

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA



**Síntese e caracterização das propriedades estruturais e
morfológicas de nanopartículas de ZnO**

MARLY MONTERO MUÑOZ

Brasília - D.F.
Julho de 2013

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Síntese e caracterização das propriedades estruturais e
morfológicas de nanopartículas de ZnO**

Autor:

MARLY MONTERO MUÑOZ

Orientador:

Dr. JOSÉ A. H. COAQUIRA

*Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física como parte
dos requisitos á obtenção do título de Mestre em Física*

Laboratório de Materiais Magnéticos
Instituto de Física

Brasília - D.F.
Julho de 2013

Aos amores da minha vida Martín e Ernesto.

Agradecimentos

À Martin, meu filho amado, quem cheia de felicidade minha vida.

Ao Jesús Ernesto, meu marido, pela força que nos une e faz do nosso amor o mais intenso. Obrigada pela sua força, por sua dedicação, pela ajuda, por toda a sua capacidade de compreensão, por sua confiança em mim, enfim, pela sua presença em minha vida.

Aos meus pais por todo desvelo e dedicação. Ao meu pai Jorge Montero por todo apoio e incentivo. À minha mãe Emérita Muñoz por todo carinho, amor, compreensão e generosidade. A meus irmãos, Diego, Olga Lucia, Javier, Hilda e Maritza, e a minha sobrinha Gabriela, pela inestimável e sincera amizade e sua colaboração em todas as etapas de minha vida. Especialmente a minha irmã Olga Lucia, quem é para mim um modelo de vivacidade, entusiasmo e paixão e por acreditar em mi.

Agradeço especialmente a minha professora Martha Elena Yanza, exemplo de seriedade e rigor com a sua minuciosidade analítica, que sempre foi tão atenciosa e prestativa, mostrando sua enorme generosidade e disposição em me acolher em sua casa e auxiliar em toda a minha formação.

Ao meu orientador Prof. Dr. José A. H. Coaquira, por aceitar me orientar nas condições em que aceitou. Pela disponibilidade e por estar sempre disposto a me ajudar, pelas discussões e orientação deste trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Jorge Enrique Rodriguez pela leitura de parte deste trabalho e pelas valiosas observações relativas ao seu desenvolvimento.

Aos professores Dr. Junio Marcio Rosa Cruz e Dr. Juliano Chaker que gentilmente participaram da banca de defesa, agradeço as contribuições, sugestões e críticas.

Aos meus amigos: Lizbet, Fermin, Marco, pela amizade, pela força e apoio durante o mestrado. Obrigado amigos!

Resumo

Síntese e caracterização das propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de ZnO

por MARLY MONTERO MUÑOZ

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) pelo método de precipitação controlada. Durante a síntese foram avaliados parâmetros tais como, natureza do solvente de síntese e tipo de agente de lavagem. Os solventes de síntese usados foram etanol, etanol acidificado com ácido acético, etileno glicol acidificado com ácido acético e etileno glicol acidificado com ácido nítrico, e os agentes de lavagem foram água e etanol. Os valores de pH e temperatura de tratamento térmico foram definidos a partir dos resultados obtidos das curvas de titulação potenciométrica e da análise térmica feita para cada uma das amostras sintetizadas. Estes resultados determinaram que para amostras sintetizadas com solvente etanol, o pH deve ser de ~ 8 . Para as outros solventes de síntese, o pH deve ser de ~ 9 . A temperatura de tratamento térmico adequada é de $300^{\circ}C$.

Além disso, as amostras em pó obtidas da síntese foram caracterizadas por Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier ($FT - IR$) e Espectroscopia Raman. Através da espectroscopia $FT - IR$ se acompanhou cada uma das etapas da síntese e se observou a evolução dos grupos COO^{-} e os precursores intermediários de ZnO (oxiacetato de zinco, e os grupos etóxidos) no ataque químico (lavagem com água e com etanol). Nos espectros Raman foram observadas bandas características das vibrações do ZnO . O pico principal localizado a 440 cm^{-1} , correspondente ao modo $E_2(high)$ foi observado em todas as amostras tratadas termicamente a $300^{\circ}C$; porém, em algumas amostras foram observadas bandas correspondentes a precursores intermediários de zinco (acetato de zinco). As amostras sintetizadas em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico, apresentam desde o precipitado inicial, só bandas correspondentes aos modos de vibração do ZnO .

Através da técnica de difração de raios X (*DRX*) se determinaram as fases presentes nas amostras durante as etapas de síntese e se corroboraram os resultados obtidos por espectroscopia Raman. Foi determinada a formação de fase cristalina única (estrutura hexagonal compacta tipo wurtzita) após o tratamento térmico das amostras lavadas com diferentes agentes. Os parâmetros de rede foram compatíveis com os do composto "bulk" ($a = 3.2498\text{\AA}$ e $c = 5.2056\text{\AA}$). Determinou-se, também, que o tamanho médio do cristalito varia de $\sim 7\text{nm}$ até $\sim 46\text{nm}$, dependendo do solvente utilizado.

O estudo morfológico das amostras de *ZnO* relevou a presença de partículas com formatos variados. Isto significa que estes formatos dependem fortemente do solvente de síntese assim como do agente de lavagem. Foram obtidas partículas em forma de "donuts" (biscoito), barras com seção transversal hexagonal, pequenos grãos e até formas de esponja.

Abstract

Síntese e caracterização das propriedades estruturais e morfológicas de nanopartículas de ZnO

por MARLY MONTERO MUÑOZ

In this work, zinc oxide (*ZnO*) nanoparticles were synthesized by the controlled precipitation method. During the synthesis, parameters such as the nature of the synthesis solvent and washing agent were studied. The solvents were ethanol, ethanol acidified with acetic acid, ethylene glycol acidified with acetic acid and ethylene glycol acidified with nitric acid and the washing agents were water and ethanol. The *pH* value and the annealing temperature were defined from the potentiometric titration curves and thermal analysis obtained for each of the synthesized samples. These results indicate that the *pH* should be ~ 8 for the sample synthesized with ethanol as a solvent. For the synthesis with other solvents, the *pH* should be ~ 9 . The suitable annealing temperature was determined to be 300°C .

In addition, the vibrational properties of the obtained powders were characterized with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (*FT – IR*) and Raman spectroscopy. Using *FT – IR* spectroscopy we accompanied each stage of the synthesis and the evolution of the COO^- groups and the intermediate precursors of *ZnO* (zinc oxiacetato and ethoxides groups) during the chemical attack (washing with water and ethanol) was determined. Using Raman Spectroscopy the presence of characteristic vibrational modes of the *ZnO* has been determined. The main peak located at 440 cm^{-1} which corresponds to the $E_2(\text{high})$ mode was observed in all thermally treated samples. However, it was also observed bands that correspond to the intermediate precursors of zinc oxide (zinc acetate) for some samples. Samples synthesized using ethylene glycol acidified with nitric acid show only bands which correspond to the vibrational modes of *ZnO* already before the washing process.

X-ray diffraction (*XRD*) technique has been used to determine the phases formed during the synthesis steps and to corroborate the results obtained from the analysis of Raman spectroscopy. It was determined that only one crystalline phase (Wurtzite crystal structure) was formed after the thermal treatment of the samples washed with different washing agents. The lattice parameters were consistent with those of the "bulk" compound ($a = 3.2498\text{\AA}$ and $c = 5.2056\text{\AA}$). It has also been determined that the average crystallite size varied from $\sim 46\text{nm}$ to $\sim 7\text{nm}$, depending on the type of solvent.

Morphological study of the *ZnO* samples, it revealed the presence of particles with various shapes. The shapes obtained depend strongly on the synthesis solvent and on the washing agent. It has been obtained particles with donuts like shape, bars with hexagonal cross section; small grains and a sponge like have been observed.

Sumário

Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	v
Sumário	vii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xv
1 Considerações gerais	1
1.1 Introdução	1
1.2 Aspectos estruturais do <i>ZnO</i>	2
Referências	5
2 Técnicas experimentais e materiais	7
2.1 Técnicas utilizadas	7
2.1.1 Titulação potenciométrica	7
2.1.2 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier <i>FTIR</i>	8
2.1.3 Espectroscopia Raman	8
2.1.4 Difração de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld	8
2.1.4.1 Equação de Scherrer e Tamanho do cristalito (Diâmetro médio das partículas)	9
2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>MEV</i>)	9
2.1.6 Análises Térmicas	9
2.2 Materiais utilizados para a síntese de <i>ZnO</i>	10

2.3	Descrição do processo de síntese.	10
2.3.1	Resumo das amostras sintetizadas.	13
3	Formação de partículas de ZnO pelo método de precipitação controlada	14
3.1	Fundamento teórico do método de precipitação controlada	14
3.1.1	A precipitação	14
3.1.1.1	Reações de precipitação.	15
3.1.2	Aspectos gerais e descrição das etapas intermediárias do método de precipitação controlada.	17
3.1.2.1	Nucleação	20
3.1.2.2	Formação dos cristais	22
3.1.2.3	Crescimento cristalino.	24
3.2	Procedimento experimental para a síntese de ZnO	25
3.2.1	Metodologia	25
3.3	Caracterizações das soluções de zinco em diferentes solventes.	27
3.3.1	Titulação potenciométrica	27
3.4	Aspectos gerais de processos envolvidos na formação de compostos de zinco	34
	Referências	36
4	Caracterização por análise térmica	38
4.1	Fundamento teórico	38
4.2	Análise térmica das amostras sintetizadas em diferentes solventes.	39
	Referências	44
5	Caracterização vibracional. Espectroscopia infravermelha e Raman	45
5.1	Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	45
5.1.1	Vibrações moleculares	46
5.1.2	Espectrômetro <i>FTIR</i>	47
5.1.3	Espectros <i>FTIR</i> de dissoluções aquosas de acetato de zinco em diferentes solventes de síntese e de lavagem.	48
5.2	Espectroscopia Raman	61
5.2.1	Espectros Raman de soluções sólidas de acetato de zinco em diferentes solventes de síntese e de lavagem.	63
	Referências	69
6	Caracterização estrutural	71
6.1	Difração de raios X. Fundamento teórico	71
6.2	Efeito do solvente de síntese, da lavagem e do tratamento térmico na síntese de ZnO	73
6.3	Parâmetros de rede e volume da célula unitária do ZnO sintetizado.	81
	Referências	85
7	Caracterização morfológica de partículas de ZnO por microscopia eletrônica de varredura	86

7.1	Princípios de funcionamento do <i>MEV</i>	86
7.1.1	Componentes básicos do <i>MEV</i>	87
7.2	Estudo da morfologia dos sólidos obtidos durante as diferentes etapas da síntese de <i>ZnO</i>	88
	Referências	100
8	Conclusões	101
A	Caracterização óptica	104
A.1	Fundamento teórico.	104
A.1.1	Espectrofotômetros	105
A.2	Caracterização óptica das amostras de <i>ZnO</i> sintetizadas.	107
	Referências	112

Lista de Figuras

1.1	Estrutura cristalina wurtzita do ZnO . (a) quatro átomos na célula unitária, (b) coordenação tetraédrica, (c) simetria hexagonal e os parâmetros de rede a e c , (d) plano hexagonal perpendicular ao eixo c [1.11].	3
2.1	As fotografias mostram as diferentes etapas de síntese de ZnO pelo método de precipitação controlada. (a) Início da adição de hidróxido de amónio, (b) processo intermediário, (c) lavagem da amostra, (d) tratamento térmico, (e) ZnO em pó.	12
2.2	Fotografias da síntese de ZnO utilizando etileno glicol acidificado com ácido acético como solvente. (a) Sistema de secagem a $100^{\circ}C$, (b) amostra obtida após 6 horas de secagem.	12
3.1	Processos cinéticos envolvidos no processo de precipitação [3.6].	18
3.2	Esquema da transição de EIL a EIS que ocorrem no método de precipitação controlada [3.7].	19
3.3	Esquemas da superfície de um cristal utilizando o modelo de crescimento BCF	25
3.4	Esquema geral do método de precipitação controlada para síntese de óxido de zinco.	26
3.5	Curva de titulação potenciométrica da solução aquosa a $0.15 M$ de $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido em etanol (curva azul) e seu derivada (curva rosa).	28
3.6	Curva de titulação potenciométrica da solução aquosa a $0.15 M$ de $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido em etanol acidificado com ácido acético $1.5 N$ (curva roxa) e seu derivada (curva vermelha).	31
3.7	Curva de titulação potenciométrica da solução aquosa a $0.15 M$ de $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido em etileno glicol acidificado com ácido acético $1.5 N$ (curva rosa) e seu derivada (curva azul).	32
3.8	Curva de titulação potenciométrica, correspondentes a solução aquosas a $0.15 M$ de $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido em etileno glicol acidificado com ácido nítrico $1.5 N$ (curva azul) e seu derivada (curva laranja).	33
4.1	Diagrama de um termograma diferencial onde se mostram os vários fenômenos que podem ocorrer numa amostra.	39

4.2	Curva <i>TG</i> e <i>ATD</i> correspondente ao precipitado da amostra sintetizada em solvente etanol.	40
4.3	Curvas <i>TG</i> e <i>ATD</i> do precipitado sintetizado em solvente etanol acidificado com ácido acético.	41
4.4	Curvas <i>TG</i> e <i>ATD</i> correspondentes ao precipitado da amostra sintetizada em solvente etileno glicol e acidificado com ácido acético.	42
4.5	Curvas <i>TG</i> e <i>ATD</i> correspondentes ao precipitado sintetizado em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico.	43
5.1	Representação esquemática das deformações axiais e angulares [5.1]. . .	47
5.2	Princípio de funcionamento de um espectrômetro <i>FTIR</i> [5.2].	48
5.3	Espectros <i>FTIR</i> para amostras em forma de pó sintetizadas com <i>pH</i> ~ 8 em solvente etanol e, em seguida, lavadas com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) 1 lavagem, (c) 2 lavagens, (d) 3 lavagens, (e) 4 lavagens, (f) 5 lavagens e (g) 5 lavagens e tratados termicamente a 300°C por 2 horas.	49
5.4	Deconvolução de um espectro de <i>FTIR</i> do sólido obtido a partir de soluções de acetato de zinco. Zona I	50
5.5	Deconvolução do espectro <i>FTIR</i> na região entre 2000 e 400 cm^{-1} que corresponde à amostra sintetizado com ETANOL em <i>pH</i> ~ 8. Lavagem com água (lado esquerdo), lavagem com etanol (lado direito): (a) sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem, e (d) quinta lavagem e tratada termicamente a 300°C.	51
5.6	Espectros de <i>FTIR</i> das amostras sintetizadas com <i>pH</i> 9.0 em solvente etanol acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido acético. Posteriormente lavados com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem e (d) quinta lavagem e tratada termicamente a 300°C por duas horas.	53
5.7	Espectros de <i>FTIR</i> das amostras sintetizadas com <i>pH</i> 9.0 em solvente etanol acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido acético. Posteriormente lavados com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem e (d) quinta lavagem e tratada termicamente a 300°C por duas horas.	54
5.8	Espectros de <i>FTIR</i> das amostras sintetizadas em <i>pH</i> 9.0 em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido acético e lavados com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem e (d) quinta lavagem e tratada termicamente a 300°C por 2 horas	56
5.9	Deconvolução dos espectros de <i>FTIR</i> das amostras sintetizadas com <i>pH</i> 9.0 em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido acético. Posteriormente lavados com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) e quinta lavagem e tratada termicamente a 300°C por 2 horas.	57

5.10	Espectros de <i>FTIR</i> das amostras sintetizadas com solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido nítrico. (lavados com água (esquerda) e etanol (direita)). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem e (c) quinta lavagem.	58
5.11	Deconvolução dos espectros de <i>FTIR</i> das amostras sintetizadas em solvente etileno glicol a <i>pH</i> 9 acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido nítrico (a), lavadas com água (esquerda) e etanol (direita). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem.	59
5.12	Esquema geral representando os tipos de espalhamento de luz Raman [5.15].	61
5.13	Configuração experimental esquemático para experimentos de espalhamento Raman. Um raio de luz laser monocromático é focalizada numa amostra, a luz dispersa é recolhido e analisado por um espectrômetro e um detector, por exemplo, um <i>CCD</i> [5.15].	62
5.14	Espectros Raman das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etanol. (a) Sem lavagem, (b) lavada com água e tratada termicamente a 300°C durante duas horas e (c) lavada com etanol e tratada termicamente a 300°C durante duas horas	64
5.15	Espectros Raman das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etanol acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido acético. (a) Sem lavagem, (b) lavada 4 vezes com água e tratada termicamente a 300°C durante duas horas e (c) lavada 4 vezes com etanol e tratada termicamente a 300°C durante duas horas.	65
5.16	Espectros Raman das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido acético. (a) Sem lavagem, (b) lavada com água e tratada termicamente a 300°C durante duas horas, (c) lavada com etanol e tratada termicamente a 300°C durante duas horas.	66
5.17	Espectros Raman das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 <i>N</i> de ácido nítrico. (a) Sem lavagem, (b) lavada com água e tratada termicamente a 300°C durante duas horas e (c) lavada com etanol e tratada termicamente a 300°C durante duas horas	67
6.1	Esquema que mostra as condições para a interferência construtiva no fenômeno de difração de raios X.	72
6.2	Difratogramas de raios X correspondentes a amostras sintetizadas a <i>pH</i> 8, usando como solvente o etanol e agente de lavagem etanol. (a) Sem nenhum tratamento, (b) primeira lavagem e tratamento térmico a 300°C durante 2 horas, (c) cinco lavagens e (d) cinco lavagens e tratamento térmico a 300°C durante 2 horas	74
6.3	Difratogramas de raios X correspondentes a amostras sintetizadas a <i>pH</i> 8, usando como solvente o etanol e agente de lavagem água. (a) Sem nenhum tratamento, (b) primeira lavagem e tratamento térmico a 300°C durante 2 horas, (c) cinco lavagens e (d) cinco lavagens e tratamento térmico a 300°C durante 2 horas	76

