



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

Estudo da síntese de partículas de ZnO: uma
contribuição para o entendimento de processos
fotocatalíticos

Georgia Virginia da Fonseca Santos

Recife-Pernambuco

Outubro, 2010

Georgia Virginia da Fonseca Santos

Estudo da síntese de partículas de ZnO: uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientadora: Dr.^a. Ingrid Távora Weber

Co-orientador: Dr. Frederico Cavalcanti Montenegro

Recife
Universidade Federal de Pernambuco
2010

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Santos, Geórgia Virginia da Fonseca.

Estudo da síntese de partículas de ZnO: uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos / Geórgia Virginia da Fonseca. - Recife: O Autor, 2010.

xii, 109 folhas : il. fig. tab.

Orientador: Ingrid Távora Weber

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais, 2010.

Inclui bibliografia.

1. Materiais nanoestruturados. 2. Semicondutores. 3. Proteção ambiental. I. Weber, Ingrid Távora (orientadora). II. Título.

620.11

(22.ed.)

FQ 2010-068



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

GEORGIA VIRGINIA DA FONSECA SANTOS

"ESTUDO DA SÍNTESE DE PARTICULAS DE ZnO: UMA CONTRIBUIÇÃO PARA O ENTENDIMENTO DE PROCESSOS FOTOCATALÍTICOS"

A Banca composta pelos Professores: INGRID TAYORA WEBER, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; FLAMARION BORGES DINIZ, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; EDUARDO HENRIQUE LAGO PALCAO, do Departamento de Química Fundamental da UFPE; BEATE SANDROSEN SANTOS, do Departamento de Ciências Farmacêuticas da UFPE; e LUCIANA DA GAMA FERNANDES VIEIRA, do Departamento de Engenharia de Materiais da UFPE; considera a Tese da candidata:

APROVADA

EM EMERGÊNCIA

REJEITADA

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 08 de outubro de 2010.

PROF. INGRID TAYORA WEBER
PRESIDENTE E 1º EXAMINADOR

PROF. FLAMARION BORGES DINIZ
2º EXAMINADOR

PROF. EDUARDO HENRIQUE LAGO PALCAO
3º EXAMINADOR

PROF. BEATE SANDROSEN SANTOS
4º EXAMINADOR

PROF. LUCIANA DA GAMA FERNANDES VIEIRA
5º EXAMINADOR

À Cláudia Germana
(1972-2007)

“Esperança de te ter ao meu lado numa próxima estação...”

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Jesus, irmão e guia da humanidade, pela força que me proporciona em todas as etapas da minha vida.

Agradeço ao meu Deus por permitir realizações em nossas vidas.

Agradeço à minha família, sustentáculo moral para todas as horas. Minha mãe Severina, meu pai José, minhas irmãs Cláudia, Gláucia e Anastácia.

À Maria Clara, que deu seus primeiros passos junto com esta tese. Fizemos 4 aninhos juntinhas. Meu amor, a união realmente faz a força ! Meu Callister amassado agradece! Meu pen drive mergulhado no leite também !

Aos novos integrantes da família, meus sobrinhos do coração: Bernardo, Beatriz, Segundinho e Matheus. Eles nos proporcionam o esgotamento físico e a renovação moral.

À pós graduação pelo meu ingresso no curso. Em especial a Ângela Farias e aos professores Frederico Montenegro e André Galembeck.

À Facepe e a Capes pela bolsa concedida.

À minha orientadora, Ingrid Távora Weber, profissional bastante participativa. Muito obrigada!

À Embrapa (São Carlos), em especial a doutora Tânia Giraldi e ao doutor Cauê Riberio, pela iniciação nos trabalhos e ótimas contribuições.

Aos amigos do LIMC: Fernanda, Fernando, Adenaule, Marcela, Gustavo, Natália, Vanessa e Paulo. Obrigada pelos momentos prazerosos de boa conversa e descontração.

Aos amigos: Elba, Itamara, Valdécio, Luciana, Claudilene, Cynthia, Janaína, Myllena, Socorro, Juliana, Ronaldo. Vocês também contribuíram bastante.

Agradeço às pessoas sem as quais o trabalho não teria acontecido: Eliete (Central Analítica-DQF), João Carlos (DF), Virgínia (DF), Francisco Rangel, Adriana e Eduardo Padrón (todos do Cetene), professora Valdinete (DEQ), Rorivaldo (LIEC-UFSCAR), Graça (DEQ).

A todos, meu muito obrigada!

Devagar, mas sempre

Não abandones o teu grande sonho de conhecer e fazer nos domínios superiores da inteligência e do sentimento, mas não te esqueças do trabalho pequenino, dia a dia.

A vida é processo renovador.

Nada se realiza aos saltos.

Observa o espírito de seqüência e gradação que prevalece nos mínimos setores da natureza.

Desenvolve-se a árvore, milímetro a milímetro.

Começa o tecido nos fios.

As mais famosas páginas foram produzidas, letra a letra.

A cidade mais rica é edificada, palmo a palmo.

O grande rio que se despeja no mar é conjunto de filetes líquidos.

Se algum ideal divino te habita o espírito, não olvides o servicinho diário, para que se concretize em momento oportuno.

Há ensejo favorável a realização?

Age com regularidade, de alma voltada para a meta.

Há percalços e lutas, espinhos e pedrouços na senda?

Prossegue mesmo assim.

O tempo, implacável dominador de civilizações e homens, marcha apenas com sessenta minutos por hora, mas nunca se detém.

Caminhemos para adiante com a melhoria de nós mesmos.

Devagar, mas sempre.

Francisco Cândido Xavier

1910-2002

RESUMO

Nos dias atuais, a busca pelo uso racional da água é um dos grandes desafios para se alcançar um desenvolvimento sustentável. O desenvolvimento de estratégias para promover o tratamento adequado da água sem gerar desperdício vem sendo um dos pontos de maior interesse na comunidade científica. Diversas alternativas vêm sendo estudadas, entre elas, a degradação de poluentes orgânicos, como corantes, por sistemas fotocatalíticos. Nestes processos, semicondutores inorgânicos (TiO_2 , ZnO , etc) são usados como catalisadores para promover a degradação/oxidação destes poluente, através da irradiação com luz ultravioleta. Apesar dos processos fotocatalíticos serem bem estabelecidos, o papel desempenhado pelo catalisador e a influência de suas propriedades nestes processos ainda são assuntos abertos. Neste trabalho foi investigada a influência de várias características do semicondutor (ZnO) no processo fotocatalítico. A maioria destas características estão relacionadas ao método de síntese, e o principal objetivo deste trabalho é entender melhor como eles estão conectados, visando a obtenção de partículas fotocatalíticas com alto desempenho. Assim, nanopartículas de ZnO foram inicialmente preparadas através de método de precipitação homogênea. A influência de parâmetros sintéticos como a natureza do precursor de Zn^{2+} , a concentração e o efeito de tratamentos térmicos sobre a evolução das partículas e a atividade fotocatalítica (relacionada com a degradação do corante Rodamina-B) foi investigada. Foi observado que a cristalinidade das partículas e a presença de resíduos orgânicos são mais relevantes na atividade fotocatalítica do que parâmetros como tamanho de partícula e área de superfície, indicando que o uso de nanopartículas como estratégia para melhorar a eficiência do processo não se constitui em uma regra. Além disso, foi observado que resíduos orgânicos apresentam um efeito tipo *pinning* que previne a coalescência e crescimento das partículas, embora iniba a fotoatividade. Visando comprovar estas conclusões, outra série de amostras foi preparada pelo método de Pechini e o efeito de precursor de Zn^{2+} e o tratamento térmico também foram investigados. Ficou provado que a cristalinidade e os resíduos orgânicos desempenham um papel crucial nas propriedades fotocatalíticas e que a natureza química do precursor também é um fator determinante, bem como a rota sintética usada. Finalmente, foi investigada a possibilidade de melhorar a atividade superficial com a dopagem das partículas de ZnO com cobalto ou manganês. Estas amostras foram preparadas através de método de precipitação, empregando as condições ótimas alcançadas na primeira parte do trabalho. No entanto, não foi observada uma correlação clara entre a dopagem e eficiência fotocatalítica devido à dopagem.

Palavras-chave: ZnO , propriedades fotocatalíticas, precipitação, Pechini, Rodamina B.

ABSTRACT

Nowadays, the search for a reasonable use of water is one of the main challenges for achieving a sustainable development. To develop strategies to promote the adequate treatment of waste water is a point of first interest in scientific community. Several alternatives have been studied, among them, the degradation of organic pollutant such as dyes by photocatalytic systems. In these processes, an inorganic semiconductor (TiO_2 , ZnO , etc) is used as a catalyst to promote the degradation/oxidation of these pollutants, by irradiating them with ultraviolet light. Despite the fact that photocatalytic processes are very well established, the role played by the catalyst and how the catalyst properties influence those processes are still open issues. In this work, the influence of several characteristics of semiconductor (ZnO) in the photocatalytic process was investigated. Most of these characteristics are related to the synthesis method, and the main objective of this work is to better understand how they are connected in order to obtain high performance photocatalytic particles. Thus, ZnO nanoparticles were initially prepared by a homogeneous precipitation method. The influence of synthetic parameters such as the nature of the Zn^{2+} precursor, the concentration, and post annealing treatment, on the evolution of particles and photocatalytic activity (related to oxidation of Rhodamine B) was investigated. It was verified that particle crystallinity and the presence of organic residues are more relevant to the photocatalytic activity than well established parameters such as particle size and surface area – indicating that the use of nanoparticles as a strategy to improve the efficiency of the process is not a rule. Moreover, it was observed that the organic residues present a pinning-like effect that prevents particle coalescence and growth, although inhibiting the photoactivity. Aiming to extend these conclusions, another series of samples was prepared by the Pechini's method and the effect of Zn^{2+} precursor and post annealing treatment were also investigated. It was proved that the crystallinity and organic residues play a crucial role in photocatalytic properties and that the chemical nature of the precursor is also a determinant factor. The synthetic route, which is indirectly related to these characteristics, is also a determinant factor. Finally, the possibility of tuning the surface activity by doping ZnO particles with cobalt or manganese was investigated. These samples were prepared by a precipitation method, employing the optimal conditions found in the first part of the work. Nevertheless, no clear correlation between doping content and photocatalytic efficiency was found.

Keywords: ZnO , photocatalytic properties, precipitation, Pechini, Rhodamine B.

PUBLICAÇÕES

TANIA R. GIRALDI, GEORGIA V. F. SANTOS, VAGNER R. MENDONÇA, CAUE RIBEIRO, INGRID T. WEBER. “Annealing Effects in Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles.” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 11, 1–6, 2011, aceito para publicação.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: Estrutura cristalina do ZnO wurtzita.....	03
FIGURA 1.2: Representação da estrutura de bandas em materiais semicondutores.....	06
FIGURA 1.3: Esquema representativo do mecanismo geral de fotocatalise.....	06
FIGURA 1.4: Esquema ilustrativo de variações na distribuição eletrônica com a redução do tamanho de um sólido.....	08
FIGURA 1.5: Mecanismo de fotocatalise de um semicondutor: $h\nu_1$ (partícula pura); $h\nu_2$ e $h\nu_3$ (partículas dopadas com metais e não metais).....	11
FIGURA 1.6: Esquema da composição dos sub-sistemas durante o processo de precipitação.....	16
FIGURA 1.7: Diferentes etapas para o processo de precipitação controlada.....	17
FIGURA 1.8: Reação química de quelatação do ácido cítrico formando o citrato metálico.....	20
FIGURA 1.9: Representação esquemática das reações de esterificação.....	21
FIGURA 3.1: Representação da síntese de ZnO pelo método de precipitação.....	25
FIGURA 3.2: Representação da síntese de ZnO pelo método Pechini.....	27
FIGURA 3.3: Representação do fotoreator.....	30
FIGURA 4.1: (a) DRX das partículas de ZnO Vetec [®] e do intermediário híbrido formado durante a síntese, (b) detalhe do intermediário híbrido contendo as fases de ZnO indexadas e fases secundárias não indexadas. Imagens de (c) MEV e (d) MET do intermediário híbrido....	33
FIGURA 4.2: Curva de titulação e variação da condutividade específica da solução aquosa de acetato de zinco 0,34 mol/L.....	33
FIGURA 4.3: Imagens de MEV da hidrozincita.....	35
FIGURA 4.4: Padrão de raio-X do intermediário híbrido com os picos da hidrozincita (JCPDF 19-1458) indexados.....	35
FIGURA 4.5: Intermediário Híbrido (ZOA) mostrando o pico em $2\theta \sim 6,6^\circ$ característico do Zn-HDS.....	37
FIGURA 4.6: FTIR do ZOA e do acetato de zinco usado na sua síntese.....	38
FIGURA 4.7: TG e DSC para a decomposição do ZOA em atmosfera de ar.....	39
FIGURA 4.8: Padrão de DRX do ZOA calcinado a várias temperaturas. (a) ZOA (25°C), (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, (f) 500°C e (g) ZnO Vetec [®]	40
FIGURA 4.9: FTIR (a) Acetato de Zinco, (b) ZOA (25°C), (c) ZnO 100°C, (d) ZnO 200°C, (e) ZnO 300°C, (f) ZnO 400°C, (g) ZnO 500°C e (h) ZnO Vetec [®]	43

FIGURA 4.10: MEV das amostras tratadas a várias temperaturas: (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C e (f) ZnO Vetec®	45
FIGURA 4.11: MET das amostras tratadas a: (a) 300 e (b) 500°C com seus respectivos histogramas contendo o tamanho médio da partícula.....	46
FIGURA 4.12: Efeito da luz UV e do ZOA sobre a degradação da RdB. [RdB] ₀ = 2,5 ppm; [ZOA] = 300 ppm.....	47
FIGURA 4.13: (a) Variação no espectro UV/Vis da RdB (2,5 ppm) em dispersão de ZOA (300 ppm). (b) Espectro de absorção da RdB em suspensão de nanopartículas esféricas de ZnO.....	48
FIGURA 4.14: Perfil de descoloração da RdB sob efeito de ZOA/UV e ZnO/UV para amostras tratadas a temperaturas de 100 a 500°C e para a amostra Vetec®. [RdB] ₀ = 2,5 ppm; [ZnO]= 300 ppm.....	49
FIGURA 4.15: (a) Padrão de DRX e (b) FTIR das amostras sintetizadas pelo método de precipitação, variando a concentração inicial de Zn ²⁺ e tratadas termicamente a 500°C. (c) TG do ZOA para diferentes concentrações iniciais de Zn ²⁺	54
FIGURA 4.16: MEV das amostras sintetizadas com concentração inicial de Zn ²⁺ de: (a) 0,025 mol/L, (b) 0,05 mol/L e (c) 0,075 mol/L.....	56
FIGURA 4.17: (a) Padrão de DRX das amostras sintetizadas com sulfato de zinco a 25°C e tratadas a 500, 700 e 800°C (b) DRX do precursor de ZnO-Sulfato com os picos do sulfato de zinco hidratado indexados (JCPDF: 01-0621), (c) FTIR das amostras sintetizadas com sulfato de zinco a 25°C e tratada a 700 e 800°C e (d) TG do precursor de ZnO-Sulfato sintetizado a 25°C.....	59
FIGURA 4.18: MEV das amostras sintetizadas com sulfato de zinco pelo método de precipitação (0,025 mol/L) e tratadas a: (a) 700°C e (b) 800°C.....	60
FIGURA 4.19: (a) Padrão de DRX das amostras sintetizadas com nitrato de zinco a 25°C e tratada a 500°C, (b) DRX da amostra recém preparada a 25°C com os picos do β-Zn(OH) ₂ indexados (JCPDF: 20-1435), (c) FTIR das amostras sintetizadas com nitrato de zinco a 25°C e tratada a 500°C e (d) TG do precursor de ZnO-Nitrato sintetizado a 25°C.....	62
FIGURA 4.20: MEV das amostras sintetizadas com nitrato de zinco pelo método de precipitação e tratada a 500°C.....	63
FIGURA 4.21: Comparação entre (a) os padrões de DRX, (b) FTIR e (c) TG das partículas de ZnO sintetizadas com Acetato, Nitrato e Sulfato de Zinco pelo método de Precipitação.....	66
FIGURA 4.22: Perfil de descoloração da RdB sob efeito de ZnO/UV para amostras sintetizadas com três precursores de Zn ²⁺ pelo método de precipitação. [RdB] ₀ = 2,5 ppm; [ZnO]= 300 ppm.....	69
FIGURA 4.23: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR, (c) TG e (d) MEV (500°C) de precursores e partículas de ZnO sintetizadas pelo método Pechini usando acetato de zinco.....	72

FIGURA 4.24: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR (c) TG e (d) MEV (500°C) de precursores e partículas de ZnO sintetizadas pelo método Pechini usando nitrato de zinco.....	74
FIGURA 4.25: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR, (c) TG e (d) MEV (600°C) de precursores e partículas de ZnO sintetizadas pelo método Pechini usando sulfato de zinco.....	77
FIGURA 4.26: Comparação entre (a) os padrões de DRX e (b) FTIR de partículas de ZnO sintetizadas com Acetato, Nitrato e Sulfato de Zinco pelo método Pechini. (c) TG dos precursores.....	79
FIGURA 4.27: Perfil de descoloração da RdB sob efeito de ZnO/UV para amostras sintetizadas com três precursores de Zn ²⁺ pelo método Pechini, tratadas a 500°C e 600°C. [RdB] ₀ = 2,5 ppm; [ZnO]= 300 ppm.....	81
FIGURA 4.28: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR e (c) Curva de Absorbância de partículas de ZnO:Co sintetizadas pelo método de precipitação usando acetato de zinco como fonte de Zn ²⁺	86
FIGURA 4.29: MEV das amostras dopadas com cobalto e sintetizadas pelo método de precipitação (0,025 mol/L, 500°C).....	87
FIGURA 4.30: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR e (c) Curva de Absorbância de partículas de ZnO:Mn sintetizadas pelo método de precipitação usando acetato de zinco como fonte de Zn ²⁺	90
FIGURA 4.31: MEV das amostras dopadas com manganês e sintetizadas pelo método de precipitação (0,025 mol/L, 500°C).....	92
FIGURA 4.32: Perfil de descoloração da RdB sob efeito de ZnO/UV para amostras dopadas com (a) cobalto ou (b) manganês, sintetizadas pelo método de Precipitação e tratadas a 500°C. [RdB] ₀ = 2,5 ppm; [ZnO:Co/Mn]= 300 ppm.....	93

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Potencial de oxidação de algumas espécies químicas.....	04
TABELA 1.2: Valores de band gap de alguns semicondutores.....	05
TABELA 3.1: Reagentes utilizados na síntese de ZnO pelo método de precipitação.....	24
TABELA 3.2: Relação molar de Zn, Co e Mn na síntese de nanopartículas.....	24
TABELA 3.3: Reagentes utilizados na síntese de ZnO pelo método Pechini.....	27
TABELA 4.1: Atribuição das bandas referentes ao acetato de zinco dihidratado.....	39
TABELA 4.2: Características dos pós obtidos pelo método de precipitação e tratados a várias temperaturas.....	42
TABELA 4.3: Características dos pós obtidos variando-se a concentração inicial de Zn^{2+}	55
TABELA 4.4: Características das partículas de ZnO sintetizadas com sulfato de zinco.....	59
TABELA 4.5: Características das partículas de ZnO sintetizadas com nitrato de zinco.....	62
TABELA 4.6: Características dos pós obtidos variando-se o precursor de Zn^{2+} para a síntese de ZnO pelo método de precipitação.....	67
TABELA 4.7: Características dos pós obtidos pelo método Pechini usando acetato de zinco....	72
TABELA 4.8: Características dos pós obtidos pelo método Pechini usando nitrato de zinco.....	75
TABELA 4.9: Características dos pós obtidos pelo método Pechini usando sulfato de zinco.....	77
TABELA 4.10: Características dos pós obtidos variando-se o precursor para a síntese de ZnO pelo método Pechini.....	79
TABELA 4.11: Características das amostras dopadas com cobalto e sintetizadas pelo método de precipitação usando como precursor de Zn^{2+} acetato de zinco.....	86
TABELA 4.12: Características das amostras dopadas com manganês e sintetizadas pelo método de precipitação usando acetato de zinco como precursor de Zn^{2+}	91

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	ii
EPIGRAFE.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
PUBLICAÇÕES.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	x
INTRODUÇÃO.....	01
CAPÍTULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	03
1.1. O Óxido de Zinco e a Fotocatálise.....	03
1.2. Uso de Óxido de Zinco Nanoestruturado.....	08
1.3. Uso de Óxido de Zinco dopado.....	11
1.4. Métodos usados na obtenção de ZnO particulado.....	14
1.4.1. Método de Precipitação.....	14
1.4.2. Método Pechini.....	20
CAPÍTULO 2: OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivo Geral.....	22
2.2. Objetivos Específicos.....	22
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA.....	23
3.1. Síntese de Nanopartículas de ZnO pelo método de Precipitação.....	23
3.2. Síntese de ZnO pelo método Pechini.....	26
3.3. Caracterização das partículas obtidas.....	28
3.3.1. Difração de raios X (DRX).....	28
3.3.2. Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR).....	28
3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	29
3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	29
3.3.5. Análise de área superficial BET - Isotermas de adsorção de N ₂	29
3.3.6. Análises Térmicas (TG/DSC).....	29
3.3.7. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível.....	30
3.4. Avaliação da Atividade Fotocatalítica.....	30
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
4.1. Síntese e Caracterização de ZnO pelo método de Precipitação.....	31
4.1.1. Formação do intermediário híbrido.....	32
4.1.2. Efeito do tratamento térmico.....	40
4.1.3. Avaliação da atividade fotocatalítica das partículas preparadas por precipitação.....	47

4.1.4. Efeito da variação na concentração inicial de Zn^{2+}	53
4.1.5. Efeito do tipo do precursor de Zn^{2+}	57
4.1.5.1. Método de Precipitação usando Sulfato de Zinco como fonte de Zn^{2+}	57
4.1.5.2. Método de Precipitação usando Nitrato de Zinco como fonte de Zn^{2+}	61
4.1.5.3. Comparação entre os três precursores de Zn^{2+} usados no método de precipitação....	65
4.1.5.4. Avaliação da Atividade Fotocatalítica das partículas sintetizadas com três precursores de Zn^{2+} pelo método de precipitação.....	69
4.2. Estudo e comparação do Método Pechini usando três precursores de Zn^{2+} para a obtenção de nanopartículas de ZnO.....	70
4.2.1. Método Pechini usando Acetato de Zinco como fonte de Zn^{2+}	70
4.2.2. Método Pechini usando Nitrato de Zinco como fonte de Zn^{2+}	73
4.2.3. Método Pechini usando Sulfato de Zinco como fonte de Zn^{2+}	76
4.2.4. Comparação entre os três precursores de Zn^{2+} usados no método Pechini.....	78
4.2.5. Avaliação da Atividade Fotocatalítica das partículas sintetizadas com três precursores de Zn^{2+} pelo método Pechini.....	80
4.3. Síntese e caracterização de ZnO dopado com cobalto ou manganês.....	84
4.3.1. Síntese de ZnO dopado com cobalto.....	84
4.3.2. Síntese de ZnO dopado com manganês.....	89
4.3.3. Avaliação da Atividade Fotocatalítica das partículas dopadas com Co ou Mn sintetizadas pelo método de Precipitação.....	93
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....	95
CAPÍTULO 6: PERSPECTIVAS.....	97
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98

INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como motivação principal trazer para o meio científico uma contribuição para o estudo da síntese de partículas de ZnO. Procurou-se compreender o efeito de parâmetros de síntese, como por exemplo, rota sintética, precursores, tratamentos pós-síntese e dopagem, sobre as características das nanopartículas e como estas características estão relacionadas à atividade fotocatalítica. O intuito foi trabalhar com design de partículas que apresentassem alto desempenho fotocatalítico. Para a avaliação desta propriedade testou-se a descoloração de um corante simples, a Rodamina-B. Esta reação é bastante conhecida e pode ser utilizada como sonda para o comportamento das nanopartículas sintetizadas.

A literatura afirma que o potencial fotocatalítico de materiais semicondutores está associado principalmente à geração de um par de cargas (elétrons e vacância) que se formam quando a partícula é submetida à incidência de luz, com energia apropriada, gerando assim radicais hidroxilas. Tanto as cargas geradas quanto os radicais formados, por sua vez, desencadeiam uma série de reações na superfície da partícula levando a degradação de contaminantes orgânicos (DANESHVAR *et al.*, 2004). Acredita-se que esta característica seja bastante melhorada quando as dimensões são reduzidas a ponto de mudar as propriedades do material. Além disso, materiais nanométricos possuem mais sítios ativos devido à elevada superfície de exposição e a alta concentração de defeitos, sendo, por isso, quimicamente muito reativos e instáveis (ANJOS *et al.*, 2006).

Assim, diversas propriedades como, por exemplo, as magnéticas, ópticas, ponto de fusão, calor específico, e área superficial, podem ser bastante afetadas quando as partículas estiverem em faixas que variem de 1-100 nm (LIN *et al.*, 2005; LIN *et al.*, 2006; PEARTON *et al.*, 2004; BAHNEMANN *et al.*, 1987).

Neste trabalho mostramos que a atividade fotocatalítica está mais associada a parâmetros como cristalinidade e limpeza superficial das partículas do que à área superficial e tamanho das mesmas. Mostramos que alguns grupos, associados aos contra-íons presentes na amostra devido ao método de síntese, podem estar adsorvidos na superfície das partículas e pode interferir de forma decisiva no potencial fotocatalítico das mesmas. Neste contexto, o tamanho das partículas desempenha um papel secundário. Observamos que a presença destes grupos adsorvidos é fundamental para inibir o crescimento, mas ao mesmo tempo, eles reduzem a atividade fotocatalítica, provavelmente pela diminuição no número de sítios ativos disponíveis.

Esta tese está dividida em 6 capítulos, organizados da seguinte maneira:

No capítulo 1 começamos por fazer uma revisão a respeito das características do óxido de zinco e sua importância como um material com propriedades fotocatalíticas. De forma breve, citamos a fotocatalise heterogênea, uma variante dos Processos Oxidativos Avançados, explicando como ocorre a fotoativação do ZnO e como os radicais formados interagem com o contaminante possibilitando sua degradação. Em seguida abordamos como o material pode mudar suas propriedades físicas e químicas quando obtidos por vias em que se formam estruturas dependentes da nanoescala e como a dopagem também pode afetar tais propriedades. Por fim, os métodos usados na obtenção de ZnO particulado são mostrados, em especial o método da Precipitação em meio aquoso e o método Pechini.

No capítulo 2 expomos os objetivos que contribuíram para a realização deste trabalho.

No capítulo 3 descrevemos os métodos experimentais usados para a obtenção de nanopartículas de ZnO: o método de precipitação e o método Pechini. Também é detalhado como foram feitos os testes fotocatalíticos. Também são descritas as principais técnicas de caracterização usadas.

Os resultados e discussão estão apresentados no capítulo 4. Primeiro são expostos os resultados dos estudos preliminares para a obtenção de nanopartículas de ZnO pelo método de precipitação. Mostramos que a metodologia utilizada não é adequada para a obtenção de tais partículas sem que haja um posterior tratamento térmico. Os efeitos da concentração inicial e da natureza do precursor de zinco utilizado são também investigados, bem como a dopagem do material. Também são abordados resultados obtidos com amostras preparadas pelo método Pechini. Todas as amostras foram testadas quanto à atividade fotocatalítica e essa propriedade é relacionada com características como tamanho das partículas, cristalinidade, área superficial, etc. Também são descritos de maneira sucinta os resultados obtidos com ZnO dopado com cobalto ou manganês. O objetivo da dopagem é possibilitar o ajuste do comprimento de onda de ativação do catalisador, visando a fotoativação na região do visível.

Finalmente, nos capítulos 5 e 6 são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras.

CAPÍTULO 1

1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1. O Óxido de Zinco e a Fotocatálise

O óxido de zinco (ZnO) é um composto químico encontrado naturalmente no mineral zincita. É um semicondutor do grupo II-VI, do tipo-n, com band gap de 3,37 eV. A maior parte dos semicondutores do grupo II-VI cristaliza no sistema cúbico da blenda de zinco ou com estrutura hexagonal semelhante à da wurtzita (ÖZGÜR *et al.*, 2005, WANG, 2004). Em condições ambientais a fase termodinamicamente estável é a da wurtzita, cujos parâmetros de rede são $a = 3,25 \text{ \AA}$ e $c = 5,21 \text{ \AA}$. É um cristal com grau de covalência relativamente alto, onde verificamos que cada íon de zinco está envolvido por quatro íons de oxigênio numa geometria tetraédrica (Figura 1.1). Sua densidade é de $5,6 \text{ g/cm}^3$, a coloração é branca e seu ponto de fusão, à pressão atmosférica, está acima de 1797°C (ÖZGÜR *et al.*, 2005). Óxido de zinco é um dos mais importantes materiais multifuncionais a base de óxidos, usados para aplicações industriais, apresentando elevada atividade óptica e luminescente (PATIL *et al.*, 2007; GHULE *et al.*, 2003). Este material pode ser utilizado amplamente como sensor de gás, varistores, antifúngicas (LIEWHIRAN *et al.*, 2006), em tintas e pigmentos, catalisadores, etc (MUSIC *et al.*, 2002; HAMEDANI *et al.*, 2006).

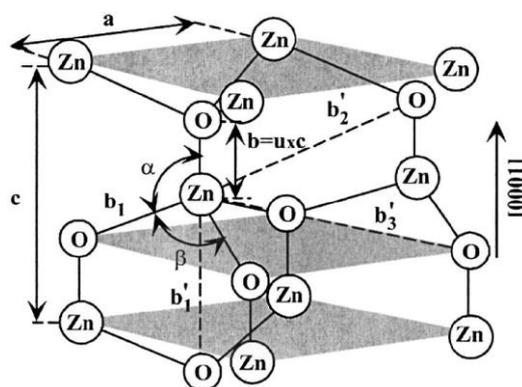


FIGURA 1.1: Estrutura cristalina do ZnO wurtzita (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

Além destas aplicações, a literatura dispõe de vários trabalhos envolvendo o óxido de zinco como material com propriedades fotocatalíticas (DANIELE *et al.*, 2006; DEVI *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2003; LIZAMA *et al.*, 2002; CHAKRABARTI *et al.*, 2004; SU *et al.*, 2007; COMPARELLI *et al.*, 2005).

De forma resumida, a fotocatalise é uma variante dos Processos Oxidativos Avançados (POAs). Este método explora o uso de oxidantes fortes (ozônio, peróxido de hidrogênio, semicondutores) e luz UV para gerar radicais hidroxilas (OH^\bullet) fortemente reativos. Estes radicais reagem com o poluente e, muitas vezes, com os sub-produtos formados no sistema, favorecendo a transformação de uma ampla faixa de contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos.

O radical hidroxila é uma espécie química com alto potencial de redução (2,8 V), capaz de oxidar compostos orgânicos via reação de abstração de elétrons (LEGRINI *et al.*, 1993). Este radical é gerado nos POAs que utilizam radiação ultravioleta, podendo ocorrer em meio homogêneo através da fotodecomposição de um agente oxidante como o peróxido de hidrogênio e o ozônio (Ex.: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ etc) (DANESHVAR *et al.*, 2003; DANESHVAR *et al.*, 2004) ou em meio heterogêneo pela absorção de luz por um semicondutor (TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , TiO_2 , etc) (AKYOL *et al.*, 2004; CHAKRABARTI *et al.*, 2004; BEHNAJADY *et al.*, 2006; PARIDA *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2007). A Tabela 1.1 apresenta o potencial de oxidação de diversas espécies. Pode-se observar que depois do flúor o OH^\bullet é o oxidante mais forte.

TABELA 1.1: Potencial de redução de algumas espécies químicas (LEGRINI *et al.*, 1993).

Espécie	$E^0(\text{V}, 25^\circ \text{C})$
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

Nos últimos anos, o uso de semicondutores na fotocatalise tornou-se cada vez mais atraente. Um dos aspectos mais importantes está na escolha dos materiais. Dentre os mais usados estão o TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnS , CdS , etc (MILLS *et al.*, 1995, NEPPOLIAN *et al.*, 2002). A Tabela 1.2 mostra os valores de band gap para alguns semicondutores.

TABELA 1.2: Valores de band gap de alguns semicondutores (LEGRINI *et al.*, 1993).

Semicondutor	Band gap (eV)
CdTe	1,60
CdSe	1,84
CdS	2,50
ZnSe	2,82
TiO_2	3,20
ZnO	3,37
ZnS	3,68

O TiO_2 tem sido o semicondutor mais investigado devido a sua alta eficiência fotocatalítica, estabilidade fotoquímica e natureza não tóxica (DANESHVAR *et al.*, 2004; AKYOL *et al.*, 2004). O ZnO, por sua vez, apresenta uma atividade semelhante a do TiO_2 e vem ganhando cada dia mais espaço porque ele tem a vantagem de absorver numa ampla faixa do espectro solar e apresentar custo reduzido (PARIDA *et al.*, 2006; HARIHARAN, 2006). No entanto, para o ZnO freqüentemente ocorre fotocorrosão com a incidência de luz UV. Esse fenômeno é considerado como uma das principais razões para a diminuição da atividade fotocatalítica do mesmo, em soluções aquosas. Entretanto, alguns estudos confirmaram que ZnO apresenta uma eficiência melhor do que TiO_2 na degradação fotocatalítica de alguns corantes (HARIHARAN, 2006).

O mecanismo de ação dos fotocatalisadores heterogêneos não é completamente compreendido. Entretanto, é sabido que o processo se inicia com a ativação do semicondutor. Os semicondutores são sólidos cristalinos que se caracterizam por possuírem duas regiões energéticas: banda de valência (BV) preenchida e a banda de condução (BC) não preenchida. Entre estas duas regiões existe a zona proibida chamada de band gap (ATKINS *et al.*, 2002). A Figura 1.2 mostra de forma esquemática a estrutura de bandas para materiais semicondutores.



FIGURA 1.2: Representação da estrutura de bandas em materiais semicondutores.

Assim, tomando como base o modelo de bandas, quando o ZnO é irradiado por fótons com energia igual ou superior à sua energia gap ($E_g = 3,37 \text{ eV}$), absorve esta energia e elétrons da banda de valência (BV) são transferidos para a banda de condução (BC), resultando na criação de lacunas (h_{BV}^+) na banda de valência e elétrons (e_{BC}^-) na banda de condução (Equação 1.1) (STROYUK *et al.*, 2005; DIJKEN *et al.*, 2000).



O par elétron/lacuna pode sofrer uma recombinação interna ou pode migrar para a superfície da partícula. Na superfície, os portadores de carga (elétron e lacuna) participam de reações de oxi-redução, conferindo propriedades fotocatalíticas ao ZnO. A Figura 1.3 ilustra o processo de geração de cargas na partícula do semiconductor ZnO (DANESHVAR *et al.*, 2004).

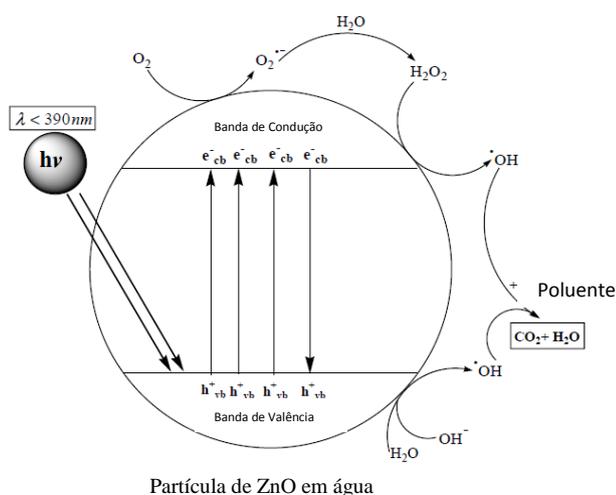
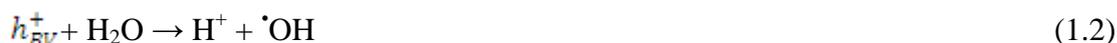


FIGURA 1.3: Esquema representativo do mecanismo geral de fotocatalise (Adaptado de DANESHVAR *et al.*, 2004).

A reação de oxidação ocorre entre a lacuna da BV e a água ou íons hidroxilas. Ambos vão gerar os radicais hidroxilas (Equações 1.2 e 1.3) (JARDIM *et al.*, 2003).



A reação de redução ocorre entre o elétron da BC e o oxigênio molecular, reduzindo-o a ânion superóxido (Equação 1.4) (HOFFMANN *et al.*, 1995; RABINDRANATHAN *et al.*, 2003). Neste caso há o aprisionamento do elétron neste ânion evitando a recombinação elétron/lacuna.



O ânion superóxido vai desencadear uma série de reações com a formação do peróxido de hidrogênio e sua posterior quebra formando mais radicais hidroxilas (Equações 1.5 a 1.10), espécies indicadas como causa primária da mineralização da matéria orgânica (RABINDRANATHAN *et al.*, 2003).



Os radicais $OH \cdot$ gerados vão reagir com as espécies orgânicas presentes no meio, oxidando-as. Como o radical $OH \cdot$ é não seletivo, todas as espécies orgânicas do meio vão ser oxidadas. Esta não seletividade faz com que a fotocatalise possa ser aplicada aos efluentes gerados pela indústria têxtil, de papel, entre outras. Estes efluentes possuem, além de outros contaminantes, corantes que apresentam potencial tóxico e carcinogênico, acarretando diversos problemas ambientais (DANESHVAR *et al.*, 2003), interferindo diretamente nos processos de fotossíntese e afetando todo o ecossistema. Por isso, a degradação dos corantes é extremamente importante, visto que em geral eles não são biodegradáveis e resistem a tratamentos físico-químicos tradicionais (DANESHVAR *et al.*, 2004; AKYOL *et al.*, 2004; CHAKRABARTI *et al.*, 2004; BEHNAJADY *et al.*, 2006).

1.2. Uso de Óxido de Zinco Nanoestruturado

Segundo ANJOS *et al.* (2006) um nanocristal é definido como sendo “partícula nanométrica, composta de algumas centenas ou dezenas de átomos, dispostos ordenadamente, de acordo com uma estrutura cristalina. Como o arranjo cristalino termina na superfície do cristal, os átomos da superfície possuem menos vizinhos que aqueles do interior do cristal. O formato do nanocristal deve ser aquele que minimiza a energia livre, ou tensão superficial. Devido à elevada superfície de exposição, os nanocristais podem ser quimicamente muito reativos e instáveis.”

Os materiais nanoestruturados possuem propriedades físicas e químicas dependentes da escala, ou seja, as nanopartículas apresentam um comportamento intermediário entre o molecular e o sólido (LIN *et al.*, 2005; LIN *et al.*, 2006; PEARTON *et al.*, 2004; BAHNEMANN *et al.*, 1987). Propriedades como as magnéticas e ópticas, ponto de fusão, calor específico e reatividade superficial, são diferentes de materiais bulk (ou sólido estendido), em escala micrométrica. A redução do tamanho de um sólido quebra a continuidade dos níveis de energia nas bandas de estados permitidos, ou seja, nas nanopartículas ocorre uma quantização de níveis de energia. Neste processo ocorre o aumento da energia de gap (E_g) com a redução no tamanho do cristal. Experimentalmente, este efeito foi observado por meio de medidas de espectroscopia óptica. A redução no tamanho de cristais leva a deslocamentos das curvas de absorção óptica para regiões de maior energia (BAHNEMANN *et al.*, 1987; PESIKA *et al.*, 2003; HOFFMANN *et al.*, 1995; BRUS, 1986). A Figura 1.4 ilustra um diagrama da evolução da estrutura eletrônica de um composto com o aumento do seu tamanho: desde moléculas até um sólido estendido (PESIKA *et al.*, 2003; HOFFMANN *et al.*, 1995).

