntese [48], [49]. Além disso, quando os fotocatalisadores são imobilizados como filmes, características tais como a espessura, a homogeneidade e rugosidade devem ter-se em conta [23].

As primeiras contribuições no campo da fotocatalise heterogénea foram feitas por Fujishima e Honda [50], em 1972, que conseguiram demonstrar a possibilidade da formação de hidrogénio através da cisão fotoeletroquímica da água utilizando um

fotoânodo de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e um cátodo de platina. Quatro anos mais tarde, foi publicado, pela primeira vez um estudo sobre a degradação fotocatalítica de moléculas orgânicas na presença de  $\text{TiO}_2$ , pelo grupo de J. H. Carey [51]. A partir daí, existem imensos trabalhos publicados sobre o desenvolvimento de catalisadores para processos fotocatalíticos de descontaminação de águas residuais, à base de  $\text{TiO}_2$  [52].

### **I.3.3 Compósitos de CNTs como semicondutores fotocatalíticos**

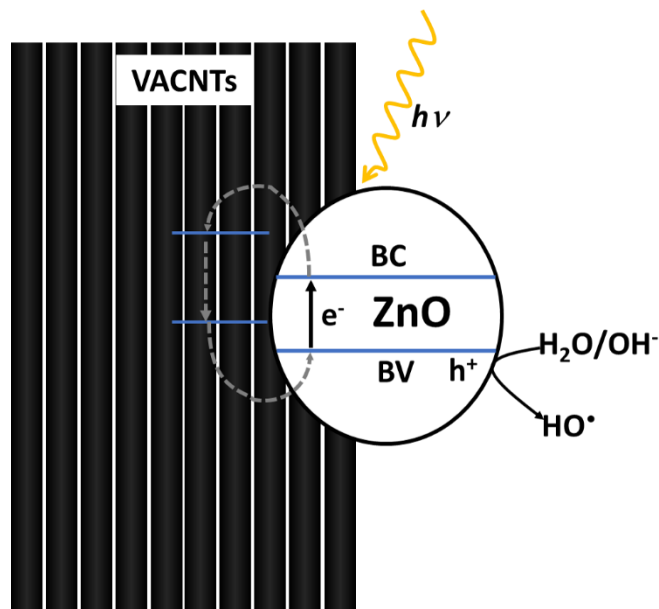
O  $\text{TiO}_2$  é o material de referência para reações fotocatalíticas devido ao seu grande hiato de energia (3,2 eV) [53], apresentando, no entanto, uma fraca eficiência sob irradiação de luz solar. Com o objetivo de se estender a absorção da luz do  $\text{TiO}_2$  para a região do visível podem adicionar-se MWCNTs [54]. As propriedades dos filmes compósitos de  $\text{TiO}_2$ /MWCNTs estão diretamente relacionadas com as características dos diferentes tipos de pós de  $\text{TiO}_2$ , como o tamanho de partícula e a morfologia utilizados na sua produção [23].

Os compósitos  $\text{TiO}_2$ /MWCNTs podem ser preparados por dois métodos diferentes de incorporação nos nanotubos no  $\text{TiO}_2$ , método de sol-gel e método de hidratação-desidratação, sendo immobilizados em lâminas de vidro [24]. Os pós de  $\text{TiO}_2$  apresentam um espectro característico de absorção ótica com uma banda fundamental a 400 nm. Quando se introduz MWCNTs na matriz de  $\text{TiO}_2$ , a absorbância máxima desloca-se para cerca de 436 nm, na gama do espectro visível, variando o seu valor linearmente com a quantidade de MWCNT nos materiais compósitos. Estes filmes foram testados para a degradação fotocatalítica do azul metileno (MB) e de quatro substituições *para* de fenóis: 4-aminofenol (AP), 4-metoxifenol (MP), 4-clorofenol (CP) e 4-nitrofenol (NP). A influência de um substituinte *para* em fenóis está relacionada com o carácter eletrónico dos sistemas aromáticos que são representados pela constante de Hammett ( $\sigma$ ). Um valor positivo significa que há presença de um grupo que capta eletrões e um valor negativo indica a presença de um grupo que cede eletrões [55]. As velocidades de degradação fotocatalítica dependem em grande medida da natureza do substituinte, sendo as reações aceleradas na presença de grupos que cedem eletrões e retardadas por grupos

que captam elétrões. Observou-se um efeito benéfico na degradação do AP e do MB com a introdução dos nanotubos na matriz de  $\text{TiO}_2$  [24].

Os primeiros estudos a propor um mecanismo para o processo fotocatalítico que ocorre nos compósitos CNTs/ $\text{TiO}_2$  foram os de Wang *et al.* [56], [57]. Tendo em conta a natureza semicondutora dos nanotubos de carbono, estes materiais podem absorver luz e iniciar uma transferência foto induzida de elétrões para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$ . Simultaneamente, após esta excitação, os elétrões da banda de valência do  $\text{TiO}_2$  são transferidos para a rede de carbono, dando origem à formação de lacunas. Essas lacunas constituem centros de formação de radicais hidroxilo, que são os responsáveis pela degradação dos compostos orgânicos.

Este mecanismo é apontado para o óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), outro material semicondutor amplamente utilizado na degradação fotocatalítica de corantes orgânicos na purificação de água [58]. O  $\text{ZnO}$  exibe melhor eficiência do que o  $\text{TiO}_2$  sob luz UV, com um hiato de energia maior, 3,37 eV [52], [59]. A eficiência quântica do  $\text{ZnO}$  é, no entanto, bastante baixa devido à rápida recombinação de espécies ativas fotogeradas [60]. A atividade fotocatalítica e a estabilidade do  $\text{ZnO}$  diminuem drasticamente devido aos efeitos da fotocorrosão durante a irradiação da luz [61]. Existem vários estudos sobre catalisadores baseados em  $\text{ZnO}$  que mostram um melhor desempenho fotocatalítico, particularmente quando as nanopartículas  $\text{ZnO}$  são decoradas em materiais de carbono [62], [63]. Os nanotubos de carbono podem ser considerados como um bom suporte para semicondutores com propriedades fotocatalíticas devido à sua estabilidade química, alta resistência mecânica e propriedades eletrónicas. Na Figura 10 está representado um esquema do processo fotocatalítico que ocorre nestes compósitos de CNTs/ $\text{ZnO}$ .



**Figura 10 – Representação do processo fotocatalítico que ocorre nos compósitos CNTs/ZnO (adaptado de [64]).**

Existem diversas pesquisas onde as nanopartículas de ZnO foram depositadas com sucesso na superfície dos CNTs. Recentemente, Chen *et al.* [65] observaram a produção de nanopartículas de ZnO dopadas com MWNTs. Estes nanocompósitos apresentam uma atividade fotocatalítica elevada para a degradação de alaranjado de metilo, que é atribuída à excelente propriedade eletrônica de MWNTs. Liu *et al.* [66] prepararam compósitos ZnO-TiO<sub>2</sub>-CNT usando um sistema de síntese por microondas, o que resulta num aumento da degradação fotocatalítica de Cr (VI). Além disso, Li *et al.* [67] desenvolveram um filme híbrido ZnO-Zn/CNT como nanocatalisador sem luz para degradar o contaminante orgânico o azul metileno. Também Ahmad *et al.* [68] desenvolveram um nanocompósito de ZnO/MWCNT utilizando dietilenoglicol como solvente e agente redutor. Observaram que as nanopartículas ZnO foram ancoradas de forma aleatória nos MWCNTs, verificando que estes nanocompósitos apresentam maior absorção de luz na região do visível do que o ZnO puro.

A eficiência fotocatalítica de compósitos de carbono/ZnO foi avaliada quanto à degradação do fenol sob simulação de irradiação de luz solar. Os materiais de carbono (CNTs, N-CNTs e nanodiamante) utilizados nos compósitos com ZnO apresentam cerca de 17 wt. % da fase de carbono. Verificou-se que a introdução de carbono no óxido

semicondutor aumenta a eficiência do ZnO, mostrando maior atividade fotocatalítica os compostos que contêm nanotubos de carbono dopados com azoto (N-CNT/ZnO) depois de 20 minutos sob a luz. Este resultado deveu-se à presença de eletrões na superfície dos CNTs [25]. A importância da dopagem de MWCNTs na catálise foi testada a partir de amostras de MWCNTs não dopados, completamente dopados com N e com dopagem parcial de N, todos sintetizados por CVD. Os materiais foram testados na oxidação catalítica de peróxido de hidrogénio de soluções de 4-nitrofenol altamente concentradas, concluindo-se que os não dopados favorecem a decomposição controlada e eficiente de  $H_2O_2$  em radicais hidroxilo altamente reativos, e conseqüentemente uma elevada atividade catalítica para a degradação do nitrofenol, enquanto que os dopados favorecem uma rápida decomposição do peróxido em espécies não reativas de  $O_2$  e  $H_2O$ . Aqueles que foram dopados parcialmente com N apresentam resultados intermédios, para quantidades de N menores, aumentando a mineralização do nitrofenol [69].

No presente trabalho, os nanocompósitos N-CNTs/ZnO serão um dos tipos de material a testar na degradação fotocatalítica do fenol. A configuração verticalmente orientada dos nanotubos e o seu revestimento por ALD constituem uma novidade face ao atual estado-da-arte.





## **Capítulo II**

# **Procedimiento Experimental**



## II.1 Síntese dos VACNTs

### II.1.1 Preparação do substrato por PVD

Os nanotubos de carbono são crescidos em cima de substratos revestidos com um filme de catalisador metálico. Os substratos utilizados são bolachas de silício (SIEGERT WAFER, orientação  $\langle 100 \rangle$ , tipo p) com uma camada de 200 nm de sílica ( $\text{SiO}_2$ ). O catalisador é depositado por deposição física em fase vapor (PVD), obtendo-se um filme de catalisador sobre o substrato. Neste caso, o catalisador utilizado é o ferro (Fe).

Na Figura 11 encontra-se uma imagem da câmara do PVD usada que é constituída por um equipamento de pulverização catódica por magnetron de corrente contínua (DC) (CRIOLAB). Neste trabalho, utiliza-se um alvo de Fe, com um diâmetro de 50 mm e espessura entre 1 e 2 mm, numa atmosfera de árgon.



**Figura 11 – Imagem da câmara de PVD utilizada.**

Na Tabela 2 estão apresentados os parâmetros de deposição do Fe. Os valores da taxa de deposição e da espessura ideal para posteriormente crescer os CNTs por TCVD foram anteriormente otimizados pelo grupo. Realizaram-se dois tipos de deposições, com dois tempos de exposição, 60 e 120 min, verificando-se apenas uma diferença na espessura final do filme. Para se poder determinar as espessuras dos filmes de Fe, realizou-se uma outra deposição, com os mesmos parâmetros, mas com duração de 4 horas com o objetivo de se obter uma maior espessura e ter maior facilidade em

determiná-la. Antes de começar o processo de deposição do catalisador é necessário limpar o alvo para eliminar os óxidos e outras contaminações da sua superfície, usando um plasma de árgon durante 10 min.

**Tabela 2 – Parâmetros de deposição do catalisador (Fe) por PVD.**

<b>Parâmetros</b>	
Pressão em vácuo (mbar)	$1,7 \times 10^{-4}$
Pressão de trabalho (mbar)	$3,7 \times 10^{-3}$
Intensidade da corrente (A)	0,02
Potência (W)	10
Fluxo de árgon (Ar) (sccm)	10
Tempo de deposição (min)	60, 120

As espessuras dos filmes de Fe são medidas por perfilometria ótica 3D num equipamento Sensofar Sneox. Esta técnica realiza análises topográficas com resolução sub-nanométrica. A espessura dos filmes foi medida num degrau artificialmente produzido através da colagem de uma fita adesiva (fita de kapton, um polímero a base PTFE, resistente à temperatura) numa parte do substrato. Esta fita é retirada no final da deposição.

Os substratos foram analisados por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) (FEG-SEM Hitachi SU70) para se observar as nanopartículas de Fe. Para tal, após a síntese dos VACNTs, removeram-se fisicamente os nanotubos do substrato, deixando o filme de Fe visível. Esta técnica baseia-se num feixe de eletrões altamente convergido que varre a amostra produzindo eletrões secundários ao interagir com o material em estudo. Uma parte destes eletrões é processada e traduzida numa imagem do material a observar. No entanto, a interação do feixe com o material origina outros sinais que contêm dados relevantes. Assim, uma destas técnicas adicionais é a espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX Bruker) que é um método de microanálise química. Esta técnica tem como finalidade caracterizar a composição elementar da amostra, utilizando os raios-X emitidos resultantes do bombardeamento da amostra com o feixe de eletrões. Em SEM,

este tipo de microanálise fornece informação qualitativa e semi-quantitativa [70]. Para se analisar tanto o tamanho das nanopartículas como a morfologia dos nanotubos, apenas se colaram com fita-cola dupla de carbono os substratos no porta-amostras de alumínio. Para se conseguir medir a altura das florestas, as amostras foram colocadas na vertical no porta-amostras encostadas a uma barra de nitreto de silício também coberta com fita-cola dupla de carbono.

### II.1.2 Preparação dos VACNTs dopados e não dopados por TCVD

O crescimento dos nanotubos de carbono alinhados verticalmente (VACNTs), tanto dopados e não dopados, é realizado num reator de deposição química em fase vapor de paredes quentes (TCVD), composto por um forno tubular. A Figura 12 mostra uma imagem do reator TCVD utilizado (*home-made*). O tubo de quartzo com 5 cm de diâmetro interno, está disposto na horizontal e, numa das extremidades está ligado o sistema de vácuo com bomba rotativa. Na extremidade oposta, estão ligadas as linhas dos gases necessários para o crescimento dos nanotubos. Os gases utilizados no crescimento dos VACNTs são argón (Ar), hidrogénio (H<sub>2</sub>) e acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), no entanto, no caso dos dopados utiliza-se também amónia (NH<sub>3</sub>) que é o gás utilizado como fonte de azoto.



Figura 12 – Imagem do reator de TCVD *home-made* usado na síntese de nanotubos de carbono.

A síntese dos CNTs é realizada em várias etapas: i) aumento da temperatura até à temperatura de síntese; ii) pré-tratamento do catalisador; e iii) o crescimento dos nanotubos. A sequência do processo é a seguinte:

- Ligação do forno, para se atingir a temperatura de síntese de 750 °C;
- Introdução, por uma das extremidades do tubo de quartzo, dos substratos revestidos com o filme de Fe, colocados numa barquinha de quartzo. As dimensões dos pedaços de substrato utilizados são normalmente 0,5x0,5 cm<sup>2</sup>, mas também se utilizam substratos de dimensões 1x1 cm<sup>2</sup>;
- Remoção do ar presente no tubo com o auxílio do sistema de vácuo introduzindo-se, posteriormente, um fluxo máximo (1000 sccm) constante de Ar durante 5 min para remoção do oxigénio, até se atingir a pressão atmosférica.
- Posicionamento da barquinha no centro do forno.
- Realização de um pré-tratamento, durante 1 min, do substrato revestido em atmosfera redutora, por inserção de H<sub>2</sub> dentro da câmara de reação. Com isto, pretende-se eliminar eventuais contaminantes, como o ferro oxidado e quebrar o filme do catalisador na forma de nanopartículas de Fe que promovem a nucleação e o crescimento dos nanotubos.
- Introdução do gás precursor de carbono, o C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ajustando previamente os fluxos de Ar e H<sub>2</sub>. Esta etapa tem uma duração de 15 min e, no final deste tempo, limpa-se a câmara com árgon e retiram-se as amostras.

Os parâmetros utilizados tanto no pré-tratamento como no crescimento dos nanotubos estão apresentados na Tabela 3. Estes dados foram previamente estudados para este reator tendo em conta alturas das florestas de CNTs [71].

**Tabela 3 – Parâmetros experimentais do pré-tratamento e do crescimento dos CNTs.**

<b>Etapa</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>Crescimento CNTs</b>
Temperatura (°C)	750	750
Fluxo de Ar (sccm)	200	400
Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	500	100
Fluxo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	-	10
Duração (min)	1	15

O procedimento da síntese dos N-VACNTs é idêntico, à exceção dos parâmetros utilizados, como a temperatura e os fluxos dos gases utilizados, como se verifica na Tabela 4. Ao variar a razão entre Ar/NH<sub>3</sub>, obtiveram-se dois graus de dopagem: mínima (N-VACNTs)<sub>min</sub> e máxima (N-VACNTs)<sub>máx</sub>. Estes parâmetros tinham sido previamente estudados no grupo [6].