6.4	Difratogramas de raios X correspondentes à amostra sintetizados a pH 9, em solvente etanol acidificado com ácido acético e lavada com água. (a) Sem nenhum tratamento, (b) cinco lavagens e (c) cinco lavagens e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ durante 2 horas.	77
6.5	Difratogramas de raios X correspondentes à amostra sintetizados a pH 9, em solvente etanol acidificado com ácido acético e lavada com etanol. (a) Sem nenhum tratamento, (b) cinco lavagens e (c) cinco lavagens e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ durante 2 horas.	78
6.6	Difratogramas de raios X correspondentes às amostras sintetizada a pH 9, em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético e lavada com água (etanol). (a) Sem nenhum tratamento, (b) cinco lavagens e (c) cinco lavagens e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ durante 2 horas.	79
6.7	Difratogramas de raios X correspondentes às amostras sintetizados a pH 9, em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico. (a) Sem nenhum tratamento, (b) precipitado e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ por duas horas, (c) cinco lavagens com água e (d) cinco lavagens com etanol	80
6.8	Difratogramas de raios X correspondentes às amostras sintetizadas em diferentes solventes e tratadas termicamente a $300^{\circ}C$ por duas horas. (a) Solvente etanol, lavagem 5 vezes com etanol, (b) solvente etanol, lavagem 5 vezes com água, (c) solvente etanol acidificado com ácido acético, lavagem 5 vezes com água, (d) solvente etanol acidificado com ácido acético, lavagem 5 vezes com etanol.	83
6.9	Difratogramas de raios X correspondentes às amostras sintetizadas em diferentes solventes e tratadas termicamente a $300^{\circ}C$ por duas horas. (a) Solvente etileno glicol acidificado com ácido acético, lavagem 5 vezes com etanol, (b) solvente etileno glicol acidificado com ácido acético, lavagem 5 vezes com água, (c) solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico, sem lavagem, (d) solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico, lavagem 5 vezes com etanol, (e) solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico, lavagem 5 vezes com água.	84
7.1	Desenho esquemático dos componentes básicos do <i>MEV</i> [7.2].	88
7.2	Imagem <i>MEV</i> da amostra correspondente ao precipitado da dissolução de acetato de zinco em solvente etanol.	89
7.3	Imagem <i>MEV</i> das amostras sintetizadas em etanol. 5 lavagens com água (a), 5 lavagens com etanol (b), 5 lavagens com água e tratada termicamente a $300^{\circ}C$ (c), e 5 lavagens com etanol e tratada termicamente a $300^{\circ}C$ (d).	90
7.4	Esquema do crescimento das barras hexagonais na amostra lavado com água, onde estão presentes compostos intermediários de nitrato de zinco.	91
7.5	Imagem <i>MEV</i> da amostra correspondente ao precipitado da dissolução de acetato de zinco sintetizado no solvente etanol acidificado com ácido acético.	92

7.6	Imagem <i>MEV</i> das amostras sintetizadas em etanol acidificado com ácido acético, correspondentes a 5 lavagens com água (<i>a</i>), 5 lavagens com etanol (<i>b</i>), tratadas termicamente a 300°C por duas horas após as lavagens com água (<i>c</i>) e após as lavagens com etanol (<i>d</i>).	94
7.7	Imagem <i>MEV</i> da amostra correspondente ao precipitado da dissolução de acetato de zinco sintetizado no solvente etileno glicol acidificado com ácido acético.	95
7.8	Imagens <i>MEV</i> das amostras sintetizadas no solvente etileno glicol acidificado com ácido acético. 5 lavagens com água (<i>a</i>), 5 lavagens com etanol (<i>b</i>) e tratadas termicamente a 300°C por duas horas após as lavagens com água (<i>c</i>) e após as lavagens com etanol (<i>d</i>).	97
7.9	Imagem <i>MEV</i> da amostra sintetizada ao precipitar a dissolução de acetato de zinco no solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico (<i>a</i>). Imagem <i>TEM</i> das amostras lavadas cinco vezes com água (<i>b</i>) e lavada cinco vezes com etanol (<i>c</i>).	99
A.1	Esquema das componentes principais de um espectrofotômetro.	105
A.2	Espectro de absorção <i>Uv – Vis</i> de uma amostra de <i>ZnO</i> comercial com 99.999% de pureza.	106
A.3	Espectros de absorção <i>Uv – Vis</i> de uma das amostras de <i>ZnO</i> sintetizado em etanol cinco lavagens com água e tratamento térmico a 300°C por duas horas (dissolvido em água <i>milli – Q</i> a diferentes concentrações.	107
A.4	Primeira derivada do espectro de absorção da amostra sintetizada em etileno glicol acidificado com ácido acético e lavada 5 vezes com água e tratada termicamente a 300°C por duas horas.	108
A.5	Espectros de absorção <i>Uv – Vis</i> do <i>ZnO</i> sintetizado. (de baixo para cima). (<i>a</i>). Amostra sintetizada em solvente etanol acidificado com ácido acético e lavado com etanol por cinco vezes, (<i>b</i>). Amostra sintetizada em solvente etanol acidificado com ácido acético e lavado com água por cinco vezes, (<i>c</i>). Amostra sintetizada em solvente etanol e lavado com etanol por cinco vezes, (<i>d</i>). amostra sintetizada em solvente etanol e lavado com etanol por cinco vezes, todas as amostras foram tratadas termicamente a 300°C por duas horas.	110
A.6	Espectros de absorção <i>Uv – Vis</i> do <i>ZnO</i> sintetizado. (de baixo para cima). (<i>a</i>). Amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico e lavado com água, por cinco vezes, (<i>b</i>). Amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico e lavado 5 vezes com etanol, (<i>c</i>). Amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético e lavado com água 5 vezes, (<i>d</i>). amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético e lavado com etanol por cinco vezes, todas as amostras foram tratadas termicamente a 300°C por duas horas.	111

Lista de Tabelas

2.1	Lista de reagentes utilizados para a síntese de ZnO e sua função.	10
2.2	Resumo das amostras sintetizadas	13
3.1	Classificação de solubilidade para compostos iônicos comuns em água a $25^{\circ}C$	16
5.1	Designação das bandas de absorção dos espectros $FTIR$ para as dissoluções aquosas de acetato de zinco em diferentes solventes.	60
5.2	Designação das bandas de absorção dos espectros Raman para as dissoluções aquosas de acetato de zinco em diferentes solventes	68
6.1	Parâmetros estruturais do ZnO sintetizado neste trabalho	82
A.1	Valores de gap de energia obtidos a partir dos espectros de absorção de amostras de ZnO sintetizadas.	109

Capítulo 1

Considerações gerais

1.1 Introdução

Sem dúvida, um dos campos de conhecimento mais importantes dos dias de hoje é a síntese de novos materiais que permitam desenvolver sistemas novos e inovadores que facilitem o dia a dia. Dentre esses novos materiais, o óxido de zinco (ZnO) é um material que tem muitos usos industriais. Na indústria farmacêutica, por exemplo, é usado em pomadas ou pó antissépticos, porque fecha os poros da pele protegendo-a de agentes externos que possam causar lesões ou inflamações. Na indústria metalúrgica, o ZnO é usado devido à sua solubilidade em álcool e ácidos na fabricação de espelhos e moedas. Ele também é usado para a produção de componentes eletrônicos e para o revestimento de peças de aço que são propensas à oxidação. Na indústria cosmética, o ZnO é usado como uma camada protetora na pele evitando a coceira e ardor. O ZnO também pode atuar como agente e desodorante que elimina odores e bactérias que causam a transpiração. Ele funciona como componente protetor solar e regenerador da pele. O óxido de zinco é de grande utilidade em várias áreas relacionadas ao bem-estar humano, em casos de saúde bucal, por exemplo, este produto químico é utilizado na fabricação de cimento útil na reparação de dentes. Quando o óxido de zinco é combinado com eugenol, obtém-se um cimento adesivo que não é rejeitado pelo organismo e que pode ser colocado na parte interna do dente, a fim de cobrir os buracos gerados em endodontia [1.1, 1.2].

No entanto, outras aplicações foram as que mantiveram o interesse de pesquisa deste óxido desde o início dos anos 70. Hoje em dia, o ZnO é um dos semicondutores mais

estudados, tanto no desenvolvimento de novos métodos de síntese para produzir materiais de dimensões nanométricas com novas propriedades físicas, como no estudo de possíveis aplicações tecnológicas. Neste sentido, podem obter-se nanoestruturas múltiplas na forma de nanopartículas, nanofios, nanofibras [1.3, 1.4]. Estes nanosistemas à base de ZnO podem resultar em dispositivos optoeletrônicos tais como nanolasers de óxido de zinco e biossensores. É também relevante para o uso em transdutores acústicos, em varistores, sensores de gás, em eletrodos transparentes, tais como janela óptica em células solares [1.5]. Recentemente na "spintrônica", o ZnO tem sido estudado por suas características ferromagnéticas ao ser dopado com metais como vanádio [1.6–1.8]. Quanto à sua aplicação como biossensor, tem sido demonstrado que o ZnO pode ser usado para detectar o colesterol. Estes biossensores têm alta sensibilidade e limite de detecção muito boa, as quais dependem do formato da nanopartícula (uma estrutura em forma de flor com formato hexagonal tem demonstrado maior sensibilidade). A sua potencial aplicação em fotocatalise heterogênea merece destaque, já que o óxido de zinco é um semicondutor que tem um gap de energia largo ($3.2eV$) e uma baixa taxa de recombinação elétron-buraco, o que torna as reações na solução mais eficientes [1.9, 1.10].

1.2 Aspectos estruturais do ZnO

O ZnO é um material semicondutor da família $II - VI$. A diferença de eletronegatividades entre o zinco (1.6) e o oxigênio (3.5) produz um alto grau de ionicidade na sua ligação e faz do ZnO um dos compostos mais iônicos desta família. Isto provoca uma repulsão considerável entre suas nuvens de carga, fazendo que sua estrutura cristalina mais estável seja a estrutura hexagonal tipo wurtzita. Nesta estrutura, os átomos do mesmo tipo se encontram o suficientemente longe para compensar as repulsões. Assim, cada átomo de zinco se encontra rodeado por um tetraedro de quatro átomos de oxigênio e vice-versa. Esta característica pode ser visto claramente na Figura 1.1 [1.11].

A estrutura cristalina wurtzita do ZnO pertence ao grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4) e pode ser descrita como uma combinação alternada de planos de átomos de oxigênio e de planos de átomos de zinco empilhados ao longo do eixo c , com um deslocamento entre eles de $0.38c$, sendo c o parâmetro de rede. Os valores dos parâmetros de rede para o material "bulk" (em condições normais de pressão e temperatura) são $a = 3.253\text{Å}$ e $c = 5.213\text{Å}$ [1.12, 1.13]. O ZnO também cristaliza em outras fases, blenda de zinco e sal de rocha, a fase blenda de zinco só é estável quando se cresce formando estrutura cúbica e a fase sal de rocha só se forma em altas pressões [1.14].

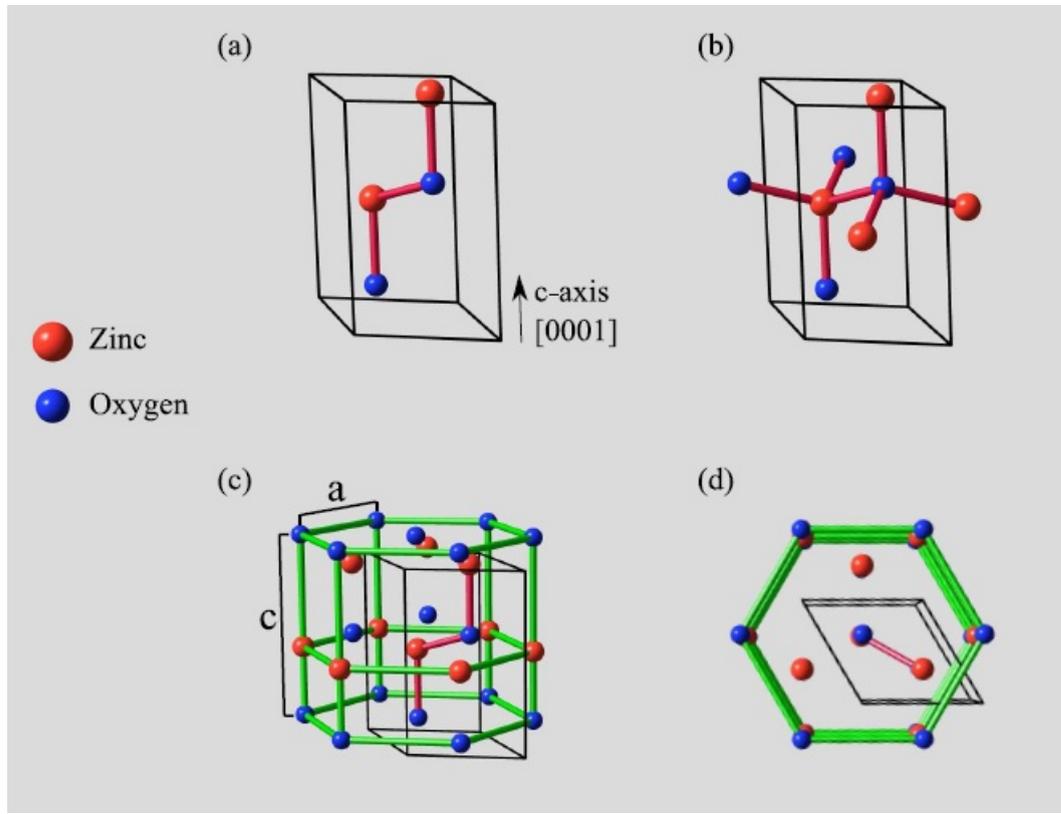


FIGURA 1.1: Estrutura cristalina wurtzita do ZnO . (a) quatro átomos na célula unitária, (b) coordenação tetraédrica, (c) simetria hexagonal e os parâmetros de rede a e c , (d) plano hexagonal perpendicular ao eixo c [1.11].

As propriedades físicas e químicas de nanoestruturas do ZnO podem ser alteradas ao se alterarem as características morfológicas e microestruturais tais como forma, tamanho, orientação e cristalinidade dos materiais sintetizados. Portanto, do ponto de vista dos estudos fundamentais e aplicações práticas, o desenvolvimento de um método de síntese de partículas de ZnO com formato controlado ainda é um verdadeiro desafio. Vários métodos, incluindo a evaporação térmica, deposição de vapor químico, eletrodeposição, métodos hidrotermais, sol-gel, co-precipitação, condensação, vaporização, microemulsão, decomposição térmica e sonoquímica têm sido relatados para a preparação de nanoestruturas de ZnO com diferentes características morfológicas [1.15–1.18]. Como é sabido, a maioria dos métodos para a síntese de nanoestruturas de ZnO exigem temperaturas elevadas, condições especiais, ou procedimentos tediosos. O trabalho de pesquisa realizado sobre a obtenção de pós cerâmicos de ZnO que se expõe a continuação está relacionado com estes problemas. O primeiro objetivo deste trabalho foi utilizar o método de precipitação controlada para sintetizar nanopartículas de ZnO com

morfologia determinada, tendo especial cuidado em cada uma das etapas do processo, visando garantir a reprodutibilidade das características das partículas obtidas, tanto no formato, como no tamanho e pureza química ao utilizar diferentes solventes de síntese e agentes de lavagem. Deve se mencionar que as características gerais deste método utilizado para obtenção de pós cerâmicos de ZnO , podem ser utilizados para a síntese de outros tipos de óxidos.

Referências

- [1.1] Kuo C. L., Wang C. L., Ko H. H., Hwang W. S., Chang K. M., Li W. L., and Huang H. *Ceramics International*, 2(36):693–698, 2010.
- [1.2] Landsiedel R., Ma-Hock L., and Ravenzwaay B. *Nanotoxicology*, 4(4):364–381, 2010.
- [1.3] Polsongkrama D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G., Khallaf H., and Park S. *Physica B*, (403), 2008.
- [1.4] Wei H., Wu Y., Lun N., and Hu C. *Materials Science and Engineering A*, 40(393), 2005.
- [1.5] Sui Y., Yang H., Fu W., Xu J., Chang L., Zhu H., Yu Q., and Li M. *Journal of Alloys and Compounds*, (469), 2009.
- [1.6] Ávila H., Cruz A. M., Villegas M., Caballero A. C., and Rodríguez-Páez J. E. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V*, 6(43), 2004.
- [1.7] Norton D. P., Pearton S. J., Zavada J. M., Chen W. M., and Buyanova I. A. *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties and Applications*. Elsevier, 1 edition, 2006.
- [1.8] Ramos J. E. *Fabricación y caracterización magnética del sistema en bloque $Zn_{1-x}V_xO$* . Universidad del Cauca, 1 edition, 2011.
- [1.9] Morkoc H. and Ozgur U. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Willey-VCH, 1 edition, 2007.
- [1.10] Cruz A. M., Avila H., Rodríguez-Páez J. E., and Castro M. S. *Mat. Res.*, 2(6), 2003.