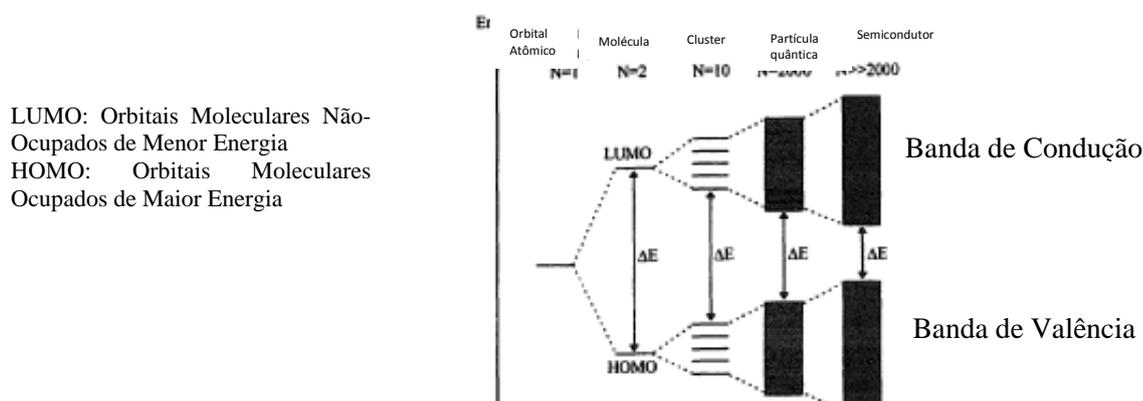


FIGURA 1.4: Esquema ilustrativo de variações na distribuição eletrônica com a redução do tamanho de um sólido (Adaptado de HOFFMANN *et al.*, 1995).

Como já foi dito, as partículas nanométricas apresentam propriedades químicas e físicas diferentes do material bulk. Quando usadas como catalisadoras, a atividade catalítica é reforçada por causa da sua maior área superficial, e também devido às alterações da superfície, como alta concentração de defeitos e a efeitos de confinamento quântico (ULLAH *et al.*, 2008; HARIHARAN, 2006; STROYUK *et al.*, 2005; KURBANOV *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2004). Como consequência há um alargamento no potencial redox causando um aumento na transferência de carga e aumento na eficiência fotocatalítica (HARIHARAN, 2006).

A obtenção do óxido de zinco nanoestruturado foi estudado por BAHNEMANN *et al.* (1987), através da metodologia sol-gel. Seu estudo mostrou a obtenção de suspensões coloidais de nanocristais em temperaturas baixas (0°C). A base da síntese é a reação de hidrólise pela adição de NaOH a uma solução de acetato de zinco em 2-propanol. Pela evaporação do solvente da suspensão envelhecida, os autores obtiveram um filme branco, que quando redisperso em água levou à formação de uma suspensão transparente e estável. Em seguida, foi feito um estudo por espectroscopia óptica na região do UV/Vis e com isso mostrou-se que diferentes tempos de envelhecimento levam a deslocamentos na curva de absorção por causa do crescimento das nanopartículas, evidenciando o efeito do confinamento quântico.

Muitos autores usaram como base para seus trabalhos a metodologia de BAHNEMANN *et al.* (1987) para o estudo do ZnO nanocristalino. Foi o caso de WONG e colaboradores que, em 1988, sintetizaram ZnO coloidal obtendo diâmetro médio das partículas sintetizadas a 35°C em torno de $3,8 \pm 0,2$ nm e a 65°C em torno de $4,2 \pm 0,2$ nm.

SPANHEL *et al.* (1991) usaram etanol absoluto para preparar a solução de acetato de zinco em um sistema de destilação obtendo, assim, um produto intermediário bastante higroscópico. Para promover a reação de hidrólise usaram como base hidróxido de lítio. Esta mistura foi levada para agitação em ultra-som e o produto final obtido foi uma suspensão estável de ZnO nanocristalino. Por meio de análise de difração de raios X estimou-se o tamanho do cristalito em 3,5 nm, aumentando para 5,5 nm depois de cinco dias de envelhecimento.

Na década seguinte, o uso de método sol-gel para a síntese de ZnO com vistas a diversas aplicações foi bastante investigado. OSKAN *et al.* (2002) sintetizaram ZnO a partir dos precursores acetato de zinco, hidróxido de sódio e 2-propanol em diversas temperaturas (100-700°C). O raio médio das partículas ficou entre 1,5 e 2,9 nm. PESIKA *et al.* (2003) encontraram um diâmetro médio entre 3 e 10 nm para partículas sintetizadas por precipitação

em solução alcoólica. Este resultado foi validado com o auxílio de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

Em 2006, PENG *et al.* estudaram a estrutura e propriedades ópticas (luminescência) de nanopartículas de ZnO, recém preparadas e também submetidas a tratamento térmico em um sistema usando vácuo, obtidas pelo método sol-gel. As nanopartículas foram preparadas por meio da reação etanólica de acetato de zinco com hidróxido de sódio, em um banho de gelo (0°C), que depois de centrifugada e seca foi caracterizada antes e depois do tratamento térmico feito a 200°C/30 min. Os resultados de DRX mostraram que as partículas recém preparadas apresentaram picos referentes ao ZnO com estrutura hexagonal da wurtzita, porém pouco intensos e com a formação de outra fase que foi atribuída a presença de Zn(OH)₂. O tratamento térmico favoreceu a formação de ZnO com picos mais intensos. A amostra foi submetida à análise por MET e o tamanho médio da partícula estimado foi de 4 nm. A medida da luminescência do material foi a investigação principal deste trabalho. Tanto as partículas recém preparadas quanto as partículas tratadas termicamente foram investigadas em uma faixa compreendida entre 400 e 800 nm. As primeiras apresentaram picos de emissão ao redor de 580 nm (amarelo), originadas de oxigênio intersticial, e as segundas emitiram no verde (490 nm) que foi atribuído à transição devido à vacância do oxigênio. PENG e colaboradores concluíram, então, que o tratamento térmico pode aumentar a quantidade de vacâncias de oxigênios devido a ausência do mesmo durante o vácuo.

1.3. Uso de Óxido de Zinco dopado

Além do controle do tamanho de partículas, uma forma de ajustar as propriedades dos óxidos funcionais é alterar sua estrutura física e eletrônica por meio da dopagem. Esta estratégia possibilita a incorporação de novos elementos na estrutura reticular, alterando o posicionamento das bandas de condução e valência (variando o band gap), modificando os mecanismos de difusão, crescimento de grão e sinterização, modificando características químicas como acidez da superfície e criando sítios de adsorção (CALLISTER, 2002). A dopagem também possibilita que o semiconductor tenha sua absorção estendida de comprimentos de onda da região do UV para a região do visível.

O desenvolvimento de fotocatalisadores com alta reatividade sob a ação de luz visível ($\lambda > 400$ nm) pode ser alcançado através da incorporação/dopagem de íons metálicos (metais de transição como: Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt) na estrutura do material, reduzindo o band gap, ou dopagem com não metais (N, S, C, B, P, I, F), ou até mesmo compósitos com semicondutores que possuem energia de gap mais baixa (por exemplo partículas de CdS) (ZALESKA, 2008).

Tomando como base o mecanismo de fotoatividade dos semicondutores (Figura 1.3), a dopagem dos mesmos favorecendo a fotoativação pela luz visível pode ser explicada pelo surgimento de novos níveis de energia produzidos entre o band gap do material (Figura 1.5). Estes níveis de energia são gerados pela dispersão das partículas do dopante na matriz do semiconductor e o elétron pode ser excitado da BV para a BC por energias menores $h\nu_2$ e $h\nu_3$ que, como já foi dito, geram par de cargas que migram para a superfície da partícula desencadeando reações. Neste caso há um benefício adicional causado pela presença do dopante. A dopagem impede que haja recombinação do par e/h durante a irradiação e isto favorece um aumento da fotoatividade do material (ZALESKA, 2008).

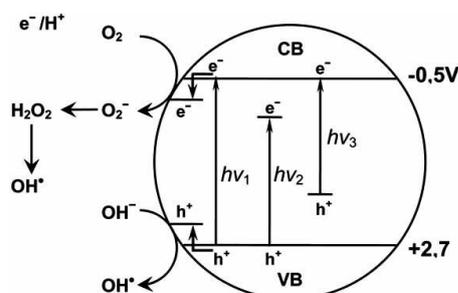


FIGURA 1.5: Mecanismo de fotocatalise de um semiconductor: $h\nu_1$ (partícula pura); $h\nu_2$ e $h\nu_3$ (partículas dopadas com metais e não metais) (Adaptado de ZALESKA, 2008).

Como exemplo de como a dopagem afeta as propriedades ópticas do ZnO temos o trabalho de ULLAH *et al.* (2008). Eles estudaram a atividade fotocatalítica do ZnO dopado com manganês usando como fonte de radiação luz UV e luz visível e como contaminante teste o azul de metileno (MB). Para a síntese das nanopartículas usaram soluções etanólicas de acetato de zinco, hidróxido de sódio e acetato de manganês, todas a 50°C. Depois que as soluções de acetato de zinco e manganês foram misturas, adicionou-se a solução de hidróxido de sódio, ocorrendo a precipitação a 65°C. Opticamente observou-se que há um aumento na intensidade de absorção na região do azul para as partículas dopadas sugerindo que o sistema ZnO:Mn absorve mais luz visível, podendo ser usado como um eficiente fotocatalisador quando for irradiado por este tipo de luz. Entretanto, os autores assumiram que em altas concentrações o dopante pode reagir mais com o oxigênio e formar MnO_x ao invés de ocorrer substituição intersticial no cristal de ZnO, anulando o efeito de deslocamento do band gap.

Com relação às propriedades fotocatalíticas, os autores observaram que a taxa de degradação do corante MB no sistema ZnO:Mn²⁺/luz visível foi muito mais rápida (5 min para descolorir 50% de MB) que nos sistemas ZnO/luz visível e ZnO/UV (> 20 min). Esta taxa de degradação mais rápida no sistema ZnO:Mn²⁺/luz visível é atribuída ao aumento de sítios defeituosos causados pela dopagem, que induz a uma absorção óptica maior na região visível. Comparando os sistemas estudados verificou-se que ZnO:Mn²⁺/luz visível degrada com mais eficiência que nos outros sistemas. Pode-se ver também que o ZnO dopado degrada mais eficazmente que o não dopado. Assumiu-se que no sistema ZnO:Mn²⁺/luz visível há a formação do par elétron/buraco. O elétron gerado é transferido para a molécula de MB adsorvida na superfície da partícula porque ele é um corante catiônico. O elétron excitado na banda de condução entra na estrutura molecular do MB e rompe as ligações conduzindo à sua completa decomposição. Os buracos da banda de valência reagem com OH⁻ da água e geram radicais hidroxilas OH[•], que também podem ser usados para oxidação de outras espécies orgânicas.

DEKA *et al.* (2005) que estudaram a dopagem de ZnO com cobalto (0,05 a 0,15% mol) pelo método da combustão e observaram uma mudança na energia de gap com o aumento da concentração de dopante. Esta variação pode justificar a possibilidade de ajuste do comprimento de onda de sensibilização da superfície para aplicações fotocatalíticas. O mesmo resultado foi observado por JAE *et al.* (2004) que estudaram a dopagem de ZnO com cobalto (0,06 a 0,3% mol) através do método de deposição por laser pulsado (PLD).

PALACIUS *et al.* (2010) fizeram um estudo teórico do ZnO dopado com cobalto ou cádmio para verificar as propriedades ópticas do mesmo, comprovando que os dopantes

causaram variação no band gap do material. O mesmo foi observado por ANEESH *et al.* (2010) na síntese de ZnO dopado com cobalto pelo método hidrotermal.

ASSADI *et al.* (2010) estudaram o papel de íons como Li, Ga and Cu sobre as partículas de ZnO:Co e como isto afeta as propriedades magnéticas do óxido de zinco.

1.4. Métodos usados na obtenção de ZnO particulado

Diversos processos tem sido utilizados para a síntese de nanocristais de ZnO, como por exemplo, precipitação em solução aquosa (VOROBYOVA *et al.*, 2004; JITIANU *et al.*, 2007; MUSIC *et al.*, 2007; RODRIGUEZ-PÁEZ *et al.*, 1998) e co-precipitação com sílica (MADLER *et al.*, 2002), rota sol-gel (SPANHEL, 2006; TANG *et al.*, 2006; BAHNEMANN *et al.*, 1987), síntese hidrotérmal (HU *et al.*, 2008; SUE *et al.*, 2004; XU *et al.*, 2004, DEM'YANETS *et al.*, 2008), spray pirólise (VERGÉS *et al.*, 2005; MOHAMMAD *et al.*, 2006) e precipitação controlada por double-jet (ZHONG *et al.*, 1996).

No presente trabalho foram utilizados os métodos de precipitação de suspensões coloidais e Pechini que serão abordados adiante.

1.4.1. Método de Precipitação

A precipitação é a cristalização de uma nova fase a partir de uma fase homogênea. O método de precipitação para a obtenção de nanopartículas foi muito investigado por RODRÍGUEZ-PÁEZ. Este autor publicou um artigo de revisão, no ano de 2001, sobre a síntese de pós cerâmicos por tal método. Ele afirma que este método, onde ocorre a precipitação de uma fase sólida no seio de um líquido, é potencialmente adequado para aplicações industriais e que as características físicas dos pós obtidos podem ser controlados durante a nucleação da fase sólida, crescimento dos núcleos e envelhecimento do sistema. Diz também que a força condutora para que haja a precipitação de um sólido é a super-saturação química do sistema fazendo uso de um agente precipitante (como uréia, acetamida, hidróxido de sódio ou outras bases orgânicas) e que esta super-saturação é quem determina a velocidade de cristalização da fase sólida.

Geralmente se adiciona um destes agentes a uma solução de um sal solúvel de um cátion metálico para formar um composto parcialmente solúvel, como hidróxidos ou derivados de hidróxidos. Este método leva a um bom controle sobre a formação de partículas sólidas em soluções homogêneas, embora o rendimento da reação seja baixo, o que o faz inadequado para níveis industriais (RODRIGUES-PAEZ, 2001).

Em outro artigo, publicado no mesmo ano, RODRIGUES-PAEZ e colaboradores descreveram com detalhes a obtenção de ZnO via precipitação. Eles optaram por trabalhar com a dissolução de acetato de zinco em água destilada (0,32 mol/L) contendo ácido nítrico a

0,25 N. A adição de hidróxido de amônio (12 mol/L) foi feita utilizando-se um sistema programado para dosar 0,1 mL de base a cada 2 s.

O processo de precipitação contém algumas características importantes como:

- ❖ Ocorre em sistemas que contém compostos relativamente insolúveis, o que permite obter valores altos de super-saturação, que por sua vez geram uma velocidade de nucleação rápida;
- ❖ A velocidade de nucleação rápida permite obter grande quantidade de cristais, porém com crescimento limitado;
- ❖ Um número pequeno de cristais precipitados pode gerar processos secundários como envelhecimento, aglomeração, coagulação, e que afetam a distribuição de tamanho de partícula;
- ❖ A precipitação ocorre em temperaturas constantes, não necessariamente baixas.

O método de precipitação é caracterizado por duas etapas bem definidas como: a nucleação da fase sólida e o crescimento dos núcleos. Mas há uma infinidade de fatores que podem atuar durante o processo de precipitação, gerando alguns sub-sistemas, como pode ser visto na Figura 1.6: 1) solução homogênea em estado saturado ou super-saturado, sensível a variações de concentração e temperatura, podendo gerar íons complexos, espécies polinucleares e pequenos polímeros; 2) formação de aglomerados (embriões) cuja estrutura cristalina interna não é estável; c) formação dos núcleos com estrutura cristalina interna estável; 4) Agrupamento de partículas primárias com uma camada difusa individual caracterizando um sistema coloidal; 5) formação de estruturas secundárias pela aglomeração das primárias, gerando estruturas com crescimento orientado e agregados cristalinos.

As espécies químicas que se formam em um sistema super-saturado, sistema este gerado pela variação na composição ou temperatura, interagem entre si para formar aglomerados que podem se dissolver e reagrupar novamente, formando os embriões da fase sólida. Se a concentração dos íons complexos for bastante alta os aglomerados chegam a ser suficientemente grandes para alcançar o tamanho crítico e consolidar os núcleos, unidades irreversíveis que crescem espontaneamente. O primeiro passo para isto é a interação de espécies químicas através de ligações do tipo van der Waals e pontes de Hidrogênio.

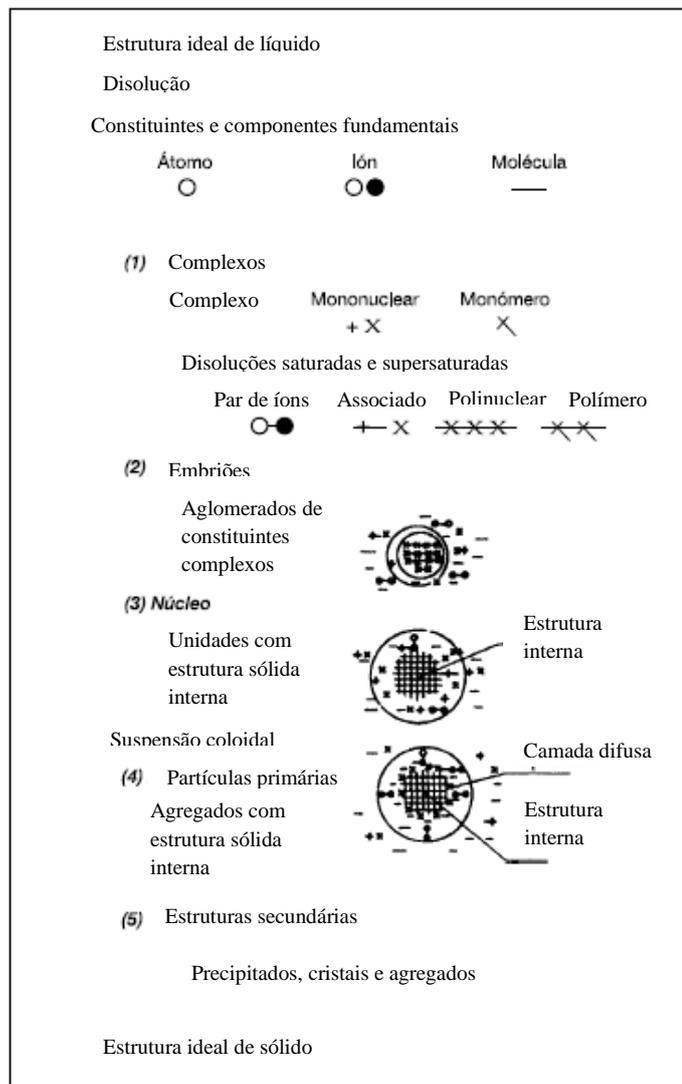


FIGURA 1.6: Esquema da composição dos sub-sistemas durante o processo de precipitação (Adpatado de RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2001).

Mesmo depois que os núcleos precipitam no sistema, existem espécies químicas que não reagiram e que podem adsorver sobre a superfície dos núcleos acarretando o crescimento dos mesmos. Esse crescimento ocorre em uma sucessão de eventos: a) transporte das espécies químicas através da solução; b) adsorção na interface núcleo/líquido; c) difusão superficial; d) reações na interface e e) incorporação dos produtos de reação na estrutura cristalina.

A Figura 1.7 mostra um esquema do processo de precipitação controlada para a obtenção de óxido de zinco e consta de 3 etapas. Na primeira há o surgimento de compostos intermediários metaestáveis do cátion (Zn^{2+}), através da adição de uma base (NH_3OH) a uma solução do precursor ($(CH_3COO)_2Zn$). Na segunda etapa ocorre uma lenta e controlada liberação do cátion através de processos de filtração e redispersão em água ou etanol. Nesta etapa há o favorecimento da transformação de fase dos compostos intermediários ou a

recristalização com a formação de novas fases, ambos favorecidos pela natureza do solvente. Quando se usa água há a formação de $Zn(OH)_2$, sendo que para a completa formação do óxido de interesse deve-se realizar tratamento térmico adequado, e quando se usa etanol há a formação do ZnO .

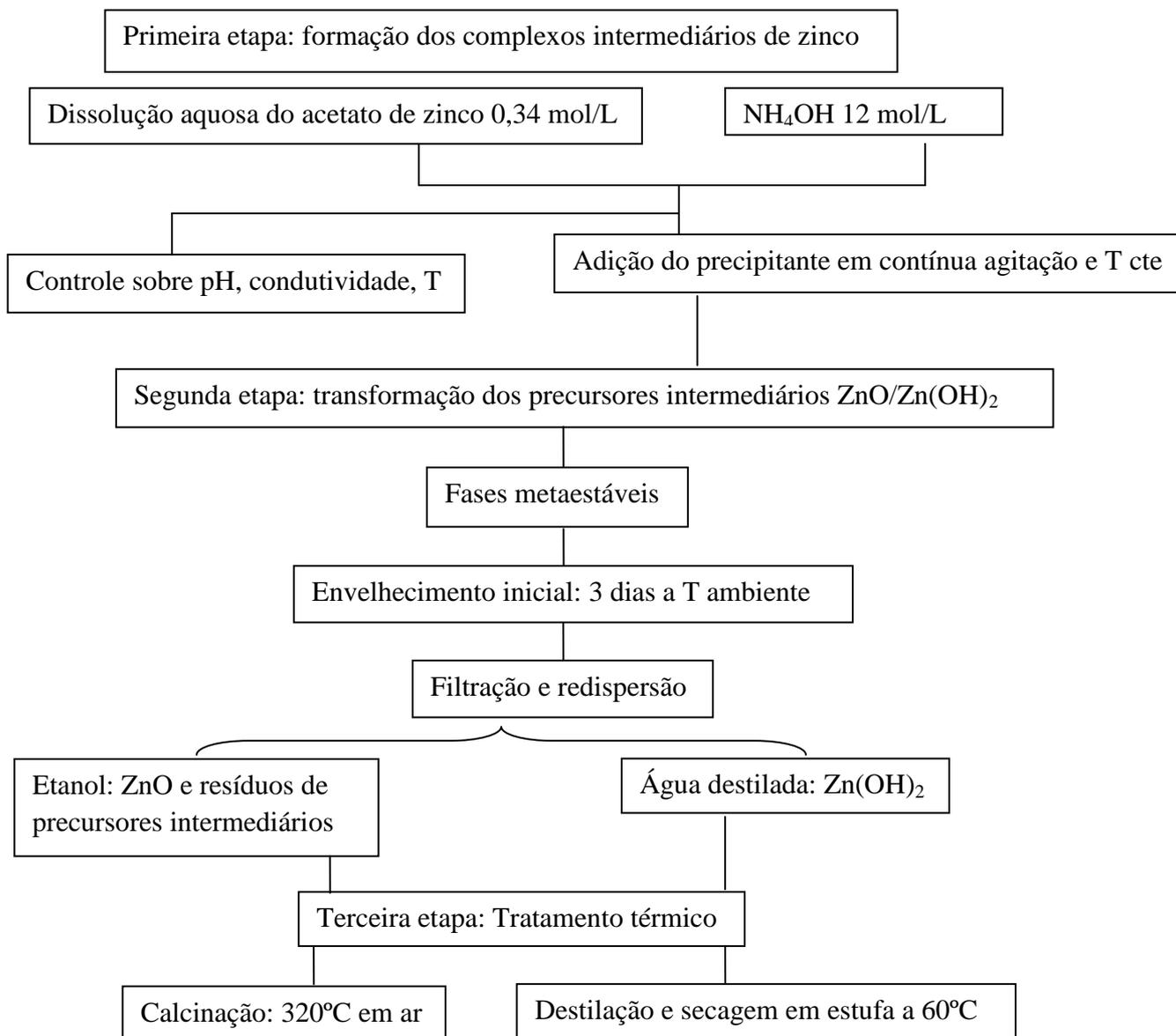


FIGURA 1.7: Diferentes etapas para o processo de precipitação controlada (Adaptado de RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2001).

Em 2005, PEREZ-LOPEZ *et al.* estudaram a atividade catalítica do ZnO preparado com vários precursores e por diferentes métodos. As amostras foram preparadas pelos métodos de decomposição térmica e precipitação. Para o método de decomposição térmica foram usados como reagentes acetato de zinco e nitrato de zinco, que foram calcinados sob atmosfera de ar sintético (100 mL/min) a temperatura de 400°C por 4h (2°C/min) gerando óxido de zinco, identificados como ZnO-Ac-td e ZnO-Nit-td. No método de precipitação foram usadas soluções de nitrato de zinco e cloreto de zinco 0,033 mol/L e solução de uréia 0,024 mol/L como agente precipitante. A precipitação foi levada sob agitação magnética e aquecida a 80°C por 2 h. O pó resultante foi filtrado no vácuo e lavado com água destilada e então foi seco e calcinado nas mesmas condições que a amostra passada (400°C/4 h). As amostras foram identificadas como ZnO-Nit-pp e ZnO-Cl-pp. Os resultados de raio-X mostraram que as amostras obtidas por diferentes métodos e precursores apresentam picos de difração característicos do ZnO e mostram que a razão entre a intensidade dos picos de reflexão (002) e (100) são similares (~1,0). Isto indica que a razão c/a (razão entre os parâmetros de rede c e a) é aproximadamente igual a 1 correspondendo a estrutura esférica do óxido de zinco. De acordo com os métodos usados, a intensidade dos picos decresce, decréscimo este associado com a cristalinidade e o tamanho do cristalito, na seguinte ordem: ZnO-Nit-td > ZnO-Ac-td > ZnO-Cl-pp > ZnO-Nit-pp. Os resultados de área superficial mostraram que, para a decomposição térmica, o ZnO-Nit-td mostrou o menor valor (1 m²/g) e que a maior área foi obtida por ZnO-Ac-td (10 m²/g). Este resultado foi relacionado ao maior volume de gases gerado pelo acetato de zinco durante a decomposição térmica. No caso da precipitação temos 24 m²/g e 13 m²/g para as amostras ZnO-Nit-pp e ZnO-Cl-pp, respectivamente. Portanto, as áreas superficiais das amostras são fortemente dependentes do sal precursor, já que as condições de temperatura e concentração foram semelhantes. A morfologia mostrou que as amostras sintetizadas pelo método de precipitação possuem formatos esféricos e as amostras sintetizadas por decomposição térmica não possuem formatos definidos, mas todas bastante agregadas. Este efeito pode ser devido a morfologia dos sais precursores. A atividade catalítica foi verificada para todas as amostras, com a conversão do álcool sec-butil (SBA) em função da temperatura, em um reator tubular com fluxo de SBA (0,2 mL/min), 0,1 g de ZnO, usando três atmosferas de gás (80 mL/min): ar, nitrogênio e hidrogênio. A amostra ZnO-Nit-td, cuja área superficial foi 1 m²/g mostrou a pior conversão (cerca de 10%) e a amostra ZnO-Ac-td mostrou a melhor conversão de 95%, todas em atmosfera de ar. No geral, todas as amostras mostraram um avanço na conversão do SBA

quando os gases usados foram nitrogênio e hidrogênio, respectivamente, chegando a conversões de 100%.

Em 2007, SUWANBOON *et al.* estudaram a influência da variação na concentração do estabilizante PVP (poli-vinil pirrolidone) sobre as propriedades ópticas e estruturais do pó de ZnO nanocristalino obtido pelo método de precipitação. Como fonte dos cátions Zn^{2+} foi usada solução de acetato de zinco. As concentrações de PVP utilizadas para avaliar o seu papel sobre a morfologia e tamanho do cristal do ZnO foram de: 0; 1×10^{-4} ; 2×10^{-4} e 3×10^{-4} mol/L. Finalmente NaOH (0,8 mol/L) foi lentamente adicionado à solução precursora de zinco modificada com PVP. Obteve-se um precipitado branco que foi vigorosamente agitado a temperatura ambiente por 1 h antes da lavagem e secagem a 60°C. O produto foi calcinado a 600°C por 1 h. A caracterização por DRX mostrou boa cristalinidade em todas as concentrações de PVP utilizadas correspondendo a estrutura hexagonal da wurtzita. Os tamanhos dos cristalitos obtidos foram de 49, 56, 48 e 45 nm para as concentrações de PVP de 0, 1×10^{-4} , 2×10^{-4} e 3×10^{-4} mol/L, respectivamente. Observou-se que o PVP desempenha dois importantes papéis no sistema. Primeiro o PVP pode promover a reação entre íons Zn^{2+} e NaOH para formar $Zn(OH)_2$ com a geração de grupos OH^- em solução e o aumento do pH da mesma. Este fenômeno promove mais reação e crescimento do grão. Segundo, atua como estabilizante ou agente de passivação quando a concentração for maior que 1×10^{-4} mol/L, encapsulando as partículas geradas e suprimindo o crescimento do grão. A morfologia do pó variou de plaquetas com tamanho de grão de 150 nm para bastões com diâmetro de cerca de 100 nm sendo a concentração de PVP de 3×10^{-4} mol/L por causa da adsorção de espécies de PVP protonadas sobre o plano negativo (100) onde os grãos podem crescer na direção $\langle 001 \rangle$.

Em 2007, LIU *et al.* estudaram o método de precipitação para obtenção de nanopartículas de ZnO usando como precursores nitrato de zinco e uréia. Foi analisada a relação entre a concentração de nitrato e a morfologia. Foram preparadas soluções de nitrato de zinco nas concentrações de 0,1; 0,3 e 1,0 mol/L. A uréia foi usada como agente precipitante na razão molar nitrato/uréia de 1:2. O processo ocorreu a 95°C durante 4 h obtendo-se um precipitado branco que foi seco a temperatura ambiente por 24 h e depois calcinado a temperatura de 500°C/10 min. Os resultados de raio-X revelaram que antes do tratamento térmico a estrutura do precipitado obtida foi do $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$, e que este depois de calcinado mostrou a estrutura hexagonal do ZnO. A morfologia das amostras mostrou que na concentração de 0,1 mol/L Zn^{2+} o aspecto foi de pequenos tubos agregados em forma de varas, na concentração de 0,3 mol/L estes agregados se mostraram mais bem definidos e na concentração de 1,0 mol/L as partículas apresentaram a forma de esferas.

A poliesterificação do citrato metálico com etilenglicol, que também ocorre devido à ação da temperatura e com perda de água, se representa assim (Figura 1.9):



FIGURA 1.9: Representação esquemática das reações de esterificação (OCHOA *et al.*, 2009).

Uma vez formada a resina polimérica, a calcinação desta, a temperatura de aproximadamente 300°C, favorece a quebra das ligações do polímero havendo uma expansão da resina pelo aprisionamento dos gases como vapor de H₂O, CO₂ e CO. Após a decomposição de parte da matéria orgânica forma-se uma resina expandida (“puff”). Esta consiste em um material semicarbonizado, preto e frágil semelhante a uma espuma. Através da maceração pode-se desagregá-lo e, quando calcinado em temperaturas relativamente baixas, produz óxidos particulados finos com boa estequiometria.

Esta técnica possui algumas vantagens como simplicidade de processamento, homogeneidade química, controle preciso da estequiometria, pós cerâmicos com partículas muito finas e a flexibilidade, pois este método permite a obtenção de diversos óxidos com diferentes estruturas (COSTA *et al.*, 2007).

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral entender como os parâmetros envolvidos na síntese de nanopartículas de ZnO podem afetar as características das mesmas e de que forma isso se reflete nas propriedades fotocatalíticas do material. Para isso escolheu-se métodos de síntese simples (o método de Precipitação e o método Pechini), utilizando precursores de zinco de baixo custo e como solvente a água em substituição aos solventes orgânicos que têm sido empregados na literatura.

2.2. Objetivos Específicos

Sintetizar nanopartículas de ZnO, pelos métodos de precipitação e Pechini, variando diversos parâmetros de síntese de modo a :

- ❖ Estudar o efeito do precursor de Zn^{2+} : acetato de zinco, nitrato de zinco e sulfato de zinco;
- ❖ Estudar o efeito de tratamentos térmicos subsequentes à síntese (100 a 500°C);
- ❖ Estudar o efeito da concentração do precursor de Zn^{2+} (0,025 a 0,075 mol/L) para as amostras sintetizadas com acetato de zinco;
- ❖ Estudar o efeito da dopagem com Co ou Mn sobre as partículas sintetizadas com acetato de zinco (0,025 mol/L);
- ❖ Avaliar a potencialidade fotocatalítica das partículas fazendo uma correlação entre o método de síntese empregado, as características das partículas (tamanho de partícula, cristalinidade e morfologia) e a atividade fotocatalítica, utilizando a degradação da Rodamina-B (RdB) como reação teste.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA

A primeira etapa deste trabalho foi a síntese de nanopartículas de ZnO, puras e dopadas com Co ou Mn, usando o método de precipitação adaptado, a partir de uma suspensão coloidal aquosa à temperatura ambiente. A partir das suspensões coloidais, obteve-se o pó liofilizando-se as mesmas. O pó liofilizado foi tratado termicamente. Tanto as partículas sem tratamento térmico quanto as com tratamento foram caracterizadas quanto às suas características microestruturais e propriedades fotocatalíticas.

3.1. Síntese de Nanopartículas de ZnO pelo método de Precipitação

A metodologia utilizada neste trabalho consiste na preparação de ZnO nanocristalino por uma rota de hidrólise do acetato de zinco seguida de precipitação. Esta metodologia foi utilizada por RODRIGUEZ-PÁEZ (2001), sendo que, a seqüência de obtenção das partículas aqui descrita difere da literatura pelas seguintes características: a rápida adição do hidróxido de amônio; o pó seco é obtido através da liofilização e uso de três diferentes fontes de Zn^{2+} . A Figura 3.1 ilustra o processo desenvolvido nesta etapa descrito a seguir com mais detalhes.

Os reagentes utilizados na síntese de ZnO puro e dopado estão listados na Tabela 3.1. Inicialmente preparou-se solução do sal de zinco em água destilada nas concentrações desejadas (0,025; 0,05 e 0,075 mol/L). À esta solução, sob agitação, adicionou-se HNO_3 até que o pH estivesse próximo de 3 para favorecer a solubilidade. Na seqüência adicionou-se NH_4OH para promover a precipitação, obtendo-se, assim, uma suspensão turva que foi centrifugada (4500 rpm/5 min). O líquido sobrenadante foi desprezado resultando apenas o pó úmido. Este pó foi disperso em água e mais uma vez centrifugado. Este processo foi repetido por três vezes e foi necessário para livrar o pó do excesso de íons ou contaminantes. Para a obtenção do pó seco, as suspensões lavadas foram congeladas a $-85^\circ C$ e então liofilizadas (processo que envolve a sublimação da água) a temperatura de aproximadamente $-49^\circ C$ sob alto vácuo ($<100 \mu mHg$), utilizando-se liofilizador Liotop L101. O produto final é um pó branco e seco que foi tratado termicamente, em atmosfera de ar, a temperaturas variando de 100 a $500^\circ C$ por 2 h.

Durante a síntese da suspensão coloidal dois parâmetros foram variados de forma controlada: o precursor de Zn^{2+} e a concentração inicial do mesmo. Este estudo foi realizado

com o objetivo de observar a variação do tamanho das partículas em suspensão, bem como a estabilidade das mesmas em função do sal de zinco e da concentração inicial de cátions. Como pode ser visto no fluxograma (Figura 3.1), os sais de zinco utilizados foram: acetato de zinco, nitrato de zinco e sulfato de zinco e as concentrações estudadas foram: 0,025; 0,05; e 0,075 mol/L. Utilizou-se o resultado de difração de raios X para estimar o tamanho do cristalito, bem como a evolução das fases nas amostras.

TABELA 3.1: Reagentes utilizados na síntese de ZnO pelo método de precipitação.

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de Zinco Dihidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99	Vetec
Acetato de Cobalto (OSO) Tetrahidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99	Synth
Acetato de Manganês II Tetrahidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99	Vetec
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98	Vetec
Sulfato de Zinco Heptahidratado	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99	Vetec
Ácido Nítrico	HNO_3	65	Dinâmica
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	-	Dinâmica

Para a etapa de síntese de ZnO dopado com Co ou Mn, escolheu-se a condição de síntese do ZnO puro com concentração inicial de Zn^{2+} igual a 0,025 mol/L. Nas mesmas condições, foi preparada uma solução 0,025 mol/L de acetato de cobalto ou manganês. Para obter suspensões coloidais de ZnO:Co com diferentes concentrações de cobalto, as soluções previamente preparadas foram misturadas em diferentes proporções molares: 0,25; 0,5; 1,0; 5,0 e 10% mol de Co. O mesmo procedimento foi adotado para a dopagem com manganês. Todas as amostras foram tratadas termicamente a 500°C. A Tabela 3.2 mostra os reagentes utilizados, com suas respectivas proporções.

TABELA 3.2: Relação molar de Zn, Co e Mn na síntese de nanopartículas.

Síntese	% molar de Zn^{2+}	% molar de Co^{2+}	% molar de Mn^{2+}
1	99,75	0,25	0,25
2	99,50	0,50	0,50
3	99,00	1,00	1,00
4	95,00	5,00	5,00
5	90,00	10,0	10,0

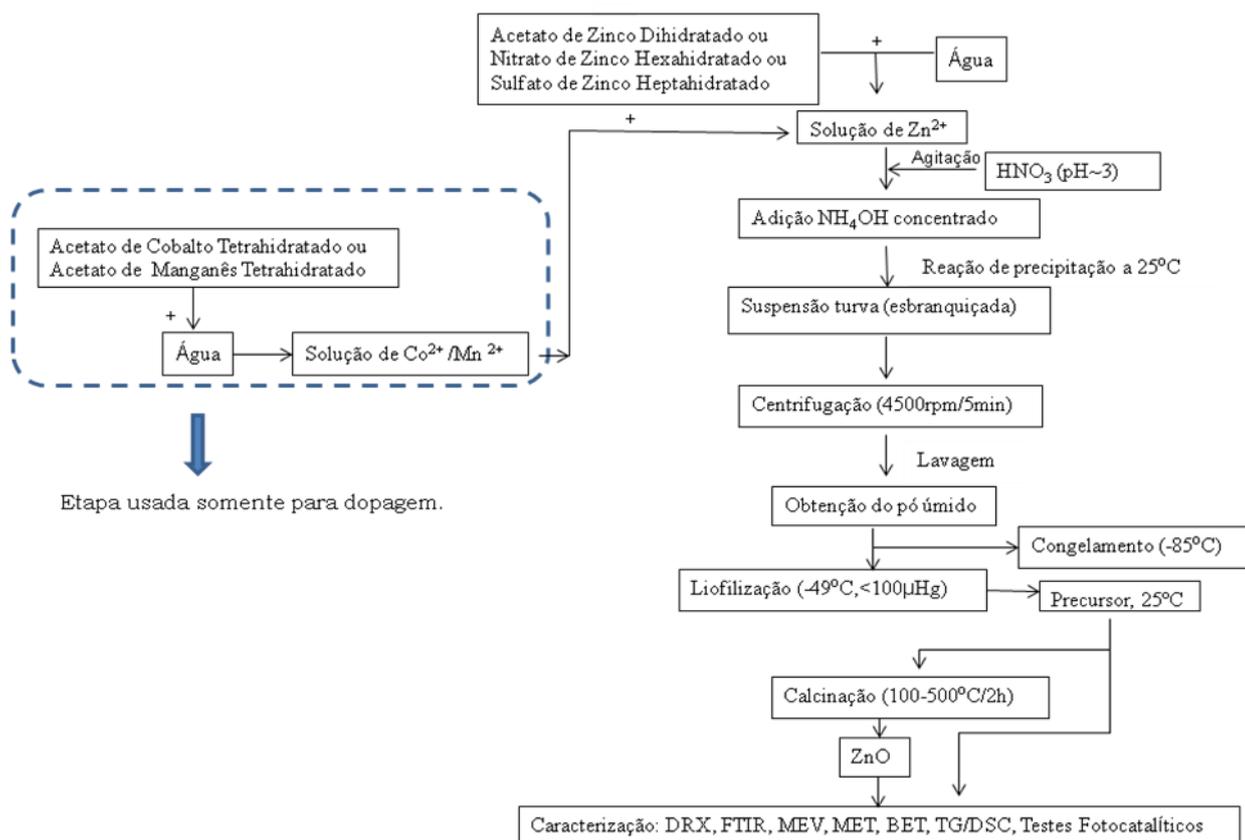


FIGURA 3.1: Representação da síntese de ZnO pelo método de precipitação.