**Tabela 4 – Parâmetros experimentais do pré-tratamento e do crescimento dos N-CNTs.**

<b>Etapa</b>	<b>Pré-tratamento</b>	<b>(N-VACNTs)<sub>min</sub></b>	<b>(N-VACNTs)<sub>máx</sub></b>
Temperatura (°C)	825	825	825
Fluxo de Ar (sccm)	200	470	410
Fluxo de H <sub>2</sub> (sccm)	500	-	-
Fluxo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	-	10	10
Fluxo de NH <sub>3</sub> (sccm)	-	30	90
Duração (min)	2	15	15

### **II.1.3 Caracterização das amostras de VACNTs**

As amostras de nanotubos de carbono são analisadas por SEM para se determinarem as alturas das florestas e a morfologia e topografia dos nanotubos, por microscopia eletrónica de transmissão (TEM convencional Hitachi H9000 e TEM de varrimento dedicado (STEM) Hitachi HD2700; ambos com sistema EDX Bruker) para a observação da morfologia e a estrutura cristalina dos CNTs, bem como a determinação do diâmetro dos nanotubos e a distância entre as estruturas tipo bambu dos N-VACNTs; e

por espectroscopia de dispersão de Raman (Micro-Raman Horiba Jobin Yvon HR-UV, laser com comprimento de onda 441,6 nm), com vista ao estudo do seu grau de cristalinidade.

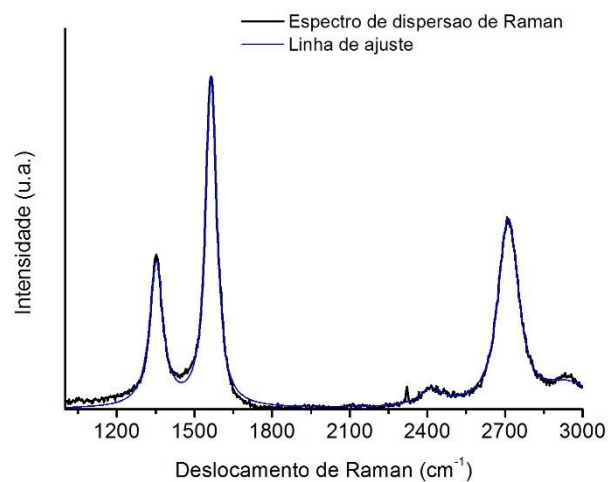
O princípio de funcionamento TEM consiste num feixe de eletrões que bombardeia uma fração da amostra, obtendo-se imagens de transmissão e difração eletrónica. Após incidir na amostra, os eletrões saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direção controladas. De seguida, a lente objetiva forma a imagem desta distribuição angular dos feixes eletrónicos difratados. As lentes restantes servem para essencialmente aumentar a imagem ou diagrama de difração.

As amostras foram preparadas em grelhas de cobre com filme de carbono contínuo, por contacto direto, deslizando cuidadosamente a grelha ao longo das florestas, o que permite dispersão do material no filme de carbono

A espectroscopia de dispersão de Raman tem um papel importante na caracterização dos nanotubos de carbono por ser uma técnica não destrutiva, possível de realizar sobre os substratos, rápida e que permite distinguir os diferentes alótropos de carbono. Esta técnica baseia-se na interação entre a luz incidente no material e as vibrações da rede cristalina. Da análise de um espectro de dispersão de Raman é possível inferir sobre a existência de defeitos na rede, através da presença das bandas D e G das estruturas de carbono [72].

As integrações das áreas destas bandas foram determinadas com o software PeakFit versão 4.12 (Seasolve Software Inc. 1999–2003). A linha de base de cada espectro foi ajustada usando um algoritmo do zero da 2ª derivada e o ajuste do espectro foi realizada usando uma função pseudo-Voigt. Na Figura 13 está representado um espectro de dispersão de Raman com o respetivo ajuste do espetro.

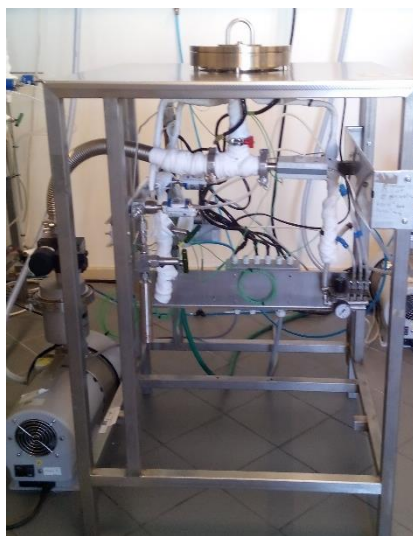




**Figura 13 - Gráfico representativo de espectro de dispersão de Raman obtido para VACNTs (a preto) e o respetivo ajuste do espectro (a azul).**

## **II.2 Síntese dos nanocompósitos VACNTs/ZnO**

Os compósitos VACNTs/ZnO foram preparados por deposição por camada atômica (ALD) num reator desenvolvido anteriormente pelo grupo (Figura 14). No caso da decoração dos VACNTs com ZnO, os precursores são a água (H<sub>2</sub>O), como oxidante, e o dietilzinco ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn) (DEZ), como fonte de ZnO.



**Figura 14 – Imagem do reator de ALD usado na síntese dos nanocompósitos VACNTs/ZnO.**

Foram também colocadas no reator, substratos apenas de Si, tratados com uma *solução piranha* (2/3 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1/3 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) durante meia hora para ativação da superfície. Estas amostras serviram como referência para a avaliação do comportamento fotocatalítico dos nanocompósitos VACNTs/ZnO.

Para cada amostra, antes do processo de deposição realizam-se 10 ciclos de purga vácuo/N<sub>2</sub> e, após o processo de ALD realizam-se dez ciclos de purga vácuo/N<sub>2</sub>, com o objetivo de remover qualquer vestígio de precursores presentes na câmara, e retiram-se as amostras. Os parâmetros de crescimento do ZnO estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Parâmetros experimentais de crescimento do ZnO por ALD.**

<b>Precursores</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>DEZ</b>
Tempo de pulso (s)	0,8	0,5
Tempo de purga (s)	20	20
Tempo de residência (s)	10	10
Temperatura (°C)	100	
Número de ciclos	50 e 100	

Neste trabalho utilizaram-se as florestas VACNTs e (N-VACNTs)<sub>máx</sub> para serem decoradas com ZnO. As amostras de nanocompósitos de VACNTs/ZnO foram analisadas por SEM para se observar a morfologia e topografia dos nanotubos decorados com o ZnO, por TEM, para se observar a morfologia e a estrutura cristalina, mais propriamente, para se determinar do diâmetro dos nanotubos e da espessura do filme de ZnO e, por espectroscopia de dispersão de Raman, com vista ao estudo das bandas do ZnO e da estrutura de carbono.

### **II.3 Degradação fotocatalítica do fenol**

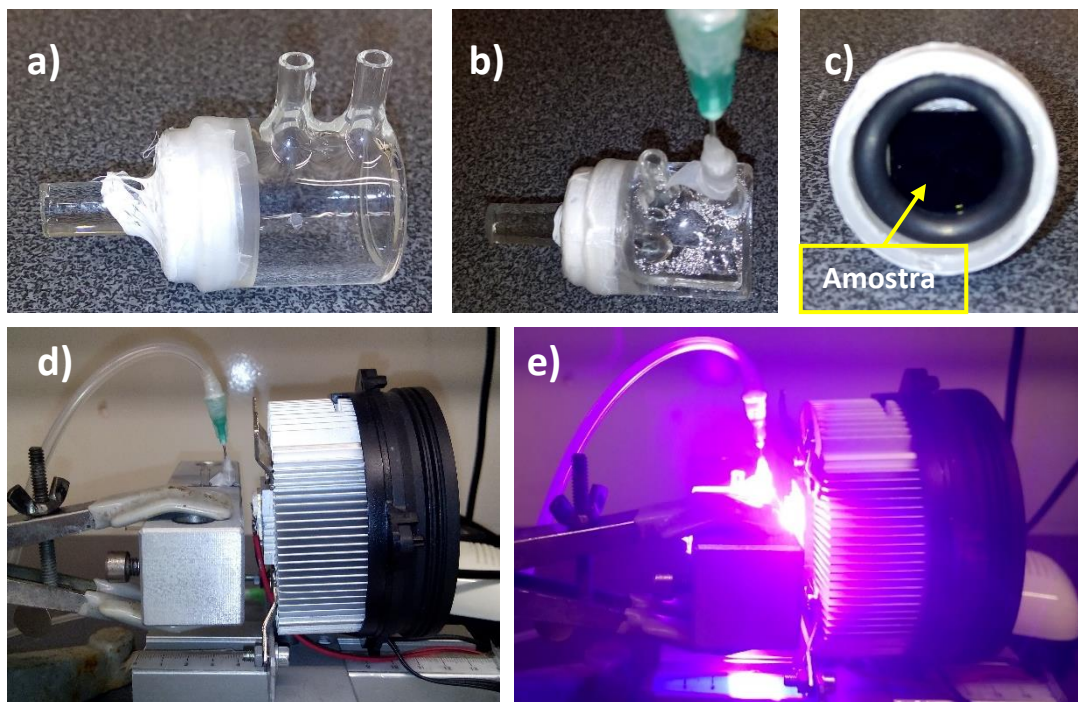
Esta parte do trabalho foi realizada no Laboratório de Catálise e Materiais (LCM) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), coordenado na área de investigação em fotocatalise pelo Professor Doutor Joaquim Luís Faria e dirigido pelo Professor Doutor José Luís Figueiredo.

Para se determinar a degradação fotocatalítica do fenol, utilizaram-se as séries de amostras listadas na Tabela 6.

**Tabela 6 – Séries de amostras utilizadas nos ensaios de degradação fotocatalítica do fenol.**

Série 1	Série 2	Série 3	Série 4
- VACNTs	- VACNTs	- VACNTs/ZnO	- VACNTs/ZNO
- N-VACNTs	- N-VACNTs	- N-VACNTs/ZnO	- N-VACNTs/ZnO
(num substrato com maior espessura de filme de Fe)	(num substrato com menor espessura de filme de Fe)	(50 ciclos de ALD)	(100 ciclos de ALD)

As reações fotocatalíticas foram realizadas num reator cilíndrico (Figura 15 a) onde se introduziu 5,5 mL de uma solução aquosa de fenol (5,0 mg/L – 5 ppm) (Figura 15 b) com pH em condições naturais (pH=5,6). A solução é purgada com um fluxo de ar contínuo. A fonte de irradiação consiste num UV-LED de alta potência que emite a 392 nm e está localizado a 5,5 cm da amostra a testar. A intensidade de luz foi de aproximadamente  $456 \text{ Wm}^{-2}$ , determinada usando um espectroradiómetro UV-Vis (USB2000 +, OceanOptics, EUA). A área iluminada das amostras foi mantida a  $0,79 \text{ cm}^2$  (Figura 15 c), delimitada com um o-ring Viton®. Na Figura 15 d, consegue-se observar a montagem do reator utilizado durante os ensaios de adsorção, sem LED e, na Figura 15 e, os ensaios de fotorreação, com o LED ligado.



**Figura 15 – a) e b) Aspeto do reator cilíndrico utilizado nos ensaios de degradação fotocatalítica do fenol; c) da área exposta da amostra; do reator; d) em posição de ensaio; e) durante um ensaio sob iluminação LED.**

Inicialmente, fez-se um ensaio de adsorção de 4 horas em todas as amostras de cada série. Numa fotorreação típica, a solução é purgada com ar, no escuro durante 30 min para estabelecer um equilíbrio de adsorção-dessorção, antes de acender a iluminação. A primeira amostra do líquido, alíquota, (0,2 mL) é retirada no final do período de adsorção escuro, imediatamente antes da luz ter sido ligada, de modo a determinar a concentração de fenol em solução, a qual foi posteriormente considerada como a concentração inicial ( $C_0$ ). As alíquotas seguintes são retiradas do reator a tempos selecionados e a concentração ( $C$ ) do fenol é avaliada por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) utilizando um aparelho Hitachi Elite LaChrom equipado com um detetor de díodos (L-2450), uma bomba que distribui o solvente (L-2130) e uma coluna recoberta de Lichrocart Purospher Star RP-18 (250 mm 4,6 mm, partículas de 5  $\mu$ m), utilizando uma fase móvel constituída por uma mistura de água e metanol (70:30) com uma taxa de 1 mL/min seguido de um passo de gradiente linear para água:metanol (37:63) em 20 min. Finalmente, as condições iniciais foram restabelecidas com um gradiente de 1 min e a

mistura 70:30 inicial foi eluída isocraticamente durante 7 min. O tempo de retenção típico do fenol nestas condições é cerca de 12 min.

As amostras utilizadas durante os ensaios de adsorção e de fotocatalise foram analisadas por SEM para verificar alguma alteração das alturas e da sua morfologia.



## **Capítulo III**

# **Resultados e Discussão**





### III.1 Caracterização dos VACNTs

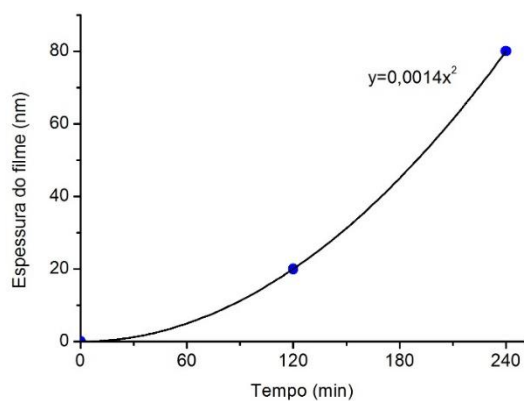
#### III.1.1 Filme catalisador de Fe

Os nanotubos de carbono são crescidos em cima de substratos de Si/SiO<sub>2</sub>, revestidos por *PVD-sputtering* com um filme de Fe. Para estudar a espessura do filme catalisador, realizaram-se deposições com duração de 4 horas e de 2 horas e mediram-se as suas alturas por perfilometria ótica, através de um degrau produzido artificialmente. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7 – Medidas de espessura do filme de Fe depositado por PVD nos substratos.**

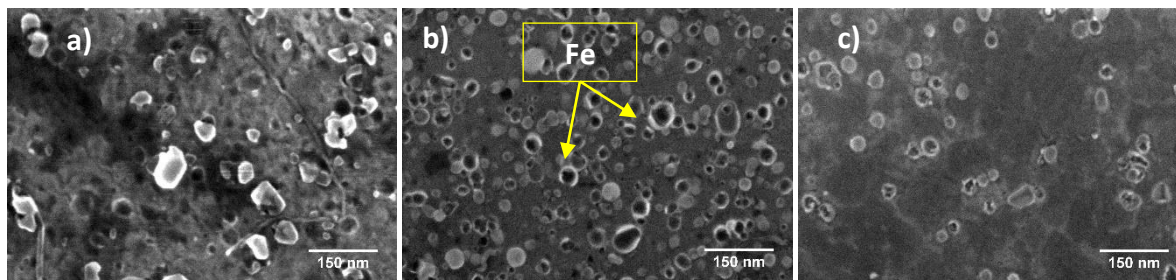
Tempo de deposição (min)	Espessura (nm)
240	80
120	20

A partir de um gráfico da espessura do filme em função do tempo de deposição é possível extrapolar a espessura do filme de Fe depositado em 60 min, assumindo os dois pontos referentes ao tempo de deposição de 240 e 120 min e as respectivas espessuras, e, ainda o ponto (0,0) (Figura 16). Assim, observa-se uma relação polinomial de ordem 2 entre a espessura do filme e o tempo de deposição, sendo que a equação da curva é  $y=0,0014x^2$ . Deste modo estimou-se uma espessura de 5 nm para um filme depositado durante 60 min. Este tempo foi posteriormente utilizado para o crescimento de VACNTs da Série 2 (Tabela 6) enquanto que os substratos com filmes de Fe crescidos durante 120 min forma usados nas Séries 1, 3 e 4.