-
- [1.11] Schumm M. *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semi-magnetic alloying, doping, and nanostructures*. 1 edition, 2008.
- [1.12] Tena Z. R. *Tesis doctoral en física, El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas*. Universidad de Valencia, 1 edition, 2004.
- [1.13] Keshavarzi A. *Effects of synthesis methods on the physicochemical properties of micro- and nano-sized zinc oxide*. Universiti Putra-Malaysia, 1 edition, 2009.
- [1.14] Jagadish C. and Pearton S. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. Elsevier, 1 edition, 2006.
- [1.15] Yuxin W., Xinyong L., Ning W., Xie Q., and Yong Y. *Separation and Purification Technology*, 2(62), 2008.
- [1.16] Jagannatha A., Kokila M. K., Nagabhushana H., Rao J. L., Shivakumara C., Nagabhushana B. M., and Chakradhar R. P. *Spectrochimica Acta Part A*, (81), 2011.
- [1.17] Rautio J., Perämäki P., Honkamo J., and Jantunen H. *Microchemical Journal*, (91), 2009.
- [1.18] Li S., Meierott S., and Köhler J. M. *Chemical Engineering Journal*, 2(165), 2010.

Capítulo 2

Técnicas experimentais e materiais

2.1 Técnicas utilizadas

As técnicas usadas para realizar este trabalho foram:

2.1.1 Titulação potenciométrica

A técnica de titulação potenciométrica permitiu obter informação sobre a polimerização e microprecipitação de cátions hidrolisáveis. A determinação potenciométrica requer a utilização de um eléctrodo de vidro ligado a um medidor de pH . O eléctrodo de vidro tem uma membrana permeável que permite a passagem de íons entre as duas soluções (a do eléctrodo e o analito), de modo que, quando é imersa numa solução, estabelecendo uma diferença de potencial entre o interior do diafragma (em contato com a solução interna da mesma e de pH constante) e a parte externa da membrana em contato com a solução. Esta diferença de potencial, em relação a um eléctrodo de referência, é proporcional à diferença na concentração de H^+ em ambas as soluções. O medidor de pH mede essa diferença de potencial e transforma-o em uma escala de pH . Assim, o método potenciométrico permite-nos seguir quantitativamente a concentração de H^+ , no curso de uma reação ácido-base.

A titulação potenciométrica das diferentes dissoluções aquosas de acetato de zinco foram feitas com o pH -metro marca *Metrohm*, modelo 775 e no modo de medição de pH . Esta parte dos experimentos foi feito no Grupo de Ciência e Tecnologia de Matérias Cerâmicas (*CYTEMAC*) da Universidad del Cauca na Colômbia.

2.1.2 Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier *FTIR*

É uma técnica analítica instrumental que permite conhecer os principais grupos funcionais da estrutura molecular de um composto. A descrição desta técnica será feita no Capítulo 4.

As medidas das amostras sintetizadas em solvente etanol foram feitas utilizando um Espectrofotômetro *FT – IR Thermo Scientific Nicolet 200*, no laboratório do Grupo de Ciência e Tecnologia de Matérias Cerâmicas (*CYTEMAC*) da Universidad del Cauca na Colômbia. As medidas para as outras amostras foram feitas no laboratório de Química da Universidade de Brasília - Campus Ceilândia.

2.1.3 Espectroscopia Raman

Com a espectroscopia Raman, se podem observar propriedades químicas e estruturais de compostos através dos seus modos vibracionais. Os espectros Raman foram obtidos no laboratório de espectroscopia Raman do Instituto de Física da Universidade de Brasília, que conta com um espectrômetro triplo *Jobin – Yvon* modelo *T6400* com grades de 1800 *linhas/mm* e com uma *CCD* de 2048X512 pixels, resfriada com nitrogênio líquido, tendo como fonte de excitação um laser de argônio. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente e numa faixa de 200 a 800 cm^{-1} .

2.1.4 Difração de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld

As medidas de *DRX* foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, à temperatura ambiente, utilizando um difratômetro de raios X marca *RIGAKU*, modelo *DMAX – PC* (voltagem e corrente no filamento de 40 *kV* e 20 *mA*, respectivamente). O passo foi de 0.03 *graus*, a velocidade angular do feixe de raios X foi de 0.50/*min*, no modo contínuo e o intervalo angular (2θ) em que foram realizadas todas as medidas foi de 10 – 90°. A radiação utilizada foi de *CuK α* (comprimento de onda de 1.5406Å). Os dados de difração foram corrigidos utilizando uma amostra cristalina padrão de silício. A identificação das diferentes estruturas cristalinas presentes nas amostras foi feito utilizando o software *Crystallographica Search – Match*, este programa tem uso da base de dados *PDF2 – 2003*. Os diferentes difratogramas de *ZnO* obtidos foram refinados utilizando

o software *DBWS*, versão 9411, fazendo uso da célula unitária hexagonal com simetria descrita pelo grupo espacial $P6_3mc$.

2.1.4.1 Equação de Scherrer e Tamanho do cristalito (Diâmetro médio das partículas)

Os difratogramas obtidos permitiram a identificação qualitativa das fases presentes e também o cálculo dos tamanhos médios de cristalitos utilizando-se a equação de Scherrer. A equação de Scherrer oferece uma relação simple entre o tamanho do cristalito e o alargamento dos picos de difração,

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

Onde, D : diâmetro médio das partículas, K : constante que depende da forma das partículas (esfera = 0.94), λ : comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ : ângulo de difração e, $\beta(2\theta)$: largura a meia altura do pico de difração.

2.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*)

A morfologia dos pós foi investigada no laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Ciências Biológicas da UnB, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (*SEM*), modelo *JSM 7001 – F* da *JEOL*.

2.1.6 Análises Térmicas

As medidas de análises térmicas, Análises Térmico Diferencial *ATD* e análises Térmico Gravimétrico *TG*, foram realizadas no Laboratório da Química da Universidade de Brasília - Campus Ceilândia, utilizando o equipamento *DTG-60* da *Shimadzu Analytical*, utilizando-se fluxo de nitrogênio ($30ml/min$) na câmara da balança, sendo a taxa de aquecimento de $5^\circ C/min$. A análise térmica diferencial (*ATD*) é uma técnica que registra a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência, as duas substâncias estão sujeitas a regimes de temperatura idênticos sob aquecimento ou arrefecimento, a uma taxa controlada. No caso da análise termogravimétrica (*TG*), registra-se a variação da massa da amostra em função da temperatura.

2.2 Materiais utilizados para a síntese de ZnO

No presente trabalho, foram usados quatro tipos de solventes para a produção de óxido de zinco. O interesse principal da utilização de diferentes solventes para a síntese de ZnO , é conhecer o efeito que tem sobre o tamanho e a morfologia das partículas produzidas. Em especial, estamos interessados em determinar a estrutura que as partículas secundárias produzidas por processos de aglomeração e determinar qual é o melhor solvente para a obtenção de ZnO . Os solventes de síntese utilizados foram os seguintes:

1. Etanol absoluto.
2. Etanol absoluto acidificado com uma concentração de 1.5 N de ácido acético.
3. Etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido acético.
4. Etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido nítrico.

A Tabela 2.1 mostra a lista dos reagentes utilizados para a síntese do ZnO .

TABELA 2.1: Lista de reagentes utilizados para a síntese de ZnO e sua função.

MATERIAIS	Precursor de zinco	Agente precipitante	Solvente de síntese	Solvente de síntese (Acidificador)	Solvente de lavado	Marca
Acetato de zinco ($Zn(CH_3COO)_2$)						Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio (NH_4OH)						Sigma-Aldrich
Etanol absoluto (CH_3CH_2OH)						Merck
Etileno glicol ($HOCH_2CH_2OH$)						Merck
Ácido acético (CH_3COOH)						Merck
Ácido nítrico (HNO_3)						Merck
Água destilada						Merck

2.3 Descrição do processo de síntese.

Na síntese de óxido de zinco foi usado como precursor de zinco o acetato de zinco ($Zn(CH_3COO)_2$ – *Sigma Aldrich*). Este precursor foi dissolvido em diferentes solventes (etanol, etanol acidificado com ácido acético, etileno-glicol acidificada com ácido

acético e etileno-glicol acidificada com ácido nítrico), utilizando-se uma quantidade adequada para se obter uma solução com uma concentração de 0.15 M. A mistura foi agitada durante 20 minutos até que a solução fique completamente transparente (Figura 2.1 (a)). Em seguida, adicionou-se hidróxido de amônio (28–30% de NH_4OH – Merck) a uma taxa de 0.5 mL/min, mantendo a mistura sob agitação contínua. Durante a adição de hidróxido de amônio, o pH do sistema foi controlado até atingir o valor de ~ 8 para dissolução em etanol e ~ 9 para as outras soluções, estes valores de pH foram obtidos das curvas de titulação potenciométrica.

No sistema com solvente etanol ou etanol acidificado com ácido acético, formou-se um precipitado ao adicionar o agente de precipitação (hidróxido de amônia), o qual foi deixado em repouso durante 24 horas (Figura 2.1 (b)). No caso da síntese das amostras com etileno glicol acidificada com ácido acético ou ácido nítrico foi necessário fazer modificações ao método de precipitação controlada, porque para estes solventes não se observou a formação de nenhum precipitado, mantendo-se em suspensão coloidal. Então, a submeteu-se a amostra a uma secagem num forno à temperatura de $100^\circ C$ por 6 horas (ver Figuras 2.2 (a) e 2.2 (b), respectivamente).

O sólido obtido depois de este processo foi submetido a lavagens de até quatro vezes com água e/ou etanol, deixando a suspensão em repouso durante 24 horas, entre as lavagens. Após a quarta lavagem, a suspensão foi re-dispersa usando um equipamento de elevada homogeneização (*Ultraturrax – T50*), Figura 2.1 (c), durante 30 minutos a 10000 rpm. Em seguida, a redispersão foi deixada em repouso durante duas horas e procedeu-se a eliminar a fase líquida (água ou etanol). Para acompanhar a evolução da fase sólida durante a síntese, alíquotas de amostra sólida foram obtidas em diferentes estágios do processo. O produto resultante foi macerado num morteiro de ágata para se obter um pó fino que foi submetido a tratamento térmico a temperaturas de $300^\circ C$, por 5 horas, utilizando um forno comercial (*Termolyne*) (ver Figura 2.1 (d)). Após este processo, obteve-se pós cerâmicos de óxido de zinco (Figura 2.1 (e)).

Esta etapa do trabalho foi realizada no laboratório do Grupo de Ciência e Tecnologia de Matérias Cerâmicas (*CYTEMAC*) da Universidad del Cauca na Colômbia.



FIGURA 2.1: As fotografias mostram as diferentes etapas de síntese de ZnO pelo método de precipitação controlada. (a) Início da adição de hidróxido de amónio, (b) processo intermediário, (c) lavagem da amostra, (d) tratamento térmico, (e) ZnO em pó.

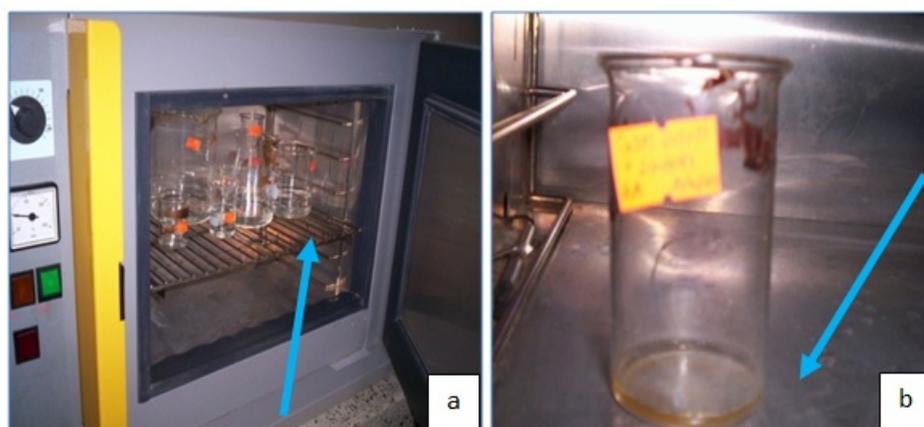


FIGURA 2.2: Fotografias da síntese de ZnO utilizando etileno glicol acidificado com ácido acético como solvente. (a) Sistema de secagem a $100^{\circ}C$, (b) amostra obtida após 6 horas de secagem.

2.3.1 Resumo das amostras sintetizadas.

A Tabela 2.2 mostra o resumo das amostras sintetizadas pelo método de precipitação e que foram logo caracterizadas pelas diferentes técnicas de caracterização.

TABELA 2.2: Resumo das amostras sintetizadas

Amostra	Solvente de síntese	Solvente de lavado	Temperatura de tratamento térmico	Sigla
1		Sem Lavagem	100°C	<i>ESL100</i>
2		5 lavados Água	100°C	<i>E5LA</i>
3	Etanol	5 lavados Etanol	100°C	<i>E5LE</i>
4		5 lavados Água	300°C	<i>E5LA300</i>
5		5 lavados Etanol	300°C	<i>E5LE300</i>
6		Sem Lavagem	100°C	<i>EaaSL100</i>
7		5 lavados Água	100°C	<i>Eaa5LA</i>
8	Etanol acidificado com ácido acético	5 lavados Etanol	100°C	<i>Eaa5LE</i>
9		5 lavados Água	300°C	<i>Eaa5LA300</i>
10		5 lavados Etanol	300°C	<i>Eaa5LE300</i>
11		Sem Lavagem	100°C	<i>EtiaaSL100</i>
12	Etileno glicol acidificado com ácido acético	5 lavados Água	100°C	<i>Etiaa5LA</i>
13		5 lavados Etanol	100°C	<i>Etiaa5LE</i>
14		5 lavados Água	300°C	<i>Etiaa5LA300</i>
15		5 lavados Etanol	300°C	<i>Etiaa5LE300</i>
16		Sem Lavagem	100°C	<i>EtiHNO₃SL100</i>
17	Etileno glicol acidificado com ácido nítrico	5 lavados Água	100°C	<i>EtiHNO₃5LA</i>
18		5 lavados Etanol	100°C	<i>EtiHNO₃5LE</i>
19		5 lavados Água	300°C	<i>EtiHNO₃5LA300</i>
20		5 lavados Etanol	300°C	<i>EtiHNO₃5LE300</i>

Capítulo 3

Formação de partículas de ZnO pelo método de precipitação controlada

3.1 Fundamento teórico do método de precipitação controlada

Nos últimos anos, o método de precipitação controlada tem sido usado como um método de obtenção de muitos pós cerâmicos, já que ele permite que se variem os parâmetros que podem ter uma importância considerável, em termos do que se deseja obter como produto. O interesse principal, no desenvolvimento do método de precipitação controlada, é obter partículas com morfologia e dimensão determinada e também para garantir uma boa reprodutibilidade. Esta seção, visa descrever a utilização do método de precipitação controlada na síntese de pós cerâmicos.

3.1.1 A precipitação

Uma das acepções das palavras "precipitado" e "precipitação" está relacionada com "cair"; a chuva cai do céu e um sólido insolúvel "cai" desde a dissolução. Em química, usa-se "precipitação" para indicar a ação de formação de um composto no seio de um solvente (sólido, líquido ou gasoso) e "precipitado" ao sólido formado a través de uma reação de precipitação. Na natureza, as pessoas que sofrem de cálculos nos rins experimentam, em primeira mão, as reações de precipitação das soluções que existem no seu corpo [3.1].

A precipitação ou separação a partir de uma dissolução de uma substância pouco solúvel em forma cristalina ou, algumas vezes, em forma coloidal, produz-se misturando os íons constituintes em tal concentração que se supere ao limite de solubilidade. Dão-se reações de precipitação quando certos pares de íons, com carga oposta, se atraem com tamanha força que formam um sólido iônico insolúvel. Até onde seja possível, dependendo do interesse deve-se, e procurar condições que permitam obter em vez de um precipitado cristalino mais que um precipitado coloidal. As soluções empregadas deverão estar tão quentes quanto for permitido pela sua estabilidade, e não demasiado concentradas; deverão misturar-se lentamente em contínua agitação. Essas condições tendem a diminuir a supersaturação ao mínimo e a produzir uma melhor cristalização [3.2]. O processo de precipitação pode ser considerado como uma "cristalização rápida", como consequência da elevada supersaturação na qual se produz, ou seja, a supersaturação é a força motora do processo.

3.1.1.1 Reações de precipitação.

Denominam-se precipitados cristalinos, aqueles formados por cristais muito pequenos da substância de interesse, que se sedimentam com rapidez a través de processos de floculação e podem se separados da dissolução por filtragem ou lavagem; por outro lado não é de estranhar que se formem precipitados coloidais, cuja sedimentação é muito lenta, mas que, com o tempo, podem-se converter também em pós cristalinos, por recristalização e agrupamento das partículas primarias, por exemplo.

- Produto de solubilidade

Para os compostos pouco solúveis obtidas mediante reações de precipitação, a medida de sua solubilidade se expressa mediante o denominado produto de solubilidade [3.3]. Para predizer se certas combinações de íons formam ou não compostos insolúveis, precisa-se considerar algumas regras ou orientações sobre a solubilidade de compostos iônicos comuns.

- Regras de solubilidade para compostos iônicos

A solubilidade de uma substância é a quantidade dessa substância que se pode dissolver numa quantidade dada de dissolvente. Qualquer substância com uma solubilidade menor que 0.01 mol/L , [3.3] é classificado como insolúvel. Em tal caso, a atração entre os íons com carga oposta no sólido é demasiado grande e as moléculas do solvente, especificamente da água não podem desagregá-los

significativamente, de modo que a substância permanece em sua maior parte sem se dissolver.

Infelizmente, não existem regras estruturadas considerando propriedades físicas simples, como a carga iônica, para ajudar prever se um dado composto iônico é solúvel ou não, mas observações experimentais têm proporcionado regras empíricas que permitem prever a solubilidade de compostos iônicos. Na Tabela 3.1 apresenta-se um resumo das regras de solubilidade para compostos iônicos comuns.

TABELA 3.1: Classificação de solubilidade para compostos iônicos comuns em água a 25°C.