3.2. Síntese de ZnO pelo método Pechini

O método dos precursores poliméricos baseia-se na formação de um quelato produzido pela reação entre cátions metálico (na forma de sais em solução aquosa) com um ácido policarboxílico (como ácido cítrico ou ácido maléico). Em seguida é adicionado um poliálcool, como o etilenoglicol (EG). Durante o aquecimento em temperaturas moderadas (em torno de 100°C) ocorrem as reações de poliesterificação entre o citrato metálico e o EG, havendo assim a formação da resina polimérica, com a remoção do excesso de água (cerca de 30%). O aquecimento desta resina acima de 300°C/4 h, em atmosfera de ar, causa a sua expansão formando o que se denomina “puff”, material semi-carbonizado, preto, semelhante a uma espuma. Através de um tratamento térmico adequado elimina-se parte da matéria orgânica e obtém-se a fase cerâmica desejada. O método promove a formação de pós com boa homogeneidade, baixo tamanho de partícula, alta pureza, baixo custo e baixa temperatura de processamento (COSTA *et al.*, 2007; MOSQUERA *et al.*, 2008; CASQUEIRA *et al.*, 2008).

Os reagentes utilizados nesta síntese de ZnO estão descritos na Tabela 3.3. O procedimento está representado na Figura 3.2 e pode ser descrito como segue. O ácido cítrico foi dissolvido em água, sob agitação constante. Nesta solução dissolveu-se lentamente o sal de zinco (acetato, nitrato ou sulfato de zinco), na razão de ácido cítrico/metálico fixada em 3/1 (em mol), mantendo-se as mesmas condições de agitação, para formação do citrato de zinco. Etilenoglicol foi adicionado, na razão entre ácido cítrico/etilenoglicol de 60/40 (em massa), mantendo-se a agitação constante e temperatura controlada entre 70 – 80°C, para promover a polimerização da solução de citrato de zinco, havendo a reação de poliesterificação. Quando as soluções perderam aproximadamente 30% de volume, formou-se uma resina viscosa, que foi tratada a 300°C/4 h em forno tipo mufla. Neste tratamento ocorreu a pirólise do polímero (eliminação de parte da matéria orgânica). Para a cristalização do ZnO o pó passou por uma segunda calcinação a temperaturas de 300, 400, 500 e 600°C.

TABELA 3.3: Reagentes utilizados na síntese de ZnO pelo método Pechini.

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Acetato de Zinco Dihidratado	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,0	Vetec
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,0	Vetec
Sulfato de Zinco Heptahidratado	$\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	99,0	Vetec
Ácido Cítrico Monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$	99,0	F. Maia
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5	Vetec

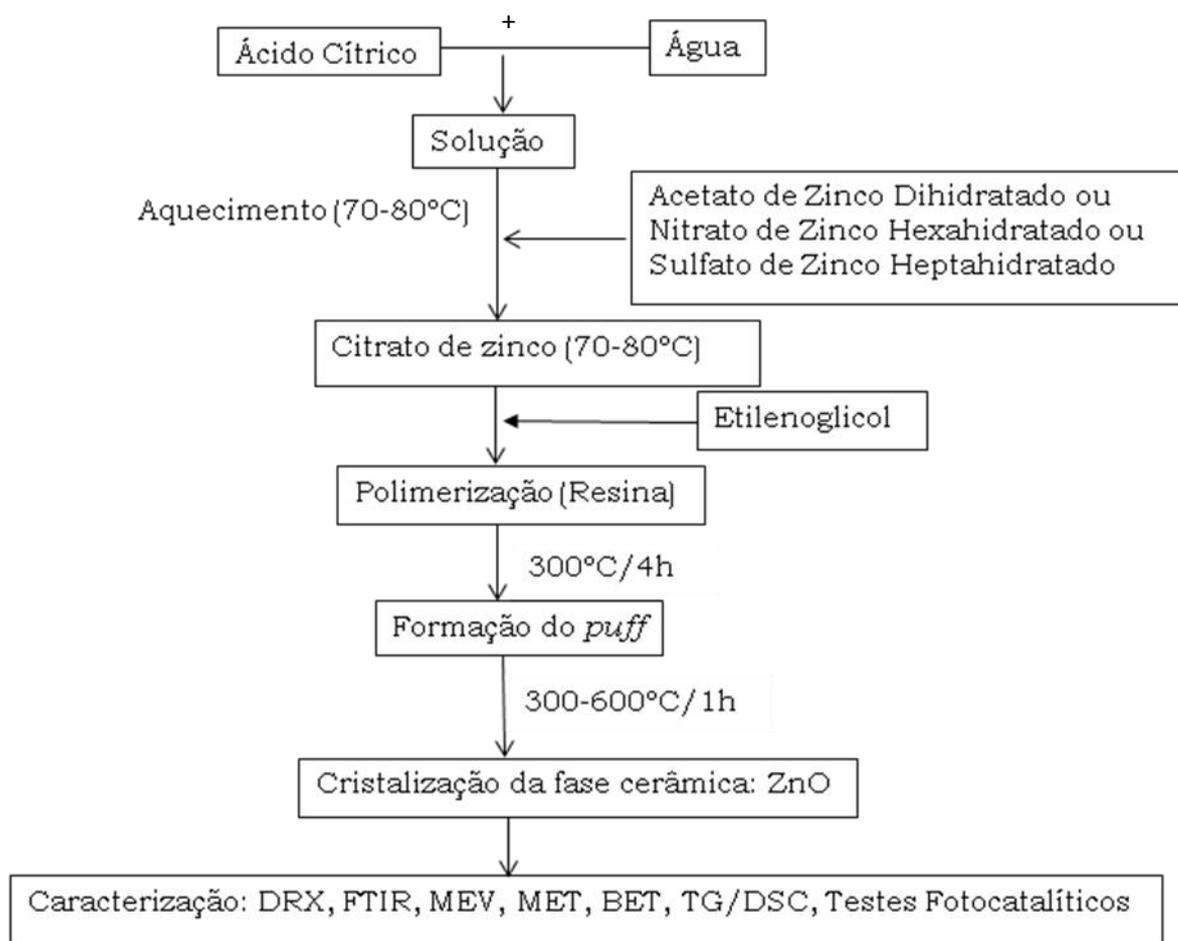


FIGURA 3.2: Representação da síntese de ZnO pelo método Pechini.

3.3. Caracterização das partículas obtidas

3.3.1. Difração de raios X

Esta técnica foi utilizada para observar a evolução das fases, avaliar a cristalinidade do material e estimar o tamanho do cristalito e parâmetros de rede. O equipamento utilizado foi o difratômetro Siemens D5000, com monocromador de grafite. Foi efetuada uma varredura na configuração θ - 2θ , com 2θ variando de 20 a 60°, usando um passo de 0,02°/s. Em algumas amostras houve a necessidade de variar 2θ de 3 a 70°. O diâmetro do cristalito (D_{DRX}) foi estimado usando os picos de difração (101) ($2\theta=36,3^\circ$) e a equação de Scherrer (LI e HANEDA, 2003; HARIHARAN, 2006; MAENSIRI *et al.*, 2006):

$$D_{DRX}=0,9\cdot\lambda/\beta\cdot\cos\theta \quad (3.1)$$

Onde λ é o comprimento de onda da radiação Cu K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$), θ é o ângulo de difração e β a largura a meia altura do pico mais intenso, corrigida pela equação:

$$\beta=(B^2-b^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

Em que B é a largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso da amostra e b é a largura a meia altura do pico 100% do padrão de quartzo (SiO₂).

Os parâmetros de rede foram estimados com auxílio do programa Rede 93, (PAIVA SANTOS, 1989), desenvolvido na Unesp – Araraquara, que se baseia no método dos mínimos quadrados, usando os picos: (100) em 31,8°; (002) em 34,4°; (101) em 36,2°; (102) em 47,7°; (110) em 56,7°.

A porcentagem de cristalinidade foi estimada tomando como base uma amostra de ZnO Vetec[®] tratada a uma temperatura de 1000°C, assumindo-se que esta amostra possui cristalinidade de 100%. Foi feita então a relação entre os picos mais intensos (101), localizados em 20~36°.

3.3.2. Espectroscopia de absorção no Infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para entender melhor a estrutura do material. Os espectros de absorção foram obtidos com o uso de um Espectrofotômetro Bruker, modelo IFS66, registrados na região de 4000 a 400 cm⁻¹, em pastilhas de KBr.

3.3.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Esta técnica foi utilizada para observar a morfologia das partículas. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura FEI, Quanta 200 com emissor do tipo FEG. As amostras foram submetidas à metalização com camada de ouro de aproximadamente 20 nm.

3.3.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Esta técnica foi utilizada para observar a morfologia das partículas, bem como estimar o tamanho das mesmas. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de transmissão FEI, Tecnai20 com emissor de W. As amostras foram preparadas em grades de carbono e as imagens foram feitas com uma potência de 200 KeV.

3.3.5. Análise de área superficial BET - Isotermas de adsorção de N₂

Esta técnica foi utilizada para a determinação da área superficial específica. Foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio sobre pós e utilizado o modelo matemático desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) (BRUNAUER *et al.*, 1938) para estimar o tamanho das partículas. O equipamento utilizado foi o analisador de área de superfície e porosidade ASAP 2420 da Micromeritics. O diâmetro das partículas (D_{BET}) foi estimado usando a equação:

$$D_{BET} = 6 / S_{BET} \cdot \rho_{ZnO} \quad (3.3)$$

Onde ρ_{ZnO} (5,7 g/cm³) é a densidade teórica do óxido de zinco.

3.3.6. Análises Térmicas (TG/DSC)

A decomposição dos precursores foi analisada por curvas termogravimétricas e foram obtidas através do equipamento TGA-Q500 TA Instruments, em atmosfera de ar sintético, em um intervalo de temperatura de 20 a 700°C (com razão de aquecimento de 10°C/min).

3.3.7. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

As análises de espectroscopia UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Visível de marca Shimadzu, com acessório para reflectância difusa, modelo UV-2550, com comprimento de onda entre 190-900 nm. Esta medida foi utilizada para determinar o band gap do material puro e dopado, pela extrapolação da porção linear, da curva de absorção, até zero.

3.4. Avaliação da Atividade Fotocatalítica

Para avaliar as propriedades fotocatalíticas das amostras preparadas, procedeu-se uma série de ensaios utilizando-se soluções do corante catiônico Rodamina-B (RdB), como agente a ser degradado. Optamos por trabalhar com a degradação da RdB por esta ser uma reação típica para avaliação da atividade fotocatalítica de diversos óxidos, incluindo o óxido de zinco (CHEN *et al.*, 2003; HORIKOSHI *et al.*, 2002; TSUZUKI *et al.*, 2009; DING HONG *et al.*, 2007). Foi utilizado um reator fotocatalítico em batelada (Figura 3.3) cuja radiação utilizada era proveniente de 3 lâmpadas com $\lambda_{\text{emissão}} = 254 \text{ nm}$ (UV-C, 15W, Phillips TUV, G15T8). Foram avaliados os efeitos da temperatura, do método de síntese, do precursor usado na síntese e da dopagem.

As soluções de rodamina foram preparadas pela diluição do corante em água destilada (2,5 ppm) e os ensaios foram realizados com as soluções em repouso. Após o início da irradiação do sistema, foram realizadas amostragens periódicas em intervalos de tempo de no mínimo 15 minutos. A concentração do corante foi medida por espectrofotometria de UV-Vis (Shimadzu 1601PC). O percentual de conversão foi obtido em diferentes intervalos sendo dado por:

$$X = (C_0 - C) \cdot 100 / C_0 \quad (3.4)$$

Onde C_0 e C são as concentrações da Rodamina-B nos tempos t_0 e t .

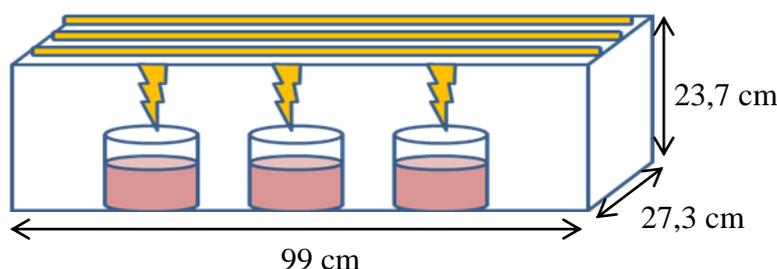


FIGURA 3.3: Representação do fotoreator.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese e Caracterização de ZnO pelo método de Precipitação

A primeira etapa deste trabalho baseia-se no estudo de uma rota de síntese simples e de baixo custo para obtenção de nanopartículas de ZnO com potencial fotocatalítico. Como já foi dito, o procedimento adotado nesta pesquisa foi baseado na obtenção de nanopartículas através do método de precipitação controlada, já descrito na literatura, porém com algumas alterações. Nos ensaios desenvolvidos nesta tese optou-se por trabalhar com soluções aquosas de acetato de zinco acidificando a mesma com ácido nítrico até pH próximo de 3, para promover uma melhor solubilização. Em relação ao hidróxido de amônio, resolveu-se testar a adição lenta e rápida do mesmo, pois, segundo GRASSET e colaboradores (2008), adições lentas promovem crescimento de cristais, o que não era desejável nesta pesquisa. Resultados de difração de raios X mostraram que não houve variação no composto formado e, por questão de comodidade, optou-se pela adição rápida da base. Ambas as formas de adição levaram à formação de um precipitado branco. Este procedimento foi descrito no fluxograma do capítulo 3 (Figura 3.1).

A literatura descreve a formação das nanopartículas segundo a rota utilizada neste trabalho por uma reação de precipitação seguida de condensação (equações 4.1 e 4.2) (BARBOSA *et al.*, 2001). Se estas reações de fato ocorressem ter-se-ia a formação do ZnO logo após a liofilização (Figura 4.1a e b):



Entretanto, a estrutura do material precipitado não corresponde nem ao $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nem ao ZnO. Na verdade, o procedimento seguido neste trabalho levou à formação de um intermediário híbrido (orgânico e inorgânico), que, estudado em maiores detalhes, nos levou a comprovar que é um material precursor para a formação de ZnO através de tratamentos térmicos. Para concluir isto foi necessário explorá-lo na sua estrutura e propriedades para verificar a sua importância como agente precursor do ZnO. Veremos isto a seguir.

4.1.1. Formação do intermediário híbrido

Seguindo todo o procedimento descrito no item 3.1, decidiu-se investigar a estrutura do material formado após a precipitação e liofilização. Para investigar a estrutura das partículas obtidas, bem como a viabilidade da síntese, primeiramente a amostra foi submetida à análise por difração de raios X, como se pode ver nas Figuras 4.1a e b.

Comparou-se o difratograma da amostra obtida com o padrão do ZnO (Ficha JCPDF 36-1451) e com o ZnO comercial, verificando-se que a amostra não apresenta majoritariamente os picos característicos do ZnO (estrutura hexagonal da wurtzita). Apesar de se encontrar indícios dos picos referentes à fase desejada, foram encontrados também picos relativamente intensos que não correspondem a nenhuma fase do óxido de zinco, nem tampouco do Zn(OH)_2 . A presença destes picos indica a formação de fases metaestáveis ou resíduos devido aos insumos utilizados no procedimento. Até o momento não foi encontrado um padrão para indexação desta segunda fase. Além disso, de forma geral, os picos se apresentam largos e com baixa intensidade sugerindo baixa cristalinidade. Pode-se ver na Figura 4.1c e d que estas amostras apresentam a morfologia em forma de folhas, a qual é pouco usual para o ZnO.

Diante deste resultado resolveu-se fazer uma busca na literatura com o intuito de esclarecer a que poderia corresponder a amostra sintetizada. Como já foi dito, RODRIGUES-PÁEZ e seus colaboradores trabalharam com a adição lenta de hidróxido de amônio (0,1 mL/2 s) para promover a precipitação de óxido de zinco. Utilizando potenciometria eles estudaram as diversas fases formadas à medida que se adicionava o hidróxido de amônio à solução acidificada de acetato de zinco 0,34 mol/L. Em um intervalo de 0 a 50 mL de hidróxido estabeleceram a existência de 3 etapas diferentes durante o processo, como se pode ver na Figura 4.2.

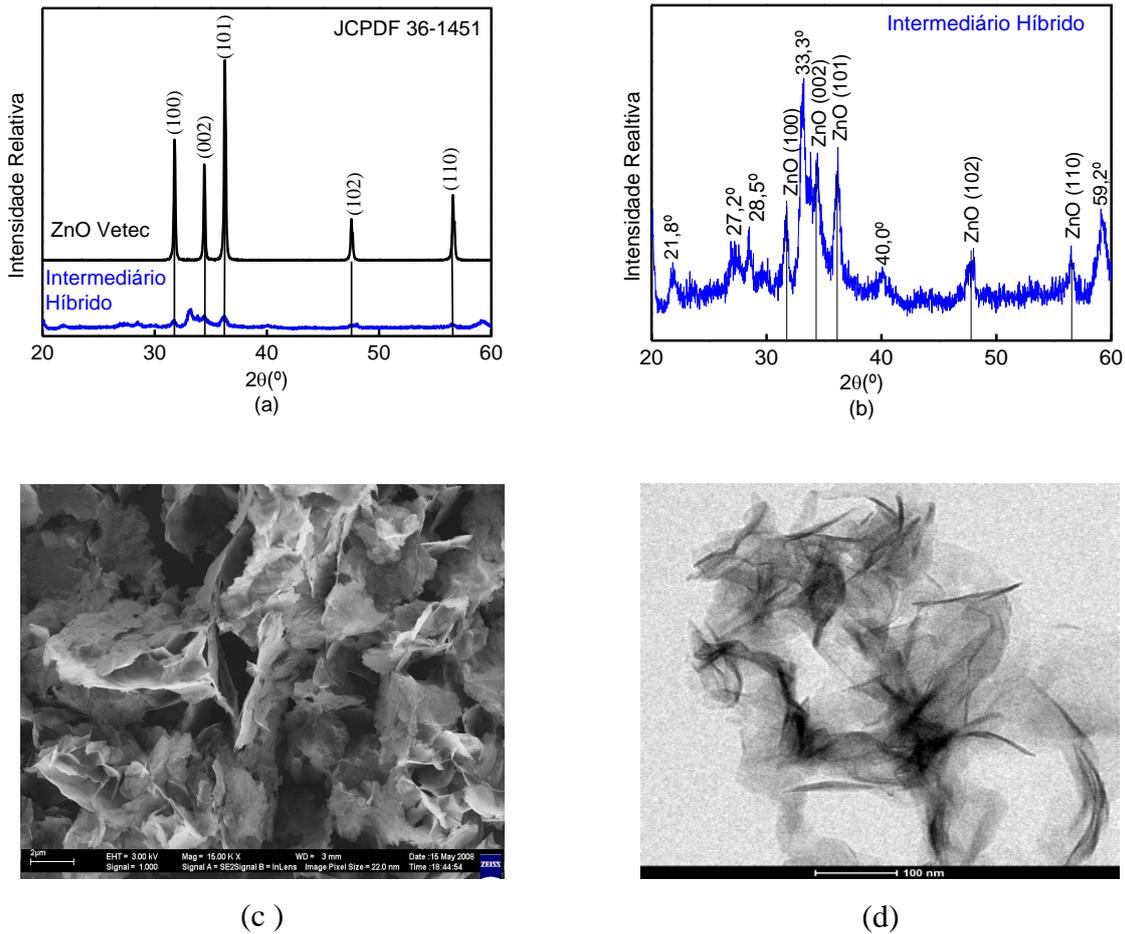


FIGURA 4.1: (a) DRX das partículas de ZnO Vetec[®] e do intermediário híbrido formado durante a síntese, (b) detalhe do intermediário híbrido contendo as fases de ZnO indexadas e fases secundárias não indexadas. Imagens de (c) MEV e (d) MET do intermediário híbrido.

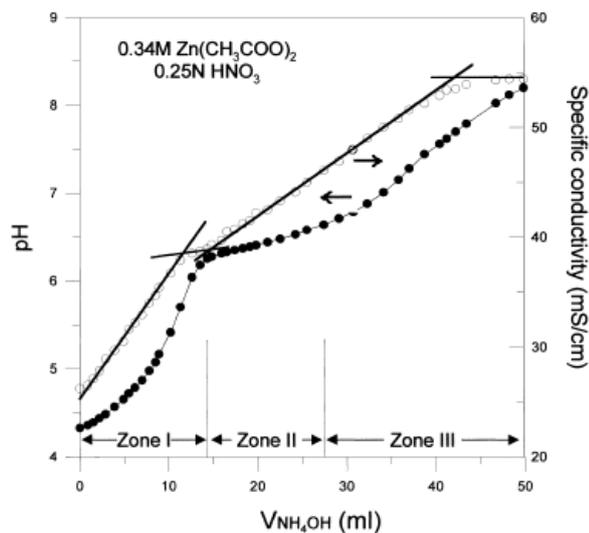


FIGURA 4.2: Curva de titulação e variação da condutividade específica da solução aquosa de acetato de zinco 0,34 mol/L (RODRIGUES-PÁEZ *et al.* 2001).

Segundo os autores, na zona I, na qual o pH está compreendido entre 4,33 e 6,25; ocorre uma forte variação no pH da solução associada à reação de neutralização dos ácidos presentes. Há também a formação de pequenas nuvens que logo se redispersam. Estas nuvens que se redispersam também foram observadas nas sínteses realizadas neste trabalho. Na zona II compreendida entre 6,25 e 6,70 há um grande consumo de grupos OH⁻ que pode estar associado ao crescimento de germes e à nucleação da fase sólida, que pode ser Zn(OH)₂, com a formação de uma suspensão coloidal estável. Finalmente, na zona III, a partir de um pH de 6,7 há a formação de complexos superficiais de zinco por causa da adsorção de íons como Zn²⁺, CH₃COO⁻, NH₂⁻ fazendo com que os núcleos cresçam e formem cristais maiores. Estes cristais dão origem a partículas compostas por duas fases cristalinas identificadas como Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·(2-x)H₂O·xNH₃ (JCPDS 45-593) e Zn(CH₃COO)₂·(2-x)H₂O·xCH₃CO·NH₂ (JCPDS 33-1977), conforme resultados de difração de raios X dos autores. Estas fichas foram comparadas com o material desenvolvido neste trabalho, porém os picos não coincidiram, mostrando que em nosso caso esta é não a estrutura do intermediário formado.

MUSIC *et al.* (2005) sintetizaram nanopartículas de ZnO pelo método da precipitação usando também o acetato de zinco e hidróxido de amônio como agente precipitante, porém trabalhando com tratamento hidrotermal à temperatura de 160°C durante 15 minutos. Os autores observaram a formação de complexos de zinco que podem ser hidróxido de zinco II contendo grupos acetato e NH₃ cuja fórmula se aproxima de Zn(OH)_{2-x}(CH₃COO)_x yNH₃ zH₂O. Os valores de x, y e z dependem do pH da suspensão. Segundo os autores a precipitação de hidróxido de zinco ou óxido de zinco a partir da solução de acetato e adição de hidróxido de amônio depende das condições experimentais de síntese, como por exemplo, concentração de reagentes e temperatura de trabalho. A fase correspondente ao ZnO é obtida através de tratamento térmico.

Em 2008, WAHAB *et al.* também trabalharam com a síntese de óxido de zinco, porém usando o método sol-gel. Eles utilizaram a mistura de acetato de zinco 0,3 mol/L e uréia 2 mol/L submetida a um refluxo de 70°C por 6 h para a obtenção de uma suspensão aquosa branca que foi lavada com metanol para a remoção de impurezas e seca a temperatura ambiente. Os autores relatam a obtenção da hidrozincita, que é o precursor para a obtenção de ZnO via tratamento térmico. Pode-se ver na Figura 4.3 a morfologia da hidrozincita, bastante semelhante a morfologia do material obtido na presente tese (Figura 4.1c). Entretanto, não há uma concordância plena entre os picos da hidrozincita (JCPDF 19-1458) e do precursor obtido. Constatamos apenas a sobreposição de alguns picos (Figura 4.4), que pode nos levar a crer que pode se tratar de uma variante do mesmo material.

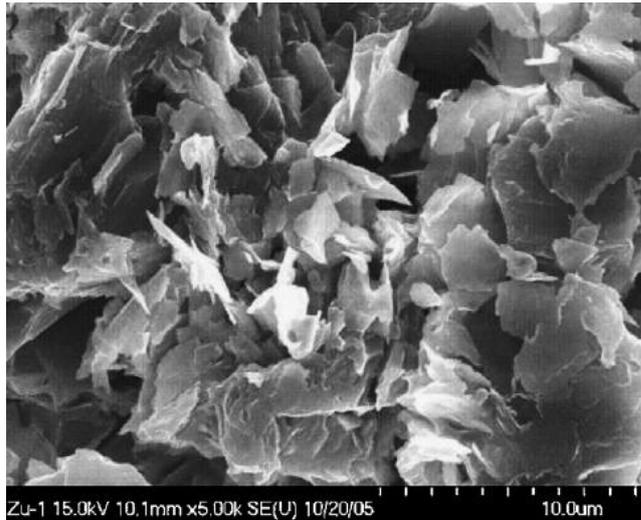
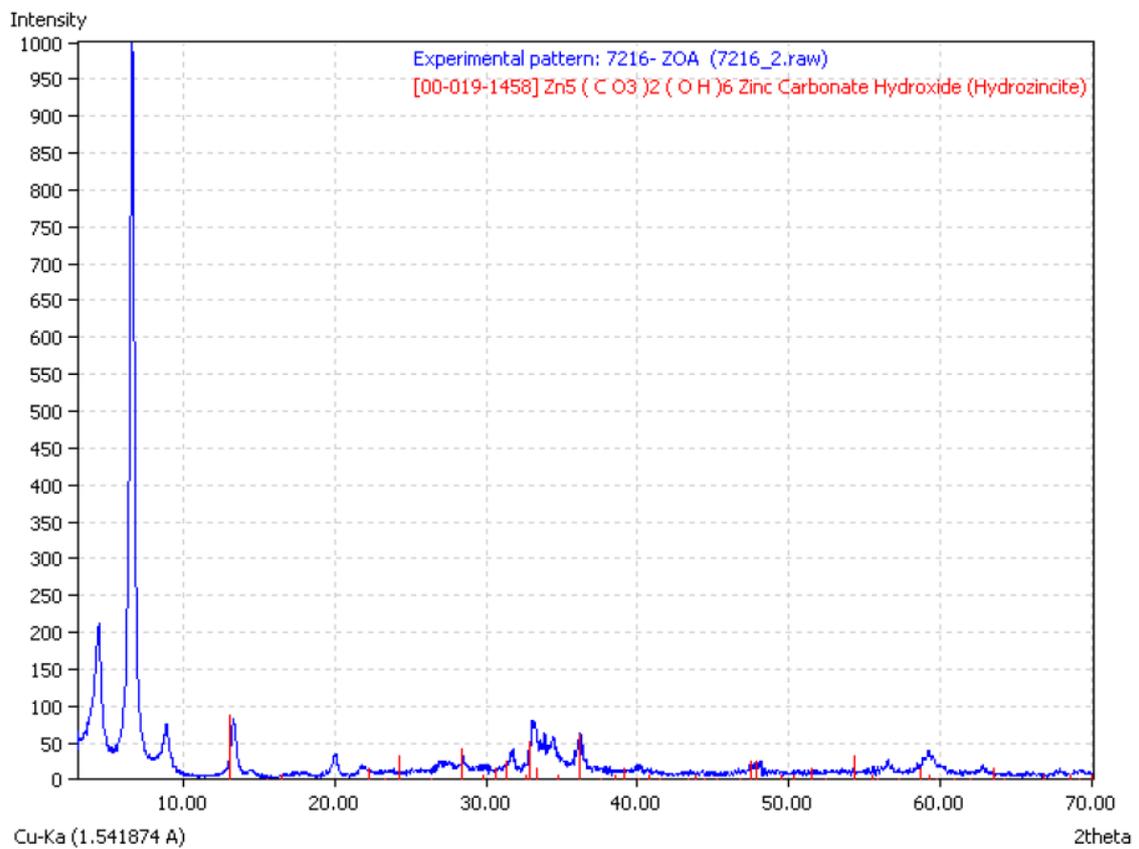


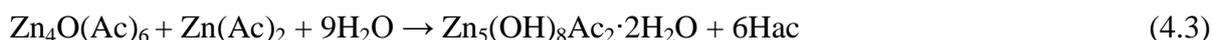
FIGURA 4.3: Imagens de MEV da hidrozincita (WAHAB *et al.*, 2008).



PDF-2 Database Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD)
Match! Copyright © 2003-2010 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany

FIGURA 4.4: Padrão de raios X do intermediário híbrido com os picos da hidrozincita (JCPDF 19-1458) indexados.

Foram encontrados outros trabalhos que também tratam da obtenção do ZnO via variações da rota de precipitação. TOKUMOTO *et al.* (2003) utilizaram o método sol-gel para a preparação de ZnO e sugeriram que a estrutura da solução precursora etanólica de acetato de zinco é uma mistura de acetato recoberto com clusters de fórmula $Zn_4O(Ac)_6$ (oxi-acetato). Estes clusters podem ser gerado pela condensação de $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$, que é um oxi-acetato formado em etanol e 2-propanol a temperaturas próximas de 50°C. A similaridade estrutural destes clusters com ZnO leva facilmente a imaginar que haverá uma posterior condensação destas unidades moleculares em nanocristais de ZnO, mas nada está completamente provado. SPANHEL (2006) explica que nas mesmas condições (ou seja, em solução alcoólica) também podem ser formados dois outros tipos de clusters, o etoxi-acetato (EtOZnAc), e o hidroxí-acetato ($Zn_5(OH)_8Ac_2 \cdot 2H_2O$, chamado de Zn-HDS). Sendo que este último ocorre durante a etapa de crescimento da nanopartícula de ZnO a partir do $Zn_4O(Ac)_6$, como mostra a equação 4.3.



Os autores (TOKUMOTO *et al.* e SPANHEL) sugerem que todos estes clusters são compostos intermediários presentes na formação do ZnO, podendo aparecer concomitantemente. SPANHEL sugeriu que o Zn-HDS é preferencialmente formado na presença de água e íons hidroxilas e pode ser posteriormente transformado em ZnO quando submetido a altas temperaturas. A presença destes componentes pode ser observada através de um pico característico de DRX cujo espaçamento basal está situado em $2\theta < 10^\circ$. No seu trabalho ele observou este pico em $2\theta \sim 6^\circ$.

Em 2008, GRASSET *et al.* sintetizaram o ZnO nanocristalino usando solução alcoólica de acetato de zinco e piperidina como base. A solução passou por um processo de destilação obtendo-se uma mistura higroscópica. Esta mistura foi novamente redispersa em etanol e obteve-se uma solução transparente. Para obtenção do ZnO a solução etanólica de acetato de zinco foi rapidamente adicionada a uma solução metanólica de piperidina. Depois de obtido um colóide claro e estável, o sobrenadante foi desprezado através de centrifugação para obtenção do pó. Os autores comprovaram também em seus experimentos, através de análise por DRX e por comparação com dados da literatura, que o pó obtido é uma mistura de finas partículas de $Zn_5(OH)_8Ac_2 \cdot 2H_2O$ (Zn-HDS) e ZnO nanocristalino, pois também foi encontrado o pico característico ($2\theta \sim 6^\circ$), sendo o Zn-HDS considerado o iniciador na formação do ZnO.

Tendo em vista estas conclusões dos autores anteriores, foi feita uma difração de raios X para o material obtido no presente trabalho (intermediário híbrido), com uma varredura de 2θ variando de 3 a 10° e, para nossa surpresa, o resultado mostrou um pico bastante evidente em $2\theta \sim 6,6^\circ$ (Figura 4.5). No nosso trabalho a síntese foi feita em meio aquoso e a temperatura ambiente, por isso não seria seguro afirmar que há a presença destes clusters. Podemos admitir a possível presença de uma estrutura similar ao Zn-HDS, que convencionamos chamar de ZOA, sendo esta sigla proveniente da possível presença de zinco, íons oxigênio, íons hidroxilas e íons acetato na sua estrutura. A estrutura do ZOA não pode ser totalmente elucidada, mas acredita-se que assim como nos outros casos relatados, o mesmo seja o iniciador para a formação de partículas de ZnO.

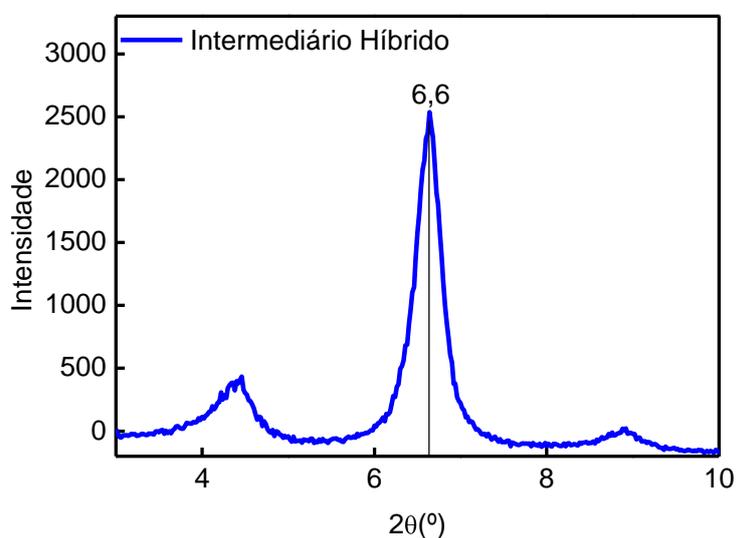


FIGURA 4.5: Intermediário Híbrido (ZOA) mostrando o pico em $2\theta \sim 6,6^\circ$ característico do Zn-HDS.

Visando melhor compreender a estrutura do ZOA, esta amostra foi analisada por espectroscopia de infravermelho (FTIR). A Figura 4.6 mostra os espectros adquiridos entre 400-4000 cm^{-1} , a temperatura ambiente, do ZOA e do acetato de zinco usado na sua síntese.

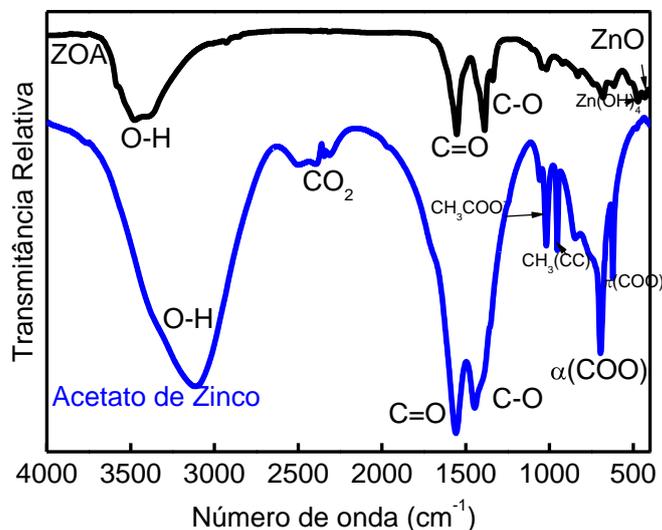


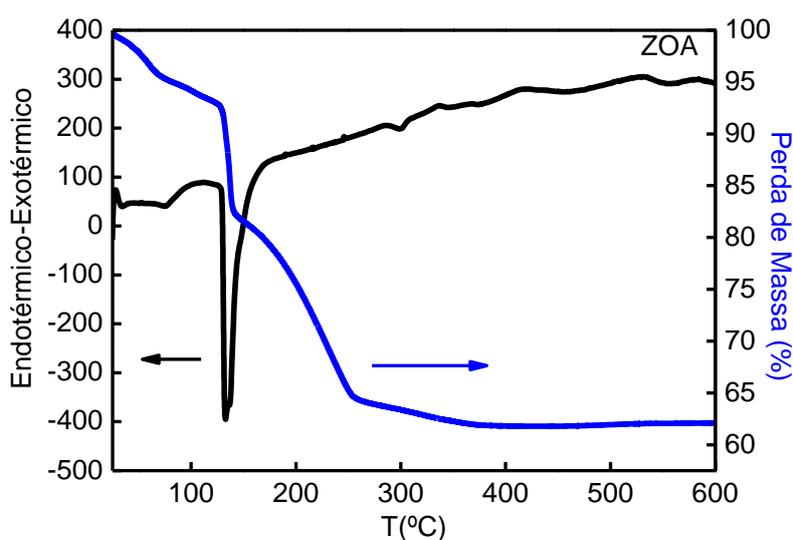
FIGURA 4.6: FTIR do ZOA e do acetato de zinco usado na sua síntese.

Podemos ver nos espectros de infravermelho que, para o acetato de zinco temos a banda larga entre 2800 e 3600 cm^{-1} correspondente ao modo de vibração O-H pertencente a água (ISHIOKA *et al.*, 1998). Este mesmo modo vibracional aparece no ZOA, indicando a presença de íons hidroxila ou água. A banda em 1565 cm^{-1} corresponde ao estiramento assimétrico C=O característico do grupo acetato. A banda em 1438 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico C-O presente no grupo carboxilato COO^- (ISHIOKA *et al.*, 1998). A banda em 1014 cm^{-1} corresponde ao grupo CH_3 (ISHIOKA *et al.*, 1998). Estas bandas aparecem no ZOA com pequenos deslocamentos e intensidade menor, confirmando a presença de íons acetato em sua estrutura. A banda em 955 cm^{-1} pode ser relacionada ao grupo (C=C). A banda em 843 cm^{-1} corresponde a ligações da água (rock). A banda em 694 cm^{-1} corresponde a ligações de deformação (COO^-). A banda em 612 cm^{-1} corresponde a ligações de deformação fora do plano (COO^-) (ISHIOKA *et al.*, 1998). Estas bandas também permanecem no ZOA, porém com baixa intensidade. No ZOA observamos ainda uma banda em 471 cm^{-1} que pode corresponder ao Zn(OH)_4 (NAKAMOTO, 1978) e uma banda em 430 cm^{-1} que está relacionada a vibração da ligação Zn-O (WAHAB *et al.*, 2007). A Tabela 4.1 mostra a atribuição das bandas referentes ao acetato de zinco dihidratado.

TABELA 4.1: Atribuição das bandas referentes ao acetato de zinco dihidratado.

Frequência (cm ⁻¹) (Literatura: ISHIOKA <i>et al.</i> , 1998)	Frequência(cm ⁻¹) (Presente trabalho)	Atribuição
3110	3121	v _{ass} (H ₂ O)
1560	1565	v _{ass} (COO)
1445	1438	v _{sim} (COO)
1020	1014	CH ₃ (rock)
953	955	v(CC)
847	843	H ₂ O(rock)
696	694	(COO ⁻) (deformação)
622	612	(COO ⁻) (def. fora do plano)

Também foi investigada a decomposição térmica do ZOA. Os resultados de TG e DSC foram obtidos em atmosfera de ar e podem ser vistos na Figura 4.7. Fica claro a existência de 4 etapas de decomposição térmica da amostra. Até 130°C temos a evaporação de água que esteja incorporada à amostra, gases adsorvidos na superfície do pó ou algum outro solvente. De 130 a 140°C ocorre a transformação do ZOA em ZnO com uma perda de massa de aproximadamente 10%. Esta transformação está associada a um forte pico endotérmico em 133°C relacionado à reação de combustão com liberação de grande quantidade de energia. Mas a completa decomposição da matéria orgânica só ocorre nos eventos seguintes. De 140 a 254°C temos a remoção dos grupos acetato e de 254 a 384°C observamos a remoção dos grupamentos carboxilatos e subprodutos orgânicos (MOBALLEGH *et al.*, 2007; ZHOU *et al.*, 2007; JIA *et al.*, 2008).