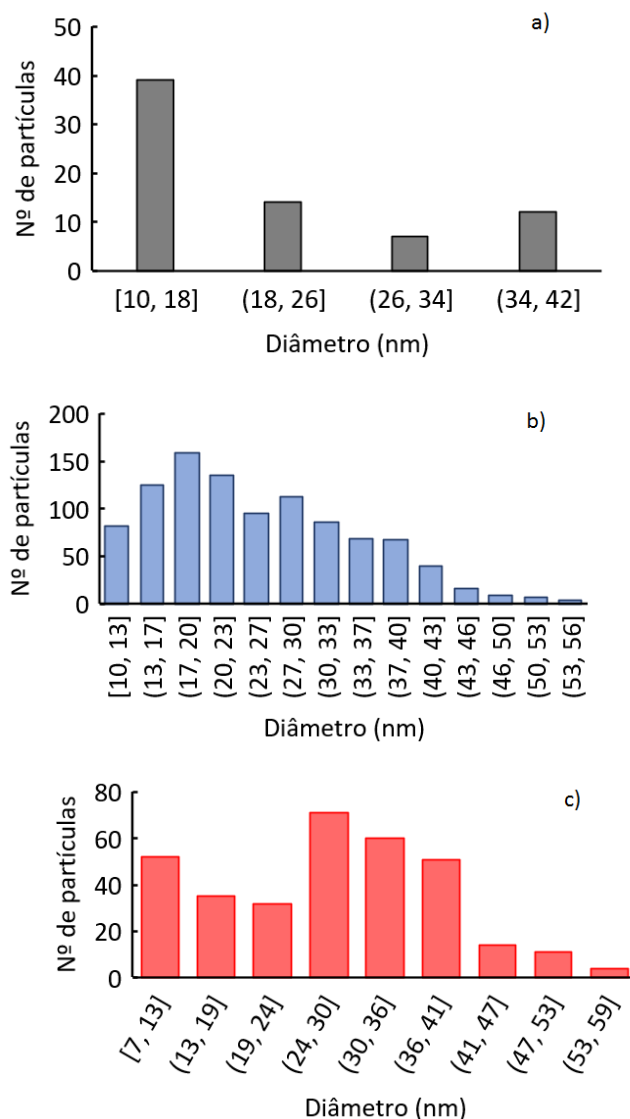
**Figura 16 - Representação gráfica da espessura do filme de Fe em função do tempo de deposição.**

Para se observar a morfologia e para se medir o tamanho das nanopartículas de ferro, analisou-se uma parte de amostras onde cresceram nanotubos, mas que foram retirados, para se poder analisar por SEM. Na Figura 17 apresentam-se as imagens de topo da superfície do catalisador após o crescimento dos VACNTs dopados e não dopados num substrato com um tempo de deposição de Fe de 120 min. As nanopartículas de Fe geradas após o pré-tratamento do catalisador são bem evidentes.



**Figura 17 - Imagens de SEM do topo da superfície do Fe após se retirarem os: a) VACNTs; b) (N-VACNTs)<sub>min</sub>; c) (N-VACNTs)<sub>máx</sub> do substrato.**

Com o programa *ImageJ* efetuaram-se medições do tamanho das partículas, aproximando as nanopartículas a círculos. Na Figura 18 apresentam-se as distribuições de diâmetros para os diversos tipos de VACNTs, dopados e não dopados

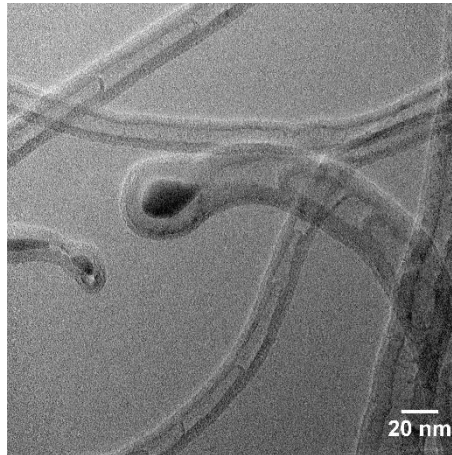


**Figura 18 - Distribuição dos diâmetros das nanopartículas de Fe nos: a) VACNTs; b) (N-VACNTs)<sub>min</sub>; c) (N-VACNTs)<sub>max</sub>.**

Pode concluir-se que o diâmetro das nanopartículas é tipicamente um pouco inferior a 20 nm no caso dos VACNTs não dopados. Já nos casos dos N-VACNTs, a média dos tamanhos situa-se no valor 25 nm, no caso dos nanotubos dopados com menos N, e um pouco mais (28 nm), no caso dos de maior dopagem.

Para se ver melhor a nanopartícula de Fe, na Figura 19 consegue-se ver a partícula de ferro na ponta de um nanotubo. Neste caso é num nanotubo dopado, mas é representativo para os não dopados e com dopagem mínima. Como o diâmetro dos

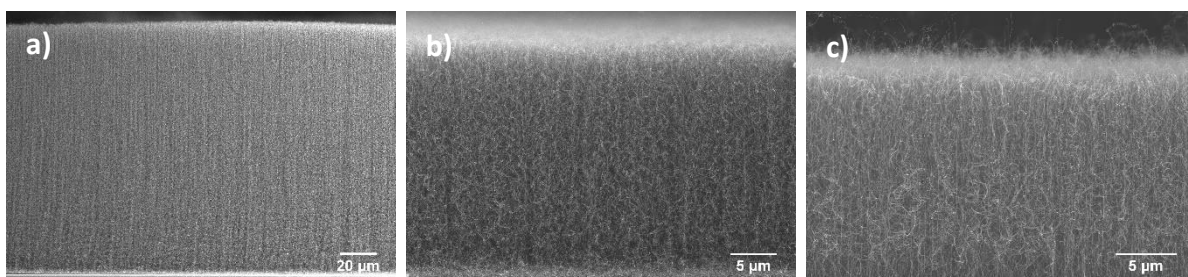
nanotubos está relacionado com o tamanho das nanopartículas do catalisador, existirão nanotubos com diferentes diâmetros.



**Figura 19 – Imagem de TEM de campo claro onde é visível uma nanopartícula de Fe na ponta de um VACNT dopado com N.**

### III.1.2 VACNTs dopados e não dopados

Para se estudar a morfologia e topografia dos nanotubos de carbono produzidos, recorreu-se a microscopia eletrónica de varrimento (SEM). A Figura 20 mostra imagens de SEM ilustrativas da secção transversal dos VACNTs dopados e não dopados, obtidas em amostras da Série 1.



**Figura 20 – Imagens de SEM relativas à Série1 da secção transversal dos: a) VACNTs; b) (N-VACNTs)<sub>min</sub>; c) (N-VACNTs)<sub>máx</sub>.**

As imagens de SEM das amostras mostram florestas verticalmente bem alinhadas, densamente empacotadas e crescidas de forma homogénea numa grande área do substrato. Como se pode observar, nas imagens em secção, os nanotubos não dopados

são mais alongados e mais diretos. Para verificar se os nanotubos ficaram dopados, fez-se uma análise por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDX). Na Tabela 8 estão apresentados os elementos químicos presentes nas amostras da Série 2, no entanto também são representativas para o outro substrato.

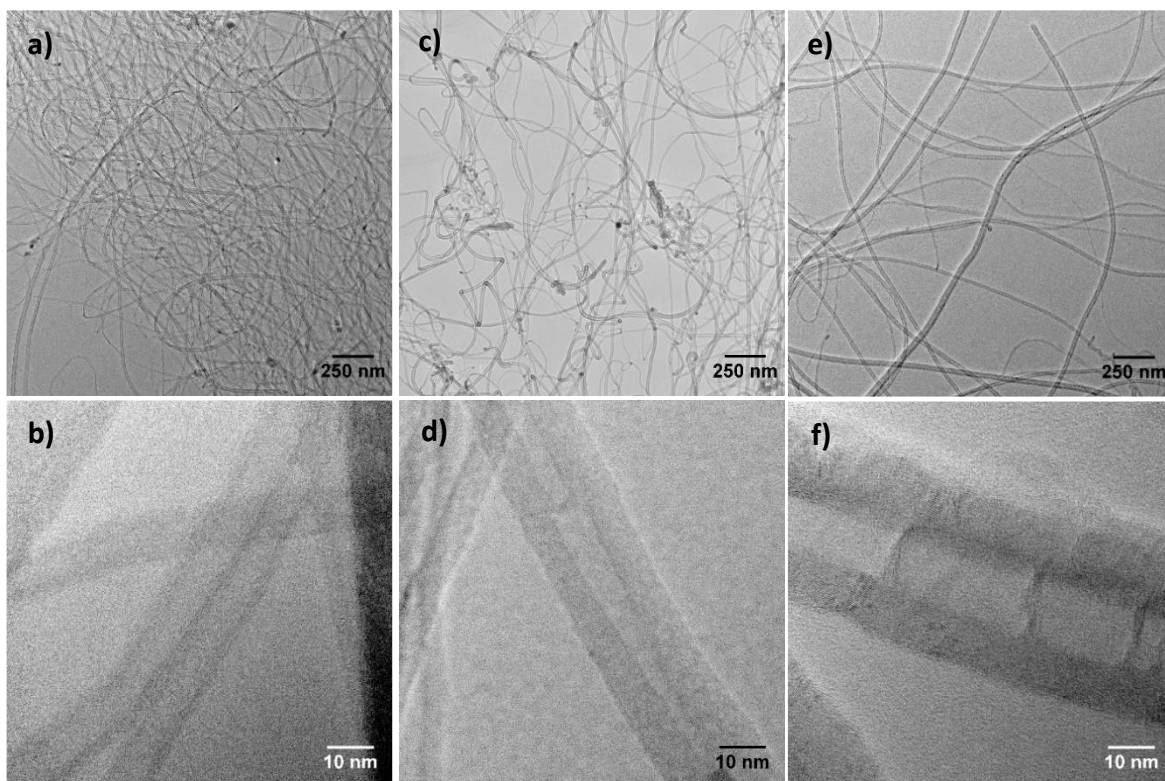
**Tabela 8 – Semi-quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras de VACNTs dopadas e não dopadas por SEM-EDX.**

	%C	%N	%O	%Al	%Si	%Fe
VACNTs	57,15	2,53	10,62	0,08	29,54	0,07
(N-VACNTs) <sub>min</sub>	49,82	3,19	13,45	0,09	33,38	0,07
(N-VACNTs) <sub>máx</sub>	44,85	3,85	15,98	0,14	35,13	0,05

Como se pode verificar, todas as amostras apresentam carbono em maior quantidade, o que seria óbvio. No entanto, todas as amostras de VACNTs não dopadas apresentam azoto (N) o que já não seria expectável. Esta quantidade, à volta de 2,5 % de N, deve-se à fita-cola de carbono utilizada na preparação das amostras no porta-amostras.

É de referir que esta análise não é rigorosa para os elementos leves, em particular o N, pelo que é apenas indicativa da dopagem. Assim a quantidade de N aumentou dos N-VACNTs quando comparado com os VACNTs não dopados. E, mesmo que não seja muita diferença, também se constatou um aumento de N dos (N-VACNTs)<sub>min</sub> para os (N-VACNTs)<sub>máx</sub>. Isto significa que os nanotubos ficaram dopados com azoto, havendo diferenciação entre os de dopagem máxima e mínima. Os restantes elementos como o alumínio (Al), o silício (Si) e o ferro (Fe) são detetados a partir do porta-amostras, do substrato dos nanotubos e do filme de ferro que é o catalisador utilizado, respetivamente.

Com o objetivo de se estudar melhor a morfologia e a estrutura dos nanotubos, analisaram-se amostras por TEM. As imagens de campo claro estão apresentadas na Figura 21. Para cada amostra apresenta-se uma imagem geral e uma imagem mais ampliada.



**Figura 21 –** Imagens de TEM de campo claro: a) vista geral e b) nanotubo dos VACNTs; c) vista geral e d) nanotubo dos (N-VACNTs)<sub>min</sub>; e) vista geral e d) nanotubo dos (N-VACNTs)<sub>máx</sub>.

Como se vê nas figuras b), d) e f), todos os nanotubos são de paredes múltiplas e, nos nanotubos dopados é possível observar a sua estrutura interna de bambu. Nestas imagens também é possível verificar que há diferenças entre os tamanhos dos compartimentos dos (N-VACNTs)<sub>min</sub> e dos (N-VACNTs)<sub>máx</sub>. Ou seja, a quantidade de dopante, neste caso o azoto, tem influência nas estruturas bambu.

Procedeu-se então, a partir das observações por SEM e TEM, à caracterização quantitativa das principais características morfológicas das amostras das Séries 1 e 2 da Tabela 6. Na Tabela 9 encontram-se as alturas das florestas e os diâmetros medidos por *ImageJ*, e também o tamanho dos compartimentos das estruturas tipo bambu dos VACNTs dopados da Série 1.

**Tabela 9 – Características dos nanotubos de carbono obtidos (valores médios).**

Série	Amostra	Altura ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro (nm)	Dimensão dos compartimentos tipo bambu (nm)
1	VACNTs	42	22	-
	(N-VACNTs) <sub>min</sub>	36	20	41
	(N-VACNTs) <sub>máx</sub>	22	24	18
2	VACNTs	76	-	-
	(N-VACNTs) <sub>min</sub>	14	-	-
	(N-VACNTs) <sub>máx</sub>	12	-	-

A principal diferença está nas alturas dos nanotubos não dopados e dopados, muito maiores no 1º caso. Entre as florestas das Séries 1 e 2 verifica-se um aumento das alturas dos VACNTs (de 42 para 76  $\mu\text{m}$ ), com a diminuição da espessura do filme catalisador (de 20 para 5 nm). O contrário é observado nos tubos dopados. Já nos diâmetros não se observam diferenças significativas entre nanotubos dopados e não dopados na série estudada. Como já se tinha discutido na secção anterior, o tamanho das nanopartículas de Fe está relacionado com o diâmetro dos nanotubos. Com os valores desta tabela, consegue-se confirmar que os diâmetros dos nanotubos correspondem, aproximadamente, aos diâmetros das nanopartículas de Fe (Figura 18).

Em relação às distâncias entre as estruturas bambu, nota-se que existe diferenças entre os nanotubos com dopagem máxima e com dopagem mínima. Os (N-VACNTs)<sub>máx</sub> têm um menor tamanho de compartimentos pelo facto da maior introdução de defeitos causadores da curvatura das paredes.

Com os valores da Tabela 9, e aproximando um nanotubo a um cilindro, estimaram-se dois parâmetros morfológicos para os CNTs (Tabela 10): i) densidade da floresta (razão número de CNTs/área do substrato, em  $\text{cm}^{-2}$ ), calculada considerando um empacotamento completo sobre a superfície; ii) área superficial da floresta normalizada (razão da área exposta da floresta/área do substrato, em  $\text{cm}^2/\text{cm}^2$ ).

**Tabela 10 – Densidade de tubos e área superficial estimadas para os VACNTs dopados e não dopados sintetizados.**

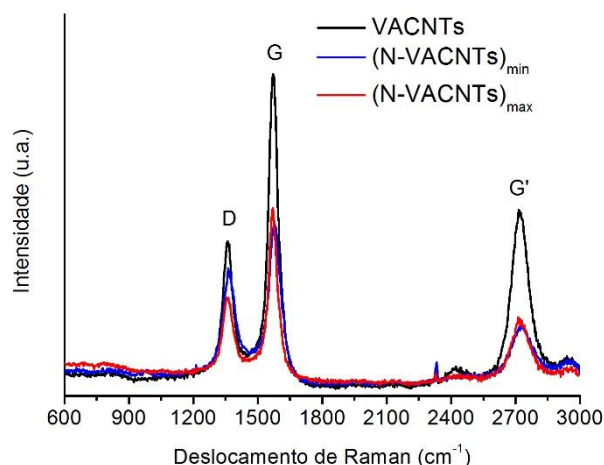
	Série 1			Série 2		
	VACNTs	(N-VACNTs) <sub>min</sub>	(N-VACNTs) <sub>máx</sub>	VACNTs	N-VACNTs) <sub>min</sub>	(N-VACNTs) <sub>máx</sub>
Densidade (cm <sup>-2</sup> )	3x10 <sup>11</sup>	3x10 <sup>11</sup>	2x10 <sup>11</sup>	-	-	-
Área superficial normalizada (cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup> )	8x10 <sup>3</sup>	6x10 <sup>3</sup>	3x10 <sup>3</sup>	2x10 <sup>4</sup> *	2x10 <sup>3</sup> *	2x10 <sup>3</sup> *

\* valores calculados considerando, por aproximação, os diâmetros da Série 1.