Compostos solúveis	Exceções importantes
Compostos que contêm: NO_3^-	Nenhuma
$C_2H_3O_2^-$	Nenhuma
Cl^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
Br^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
I^-	Compostos de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
SO_4^{2-}	Compostos de Sr^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} e Pb^{2+}
Compostos iônicos insolúveis	Exceções importantes
Compostos que contêm: S^{2-}	Compostos de NH_4^+ , os cátions de metais alcalinos e Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}
CO_3^{2-}	Compostos de NH_4^+ , os cátions de metais alcalinos
PO_4^{3-}	Compostos de NH_4^+ , os cátions de metais alcalinos
OH^-	Compostos de NH_4^+ , os cátions de metais alcalinos e Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}

A equação química balanceada, que permite descrever a reação de precipitação pode ser expressa assim:



Reações em que íons positivos e íons negativos parecem mudar de parceiro se denominam reações de troca ou reações de dupla troca. Assim reações de precipitação ajustam-se a este padrão [3.4]. Os processos que podem ajudar a aperfeiçoar a qualidade dos precipitados são:

- Solubilidade

Uma vez que a solubilidade na maioria dos compostos aumenta quando a temperatura decresce, a solubilidade do precipitado pode diminuir ao resfriar a solução.

A natureza do solvente é importante pois a solubilidade de muitos sais orgânicos pode ser reduzida utilizando solventes menos polares que a água.

- Filtrabilidade

As partículas do produto, sendo as cristalinas as mais desejáveis, devem ser o suficientemente grandes para que o filtrado não obstrua o filtro ou, pior ainda o atravesse. É claro que as partículas desejáveis são cristais. No outro extremo encontram-se as suspensões coloidais, de partículas finas tão finas que permanecem indefinidamente em suspensão, devido ao movimento browniano (aleatório) das moléculas de solvente e atravessam a maioria dos filtros. As condições de precipitação são bastante afetadas pelo tamanho das partículas resultantes. Os coloides são partículas com diâmetros da ordem de 1 a 100 nanômetros [3.5]. São maiores do que habitualmente consideramos moléculas, ainda que demasiado pequenas para precipitar, mas é necessário defini-las de maneira precisa para obter o tamanho de partícula desejado.

3.1.2 Aspectos gerais e descrição das etapas intermediárias do método de precipitação controlada.

O processo de precipitação controlada envolve uma série de etapas que são representados esquematicamente na Figura 3.1, o intervalo de tempo em que os processos de precipitação ocorrem, pode variar de alguns segundos a dias, meses ou anos. Os processos de precipitação iniciam-se com a formação de espaços químicos insolúveis que se associam para dar origem aos embriões (associação pouco estável) e que atingem um tamanho crítico produzindo os núcleos; a este processo de formação de núcleos denomina-se nucleação homogênea. Outro processo de nucleação pode ocorrer sobre impurezas (ou sementes) e é chamado de nucleação heterogênea [3.6]. Estes núcleos crescem formando cristais que podem ser observados. Esta etapa de crescimento pode estar acompanhada pela formação de novos núcleos o que ocasiona a conformação de cristais de tamanhos diferentes. Ao considerar a formação de um sólido num líquido, é possível ou uma solução estável ou um sedimento (precipitado). As propriedades do precipitado final estarão determinadas pela velocidade das diferentes etapas individuais que dependem das condições experimentais tais como a concentração inicial dos reagentes, pH , intensidade ou força iônica, aditivos empregados, temperatura, solvente, etc.

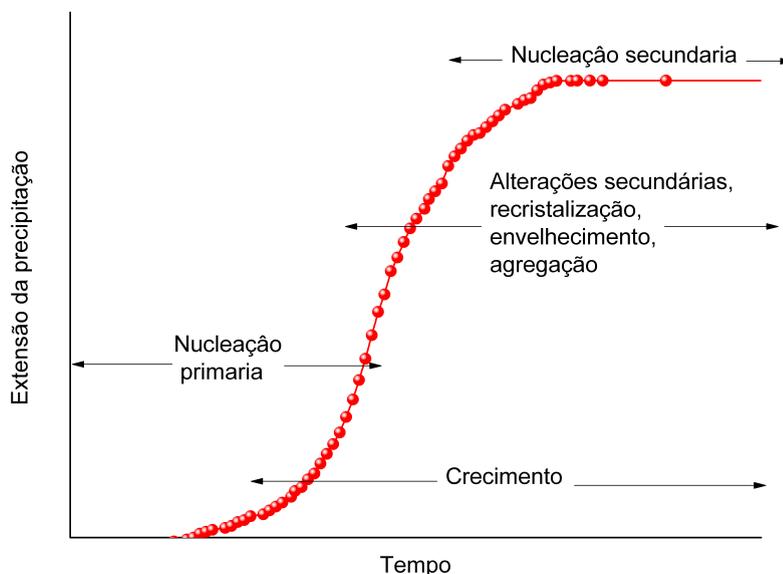


FIGURA 3.1: Processos cinéticos envolvidos no processo de precipitação [3.6].

Em geral, para se obter uma fase sólida a partir de uma solução, parte-se comumente de uma fase líquida opticamente homogênea a qual está continuamente em agitação a fim de garantir homogeneidade e isotropia no seu interior; esta condição do sistema denomina-se estrutura ideal do líquido (*EIL*). Na verdade a solução é composta por átomos, moléculas e íons complexos ligados a moléculas de solvente ou outros constituintes da solução.

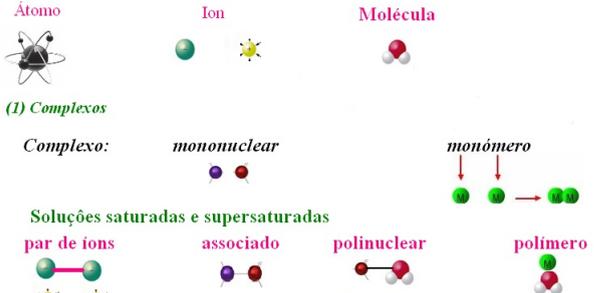
O que se quer, durante o processo de precipitação, é a transição de uma estrutura ideal de líquido (*EIL*) a uma estrutura ideal de sólido (*EIS*), que raramente ocorre espontaneamente, Figura 3.2. A condição (*EIS*) corresponde ao momento no qual, no sistema, existem pequenas partículas de sólido, usualmente de dimensões nanométricas, que possam apresentar padrões reticulares regulares de longo alcance (cristais) ou de ordem local (amorfos).

Ao adicionar à solução, na sua qualidade de *EIL*, um agente precipitante, varia a concentração das espécies químicas não solúveis iniciais devido à formação de novas espécies através de reações físico-químicas que ocorrem no sistema. Estas novas espécies podem ser associações de moléculas ou íons, complexos de íons individuais, espécie de mono e polinucleares ou oligômeros principalmente (Figura 3.2).

ESTRUTURA IDEAL DO LÍQUIDO (EIL)

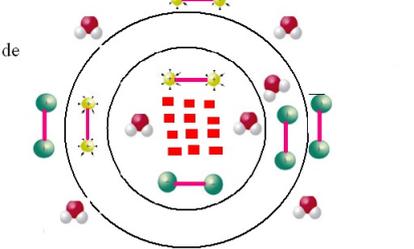
Disolução

Constituintes e componentes fundamentais



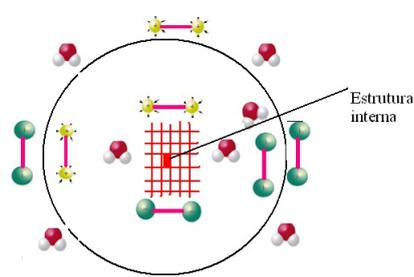
(2) Embriones

Aglomerados de constituintes complexos



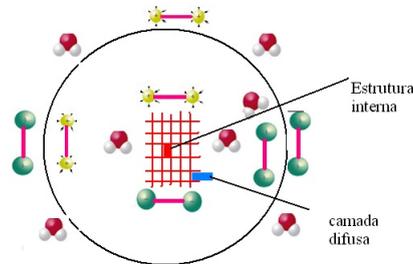
(3) Núcleos

Unidades com estrutura sólida interna



Suspensão coloidal

(4) Partículas primárias



(5) Estrutura secundária

Precipitados. Apresentam micro e macroestrutura (cristais e agregados)

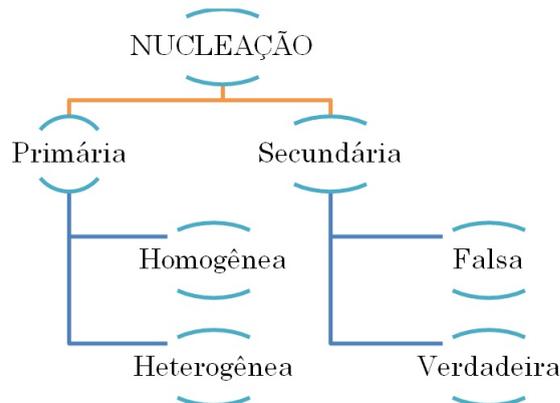
ESTRUTURA IDEAL DO SÓLIDO (EIS)

FIGURA 3.2: Esquema da transição de *EIL* a *EIS* que ocorrem no método de precipitação controlada [3.7].

A nucleação é um processo relacionado com o "nascimento" de cristais no seio da solução, de modo que conhecendo os processos físico-químicos que ocorrem poder-se-ia controlar o número, tamanho e morfologia dos cristais precipitados. A nucleação divide-se em nucleação primária e secundária. Na nucleação primária, a formação da nova fase não é influenciada pela presença de fase sólida. Por outro lado, se a formação das partículas em soluções sobressaturadas é induzida pela presença de uma fase sólida, o processo denomina-se nucleação secundária. Na nucleação primária deve predominar a nucleação homogênea, onde a formação de partículas não envolve a presença de fase sólida e na nucleação secundária é mais importante a nucleação heterogênea onde a formação de novas partículas é catalisada pela presença de fase sólida (sementes).

As estruturas secundárias, geradas ao finalizar o processo de precipitação, podem-se formar através da aglomeração das partículas primárias [3.8]. O fenômeno de agregação é muito frequente e por isto em ocasiões é muito difícil distinguir entre partículas crescidas a partir de um núcleo cristalino (monocristal) e as obtidas por coagulação ou floculação de cristalitos. Se a agregação ocorre, então se obtém estruturas secundárias tipo esponja. Se os agregados estão constituídos por cristalitos obter-se-ão estruturas tipo mosaico, e se é por recristalização, o agregado adquire a aparência de cristal homogêneo.

3.1.2.1 Nucleação



Nucleação primária é aquela em que a origem da nova fase sólida não é condicionada ou influenciada pela presença de fase sólida formada. É, por exemplo, a nucleação da fase sólida em uma dissolução absolutamente limpa, ou seja, livre de qualquer tipo de partículas de dissolução de fase sólida, ou uma solução que contém partículas apenas estranhas à fase sólida que se forma. De acordo com isso, se as partículas estranhas à

fase sólida influenciam na nucleação ou não, distinguimos dois mecanismos da nucleação primária: a nucleação heterogênea e homogênea, respectivamente.

(a) **Nucleação homogênea**

Durante a nucleação homogênea, a origem das partículas da nova fase não se produz nem é influenciada pela presença de alguma fase sólida no sistema que ocorre a nucleação. Esta nucleação ocorre em um sistema em que não contém absolutamente nenhuma partícula de fase sólida. Naturalmente, é possível que as partículas da fase sólida possam estar presentes no sistema que executa a nucleação, mas deve minimamente facilitar ou influenciar a origem de novas partículas.

Neste caso, numa dissolução supersaturado formam-se espontaneamente clusters (aglomerados de átomos ou moléculas da nova fase) de diferentes tamanhos. De acordo com este modelo, os clusters são produzidos através de choques graduais dos correspondentes átomos ou moléculas individuais, primeiro entre eles e mais tarde com os clusters já formados. A união ou separação de átomos ocorre como um processo casual, e os clusters, em seguida, são formados por uma série de reações moleculares.

(b) **Nucleação heterogênea**

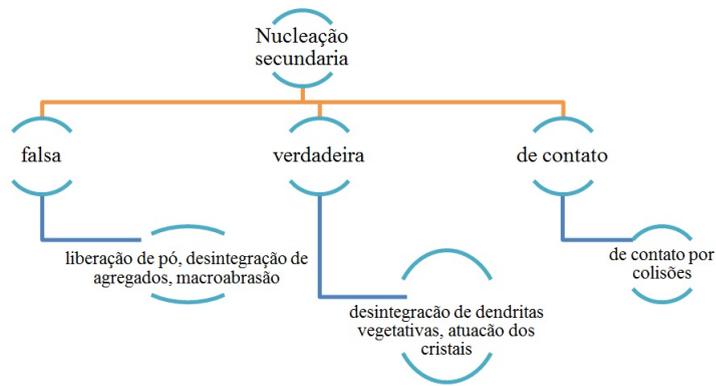
Se as partículas da nova fase formam-se num sistema mediante nucleação homogênea, sua formação detectável iniciasse-se após atingir certo limite crítico e continua até atingir a supersaturação. A superfície do nucleante heterogêneo facilita a formação de uma nova fase, por tanto atua como catalisador da nucleação e facilita a formação dos germes da fase em nucleação. A teoria que explica a nucleação heterogênea parte do pressuposto de que a nucleação sobre a fase sólida se produz mais facilmente quando é menor a diferença entre os parâmetros de rede em ambas as fases, isto é, quando mais parecidas são as duas redes. A razão entre a distancia interatômica em uma agrupação não distorcida e a distancia distorcida é expressa como:

$$\delta = |(a - a_0)/a_0| \quad (3.2)$$

onde a e a_0 são os parâmetros de rede da fase em nucleação e do substrato, respectivamente. Se este índice não ultrapassa um determinado valor (normalmente $\sim 1/100$) é facilitada a formação do germe sobre a fase sólida. A

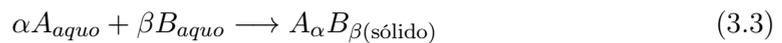
nucleação ocorrerá então a uma supersaturação mais baixa que a que corresponderia à nucleação homogênea. Quanto menos a diferença entre estruturas das duas fases, mais fácil será a nucleação heterogênea, e melhor catalisador da solução será o substrato heterogêneo.

Por outro lado, a nucleação secundária refere-se ao processo de formação de cristais da nova fase que está condicionado à presença de partículas de mesma fase em sistemas saturados. A nucleação secundária é um mecanismo muito prolongado, sobretudo na cristalização de sais muito solúveis em soluções supersaturadas. Também pode ocorrer em condições especiais, a cristalização de substâncias pouco solúveis. Os possíveis tipos de nucleação secundária são descritos como:



3.1.2.2 Formação dos cristais

A formação de um cristal eletrolítico, $A_\alpha B_\beta$, pode ser representada da seguinte forma:



Para sais parcialmente solúveis, a constante de equilíbrio desta reação é simplesmente a recíproca do denominado produto de solubilidade K_{so} , definido da seguinte maneira [3.8]:

$$K_{so} = a_{Ae}^\alpha b_{Be}^\beta \quad (3.4)$$

Sendo a_{Ae}^α e b_{Be}^β as atividades molares em equilíbrio dos íons A e B , respectivamente.

A teoria clássica da nucleação exige ultrapassar uma barreira de energia para a formação de um núcleo estável de uma nova fase, a qual se expressa fisicamente como um limite de supersaturação crítica. Quando uma solução possui mais soluto do que deveria ter em seu estado de equilíbrio, se diz que esta supersaturada. A supersaturação S define-se como a diferença de potencial químico entre a dissolução em supersaturação e a dissolução saturada estável (em equilíbrio).

$$S = \exp\{(\mu(a) - \mu(a_s))/RT\} \quad (3.5)$$

onde μ é o potencial químico (a variação de energia livre que experimenta um sistema ao adicionar-lhe um mol de uma espécie que não tem carga elétrica) e a e a_s são as atividades do soluto na dissolução supersaturada e em equilíbrio, respectivamente. Para formar um mol de $A_\alpha B_\beta(\text{sólido})$ requerer-se-á uma mudança na energia livre de Gibbs ΔG_m igual a:

$$\Delta G_m = -RT \ln(l_p/K_{so}) \quad (3.6)$$

onde l_p representa o produto de atividade iônica e K_{so} o produto de solubilidade. ΔG_m também pode ser considerada como a força condutora para a formação de um cristal. Comparando os valores de l_p e de K_{so} podem-se apresentar três estados possíveis de uma solução saturada em relação à forma de um sólido.

$l_p > K_{so}$ Supersaturação

$l_p = K_{so}$ equilíbrio, saturado

$l_p < K_{so}$ abaixo da saturação

Se a razão para a saturação, S_n , definida como:

$$S_n = (l_p/K_{so})^{1/v} \quad (3.7)$$

onde v representa o número total de íons na unidade de fórmula química, $v = \alpha + \beta$. A força motora do processo pode ser expressa como:

$$\Delta G_c = \frac{\Delta G_m}{v} = -RT \ln(S_n) \quad (3.8)$$

Quando $S_n > 1$, ΔG_c é negativa, a solução é saturada e o precipitado é formado. Mas, se ocorre que $S_n < 1$, a reação é inversa, a redissolução na solução é inferior à ponto de saturação.

Encontrou-se que a taxa de nucleação depende fortemente da supersaturação. Isto significa que numa solução altamente supersaturada, a nucleação ocorre mais rapidamente do que o crescimento das partículas. O resultado é uma suspensão de partículas extremamente pequenas, ou pior ainda, um coloide. Numa solução menos supersaturada, a nucleação pode ocorrer de tal forma que os núcleos são capazes de crescer formando partículas maiores. Para reduzir a supersaturação e, portanto, promover o crescimento das partículas, três métodos podem ser utilizados [3.9]:

1. Elevar a temperatura para incrementar S e simultaneamente diminuir a supersaturação relativa. (A maioria das substâncias é mais solúvel em água fria do que em água quente)
2. Adicionar com lentidão o precipitante, empregando agitação vigorosa a fim de evitar condições locais de alta supersaturação de modo que o reagente de precipitação se mistura com o analito.
3. Analisar volumes grandes de solução, de tal maneira que as concentrações de analito e precipitante sejam baixas.