**FIGURA 4.7:** TG e DSC para a decomposição do ZOA em atmosfera de ar.

4.1.2. Efeito do tratamento térmico

Os resultados de TG e DSC revelaram que, através da decomposição térmica da matriz orgânica em um intervalo de 130 a 140°C, ocorre a transformação do ZOA em ZnO. Para entender melhor este fenômeno a amostra ZOA foi submetida a tratamentos térmicos variando de 100 a 500°C por um período de duas horas (com razão de aquecimento de 5°C/min). As amostras foram investigadas por difração de raios X e podemos ver (Figura 4.8) que, a partir de 100°C, os picos identificados como (100), (002), (101), (102) e (110), correspondem aos planos de reflexão característicos do ZnO com estrutura hexagonal semelhante a da wurtzita (JCPDS 36-1451). Todos os picos adicionais observados no ZOA são extintos com o tratamento a 100°C, restando apenas os picos do ZnO. Os resultados foram comparados com o ZnO Vetec[®].

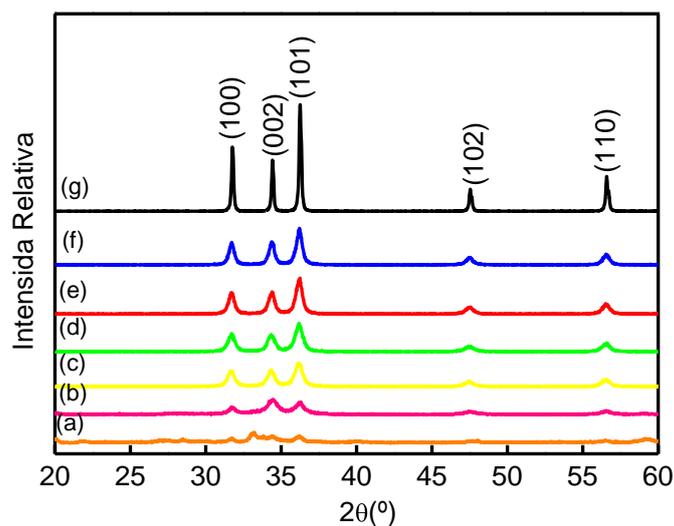


FIGURA 4.8 Padrão de DRX do ZOA calcinado a várias temperaturas. (a) ZOA (25°C), (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C, (f) 500°C e (g) ZnO Vetec[®].

Pode-se ver que, com o aumento da temperatura, os picos vão se tornando mais estreitos e intensos evidenciando a cristalização da fase ZnO. A amostra ZOA apresenta um baixo grau de organização evidenciado pelos picos alargados, acontecendo o mesmo com a amostra tratada a 100°C. No entanto, à medida que a temperatura aumenta os picos vão se tornando mais intensos e definidos, característica do aumento da cristalinidade. Resultado semelhante foi obtido por LI *et al.* (2006) que também estudaram a síntese de ZnO calcinado a diversas temperaturas. Eles mostraram que o ZnO foi formado quando o precursor

(complexo de ZnCO_3 e Zn(OH)_2) foi submetido a tratamento térmico de 200°C havendo o desaparecimento dos grupos com o aumento da temperatura. Com isto os picos de difração de raios X mostraram-se mais cristalinos evidenciando aumento no tamanho do cristalito de 16 para 64 nm, quando as amostras foram tratadas a 200 e 500°C , respectivamente.

A Tabela 4.2 mostra a área superficial, diâmetro do cristalito e parâmetros de rede para as amostras. Pode-se ver que os pós resultaram em partículas nanométricas, sendo que com o aumento da temperatura o diâmetro do cristalito aumentou e a área superficial diminuiu. Segundo CALLISTER (2002), materiais policristalinos apresentam um tipo de defeito interfacial chamado contorno de grão, que é o contorno que separa dois pequenos cristalitos que possuem diferentes orientações cristalográficas. Dentro da região de contorno existem alguns desencontros atômicos na transição da orientação cristalina de um grão para o grão adjacente, ou seja, os átomos estão ligados de maneira irregular ao longo de um contorno de grão. Logo, existe uma energia interfacial cuja magnitude torna o contorno de grão quimicamente reativo. Quando o material é submetido a tratamentos térmicos favorece o crescimento do grão pela migração dos contornos de grão e os grãos maiores crescem à custa dos grãos menores, fazendo com que o tamanho médio do grão aumente com o passar do tempo.

Alguns modelos foram desenvolvidos para explicar o mecanismo de crescimento dos cristais. Os materiais policristalinos podem ser governados por um ou mais mecanismos de crescimento. O mecanismo de maturação de Ostwald explica o crescimento de cristais em suspensão. Neste caso, a solubilidade desempenha um papel importante, pois partículas de menor tamanho apresentam maior solubilidade. Logo, os íons dissolvidos migram para as regiões ao redor das partículas maiores, onde ocorre o crescimento das maiores a custa das menores (LEITE *et al.*, 2003). Outro possível mecanismo é o da coalescência orientada que será explicado mais adiante.

Ainda pela Tabela 4.2 podemos ver que a relação $D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$ mostra que, para todas as temperaturas, foi superior a 1, o que indicou que as partículas são formadas por mais de um cristalito. Esta relação ($D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$) também indica o coeficiente de aglomeração entre as partículas. A inconsistência que existe entre o tamanho da partícula estimada pelo método BET (D_{BET}) e o tamanho do cristalito (D_{DRX}) pode indicar que há aglomeração entre as partículas de ZnO (CHEN *et al.*, 2008). Os valores superiores a 1 mostram que, para todas as temperaturas, há aglomeração. Os parâmetros de rede estão de acordo com os valores disponíveis na literatura ($a=3,24\text{\AA}$ e $c=5,19\text{\AA}$) e não há variação significativa em função do tratamento térmico.

TABELA 4.2: Características dos pós obtidos pelo método de precipitação e tratados a várias temperaturas.

Amostras	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	D _{BET} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{BET} /D _{DRX}	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
ZOA	25	63	17	-	-	-	a	c
ZnO	100	33	32	13	2	12	3,25	5,20
ZnO	200	34	31	18	2	23	3,25	5,22
ZnO	300	31	34	18	2	26	3,25	5,20
ZnO	400	11	96	22	4	32	3,25	5,20
ZnO	500	11	96	25	4	34	3,25	5,21
Vetec®	-	5	208	83	3	100	3,25	5,20

SUWANBOON *et al.* (2007) estudaram a correlação entre o pó de ZnO nanocristalino e suas propriedades ópticas. O ZnO foi sintetizado pelo método de precipitação em três temperaturas reacionais (25, 60 e 80°C) usando como precursores solução de acetato de zinco dihidratado (0,2 mol/L) e o hidróxido de sódio (0,8 mol/L) como agente precipitante. O produto obtido foi um pó branco que foi calcinado a 500°C por 1,5 h. A caracterização por DRX mostrou que a variação da temperatura de reação afetou pouco o tamanho de cristalito que foram de 30, 32 e 35 nm quando sintetizados a 25, 60 e 80°C, respectivamente. Comparando estes valores de tamanho de cristalito com o valor obtido neste trabalho (25 nm para a amostra tratada a 500°C), percebemos que o tamanho de cristalito obtido aqui foi inferior ao reportado por SUWANBOON.

Em outro trabalho, RATTANA *et al.* (2007), usando os mesmos precursores e também o método de precipitação descrito anteriormente, estudaram a influência do PVP, que foi usado para controlar a estabilidade da solução, sobre a estrutura e propriedades magnéticas das nanopartículas de ZnO. O precipitado branco obtido foi filtrado, seco a 60°C e calcinado a 600°C por 1 h. A estrutura obtida foi a hexagonal da wurtzita e o tamanho do cristalito foi de 55 nm. Percebem-se nestes dois trabalhos resultados semelhantes aos nossos, ou seja, a influência da temperatura de calcinação maior gerando-se cristalitos também maiores.

Para entender melhor a estrutura do óxido de zinco formado nas temperaturas estudadas, foi utilizada a técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (Figura 4.9), onde podemos observar bandas característica de matéria orgânica oriundas dos precursores utilizados na síntese.

As bandas observadas já foram identificadas na Figura 4.6 e Tabela 4.1. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras, as bandas relacionadas à ligação Zn-O se intensificam, em especial a partir de 200°C. Em contra partida, as bandas relacionadas à matéria orgânica vão diminuindo indicando a sua decomposição. O processo se completa a 400°C quando as bandas relativas ao acetato praticamente desaparecem.

Apesar do resultado de DRX ter mostrado a formação do ZnO a partir de 100°C, os resultados de infravermelho mostram que bandas características de presença de matéria orgânica se mantêm até 300°C, sugerindo forte adsorção de grupos carboxilatos sobre a superfície das partículas. A eliminação dessas bandas vai acontecendo com o aumento da temperatura e coincide com uma significativa redução na área superficial (de 300 para 400°C), mostrando que a presença da matéria orgânica tem um efeito tipo “pinning”, ou seja, envolve a partícula protegendo-a e retardando o seu crescimento. No entanto, quando os grupos orgânicos são retirados, o efeito térmico promove o crescimento da partícula.

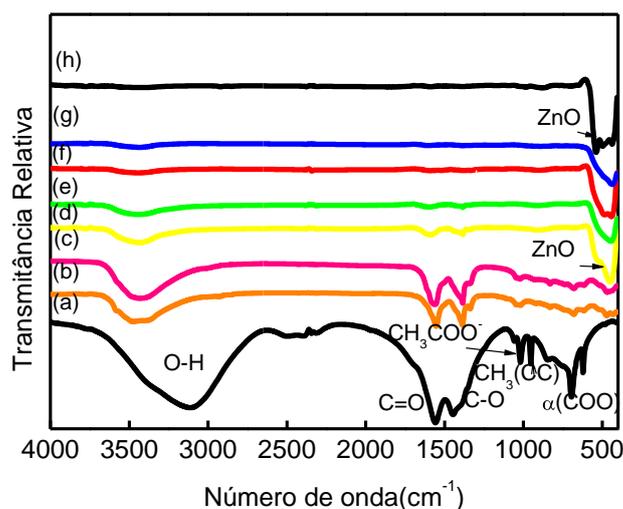


FIGURA 4.9: FTIR (a) Acetato de Zinco, (b) ZOA (25°C), (c) ZnO 100°C, (d) ZnO 200°C, (e) ZnO 300°C, (f) ZnO 400°C, (g) ZnO 500°C e (h) ZnO Vetec[®].

O aspecto morfológico dos pós foi examinado por microscopia eletrônica de varredura, como mostrado na Figura 4.10. A micrografia da amostra tratada a 100°C revela a formação de aglomerados semelhantes ao ZOA, com aspecto de folhas. A amostra tratada a 200°C apresenta uma estrutura completamente diferente com partes densas e princípio de formação de partículas pseudo-esféricas bastante agregadas. A 300°C a morfologia foi de aglomerados com tendência a se densificarem. As amostras tratadas a 400 e 500°C não mostraram grandes diferenças quando comparadas com as tratadas a 300°C. Já o ZnO Vetec[®] mostrou partículas bem definidas na forma de bastões alongados e pouco achatados, com aspecto bem diferente do observado nas partículas sintetizadas.

As amostras foram analisadas também por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 4.11) para confirmar sua estrutura. Os tratamentos feitos a 300 e 500°C geraram

partículas pseudo-esféricas, sendo que as amostras tratadas a 500°C possuem diâmetros maiores, como esperado e observado nos histogramas. O diâmetro médio das partículas foi estimado com auxílio do programa ImageJ[®] fazendo a medida em 228 partículas de ZnO tratadas a 300°C onde a maioria apresentou $D_{med}=18$ nm, resultado que concorda com o diâmetro do cristalito de 18 nm, e 242 partículas tratadas a 500°C havendo um maior número de partículas com $D_{med}=23$ nm, resultado que também concorda com o diâmetro do cristalito de 25 nm. Como pôde ser visto na Tabela 4.2, o aumento na temperatura favoreceu o crescimento do cristalito, bem como do tamanho da partícula. Este crescimento pode ser consequência da coalescência que ocorre entre cristais que possuem orientação cristalográfica similar. A força motriz para que ocorra esta coalescência é a redução na energia livre do sistema pela redução da área superficial ou de contornos (LEITE *et al.*, 2003). Podemos ver nas imagens 4.11a e b que há a coalescência entre as partículas (sinalizadas pelas setas escuras).

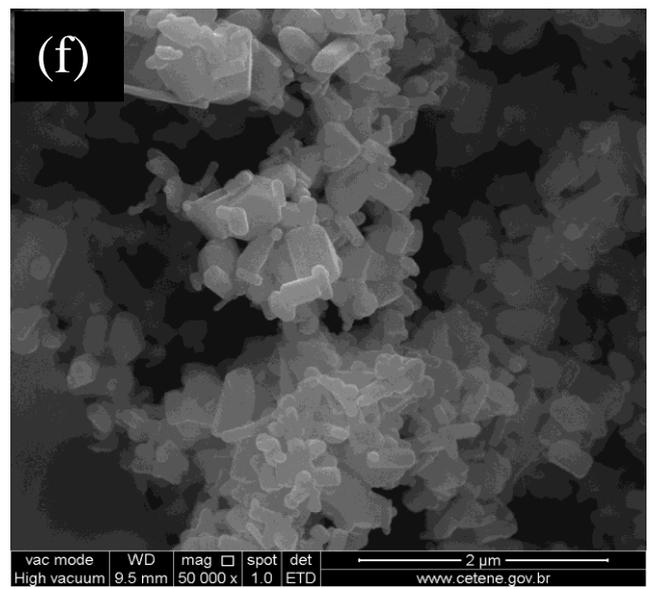
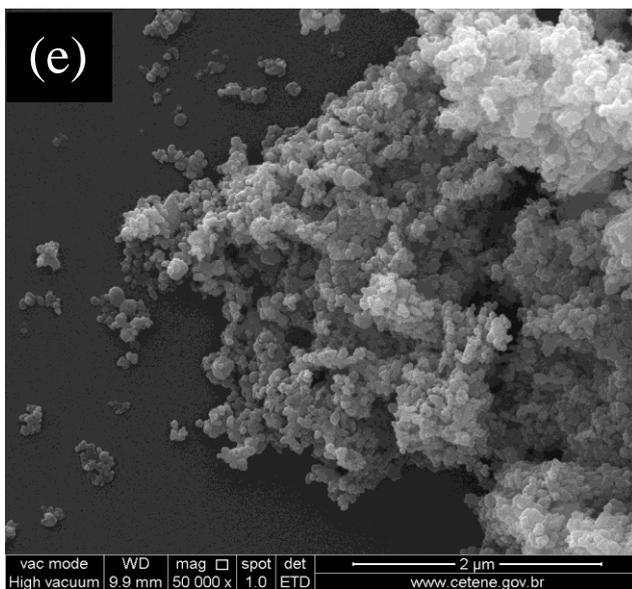
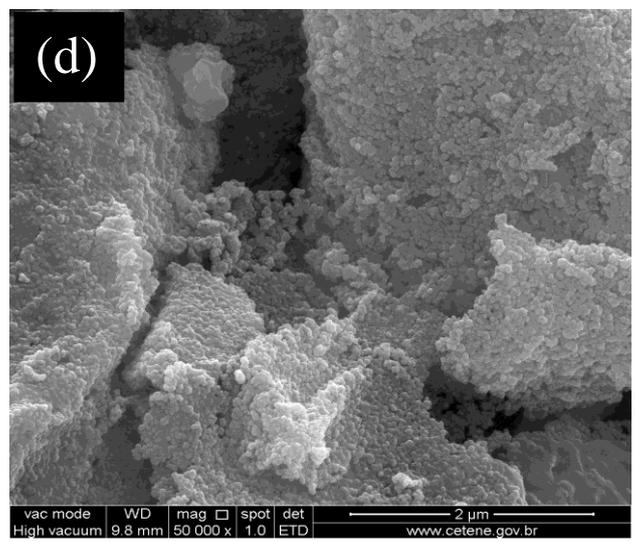
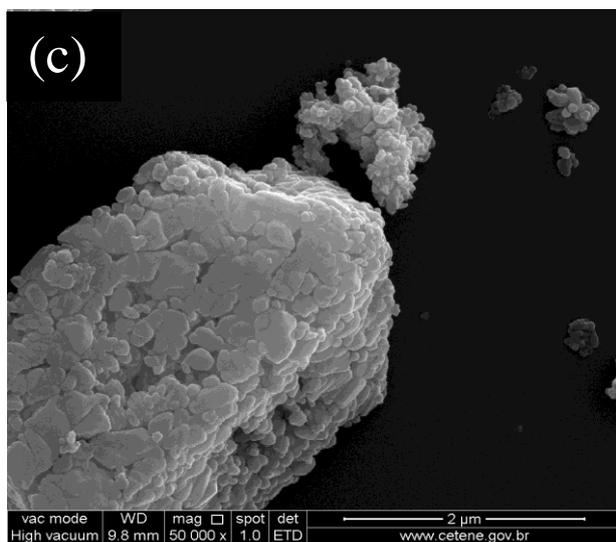
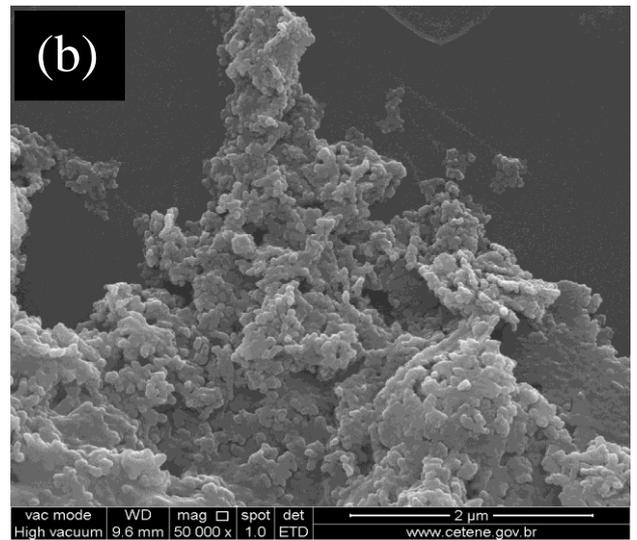
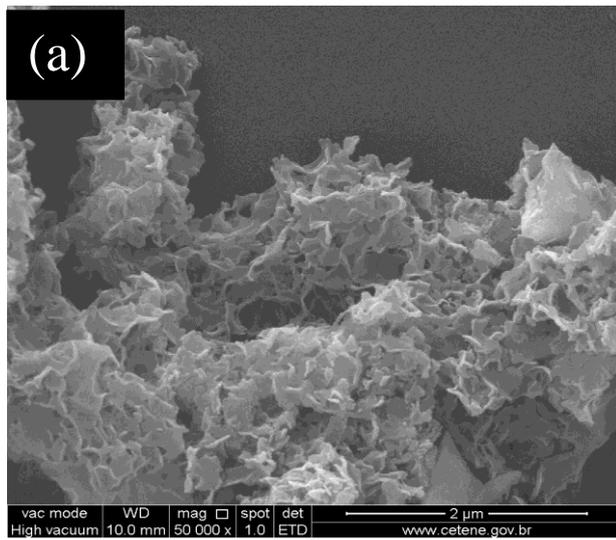


FIGURA 4.10: MEV das amostras tratadas a várias temperaturas: (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C, (e) 500°C e (f) ZnO Vetec[®].

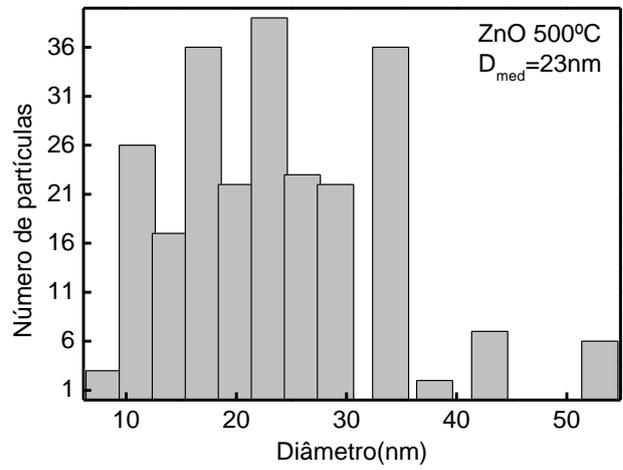
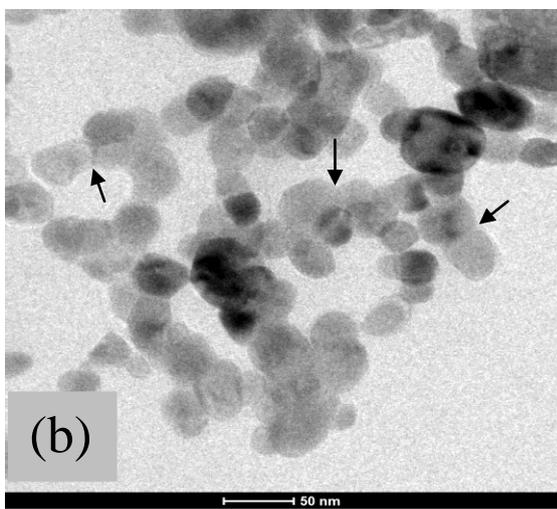
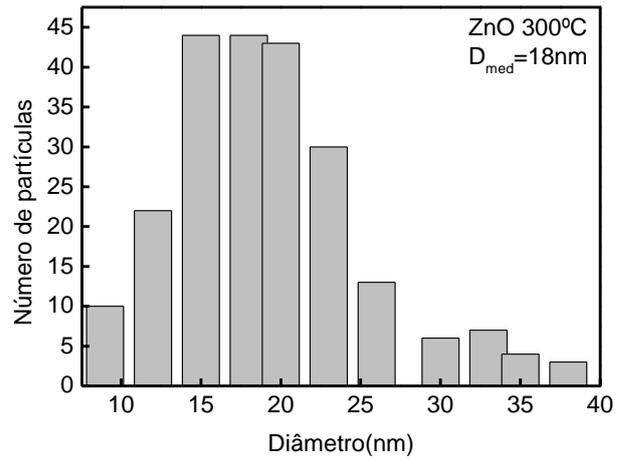
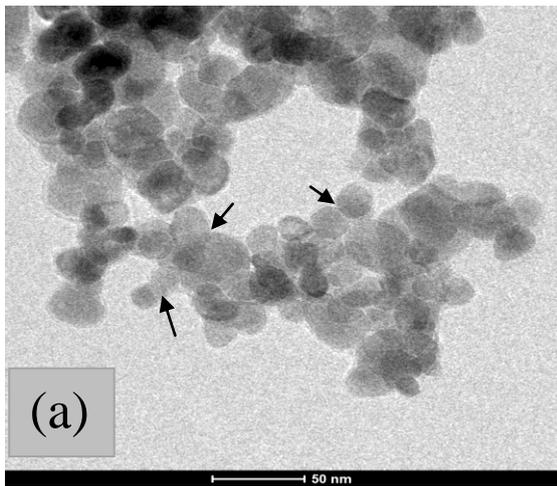


FIGURA 4.11: MET das amostras tratadas a: (a) 300°C e (b) 500°C com seus respectivos histogramas contendo o tamanho médio da partícula.

4.1.3. Avaliação da atividade fotocatalítica das partículas preparadas por precipitação

Apesar de ter ficado evidente que, logo após a síntese forma-se uma estrutura intermediária mista que não corresponde ao ZnO, decidiu-se avaliar a atividade fotocatalítica destas amostras e compará-la com a literatura disponível para o ZnO. Para tal procedeu-se uma série de ensaios já detalhados na seção 3.4. Foram avaliados os efeitos sinérgicos dos sistemas ZOA/UV, UV-C e ZOA puro.

Foi realizado um primeiro ensaio para saber se o material sintetizado possui capacidade fotodegradante, ou seja, se sob ação da luz ele auxiliaria na degradação do corante. Neste primeiro ensaio foi avaliado o comportamento das partículas na presença e na ausência de luz UV-C, e este comportamento foi comparado com a reação de fotólise (degradação direta da RdB pela luz, sem auxílio de catalisador).

Como esperado, apenas com o uso concomitante de catalisador e radiação UV observou-se degradação significativa, mostrando que o material sintetizado apresenta moderada atividade fotocatalítica (Figura 4.12) para um tempo de 5 h de irradiação. A reação fotocatalítica mostrou baixa eficiência para a degradação da RdB, enquanto que o uso das partículas na ausência de luz mostrou-se totalmente ineficaz. Os resultados mostram que no processo ZOA/UV obtivemos 74% de degradação do corante em um tempo de irradiação de 5 horas em comparação com o processo UV que só obteve 37% e o processo utilizando só o catalisador mostrou uma degradação desprezível de apenas 1%, quando a reação ocorreu no escuro.

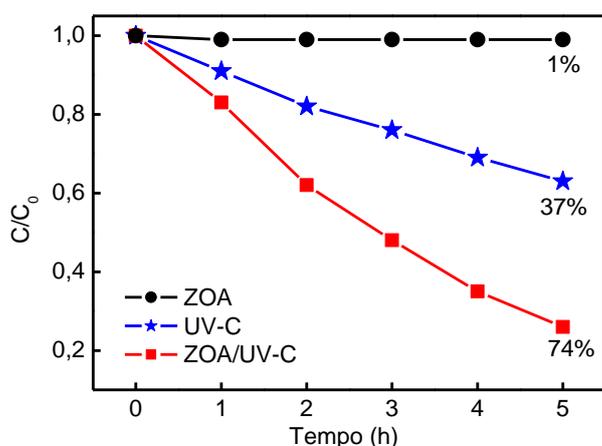


FIGURA 4.12: Efeito da luz UV e do ZOA sobre a degradação da RdB. $[RdB]_0 = 2,5$ ppm; $[ZOA] = 300$ ppm.

Quando se analisaram as curvas de absorção (Figura 4.13a) observou-se um decréscimo nos picos com o avançar do tempo. Pode-se ver que há uma tendência ao desaparecimento ao final de 5 horas mostrando que está ocorrendo uma quebra nas moléculas do corante. Estes resultados concordam com os relatos da literatura para partículas de ZnO e mostram o potencial das nanopartículas sintetizadas para aplicações fotocatalíticas. YU *et al* (2008) estudaram a descoloração da RdB utilizando nanopartículas esféricas de ZnO e iluminação UV. O pico de absorção característico da RdB ($\lambda = 553$ nm) também foi monitorado no ensaio de degradação da mesma (Figura 4.13b) e observou-se que houve uma diminuição com o passar do tempo, desaparecendo depois de 4 horas de irradiação comprovando-se assim a completa descoloração da solução.

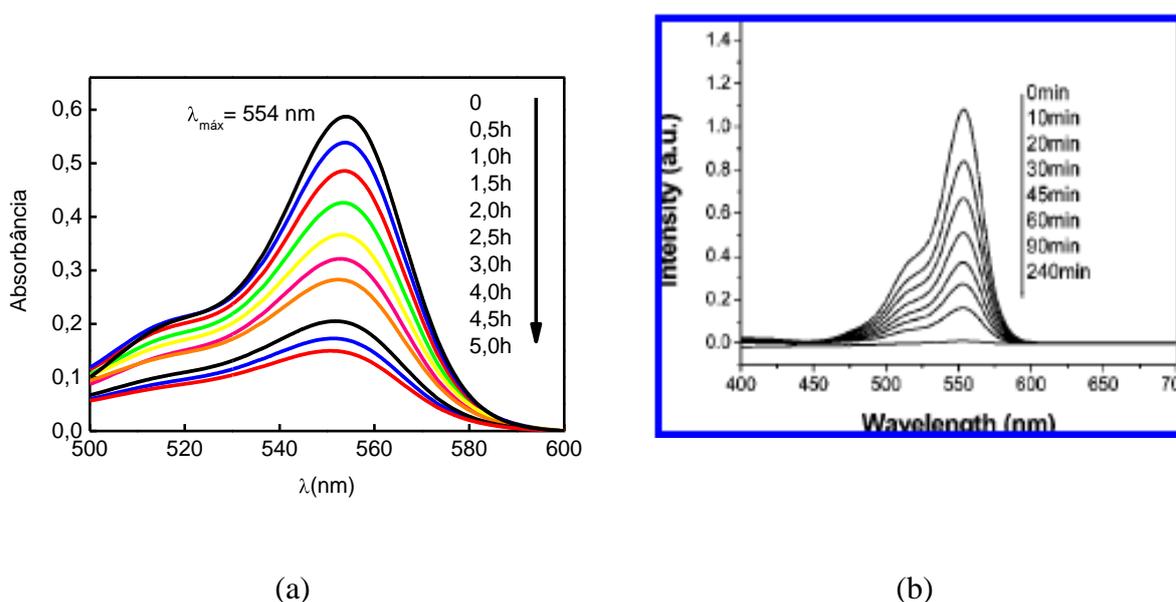


FIGURA 4.13: (a) Variação no espectro UV/Vis da RdB (2,5 ppm) em dispersão de ZOA (300 ppm). (b) Espectro de absorção da RdB em suspensão de nanopartículas esféricas de ZnO (YU *et al.*, 2008).

Estes ensaios preliminares utilizando o ZOA para degradação da RdB foram bastante importantes para nos dar uma idéia de potencial fotocatalítico do nosso material. O resultado, no processo ZOA/UV, de 74% de degradação do corante em 5 horas, mostrou que o processo pode ser otimizado, uma vez que o ZOA não é composto majoritariamente por ZnO. Por isso, as nanopartículas de ZnO tratadas termicamente (100-500°C) também foram testadas quanto a sua atividade fotocatalítica, nas mesmas condições que a amostra ZOA. A fim de avaliar os fatores que influenciam na fotocatalise, a relação entre atividade fotocatalítica (expressa como taxa de degradação, X) versus área superficial BET, cristalinidade e morfologia das partículas foram examinadas.

A Figura 4.14 mostra o perfil de descoloração do corante em função do tempo que foi irradiado. Observam-se perfis semelhantes, sendo que a amostra tratada a 500°C apresentou a maior taxa de descoloração (aproximadamente 96% em um período de 75 min). De fato, observa-se um aumento gradual da eficiência fotocatalítica com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Como pode ser visto na Tabela 4.2, maiores temperaturas de tratamento térmico promovem um aumento na cristalinidade, eliminação dos grupos orgânicos remanescentes da síntese e um crescimento da partícula associada à redução na área superficial, entretanto, a taxa de degradação aumenta.

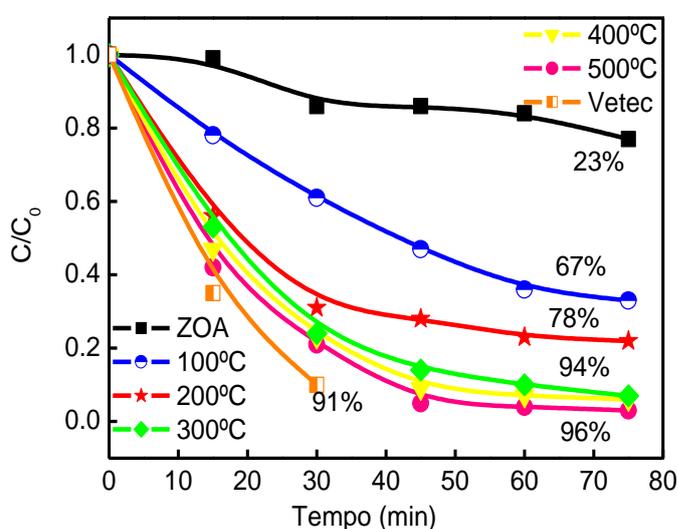


FIGURA 4.14: Perfil de descoloração da RdB sob efeito de ZOA/UV e ZnO/UV para amostras tratadas a temperaturas de 100 a 500°C e para a amostra Vetec[®]. [RdB]₀= 2,5 ppm; [ZnO]= 300 ppm.

Este resultado pode parecer contraditório à primeira vista, pois se espera que a atividade catalítica seja diretamente proporcional à área superficial (HARIHARAN, 2006). Como o resultado observado aponta no sentido contrário, fica evidente que os efeitos de aumento de cristalinidade e limpeza da superfície são mais relevantes que a área superficial e o tamanho das partículas. Segundo HARIHARAN (2006), um pré-requisito para que haja uma eficiência na interface do semicondutor é a efetiva adsorção das moléculas do contaminante na superfície das partículas. Os dados de FTIR mostraram que até 300°C existem grupos orgânicos, remanescentes do método de síntese, ligados à superfície das partículas. Acredita-se que estes grupos atuem com uma barreira estérica que, se por um lado inibe o crescimento

das partículas, mas por outro também diminui a interação do catalisador com o corante, prejudicando a eficiência fotocatalítica. Após a eliminação destes grupos, observa-se um comportamento fotocatalítico muito similar para as amostras tratadas a 300°C, 400°C e 500°C (Figura 4.14). Resultado semelhante foi observado por IVANOV *et al.* (2007) que estudaram a degradação do corante metilorange usando partículas de ZnO sintetizadas pelo método hidrotermal. A concentração de ZnO foi de 3000 ppm e do corante foi de 13 ppm. Eles observaram que a atividade fotocatalítica do ZnO é proporcional à área superficial, mas também à cristalinidade do material. Isto foi comprovado com o aumento no tempo de tratamento hidrotermal das amostras que levou a uma maior cristalinidade e como consequência um aumento na atividade fotocatalítica. Os autores concluíram que a atividade fotocatalítica do ZnO diminui quando traços impurezas (como Zn(OH)₂ etc.) apresentam-se adsorvidas na superfície das partículas. Assim, propuseram um método alternativo de síntese de ZnO por decomposição do nitrato de zinco misturado com sais inertes (NaCl), sendo este sistema associado a microondas. Tal técnica permite altas taxas de nucleação e previne aglomeração entre as partículas, melhorando a qualidade das amostras de ZnO devido à alta temperatura que conduz à formação de pós bem cristalizados.

Visando comprovar este efeito, foi feito um ensaio de degradação assistida pelo ZnO Vetec[®]. Pelo perfil do DRX (Figura 4.8) podemos ver a alta cristalinidade deste material e na Tabela 4.1 observamos sua reduzida área superficial e elevado diâmetro de partícula. Apesar disto, o ZnO Vetec[®] mostrou-se um eficiente fotocatalisador, sendo a sua porcentagem de degradação de 91% em apenas 30 min. Isto sugere a idéia de que há uma maior disponibilidade de sítios ativos em materiais com alta cristalinidade. Esta característica o torna mais efetivo que características como área superficial elevada. Este resultado também foi comprovado por WANG *et al.*, (2007) que estudaram a eficiência de degradação do metil orange fazendo uma correlação entre a área superficial e a eficiência fotocatalítica. Os autores observaram que a eficiência das partículas (~ 80%) com tamanho de 50 nm e área superficial 9 m²/g foi superior à eficiência das partículas (~ 35%) com tamanho de 10 nm e área superficial 49 m²/g, em duas horas de irradiação, mostrando que o efeito do tamanho das partículas é insignificante frente à cristalinidade. Isto ficou comprovado também pelo espectro de FTIR em que as partículas com tamanho de 10 nm mostraram bandas características de ligações C–O, C=O presentes no grupo acetato. Já as amostras com 50 nm apresentaram tais bandas com baixíssima intensidade. A influência de íons sobre a atividade fotocatalítica do TiO₂ e do ZnO foi estudada por KHODJA *et al.* (2001). Eles estudaram a degradação do fungicida 2-fenilfenol, em um tempo de 300 min, na presença de íons cloreto, sulfato e

nitrato. Concluíram que estes íons afetam negativamente a taxa de degradação, pois houve uma inibição da mesma à medida que se aumentou a concentração dos íons. Esta queda na atividade foi atribuída à adsorção destas espécies iônicas sobre as partículas de ZnO competindo com as moléculas do contaminante. Esta é mais uma evidência de que limpeza superficial é de suma importância para uma boa atividade fotocatalítica. BEHNAJADY *et al.* (2006) afirmam que a presença de íons como HCO_3^- e CO_3^{2-} inibem a atividade fotocatalítica do ZnO sobre o corante amarelo 23 porque eles reagem com os radicais hidroxilas, diminuindo sua eficiência, e também bloqueiam os sítios ativos na superfície do ZnO. Em seus experimentos mostraram uma queda na porcentagem de descoloração do corante (de 80 para 65 e 55% na presença de HCO_3^- e CO_3^{2-} , respectivamente) com o aumento da concentração destes íons. ZHANG *et al.* (2004) estudaram as propriedades fotocatalíticas do ZnO-SnO₂ sobre o corante metil orange e se reportaram ao efeito dos ânions SO_4^{2-} , NO_3^- e Cl^- sobre a fotocatalise. Os autores mostraram que os grupos NO_3^- mostraram pouca influência sobre a atividade fotocatalítica, mas os outros íons apresentam bem influentes principalmente com o aumento da concentração. Eles concluíram que isto acontece porque os íons Cl^- podem reagir com os radicais hidroxilas formando radicais $^{\cdot}\text{Cl}_2^-$ ou $^{\cdot}\text{ClOH}$, que inibem a atividade, retardando a reação de oxidação. No caso do SO_4^{2-} pode haver uma competição entre estes íons e as moléculas do corante durante a adsorção sobre a partícula de ZnO-SnO₂.

Corroborando também com os resultados obtidos neste trabalho, LI *et al.* (2003), que investigaram a relação entre a atividade fotocatalítica (testada com a degradação do acetaldeído), a cristalinidade, área superficial e diferentes morfologias de partículas de ZnO, sintetizadas por três rotas diferentes (precipitação, hidrólise e spray pirólise), observaram uma forte influência da cristalinidade na atividade fotocatalítica do ZnO. Os autores obtiveram 6 morfologias diferentes que influenciaram na fotocatalise, mas o fator preponderante foi mesmo a cristalinidade do material sobrepondo-se, inclusive, à área superficial. Eles observaram que a atividade fotocatalítica aumenta com o aumento da cristalinidade, independente da área superficial diminuir e concluíram que a reatividade do material está relacionada a uma maior abundância de sítios ativos, que depende fortemente da rota de preparação, sendo a característica mais importante para um material ativo.

Em certa medida, estes resultados contestam o que tem sido pregado na literatura. Diversos grupos têm se dedicado a produção de nanopartículas de semicondutores com propriedades catalíticas, pois se espera que o aumento da área superficial e efeitos de confinamento quântico possam aumentar significativamente esta propriedade (BAHNEMANN *et al.*, 1987; STROYUK *et al.*, 2005; HARIHARAN, 2006). Entretanto, os

resultados obtidos neste trabalho mostram que outros efeitos, como cristalinidade ou disponibilidade de sítios ativos na superfície são mais relevantes. Desta forma, uma questão importante surge: é possível obter nanopartículas com a elevada eficiência fotocatalítica desejada? Em geral, para a obtenção de nanopartículas, agentes estabilizantes, como por exemplo, surfactantes, são utilizados. Além disso, as nanopartículas têm como característica intrínseca um elevado grau de desordem. Se, de fato, para os fotocatalisadores, elevada cristalinidade e disponibilidade de sítios ativos são os fatores preponderantes, é provável que não seja possível obter o efeito desejado das nanopartículas.

4.1.4. Efeito da variação na concentração inicial de Zn^{2+}

Para verificar a possibilidade de obtenção de nanopartículas com tamanho controlado através deste método foi feita a otimização das condições de síntese, variando os reagentes precursores usados no processo bem como a sua concentração inicial. O efeito da concentração inicial teve como objetivo avaliar a possível variação no tamanho das partículas em suspensão, como também a estabilidade das mesmas. As concentrações estudadas foram: 0,025; 0,05 e 0,075 mol/L. As amostras foram submetidas apenas a tratamento térmico de 500°C por ser esta a temperatura que mostrou menos quantidade de matéria orgânica na superfície das partículas e, conseqüentemente, maior atividade fotocatalítica. As partículas obtidas a partir de diferentes concentrações iniciais de Zn^{2+} foram também caracterizadas por DRX, MEV, MET, FTIR, área superficial específica (BET) e TGA.