O valor da densidade é uma ordem de grandeza superior ao valor da literatura 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> [5] pelo facto de ser assumido um empacotamento máximo, no entanto é uma estimativa razoável. A área superficial das florestas dopadas é um pouco mais baixa do que as florestas não dopadas porque apresentam alturas menores, mesmo tendo um diâmetro médio muito semelhante.

Na Figura 22 estão representados os espectros de dispersão de Raman das diferentes amostras. O espectro de dispersão de Raman dos nanotubos de carbono é caracterizado por apresentar várias bandas, permitindo distinguir entre os CNTs e o carbono amorfo. Num espectro de dispersão de Raman típico, normalmente, a banda G situa-se a 1580 cm<sup>-1</sup> e está associada a nanotubos perfeitos, enquanto que a banda D localiza-se nos 1335 cm<sup>-1</sup> e é atribuída à presença de estruturas desordenadas. A razão entre as áreas integradas das duas bandas (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) permite observar o grau de cristalinidade dos CNTs [73].





**Figura 22 - Gráfico dos espectros de dispersão de Raman obtidos para as amostras de VACNTs.**

Os espectros dispersão de Raman dos N-VACNTs são muito semelhantes ao do VACNTs não dopados, indicando que a estrutura de carbono dos CNTs é mantida. A banda G situa-se a  $1572\text{ cm}^{-1}$ , já a banda D localiza-se nos  $1360\text{ cm}^{-1}$  estando associadas a nanotubos perfeitos e à presença de estruturas desordenadas, respetivamente. A banda G' localiza-se perto dos  $2700\text{ cm}^{-1}$ . A razão entre a área integrada da banda D e a área integrada da banda G ( $I_D/I_G$ ) permite observar o grau de cristalinidade dos CNTs. Os valores de  $I_D/I_G$  de cada amostra estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11 – Valores de  $I_D$ ,  $I_G$  e  $I_D/I_G$  dos VACNTs.**

	$I_D$	$I_G$	$I_D/I_G$
VACNTs	$5,43 \times 10^4$	$1,02 \times 10^5$	0,53
(N-VACNTs) <sub>min</sub>	$3,68 \times 10^4$	$5,61 \times 10^4$	0,66
(N-VACNTs) <sub>máx</sub>	$5,58 \times 10^4$	$6,93 \times 10^4$	0,81

Assim, como quanto menor for a razão, maior é o grau de cristalinidade, sendo o caso dos VACNTs não dopados. Nos N-VACNTs confirma-se um aumento na desordem da estrutura do carbono ou defeitos devido à incorporação de azoto [5], [28].

### III.2 Nanocompósitos de VACNTs/ZnO e N-VACNTs/ZnO

Para se estudar a morfologia e topografia dos nanocompósitos de nanotubos de carbono e ZnO recorreu-se à microscopia eletrónica de varrimento. A Figura 23 mostra as imagens de SEM ilustrativas destes materiais.

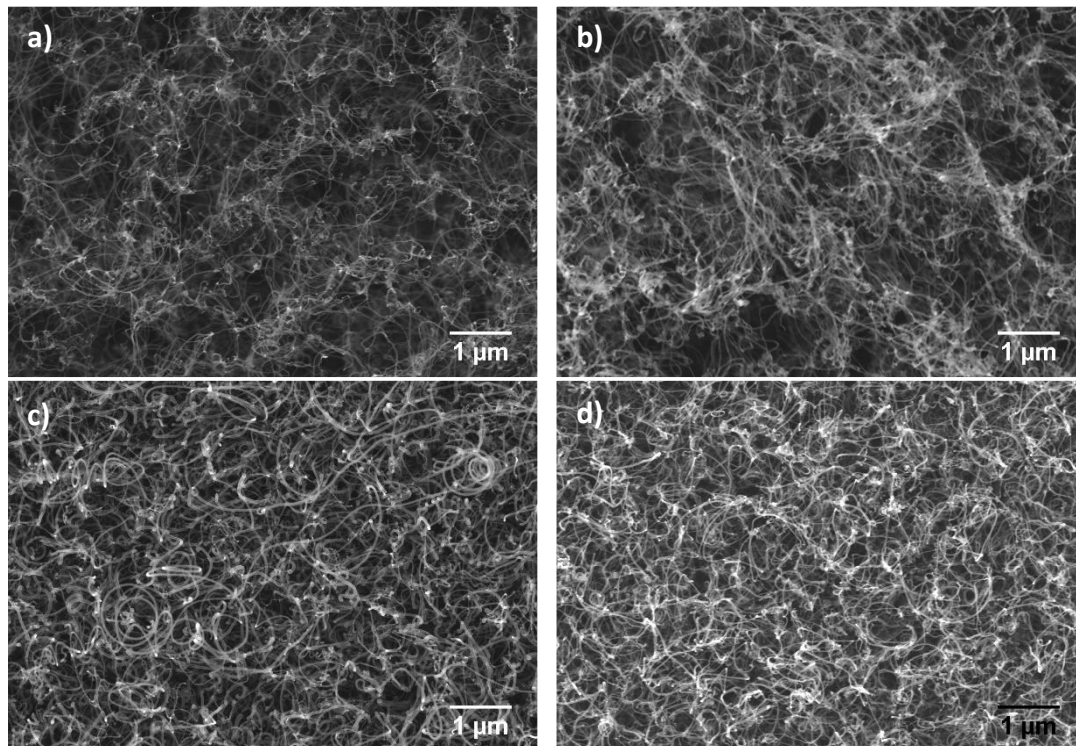


Figura 23 – Imagens de SEM dos VACNTs/ZnO de a) 50 ciclos e b) 100 ciclos de ALD; e dos N-VACNTs/ZnO de c) 50 ciclos e d) 100 ciclos de deposição ALD.

Como seria de esperar, há uma maior decoração dos nanotubos quando são depositados 100 ciclos de ZnO, dado o contraste mais claro pela presença do óxido. Também se verifica que os nanotubos dopados com azoto apresentam uma maior decoração de ZnO do que os não dopados. Este resultado pode ser explicado pela menor densidade de defeitos no caso dos CNTs não dopados, tendo uma baixa quantidade de locais ativos para a nucleação por ALD. Portanto, é muito provável que as partículas de ZnO são nucleadas seletivamente em locais defeituosos ou impurezas na parede de nanotubos dopados com azoto [28].

Com o objetivo de se estudar melhor a morfologia e a estrutura dos nanotubos, analisaram-se os resultados da observação por STEM dedicado. As imagens de campo

claro de STEM estão apresentadas na Figura 24 e na Figura 25. Para cada amostra apresenta-se uma imagem de elétrons secundários (SE), uma imagem de contraste por número atômico (ZC), na qual há maior contraste de elementos com número atômico mais elevado, e uma imagem em transmissão (TE). É ainda apresentada uma imagem de onde os nanotubos foram analisados e o respectivo espectro de EDX onde estão identificados os elementos presentes nas amostras.

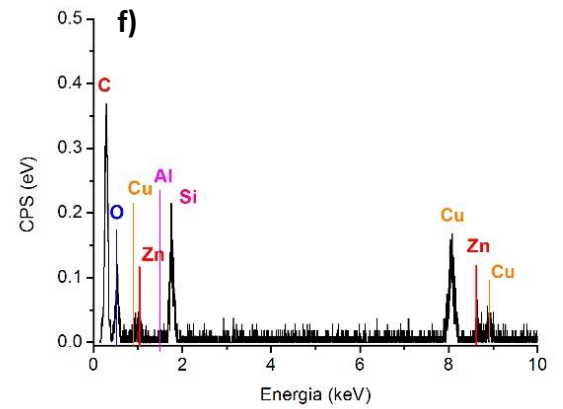
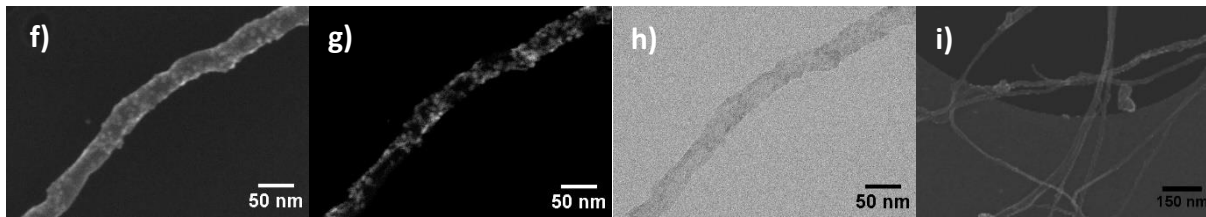
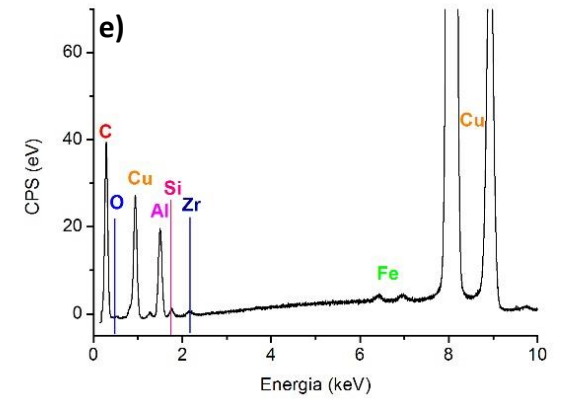
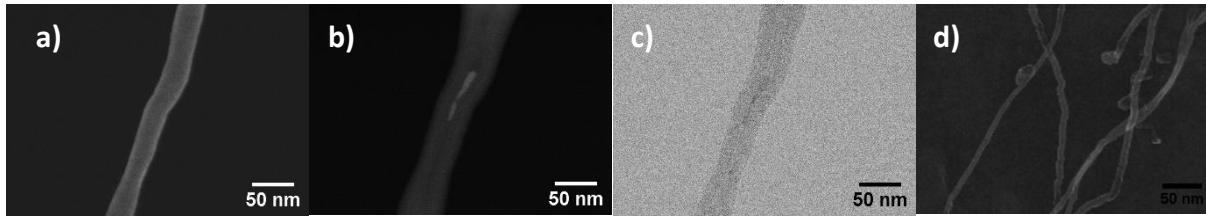


Figura 24 - Imagens de TEM de campo claro da amostra de: VACNTs/ZnO de 50 ciclos a) SE, b) ZC, c) TE, d) imagem que se analisou por EDX, e) espectro de EDX; de VACNTs/ZnO de 100 ciclos f) SE, g) ZC, h) TE, i) imagem que se analisou por EDX, j) espectro de EDX.

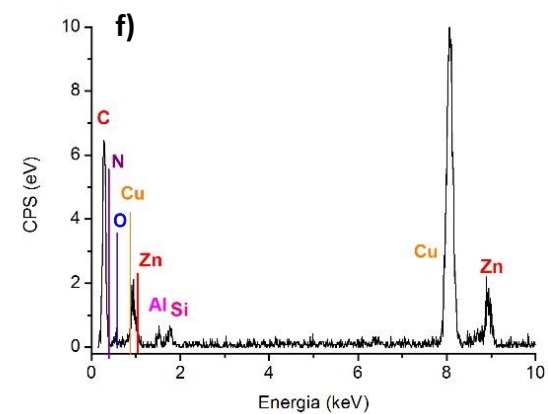
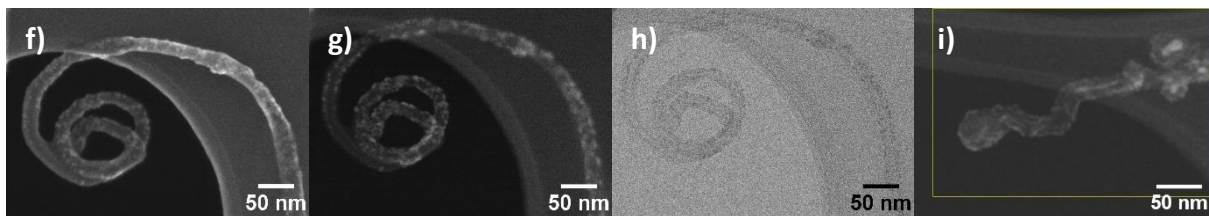
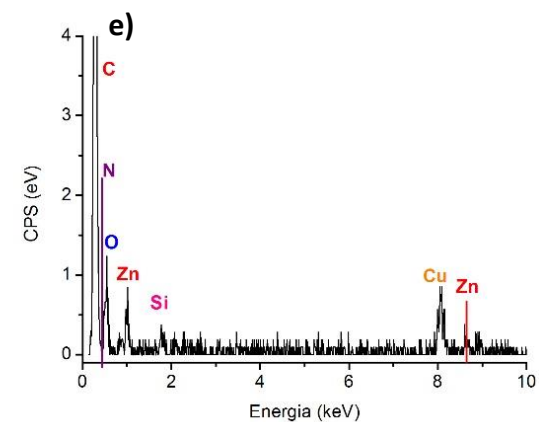
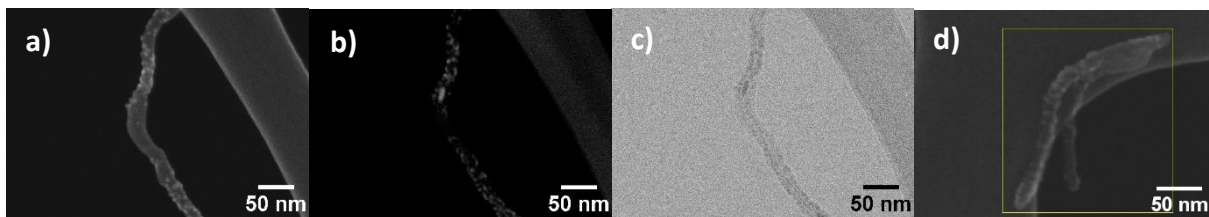


Figura 25 - Imagens de TEM de campo claro da amostra de: N-VACNTs/ZnO de 50 ciclos a) SE, b) ZC, c) TE, d) imagem que se analisou por EDX, e) espectro de EDX; de N-VACNTs/ZnO de 100 ciclos f) SE, g) ZC, h) TE, i) imagem que se analisou por EDX, j) espectro de EDX.

A maior escala das observações STEM, comparativamente com SEM, permite comprovar que de um modo geral os nanocompósitos estão apenas decorados com nanopartículas de ZnO em vez de um filme contínuo. Os VACNTs/ZnO de 50 ciclos não ficaram decorados com ZnO, como já se tinha observado nas imagens de SEM desta amostra. Já os VACNTs/ZnO de 100 ciclos estão decorados parcialmente por nanopartículas de ZnO, tal como nos nanocompósitos de N-VACNTs/ZnO de 50 ciclos. Finalmente, os nanocompósitos de N-VACNTs/ZnO de 100 ciclos estão praticamente todos decorados com ZnO. Como o zinco tem um número atómico mais elevado que o carbono, o ZnO vê-se melhor nas imagens de contraste de elementos por número atómico (ZC). Nestes nanocompósitos, como não apresentam um filme contínuo de ZnO, não se consegue calcular a sua área superficial ativa a partir do diâmetro dos nanotubos, dado que, como o ZnO se apresenta na forma de nanopartículas, esta morfologia contribui por si só para o aumento da área superficial.

Os espectros de EDX apresentados nas figuras foram obtidos a partir das imagens d) e i) da Figura 24 e da Figura 25. Todos esses espectros têm picos referentes a Si, do substrato de silício, a Cu, da grelha utilizada, a Al, do porta-amostras do microscópio e a Zr, do detetor de EDX. O espectro dos VACNTs/ZnO de 50 ciclos não apresenta nenhum pico de energia perto de 1 e dos 9 keV do zinco, como se verifica nos espectros das outras amostras. Para se ter uma análise mais localizada dos elementos presentes, fizeram-se varrimento (*line scan*) ao longo dos nanotubos dos elementos mais importantes, como o carbono (C), o zinco (Zn) e, nos nanotubos dopados, o azoto (N). Esses resultados estão apresentados na Figura 26.