3.1.2.3 Crescimento cristalino.

Mesmo depois de os núcleos se precipitarem no seio do sistema, existem espécies químicas, componentes do precipitado, que não reagiram e que podem ser absorvidas individualmente sobre a superfície dos núcleos ocasionando o crescimento dos mesmos. Este processo de crescimento pode ser considerado como uma sucessão de eventos: (a) o transporte de espécies químicas através da solução; (b) adsorção na interface núcleo/"líquido mãe"; (c) difusão superficial; (d) reações na interface e (e) incorporação dos produtos de reação na rede cristalina. Considerando as etapas que ocorrem durante o crescimento, dois destes processos são os que exercem maior influência: o transporte de massa através do "líquido mãe" e a incorporação do material dentro da rede cristalina por um processo de integração à superfície, por vezes, descrita por um conjunto de reações de superfície. Estes processos cinéticos ocorrem consecutivamente e, dependendo das velocidades relativas dos mesmos, um ou outro controlará o processo global de crescimento.

A partir dos núcleos inicia-se o crescimento dos cristais sempre que as condições do meio o permitam (tempo, estabilidade, etc.). Ao redor do núcleo, existem posições das quais é mais simples (proporcionam maior energia ao cristal) a adição de novos elementos. A tendência de novas partículas é preencher buracos, completar linhas, finalizar e formar novas faces. Também é possível que existam cristais onde as condições do meio permitem o crescimento das arestas. O crescimento real dos cristais sofre desvios do modelo ideal, produzindo-se o que se denominam defeitos cristalino [3.10–3.14].

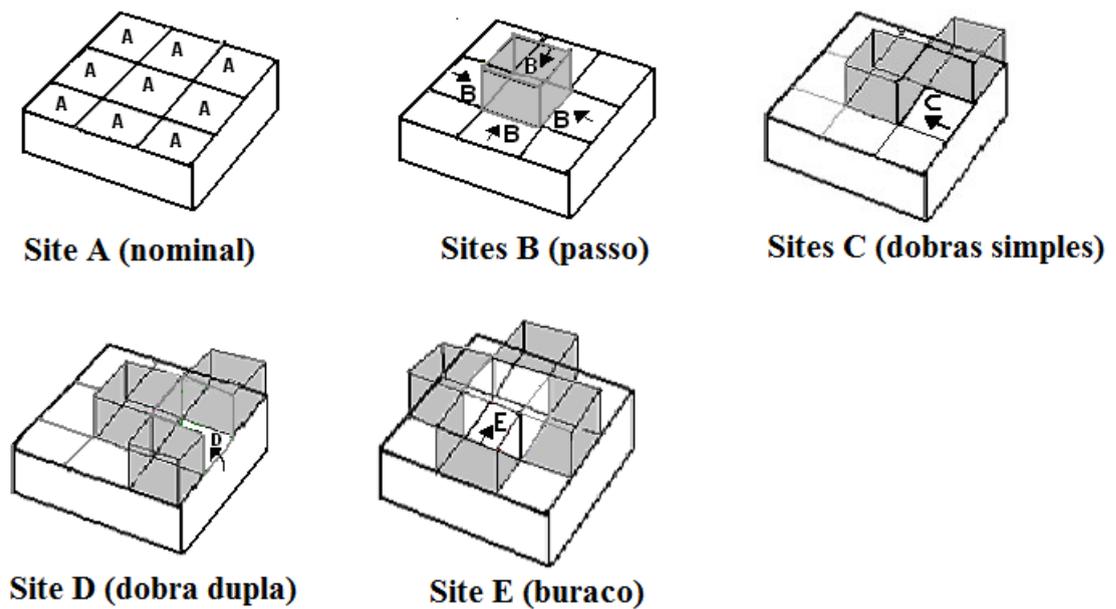


FIGURA 3.3: Esquemas da superfície de um cristal utilizando o modelo de crescimento BCF.

3.2 Procedimento experimental para a síntese de ZnO.

3.2.1 Metodologia

Um esquema do método de precipitação controlada apresenta-se na Figura 3.4. Neste método, inicialmente dissolve-se um sal solúvel ou parcialmente solúvel em um solvente, usualmente água, acidificado ou não, para formar uma solução homogênea totalmente transparente. Então, prossegue-se para a adição controlada de um agente de precipitação (uma base fraca ou forte), mantendo o sistema em agitação contínua. Durante a

adição do agente precipitante, comumente hidróxido de amônio, registram-se as mudanças de pH , temperatura, coloração e as modificações que o sistema possa apresentar. Nesta primeira etapa ao adicionar o hidróxido de amônio na dissolução do precursor (acetato de zinco) se produzem compostos intermediários metaestáveis do cátion cujo óxido quer ser obtido (zinco, neste trabalho),

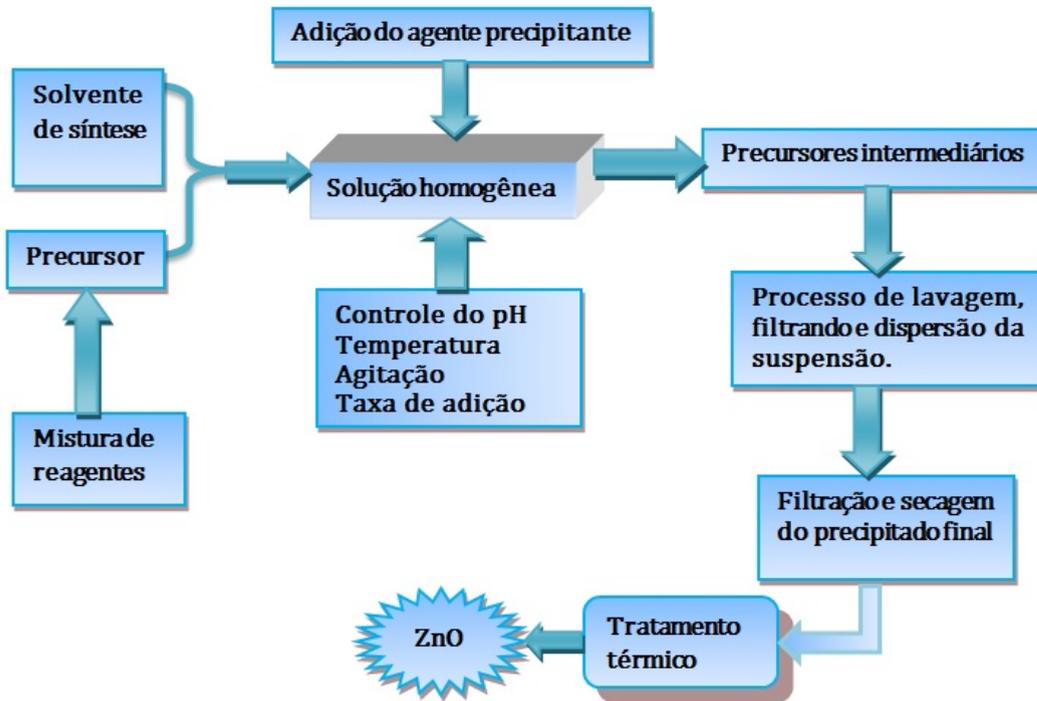


FIGURA 3.4: Esquema geral do método de precipitação controlada para síntese de óxido de zinco.

A determinados valores de pH , previamente obtidas pelas curvas de titulação potenciométrica, obtém-se o precipitado o qual é submetido a um processo de lavagem, filtração e dispersão com o objetivo de controlar as características das partículas coloidais presentes na suspensão. Sabe-se que através desse processo procede-se a uma lenta e controlada liberação dos íons Zn^{2+} e favorece-se a transformação de fase dos compostos intermediários ou a recristalização com formação de novas fases. O processo de lavagem deve ser executado usando um solvente específico para determinar o efeito sobre as características do produto final. A natureza do solvente empregado deve favorecer a presença da fase final ou fase precursora, tal como $Zn(OH)_2$. O precipitado obtido no final do procedimento é submetido a um tratamento térmico com o objetivo de garantir a fase desejada.

A morfologia, tamanho e estrutura das partículas devem ser determinadas ao controlar os diferentes parâmetros no processo. Sabe-se que, por exemplo, a natureza do solvente utilizado durante a fase de transformação-cristalização determina a interação soluto - solvente, o que afeta diretamente o hábito de crescimento do cristal.

3.3 Caracterizações das soluções de zinco em diferentes solventes.

3.3.1 Titulação potenciométrica

Para obter-se a curva de titulação potenciométrica, dissolveu-se uma concentração de 0.15 M de precursor (acetato de zinco) em 50 mL de solvente.

Para determinar o pH que será usado para a síntese de ZnO , realizou-se a titulação potenciométrica em diferentes concentrações de $Zn(CH_3COO)_2$. Estas curvas permitem conhecer o comportamento do sistema durante a adição do agente de precipitação, o que reflete também a informação sobre aspectos das reações químicas que ocorrem no sistema, o alto ou baixo consumo de OH^- [3.15].

A titulação potenciométrica da solução realizou-se adicionando-se hidróxido de amônio, a uma taxa de 1 mL/min e registrando a variação de pH da mesma utilizando um pH -metro. Os valores de pH do sistema em função da concentração do NH_4OH adicionado foram plotados para obter-se as curvas de titulação. Estas curvas mostram as diferentes etapas do processo e foram usadas como controle para garantir a reprodutibilidade.

a) Sistema 1. Solução aquosa de acetato de zinco dissolvido em etanol.

A Figura 3.5 mostra a curva de titulação potenciométrica que corresponde a uma solução aquosa de 0.15 M do precursor de zinco $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido no solvente de síntese CH_3CH_2OH ao qual se adicionou o agente de precipitação NH_4OH . Distinguem-se três zonas nesta curva. A primeira zona mostra um aumento rápido na curva, o que indica que o sistema consome pouco OH^- fornecido pelo NH_4OH e, portanto, a variação de pH no sistema é grande. Neste primeiro intervalo, começa a formação de compostos de zinco no seio da solução, compostos que se agrupam e formam os germes da fase sólida. Na zona II aproximadamente constante surgem reações de neutralização do ácido carboxílico, devido à adição

da base forte (NH_4OH) então não há nenhum aumento de pH no sistema, o pH não varia quase chegando perto do ponto de semi-equivalência ou equivalência ¹, nas condições de síntese empregadas, o ponto de equivalência esta localizado em $pH \sim 7.3$ ($V = 0.4$ mL).

Artigos da literatura [3.16, 3.17] indicam que a extensão da zona II depende fortemente da concentração de acetato de zinco dissolvido na solução, isto é, quanto maior for a concentração de acetato de zinco, a maior será a área da zona.

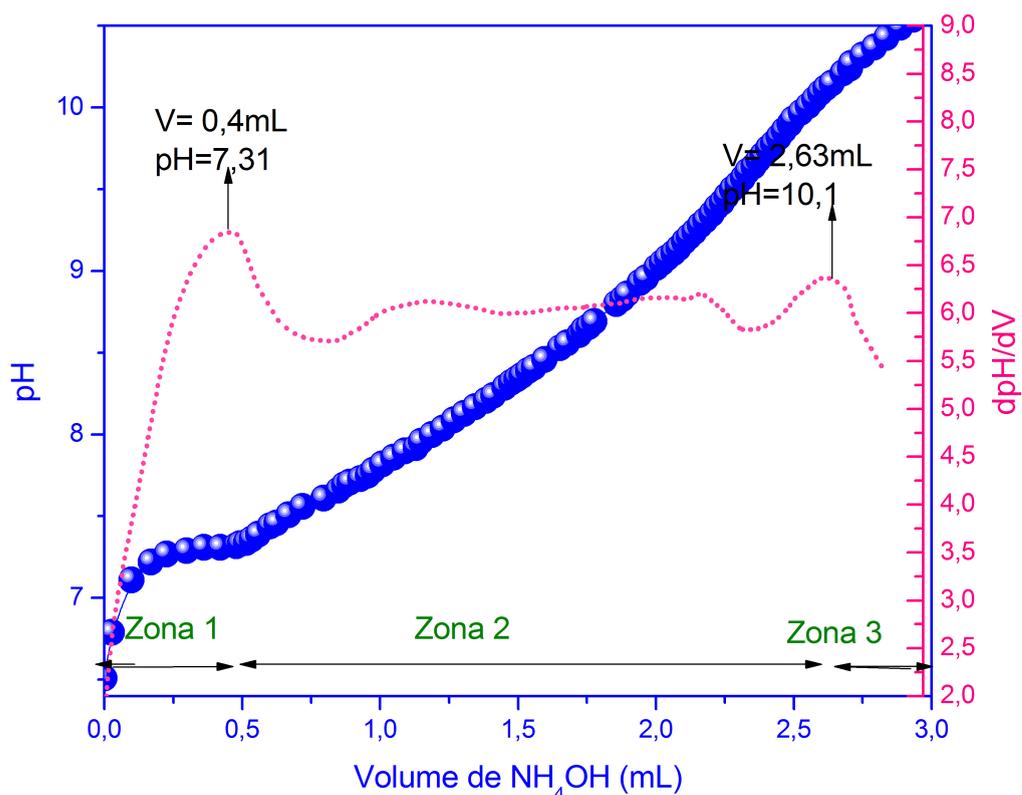


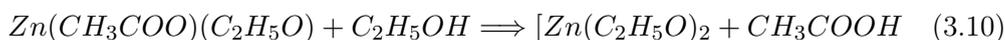
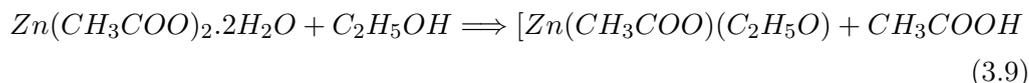
FIGURA 3.5: Curva de titulação potenciométrica da solução aquosa a 0.15 M de $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido em etanol (curva azul) e seu derivada (curva rosa).

A zona III apresenta um crescimento linear devido a que, após o ponto de equivalência, o complemento de NH_4OH reagiu completamente com a dissolução do acetato de zinco, o pH aumenta devido à produção de OH^- até a sua estabilização devido as adições sucessivas do agente de precipitação. Nesta zona se observa outro ponto de equivalência a $pH \sim 10.1$ ($V = 2.6$ mL), o qual indica onde se

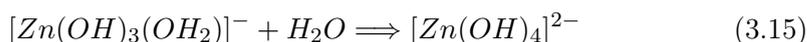
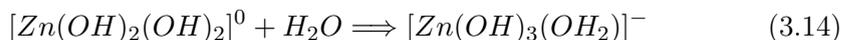
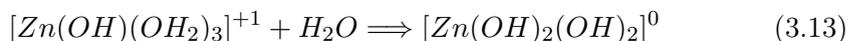
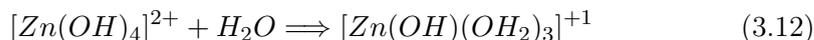
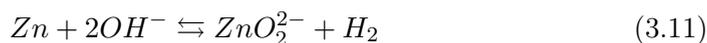
¹O ponto de equivalência em uma titulação, refere-se ao momento em que o titulado reagiu completamente com o titulante

tem a máxima precipitação do Zn^{2+} e também onde se obtém a condição de equilíbrio das espécies que são geradas entre o agente precipitante e a dissolução para finalmente entrar na zona de saturação do sistema.

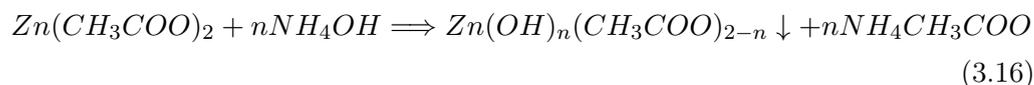
As reações entre o precursor e solvente são [3.18]:



A natureza do precursor do zinco deve favorecer a formação do complexo $[Zn(OH)_6]^{2+}$, além de existir espécies hidroxido de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ cuja estabilidade justifica-se através de uma série de reações que estão listadas abaixo, e quem é favorecido porque o Zn dissolvido em uma base tem a tendência de formar íons tais como cincato: $[Zn(OH)_3(H_2O)]^-$, $[Zn(OH)_3(H_2O)_3]^-$ ou $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Tais reações são [3.19]:

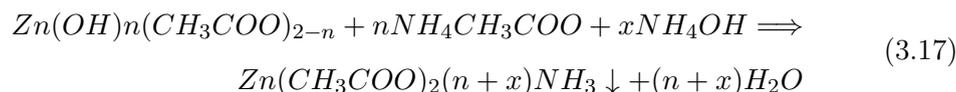


Ao adicionar o NH_4OH na solução de acetato de zinco podem ocorrer reações que produzem complexos acetato - amônio do tipo $Zn(CH_3COO)_x(NH_3)_{(2-x)}^+$. Como o Zn^{2+} é um cátion tipo B, mais semelhante ao nitrogênio, ao adicionar-se o NH_4^+ na solução, o ligando aquo muda a esfera de coordenação do íon Zn^{2+} , favorecendo a formação de uma base de acetato de zinco de acordo com a seguinte reação [3.20]:



Quando a solução atinge pH altos aproximando-se da saturação, pode observar-se

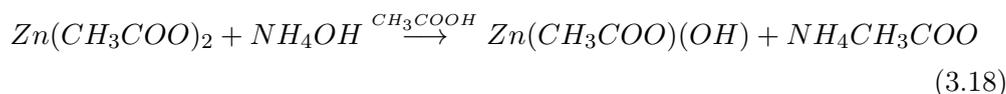
experimentalmente que a solução começa a ser redissolvido, pode ocorrer possivelmente um complexo de zinco através da reação seguinte:



b) Sistema 2. *Solução aquosa de acetato de zinco dissolvido em etanol acidificado com ácido acético 1.5 N.*

Na Figura 3.6 mostra a curva de titulação potenciométrica de uma solução aquosa de 0.15 M de $Zn(CH_3COO)_2 - CH_3CH_2OH - NH_4OH$ acidificada com uma concentração de ácido acético 1.5 N. O pH inicial da solução é de 4.25 devido à adição de ácido acético, o que torna as reações mais lentas. Como pode ser visto na Figura 3.6, o primeiro ponto de equivalência em pH 4.6 ($v = 0.054 mL$) corresponde a um volume agregado do agente precipitante, que reagiu somente com uma fração dos acetatos de zinco presente na dissolução e é somente no segundo ponto de equivalência, em $pH \sim 9$ ($v = 9.6 mL$), que o acetato de zinco reage completamente. Possíveis reações, além de reações entre o precursor e o solvente, são as causadas pelo ácido acético. Observa-se que a primeira região (zona I) é bastante extensa, indicando que é preciso uma grande quantidade de hidróxido de amônio para neutralizar o ácido acético da solução inicial.