Os resultados de difração de raios X (Figura 4.15a) evidenciaram que para uma concentração maior os picos se mostraram levemente mais largos e menos intensos possivelmente por causa da maior quantidade de matéria orgânica adsorvida na superfície das partículas. Isto foi comprovado com os resultados de infravermelho (Figura 4.15b), cujas bandas característica da ligação Zn-O são bastante intensas, mas que mostraram a presença de grupos carboxilatos, em especial, para a amostra com concentração de 0,075 mol/L. No resultado de TG (Figura 4.15c) verificou-se também a existência de 4 etapas de decomposição térmica das amostras, onde se percebe uma maior perda de massa associada a amostra preparada com 0,075 mol/L apesar dos perfis das curvas serem bastante semelhantes. Percebe-se claramente que com o aumento da concentração há uma maior disponibilidade de adsorção de espécies advindas dos precursores usados durante a síntese. Tratamentos térmicos em temperaturas maiores ou por maiores tempos poderiam eliminar com mais eficiência os componentes orgânicos presentes, mas também acarretariam em crescimento de cristais. Vale ressaltar que qualquer que seja a concentração escolhida para a síntese, a suspensão de ZnO apresentou alto índice de aglomeração percebido com a ocorrência da decantação e alta turbidez. Esta aglomeração poderia ser minimizada com o uso de um estabilizante, mas neste caso mais um material com potencial para se adsorver na superfície das partículas estaria sendo introduzido no sistema, o que muito provavelmente prejudicaria ainda mais a atividade fotocatalítica, apesar de auxiliar no controle de crescimento das partículas.

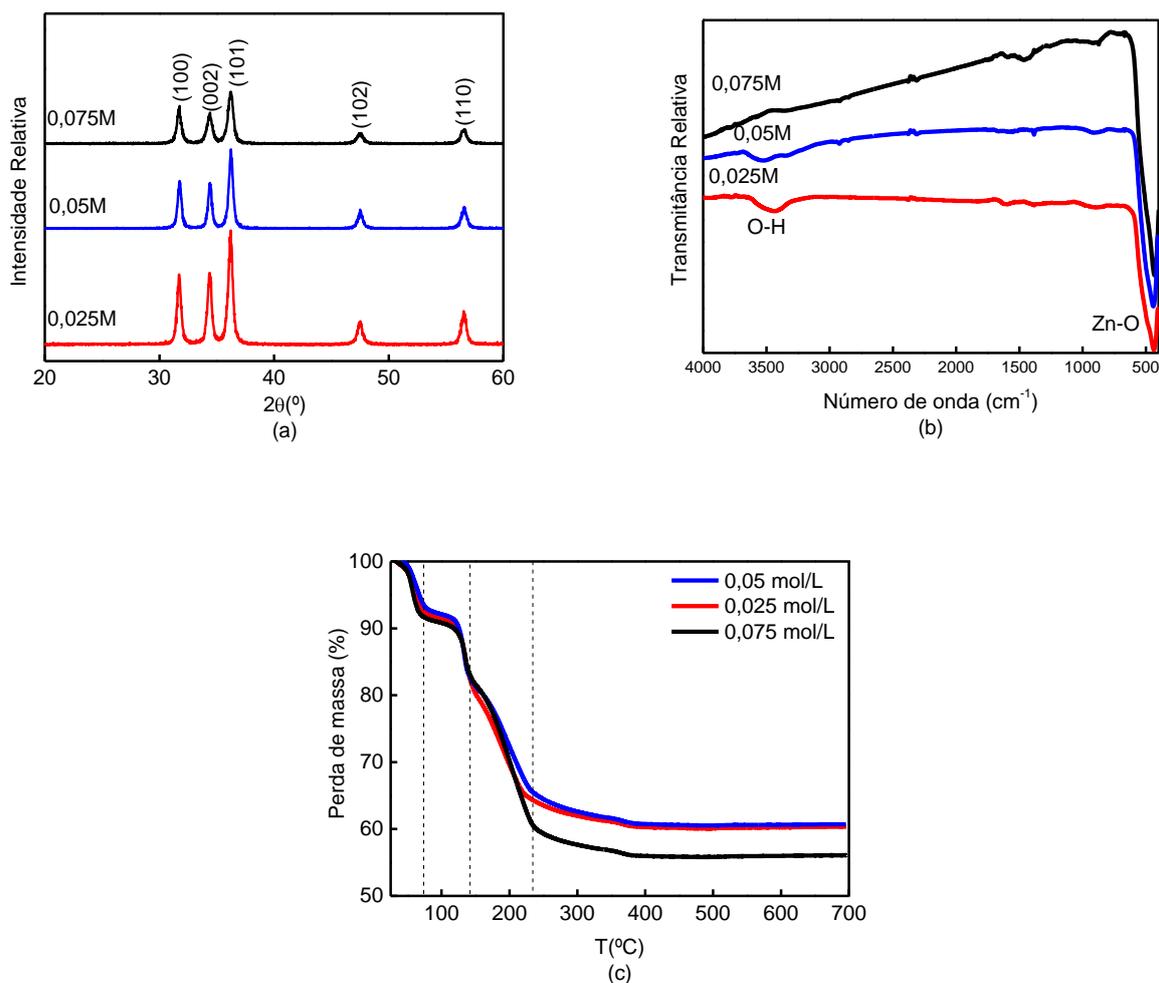


FIGURA 4.15: (a) Padrão de DRX e (b) FTIR das amostras sintetizadas pelo método de precipitação, variando a concentração inicial de Zn^{2+} e tratadas termicamente a 500°C. (c) TG do ZOA para diferentes concentrações iniciais de Zn^{2+} .

As características, como área superficial, tamanho de partícula e tamanho de cristalito dos pós obtidos podem ser vistas na Tabela 4.3. Observa-se que não há alterações nos parâmetros de rede e tamanho de cristalito das amostras. Este efeito também foi observado por SUWANBOON *et al.* (2006) que sintetizaram ZnO pelo método de precipitação, variando a concentração de acetato de zinco (0,1 e 0,2 mol/L), sendo que os autores obtiveram um diâmetro de cristalito de ~ 40 nm, bem superior ao nosso.

Houve um aumento significativo na área superficial da amostra preparada a partir de 0,075 mol/L. Este aumento deve estar relacionado ao efeito de prevenção de crescimento induzido pela matéria orgânica ligada a superfície (pinning like effect) e está de acordo com os dados de FTIR e análise térmica. O efeito da concentração inicial do reagente sobre a área superficial também foi observado por JANG *et al.* (2006). No entanto, eles constataram o

efeito inverso ao observado no presente trabalho. Observaram que quando a concentração de Zn^{2+} aumentou de 0,5 para 1,5 mol/L houve uma queda na área superficial de 58 para 45 m^2/g , o contrário do que ocorreu com nossas partículas.

Houve uma queda na cristalinidade das amostras. Como foi dito na seção 3.3.1, a cristalinidade foi estimada considerando a intensidade dos picos localizados em $2\theta \sim 36^\circ$. Como há maior quantidade de matéria orgânica na amostra preparada com concentração de Zn^{2+} maior pode-se ver a queda na intensidade dos picos de difração de raios X (Figura 4.15a) e isto influencia na cristalinidade do material.

TABELA 4.3: Características dos pós obtidos variando-se a concentração inicial de Zn^{2+} .

Concentração (mol/L)	T(°C)	S_{BET} (m^2/g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	D_{BET}/D_{DRX}	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
0,025	500	11	96	25	4	34	3,25	5,21
0,050	500	11	96	28	3	24	3,25	5,21
0,075	500	34	31	23	1	18	3,25	5,21

Em relação à morfologia das amostras (Figura 4.16) notamos a permanência de grandes aglomerados de nanopartículas em formato pseudo-esférico para todas as concentrações utilizadas. Regiões de pré-sinterização são observadas nas três amostras em decorrência do tratamento térmico realizado. Entretanto não há diferença significativa entre as três amostras sintetizadas.

Sendo assim, como os resultados mostraram que parâmetros importantes, como cristalinidade e limpeza de superfície, foram alcançados com a concentração de 0,025 mol/L, decidiu-se continuar os trabalhos usando esta concentração. Também não foram feitos testes fotocatalíticos para avaliar o efeito das três concentrações, pois se espera que os resultados não sejam distintos dos obtidos anteriormente.

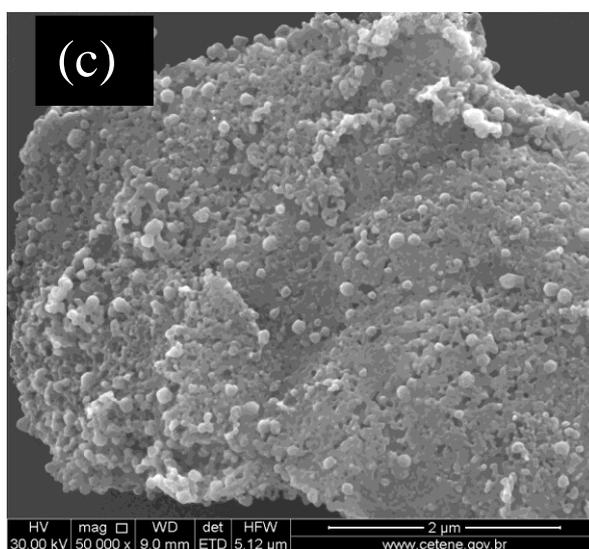
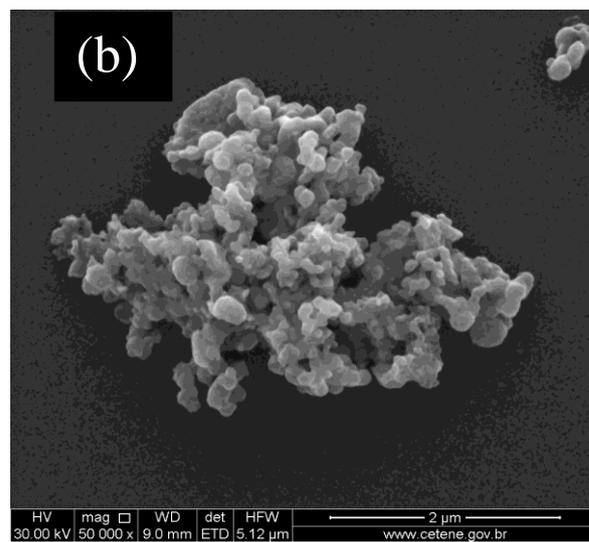
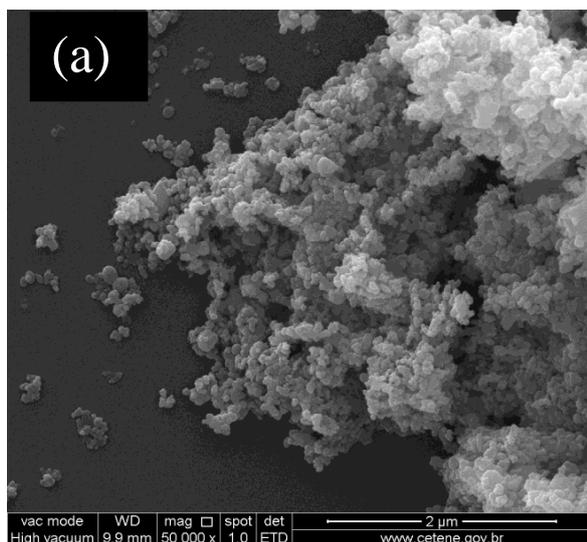


FIGURA 4.16: MEV das amostras sintetizadas com concentração inicial de Zn^{2+} de: (a) 0,025 mol/L, (b) 0,05 mol/L e (c) 0,075 mol/L.

4.1.5. Efeito do tipo do precursor de Zn²⁺

Na síntese de nanopartículas, características como a composição, tamanho e forma de partícula são fortemente dependentes de fatores experimentais, tais como: concentração de reagentes, temperatura e natureza dos ânions presentes no sistema reacional.

Assim, como forma de complementar o estudo da influência dos parâmetros de síntese nas características e propriedades fotocatalíticas das partículas do ZnO foi estudados o efeito do contra íon do sal precursor. É importante notar que, em geral, este parâmetro não é muito valorizado nos trabalhos que abordam as sínteses em solução. HU *et al.*, 2005; OSKAN *et al.*, 2002; WONG *et al.*, 1998; JITIANU *et al.*, 2007 estudaram o efeito de parâmetros de síntese como concentração de estabilizante, temperatura reacional, variação da base, tempo de reação, tempo de envelhecimento. Entretanto apenas SUE *et al.* (2004) e PEREZ-LOPEZ *et al.* (2005) procuraram observar o efeito do contra íon. Em nosso caso, além das partículas sintetizadas com o uso do acetato de zinco, que já foram mostradas, foram sintetizadas amostras a partir do sulfato de zinco e do nitrato de zinco, que foram comparadas entre si.

4.1.5.1. Método de Precipitação usando Sulfato de Zinco como fonte de Zn²⁺

Primeiramente vamos detalharmos os resultados obtidos com a síntese das partículas usando sulfato de zinco. A metodologia seguida já foi mostrada no capítulo 3. Apenas substituímos o acetato pelo sulfato de zinco com concentração inicial igual a 0,025 mol/L (pH=4). À solução aquosa de sulfato de zinco foi adicionado cerca de 0,5 mL de hidróxido de amônio gerando também um precipitado branco, que centrifugado e liofilizado, resultou em um pó fino. Para nos certificarmos acerca da estrutura do material obtido, foi feita a difração de raios X da amostra sintetizada a 25°C (Precursor do ZnO-Sulfato, Figura 4.17a). Como era de se esperar, o padrão de raios X mostrou que o material possui características de estrutura com baixa cristalinidade, apresentando apenas poucos picos, largos e pouco intensos, os quais não correspondem ao óxido de zinco, mas sim a fases secundárias. Até o momento não foram encontradas fichas para indexação destes picos. Entretanto o padrão de difração deste material não é muito diferente daquele exibido pelo intermediário obtido com a síntese via acetato de zinco (ZOA), a não ser pelos picos referentes ao ZnO que não foram observados nesta amostra. A comparação entre os padrões é pouco confiável em virtude do elevado caráter

amorfo de ambas as amostras, contudo é possível supor que estruturas semelhantes estejam sendo formadas em ambas as sínteses, mas que a formação do ZnO tenha sido inibida com o uso do sulfato de zinco. Como será visto mais adiante (Figura 4.17b) o grupo sulfato possui a característica de, mesmo a temperaturas elevadas, adsorver fortemente sobre a superfície das partículas.

O material foi submetido a tratamento térmico de 500°C revelando apenas indícios da formação de picos característicos do ZnO. No entanto, esta temperatura não foi suficiente para a eliminação das fases secundárias. Isto foi possível com o tratamento a 700°C, através do qual, os picos relacionados ao ZnO tornam-se mais evidentes e as fases secundárias tendem a desaparecer. A completa cristalização do ZnO monofásico ocorre apenas a 800°C onde se pode identificar a fase ZnO sem a presença de picos de outras fases.

Os resultados de FTIR (Figura 4.17b) mostram que, apesar dos resultados de difração de raios X evidenciarem picos bem definidos, mesmo após tratamento a 800°C, grupos sulfatos (S=O entre 1103 e 1245 cm^{-1}) continuam presentes na superfície das partículas. Embora a 700°C já haja evidências de ligações Zn-O que se intensificam a 800°C. Este resultado concorda com os dados de análise termogravimétrica (Figura 4.17c) onde fica evidente que a decomposição do precursor, a exemplo da amostra sintetizada a partir do acetato de zinco, também se dá em mais de 4 eventos, mas que pelo menos um destes eventos ocorre em temperaturas bem mais elevadas (a partir de 700°C). Este evento tardio muito provavelmente é a eliminação dos grupos sulfatos da superfície. As características, como área superficial, tamanho de partícula e tamanho de cristalito dos pós obtidos podem ser vistas na Tabela 4.4. Pode-se ver que o tratamento a 800°C gerou partículas bem grandes (377 nm) com reduzida área superficial. CÓLON *et al.* (2004) sintetizaram TiO_2 na presença de carbono ativo. Eles testaram o efeito sinérgico de grupos sulfatos adsorvidos na superfície da partícula e também do carbono ativo. As amostras foram tratadas a 700°C/2 h. Os resultados de área superficial mostraram que houve um aumento da mesma quando a porcentagem de carbono ativo aumentou, na ausência de grupos sulfato. Em contrapartida, as amostras que foram submetidas ao ácido mostraram estabilidade nos valores de área superficial, independente da quantidade de carbono ativo, bem como no tamanho do cristalito. Os autores concluíram que a presença de grupos sulfato gera uma estabilidade da fase cristalina.

CORMA *et al.* (1996) também testaram o efeito da sulfatação (1,6% SO_4^- em massa) de partículas de TiO_2 . Eles observaram redução na área superficial com aumento da temperatura de calcinação (500 a 650°C) na mesma medida em que grupos sulfatos eram eliminados das partículas (apenas 0,1% SO_4^- em massa para amostra tratada a 650°C).

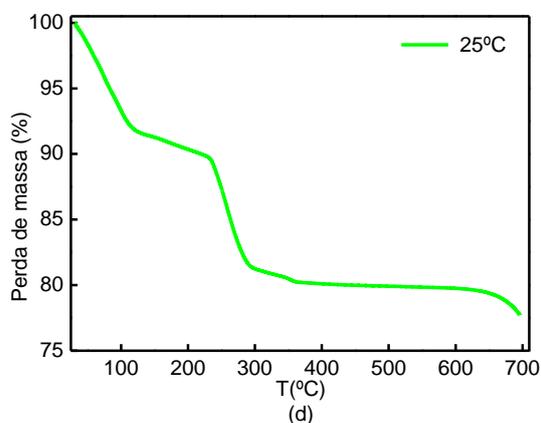
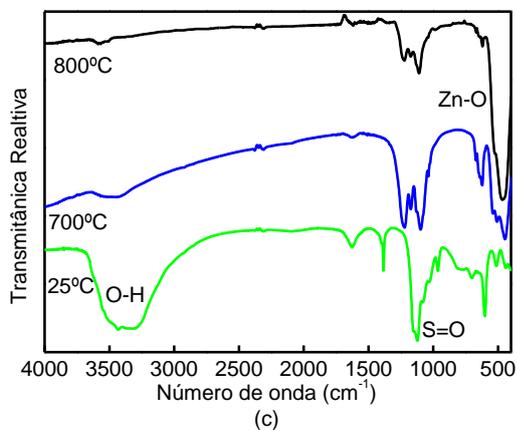
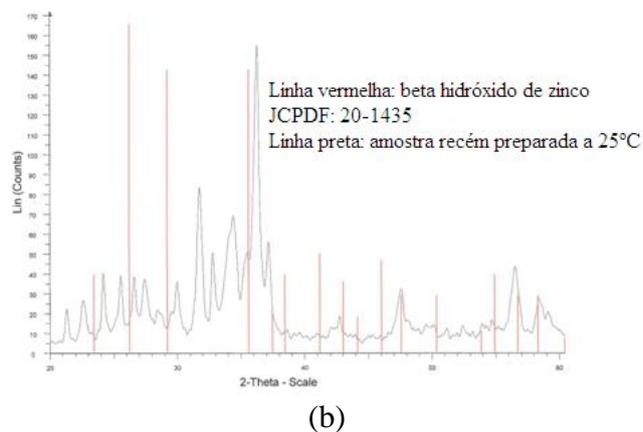
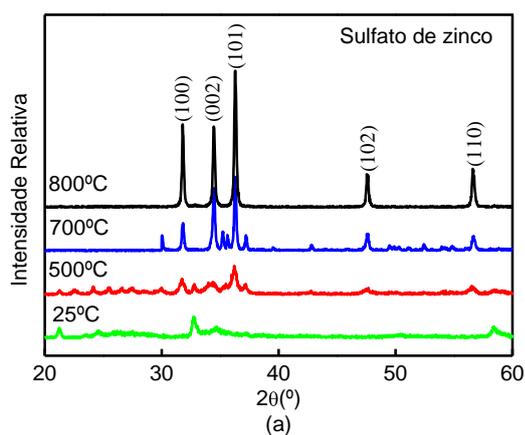


FIGURA 4.17: (a) Padrão de DRX das amostras sintetizadas com sulfato de zinco a 25°C e tratadas a 500, 700 e 800°C (b) DRX do precursor de ZnO-Sulfato com os picos do sulfato de zinco hidratado indexados (JCPDF: 01-0621), (c) FTIR das amostras sintetizadas com sulfato de zinco a 25°C e tratada a 700 e 800°C e (d) TG do precursor de ZnO-Sulfato sintetizado a 25°C.

TABELA 4.4: Características das partículas de ZnO sintetizadas com sulfato de zinco.

Precursor	T(°C)	S_{BET} (m ² /g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	D_{BET}/D_{DRX}	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
Sulfato de Zinco	800	3	377	73	5	38	3,25	5,21

As amostras sintetizadas com sulfato de zinco e tratadas a 700°C mostraram uma tendência à formação de partículas com forma indefinida, variando entre o formato pseudo-esférico e a formação de partículas alongadas semelhantes a bastões (Figura 4.18a). Entretanto, diferentemente das amostras preparadas a partir do acetato de zinco, observa-se a formação de partículas maiores com forte característica de sinterização quando tratadas a 800°C (Figura 4.18b).

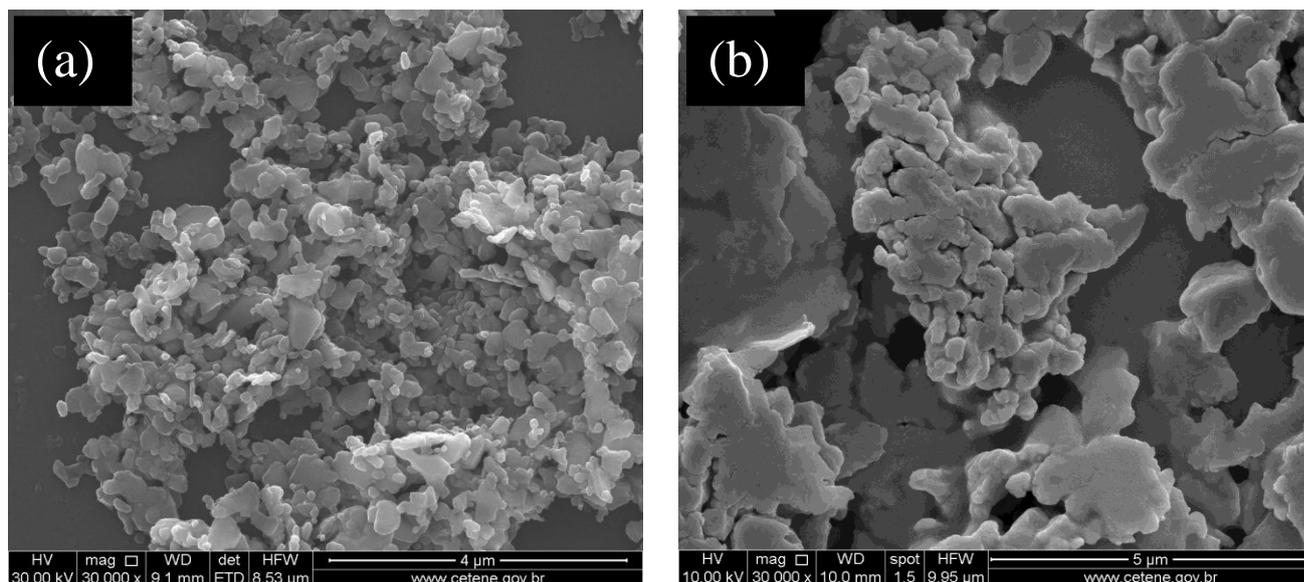


FIGURA 4.18: MEV das amostras sintetizadas com sulfato de zinco pelo método de precipitação (0,025 mol/L) e tratadas a: (a) 700°C e (b) 800°C.

Em 2007 ZHOU e colaboradores estudaram a síntese de ZnO nanocristalino a baixa temperatura pelo método de precipitação. Os autores utilizaram o sulfato de zinco 0,5 mol/L sob agitação e aquecimento de 80°C, que logo foi resfriado até a temperatura de 4°C e então foi adicionada solução de carbonato de sódio 0,5 mol/L precipitando o carbonato de zinco. Este material foi centrifugado, lavado com etanol, seco em uma câmara de vácuo a 110°C e calcinado nas temperaturas de 250 a 950°C por 2 h. Pela difração de raios X percebe-se que a partir da temperatura de 350°C os picos tornaram-se mais intensos e mais definidos, e que as amostras tratadas a 600°C mostraram uma boa distribuição de partículas esféricas ou elípticas com tamanho variando de 20 a 30 nm, resultado que concorda com o diâmetro do cristalito que é de 24 nm. Comparando este valor de tamanho de cristalito, com os valores obtidos no presente trabalho (73 nm) temos um valor bem superior, no entanto a temperatura é de 800°C.

4.1.5.2. Método de Precipitação usando Nitrato de Zinco como fonte de Zn^{2+}

Dando continuidade ao estudo da influência do precursor de zinco, também foram sintetizadas amostras usando nitrato de zinco como fonte de Zn^{2+} . A concentração inicial da solução de nitrato foi de 0,025 mol/L (pH=5). Ao adicionarmos o hidróxido de amônio obtivemos também uma suspensão turva. Usando os mesmos passos descritos anteriormente obtivemos, após a liofilização, um pó branco e fino. O padrão de difração de raios X (Figura 4.19a) revelou que a amostra obtida a 25°C também corresponde a um intermediário que não é o ZnO, sendo o padrão de difração bem diferente dos demais (ZOA e Precursor-Sulfato). ZANATTA (2009), trabalhando com a síntese de ZnO pelo método Poliol, usando nitrato de zinco como precursor, identificou suas amostras recém preparadas como sendo uma composição dos compostos hidroxinitrato de zinco hidratado ($Zn(OH)(NO_3)(H_2O)$) (JCPDF: 84-1907), α nitrato de zinco hexahidratado ($\alpha-Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (JCPDF: 25-1231) e β hidróxido de zinco ($\beta-Zn(OH)_2$) (JCPDF: 20-1435). Tentou-se indexar os picos das amostras obtidas no presente trabalho às fichas apresentadas por ZANATTA, mas apenas a ficha do β hidróxido de zinco mostrou a sobreposição de alguns picos (Figura 4.19b), mostrando que esta pode ser a estrutura da amostra obtida a 25°C com a presença de outras fases. Com o tratamento térmico feito a 500°C houve a formação do óxido de zinco monofásico. As características, como área superficial, tamanho de partícula e tamanho de cristalito dos pós obtidos podem ser vistas na Tabela 4.5. Aqui também, a exemplo das amostras preparadas com sulfato de zinco, pode-se ver a formação de partículas bem grandes (464 nm) com tratamento a 500°C e a reduzida área superficial e baixa cristalinidade.

Os resultados de FTIR (Figura 4.19c) mostram que temos bandas relacionadas à presença de grupos N-O entre 1423 e 1639 cm^{-1} na amostra recém preparada. Na amostra tratada a 500°C observamos uma redução substancial dos picos relativos ao precursor e o surgimento das bandas características da ligação Zn-O em 450 cm^{-1} de forma bastante pronunciada. Estes resultados concordam com os resultados da análise termogravimétrica (Figura 4.19d), mostrando que a eliminação dos grupos nitrato ocorre provavelmente por volta de 400°C.

No que se refere à morfologia (Figura 4.20) vemos que as amostras sintetizadas com nitrato de zinco apresentam uma estrutura bem característica formada por esferas com superfície irregular cujo diâmetro variou de 1,4 a 2,3 μm . Estas esferas são notoriamente compostas pela aglomeração de partículas menores.

Esta morfologia é bastante semelhante às partículas obtidas por SONG-FU *et al.* (2008), os quais prepararam partículas de ZnO quase-esféricas usando solução aquosa de nitrato de zinco 0,02 mol/L e álcool isopropil a 80°C/3 h. As partículas obtidas apresentaram um diâmetro de aproximadamente 2,3 µm e superfície bastante rugosa, semelhante às nossas. Este resultado sugere que a variação de morfologia é, de fato, um efeito do contra íon presente.

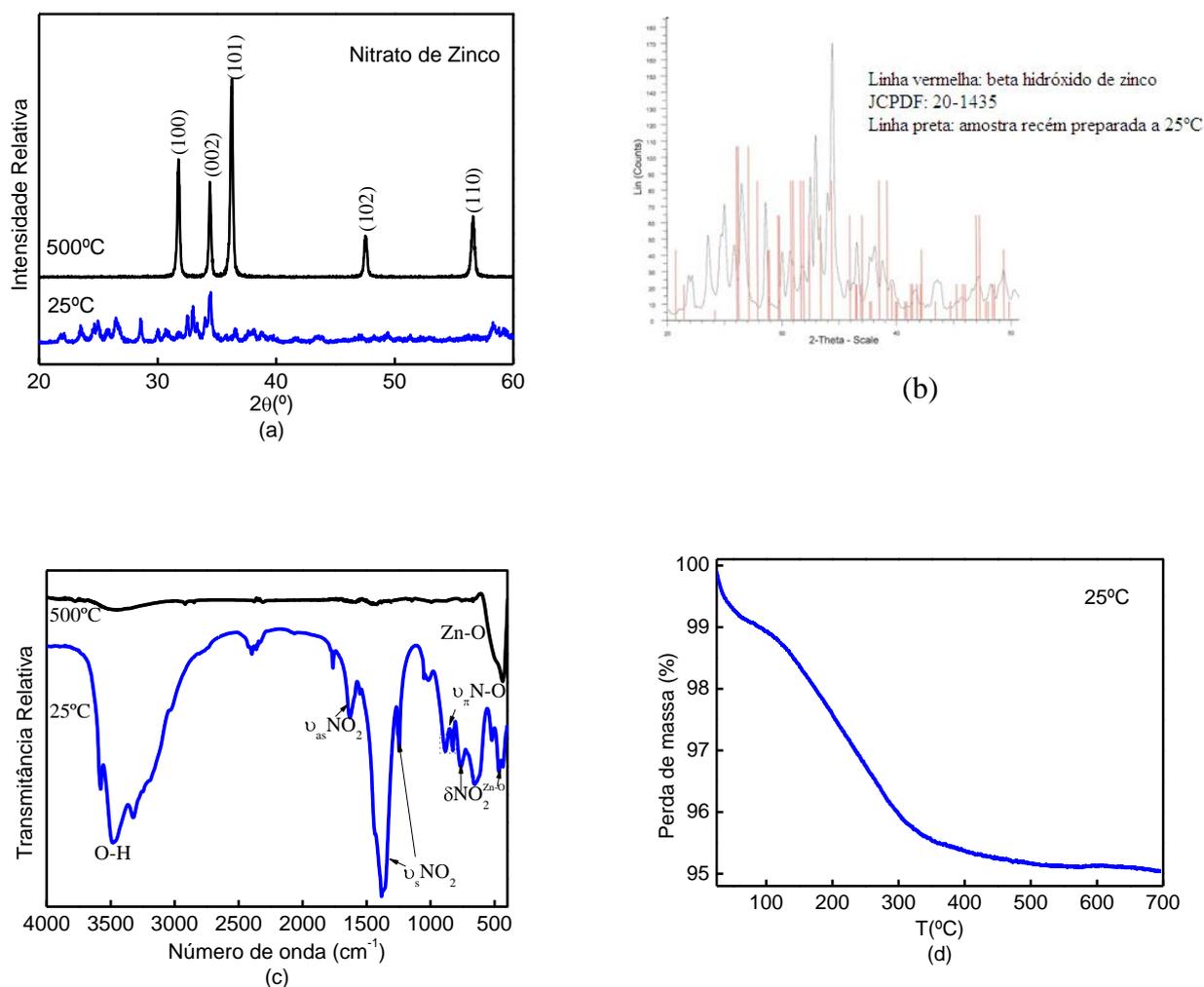


FIGURA 4.19: (a) Padrão de DRX das amostras sintetizadas com nitrato de zinco a 25°C e tratada a 500°C, (b) DRX da amostra recém preparada a 25°C com os picos do β-Zn(OH)₂ indexados (JCPDF: 20-1435), (c) FTIR das amostras sintetizadas com nitrato de zinco a 25°C e tratada a 500°C e (d) TG do precursor de ZnO-Nitrato sintetizado a 25°C.

TABELA 4.5: Características das partículas de ZnO sintetizadas com nitrato de zinco.

Precursor	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	D _{BET} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{BET} /D _{DRX}	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
Sulfato de Zinco	500	2	464	55	8	35	3,25	5,21

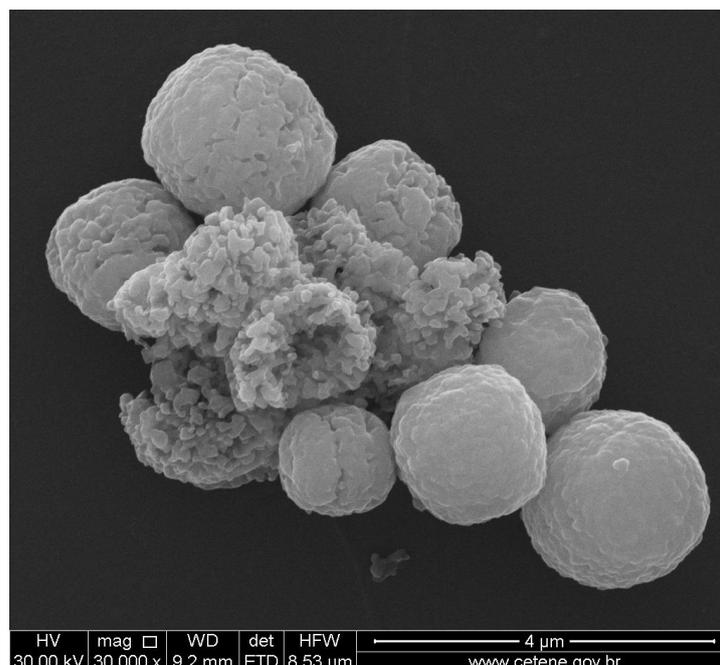


FIGURA 4.20: MEV das amostras sintetizadas com nitrato de zinco pelo método de precipitação e tratada a 500°C.

Alguns outros trabalhos relacionados à síntese de ZnO fazendo o uso de nitrato de zinco como precursor podem ser encontrados na literatura. Em um recente trabalho, SEPULVEDA-GUZMAN *et al.* (2009) estudaram a estrutura do ZnO obtida pelo método de precipitação em meio aquoso. Utilizando como precursores solução aquosa de nitrato de zinco 0,2 mol/L e de hidróxido de sódio 0,4 mol/L. Estas amostras foram sintetizadas a 60, 70 ou 80°C, seguido de centrifugação e lavagem com água destilada. A difração de raios X mostrou que as amostras apresentaram estrutura hexagonal apresentando todos os picos de difração relacionados ao ZnO. Isto implica que as amostras sintetizadas a baixa temperatura possuem estrutura cristalina bem definida, pois não foram identificados picos de impurezas, apenas diferença na intensidade dos picos que está relacionada à orientação particular de cada amostra. A morfologia e tamanho médio das estruturas obtidas em todas as temperaturas foram bem uniformes, porém foram muito influenciadas pela temperatura de reação. As amostras obtidas a 60°C mostraram uma estrutura semelhantes a flocos que crescem a partir de um núcleo comum. As amostras obtidas a 70°C mostraram uma estrutura semelhantes a flores, cujas pétalas possuem formato de folhas, o que ocorreu também para as amostras obtidas a 80°C que contem estruturas mais definidas e cujas pétalas tem formato de bastões. A estrutura é formada por bastões com um núcleo comum. O tamanho médio da partícula decresce de 1 μm para 500 nm quando a temperatura aumenta de 60 para 80°C. Por isso na

temperatura de 80°C houve um maior número de núcleos de ZnO formados durante o processo de precipitação.

Em 2005, DHAGE *et al.* estudaram a síntese de partículas de ZnO a 100°C pelo método de precipitação. Também utilizaram solução aquosa de nitrato de zinco e como agente precipitante o hidróxido de amônio. Os autores obtiveram um gel de hidróxido de zinco hidratado que foi levado a refluxo com temperatura entre 70-100°C/6 h, gerando um pó branco. Os dados de difração de raios X mostraram que antes do refluxo a estrutura do material é totalmente amorfa, cristalizando-se como ZnO depois do refluxo. As partículas obtidas tiveram um diâmetro do cristalito estimado em 150 nm, tamanho médio estimado com microscopia eletrônica de transmissão de 100 nm e uma área superficial de 40 m²/g.

Em 2002, MUSIC *et al.* sintetizaram partículas de ZnO em pó via: A) processo de decomposição da solução aquosa de Zn(NO₃)₂ na presença de uréia, B) precipitação de solução de Zn(NO₃)₂ com NH₄OH. O principal objetivo foi comparar a cristalinidade e propriedades com o processo de síntese.

O precipitado obtido via método A foi analisado por DRX e mostrou a formação de aglomerados de agulhas correspondendo a carbonato de zinco básico (Zn₅(OH)₆(CO₃)₂), que foi submetido a tratamentos térmicos de 300, 400 e 600°C observando-se, assim, a formação de ZnO. Foi observado um estreitamento nos picos de difração, com o conseqüente aumento no tamanho do cristalito na medida em que a temperatura foi aumentada (20, 26 e 46 nm). Há partículas de formato irregular que provavelmente são pela presença de matéria amorfa. O óxido de zinco produzido a 600°C consiste de partículas esféricas com tendência a formar agregados.

Na síntese de ZnO pelo método B o complexo de zinco foi deixado de repouso por 6 h em um processo de envelhecimento que lentamente transformou-se em ZnO, pois foram identificados traços por DRX. A taxa de cristalinidade aumentou com o aumento da temperatura. Colocando em autoclave a suspensão aquosa do complexo Zn(II) a 120°C/15 min e 120°C/1 h observou-se que a cristalinidade do ZnO puro ocorreu depois dos 50 min.

A comparação entre a morfologia das amostras obtidas neste trabalho e aquelas da literatura mostra que há uma tendência à formação de aglomerados esféricos quando se usa o nitrato de zinco e a síntese simples por precipitação. Quando há alterações significativas na rota sintética há modificações na morfologia obtida.

4.1.5.3. Comparação entre os três precursores de Zn²⁺ usados no método de precipitação

Comparando em um mesmo difratograma os resultados de difração de raios X das amostras sintetizadas com os três precursores (Figura 4.21a), vemos que as três amostras apresentam um padrão típico do ZnO monofásico com boa cristalinidade (picos estreitos e bem definidos). É importante salientar que, para a amostra preparada a partir de sulfato de zinco, a formação do ZnO monofásico só ocorre em temperaturas mais elevadas (800°C). Esta temperatura favoreceu também a cristalinidade do material, como se pode ver na Tabela 4.6, em que a amostra preparada com sulfato de zinco mostra cristalinidade levemente superior (38%) às demais amostras (34 e 35%). Isto ocorre porque a cristalinidade foi estimada considerando a intensidade dos picos. Como o pico da amostra sintetizada com sulfato de zinco é o mais intenso, por causa da alta temperatura, houve um favorecimento ao aumento da cristalinidade, o que também favoreceu aumento de cristalitos (73 nm para amostra preparada com sulfato e 25 e 55 nm para as amostras preparadas com acetato e nitrato, respectivamente). Os dados da Tabela 4.6 também mostram que não há variação significativa nos parâmetros de rede, mas que características como área superficial e tamanho de partícula são fortemente afetadas pelo contra íon utilizado. As menores partículas são obtidas quando se utiliza acetato como precursor. Isto pode estar relacionado ao efeito tipo “pinning” (discutido no item 4.1.2), que previne o crescimento das partículas, conferido pelos íons acetato. A facilidade de remoção do nitrato (cerca de 5% em massa) na superfície das partículas, evidenciada na curva de TG (Figura 4.21c), sugere que neste caso, por não haver impedimento espacial, as partículas podem coalescer e crescer mais facilmente. Como resultado, vemos a reduzida área superficial e elevado tamanho de partícula. Em contraste vemos que as amostras sintetizadas a partir de acetato e sulfato geram mais resíduos e por isso a perda de massa é bem superior.

As amostras sintetizadas a partir do sulfato apresentam um comportamento diferente das demais. Apesar de terem íons sulfatos fortemente ligados à superfície (como pode ser visto nas análises de FTIR, Figura 4.21b), elas mostram uma forte tendência a crescimento e coalescência. O fato de ter grupos ligados à superfície não retarda o crescimento como no caso do acetato. Este resultado sugere que o efeito de “pinning”, observado anteriormente, não é apenas de natureza física (impedimento espacial), mas também química. A natureza dos grupos ligados à superfície pode favorecer ou desfavorecer o crescimento das partículas. Este comportamento reforça a idéia de como deve ser cuidadoso e criterioso o ajuste das condições de síntese de partículas por método químico.