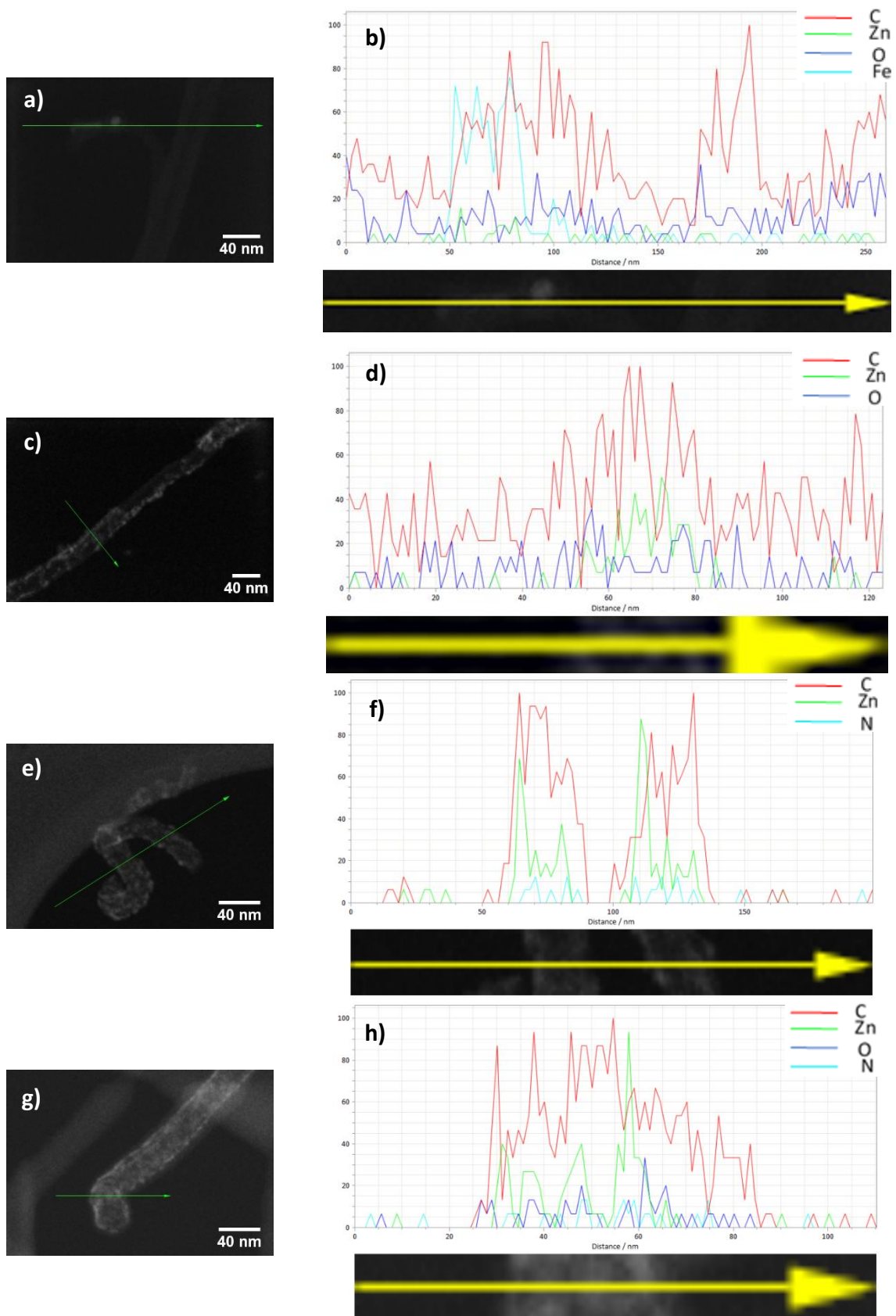


Figura 26 – Do lado esquerdo, imagens com a seta (a verde) a indicar onde se fez a análise e do lado direito, o respetivo gráfico dessa análise da distância em função dos elementos presentes das amostras: a), b) VACNTs/ZnO 50 ciclos; c), d) VACNTs/ZnO 100 ciclos; e), f) N-VACNTs/ZnO 50 ciclos; g), h) N-VACNTs/ZnO 100 ciclos.

Com estes gráficos, consegue-se perceber que o zinco está presente em todas as amostras. Na Figura 26 a) é visível uma partícula de Fe na ponta do nanotubo, mas, no gráfico ao lado Figura 26 b) só estão visíveis o carbono e o zinco por serem os elementos mais importantes para a caracterização dos nanotubos. Pode-se concluir pelo gráfico que estes dois elementos estão em maior quantidade nas paredes do nanotubo. O mesmo acontece nos outros nanocompósitos. No VACNTs/ZnO de 100 ciclos ALD já é mais visível a presença de zinco, cobrindo uma maior área do nanotubo (Figura 26 g) e h)).

Os nanocompósitos com os nanotubos dopados com N, também foram analisados e, neste caso, para além de se analisar o C e o Zn, analisou-se também o N, como se pode ver nos gráficos da Figura 26 f) e h). Assim, ao analisar esses gráficos também se pode concluir que esses três elementos estão presentes em todo o nanotubo analisado, mas em maior quantidade nas suas extremidades.

Foi realizada uma semi-quantificação por EDX dos elementos presentes nas amostras, principalmente para verificar se a quantidade de zinco aumenta nas amostras de 100 ciclos. Na Tabela 12 estão apresentados esses valores para os nanocompósitos VACNTs/ZnO das Séries 3 e 4.

**Tabela 12 – Semi-quantificação dos elementos químicos presentes nos nanocompósitos por STEM-EDX.**

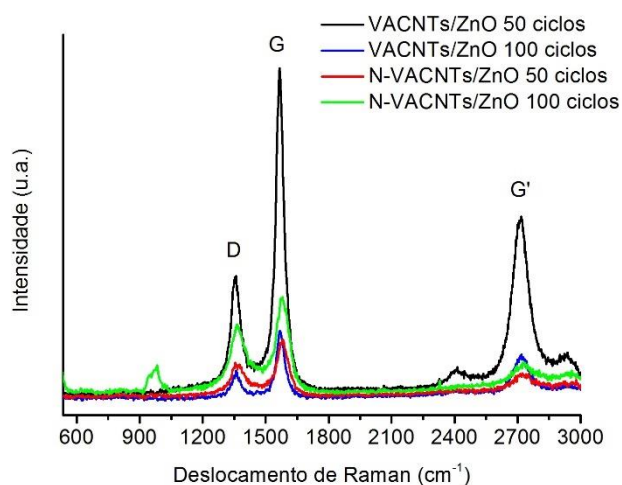
<b>Elementos (at. %)</b>	<b>C</b>	<b>Zn</b>	<b>O</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Zr</b>	<b>Cu</b>	<b>Si</b>
VACNTs/ZnO 50 ciclos	82,46	0,59	13,90	0,01	0,07	0,00	1,28	1,68
VACNTs/ZnO 100 ciclos	70,57	1,40	0,57	0,02	16,11	0,10	9,98	1,25
N-VACNTs/ZnO 50 ciclos	90,23	1,79	6,75	0,01	0,02	0,45	0,29	0,45
N-VACNTs/ZnO 100 ciclos	87,06	2,68	4,70	0,10	1,37	0,00	0,58	3,51

Como se pode ver na tabela, a quantidade de zinco aumenta quando o número de ciclos de ALD, ou seja, como previsto anteriormente, as amostras com 100 ciclos ALD contém maior zinco do que as amostras com 50 ciclos. Estes dados são apenas uma semi-quantificação que serve apenas para dar uma ideia da quantidade de zinco de cada amostra. Existem elementos como o Fe que está presente no catalisador utilizado, o Al



que está presente no porta-amostras do microscópio, o Zr que está presente no detetor de EDX, o Cu da grelha utilizada, o Si do substrato de Si/SiO<sub>2</sub>. A partir destas análises não se consegue saber se o ZnO está apenas adsorvido à superfície dos nanotubos ou se existe algum tipo de ligação mais forte entre eles. Para se ter uma análise mais completa, seria necessário analisá-las por espectroscopia de fotoeletrões de raios-X (XPS).

O espectro de dispersão de Raman dos nanocompósitos de VACNTs/ZnO é caracterizado por apresentar as bandas já conhecidas características dos nanotubos de carbono e, ainda, as bandas características do ZnO que normalmente se encontram a 571 cm<sup>-1</sup>, a 1151 cm<sup>-1</sup> e a 1719 cm<sup>-1</sup> [28]. Na Figura 27 estão representados os espectros de dispersão de Raman das diferentes amostras.

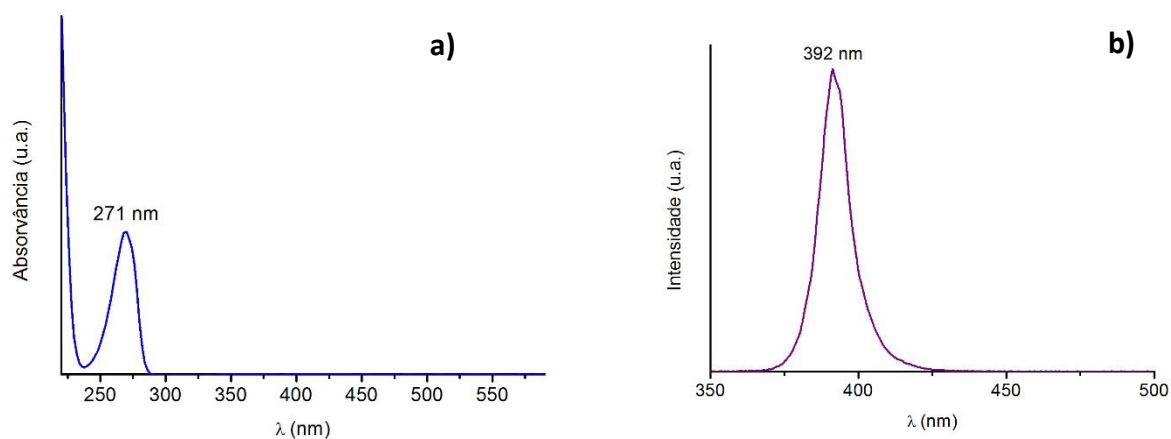


**Figura 27 - Gráfico dos espectros de dispersão de Raman obtidos para as amostras de VACNTs/ZnO.**

Nestes espectros não são visíveis as bandas características do ZnO possivelmente devido ao comprimento de onda do laser utilizado. Conseguem-se observar apenas as bandas D, G e G' devido à presença dos CNTs.

### III.3 Degradação fotocatalítica do fenol

Antes de se começarem os ensaios de adsorção e de fotocatalise, analisou-se o fenol por espectroscopia UV-Visível (Figura 28 a). O espectro do LED é também apresentado na Figura 28 b).

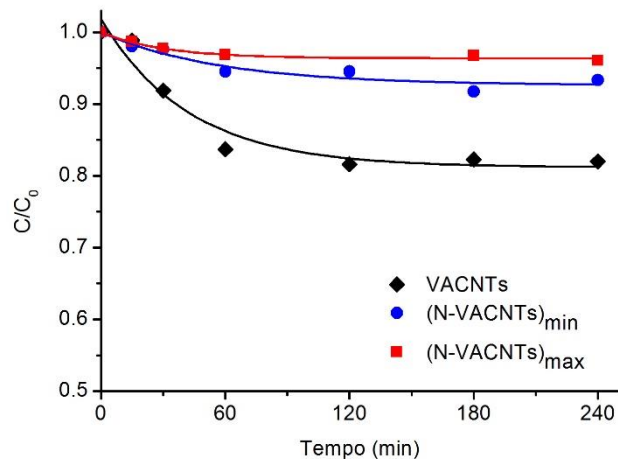


**Figura 28 – (a) Espectro UV-Vis do fenol e (b) espectro do LED utilizado.**

Como se pode ver, o fenol apresenta um pico a 271 nm e o LED apenas irradia a 392 nm. Portanto, fez-se um ensaio de fotólise como referência para verificar se o fenol se degrada, sem catalisador no comprimento de onda deste LED. O ensaio de fotólise consiste em realizar um ensaio fotocatalítico com o analito (o fenol), mas sem o catalisador (os nanotubos ou nanocompósitos). Esses resultados de referência estão apresentados em todos os gráficos dos ensaios fotocatalíticos denominados como fotólise.

#### III.3.1 VACNTs dopados e não dopados

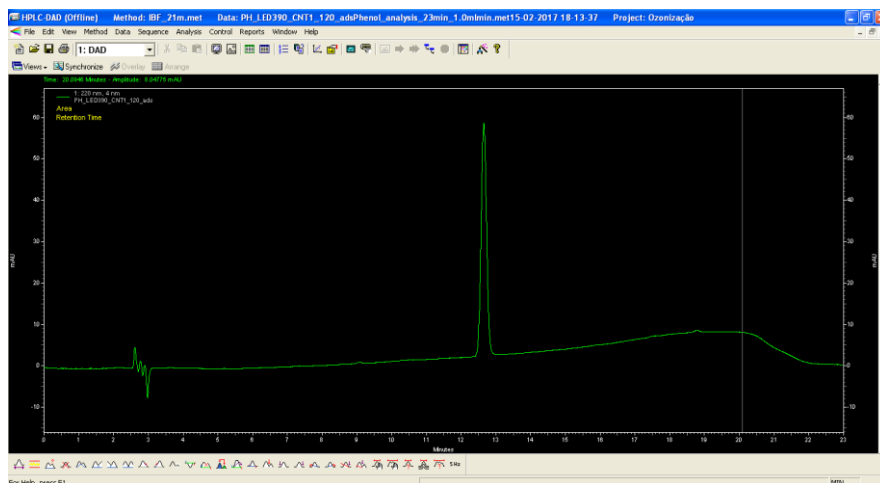
As amostras de VACNTs foram submetidas a ensaios de fotocatalise para se determinar a degradação fotocatalítica do fenol. Para tal, analisaram-se, por HPLC, as alíquotas de fenol que foram retiradas a tempos certos durante os ensaios, tendo em conta a sua concentração inicial ( $C_0$ ). Inicialmente fez-se um ensaio de adsorção de 4 horas em todas as amostras da Série 2. Esses resultados estão apresentados na Figura 29.



**Figura 29 – Gráfico de adsorção do fenol nos nanotubos da Série 2.**

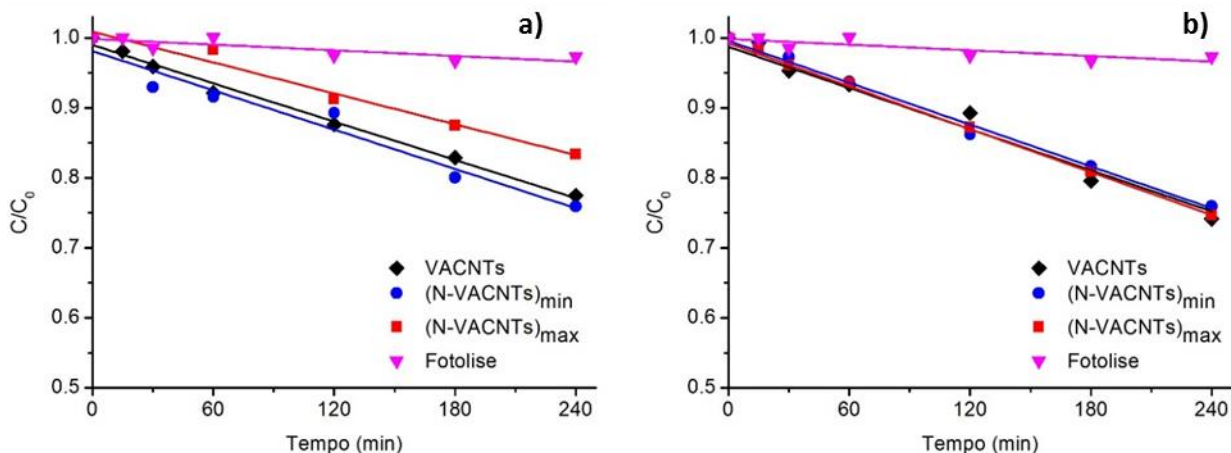
De acordo com o gráfico da Figura 29, os VACNTs sem dopagem mostram uma capacidade de remoção do fenol por adsorção 18 % logo após 2 horas, atingindo-se um equilíbrio de adsorção do analito. Nas amostras de N-VACNTs a adsorção do fenol é significativamente menor, mas a área superficial normalizada nestes materiais é cerca de 1 ordem de grandeza inferior (Tabela 10), o que poderá justificar este resultado e não as diferenças estruturais. Os valores da área superficial normalizada foram estimados para os nanotubos estarem completamente recobertos pelo analito.