Ao ser diluído o acetato de zinco no CH_3COOH se garante a estabilidade química do precursor do zinco que, em seguida, é perturbado pela adição de NH_4OH no sistema. A principal reação que pode ocorrer durante a adição de hidróxido de amônio, é a formação de uma base acetato de zinco, que pode ser representada pela reação [3.21, 3.22]:



proporcionando o acetato de amônio como subproduto. Este sal básico é formado de uma forma controlada, dada à natureza do sistema que é rica em CH_3COO^- . Esta é a razão pela qual a solução é sempre transparente e não faz nenhum precipitado, já que a condição de supersaturação não é atingida (principalmente porque os embriões que se formam não atingem o tamanho crítico). Esta condição estimula a formação de nanopartículas sólidas, desde o momento que a solução é

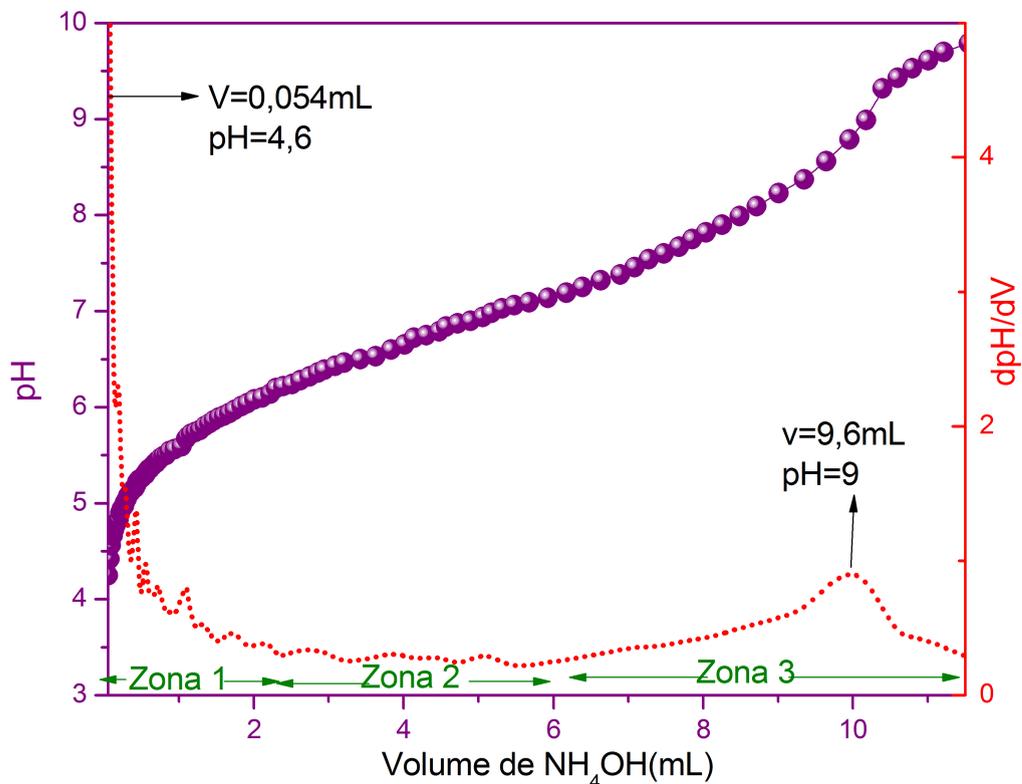


FIGURA 3.6: Curva de titulação potenciométrica da solução aquosa a 0.15 M de $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido em etanol acidificado com ácido acético 1.5 N (curva roxa) e seu derivada (curva vermelha).

secada a $100^\circ C$ por 6 horas. Os núcleos que se formam são muito pequenos (\sim décimos de nanômetro). Este fenômeno também ocorre em sistemas sintetizados com etileno glicol acidificados com ácido acético e com ácido nítrico.

c) **Sistema 3.** *Solução aquosa de acetato de zinco dissolvido em etileno glicol acidificado com ácido acético.*

Na Figura 3.7 mostra a curva de titulação potenciométrica de uma solução aquosa 0.15 M de $Zn(CH_3COO)_2 - HOCH_2CH_2OH - NH_4OH$ acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido acético.

Neste caso, uma possível reação é representada por [3.23]:



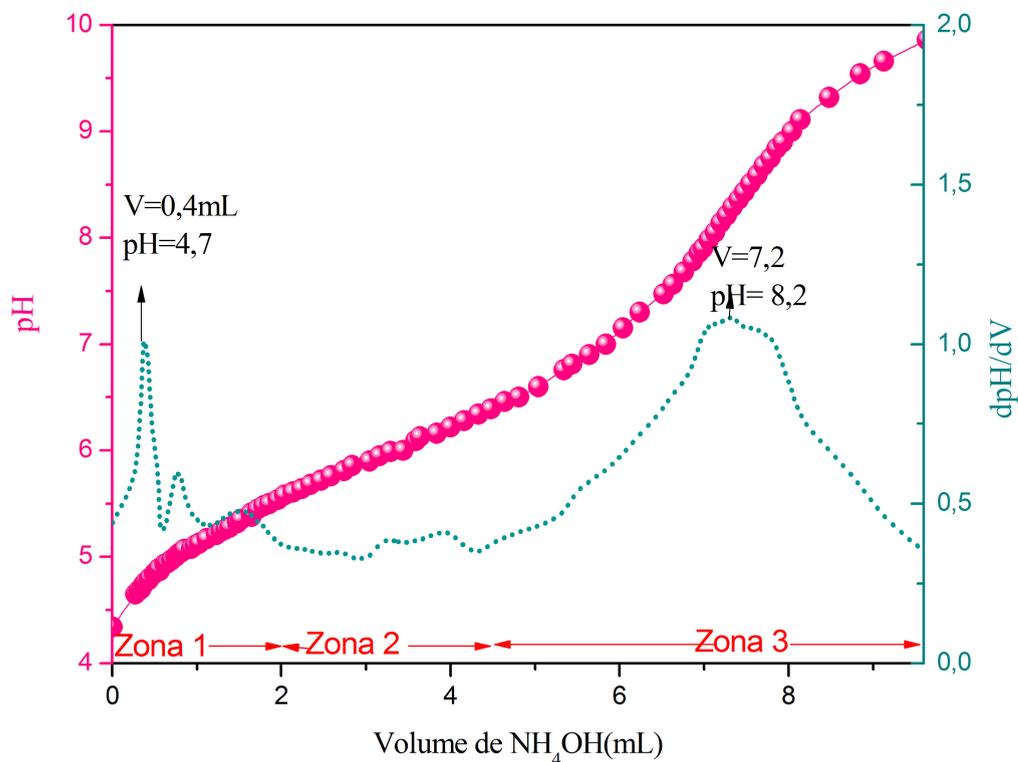


FIGURA 3.7: Curva de titulação potenciométrica da solução aquosa a 0.15 M de $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido em etileno glicol acidificado com ácido acético 1.5 N (curva rosa) e seu derivada (curva azul).

Na curva de titulação se pode ver que este sistema tem um ponto de equivalência em $pH \sim 4.7$ ($V = 0.4 \text{ mL}$) que pode corresponder a neutralização do ácido acético adicionado à solução. Ao comparar a zona I com a zona I do sistema sem acidificar, se observa uma variação mais suave e um consumo maior de NH_4OH , para a mesma quantidade de amostra na solução. Ao comparar-se com a curva de titulação do sistema etanol acidificada com ácido acético da Figura 3.5, se observa que as curvas são semelhantes. A forma das curvas pode ser condicionada pela presença do ácido acético, embora em pequena quantidade o ácido acético tenha uma ação decisiva na forma da curva. A zona II apresenta um crescimento rápido em que o sistema tem um elevado consumo de OH . É nesta zona onde se gera a maior quantidade de ZnO e é na zona III onde todo o acetato de zinco é "consumido" nesta mesma zona esta localizado o ponto de equivalência em $pH \sim 8.2$ ($V = 7.2 \text{ mL}$) onde todos os reagentes teriam reagido.

d) **Sistema 4.** Solução aquosa de acetato de zinco dissolvido em etileno glicol acidificado com ácido nítrico.

Na Figura 3.8 mostra-se a curva de titulação potenciométrica do sistema $Zn(CH_3COO)_2 - HO - CH_2CH_2 - OH - NH_4OH$ acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido nítrico (HNO_3).

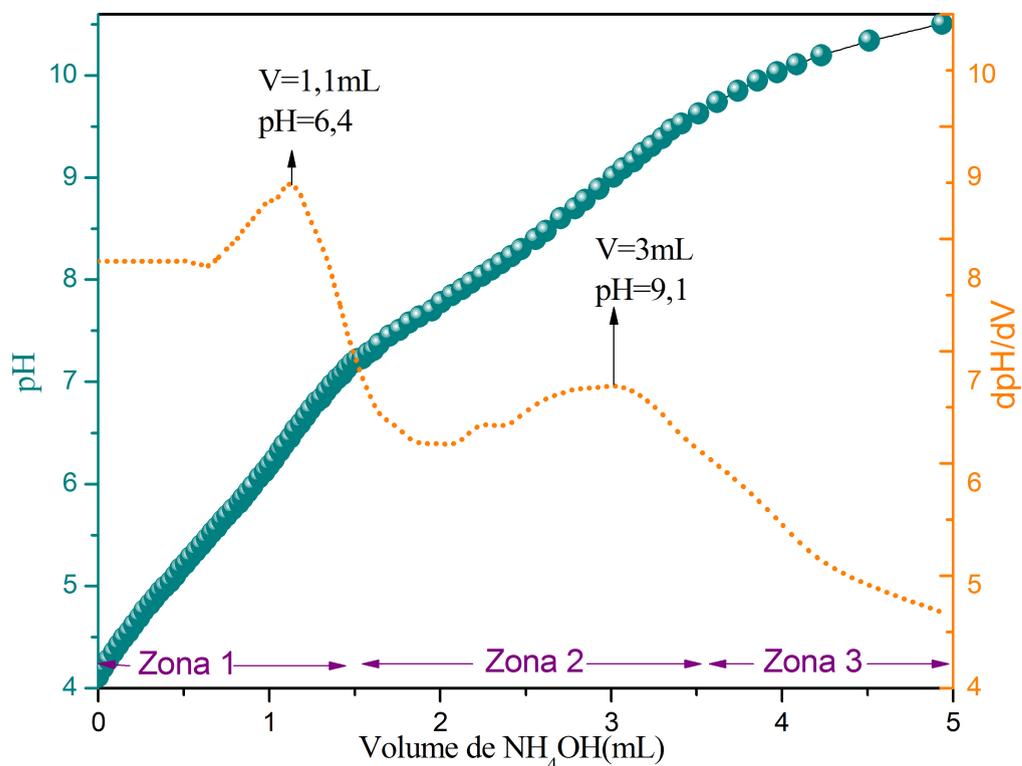
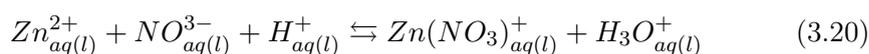
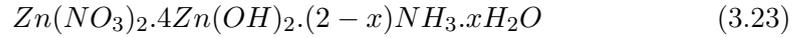
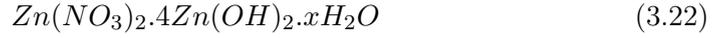


FIGURA 3.8: Curva de titulação potenciométrica, correspondentes a solução aquosas a 0.15 M de $Zn(CH_3COO)_2$ dissolvido em etileno glicol acidificado com ácido nítrico 1.5 N (curva azul) e seu derivada (curva laranja).

Como se pode observar, esta curva tem uma tendência linear devido à presença de um ácido forte e características inorgânicas que influenciam na formação de compostos tipo $Zn - NO_3$. Este ácido foi adicionado para promover a dissociação do precursor e, assim, aumentar a concentração de Zn^{2+} na solução. A possível reação é dada por [3.24, 3.25]:



Durante a adição do agente de precipitação diferentes tipos de sais são produzidos, tais como:



Por outro lado, na zona I devem ocorrer, reações de hidrólises dos complexos aquo que existem no sistema. Uma vez neutralizado o ácido, e continuando com a adição de base, outras possíveis espécies químicas que se podem conformar são as seguintes:

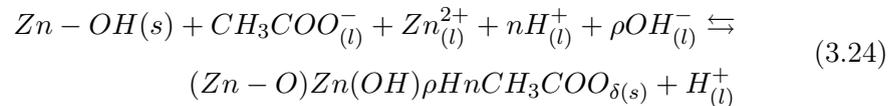
$[Zn(OH_2)_n](NO_3)_2$, $[Zn(NH_3)_n](NO_3)_2$, $[ZnOH(OH_2)_n](CH_3COO)$,
 $[ZnOH(NH_3)_n](CH_3COO)$, $[Zn(OH)_2(OH_2)_n]$, $[Zn(OH)_2(NH_3)_n]$,
 $[ZnOH(OH_2)_n](NO_3)$, $[Zn(OH)(NH_3)_n](NO_3)$ e $CH_3COO - NH_4^+$, onde n é um número desconhecido de moléculas não inferior a 2 e não superior a 4.

3.4 Aspectos gerais de processos envolvidos na formação de compostos de zinco

O que se segue descreve alguns processos que podem gerar a formação de compostos de zinco.

1. Adsorção de zinco

Em geral, a reação que apresenta a interação entre Zn^{2+} , CH_3COO^- , H^+ com o próton do grupo hidroxila superficial durante a formação de complexos de zinco pode expressar-se como segue:

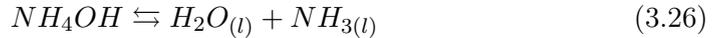


onde, δ é a valência que adquire a superfície complexa que é formada.

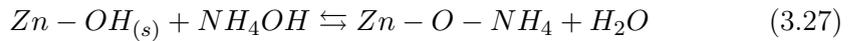
A estabilidade do complexo depende do raio atômico do cátion que é absorvido, a sua carga e a posição da mesma na tabela periódica.

2. Adsorção de NH_4 e/ou NH_3

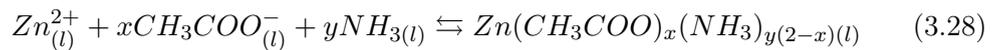
Devido ao fornecimento de NH_4OH na solução, as possíveis reações que se geram entre as espécies presentes por qualquer precursor ou solvente. O NH_4OH pode dissociar-se em:



Isto explica por que a formação de íons da solução conduz a corrente eléctrica e a formação de íons de hidróxido, também responsável pela produção de hidróxido de zinco. Como o zinco é tipo B e coordenadas preferencialmente com bases que contêm doador de elétron do átomo nitrogênio, favorecendo a formação de complexos de amina. Uma reação possível que ocorra devido a Quimissorção de NH_4^+ nas superfícies de fase sólida, que estão formados na solução. A valores de pH baixos podem ocorrer reações de troca de H^+ por NH_4^+ , como mostrado na seguinte reação



Nesse caso, existe uma absorção através de troca iônica sobre a superfície da fase sólida constituída por outro mecanismo de forma química ou física. No caso da adsorção de NH_3 , ele está localizado nesses lugares superficiais onde há íons de hidrogênio, fontes de H^+ , forma NH_4^+ associada à fase sólida por adsorção química. Quando administrado por adsorção física, formar ligações de hidrogênio com grupos hidroxila e oxigênio de superfície. Além de outras reações possíveis que podem ser gerados no sistema, pela existência do antecessor acetato de zinco, onde um acetato de amónio complexas pode ser gerado:



Referências

- [3.1] American Chemical Society. *Chemistry: A Project of the American Chemical Society*. Editorial Reverte, 20094.
- [3.2] Dodd R. E. and Robinson P. L. *Química inorgánica experimental*. Editorial Reverte, 1990.
- [3.3] Gutierrez Rios E. *Química*. Editorial Reverte, 1985.
- [3.4] Brown L. T., LeMay H. E., Bursten E. B., and Burdge R. J. *Química: lá ciência central*. Pearson, 9 edition, 2004.
- [3.5] Valenzuela C. *Química Geral. Introdução a Química Teórica*. Universidade de Salamanca, 1994.
- [3.6] Walton A. G. *The formation and properties of precipitates*. Robert E. Krieger, 1979.
- [3.7] Tezak. B. *Dis. Faraday soc.*, 3(402), 1966.
- [3.8] Rodríguez-Páez J. E. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 3(40), 2001.
- [3.9] Rodríguez-Páez J. E. *Tesis doctoral, Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO com diseño morfológico y dimensional obtenida por el método de precipitación controlada*. Universidad autónoma de Madrid, 1999.
- [3.10] Wilches Zúñiga M., Ruiz Monsalve L., and Hernández Valdivieso F. *Bioingeniería Tomo VI*. Universidad de Antioquia, 2007.
- [3.11] Grases Freixedas F., Costa Bauzá A., and Söhnel O. *Cristalización em Disolución: Conceptos Básicos*. Editorial Reverte, 2000.