O efeito do contra-íon gerou nanopartículas com morfologias diversas, embora o grau de cristalinidade seja semelhante quando comparamos os três precursores. O efeito do contra-íon sobre a superfície do cristal pode ser explicada pela adsorção preferencial de certos ânions sobre algumas faces de crescimento do cristal, inibindo o crescimento nesta face (MCBRIDE *et al.*, 2003). É presumível que isto esteja acontecendo com íons acetatos.

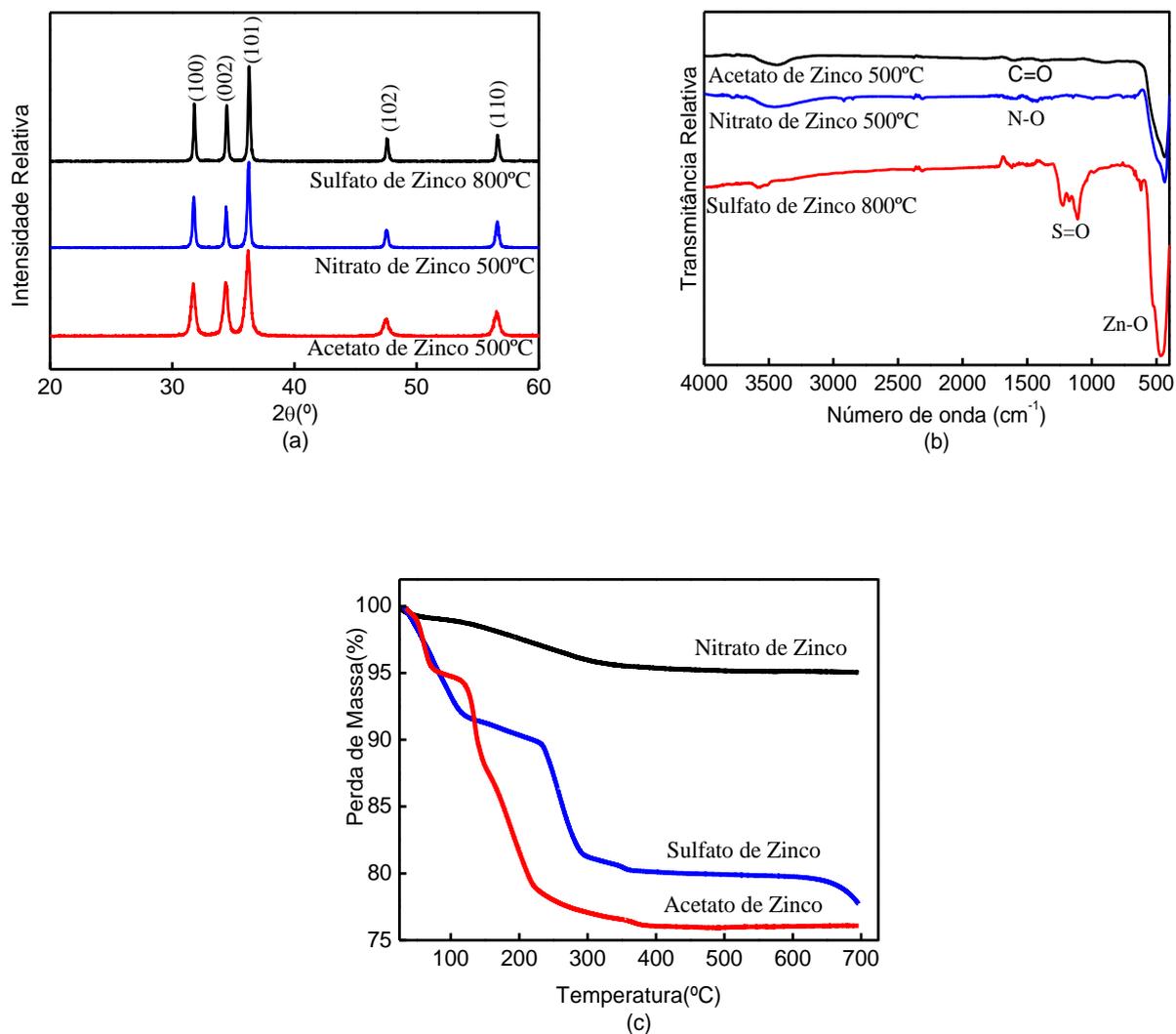


FIGURA 4.21: Comparação entre (a) os padrões de DRX, (b) FTIR e (c) TG das partículas de ZnO sintetizadas com Acetato, Nitrato e Sulfato de Zinco pelo método de Precipitação.

TABELA 4.6: Características dos pós obtidos variando-se o precursor de Zn^{2+} para a síntese de ZnO pelo método de precipitação.

Precursor	T(°C)	S_{BET} (m ² /g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	D_{BET}/D_{DRX}	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
Acetato de Zinco	500	11	96	25	4	34	3,25	5,21
Nitrato de Zinco	500	2	464	55	8	35	3,25	5,21
Sulfato de Zinco	800	3	377	73	5	38	3,25	5,21

SUE *et al.* (2004) estudaram o efeito de cátions (Li^+ e K^+) e ânions (CH_3COO^- , SO_4^{2-} e NO_3^-) sobre as características das partículas de ZnO sintetizadas pelo método hidrotermal. Para isso usaram como fonte de zinco o acetato de zinco, sulfato de zinco e nitrato de zinco e hidróxido de metais alcalinos, como hidróxido de lítio e hidróxido de potássio. Os experimentos foram feitos com diversas combinações dos sais e bases aqui citados. O diâmetro das partículas sintetizadas com solução aquosa de LiOH foi relativamente menor que quando usado o KOH e as partículas sintetizadas com nitrato foram maiores que as sintetizadas com os outros sais, em concordância com os nossos resultados. Ensaio de emissão foram feitos e revelaram que o perfil dos espectros são mais largos para o sistema em que foi usado LiOH, sendo que para o nitrato não houve picos significativos. Este efeito provavelmente está ligado ao grau de organização e ao tamanho das partículas. As amostras obtidas com sulfato de zinco e LiOH mostraram a maior intensidade do sistema.

ZANATTA (2009) sintetizou óxido de zinco pelo método Poliol. Para isto usou como precursores: acetato, nitrato e sulfato de zinco. As amostras foram sintetizadas sob refluxo e agitação magnética a 198°C. O resultado de difração de raios X mostrou que apenas as amostras recém preparadas com acetato de zinco apresentaram a formação da fase cristalina do ZnO. Para o nitrato, o difratograma do composto recém preparado demonstrou a co-existência de fases características dos compostos hidroxinitrato de zinco hidratado ($Zn(OH)(NO_3)(H_2O)$), α nitrato de zinco hexahidratado ($\alpha Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e β hidróxido de zinco ($\beta Zn(OH)_2$). O ZnO monofásico só foi obtido quando o material foi submetido à tratamento térmico de 600°C. O mesmo ocorreu quando as partículas foram preparadas com sulfato de zinco. O difratograma mostrou grande quantidade de picos que, comparado com as fichas cristalográficas disponíveis na literatura, apresentou como principal fase o composto sulfato de zinco monohidratado. A autora afirma que isto ocorreu porque o sulfato de zinco se decompõe somente em temperaturas superiores a 500°C. O material foi submetido a

tratamento térmico de 900°C/1 h mostrando apenas que houve a decomposição do composto inicial em oxisulfato de zinco ($Zn_3O(SO_4)_2$), não havendo formação da fase ZnO.

Como se pode ver, pelos dados da autora, o ZnO foi obtido de forma direta apenas utilizando o acetato de zinco como precursor metálico. Segundo relatos da autora, isto acontece porque as reações que ocorrem são de hidrólise e condensação. Para que ocorra a hidrólise do ânion é necessário que haja a formação de um ácido fraco e íons OH^- . Um ácido fraco de Arrhenius é o produto da hidrólise de um ânion. Quanto mais fraco for esse ácido maior o grau de hidrólise do ânion. Segundo a explicação acima, a autora afirmou que somente o sal de acetato de zinco sofreu hidrólise, devido ao ânion acetato ser proveniente de um ácido fraco (CH_3COOH). Os demais ânions (nitrato e sulfato) são provenientes de ácidos fortes (HNO_3 e H_2SO_4). Portanto, não ocorreu a reação de hidrólise destes ânions, ou seja, praticamente 100% de suas moléculas foram dissociadas em íons (ZANATTA, 2009). É possível que isto também esteja ocorrendo com as amostras aqui sintetizadas, principalmente as preparadas com sulfato de zinco. No entanto nossas partículas apresentaram boa formação de ZnO para os três precursores usados.

4.1.5.4. Avaliação da Atividade Fotocatalítica das partículas sintetizadas com três precursores de Zn^{2+} pelo método de precipitação

As nanopartículas de ZnO obtidas pelo método de precipitação variando-se os precursores de Zn^{2+} (acetato de zinco, nitrato de zinco e sulfato de zinco) foram testadas quanto a sua atividade fotocatalítica. A Figura 4.22 mostra o perfil de descoloração do corante em função do tempo. Observam-se perfis semelhantes para as três amostras e taxa de degradação de aproximadamente 85% em um período de 90 min. Este resultado pode ser explicado quando analisamos a Tabela 4.6. De acordo com a literatura, esperava-se que as amostras preparadas com acetato de zinco apresentassem maior atividade, devido a sua maior área superficial. No entanto, não foi o que ocorreu, pois a cristalinidade das amostras foram semelhantes e preponderante sobre a área superficial. Aqui, mais uma vez, vê-se que a área superficial e tamanho de partícula não foram os fatores determinantes no processo de descoloração fotocatalítico da RdB.

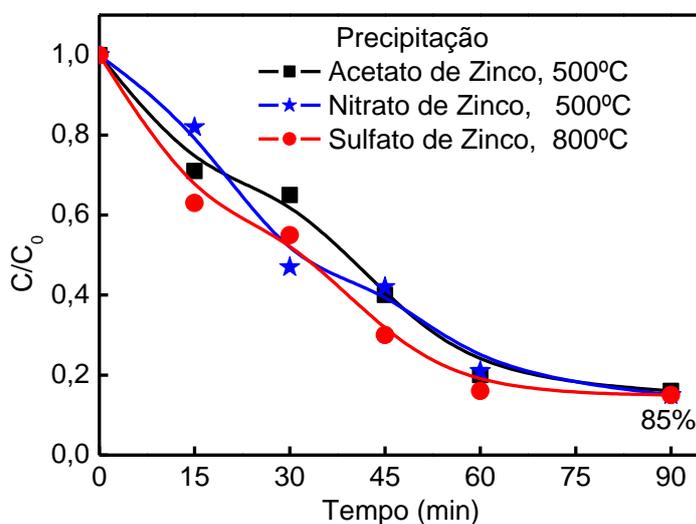


FIGURA 4.22: Perfil de descoloração da RdB sob efeito de ZnO/UV para amostras sintetizadas com três precursores de Zn^{2+} pelo método de precipitação. $[RdB]_0 = 2,5$ ppm; $[ZnO] = 300$ ppm.

4.2. Estudo e comparação do Método Pechini usando três precursores de Zn^{2+} para a obtenção de nanopartículas de ZnO

Nesta etapa do trabalho, preparou-se pós de ZnO pelo método dos precursores poliméricos (método Pechini), variando a fonte de Zn^{2+} e procuramos comparar o efeito do método de síntese, bem como dos precursores e tratamentos térmicos pós-síntese, sobre as características e propriedades fotocatalíticas das amostras. O objetivo é melhor compreender como as condições de síntese influenciam nas propriedades das partículas de forma a se trabalhar com design de partículas com características desejadas. Muito já foi feito por diversos pesquisadores neste sentido, entretanto, por ser um problema bastante complexo que sofre influência de muitas variáveis, o tema ainda não está esgotado.

4.2.1. Método Pechini usando Acetato de Zinco como fonte de Zn^{2+}

Os materiais utilizados para a obtenção dos pós de ZnO foram: ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), etileno glicol ($HOCH_2CH_2OH$) e acetato de zinco ($(CH_3COO)_2Zn \cdot H_2O$) todos com elevada pureza. O processo de síntese dos precursores poliméricos foi realizado de acordo com a relação ácido cítrico/cátions metálicos na proporção de 3:1 em mol e a razão entre ácido cítrico/etileno glicol foi de 60/40 em massa.

A Figura 4.23a mostra os difratogramas de raios X dos pós de ZnO para as amostras calcinadas a 300, 400, 500 e 600°C/1h. Por meio destes difratogramas pode-se observar que para a amostra tratada a 300°C não houve formação de ZnO, apenas aparecimento de fase predominantemente amorfa. Esta fase corresponde à estrutura da resina polimérica que é resultado da reação de esterificação entre o citrato metálico e o etilenoglicol (KWON *et al.*, 2002). A partir do tratamento feito a 400°C houve a formação direta da fase única cristalina hexagonal do ZnO. É possível observar um estreitamento dos picos das reflexões basais de acordo com o aumento da temperatura. Isto pode indicar que a nucleação do ZnO começa próximo a 400°C e se completa em temperaturas maiores (KWON *et al.*, 2002), aumentando a cristalinidade do ZnO e, conseqüentemente, do tamanho de cristalito (Tabela 4.7).

Com isto vê-se que, a partir do método Pechini, é necessária uma temperatura de tratamento térmico significativamente superior a requerida pelo método de precipitação

(100°C) para a obtenção da fase ZnO monocristalino. Isto ocorre em função do maior teor de matéria orgânica presente na síntese via Pechini, que implica em condições mais drásticas para sua eliminação. Esse comportamento pode ser comprovado pelos valores expressos na Tabela 4.7. Vê-se que há um aumento no tamanho do cristalito e no tamanho da partícula quando a temperatura também aumenta, acompanha da formação de aglomerados bem densos (Figura 4.23d). Segundo KWON *et al.* (2002) e MONDELAERS *et al.* (2002), isto ocorre porque com o aumento da cristalinidade há empescoamentos levando a crescimento dos cristais. Comparando com o método de precipitação (500°C) vemos o diâmetro do cristalito significativamente menor (25 nm) e a cristalinidade maior (34%). BARROS *et al.* (2006) estudaram a síntese de ZnO nanocristalino pelo método Pechini, usando acetato de zinco como precursor de Zn²⁺. As amostras foram calcinadas em temperaturas variando de 500 a 900°C. Os autores observaram claramente a evolução da cristalinidade do material com o avanço da temperatura. As amostras tratadas a 500 e 600°C mostraram uma porcentagem de cristalinidade de 48 e 54%, com tamanhos de cristalito de 24 e 32 nm. Nas mesmas temperaturas, o presente trabalho mostrou cristalitos com tamanhos de 24 e 51 nm, resultados bem semelhantes.

Os resultados de DRX concordam com os espectros na região do infravermelho (Figura 4.23b) onde se pode ver os perfis para os pós calcinados a 300, 400, 500 e 600°C por 1h. Observa-se ainda a presença de matéria orgânica para a amostra calcinada a 300°C bem como as bandas em 1625 cm⁻¹ correspondente a vibração C=O e em 1327 cm⁻¹ correspondente a vibração C-O, em discordância com o método de precipitação onde a 300°C não há mais bandas associadas à matéria orgânica. Mas, nesta temperatura de 300°C já se observa a banda relacionada à ligação Zn-O, mostrando que a fase cristalina se inicia nesta etapa e se completa em temperaturas superiores (a partir de 400°C) (KWON *et al.*, 2002) com a formação bem intensa da banda relacionada à ligação Zn-O em cerca de 440 cm⁻¹, mostrando a formação do óxido de zinco. Com o tratamento a 400°C há a diminuição significativa das bandas relacionadas a matéria orgânica, o que concorda com os dados de TGA (Figura 4.23c), onde vê-se uma perda de massa de 50% exatamente entre 400 e 500°C, o que corrobora os dados de FTIR. Resultado igual também foi observado por MONDELAERS *et al.* (2002) que, trabalhando com o método Pechini na síntese de ZnO, usando acetato de zinco como precursor, constataram que as bandas de grupos carboxilatos desaparecem em cerca de 400°C, surgindo assim, as bandas referentes a ligação Zn-O, bem como as reflexões de Bragg relacionadas a fase wurtzita do ZnO surgem igualmente nesta temperatura. A morfologia das amostras tratadas a 500°C (Figura 4.23d) mostrou a formação de grandes

aglomerados com a presença de partículas bem pequenas. A obtenção de materiais aglomerados é típica de pós obtidos pelo método Pechini (DURÁN *et al.*, 2002), provavelmente devido a grande exotermia das reações de combustão de matéria orgânica.

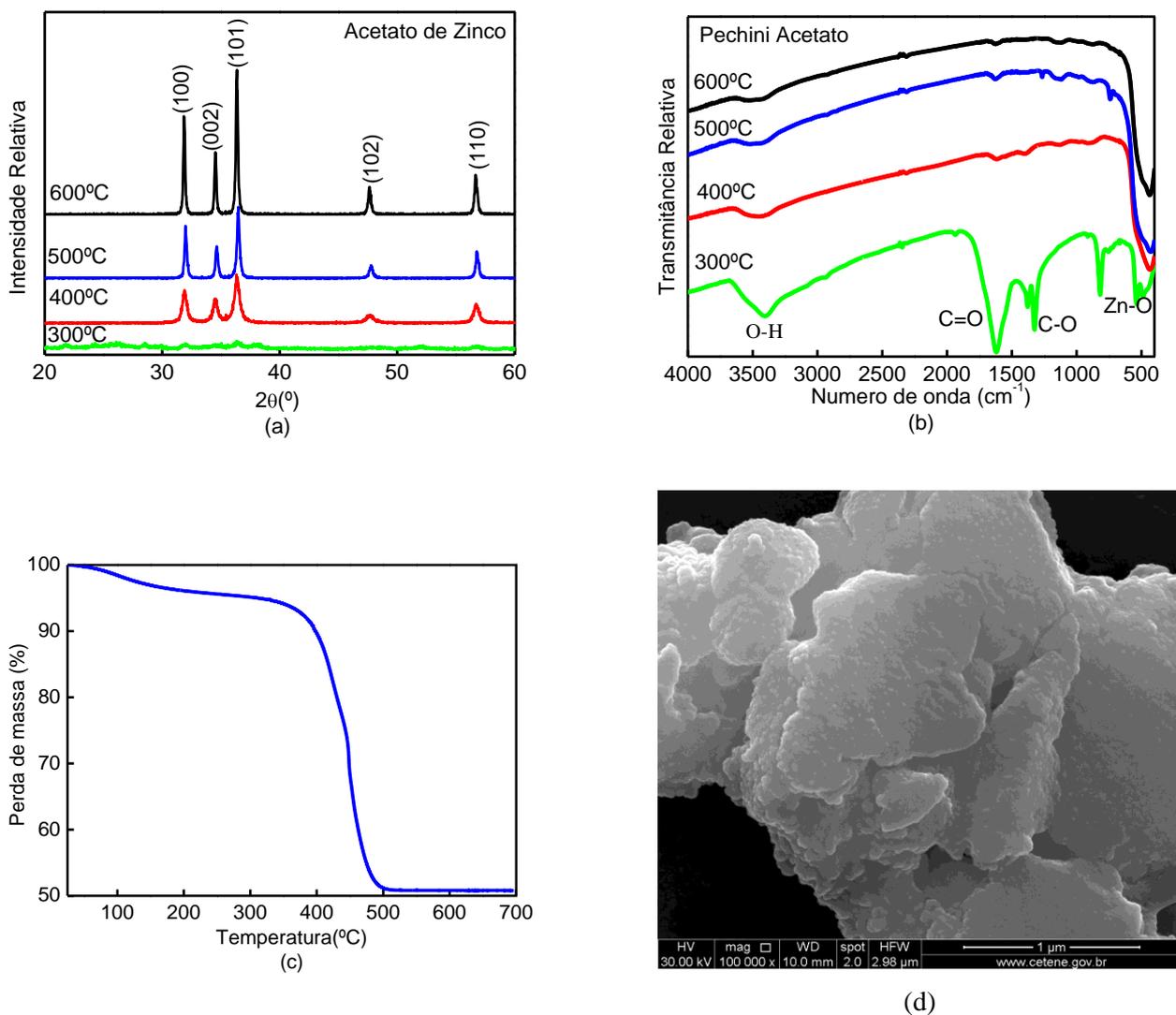


FIGURA 4.23: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR, (c) TG e (d) MEV (500°C) de precursores e partículas de ZnO sintetizadas pelo método Pechini usando acetato de zinco.

TABELA 4.7: Características dos pós obtidos pelo método Pechini usando acetato de zinco.

Amostras	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	D _{BET} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{BET} /D _{DRX}	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
ZnO	300	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	400	42	25	24	1	14	3,24	5,20
ZnO	500	12	89	51	2	20	3,24	5,18
ZnO	600	3	311	71	4	40	3,25	5,19

4.2.2. Método Pechini usando Nitrato de Zinco como fonte de Zn^{2+}

Na síntese Pechini usando nitrato de zinco, os materiais utilizados para a obtenção dos pós de ZnO foram: ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), etileno glicol ($HOCH_2CH_2OH$) e nitrato de zinco ($(CH_3COO)_2Zn \cdot H_2O$) todos com elevada pureza. O processo de síntese dos precursores poliméricos também foi realizado de acordo com a relação ácido cítrico/cátions metálicos na proporção de 3:1 em mol e a razão entre ácido cítrico/etileno glicol foi de 60/40 em massa.

A Figura 4.24a mostra os difratogramas de raios X dos pós de ZnO para as amostras calcinadas a 300, 400, 500 e 600°C/1 h. Novamente pode-se observar que, para a amostra tratada a 300°C, não houve formação do ZnO, mas sim de uma fase amorfa. O comportamento exibido pelas amostras é muito semelhante ao daquelas sintetizadas a partir do acetato de zinco (formação da fase ZnO e eliminação gradativa dos resíduos de síntese a partir 400°C, aumento na cristalinidade e no tamanho de partículas com evolução da temperatura) (Tabela 4.8). Comparando com as partículas obtidas pelo método de precipitação e tratadas a 500°C vê-se que o método Pechini gerou partículas bem menores (64 nm) em comparação com o método de precipitação (464 nm) e isto refletiu também na sua área superficial ($2 \text{ m}^2/\text{g}$ para o método de precipitação e $17 \text{ m}^2/\text{g}$ para o método Pechini). Como o método Pechini gerou mais resíduos de síntese (Figura 4.24c) a perda de massa de 50% foi bem superior a perda de massa de 5% no método de precipitação. É provável que o efeito pinning provocado pela maior quantidade de grupos adsorvidos na superfície da partícula esteja agindo no método Pechini e por isso temos partículas bem menores.

HE *et al.* (2008) também trabalharam com o método Pechini usando nitrato de zinco e observaram que o tamanho do cristalito, para as temperaturas de 400, 500 e 600°C foram de 25, 53 e 62 nm, respectivamente. Do mesmo modo, CHOPPALI *et al.* (2007), também trabalhando com o método Pechini, cujo precursor foi o nitrato de zinco, observaram tamanhos de partículas de variando de 4 a 9 μm para tratamento feito a 600°C. Ambos os autores apresentaram valores bem superiores aos obtidos no presente trabalho. Já em 2008 CHOPPALI *et al.* trabalhando na mesmas condições anteriores relatam que a amostra tratada a 450°C mostrou tamanho de cristalito entre 11 e 15 nm. Nota-se também que, diferentemente das amostras obtidas por precipitação, o comportamento termogravimétrico também é bastante semelhante ao observado para a amostra sintetizada via acetato (perda de massa de aproximadamente 50% entre 400 e 500°C). Isto ocorre porque na síntese via

Pechini, em ambos os casos há a formação do citrato de zinco, o que faz com que a influência do contra íon precursor seja minimizada. Apesar disto, resíduos de nitrato podem ser observados nas análises de acordo com dados de FTIR. A morfologia das amostras (Figura 4.24d) mostrou a presença de aglomerados grandes e densos.

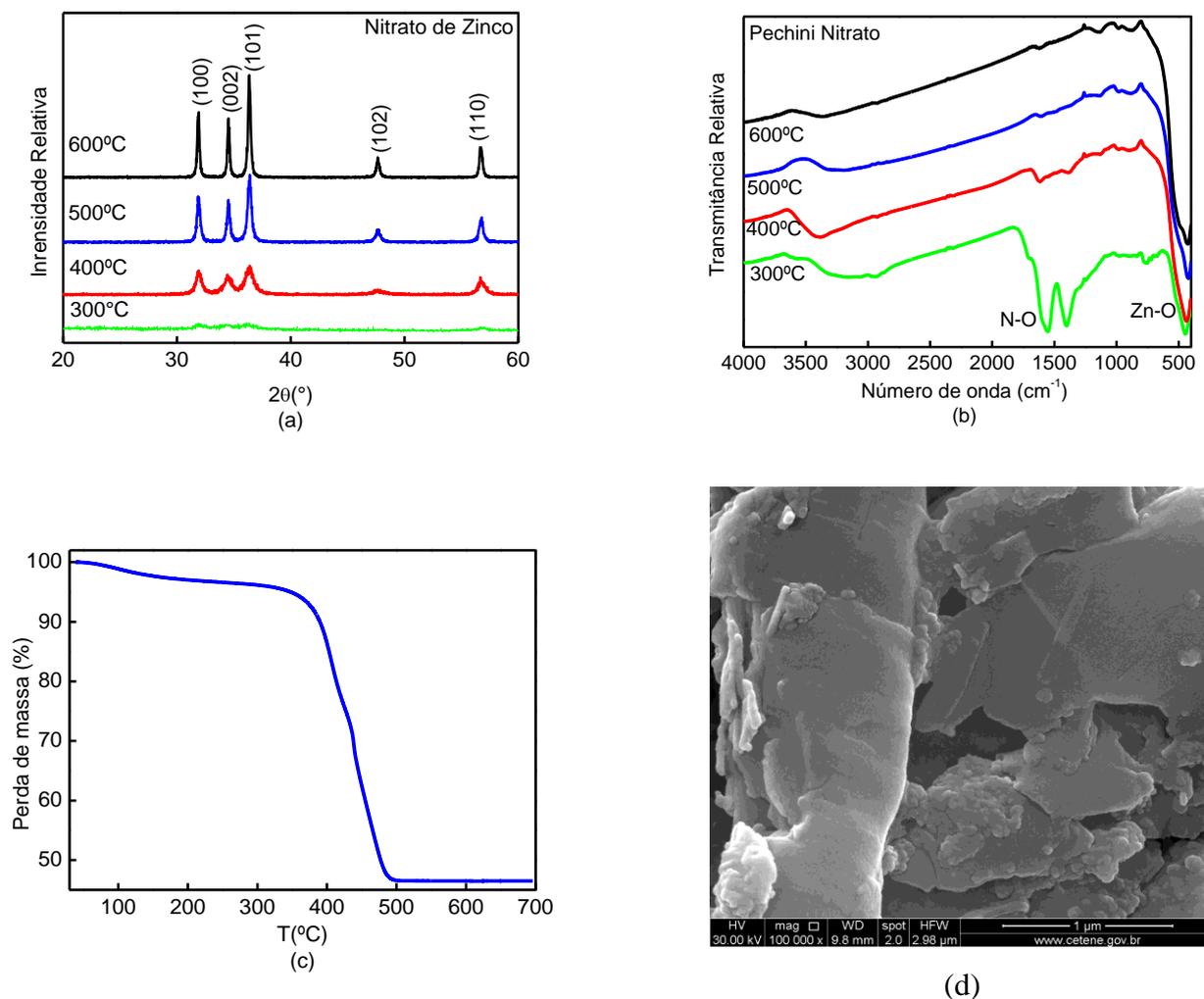


FIGURA 4.24: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR (c) TG e (d) MEV (500°C) de precursores e partículas de ZnO sintetizadas pelo método Pechini usando nitrato de zinco.

TABELA 4.8: Características dos pós obtidos pelo método Pechini usando nitrato de zinco.

Amostras	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	D _{BET} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{BET} /D _{DRX}	Cristalinidade(%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
ZnO	300	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	400	37	29	14	2	6	3,25	5,19
ZnO	500	17	64	33	2	15	3,24	5,18
ZnO	600	11	100	51	2	24	3,24	5,17

Em 2002, KWON *et al.* investigaram o nanopó de ZnO sintetizado pelo método de complexos poliméricos via rota organo química, usando nitrato de zinco como precursor. O precursor polimérico foi submetido a tratamentos entre 300 e 700°C. Através da análise de TG/DTA observou-se que a combustão dos complexos orgânicos se completou em 400°C, havendo um forte pico exotérmico entre 300 e 350°C associado com a volatilização e combustão da matéria orgânica. Pelos dados de difração de raios X, vê-se que a 300°C ocorreu o surgimento dos picos referentes ao ZnO, porém os resultados de FTIR mostraram, ainda nesta temperatura, bandas intensas de grupamentos C=O entre 1400 e 1600 cm⁻¹ e que desapareceram a 400°C, concluindo que o processo de cristalinidade se completa nesta temperatura. Os diâmetros médios dos cristalitos foram de 49, 60 e 71 nm quando as amostras foram tratadas nas temperaturas de 400, 500 e 600°C, respectivamente. Os resultados relatados pelos autores coincidem majoritariamente com aqueles obtidos neste trabalho, a não ser pelos valores de tamanho de cristalito que são superiores. É preciso, contudo, analisar com cuidado os dados de tamanho de cristalito, pois eles são bastante susceptíveis a variações experimentais como uso de padrão para correção, tipo e qualidade do padrão usado, etc.

4.2.3. Método Pechini usando Sulfato de Zinco como fonte de Zn^{2+}

Na síntese Pechini usando sulfato de zinco os materiais utilizados para a obtenção dos pós de ZnO foram: ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), etileno glicol ($HOCH_2CH_2OH$) e sulfato de zinco ($(CH_3COO)_2Zn \cdot H_2O$) todos com elevada pureza. O processo de síntese dos precursores poliméricos também foi realizado de acordo com a relação ácido cítrico/cátions metálicos na proporção de 3:1 em mol e a razão entre ácido cítrico/etileno glicol foi de 60/40 em massa.

As amostras sintetizadas com sulfato de zinco apresentam comportamento bem diverso das anteriores. A Figura 4.25a mostra os difratogramas de raios X dos pós de ZnO para as amostras calcinadas a 300, 400, 500 e 600°C/1 h. Pode-se observar que só há indícios de formação do ZnO a partir de 500°C, com picos bem discretos misturados com outras fases. Mesmo a 600°C a presença de fases secundárias é visível, apesar dos picos de ZnO serem bem intensos. Isto também foi visto no método de precipitação onde as fases secundárias permaneceram até 700°C, só desaparecendo a 800°C. Aqui provavelmente ocorreria o mesmo fenômeno, pois, pelos dados de TGA (Figura 4.25c) há 50% de perda de massa até cerca de 700°C. Isto demonstra também que o método Pechini gera mais resíduo que o método de precipitação. As características dos pós podem ser vistas na Tabela 4.9, onde o valor do tamanho do cristalito estimado foi de 87 nm e o diâmetro estimado pela área superficial BET foi de 979 nm.

A Figura 4.25b mostra os espectros na região do infravermelho para os pós calcinados a 300, 400, 500 e 600°C/1 h. A presença de picos relativos ao precursor é evidente para todas as amostras, com bandas na faixa entre 1103 e 1290 cm^{-1} , que indicam a presença de vibrações do grupo S=O, sendo que a presença da banda relacionada a ligação Zn-O só aparece em 600°C, confirmando os dados de DRX. Neste caso, diferentemente das amostras sintetizadas com uso de acetato de zinco vemos que o intermediário formado tem uma estrutura própria, provavelmente derivada do sulfato de zinco e que apenas com o tratamento em temperaturas relativamente altas observa-se a formação da ligação Zn-O. A análise de TG (Figura 4.25c) mostra que há uma perda de massa de 50% entre 400 e 600°C, mas que outro evento ocorreria acima dos 700°C, para completar a eliminação de grupos sulfatos, o que também está de acordo com o DRX. A morfologia das amostras (Figura 4.25d) mostrou a presença de aglomerados com formato de cascas.

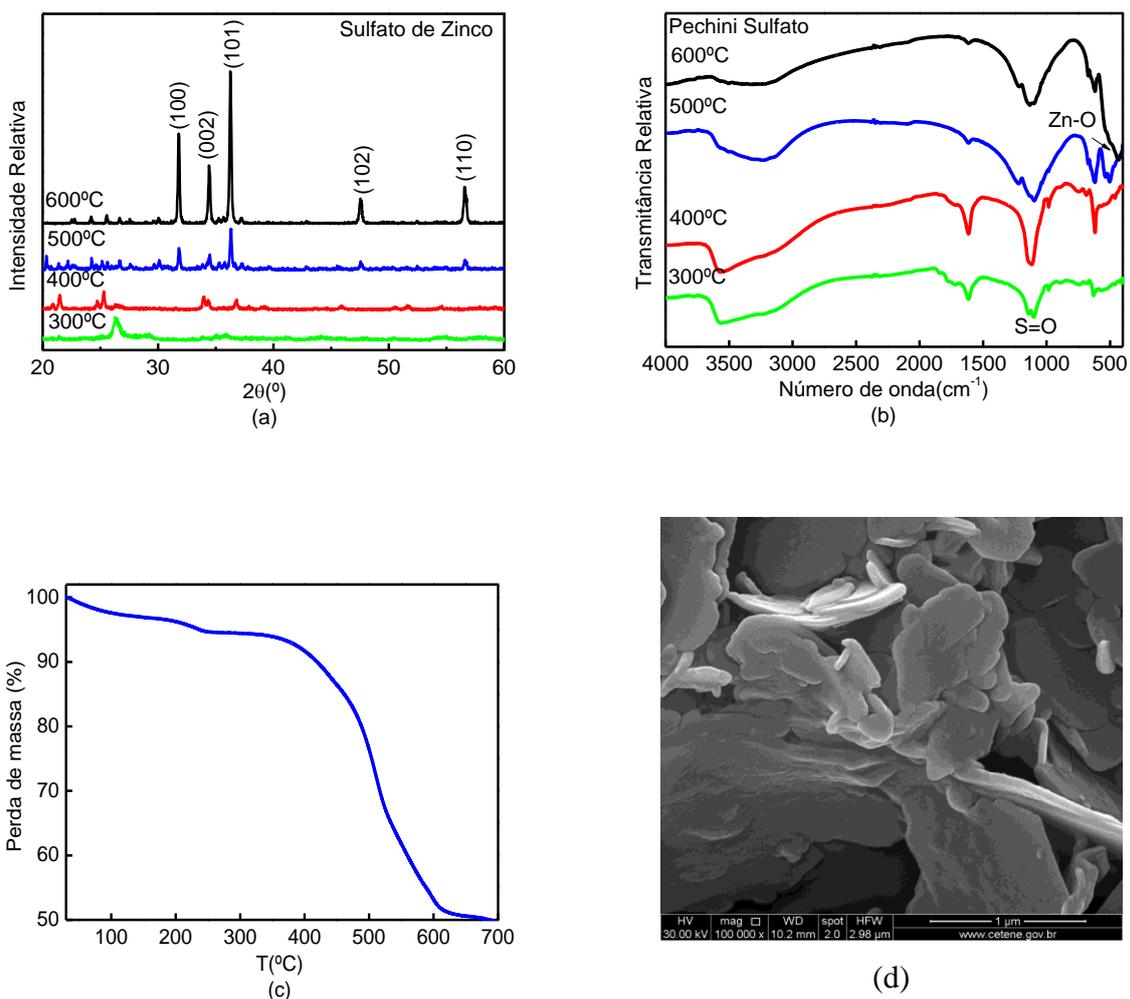


FIGURA 4.25: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR, (c) TG e (d) MEV (600°C) de precursores e partículas de ZnO sintetizadas pelo método Pechini usando sulfato de zinco.

TABELA 4.9: Características dos pós obtidos pelo método Pechini usando sulfato de zinco.

Amostras	T(°C)	S_{BET} (m^2/g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	$D_{\text{BET}}/D_{\text{DRX}}$	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
ZnO	300	-	-	-	-	-	-	-
ZnO	400	8	125	-	-	-	-	-
ZnO	500	3	313	-	-	-	-	-
ZnO	600	1	979	87	11	37	3,24	5,20

4.2.4. Comparação entre os três precursores de Zn²⁺ usados no método Pechini

Comparando em um mesmo difratograma os resultados de difração de raios X das amostras (Figura 4.26a) preparadas com os três precursores, vemos que as amostras preparadas com acetato e nitrato de zinco apresentaram boa cristalinidade quando tratadas a 500°C. Para a amostra sintetizada via sulfato esta temperatura teve que ser elevada para 600°C, e ainda se percebe a presença de resquícios de fases secundárias. A área superficial e o tamanho da partícula são bastante afetados pela mudança do precursor, assim como na síntese por precipitação – o que sugere que há de fato uma influência do contra íon. Como podemos ver na Tabela 4.10, ao contrário do método de precipitação, as menores partículas são obtidas quando se utiliza nitrato de zinco. Na verdade, a amostra preparada via nitrato de zinco apresenta um comportamento muito semelhante ao da amostra sintetizada via acetato de zinco. Como mencionado anteriormente, isto ocorre provavelmente em virtude de em ambos os casos o precursor final ser o citrato de zinco, eliminando assim a maior parte do efeito do contra íon (visto que é o mesmo). Por outro lado, quando este contra íon é o sulfato de zinco este efeito não é totalmente eliminado. Vemos um comportamento típico para as amostras sintetizadas via sulfato, que difere das demais, mas que é constante na síntese por precipitação e por precursores poliméricos. Neste caso há uma interação mais forte entre o contra íon (sulfato) e a partícula final, que não é anulado pela formação do citrato. Esta interação é responsável pelo retardo na cristalização da fase ZnO, na eliminação das fases secundárias e na eliminação dos resíduos de síntese da superfície das partículas. Esta tendência é observada independentemente do método de síntese usado. Por outro lado, se analisarmos as amostras preparadas a partir de nitrato ou acetato podemos observar alguma influência do método de síntese. As amostras sintetizadas por Pechini parecem apresentar uma eliminação mais gradual de matéria orgânica, o que se reflete na evolução da área superficial, tamanho de partícula e tamanho de cristalito (Figura 4.23a e Tabela 4.7). Temos como resultado final (500°C) maiores valores de área superficial e tamanho de partícula. Este comportamento pode estar associado ao maior teor de matéria orgânica contido na síntese via Pechini. Um comportamento semelhante também foi observado nas sínteses por precipitação, onde as amostras sintetizadas via acetato (com maior teor de orgânicos) apresentaram a mesma tendência (maiores valores de área superficial, tamanho de partícula e menor valor de cristalinidade) que as demais. Como sugerido anteriormente, a matéria orgânica presente no precursor da síntese parece recobrir a superfície da partícula, prevenindo o crescimento e

conferindo maior estabilidade térmica. Este comportamento pode explicar porque o método Pechini tem se mostrado tão eficiente para a produção de nanopartículas com elevada estabilidade térmica e também porque, mesmo apresentando partículas com tamanho reduzido, algumas propriedades não são favorecidas.