A Figura 30 corresponde ao cromatograma obtido no comprimento de onda de absorção máxima do fenol (271 nm) após 2 horas de um ensaio de adsorção. Apenas é visível o pico correspondente ao fenol a um tempo de retenção de 12,5 min.



**Figura 30 - Cromatograma obtido no comprimento de onda de absorção máxima do fenol para os VACNTs da Série 1 após 2 horas do ensaio de adsorção.**

Os resultados dos ensaios fotocatalíticos para as amostras, tanto da Série 2 como da Série 1, são apresentados na Figura 31.



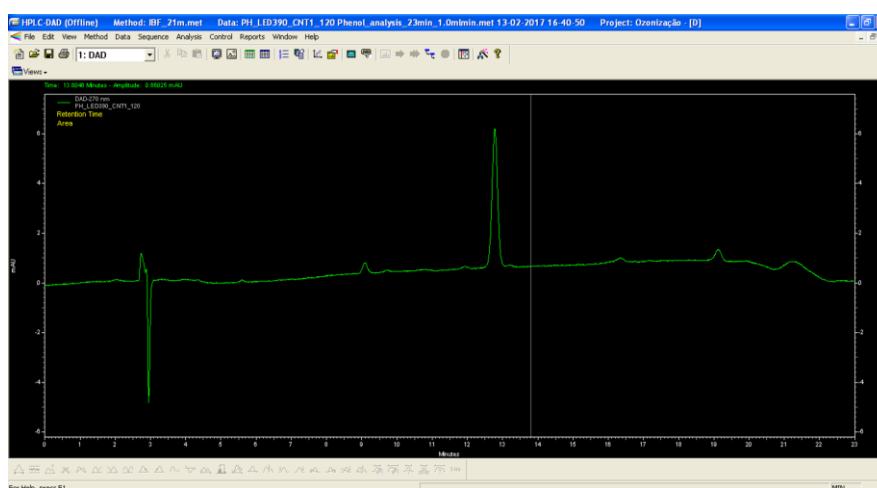
**Figura 31 - Gráfico da degradação fotocatalítica do fenol nos nanotubos da: a) Série 2; b) Série 1.**

De acordo com o gráfico da Figura 31 a), relativo à mesma Série 2 do gráfico de adsorção, verifica-se uma aproximação do comportamento nos N-VACNTs aos VACNTs não dopados, mesmo tendo em conta uma área superficial reativa substancialmente menor (Tabela 10). Este comportamento indicia um efeito positivo da dopagem dos nanotubos na atividade fotocatalítica. Nas amostras de N-VACNTs com a dopagem

mínima, observa-se o aumento mais significativo da remoção do fenol por fotocatalise, passando de 10 % por adsorção, para 24 %. Com os nanotubos da Série 1, obteve-se uma atividade fotocatalítica muito próxima, entre 24 e 26 %, quer dopados, quer não dopados, como se pode observar no gráfico da Figura 31 b).

Comparando os VACNTs não dopados das diferentes séries, estes apenas diferem na espessura do filme catalisador Fe para o crescimento dos nanotubos. As florestas maiores são os da Série 2, com 76  $\mu\text{m}$  de altura (Tabela 9), aproximadamente. Assim, as amostras que apresentam maior atividade fotocatalítica são os da Série 1, com menor altura das florestas de VACNTs, com 42  $\mu\text{m}$  de altura. Isto pode acontecer porque a altura na Série 2 é maior, tornando-se muito densos, o que não favorece a degradação do fenol por adsorção nem por fotocatalise. Também os N-VACNTs da Série 1 apresentam maior atividade fotocatalítica relativamente aos N-VACNTs da Série 2, o que se atribui à maior área superficial reativa dos primeiros.

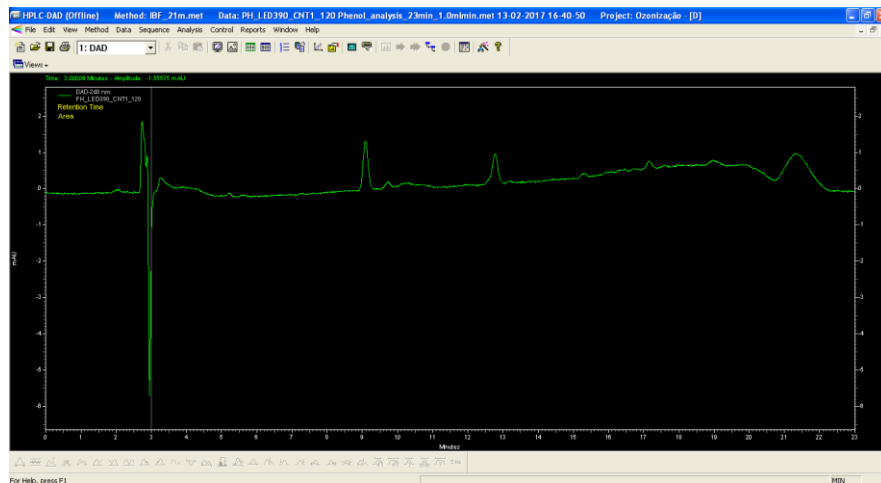
A Figura 32 corresponde ao cromatograma obtido no comprimento de onda de absorção máxima do fenol (271 nm) após 2 horas de um ensaio de fotocatalise. É visível o pico correspondente ao fenol a um tempo de retenção de 12,5 min e um outro pico pouco intenso a um tempo de retenção de 9 min que corresponde ao catecol.



**Figura 32 - Cromatograma obtido no comprimento de onda de absorção máxima do fenol para os VACNTs da Série 1 após 2 horas do ensaio fotocatalítico.**

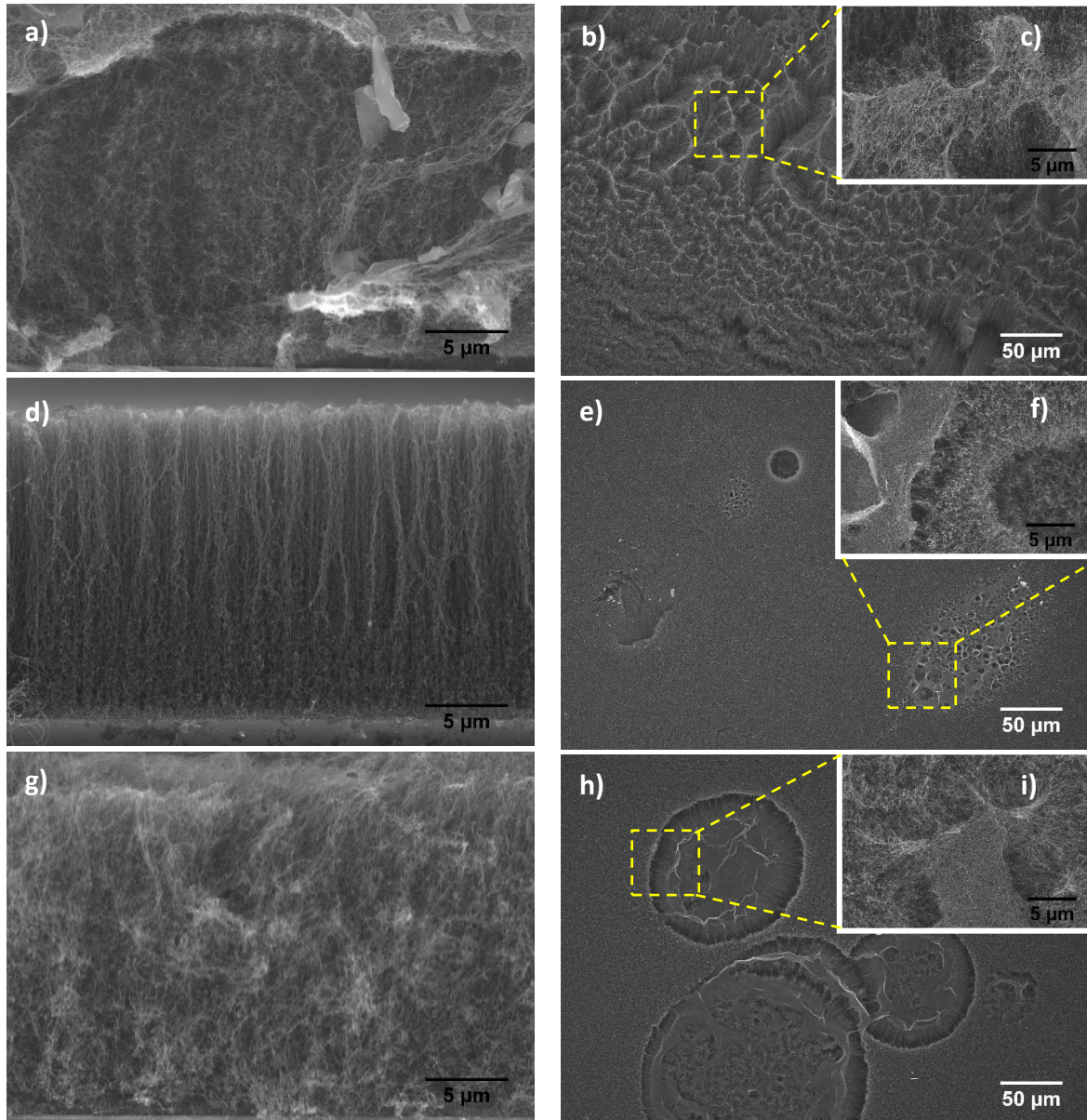
O cromatograma da Figura 33 é o mesmo que o anterior, mas obtido ao comprimento de absorção máxima do catecol (248 nm) para que seja mais evidente. O

pico correspondente ao fenol diminui pois absorve pouco a esse comprimento de onda e o do catecol aumentou, comprovando que da degradação do fenol resultou o catecol.



**Figura 33 - Cromatograma obtido no comprimento de onda de absorção máxima do catecol para os VACNTs da Série 1 após 2 horas do ensaio fotocatalítico.**

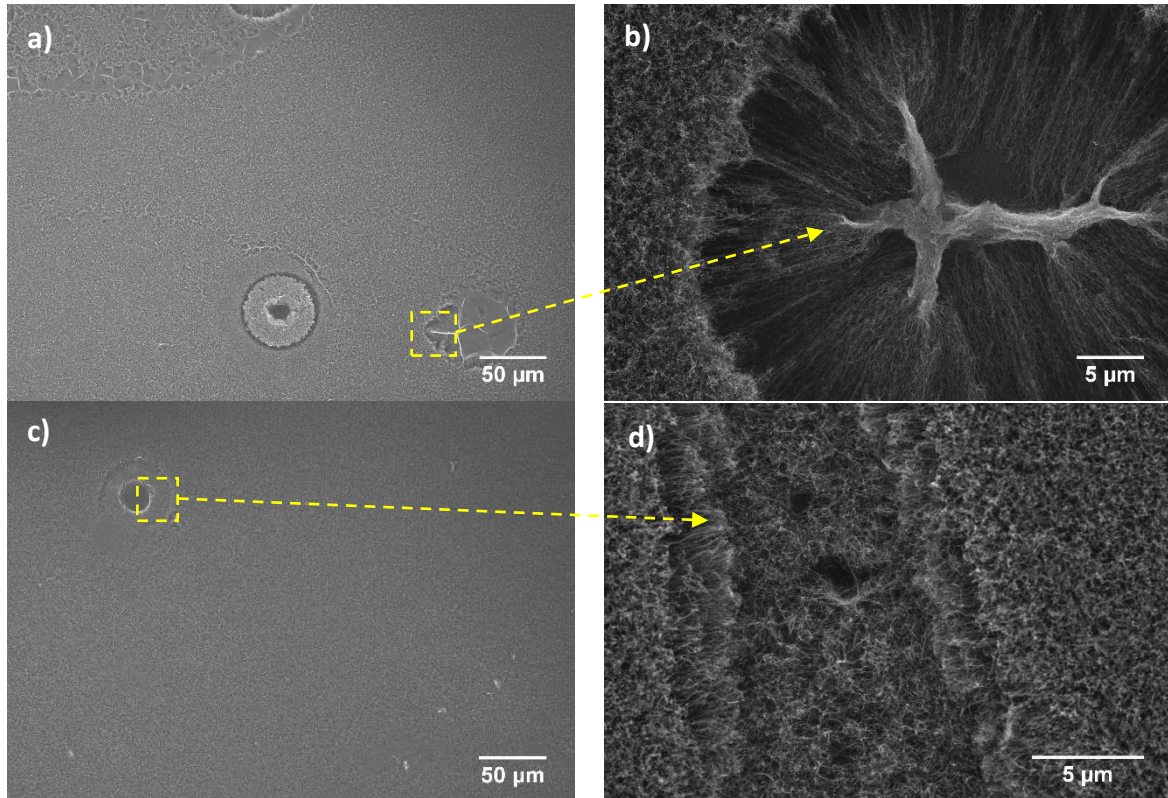
Depois dos ensaios de adsorção e de oxidação fotocatalítica, analisaram-se todas as amostras para verificar se a morfologia e a topografia dos nanotubos variou em relação aos nanotubos antes dos ensaios fotocatalíticos. Na Figura 34 estão apresentadas as imagens observadas em SEM após os ensaios.



**Figura 34 -** Imagens de SEM dos ensaios fotocatalíticos das amostras: VACNTs a) da secção transversal, b) de topo em vista geral, c) mais aproximada; (N-VACNTs)<sub>min</sub> d) secção transversal, e) de topo em vista geral, f) mais aproximada; (N-VACNTs)<sub>máx</sub> g) da secção transversal, h) de topo em vista geral, i) mais aproximada.

Como se pode observar, as alturas mantiveram-se praticamente iguais em todas as amostras, tanto nos ensaios fotocatalíticos como nos ensaios de adsorção. De referir que esta análise é feita nas extremidades da amostra e que mesmo estando perto do o-ring, mesmo assim, a altura das florestas não diminuiu. Em todas as imagens são visíveis áreas onde as florestas não sofreram alterações, mas também existem zonas onde ocorreu o colapso das florestas, dado o carácter hidrofóbico dos nanotubos. Nos ensaios

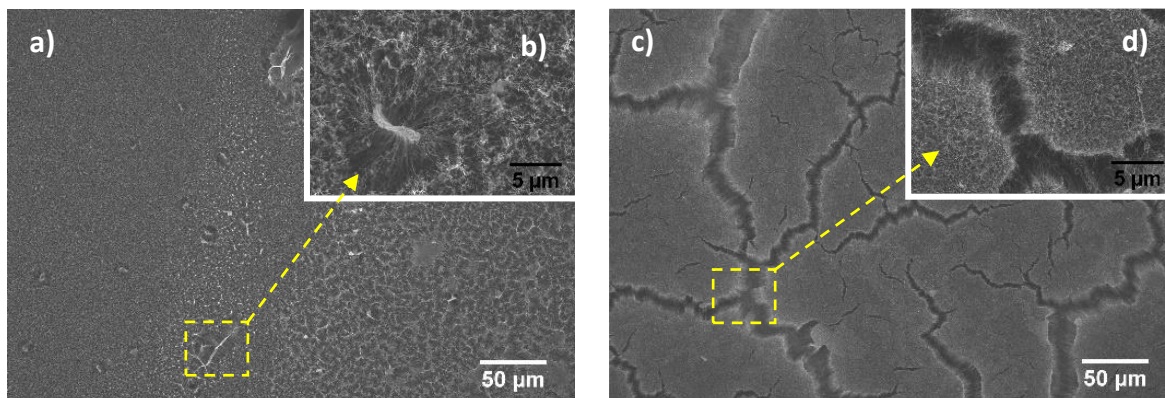
de adsorção, as amostras apresentam este comportamento, mas menos acentuado, como se pode ver na Figura 35.



**Figura 35 –** Imagens de SEM dos ensaios de adsorção das amostras: (N-VACNTs)<sub>min</sub> a) vista de topo geral, b) mais aproximada; (N-VACNTs)<sub>máx</sub> c) vista de topo geral, d) mais aproximada.

Para comparar, fizeram-se mais dois ensaios fotocatalíticos com nanotubos dopados e não dopados, mas desta vez sem a solução de fenol, ou seja, o meio líquido era água. Esses resultados estão apresentados na Figura 36, corroborando que o efeito de colapso parcial se deve à água [74].