- [3.12] Laitinen A. H. and Harris E. W. *Análisis químico*. Editorial Reverte, 2 edition, 1982.
- [3.13] Teixeira C., André V., Lourenço N., and Rodrigues M. J. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 19(1-2), 2007.
- [3.14] Pickering W. F. *Química analítica moderna*. Editorial Reverte, 1 edition, 1980.
- [3.15] Rodríguez-Páez J. E. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 3(40), 2001.
- [3.16] Pawar R. C., Shaikh J. S., Babar A. A., Dhere P. M., and Patil P. S. *Solar Energy*, (85), 2011.
- [3.17] Rodríguez-Páez J. E., Moure C., Duran P., and Fernández J. F. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 2-33(36), 1997.
- [3.18] Barattini L., Ramis G., Resini C., Busca G., Sisani M., and Costantino U. *Chemical Engineering Journal*, (153), 2009.
- [3.19] Hsieh C., Tzou D., Chen C., Lai C., and Liu Y. *Surface and Coatings Technology*, (206), 2012.
- [3.20] Bari A., Shinde M. D., Vinita D., and Patil L. A. *Indian J Pure and Appl. Phys.*, (47), 2009.
- [3.21] Montero-Muñoz M. and Rodríguez-Páez J. E. *Capacidad fotodegradante de las nanopartículas de ZnO: Síntesis, caracterización microestructural y funcional del ZnO*. Editorial Académica Española, 1 edition, 2012.
- [3.22] Rodríguez Báez J. A., Maldonado L., Castañeda G., Torres Delgado R., and Castanedo-Pérez M. *Thin Solid Films*, (515), 2007.
- [3.23] Ashoka S., Nagaraju G., Tharamani C., and Chandrapp G. *Materials Letters*, (63), 2009.
- [3.24] Qiang W., Hua W., Xian-Wen S., Ming-Wang Gu., and Jia-S. *Journal of Crystal Growth*, (265), 2004.
- [3.25] Andrade Campo E. J., Aristizabal H., and Rodríguez-Páez J. E. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 4(45), 2008.

Capítulo 4

Caracterização por análise térmica

4.1 Fundamento teórico

A análise térmica inclui um conjunto de técnicas e se relaciona com as alterações em certos parâmetros físicos e químicos da amostra estudada. A análise térmica diferencial (*ATD*) é uma técnica que regista a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência, as duas substâncias estão sujeitas a regimes de temperatura idênticos sob aquecimento ou arrefecimento, a uma taxa controlada. Na *ATD* são detectadas mudanças de temperatura devido ao calor gerado ou absorvido nos fenômenos exotérmicos ou endotérmicos e aos efeitos de absorção de calor em relação a uma substância de referência (ver Figura 4.1). A área do pico observado proporciona informações sobre a energia envolvida no diferentes processos que ocorrem, favorecendo a utilização desta técnica para o estudo de transições de fase, reações de decomposição de uma substância, etc.

No caso da análise termogravimétrica (*TG*), regista-se a variação da massa da amostra em função da temperatura.

Neste trabalho, utilizou-se a *ATD/TG* para determinar as várias reações presentes no processo de síntese e conhecer a temperatura na qual a fase cristalina do *ZnO* é obtida.

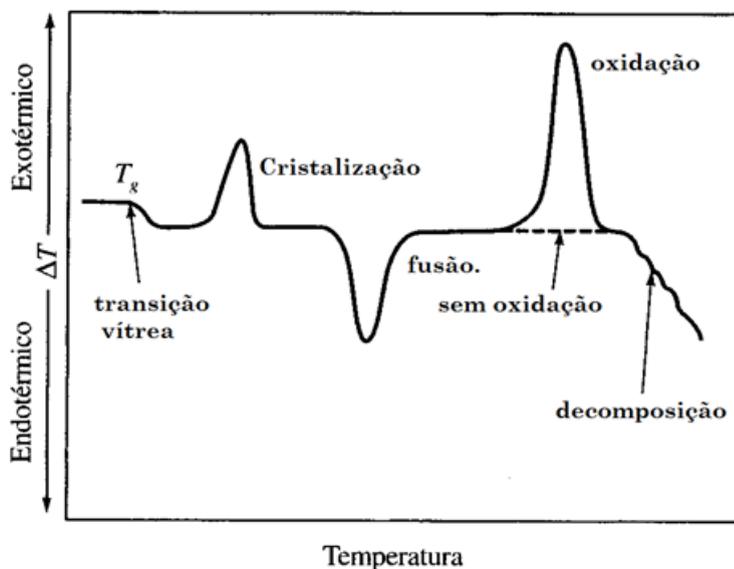
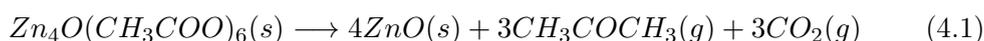


FIGURA 4.1: Diagrama de um termograma diferencial onde se mostram os vários fenômenos que podem ocorrer numa amostra.

4.2 Análise térmica das amostras sintetizadas em diferentes solventes.

A fim de obter amostras de ZnO com a uma morfologia determinada e elevada pureza, foi necessário investigar a temperatura adequada de calcinação do precipitados das dissoluções sólidas do precursor em diferentes solventes. A Figura 4.2 mostra a curva TG e ATD correspondente à amostra do precipitado obtido da dissolução de acetato de zinco no solvente etanol sem nenhum tipo de tratamento adicional. Na curva ATD se pode observar dois picos endotérmicos localizados entre 25 e $100^{\circ}C$ com um mínimo mais pronunciado localizado em $\sim 50^{\circ}C$ o qual foi associado à desidratação do cristal do precipitado [4.1]. Outro pico endotérmico mais pronunciado localizado em $\sim 250^{\circ}C$ foi associado com a decomposição dos precursores de ZnO , os quais foram já determinados por DRX (ver Capítulo 6), o acetato de zinco acetamida hidrato e acetato de zinco [4.2]. Também, se observam dos picos exotérmicos em 292 e $377^{\circ}C$, os quais foram associados a processos de oxidação de produtos intermediários como o oxiacetato e o hidroxí-acetato, segundo a seguinte reação [4.3, 4.4]:



Estes processos permitem a obtenção de óxido de zinco amorfo com níveis elevados de contaminação de carbono residual. Isto implica a necessidade da etapa da lavagem.

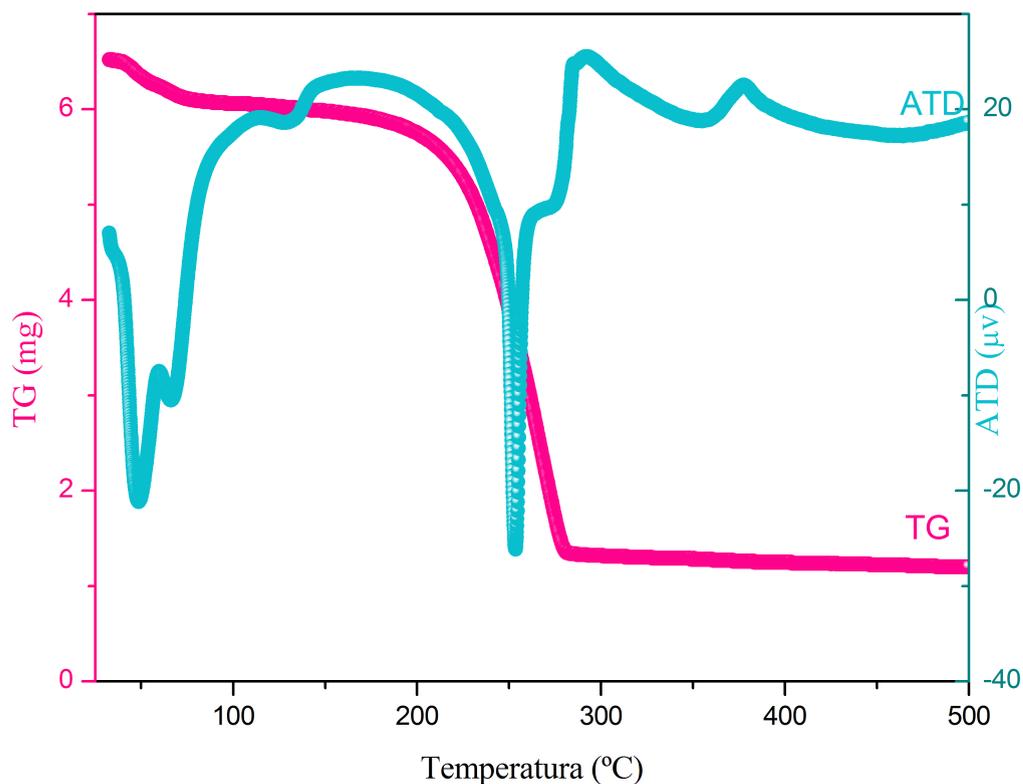


FIGURA 4.2: Curva *TG* e *ATD* correspondente ao precipitado da amostra sintetizada em solvente etanol.

Como se mencionou antes, numa curva *TG* se observam os processos relacionados com as perdas de massas dos materiais. Na Figura 4.2, observa-se a perda de massa numa região em torno de 50°C , a percentagem da perda de massa nesta região foi estimada em $\sim 6.84\%$. Outra região onde se observa a maior perda de massa esta localizada entre 200 e 300°C . Esta perda de massa é coerente com o processo endotérmico da curva *ATD* e está relacionado com os processos de decomposição do precursor acetato de zinco o dos precursores intermediários. A perda de massa nesta região foi de $\sim 72\%$. Na região acima de 283°C a perda de peso é muito pequena como observado na figura.

Esta mesma análise pode ser feita para amostra sintetizada em solvente etanol acidificado com ácido acético (Figura 4.3), onde os picos exotérmicos e endotérmicos são muito menores em comparação com os resultados obtidos para a amostra sintetizada no solvente etanol. Neste caso a amostra só apresenta uma fase cristalina, o acetato

de zinco. Os picos endotérmicos observado na curva *ATD*, abaixo de 100°C , estão associados à saída da água absorvida nas partículas. O pico exotérmico localizado em 265°C foi associado com a combustão completa de ácidos carboxílicos. Na curva *TG* se observam duas regiões de perdas de massa as quais foram associadas aos processos descritos nas curvas *ATD*. A primeira região tem uma perda de massa de $\sim 8.5\%$ (em torno de 50°C) e a segunda região ($\sim 250^{\circ}\text{C}$) tem uma perda de $\sim 68\%$. Após de 260°C , a perda de massa é bem pequena quase constante.

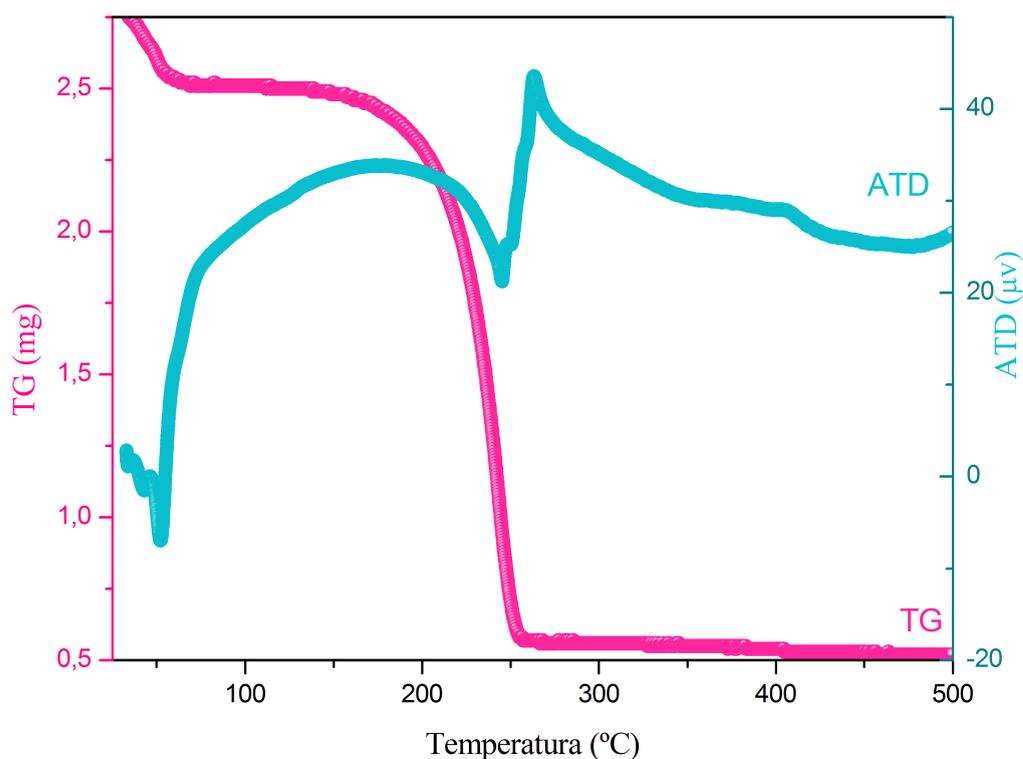


FIGURA 4.3: Curvas *TG* e *ATD* do precipitado sintetizado em solvente etanol acidificado com ácido acético.

Na Figura 4.4 se apresentam as curvas *TG/ATD* do precipitado obtido em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético. Na curva *ATD* observa-se um pequeno pico endotérmico associado com perda de água, abaixo de 100°C e também dois picos endotérmicos em torno de 300°C os quais foram associados ao processo de decomposição de uma parte do etileno glicol adsorvido [4.5]. Os picos exotérmicos localizados acima de 350°C foram associados à combustão e oxidação de compostos orgânicos e, por conseguinte, à cristalização do *ZnO* de natureza amorfa a partir da descarboxilação do oxiacetato de zinco [4.3]. A curva *TG* é diferente das curvas obtidas nas amostras

anteriores. A perda de massa é quase contínua e se estende até a temperatura máxima do experimento.

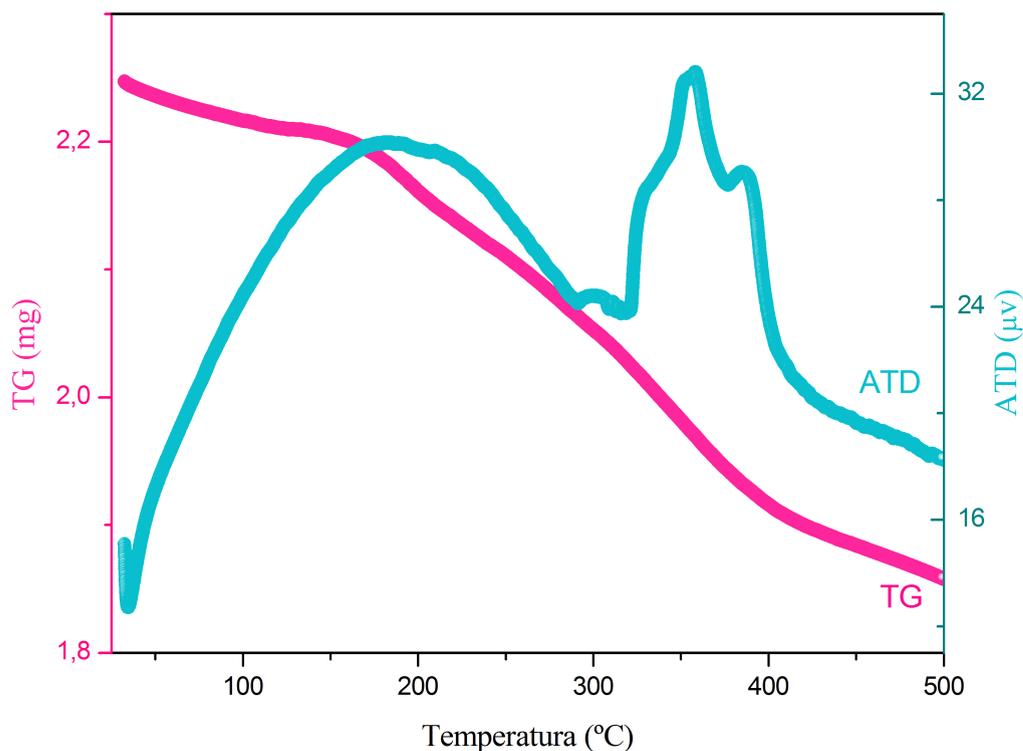


FIGURA 4.4: Curvas *TG* e *ATD* correspondentes ao precipitado da amostra sintetizada em solvente etileno glicol e acidificado com ácido acético.

Na Figura 4.5 se mostram as curvas *ATD* e *TG* da amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico. Como se pode observar, a curva *ATD* apresenta um pico endotérmico característico da saída da água da amostra (abaixo de 100°C) e um pico exotérmico localizado a 300°C o qual foi associado com a combustão do etileno glicol e/ou à combustão de nitratos presentes na amostra, devido à adição de ácido nítrico no solvente de síntese tal como a fase cristalina nitrato de zinco hidróxido determinado por medidas de *DRX*. A curva *TG* mostra que após de 100°C , a perda de massa é muito pequena o que está de acordo com os resultados de *DRX* (ver Capítulo 6), os quais mostram como fase maioritária o óxido de zinco, que também se corrobora com a informação obtida nos espectros *FTIR* e Raman; a partir dos quais se pôde determinar que para esta síntese não é necessário lavagem nem tratamento térmico para se obter o *ZnO*, diferentemente dos outros processos de síntese.