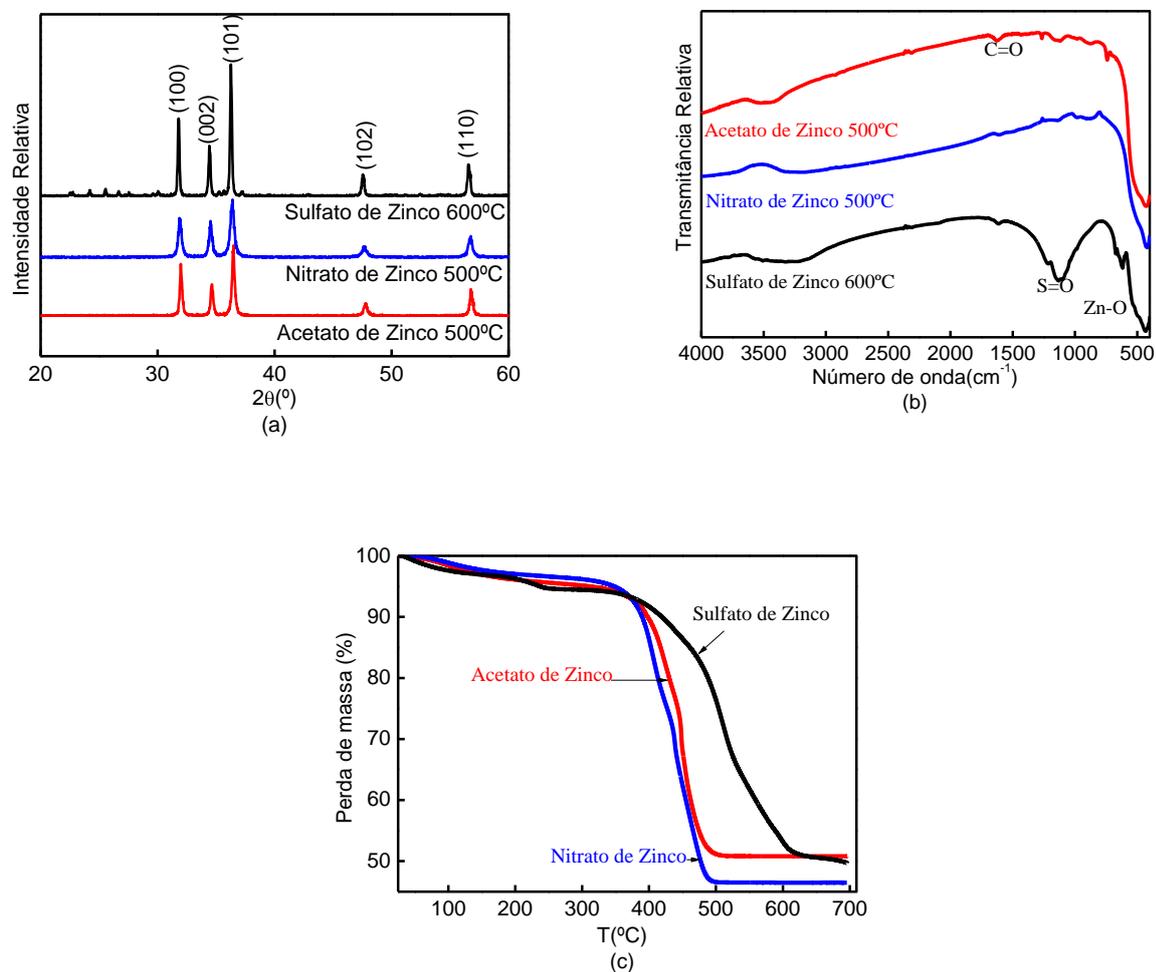


FIGURA 4.26: Comparação entre (a) os padrões de DRX e (b) FTIR de partículas de ZnO sintetizadas com Acetato, Nitrato e Sulfato de Zinco pelo método Pechini. (c) TG dos precursores.

TABELA 4.10: Características dos pós obtidos variando-se o precursor para a síntese de ZnO pelo método Pechini.

Precursor	T(°C)	S _{BET} (m ² /g)	D _{BET} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{BET} /D _{DRX}	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede	
							a	c
Acetato de Zinco	500	12	89	51	2	20	3,24	5,18
Nitrato de Zinco	500	17	64	33	2	15	3,24	5,18
Sulfato de Zinco	600	1	979	87	11	37	3,24	5,19

4.2.5. Avaliação da Atividade Fotocatalítica das partículas sintetizadas com três precursores de Zn²⁺ pelo método Pechini

Os testes fotocatalíticos utilizando as partículas de ZnO obtidas pelo método Pechini foram feitos com solução de RdB 2,5 ppm e submetidos ao sistema ZnO/UV usando as amostras de ZnO sintetizadas com os três precursores (acetato, nitrato e sulfato de zinco). A Figura 4.27 mostra o perfil de descoloração do corante em função do tempo. Pode-se observar que as partículas sintetizadas com acetato e com nitrato de zinco apresentaram comportamentos muito similares (67 e 61%, respectivamente, em 90 min), concordando com as características semelhantes de ambas mostradas na Tabela 4.10. A amostra sintetizada com sulfato de zinco mostrou uma eficiência ligeiramente inferior (49% em 90 min), mesmo mostrando melhor cristalinidade (37%). Isto pode ser devido à presença de fases secundárias nesta amostra, como foi visto na Figura 4.26a, que interferiram de forma negativa na atividade fotocatalítica como também dos grupos sulfatos presentes. ZHANG *et al.* (2005) estudaram o efeito dos íons SO₄²⁻, CO₃²⁻ e HCO₃⁻ sobre a atividade fotocatalítica de partículas de TiO₂ na redução de nitratos e mostraram que há um efeito negativo na conversão do nitrato devido a estes íons. Isto ocorre provavelmente por causa da competição entre nitrato e os íons na superfície das partículas. KOZLOV *et al.* (2003) também comprovaram uma desativação catalítica nas partículas de TiO₂ quando estudaram a degradação do dietilsulfido devido ao acúmulo de grupos SO₄²⁻ na superfície do catalisador.

A diferença entre a área superficial das amostras não consegue refletir a pequena diferença da atividade fotocatalítica ($S_{\text{acetato/nitrato}} \approx 15 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{sulfato}} = 1 \text{ m}^2/\text{g}$), confirmando a hipótese levantada de que a área superficial não é o fator preponderante na eficiência fotocatalítica (apesar de, obviamente, exercer alguma influência). O fator como presença de resíduos de síntese ligados à superfície, neste caso, foi preponderante à área superficial, corroborando os dados obtidos com síntese via precipitação.

Quando comparamos o comportamento fotocatalítico das amostras sintetizadas por Pechini com aquele das amostras sintetizadas por precipitação vemos que apesar de todas as diferenças nas características das amostras (área superficial, tamanho de partícula, cristalinidade, morfologia, aglomeração, etc) há uma semelhança nítida. De maneira geral, as amostras sintetizadas por precipitação apresentaram uma maior eficiência que as amostras sintetizadas por Pechini, provavelmente em decorrência da maior disponibilidade de sítios ativos (menor teor de orgânicos na síntese) e também porque os ensaios foram feitos em

ocasiões diferentes, mostrando que talvez a incidência de fótons provenientes da lâmpada não apresente desempenho uniforme em toda a extensão do fotoreator.

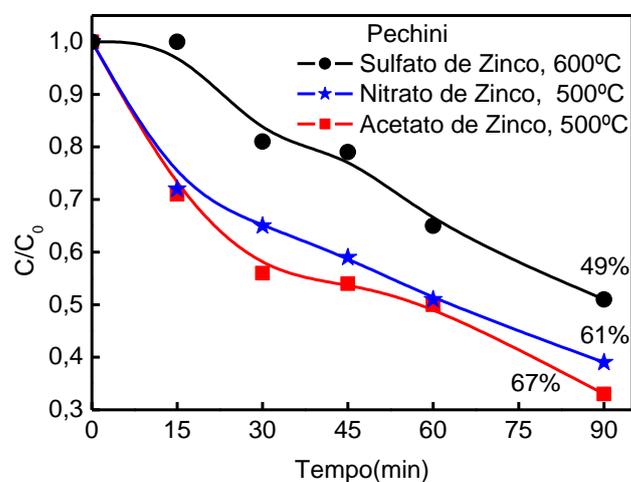


FIGURA 4.27 Perfil de descoloração da RdB sob efeito de ZnO/UV para amostras sintetizadas com três precursores de Zn^{2+} pelo método Pechini, tratadas a 500°C e 600°C. $[RdB]_0 = 2,5$ ppm; $[ZnO] = 300$ ppm.

Comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles disponíveis na literatura não é uma tarefa fácil, pois o processo de fotodegradação assistida por semicondutores depende de vários parâmetros como natureza e concentração do contaminante orgânico, concentração e tipo de semicondutor, fonte luminosa, potência e intensidade da lâmpada, pH, temperatura, etc (BYRAPPA *et al.*, 2006). Em geral, cada autor utiliza diferentes condições, o que torna bastante difícil comparar o desempenho do catalisador no processo. No entanto pode-se tentar fazer um confronto entre os resultados obtidos neste trabalho e alguns resultados encontrados na literatura. BYRAPPA *et al.* (2006) sintetizaram ZnO pelo método hidrotermal e o testaram para a degradação da rodamina B usando luz solar por um período de 180 min. Eles trabalharam variando diversos parâmetros como concentrações de rodamina variando de 6 a 34 ppm, mantendo a concentração de ZnO em 4000 ppm, bem superiores às concentrações usadas no presente trabalho. Os autores não se reportam a porcentagem de degradação, mas mostram que com o aumento da concentração de RdB há uma diminuição dos sítios ativos do ZnO levando a uma queda na eficiência fotocatalítica. Além do mais a suspensão torna-se mais turva, o que dificulta a entrada de fótons que irão excitar a partícula de ZnO, tornando a produção de radicais hidroxilas limitada.

REN *et al.* (2007) sintetizaram partículas de ZnO e testaram na degradação da rodamina B. Para isso usaram concentrações de rodamina e de ZnO de 10 e 1000 ppm, respectivamente. Usaram lâmpada de mercúrio de 400W com $\lambda=365$ nm. As amostras foram submetidas a esta luz por 1 h. Foi observado que os picos de absorção relativos à RdB desapareceram ao final de 40 min, mostrando que o sistema apresentou 100% de degradação.

WAN *et al.* (2005) sintetizaram ZnO nanocristalino e o testaram na degradação da rodamina B usando lâmpada de mercúrio 10W, concentração de rodamina 100 ppm e de ZnO 1750 ppm. Os autores mostraram através de medidas de absorbância que o pico de absorção da rodamina B desapareceu completamente ao final de 90 min.

WANG *et al.* (2008) sintetizaram ZnO com diversas morfologias e diâmetros (nanofios com diâmetro variando de 30 e 40 nm, nanopartículas com diâmetro variando de 30 a 40 nm e de 10 a 20 nm) e testaram a degradação da rodamina B usando lâmpada UV 125W. Os resultados mostraram que os nanofios apresentaram degradação de 100% ao final de 60 min. As nanopartículas com diâmetro variando de 30 a 40 nm degradaram 100% de rodamina ao final de 80 min. O mesmo resultado foi obtido com as nanopartículas com diâmetro variando de 10 a 20 nm.

KUO *et al.* (2007) sintetizaram nanofios de ZnO sobre substrato de silicone. A irradiação foi produzida por lâmpadas de mercúrio 100W em solução de rodamina B $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L e imersão do substrato. O resultado mostrou 100% de degradação da rodamina B em 300 min.

YU *et al.* (2004) sintetizaram ZnO nanométrico pelo método sol gel e testaram para a degradação da rodamina B. Para isto usaram lâmpada de mercúrio 250W como fonte de luz. Houve uma degradação de aproximadamente 80% em um intervalo de 100 min.

BAE *et al.* (2009) sintetizaram nanotubos de ZnO e testaram a sua atividade fotocatalítica sobre o corante rodamina B com concentração 1×10^{-5} mol/L. A fonte de luz usada foi lâmpada de mercúrio 500W. O resultado mostrou que houve degradação de 92% da rodamina B em um intervalo de 140 min.

ZENG *et al.* (2009) sintetizaram nanodiscos e nanofios de ZnO e testaram a atividade fotocatalítica dos mesmos. Para tanto, usaram a rodamina B como reação teste com concentração inicial $1,25 \times 10^{-5}$ mol/L. Os resultados mostraram que os nanodiscos apresentaram 100% de degradação em 8 horas e os nanofios aproximadamente 80% no mesmo intervalo.

GUO *et al.* (2010) trabalharam com a síntese de filmes de ZnO com estrutura de nanoflores e o testaram na fotodegradação da rodamina B com concentração inicial de $(2,5 \times$

10^{-7} mol/L). A suspensão foi irradiada com lâmpada UV 8 W (365 nm). O resultado mostrou 100% de degradação em cerca de 5 horas de irradiação.

ASHKARRAN *et al.* (2010) sintetizaram ZnO e testaram a atividade fotocatalítica do material usando rodamina B com concentração inicial 10^{-5} mol/L. Para isto usaram lâmpada de mercúrio 125W (254 nm) e observaram que houve 100% de degradação em 120 min.

SU *et al.* (2007) trabalharam com a síntese de ZnO pelo método sol gel e o testaram na fotodegradação do reativo brilhante azul X-BR usando luz ultravioleta. A concentração do corante foi de 30 ppm e do ZnO variou de 0,2 a 0,9 ppm. Os resultados mostraram que a porcentagem de degradação alcançou 97% com concentração de 0,7 ppm, caindo para 90% com concentração de 0,9 ppm.

Sendo assim, percebe-se que as nossas partículas possuem propriedades fotocatalíticas que não podem ser desprezadas, e que com a otimização do sistema como pH adequado, temperatura adequada, concentração pode-se chegar a valores maiores de degradação.

4.3. Síntese e caracterização de ZnO dopado com cobalto ou manganês

As propriedades ópticas, elétricas e catalíticas do óxido de zinco podem ser fortemente modificadas pela incorporação de dopantes em sua estrutura, valorizando o material para uso como fotocondutores, sensores, células solares, equipamentos óptico-eletrônicos. (BAO *et al.*, 1998; MAJUMDER *et al.*, 2003, HUANG *et al.*, 2003; XU *et al.*, 2000, LEE *et al.*, 2003, PATIL *et al.*, 2007, LEE *et al.*, 2007). Estas modificações advêm da formação de defeitos estruturais, tipicamente vacâncias e substituições reticulares, o que altera o seu band gap, acidez da superfície, mecanismos difusionais e pode criar sítios de adsorção.

Assim sendo, verificou-se a possibilidade de obtenção de nanopartículas de ZnO dopadas com cobalto ou manganês pelo método de precipitação, a partir do acetato de zinco, utilizando-se a mesma rota de síntese já descrita no Capítulo 3. Optou-se pelo uso do método de precipitação, tendo em vista que este forneceu as partículas com as melhores propriedades fotocatalíticas. O objetivo desta etapa foi obter partículas que pudessem ser sensibilizadas por diferentes comprimentos de onda, como por exemplo a luz visível. Para isto, introduzimos os íons Co e Mn nas proporções molares de 0,25; 0,5; 1,0; 5,0 e 10%. O ZnO dopado também foi caracterizado pelas técnicas já descritas.

4.3.1. Síntese de ZnO dopado com cobalto

Os pós de ZnO dopados com cobalto, foram calcinados a temperatura de 500°C por 2 horas. A Figura 4.28a ilustra o difratograma de raios X dessas amostras. Observa-se que, para todas as composições de cobalto, não houve mudanças significativas nem formação de fases secundárias, possibilitando a formação de material monofásico (dentro dos limites de detecção do equipamento utilizado). Este resultado foi observado também por SINGHAL *et al.* (2010) que estudaram as propriedades ferromagnéticas do ZnO:Co, sintetizados pela reação em estado sólido do ZnO e Co₂O₃. Os autores observaram que, para as amostras dopadas com 5% de cobalto e tratadas a 500°C/14 h não houve a formação de fases secundárias, apenas a fase correspondente ao ZnO monofásico, evidenciada por difração de raios X.

Não foi possível identificar uma variação nos parâmetros de rede, mesmo para as amostras com altos teores de cobalto. Este resultado sugere uma boa aceitação do dopante na

rede hospedeira. Por outro lado, observa-se uma tendência ao aumento da área superficial e redução no tamanho de cristalito e cristalinidade em função do teor de dopante. Estes dados podem ser observados na Tabela 4.11. A área superficial específica com 10% Co ($20 \text{ m}^2/\text{g}$) pode ser comparada ao valor obtido por LOJKOWSKI *et al.* (2009) que sintetizaram óxido de zinco nanocristalino dopado com 10% Co pelo método solvotermal. O pó obtido e calcinado a 300°C mostrou uma área superficial de $21 \text{ m}^2/\text{g}$, semelhante a nossa.

As curvas de FTIR (Figura 4.28b) mostram a presença de bandas intensas relacionadas à ligação Zn-O, apresentando também leve queda na intensidade, principalmente para 10% de cobalto. Não há alterações perceptíveis no tocante a presença de resíduos de síntese em função do teor de dopante.

Apesar de não haver alterações estruturais importantes das partículas, a introdução do dopante levou a mudanças em relação à absorção óptica das mesmas, como pode ser visto na Figura 4.28c. A curva de absorção no UV-Vis mostrou que a energia de gap diminuiu com a adição do dopante (Tabela 4.11), assim como a presença das bandas de absorção relativas ao Co^{2+} . Isto evidencia a incorporação do cobalto na estrutura do material, ou seja, o íon de Co^{2+} deve substituir o íon de Zn^{2+} na rede hexagonal do óxido de zinco. PALACIOS *et al.* (2010) fazendo um estudo teórico das propriedades ópticas do ZnO dopado com cobalto ou cádmio, observaram igualmente que com o aumento na concentração de Co^{2+} (2, 4, 8 e 17%) houve uma queda no gap do material assumindo valores de 1,9; 1,7, 1,3 e 1,0 eV, respectivamente.

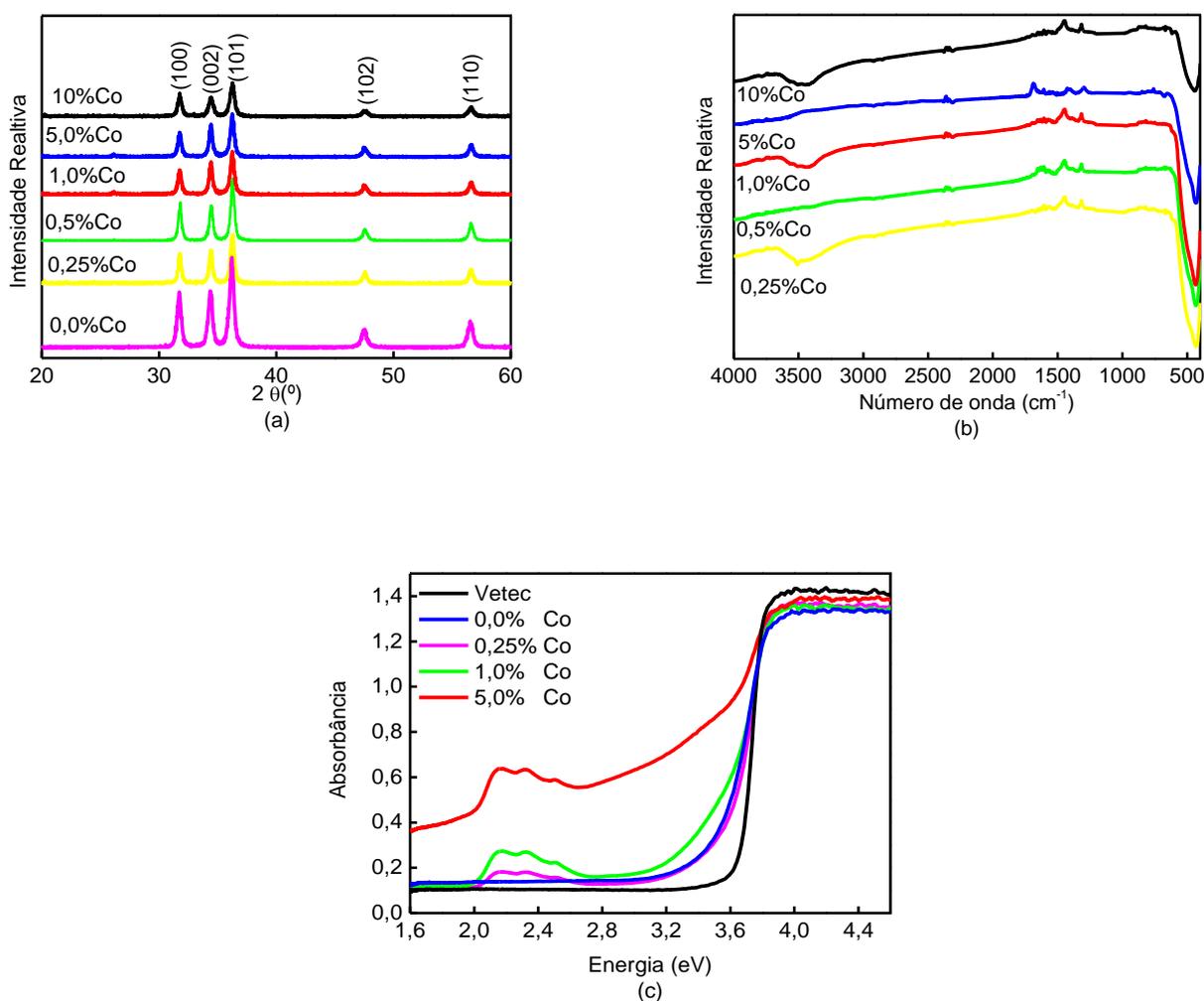


FIGURA 4.28: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR e (c) Curva de Absorbância de partículas de ZnO:Co sintetizadas pelo método de precipitação usando acetato de zinco como fonte de Zn^{2+} .

TABELA 4.11: Características das amostras dopadas com cobalto e sintetizadas pelo método de precipitação usando como precursor de Zn^{2+} acetato de zinco.

Dopante (%)	T(°C)	S_{BET} (m ² /g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	E_{gap} (eV)	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
0,00	500	11	96	25	3,55	34	3,25	5,21
0,25	500	13	82	34	3,55	24	3,25	5,20
0,50	500	12	88	34	-	19	3,25	5,22
1,00	500	15	72	32	3,47	17	3,25	5,22
5,00	500	15	72	32	3,20	17	3,25	5,22
10,0	500	20	52	27	-	13	3,25	5,19
Vetec®	-	5	208	83	3,65	100	3,25	5,20

As morfologias das amostras dopadas com 0,25; 1,0; 5,0 e 10,0% de cobalto podem ser vistas na Figura 4.29. Observa-se a formação de partículas pseudo-esféricas agregadas e de tamanhos variados, um tanto sinterizadas que se densificam com a adição de 10% Co.

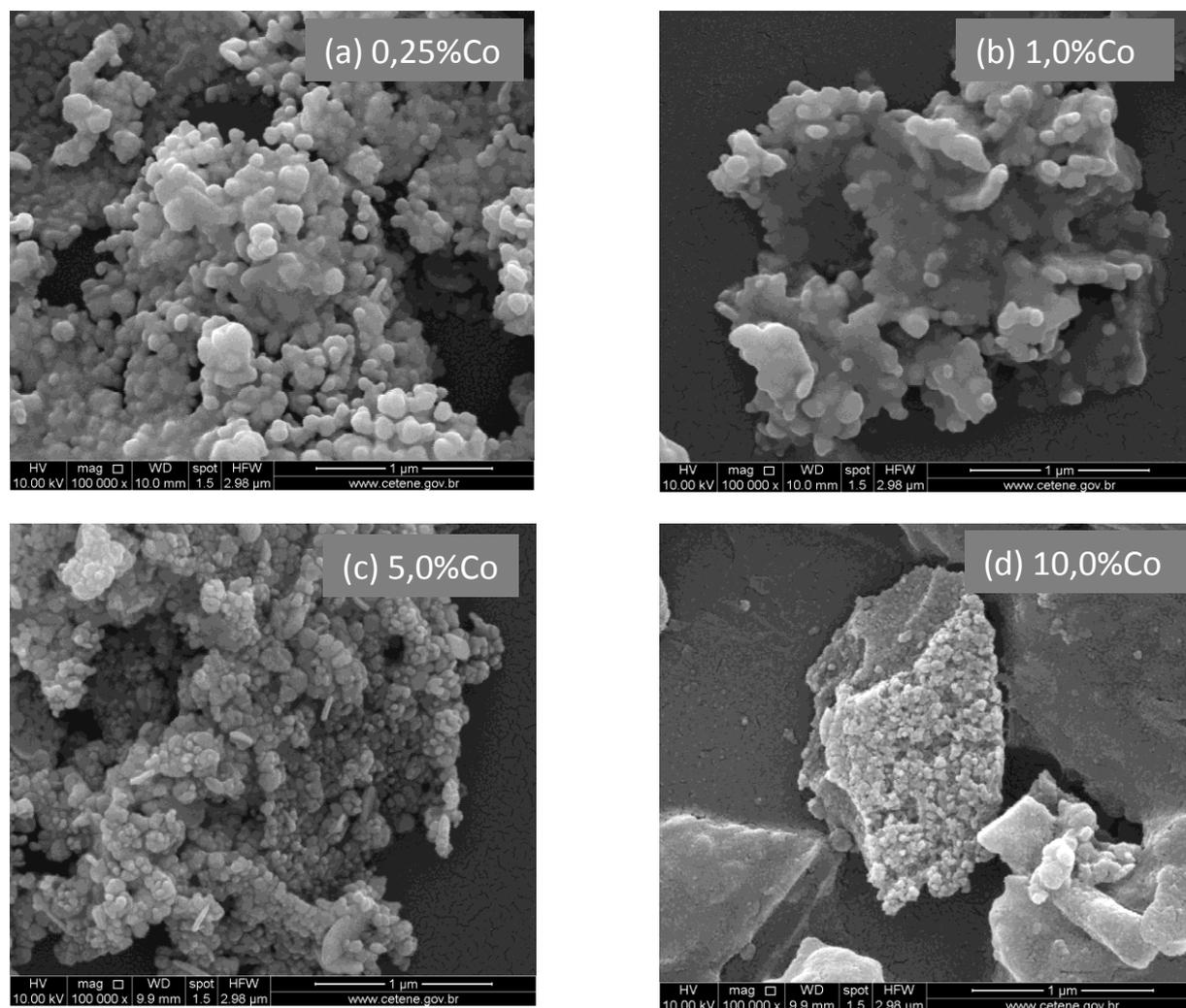


FIGURA 4.29: MEV das amostras dopadas com cobalto e sintetizadas pelo método de precipitação (0,025 mol/L, 500°C).

MAENSIRI *et al.* (2006) investigaram a síntese de ZnO dopado com 10% de cobalto pelo método Pechini, sendo o tratamento térmico variando de 500 a 800°C. Como no nosso caso, os resultados de difração de raios X mostraram picos bem definidos, característicos do ZnO monofásico, ou seja, não houve surgimento de fases secundárias devido à dopagem. Isto implica que a estrutura da wurtzita não foi afetada por causa da substituição do Zn pelo Co. O tamanho médio do cristalito (38 ± 22 nm) foi levemente superior ao nosso (27 nm). Diferentemente dos nossos resultados, a amostra tratada a 500°C mostrou ainda bandas, no espectro de infravermelho, bem intensas por causa da matéria orgânica. O espectro de

absorção no UV-Vis mostrou duas bandas de absorção em 380 nm (3,27 eV) e em 376 nm (3,3 eV) devido à incorporação do cobalto na estrutura do ZnO e que foram interpretadas como sendo a transição interna d-d do cobalto. Picos adicionais foram observados nas posições 1,88; 2,04 e 2,18 eV que foram identificados como sendo as transições eletrônicas envolvendo o nível 3d do Co em coordenação tetraédrica: [${}^4A_2(F) \rightarrow {}^2E(G)$], [${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$] e [${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4A_1(G)$] devido a substituição de Co^{2+} em sítios ocupados pelo Zn^{2+} na estrutura hexagonal do ZnO. A morfologia das partículas é bem semelhante a nossa.

ANEESH *et al.* (2010) estudaram o crescimento de nanoflores de ZnO dopado com cobalto via método hidrotermal (100°C/3h). Usaram como precursores acetato de zinco (0,3-1,0 mol/L), hidróxido de amônio e nitrato de cobalto (0,001-0,01 mol/L). Semelhante aos nossos resultados, os difratogramas mostraram picos referentes à estrutura hexagonal da wurtzita, monofásico, sem o surgimento de fases secundárias devido à incorporação do dopante. Ou seja, a estrutura hexagonal não foi modificada. No entanto, foi observado que com o aumento da concentração de dopante os picos se deslocam para ângulos mais altos. Os autores concluíram que isto ocorre porque o raio iônico do Co (0,72 Å) é menor que o raio iônico do Zn (0,74 Å) e isto implica em uma mudança nos parâmetros de rede, que também aumentam com o aumento da concentração do dopante por causa da substituição do Co pelo Zn na estrutura do material. Entretanto, esta afirmação não foi acompanhada de resultados concretos, ou seja, os autores não mostraram os resultados dos parâmetros de rede. O espectro de reflectância difusa mostrou duas bandas de absorção: um pico de absorção intenso na região ultravioleta, devido a transição entre bandas do ZnO, e uma banda fraca na região visível (1,8 a 2,3eV), devido a transição interna d-d do cobalto. Foram observados três picos nas posições 1,89; 2,03 e 2,19 eV que foram identificados como sendo as transições internas [${}^4A_2 \rightarrow {}^2T_1(G)$], [${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$] e [${}^4A_2 \rightarrow {}^2A_1(G)$] devido a substituição de Co^{2+} em sítios ocupados pelo Zn^{2+} na estrutura hexagonal do ZnO. No nosso caso estes picos se mostraram em posições deslocadas para energias maiores (2,15; 2,32 e 2,51eV). Os autores também observaram, a exemplo do nosso trabalho, uma diminuição no band gap do material (3,44; 3,36 e 3,32 eV) relacionada ao aumento na dopagem. A morfologia das amostras é bastante diferente das nossas, pois apresentam a forma de bastões que se organizam formando flores.

HAN *et al.* (2010) estudaram as distorções causadas pela incorporação de 1% em mol de Co^{2+} na cadeia do ZnO, pelo método de co-precipitação usando acetato de zinco, nitrato de cobalto e hidróxido de sódio. O pó obtido foi aquecido a 400°C durante 5min. Os autores trabalharam com dois tipos de amostras. A amostra A foi calcinada a 1200°C/2 h e amostra B também foi calcinada a 1200°C/2 h, mas com um estágio adicional de calcinação a 800°C/12

h. Esta segunda etapa de calcinação foi para a conversão do Co^{2+} a Co^{3+} , criando assim, os defeitos na estrutura do material. Da mesma forma que ANEESH *et al.* (2010), os autores observaram que, em ambas as amostras, o espectro de reflectância difusa mostrou picos devido à absorção do Co^{2+} em 1,88; 2,02 e 2,22 eV. Estes picos também foram relacionados à transição eletrônica d-d do $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ localizados no sítio Zn^{2+} .

4.3.2. Síntese de ZnO dopado com manganês

Uma segunda série de amostras foi sintetizada utilizando-se Mn como dopante. As concentrações do dopante foram as mesmas usadas para o cobalto, ou seja, 0,25; 0,5; 1,0; 5,0 e 10% em mol. Os pós de ZnO dopados com manganês também foram calcinados a temperatura de 500°C por 2 horas. A Figura 4.30a ilustra o difratograma de raios X dessas amostras. Observa-se também picos bem definidos, característicos de óxido de zinco, sem formação de fases secundárias, para todas as concentrações de manganês. SAGAR *et al.* (2010) também observaram este mesmo comportamento quando estudaram a dopagem de ZnO com 1, 2, 4 e 8% de manganês. Os autores também comprovaram um aumento nos parâmetros de rede porque o raio iônico do Zn^{2+} é 0,74 Å, bem menor quando comparado com o raio iônico Mn^{2+} que é 0,83 Å, ambos em ligações tetraédricas. Os autores afirmam também que o Mn é conhecido por ocupar os sítios do Zn sem mudar a estrutura hexagonal do material. SCHLENKER *et al.* (2008) observaram uma pequena variação nos ângulos de difração quando da incorporação de 3% de manganês na cadeia do ZnO. Aqui não notamos uma tendência clara para evolução das características (parâmetros de rede, S_{BET} , cristalinidade relativa, tamanho de cristalito, etc. (Tabela 4.12) em função do teor de dopante. Comparando a área superficial com os valores obtidos por LOJKOWSKI *et al.* (2009) que sintetizaram óxido de zinco nanocristalino dopado com 5% (50 m²/g) e 10% (41 m²/g) de manganês pelo método solvotermal a 300°C, temos que os nossos valores, para a mesma porcentagem foram de 11 e 14 m²/g. No nosso caso esta área superficial foi mais baixa porque o tratamento térmico foi maior (500°C), favorecendo esta diminuição. Os parâmetros de rede também não foram alterados em função da presença do dopante. As curvas de FTIR (Figura 4.30b) mostram a presença de bandas intensas relacionadas à ligação Zn-O, mas para a amostra com 10% de manganês esta intensidade diminuiu consideravelmente.

Por outro lado, os espectros de absorção na região UV-Vis mostram um deslocamento na curva de absorção (Figura 4.32c), evidenciando uma leve diminuição na energia de gap

(Tabela 4.12) para as composições estudadas. Isto pode ser considerado um forte indício da incorporação do manganês na estrutura do ZnO, apesar de não vermos alteração nos parâmetros de rede da estrutura. MERA *et al.* (2010) estudaram a síntese de ZnO dopado com 5, 10, 20 e 30% de manganês pelo método Pechini. Os autores, como no presente trabalho, também observaram um decréscimo no band gap de 3,1 para 2,94 eV quando a dopagem foi de 10 e 30%, respectivamente.

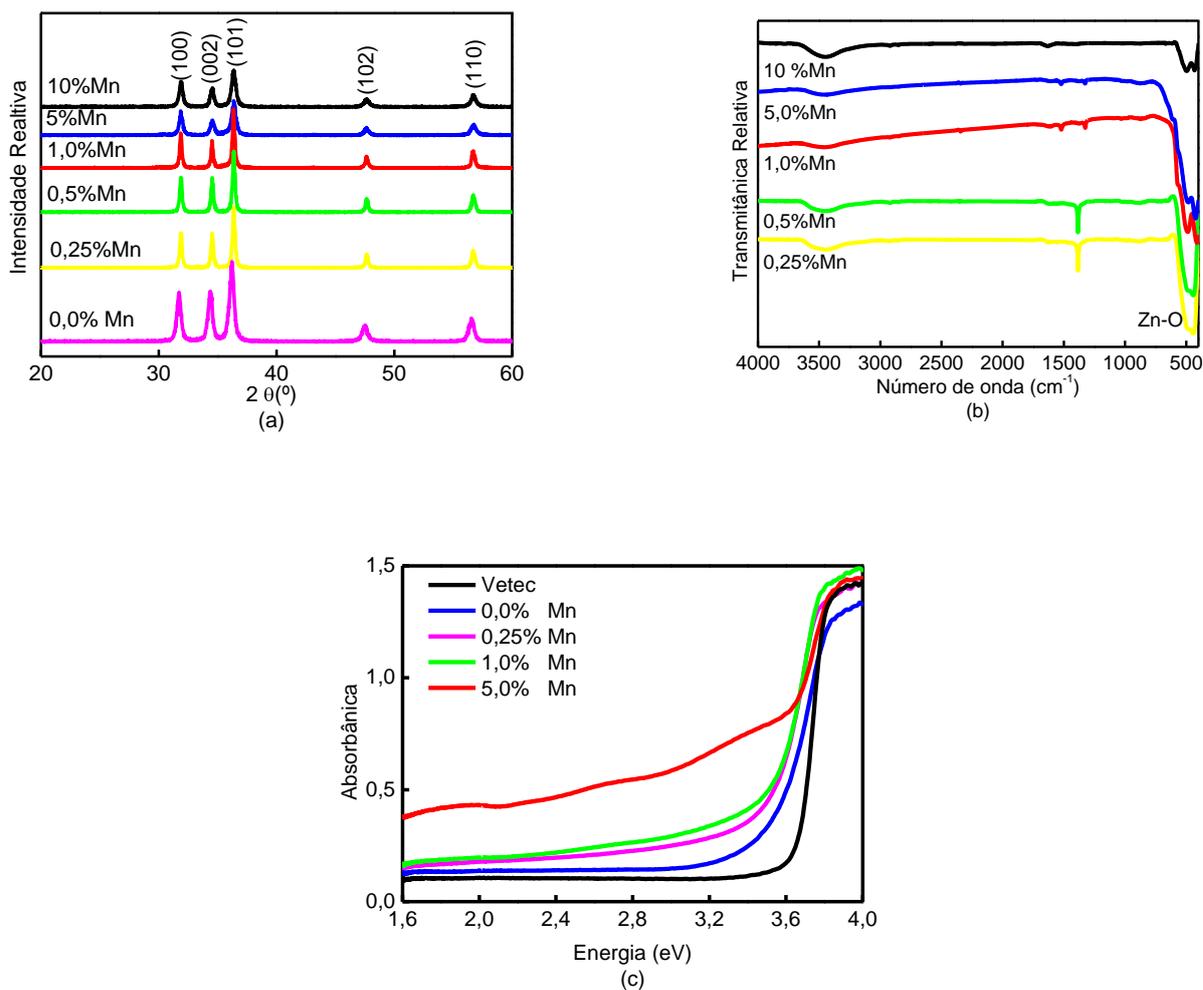


FIGURA 4.30: (a) Padrão de DRX, (b) FTIR e (c) Curva de Absorbância de partículas de ZnO:Mn sintetizadas pelo método de precipitação usando acetato de zinco como fonte de Zn^{2+} .

TABELA 4.12: Características das amostras dopadas com manganês e sintetizadas pelo método de precipitação usando acetato de zinco como precursor de Zn^{2+} .

Mn (%)	T(°C)	S_{BET} (m^2/g)	D_{BET} (nm)	D_{DRX} (nm)	E_{gap} (eV)	Cristalinidade (%)	Parâmetros de rede (Å)	
							a	c
0,00	500	11	96	25	3,55	34	3,25	5,21
0,25	500	10	104	34	3,47	41	3,25	5,20
0,50	500	13	79	54	-	26	3,24	5,20
1,00	500	13	206	30	3,47	16	3,24	5,20
5,00	500	11	100	30	3,37	15	3,25	5,19
10,0	500	14	78	57	-	25	3,24	5,19
Vetec [®]	-	5	208	83	3,65	100	3,25	5,20

A morfologia das amostras dopadas com 0,25; 1,0; 5,0 e 10,0% de manganês podem ser vistas na Figura 4.31. Observa-se que com o aumento do dopante há a formação de partículas maiores e sinterizadas. Segundo HAN *et al.* (2000) a dopagem com Mn promove o crescimento do grão de ZnO durante o processo de sinterização, mas não há uma mudança significativa na morfologia do mesmo. No seu trabalho houve um crescimento regular do grão em todas as direções, sendo que a distribuição de tamanho de grão se alarga com o aumento da quantidade de Mn. Segundo WANG e co-autores (2006), a presença de pequenas quantidades de íons Mn (2%) influencia no processo de crescimento dos cristais, resultando em nanocristais mais alongados.