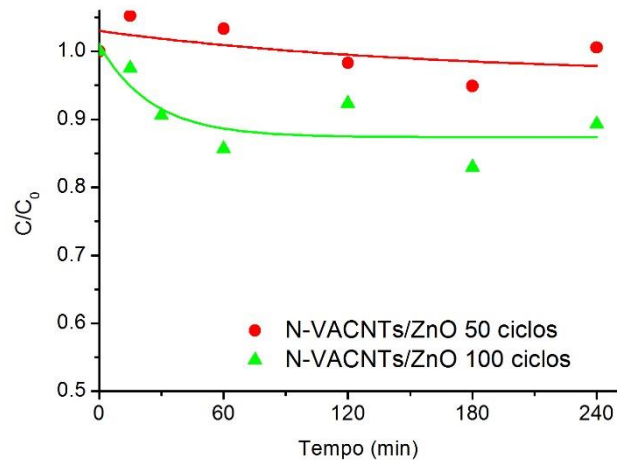


**Figura 36 -** Imagens de SEM dos ensaios fotocatalíticos em água das amostras: VACNTs a) vista de topo geral, b) mais aproximada; N-VACNTs c) vista de topo geral, d) mais aproximada.

A partir deste conjunto de resultados de degradação do fenol com nanotubos de carbono, consegue-se concluir que as melhores amostras são as florestas dopadas com azoto (N-VACNTs) com uma espessura de catalisador maior (20 nm) mesmo apresentando uma morfologia semelhante após os ensaios fotocatalíticos. Como os nanotubos estão dopados com azoto, estes apresentam defeitos na sua estrutura de carbono que favorece o movimento dos eletrões e, conseqüentemente, a fotocatalise.

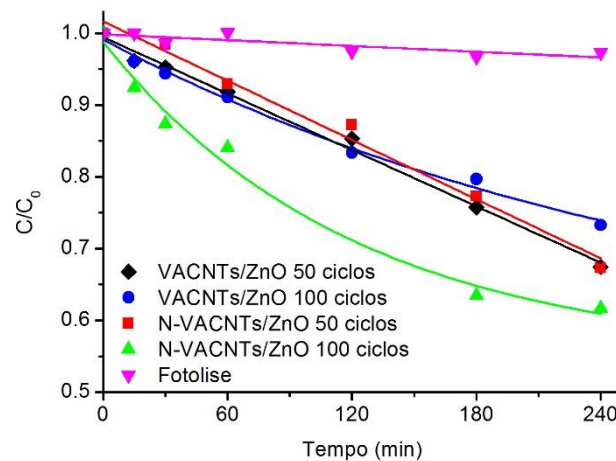
### III.3.2 Nanocompósitos de VACNTs/ZnO

As amostras de VACNTs/ZnO foram submetidas a ensaios de fotocatalise para se determinar a degradação fotocatalítica do fenol. Inicialmente, fez-se um ensaio de adsorção de 4 horas em todas as amostras com N-VACNTs de 50 e 100 ciclos. Esses resultados estão apresentados na Figura 37. O ensaio de adsorção da amostra N-VACNTs/ZnO de 50 ciclos mostra alguma flutuação de valores de  $C/C_0$  ao longo das 4 horas, sem uma tendência nítida para se afastar da unidade, isto é, esta amostra não revela capacidade de adsorção do fenol. Já a amostra com 100 ciclos de ZnO apresenta aproximadamente 10 % de adsorção de fenol logo ao fim de meia hora, tempo para o qual se atinge o regime equilíbrio para a adsorção.



**Figura 37 – Gráfico de adsorção do fenol nos nanocompósitos N-VACNTs/ZnO.**

Os resultados dos ensaios fotocatalíticos para as amostras de nanocompósito VACNTs/ZnO estão apresentados na Figura 38.



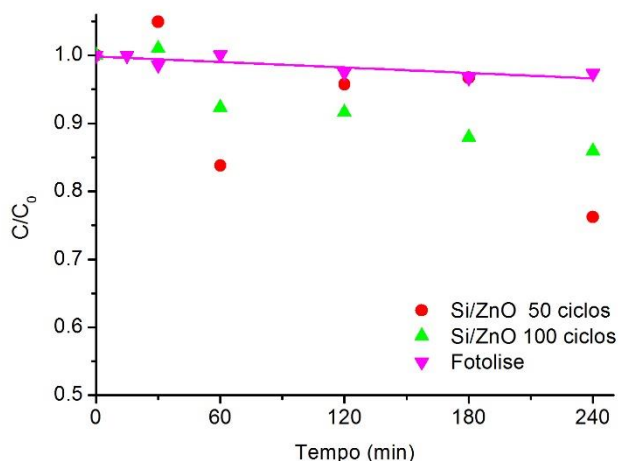
**Figura 38 - Gráfico da degradação fotocatalítica do fenol nos nanocompósitos VACNTs/ZnO.**

Comparando com a Figura 31, todas as amostras dos nanocompósitos de VACNTs/ZnO mostram uma maior atividade fotocatalítica do que as amostras de VACNTs, tanto dopadas como não dopadas, como resultado da presença do ZnO, um fotocatalisador já conhecido. Destaca-se o resultado obtido com o nanocompósito de N-VACNTs/ZnO de 100 ciclos, com cerca de 38 % de degradação do fenol após 4 horas. Esta

amostra também apresenta uma curva com um comportamento diferente das outras e mais parecida ao descrito na literatura, revelando uma diminuição da velocidade de degradação [24], [25], [75].

De referir que tal como nos VACNTs, o fenol degrada-se formando o catecol (Figura 32), nos nanocompósitos acontece o mesmo, só que com maior quantidade de degradação do analito.

Com o objetivo de despistar a contribuição apenas do ZnO para a atividade fotocatalítica, realizaram-se mais dois ensaios, mas desta vez sem nanotubos de carbono, ou seja, o ZnO foi depositado diretamente sobre os substratos de silício, com 50 e 100 ciclos de ALD. Esses resultados estão apresentados na Figura 39.

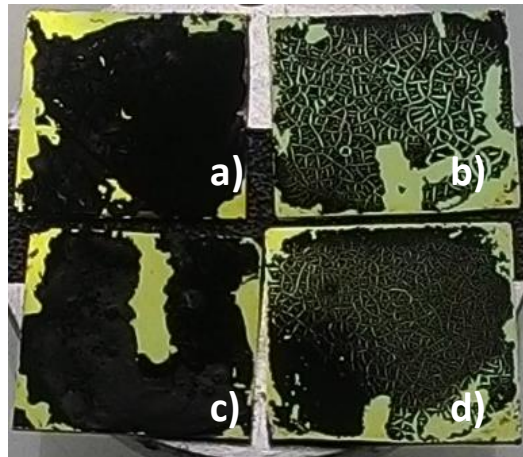


**Figura 39 - Gráfico da degradação fotocatalítica do fenol nos substratos Si/ZnO.**

Os resultados obtidos com a amostra de 50 ciclos são inconclusivos dada a grande flutuação de valores. O comportamento da amostra de 100 ciclos de ALD é mais regular e apresenta uma degradação do fenol de aproximadamente 15 %. Este resultado é mais baixo do que o obtido para o respetivo nanocompósito (38 %), no entanto, há que ter em conta que estas amostras apresentam uma área superficial reativa bem menor, dado o ZnO ser um filme sobre uma superfície plana. De qualquer modo foi anteriormente comprovado que os nanotubos por si têm atividade fotocatalítica, podendo contribuir sinergeticamente para o valor obtido com o nanocompósito. Além disso, os CNTs

funcionarão como substrato coletor de elétrons, intensificando o movimento dos elétrons do ZnO para os nanotubos.

Após os ensaios de oxidação fotocatalítica do fenol, analisaram-se as amostras dos VACNTs/ZnO e N-VACNTs/ZnO para observar alterações na morfologia. A observação macroscópica revelou desde logo modificações nas florestas, como se pode ver na Figura 40.



**Figura 40 – Imagem das amostras após o ensaio fotocatalítico: a) VACNTs/ZnO 50 ciclos; b) N-VACNTs/ZnO 50 ciclos; c) VACNTs/ZnO 100 ciclos; d) N-VACNTs/ZnO 100 ciclos.**

Para investigar com mais pormenor esta alteração, fizeram-se observações por SEM do topo das amostras. Na Figura 41 estão apresentadas as imagens referentes às Séries 3 e 4 (Tabela 6) dos ensaios fotocatalíticos.

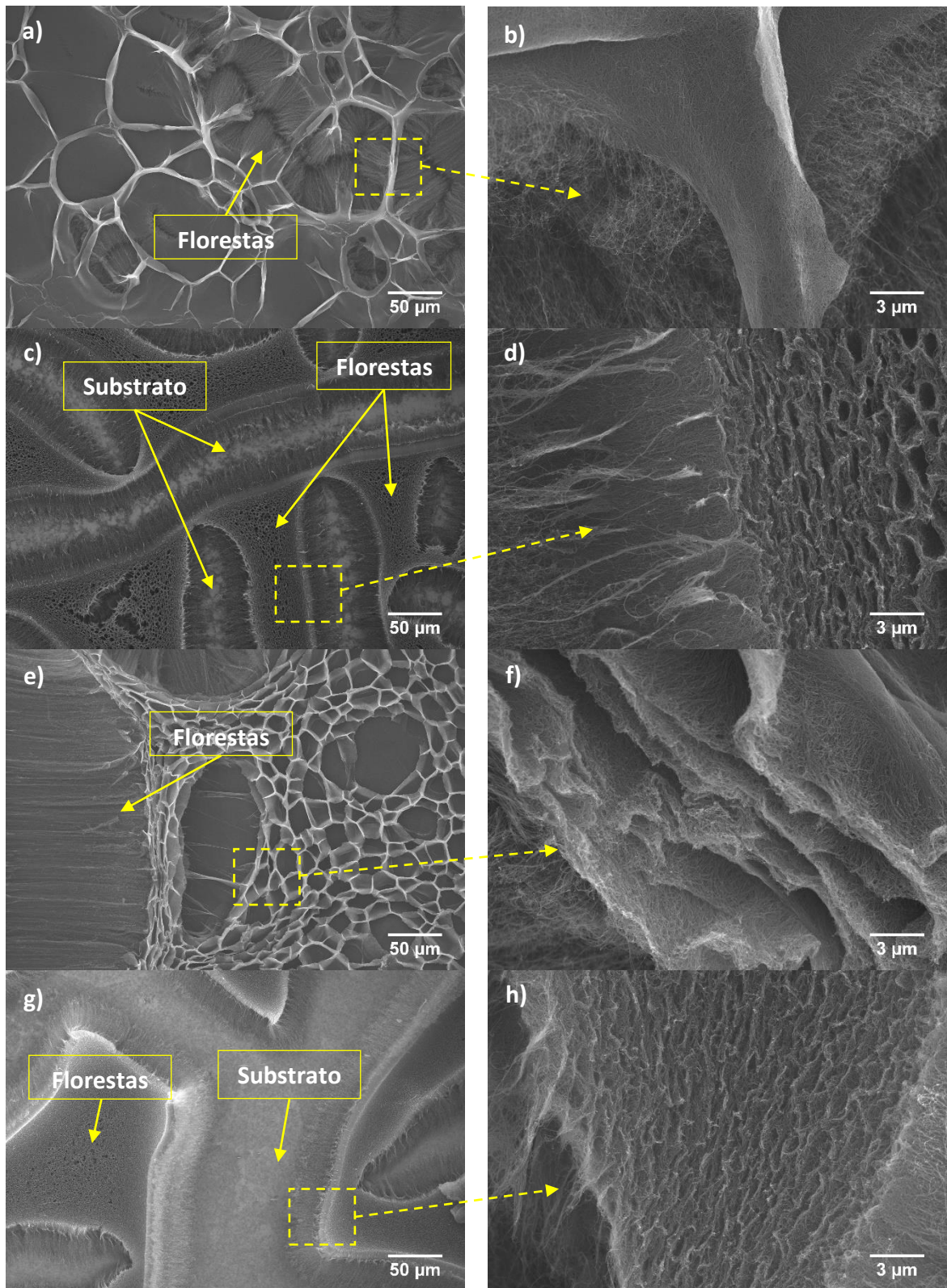
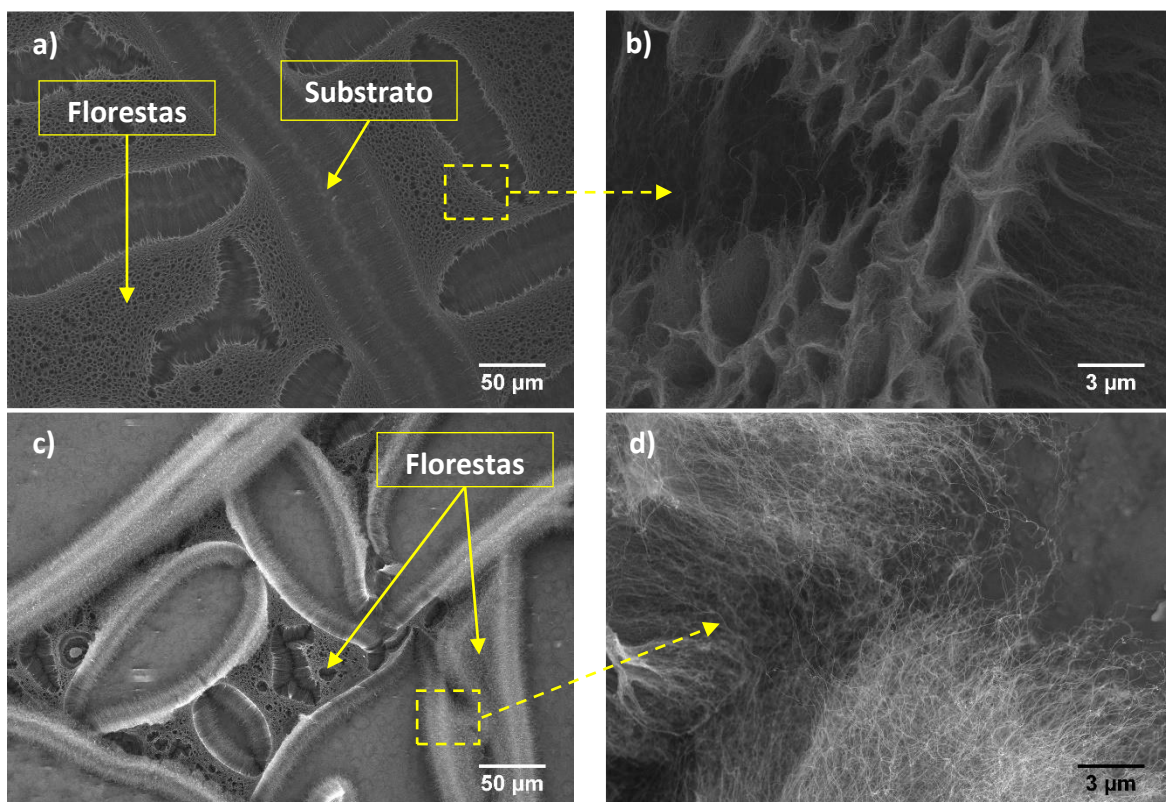


Figura 41 - Imagens de SEM dos ensaios fotocatalíticos dos nanocompósitos: VACNTs/ZnO 50 ciclos a) vista de topo geral, b) mais aproximada; VACNTs/ZnO 100 ciclos c) vista de topo geral, d) mais aproximada; N-VACNTs/ZnO 50 ciclos e) vista de topo geral, f) mais aproximada; N-VACNTs/ZnO 100 ciclos g) vista de topo geral, h) mais aproximada.

As imagens de menor ampliação referentes às amostras de 50 ciclos (Figura 41 a) e e)) revelam uma morfologia tipo “celular”. Este efeito resulta do colapso parcial das florestas, inicialmente alinhadas na vertical, para uma disposição horizontal nos centros das “células”, mantendo-se parte das florestas na posição vertical, mas mais compactadas, formando as paredes das “células”. Esta modificação morfológica é típica do contacto dos nanotubos de carbono com água [74]. Com a mesma ampliação, as imagens nas amostras de 100 ciclos de ALD de ZnO mostram uma redução significativa deste efeito de natureza hidrofóbica (Figura 41 c) e g)), o que se deve ao maior grau de proteção dos nanotubos pelo ZnO. Nas imagens da direita do painel de imagens da Figura 41 observam-se com mais pormenor as formações de paredes e de fundo das “células”.

Nos ensaios de adsorção, as amostras apresentam este comportamento, mas menos acentuado, como se pode ver na Figura 42.



**Figura 42 - Imagens de SEM dos ensaios de adsorção dos nanocompósitos: N-VACNTs/ZnO 50 ciclos a) vista de topo geral, b) mais aproximada; N-VACNTs/ZnO 100 ciclos c) vista de topo geral, d) mais aproximada.**

## **Capítulo IV**

# **Conclusões e Trabalho Futuro**





O trabalho desenvolvido nesta dissertação visava o estudo da aplicação de florestas de nanotubos de carbono crescidas pelo processo de deposição química em fase vapor (CVD) na degradação fotocatalítica do fenol, um poluente emergente altamente tóxico.

Estudaram-se diferentes configurações de nanomateriais: i) nanotubos de carbono não dopados (VACNTs); ii) dopados com azoto (N-VACNTs); iii) nanocompósitos de VACNTs e N-VACNTs revestidos com ZnO utilizando a técnica de deposição por camada atómica (ALD).

Como principais resultados destaca-se:

- os nanotubos dopados (N-VACNTs) com mais azoto degradam mais fenol, cerca de 25 % ao fim de 4 horas, do que os não dopados;
- o processo ALD permitiu a decoração eficaz dos nanotubos de carbono com nanopartículas de ZnO;
- o nanocompósito com maior quantidade de ZnO (N-VACNTs/ZnO com 100 ciclos ALD) possibilitou um máximo de degradação do fenol (38 %);
- o catecol é o principal produto resultante da degradação fotocatalítica do fenol.

Em resumo, florestas de nanotubos de carbono, não-dopados, dopados com azoto, ou revestidos por ZnO na forma de nanocompósitos, foram aplicadas com êxito, pela primeira vez, na oxidação fotocatalítica do fenol.

De forma a melhorar o estudo da fotocatalise, propõe-se como trabalho futuro:

- caracterizar as florestas de nanotubos de carbono com a determinação de ângulos de contacto com diferentes soluções aquosas (água e diferentes concentrações de fenol) e com avaliação da área superficial específica (BET) através da adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>;
- dopar os nanotubos com maior quantidade de azoto ou com outros elementos como por exemplo o boro;
- aumentar a quantidade de ZnO (mais ciclos de ALD);

- decorar as florestas com outro tipo de óxidos semicondutores como  $\text{TiO}_2$  ou CdS ou nanopartículas metálicas de Pt, Pd, Rh ou Ru;
- estudar a reutilização do catalisador, neste caso são os nanotubos ou os nanocompósitos;
- estudar a degradação/remoção do analito, o fenol;
- testar com diferentes concentrações de fenol, seus derivados e outros tipos de poluentes como, por exemplo, corantes têxteis.

# Referências Bibliográficas

- [1] B. Bhushan, *Handbook of Nanotechnology*. Springer, 2004.
- [2] A. V. Melechko *et al.*, “Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 4, pp. 41301–39, 2005.
- [3] M. Terrones, “Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 33, no. 1, pp. 419–501, 2003.
- [4] M. J. O’Connell, *Carbon Nanotubes Properties and Applications*. Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [5] C. P. Ewels and M. Glerup, “Nitrogen Doping in Carbon Nanotubes,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 9, pp. 1345–1363, 2005.
- [6] R. M. Silva *et al.*, “Vertically aligned N-doped CNTs growth using Taguchi experimental design,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 344, pp. 57–64, 2015.
- [7] M. L. Terranova, V. Sessa, and M. Rossi, “The world of carbon nanotubes: An overview of CVD growth methodologies,” *Chem. Vap. Depos.*, vol. 12, no. 6, pp. 315–325, 2006.
- [8] J. Prasek *et al.*, “Methods for carbon nanotubes synthesis—review,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 40, p. 15872, 2011.
- [9] C.-M. Seah, S.-P. Chai, and A. R. Mohamed, “Synthesis of aligned carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 14, pp. 4613–4635, 2011.
- [10] H. Ago *et al.*, “Dispersion of metal nanoparticles for aligned carbon nanotube arrays,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 1, pp. 79–81, 2000.
- [11] M. Kumar, “Carbon Nanotube Synthesis and Growth Mechanism,” in *Carbon Nanotubes - Synthesis, Characterization, Applications*, Siva Yellampalli, Ed. InTech, 2011.
- [12] L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, “Boron- and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene,” *Inorganica Chim. Acta*, vol. 363, no. 15, pp. 4163–4174, 2010.

- [13] R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, K. R. Harikumar, M. K. Renganathan, and C. N. R. Rao, "Nitrogen-containing carbon nanotubes," *J. Mater. Chem*, vol. 7, no. 12, pp. 2335–2337, 1997.
- [14] E. J. Biddinger, D. Von Deak, and U. S. Ozkan, "Nitrogen-containing carbon nanostructures as oxygen-reduction catalysts," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 11, pp. 1566–1574, 2009.
- [15] R. Sen *et al.*, "B–C–N, C–N and B–N nanotubes produced by the pyrolysis of precursor molecules over Co catalysts," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 287, pp. 671–676, 1998.
- [16] M. Nath, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, C. P. Vinod, and C. N. R. Rao, "Production of bundles of aligned carbon and carbon-nitrogen nanotubes by the pyrolysis of precursors on silica-supported iron and cobalt catalysts," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 322, no. 5, pp. 333–340, 2000.
- [17] J.-B. Kim *et al.*, "Characteristics of nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized by using PECVD and Thermal CVD," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 60, no. 7, pp. 1124–1128, 2012.
- [18] M. He, S. Zhou, J. Zhang, Z. Liu, and C. Robinson, "CVD Growth of N-Doped Carbon Nanotubes on Silicon Substrates and Its Mechanism," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, pp. 9275–9279, 2005.
- [19] Y. T. Lee *et al.*, "Growth of vertically aligned nitrogen-doped carbon nanotubes: Control of the nitrogen content over the temperature range 900–1100 °C," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 47, pp. 12958–12963, 2003.
- [20] S. Majeed, J. Zhao, L. Zhang, S. Anjum, Z. Liu, and G. Xu, "Synthesis and electrochemical applications of nitrogen-doped carbon nanomaterials," *Nanotechnol. Rev.*, 2013.
- [21] J. J. Adjizian *et al.*, "Boron- and nitrogen-doped multi-wall carbon nanotubes for gas detection," *Carbon N. Y.*, vol. 66, pp. 662–673, 2014.
- [22] J. L. Faria and W. Wang, "Carbon Materials in Photocatalysis," in *Carbon Materials for Catalysis*, vol. 9, 2008, pp. 289–311.
- [23] M. J. Sampaio *et al.*, "Carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> thin films for photocatalytic

- applications," *Catal. Today*, vol. 161, no. 1, pp. 91–96, 2011.
- [24] M. J. Sampaio, R. R. N. Marques, P. B. Tavares, J. L. Faria, A. M. T. Silva, and C. G. Silva, "Tailoring the properties of immobilized titanium dioxide/carbon nanotube composites for photocatalytic water treatment," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 945–953, 2013.
- [25] M. J. Sampaio *et al.*, "Synergistic effect between carbon nanomaterials and ZnO for photocatalytic water decontamination," *J. Catal.*, vol. 331, pp. 172–180, 2015.
- [26] R. Rammula *et al.*, "Atomic layer deposition of aluminum oxide films on graphene," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 49, p. 12014, 2013.
- [27] N. Yazdani, V. Chawla, E. Edwards, V. Wood, H. G. Park, and I. Utke, "Modeling and optimization of atomic layer deposition processes on vertically aligned carbon nanotubes," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 1, pp. 234–244, Mar. 2014.
- [28] R. M. Silva *et al.*, "Nucleation, Growth Mechanism, and Controlled Coating of ZnO ALD onto Vertically Aligned N-Doped CNTs," *Langmuir*, vol. 32, no. 28, pp. 7038–7044, 2016.
- [29] X. L. Li, C. Li, Y. Zhang, D. P. Chu, W. I. Milne, and H. J. Fan, "Atomic layer deposition of ZnO on multi-walled carbon nanotubes and its Use for synthesis of CNT-ZnO heterostructures," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 5, no. 11, pp. 1836–1840, 2010.
- [30] P. Farazmand, M. Khanlary, S. Fehli, A. Salar Elahi, and M. Ghoranneviss, "Synthesis of Carbon Nanotube and Zinc Oxide (CNT/ZnO) Nanocomposite," *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 25, no. 4, pp. 942–947, 2015.
- [31] G. C. C. Yang and Y.-W. Long, "Removal and degradation of phenol in a saturated flow by in-situ electrokinetic remediation and Fenton-like process," *J. Hazard. Mater. Longr J. Hazard. Mater.*, vol. 69, no. 69, pp. 259–271, 1999.
- [32] C.-H. Chiou and R.-S. Juang, "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 149, pp. 1–7, 2007.
- [33] I. Prabha and S. Lathasree, "Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide–titania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 26,

- pp. 603–613, 2014.
- [34] B. Roig, C. Gonzalez, and O. Thomas, “Monitoring of phenol photodegradation by ultraviolet spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 59, no. 2, pp. 303–307, 2003.
- [35] M. Pera-Titus, V. García-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, and S. Esplugas, “Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 47, pp. 219–256, 2004.
- [36] M. Auriol, Y. Filali-Meknassi, R. D. Tyagi, C. D. Adams, and R. Y. Surampalli, “Endocrine disrupting compounds removal from wastewater, a new challenge.”
- [37] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, “Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review,” *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, May 2010.
- [38] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib, “Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, pp. 311–330, 2011.
- [39] P. R. Gogate and A. B. Pandit, “A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions,” *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3–4, pp. 501–551, Mar. 2004.
- [40] W. H. Glaze, J.-W. Kang, and D. H. Chapin, “The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation,” *Ozone Sci. Eng.*, vol. 9, no. 4, pp. 335–352, Sep. 1987.
- [41] R. Andrezzi, “Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery,” *Catal. Today*, vol. 53, no. 1, pp. 51–59, Oct. 1999.
- [42] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, and S. R. Cater, “Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water,” *Water Res.*, vol. 31, no. 4, pp. 787–798, Apr. 1997.
- [43] M. A. Fox and M. T. Dulay, “Heterogeneous photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 341–357, Jan. 1993.
- [44] A. Fujishima, T. N. Rao, and D. A. Tryk, “Titanium dioxide photocatalysis,” *J.*

- Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 1, pp. 1–21, 2000.
- [45] C. G. Silva, “Desenvolvimento de Materiais para a Descontaminação Fotocatalítica de Águas,” *Química - Soc. Port. Química*, vol. 118, pp. 31–34, 2010.
- [46] M. Yasmina, K. Mourad, S. H. Mohammed, and C. Khaoula, “Treatment Heterogeneous Photocatalysis; Factors Influencing the Photocatalytic Degradation by TiO<sub>2</sub>,” *Energy Procedia*, vol. 50, pp. 559–566, 2014.
- [47] D. A. Neaman, *Semiconductor Physics and Devices: : Basic Principles*, Fourth ed. New Mexico: McGraw-Hill, 2012.
- [48] C. G. Silva and J. L. Faria, “Anatase vs. rutile efficiency on the photocatalytic degradation of clofibric acid under near UV to visible irradiation.,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, no. 5, pp. 705–711, 2009.
- [49] R.-C. Xie and J. K. Shang, “Morphological control in solvothermal synthesis of titanium oxide,” *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 16, pp. 6583–6589, 2007.
- [50] A. FUJISHIMA and K. HONDA, “Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [51] J. H. Carey, J. Lawrence, and H. M. Tosine, “Photodechlorination of PCB’s in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 16, no. 6, pp. 697–701, 1976.
- [52] T. Saleh, “The Role of Carbon Nanotubes in Enhancement of Photocatalysis,” in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, Intech, 2013, pp. 479–493.
- [53] A. Fujishima and X. Zhang, “Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 9, no. 5–6, pp. 750–760, 2006.
- [54] A. M. T. Silva, C. G. Silva, G. Dražić, and J. L. Faria, “Ce-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of chlorophenol,” *Catal. Today*, vol. 144, no. 1–2, pp. 13–18, 2009.
- [55] G. W. Gokel, *Dean’s Handbook of Organic Chemistry*, Second Edi. New York: McGraw-Hill, 2004.
- [56] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, and J. L. Faria, “Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol–gel method,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 56, pp. 305–312, 2005.

- [57] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, and J. L. Faria, "Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO<sub>2</sub> composite catalysts prepared by a modified sol-gel method," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 235, pp. 194–199, 2005.
- [58] M. Ahmad, Z. Hong, E. Ahmed, N. R. Khalid, A. Elhissi, and W. Ahmad, "Effect of fuel to oxidant molar ratio on the photocatalytic activity of ZnO nanopowders," *Ceram. Int.*, vol. 39, pp. 3007–3015, 2013.
- [59] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz, and G. Navarro, "Photocatalytic degradation of eight pesticides in leaching water by use of ZnO under natural sunlight," *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, pp. 1303–1310, 2009.
- [60] K. Li, Y. Guo, F. Ma, H. Li, L. Chen, and Y. Guo, "Design of ordered mesoporous H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>-titania materials and their photocatalytic activity to dye methyl orange degradation," 2010.
- [61] H. Fu, T. Xu, S. Zhu, and Y. Zhu, "Photocorrosion Inhibition and Enhancement of Photocatalytic Activity for ZnO via Hybridization with C60," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 21, pp. 8064–8069, Nov. 2008.
- [62] K. Liu, J. Zhang, H. Gao, T. Xie, and D. Wang, "Photocatalytic property of ZnO microrods modified by Cu<sub>2</sub>O nanocrystals," *J. Alloys Compd.*, vol. 552, pp. 299–303, 2013.
- [63] X. Yin, W. Que, D. Fei, F. Shen, and Q. Guo, "Ag nanoparticle/ZnO nanorods nanocomposites derived by a seed-mediated method and their photocatalytic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 524, pp. 13–21, 2012.
- [64] C. Martínez, M. Canle L, M. I. Fernández, J. A. Santaballa, and J. Faria, "Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, ZnO and multi-walled carbon nanotubes-anatase composites," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, no. 3–4, pp. 563–571, 2011.
- [65] C. S. Chen *et al.*, "Multi-walled carbon nanotube-supported metal-doped ZnO nanoparticles and their photocatalytic property," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 1, 2013.
- [66] X. Liu, L. Pan, T. Lv, Z. Sun, and C. Sun, "Enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) by ZnO-TiO<sub>2</sub>-CNTs composites synthesized via microwave-assisted reaction," *J. Mol.*



- Catal. A Chem.*, vol. 363–364, pp. 417–422, 2012.
- [67] S. Li, M. Zhang, Y. Gao, B. Bao, and S. Wang, “ZnO-Zn/CNT hybrid film as light-free nanocatalyst for degradation reaction,” *Nano Energy*, vol. 2, no. 6, pp. 1329–1336, 2013.
- [68] M. Ahmad, E. Ahmed, Z. L. Hong, W. Ahmed, A. Elhissi, and N. R. Khalid, “Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using ZnO/CNTs composites photocatalysts,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 2, pp. 761–773, 2014.
- [69] M. Martin-Martinez *et al.*, “Role of Nitrogen Doping on the Performance of Carbon Nanotube Catalysts: A Catalytic Wet Peroxide Oxidation Application,” *Chem. Cat. Chem.*, vol. 8, no. 12, pp. 2068–2078, 2016.
- [70] P. J. Goodhew, J. Humphreys, and R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis*, Third Edit. USA: Taylor & Francis Group, 2001.
- [71] D. Mata *et al.*, “Upscaling potential of the CVD stacking growth method to produce dimensionally-controlled and catalyst-free multi-walled carbon nanotubes,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 10, pp. 3585–3606, 2012.
- [72] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio, “Raman spectroscopy of carbon nanotubes,” vol. 409, pp. 47–99, 2005.
- [73] C. J. Lee and J. Park, “Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition,” *Carbon N. Y.*, vol. 39, no. 12, pp. 1891–1896, 2001.
- [74] C. T. Wirth, S. Hofmann, and J. Robertson, “Surface properties of vertically aligned carbon nanotube arrays,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 17, no. 7–10, pp. 1518–1524, 2008.
- [75] M. J. Sampaio *et al.*, “Nanodiamond-TiO<sub>2</sub> composites for photocatalytic degradation of microcystin-LA in aqueous solutions under simulated solar light,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 72, pp. 58363–58370, 2015.