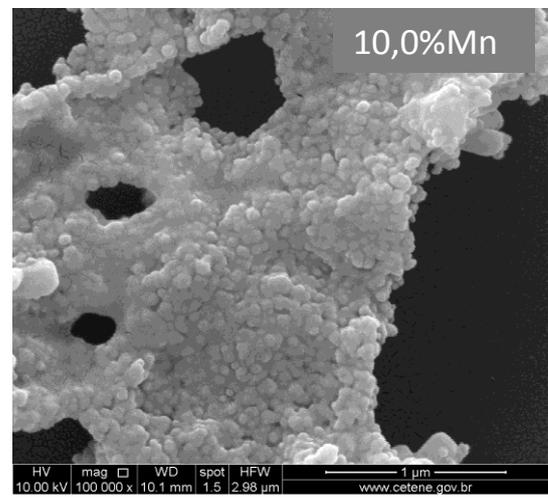
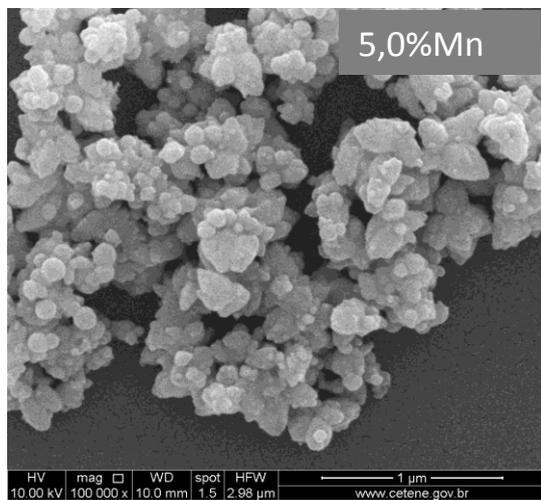
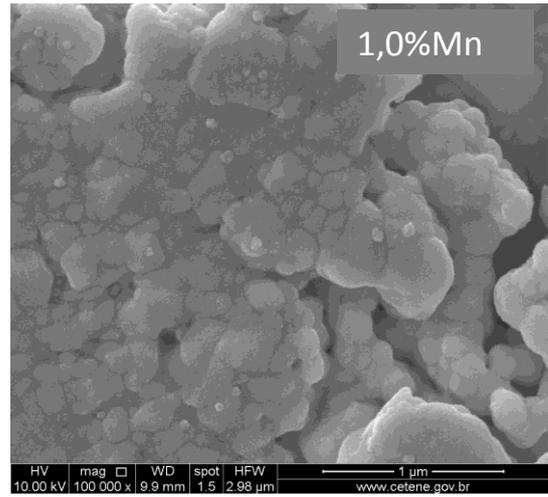
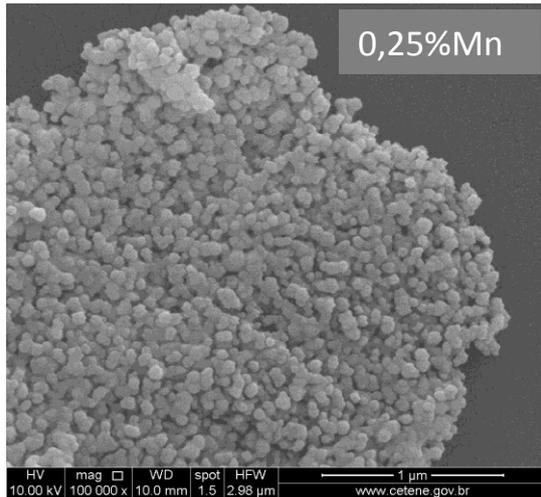


FIGURA 4.31: MEV das amostras dopadas com manganês e sintetizadas pelo método de precipitação (0,025 mol/L, 500°C).

4.3.3. Avaliação da Atividade Fotocatalítica das partículas dopadas com Co ou Mn sintetizadas pelo método de Precipitação

Os testes fotocatalíticos utilizando as partículas de ZnO dopadas com cobalto ou manganês foram feitos, a exemplo dos outros testes, com solução de RdB 2,5 ppm e submetidos à radiação UV. As Figuras 4.32a e b mostram os perfis de descoloração do corante em função do tempo. Para as amostras dopadas com Co, podemos observar que, a exceção da amostra dopada com 5% em mol, há uma tendência a redução na eficiência fotocatalítica em função do teor de dopante. Para as amostras com menores concentrações de dopante (até 0,5% em mol) nenhum efeito relacionado ao dopante pode ser percebido (comportamento muito similar à amostra pura). No caso das partículas dopadas com manganês não há uma tendência clara. Tendo em vista que o erro associado a estas medidas é relativamente alto, pois depende de diversos fatores como a dispersão das partículas, variações térmicas, etc., acredita-se que todas as amostras dopadas com Mn mostraram um comportamento similar, se observado apenas uma dispersão aleatória dos dados. Não é possível correlacionar os efeitos fotocatalíticos a alterações no band gap, pois ambas as séries de amostras mostram a mesma tendência de evolução para o gap, mas comportamentos diferentes para a fotocatalise.

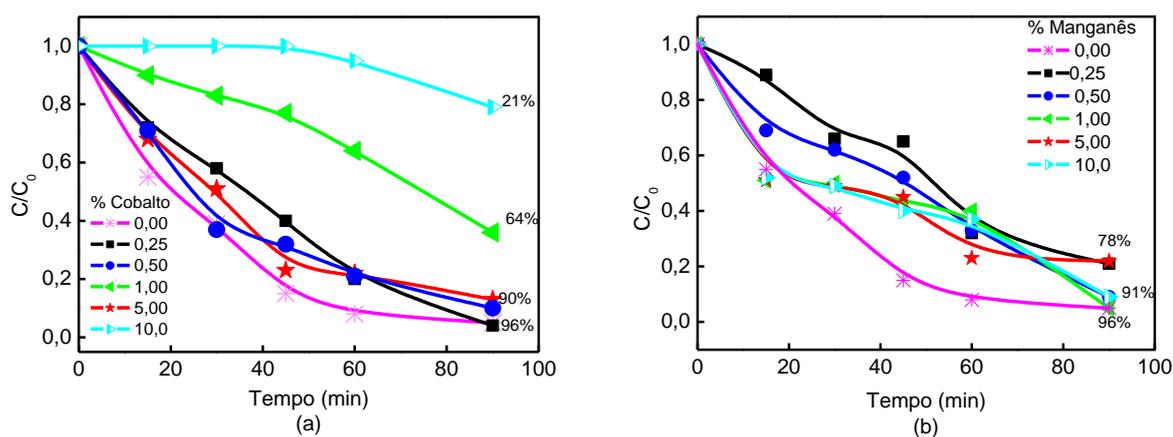


FIGURA 4.32: Perfil de descoloração da RdB sob efeito de ZnO/UV para amostras dopadas com (a) cobalto ou (b) manganês, sintetizadas pelo método de Precipitação e tratadas a 500°C. $[RdB]_0 = 2,5$ ppm; $[ZnO:Co/Mn] = 300$ ppm.

Apesar de não haver uma tendência clara para a evolução da eficiência fotocatalítica em função da dopagem, como há uma alteração nos valores de BG, testou-se a atividade fotocatalítica das amostras quando expostas a radiação visível. Esperava-se que com a diminuição do band gap as amostras pudessem ser sensibilizadas por uma radiação menos energética, o que representa um ganho econômico e ambiental quando se pensa em aplicações futuras em maior escala. Este tipo de efeito já foi descrito na literatura. ULLAH *et al.* (2008) observaram que a atividade fotocatalítica do ZnO:Mn usando como fonte de radiação luz visível foi muito mais rápida (5 min para descolorir 50% de azul de metileno) em comparação com os sistemas que se utilizou luz UV (> 20 min). Sendo assim, tentou-se fazer alguns ensaios com luz visível, no entanto, em cinco horas de incidência de luz, não houve qualquer mudança na cor da RdB.

TSUZUKI *et al.* (2009) investigaram a atividade fotocatalítica do ZnO dopado com 1, 3 e 5% de manganês. O estudo de difração de raios X mostrou, como no presente trabalho, uma diminuição na intensidade dos picos, de acordo com o aumento da dopagem, para amostras tratadas a 300°C. O tamanho do cristalito diminuiu levemente de 11 para 9 nm e houve aumento na área superficial, de 49 para 78 m²/g. Os autores concluíram que o dopante inibe o crescimento do cristal e favorece a sinterização entre os grãos durante o tratamento térmico. Houve um leve aumento nos parâmetros de rede. Isto se deve ao fato de que os íons Mn²⁺ possuem tamanho maior (0,066 nm) quando comparado com Zn²⁺ (0,060 nm), causando expansão na célula unitária. No entanto, a saturação foi atingida com 3% de Mn, significando que acima deste valor o excesso precipita sobre a superfície das partículas. A atividade fotocatalítica das amostras foi investigada usando rodamina B como corante teste. Para um tempo de irradiação de luz solar de 120 min a amostra pura mostrou melhor descoloração em relação às amostras dopadas, mostrando, como na presente tese, que a dopagem diminui a eficiência fotocatalíticas das partículas de ZnO.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

No capítulo dos objetivos foi dito que o principal foco deste trabalho seria verificar a influência de parâmetros como método de síntese, concentração de reagentes, temperatura, dopagem, precursor sobre a obtenção de nanopartículas de ZnO, e como a variação de tais parâmetros pode afetar as características das partículas (morfologia, área superficial, tamanho) influenciando também nas propriedades fotocatalíticas das mesmas. De um modo geral toda esta proposta foi cumprida e fazendo um apanhado de todos os resultados obtidos (uns presumíveis, outros surpreendentes), podemos concluir que:

- ❖ A síntese pelo método de precipitação é interessante por apresentar etapas simples e baixo custo. Embora não se obtenha no momento da precipitação o produto desejado, é possível obtê-lo através de tratamentos térmicos a baixas temperaturas. Após o tratamento térmico são obtidas partículas nanométricas com boa uniformidade. A técnica Pechini, igualmente nos fornece um precursor para obtenção de ZnO via tratamento térmico, embora este tratamento seja feito em temperaturas bem maiores que no método de precipitação. Este método nos permite obter um rendimento maior de reação, gerando uma maior quantidade de pó, quando comparado com a precipitação, mas como foi visto pela técnica de FTIR, também gera maior quantidade de matéria orgânica adsorvidas na superfície das partículas. Além de gerar partículas maiores e sinterizadas o que a princípio não é adequado para a para a fotocatalise.
- ❖ Foi possível estabelecer uma correlação entre o teor de resíduos orgânicos ligados à superfície das partículas (derivado do método de síntese utilizado), suas características estruturais (área superficial, tamanho de partícula, cristalinidade, etc.) e sua atividade fotocatalítica. Os resíduos orgânicos apresentam um efeito de prevenção do crescimento, o que confere às partículas maior estabilidade térmica, mas também induzem uma redução na atividade fotocatalítica, provavelmente em virtude da redução do número de sítios ativos disponíveis. Esta tendência pôde ser observada para as amostras preparadas tanto por precipitação quanto pelo método Pechini.
- ❖ O precursor de Zn²⁺ também mostrou influência nas características das partículas. Quando a síntese foi feita por precipitação, o uso de nitrato levou a formação de partículas grandes,

provavelmente em função da possibilidade de crescimento originada pela fácil eliminação dos resíduos de síntese. Quando a síntese foi feita pelo método Pechini, este efeito não pôde ser percebido, muito provavelmente em função da formação do citrato de zinco. As amostras sintetizadas a partir do sulfato do zinco mostraram um comportamento particular, provavelmente devido à forte incorporação dos íons sulfato a estrutura do ZnO.

- ❖ Apesar das diferenças observadas nas características das partículas, não foi possível observar grandes alterações no comportamento fotocatalítico. Isto pode ser atribuído ao fato de que as amostras escolhidas para a realização dos testes fotocatalíticos apresentam cristalinidade semelhante. Foi demonstrado que a cristalinidade das partículas é um fator preponderante à área superficial.
- ❖ Quando comparamos a atividade fotocatalítica das amostras preparadas por precipitação àquela das amostras preparadas pelo método Pechini, observamos que as primeiras exibem maior eficiência. Como explicado anteriormente, isto está correlacionado ao teor de resíduos orgânicos proporcionado pela rota sintética;
- ❖ No caso das amostras dopadas, podemos observar que as partículas dopadas com cobalto mostram uma certa redução na eficiência fotocatalítica em função do teor de dopante. Já as partículas dopadas com manganês não mostram uma tendência clara. Infelizmente, não foi observada a ativação fotocatalítica das amostras dopadas com maiores comprimentos de onda, apesar das alterações nos valores de band gap.

CAPÍTULO 6

6. PERSPECTIVAS

A síntese de ZnO com vistas à fotocatalise possui campo muito vasto. Outros métodos podem ser testados bem como outros precursores de zinco, como por exemplo, o cloreto de zinco. A fotocatalise ainda não foi totalmente explorada e as partículas de ZnO podem ser testadas na descoloração de outros corantes, de efluentes reais, efluentes contaminados por petróleo, etc. Reatores com outras configurações também podem ser testados, como por exemplo, reator em fluxo, com vistas à otimização do processo. As suspensões sintetizadas pelos métodos aqui apresentados podem ser usadas para deposição de filmes ou podem ser imobilizadas sobre substratos cerâmicos e o seu reuso pode ser explorado. Além do mais, as partículas podem ser exploradas quanto a outras aplicações como sensores, tintas, protetores solares, etc.

CAPÍTULO 7

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKYOL, A.; YAMAZ, H.C.; BAYRAMOGLU, M. “Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions” *Applied Catalysis B: Environmental* 54 (2004) 19-24.

ANEESH, P. M.; CHERIAN, C. T.; JAYARAJ, M. K.; ENDO, T. “Co²⁺ doped ZnO nanoflowers grown by hydrothermal method.” *Journal of the Ceramic Society of Japan* 118 (2010) 333-336.

ANJOS, M. A.; TAVARES, E. T. T.; OLIVEIRA, L. M.; MENDES, A. S. “Pequeno Glossário de Nanotecnologia”, Ministério da Ciência e Tecnologia, Secretaria de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação, Coordenação-Geral de Micro e Nanotecnologias, Setembro de 2006.

ASHKARRAN, A. A.; ZAD, A. I.; MAHDAVI, S. M.; AHADIAN, M. M. “Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared via submerged arc discharge method.” *Applied Physics A* (2010) 100: 1097–1102.

ASSADI, M. H. N.; ZHANG, Y. B.; LI, S. “Predominant role of defects in magnetic interactions in codoped ZnO:Co.” *Journal of Physics: Condensed Matter* 22 (2010) 296004.

ATKINS, P., PAULA, J. “Físico- Química”, vol. 2. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2002.

BAHNEMANN, D. W.; KORMANN, C.; HOFFMANN, M. R. “Preparation and characterization of quantum size zinc-oxide - a detailed spectroscopic study”. *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 3789-3798.

BAE, J.; HAN, J. B.; ZHANG, X.; WEI, M.; DUAN, X.; ZHANG, Y.; WANG, Z. L. “ZnO Nanotubes grown at low temperature using Ga as catalysts and their enhanced Photocatalytic Activities.” *Journal of Physical Chemical C* (2009) 113, 10379–10383.

BAO, D., GU, H. AND KUANG, A. “Sol-gel-derived c axis oriented ZnO thin films.” *Thin Solid Films* 312 (1998) 37-39.

BARBOSA, R.; COSTA, E. G.; VIEIRA, L. G. F.; SILVA, A. E. D. “Efeito do ZnO obtido pelo método sol-gel na microestrutura e nas propriedades elétricas dos varistores.” *Jornadas SAM – CONAMET - AAS* (2001) 1167-1174.

BARROS, B. S.; BARBOSA, R.; SANTOS, N. R.; BARROS, T. S.; SOUZA, M. A. "Synthesis and X-ray Diffraction Characterization of Nanocrystalline ZnO Obtained by Pechini Method." *Inorganic Materials* 42 (2006) 1348–1351.

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R. "Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst". *Journal of Materials B* 133 (2006) 226-232.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers." *Journal American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.

BRUS, L. "Electronic wave-functions in semiconductor clusters - experiment and theory". *Journal of Physical Chemistry* 12 (1986) 2555.

BYRAPPA, K.; SUBRAMANI, A. K.; ANANDA, S; RAI, K. M. L.; DINESH, R.; YOSHIMURA, M. "Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO." *Bulletin Material Science* 29 (2006) 433–438.

CALLISTER, Jr., *Introdução da Ciência e Engenharia de Materiais*, New York, NY, 2002.

CASQUEIRA, R. G.; SANTOS, S. F. "Pigmentos Inorgânicos: Propriedades, Métodos de Síntese e Aplicações." *Série Rochas e Minerais Industriais* 12, Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2008.

CHAKRABARTI, S.; DUTTA, B.K. "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst". *Journal of Hazardous Materials B* 112 (2004) 269–278.

CHEN, C.; LIU, P.; LU, C. "Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method." *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 509–513.

CHEN, F.; ZHAO, J.; HIDAKA, H. "Adsorption factor and photocatalytic degradation of dye-constituent aromatics on the surface of TiO₂ in the presence of phosphate anions." *Research on Chemical Intermediates* 29 (2003) 733-748.

CHOPPALI W. U.; GORMAN, B.P. "Controlling the Morphology of Polymeric Precursor-derived ZnO Flower-Like Structures." *Journal of American Ceramic Society* 90 (2007) 433–442.

COLÓN, G.; HIDALGO, M. C.; MACÍAS, M.; NAVÍO, J. A. "Enhancement of TiO₂/C photocatalytic activity by sulfate promotion." *Applied Catalysis A: General* 259 (2004) 235–243.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, A.; MARTINEZ, C. “The effect of sulfation conditions and activation temperature of sulfate-doped ZrO_2 , TiO_2 and SnO_2 catalysts during isobutane/2-butene alkylation.” *Applied Catalysis A: General* 144 (1996) 249-268.

COMPARELLI, R.; FANIZZA, E.; CURRI, M. L.; COZZOLI, P.D. ; MASCOLO, G.; AGOSTIANO, A. “UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates.” *Applied Catalysis B: Environmental* 60 (2005) 1–11.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-JR, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. “Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini” *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 2 (2007) 14-19.

DANESHVAR , N.; SALARI, D., KHATAEE, A.R. “Photocatalytic degradation of azo acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 .” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 317–322.

DANESHVAR , N.; SALARI, D., KHATAEE, A.R. “Photocatalytic degradation of azo acid red 14 in water: investigation of the effect operational parameters.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157 (2003) 111-116.

DANIELE, S.; GHAZZAL, M. N.; HUBERT-PFALZGRAF, L. G.; DUCHAMP, C.; GUILLARD, C.; LEDOUX, G. “Preparations of nano-particles, nano-composites and fibers of ZnO from an amide precursor: Photocatalytic decomposition of $(CH_3)_2S_2$ in a continuous flow reactor.” *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 2210–2218.

DEKA, S.; JOY, P. A., “Electronic structure and ferromagnetism of polycrystalline $Zn_{1-x}Co_xO$ ($0 \leq x \leq 0.15$).” *Solid State Communications* 665-669 (2005) 134.

DEM’YANETS, L. N.; LYUTIN, V. I. “Status of hydrothermal growth of bulk ZnO: Latest issues and advantages”. *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 993-999.

DEVI, G. S.; SUBRAHMANYAMA, V. B.; GADKARI, S. C.; GUPTA, S. K. “ NH_3 gas sensing properties of nanocrystalline ZnO based thick films.” *Analytica Chimica Acta* 568 (2006) 41–46.

DHAGE, S. R., PASRICHA, R., RAVI, V. “Synthesis of fine particles of ZnO at $100^\circ C$ ”. *Materials Letters* 59 (2005) 779–781.

DING-HONG, G.; LI, H.; CHUN-LEI, S.; HAO-JIE, F.; REN-XI, Z.; HUIQI, H. "Photo-degradation of Rhodamine B Dye Using a Microwave Electrodeless UV Lamp (MWUUVL)." *Journal of Fudan University (Natural Science)* 6 (2006)

DURÁN, P.; CAPEL, F.; TARTAJ, J.; MOURE, C. "Low-temperature fully dense and electrical properties of doped-ZnO varistors by a polymerized complex method." *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002) 67–77.

FU, Y. S.; DU, X. W.; SUN, J.; SONG, Y. F.; LIU, J. "Kinetics controlled growth of quasi-spherical ZnO single crystal in homogeneous solutions." *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 527–531.

GHULE, A. V.; LO, B.; TZING, S. H.; GHULE, K.; CHANG, H.; LING, Y. C. "Simultaneous thermogravimetric analysis and in situ thermo-Raman spectroscopic investigation of thermal decomposition of zinc acetate dihydrate forming zinc oxide nanoparticles." *Chemical Physics Letters* 381 (2003) 262–270.

GRASSET, F., LAVASTRE, O., BAUDET, C., SASAKI, T., HANEDA, H. "Synthesis of alcoholic ZnO nanocolloids in the presence of piperidine organic base: Nucleation-growth evidence of $Zn_5(OH)_8Ac_2 \cdot 2H_2O$ fine particles and ZnO nanocrystals". *Journal of Colloid and Interface Science* 317 (2008) 493–500.

GUO, X.; ZHAO, Q.; LI, R.; PAN, H.; GUO, X.; YIN, A.; DAÍ, W. "Synthesis of ZnO nanoflowers and their wettabilities and photocatalytic properties." *Optics Express* 18 (2010) 18401-18406.

HAMEDANI, N. F.; FARZANEH, F. "Synthesis of ZnO Nanocrystals with Hexagonal (Wurtzite) Structure in Water Using Microwave Irradiation." *Journal of Sciences Islamic Republic of Iran* 17 (2006) 231-234.

HAN, J.; MANTAS, P. Q.; SENOS, A. M. R. "Grain growth in Mn-doped ZnO." *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2753-2758.

HAN, T.P.J.; VILLEGAS, M.; PEITEADO, M.; CABALLERO, A.C.; RODRÍGUEZ, F.; JAQUE, F. "Low-symmetry Td-distorted Co^{2+} centres in ceramic ZnO:Co." *Chemical Physics Letters* 488 (2010) 173–176.

HARIHARAN, C. "Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisted". *Applied Catalysis A: General* 304 (2006) 55-61.

HE A. G.; CAI, J.H.; NIB, G. "ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method." *Materials Chemistry and Physics* 110 (2008) 110–114.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis". *Chemical Review* 95 (1995) 69-96.

HORIKOSHI, S.; HIDAKA, HISAO “Environmental Remediation by an integrated Microwave/UV-Illumination method. 1. microwave-assisted degradation of Rhodamine-B dye in aqueous TiO₂ dispersions.” *Environment Science Technology* 36 (2002) 1357-1366.

HUANG, Y., LIU, M., LI, Z., ZENG, Y. AND LIU, S. “Raman spectroscopy study of ZnO-based ceramic films fabricated by novel sol-gel process.” *Material Science Engineering B* 97 (2003) 111-116.

HU, Y.; CHEN, H.J. “Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process”. *Journal of Nanoparticles Research* 10 (2008) 401–407.

HU, Z.; RAMIREZ, D. J. E.; CERVERA, B. E. H.; OSKAM. G.; SEARSON, C. P. “Synthesis of ZnO nanoparticles in 2-propanol by reaction with water.” *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 11209-11214.

ISHIOKA, T.; SHIBATA, Y.; TAKAHASHI, M.; KANESAKA, I.; KITAGAWA, Y.; NAKAMURA, K. T. “Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates I. Zinc acetate dihydrate” *Spectrochimica Acta Part A* 54 (1998) 1827–1836.

IVANOV, V. K.; SHAPOREV, A. S.; SHARIKOV, F. Y.; BARANCHIKOV, A. Y. “Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts.” *Superlattices and Microstructures* 42 (2007) 421–424.

JAE, H., HYOJIN, K., DOJIN, K., SOON, G., WOONG, K. C., “Optical and magnetic properties of laser-deposited Co-doped ZnO thin films” *Solid State Communications*, 131 (2004) 677-680.

JANG, Y. J.; SIMER, C.; OHM, T. “Comparison of zinc oxide nanoparticles and its nanocrystalline particles on the photocatalytic degradation of methylene blue.” *Materials Research Bulletin* 41 (2006) 67–77.

JARDIM *et al.*, 2003. <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf>. Acesso em 23/05/2008.

JIA, Z.; YUE, L.; ZHENG, Y.; XU, Z. “Rod-like zinc oxide constructed by nanoparticles: synthesis, characterization and optical properties”. *Materials Chemistry and Physics* 107 (2008) 137–141.

JITIANU, M.; GOIA, D.V. “Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure”. *Journal of colloid and interface science* 309 (2007) 78-85.

KHODJA, A. A.; SEHILI, T.; PILICHOWSKI, J. F.; BOULE, P. “Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO₂ and ZnO in aqueous suspensions.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141 (2001) 231–239.

- KOZLOV, D.V.; VORONTSOV, A.V.; SMIRNIOTIS, P.G.; SAVINOV, E.N. "Gas-phase photocatalytic oxidation of diethyl sulfide over TiO₂: kinetic investigations and catalyst deactivation." *Applied Catalysis B: Environmental* 42 (2003) 77–87.
- KWON, Y. J.; KIM, K. H., LIM, C. S., SHIM, K. B. "Characterization of ZnO nanopowders synthesized by the polymerized complex method via an organochemical". *Journal of Ceramic Processing Research* 3 (2002) 146–149.
- KUO, T.; LIN, C.; KUO, C.; HUANG, M. H. "Growth of ultralong ZnO nanowires on silicon substrates by vapor transport and their use as recyclable photocatalysts." *Chemistry Material* 19 (2007) 5143-5147.
- KURBANOV, S.S.; PANIN, G. N.; KIM, T. W.; KANG, T. W. "Luminescence of ZnO nanocrystals capped with an organic dye." *Optics Communications* 276 (2007) 127–130.
- LEE, J.H., KO, K.H. AND PARK, B.O. "Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method." *Journal of Crystal Growth* 247 (2003) 119-125.
- LEE, J., LEE, D., LIM, D. AND YANG, K. "Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications." *Thin Solid Films* 515 (2007) 6094- 6098.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. & BRAUN, M. "Photochemical Process for water treatment" *Chemical Review* 93 (1993) 671-698.
- LEITE, E. R.; GIRALDI, T. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; BELTRAN, A.; ANDRES, J. "Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature." *Applied Physics Letters* 83 (2003) 1566-1568.
- LI, Y. Q.; FU, S. Y.; MAI, Y. W. "Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency." *Polymer* 47 (2006) 2127–2132.
- LI, D.; HANEDA, H. "Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis." *Chemosphere* 51 (2003) 129–137.
- LIEWHIRAN, C.; SERAPHIN, S.; PHANICHPHANT, S. "Synthesis of nano-sized ZnO powders by thermal decomposition of zinc acetate using *Broussonetia papyrifera* (L.) Vent pulp as a dispersant" *Current Applied Physics* 6 (2006) 499–502.
- LIN, K.F.; CHENG, H.M.; HSU, H.C.; LIN, L.J.; HSIEH, W.F. "Chemical Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol–gel method". *Physics Letters* 409 (2005) 208–211.

LIN, K.F.; CHENG, H.M.; HSU, H.C.; HSIEH, W.F. "Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots". *Applied Physics Letters* 88 (2006) 263117.

LIU, Y.; ZHOU, J.; LARBOT, A.; PERSIN, M. "Preparation and characterization of nano-zinc oxide". *Journal of Materials Processing Technology* 189 (2007) 379-383.

LIZAMA C.; FREER, J.; BAEZA, J.; MANSILLA, H. D. "Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions." *Catalysis Today* 76 (2002) 235-246.

LOJKOWSKI, W.; GEDANKEN, A.; GRZANKA, E.; OPALINSKA, A.; STRACHOWSKI, TOMAS.; PIELASZEK, R.; GRZEDA, A. T.; YATSUNENKO, S.; GODLEWSKI, M.; MATYSIAK, H.; KURZYDŁOWSKI, K.J. "Solvothermal synthesis of nanocrystalline zinc oxide doped with Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Cr³⁺ ions." *Journal of Nanoparticles Research* 11 (2009) 1991-2002.

MADLER, L.; STARK, W. J.; PRATSINIS, S. E. "Rapid synthesis of stable ZnO quantum dots". *Journal of Applied Physics*. 92 (2002) 6537-6540.

MAENSIRI, S.; SREESONGMUANG, J.; THOMAS, C.; KLINKAEWNARONG, J. "Magnetic behavior of nanocrystalline powders of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by polymerizable precursor method." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 301 (2006) 422-432.

MAJUMDER, S.B., JAIN, M., DOBAL, P.S. AND KATIYAR, R.S. "Investigations on solution derived aluminium doped zinc oxide thin films." *Material Science Engineering B* 103 (2003) 16-25.

MCBRIDE, R.A.; KELLY, J. M.; MCCORMACK, D.E. "Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts." *Journal of Material Chemistry* 13 (2003) 1196-1201.

MERA, J.; CORDOBA, C.; BENAVIDEZ, J.; PAREDES, O.; DORIA, J.; GÓMEZ, A.; SANCHEZ, C.; PAUCAR, C.; MORA, O. "Applicability of the polymeric precursor method to the synthesis of nanometric single- and multi-layers of Zn_{1-x}Mn_xO." *Journal of Material Science* 45 (2010) 5398-5405.

MEULENKAMP, E. A. "Synthesis and growth of ZnO nanoparticles". *Journal Physical Chemistry B* 102 (1998) 5566-5572.

MILLS, A.; HUNTE, S. L. "An overview of semiconductor photocatalysis." *Chemical Review* 95 (1995) 69-96.

MOBALLEGH, A.; SHAHVERDI, H. R.; AGHABABAZADEH, A. R.; MIRHABIBI, A. R. "ZnO nanoparticles obtained by mechanochemical technique and the optical properties" *Surface Science* 601 (2007) 2850–2854.

MOHAMMAD, M. T.; HASHIM, A. A.; AL-MAAMORY, M. H. "Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique" *Materials Chemistry and Physics* 99 (2006) 382-387.

MONDELAERS, D.; VANHOYLAND, G.; DEN RUL, H.; D'HAEN, J.; BAELE, M.K.V.; MULLENS, J.; POUCKE, L.C. "Synthesis of ZnO nanopowder via an aqueous acetate-citrate gelation method." *Materials Research Bulletin* 37 (2002) 901-914.

MUSIC, S.; POPOVIC, S.; MALJKOVIC, M.; DRAGCEVIC, Đ. "Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide." *Journal of Alloys and Compounds* 347 (2002) 324–332.

MUSIC, S.; DRAGCEVIC, Đ.; POPOVIC, S.; IVANDA, M. "Precipitation of ZnO particles and their properties". *Materials Letters* 59 (2005) 2388–2393.

MUSIC, S.; DRAGCEVIC, Đ.; POPOVIC, S. "Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies". *Journal of Alloys and Compounds* 429 (2007) 242–249.

NAKAMOTO, K., "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part A", pag 470.

NEPPOLIAN, B.; CHOI, H.C.; SAKTHIVEL, S.; ARABINDOO, B.; MURUGESAN, V. "Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes." *Journal of Hazardous Materials* B89 (2002) 303–317.

NICHOLAS, G.; HARLAN, U.; ANDERSON, H. U. "Polymeric precursor synthesis of ceramic materials." *Material Research Society* 73 (1996) 571-577.

OCHOA, Y.; ORTEGÓN, Y.; VARGAS, M.; RODRÍGUEZ PÁEZ, J. E. "Síntesis de TiO₂, fase anatase, por el método PECHINI." *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* S1 (3) (2009) 931-937.

OSKAN, G.; HU, Z.; PENN, R. L.; PESIKA, N.; SEARSON, P. C. "Coarsening of metal oxide nanoparticles". *Physical Review E* 66 (2002) 011403.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.J.; MORKOÇ, H. "A comprehensive review of ZnO materials and devices". *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301.

PAIVA-SANTOS, C.O.; MASCARENHAS, Y. P. E EIRAS, J. A. “Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do PbTiO₃” *Cerâmica* 35 (1989) p.153.

PALACIOS, P.; AGUILERA, I. P.; “Electronic structure and optical properties in ZnO:M(Co, Cd): Effect of band-gap variation.” *Thin Solid Films* 518 (2010) 4568–4571.

PARIDA, K.M.; DASH, S.S.; DAS, D.P. “Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of ZnO prepared by various methods”. *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006) 787-793.

PATIL, D.R.; PATIL L.A.. “Room temperature chlorine gas sensing using surface modified ZnO thick film resistors,” *Sensor Actuate B-Chemistry* 123 (2007) 546-553.

PEARTON, S. J.; NORTON, D. P.; HEO, Y. W.; STEINER, T. “Recent advances in processing of ZnO”. *Journal Vac. Science Technology B* 22 (2004) p.3.

PENG, W. Q.; QU, S. C.; CONG, G. W.; WANG, Z.G. “Structure and visible luminescence of ZnO nanoparticles”. *Materials Science in Semiconductor Processing* 9 (2006) 156-159.

PEREZ-LOPEZ, O. W.; FARIAS, A. C.; MARCILIO, N. R.; BUENO, J.M.C. “The catalytic behavior of zinc oxide prepared from various precursors and by different methods”. *Materials Research Bulletin* 40 (2005) 2089-2099.

PESIKA, N. S.; STEBE, K. J.; SEARSON, P. C. “Relationship between Absorbance spectra and particle size distributions for Quantum-Sized Nanocrystals”. *Journal Physical Chemistry. B* 107 (2003) 10412-10415.

RABINDRANATHAN, S.; DEVIPRIYA, S.; YESODHARAN, S. “Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides.” *Journal of Hazardous Materials* B102 (2003) 217–229.

RATTANA, T.; SUWANBOON, S.; LIMSUWAN, P.; “The physical properties of nanocrystalline ZnO powders prepared by chemical route”. *33rd Congress on Science and technology of Thailand, 2007.*

REN, X.; HAN, D.; CHEN, D.; TANG, F. “Large-scale synthesis of hexagonal cone-shaped ZnO nanoparticles with a simple route and their application to photocatalytic degradation.” *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 807–813.

RODRÍGUEZ-PÁEZ, J.E. “Metodo de precipitación controlada de ZnO: estudio de las diferentes etapas mediante conductividad específica”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 37 (1998) 187-192.

RODRÍGUEZ-PÁEZ, J.E. “Síntesis de polvos cerámicos por el método de precipitación”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.* 40 (2001) 173- 184.

SAGAR, R.V.; BUDDHUDU, S. “Synthesis and magnetic behaviour of Mn:ZnO nanocrystalline powders.” *Spectrochimica Acta Part A* 75 (2010) 1218–1222.

SCHLENKER, E.; BAKIN, A.; SCHMID, H.; MADER, W.; BREMERS, H.; HANGLEITER, A.; WEHMANN, H.; AL-SULEIMAN, M.; UDKE, J.; ALBRECHT, M.; WAAG, A. “Properties of Mn-doped ZnO nanopowder.” *Applied Physical A* 91 (2008) 375–378.

SEPULVEDA-GUZMAN, S., REEJA-JAYAN, B., ROSA, E., CASTRO, A. T., GONZALEZ-GONZALES, V., YACAMAN, M. J. “Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media”. *Materials Chemistry and Physics* 115 (2009) 172–178.

SINGHAL, R.K.; SAMARIYA, A.; KUMAR, S.; XING, Y.T.; DESHPANDE, U.P.; SHRIPATHI, T.; SAITOVITCH, E. B. “Defect-induced reversible ferromagnetism in hydrogenated ZnO:Co.” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 2187–2190.

SPANHEL, L.; ANDERSON, M. “Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation and crystal growth in concentrated ZnO colloids”. *Journal American Chemical Society* 113 (1991) 2826.

SPANHEL, L. “Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey”. *Journal Sol-Gel Science Technology* 39 (2006) 7–24.

STROYUK, A. L.; KRYUKOV, A. I.; KUCHMII S. Y.; POKHODENKO, V. D. “Quantum size effects in semiconductor photocatalysis” *Theoretical and Experimental Chemistry* 41 (2005)

SUE, K.; KIMURA, K.; ARAI, K. “Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor”. *Materials Letters* 58 (2004) 3229– 3231.

SU, S.; LU, S. X.; XU, W.G. “Photocatalytic degradation of reactive brilliant blue X-BR in aqueous solution using quantum-sized ZnO.” *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 2172–2178.

SUWANBOON, S.; CHUKAMNERD, S.; ANGLONG, U. “Morphological control and properties of nanocrystalline ZnO powder from precipitation method”. *Songklanakarin Journal Science Technology* 29 (2007) 1563-1570.

TANG, H.; YAN, M.; MA, X.; ZHANG, H.; WANG, M.; YANG, D. “Gas sensing behavior of polyvinylpyrrolidone-modified ZnO nanoparticles for trimethylamine”. *Sensors and Actuators B: Chemical* 113 (2006) 324-328.

TOKUMOTO, M.S.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V.; BRIOIS, V. "Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route". *Journal Physical Chemistry B* 107 (2003) 568.

TSUZUKI, T.; SMITH, Z.; PARKER, A.; HE, R.; WANG, X. "Photocatalytic Activity of Manganese-Doped ZnO Nanocrystalline Powders." *Journal of the Australian Ceramic Society* 45 (2009) 58-62.

ULLAH, R.; DUTTA, J. "Photocatalytic Degradation of Organic Dyes with Manganese Doped ZnO Nanoparticles." *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 194-200.

VAN DIJKEN, A.; MEULENKAMP, E.A.; VANMAEKELBERGH, D.; MEIJERINK, A. "Influence of Adsorbed Oxygen on the Emission Properties of Nanocrystalline ZnO Particles" *Journal Physical Chemistry B* 104 (2000) 4355-4360.

VERGÉS, M. A.; GALLEGO, M. M.; VILA, A. L.; ÁLVAREZ, J. D. "Microscopy Techniques Applied to the Study of Zinc Oxide Microcrystalline Powders Synthesis". *Current Issues on Multidisciplinary Microscopy Research and Education* (2005) 283-288.

VOROBYOVA, S.A.; LESNIKOVICH, A.I.; MUSHINSKII, V.V. "Interphase synthesis and characterization of zinc oxide". *Materials Letters* 58 (2004) 863- 866.

WAHAB, R., ANSARI, S.G., KIM, Y. S., DAR, M. A., SHIN, H. S. "Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles". *Journal of Alloys and Compounds* 461 (2008) 66-71.

WAN, Q.; WANG, T. H.; ZHAO, J. C. "Enhanced photocatalytic activity of ZnO nanotetrapods." *Applied Physics Letters* 87 (2005) 083105.

WANG, Z. L. "Nanostructures of zinc oxide". *Materials Today* 7 (2004) 26-33.

WANG, L.; CHANG, L.; ZHAO, B.; YUAN, Z.; SHAO, G.; ZHENG, W. "Systematic investigation on morphologies, forming mechanism, photocatalytic and photoluminescent properties of ZnO nanostructures constructed in ionic liquids." *Inorganic Chemistry* 47 (2008) 1443-1452.

WANG, Y. S.; THOMAS, P. J.; O'BRIEN, P. "Optical Properties of ZnO Nanocrystals Doped with Cd, Mg, Mn, and Fe Ions." *Journal of Physical Chemistry* 110 (2006) 21412-21415.

WANG, H.; XIE, C.; ZHANG, W.; CAI, S.; YANG, Z.; GUI, Y. "Comparasion of dye degradation efficiency using ZnO powders with various size scales". *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 645-652.

WONG, E. M.; BONEVICH, J. E.; SCARSON, P. C. "Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions". *Journal Physical Chemistry. B* 102 (1998) 7770-7775.

XU, J., PAN, Q., SHUN, Q. AND TIAN, Z. "Grain size control and gas sensing properties of ZnO gás sensor." *Sensor. Actuat. B-Chemical* 66 (2000) 277-279.

XU, H.; WANG,H.; ZHANG, Y.; HE,W.; ZHU, M.; WANG, B.; YAN, B. "Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology". *Ceramics International* 30 (2004) 93–97.

YU, J.; YU, X. "Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Hollow Spheres". *Environment Science Technology* 42 (2008) 4902-4907.

YU, D.; CAI, R.; LIU, Z. "Studies on the photodegradation of Rhodamine dyes on nanometer-sized zinc oxide." *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 1617–1624.

ZALESKA, A. "Doped-TiO₂: A Review." *Recent Patents on Engineering* 2 (2008) 157-164.

ZANATTA, C. S. "Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado." Dissertação do Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

ZENG, J. H.; JIN, B. B.; WANG, Y. F. "Facet enhanced photocatalytic effect with uniform single-crystalline zinc oxide nanodisks." *Chemical Physics Letters* 472 (2009) 90–95.

ZHANG, M.; AN T.; HU, X.; WANG, C.; SHENG, G.; FU, J. "Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO–SnO₂ coupled oxide." *Applied Catalysis A: General* 260 (2004) 215–222.

ZHANG, F.; JIN, R.; CHEN, J.; SHAO, C.; GAO, W.; LI, L.; GUAN, N. "High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO₂ catalyst with fine silver clusters." *Journal of Catalysis* 232 (2005) 424–431.

ZHONG, Q.; MATIJEVIK ,E. "Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double-jet precipitation". *Journal Muter. Chemical* 6 (3) (1996) 443-447.

ZHOU, J.; ZHAO, F.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; YANG, L. "Size-controlled synthesis of ZnO nanoparticles and their photoluminescence properties". *Journal of Luminescence* 122 (2007) 105-197.