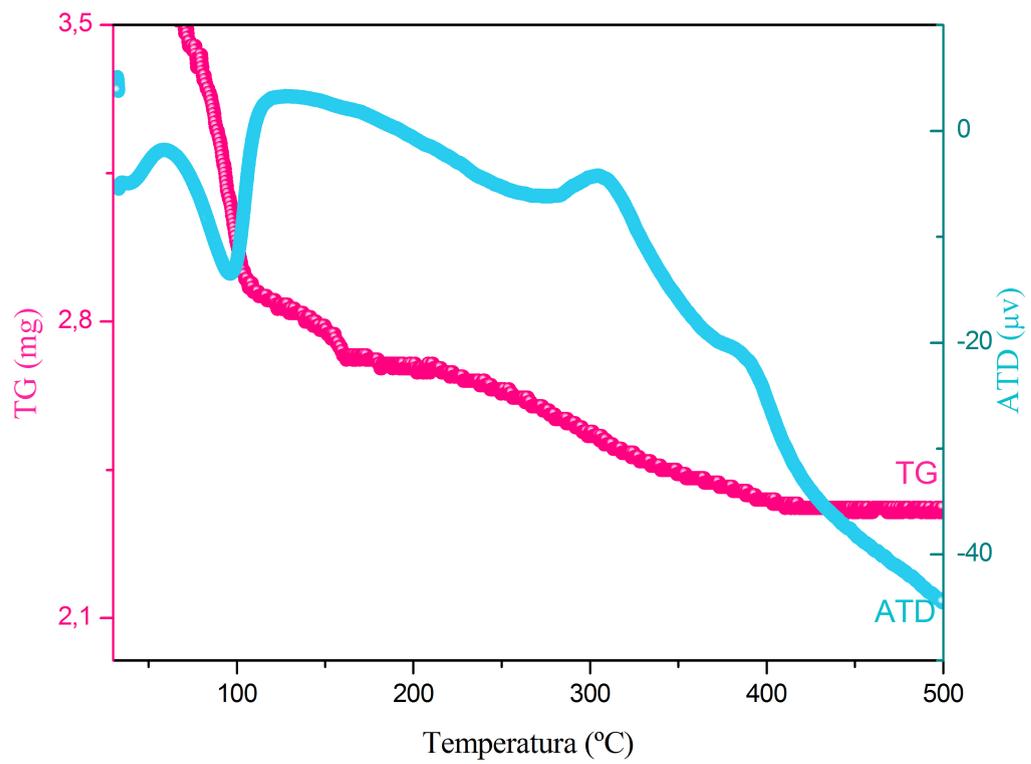


FIGURA 4.5: Curvas *TG* e *ATD* correspondentes ao precipitado sintetizado em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico.

Referências

- [4.1] Ada K., Gökgöz M., and Öna M. *Powder Technology (2008)*, (181), 2008.
- [4.2] Wang H., Li C., Zhao H., and Liu J. *Powder Technology*, 3(24), 2013.
- [4.3] Rodríguez-Páez J. E. *Tesis doctoral, Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO com diseño morfológico y dimensional obtenida por el método de precipitación controlada*. Universidad autónoma de Madrid, 1999.
- [4.4] Dos Santos Zanatta C. *Preparação e Caracterização de Óxido de Zinco Nanoestruturado*. Universidade Estadual Paulista, 1 edition, 2009.
- [4.5] Li S., Meierott S., and Köhler J. M. *Chemical Engineering Journal*, 30(165), 2010.

Capítulo 5

Caracterização vibracional. Espectroscopia infravermelha e Raman

5.1 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (*FTIR*)

A espectroscopia infravermelha é a rama da espectroscopia que trata com a parte infravermelha do espectro eletromagnético. Esta cobre um conjunto de técnicas, sendo a mais comum uma forma de espectroscopia de absorção. Tal como outras técnicas espectroscópicas, pode usar-se para identificar um composto e investigar a sua composição química. O espectro infravermelho se apresenta usualmente como absorção ou percentagem de transmissão da radiação de comprimento de onda em (μm ou nm) ou número de onda em (cm^{-1}). A radiação infravermelha compreende radiação com número de onda na região entre 12800 e 10 cm^{-1} . A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . A espectroscopia infravermelha fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura cristalina devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética através das vibrações moleculares. As ligações covalentes que constituem as moléculas orgânicas estão em constante movimento axial e angular. A incidência de radiação na região do infravermelho faz com que átomos e grupos de átomos dos compostos estudados vibrem com amplitude amplificada. O processo é quantizado, porém o espectro

vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque para cada alteração de nível de energia vibracional corresponde uma série de alterações de níveis de energia rotacional; desta forma, as linhas se sobrepõem dando origem às bandas observadas no espectro.

A localização de uma banda de absorção no infravermelho pode ser especificada em unidades relacionadas com a frequência (ν), ou seu comprimento de onda (λ), medido em centímetro, através de: $\mu = 1/\lambda$.

A intensidade da banda é medida pela transmitância ou pela absorbância. A transmitância é definida pela razão entre a intensidade da radiação transmitida (I) e a intensidade da radiação incidente na amostra (I_0) e a absorbância é o logaritmo na base dez do recíproco da transmitância.

$$T = I/I_0 \quad A = \log(1/T)$$

A possibilidade de dois compostos diferentes terem o mesmo espectro infravermelho é improvável; o que faz com cada grupo funcional apresenta a sua impressão digital na faixa de $900 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ [5.1].

5.1.1 Vibrações moleculares

A energia fornecida pela radiação infravermelha é da ordem em comprimento de onda de: $10^{-3} - 7.8 \times 10^{-7} \text{ m}$ e em frequência: $3 \times 10^{11} - 3.84 \times 10^{14} \text{ Hz}$ e tende a afetar os níveis vibracionais de uma ligação química. As vibrações moleculares podem ser de dois tipos: deformações axiais e deformações angulares (ver Figura 5.1).

Quando a deformação ocorre na direção do eixo da molécula, a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente e o modo de vibração é denominado estiramento ou deformação axial. As vibrações de deformação angular correspondem ao movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem. Essas deformações recebem a denominação de deformação angular simétrica e assimétrica no plano e deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano.

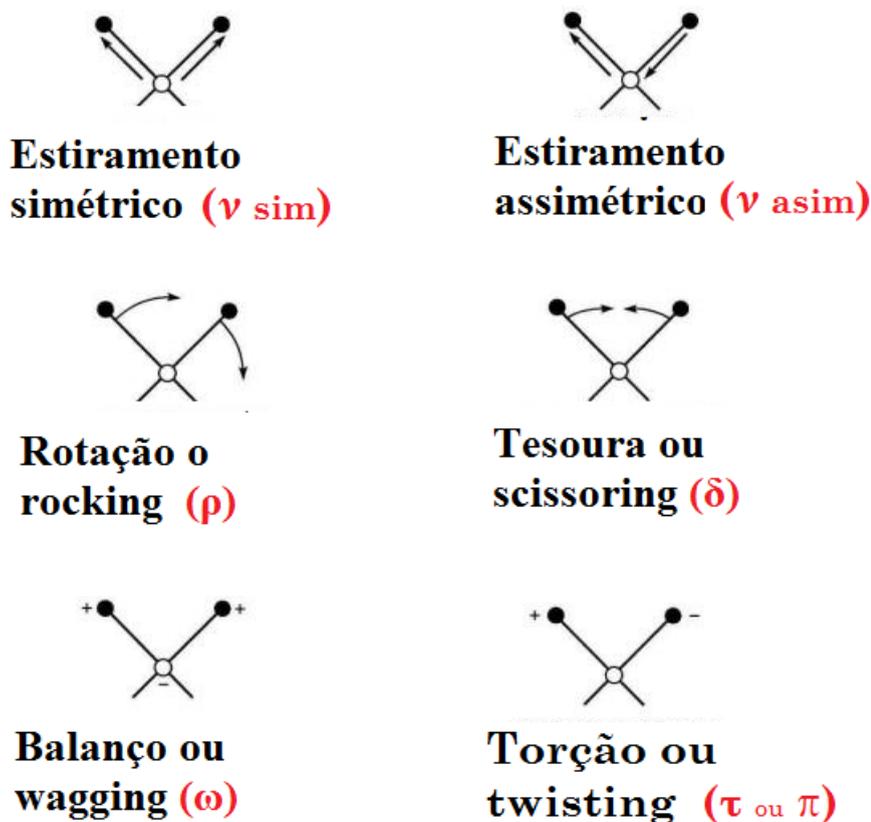


 FIGURA 5.1: Representação esquemática das deformações axiais e angulares [5.1].

5.1.2 Espectrômetro *FTIR*

No método mais comum de espectroscopia de absorção, um feixe de luz infravermelha incidente é dividido em dois feixes. Um deles passa pela amostra, e o outro por uma referência que é normalmente a substância na qual a amostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos em direção ao detector, porém primeiro eles passam por um divisor que alterna eletronicamente a entrada dos dois raios no detector. Os dois sinais são comparados e então os dados são coletados. A referência é usada por duas razões: Previne que flutuações (ruído) na saída da fonte afetem os resultados finais, uma vez que tanto a amostra como a referência é afetada pelas mesmas flutuações. Por essa mesma razão, também previne a influência de variações no resultado final devido ao fato de que a fonte não necessariamente emite a mesma intensidade de luz para todos os comprimentos de onda. Também, permite que os efeitos do solvente sejam cancelados, já que a referência é normalmente a forma pura do solvente na qual ela se encontra.

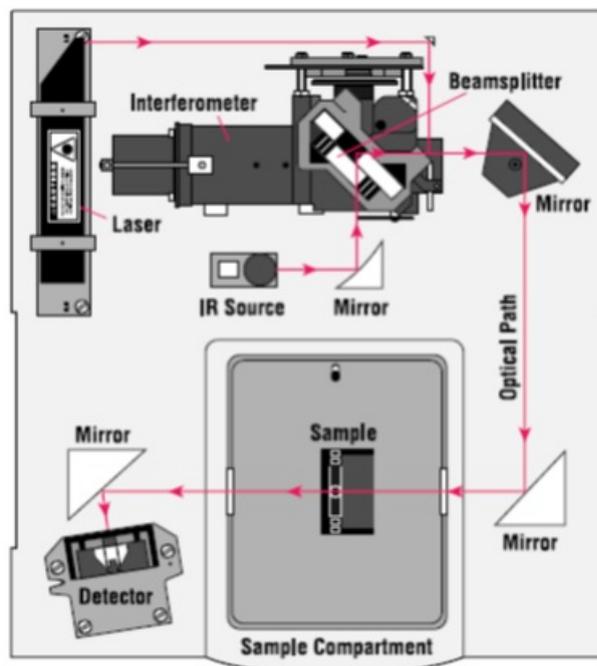


FIGURA 5.2: Princípio de funcionamento de um espectrômetro *FTIR* [5.2].

5.1.3 Espectros *FTIR* de dissoluções aquosas de acetato de zinco em diferentes solventes de síntese e de lavagem.

Para analisar a evolução e determinar os grupos funcionais presentes mais importantes em cada um dos sistemas sintetizados foram tomados espectros *FTIR* em cada uma das etapas da síntese. Utilizou-se *KBr* como branco e também para fazer misturar com as amostras.

A Figura 5.3 mostra os espectros de *FTIR* de amostras em forma de pó obtidas a partir de soluções aquosas de acetato de zinco em solvente etanol e posteriormente lavada com água e etanol. Em geral, observa-se que as diferentes bandas permanecem nas diferentes etapas de lavagem. Observa-se como a lavagem com água beneficia o desaparecimento parcial das bandas relacionadas aos grupos carboxila (bandas em torno de 1565 e 1410 cm^{-1}), enquanto que para a lavagem com etanol, praticamente todas as bandas permanecem com a mesma intensidade durante quase todas as etapas de lavagem. Estas bandas são removidas quase completamente quando a amostra é submetida a um tratamento térmico a 300°C por duas horas [5.3].

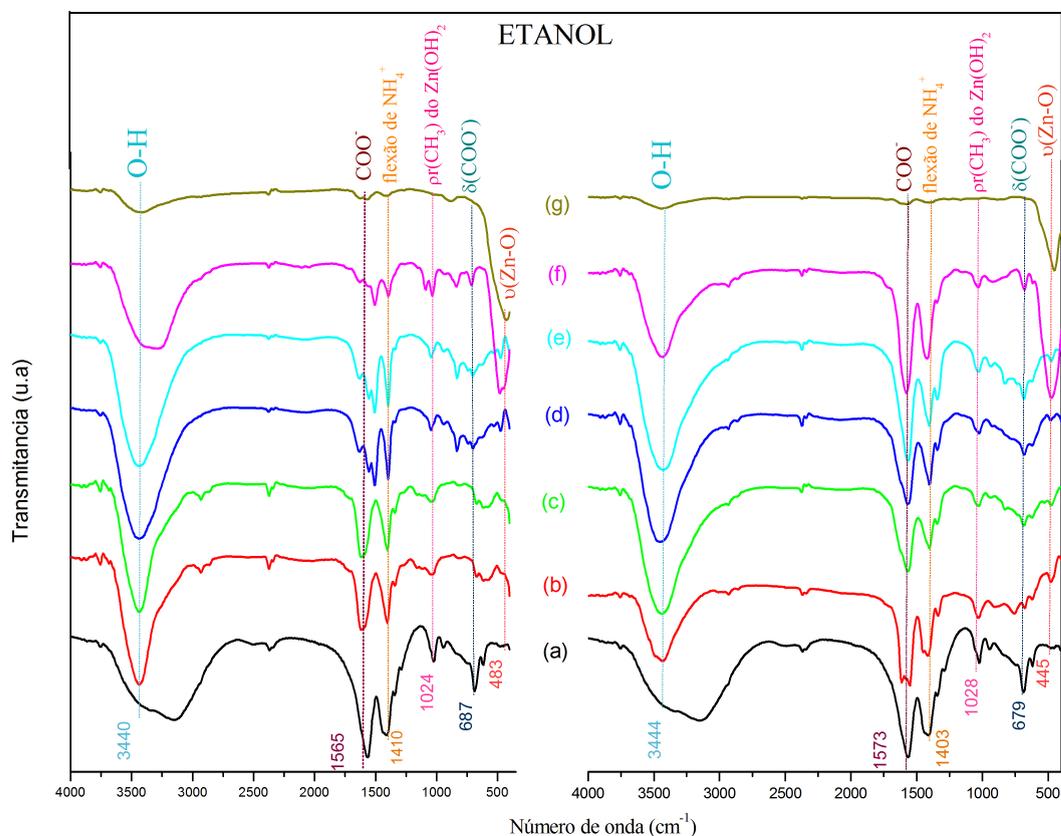


FIGURA 5.3: Espectros *FTIR* para amostras em forma de pó sintetizadas com $pH \sim 8$ em solvente etanol e, em seguida, lavadas com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) 1 lavagem, (c) 2 lavagens, (d) 3 lavagens, (e) 4 lavagens, (f) 5 lavagens e (g) 5 lavagens e tratados termicamente a $300^{\circ}C$ por 2 horas.

As bandas em torno de 1028 cm^{-1} e 680 cm^{-1} que permanecem constantes nos dois sistemas, foram associadas com os modos de vibração $\rho(CH_3)$ e $\delta(COO^-)$, respectivamente, do composto $Zn(CH_3COO)_{2(2-x)}CH_3CONH_2 \cdot xH_2O$ formado a partir da reação entre o agente precipitante e o precursor [5.3]. Finalmente, as bandas em 483 cm^{-1} , para a lavagem com água, e 445 cm^{-1} , para a lavagem com etanol, são devidas ao modo vibracional da ligação $Zn - O$. Pode-se observar que na quinta lavagem e após o tratamento térmico estas são as bandas predominantes.

Para aprofundar a análise, realizou-se a deconvolução de algumas áreas importantes nos sistemas. Zona I entre 2800 a 4000 cm^{-1} e zona II entre 2000 e 400 cm^{-1} . É de se notar que as bandas da zona I se mantem para todos os sistemas, independentemente das etapas da lavagem como observado na Figura 5.3. Na Figura 5.4 se mostram as bandas características na zona I, este gráfico mostra bandas predominantemente em 3447 cm^{-1} e 3594 cm^{-1} que foram associadas aos modos de vibração de estiramento de

$O-H$, o que indica a presença abundante de água no sistema a que pode ser eliminada ao submeter a amostra a tratamento térmico [5.4–5.6].

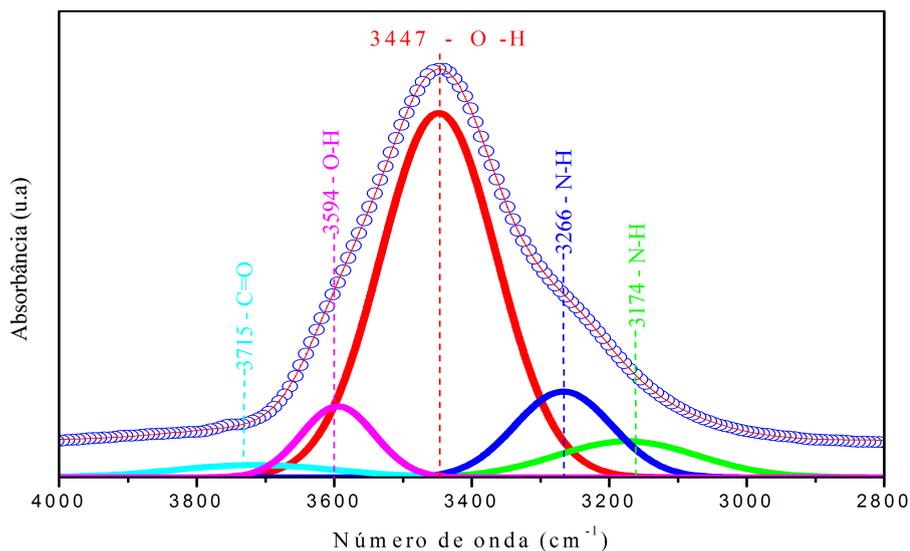


FIGURA 5.4: Deconvolução de um espectro de *FTIR* do sólido obtido a partir de soluções de acetato de zinco. Zona I

As duas bandas em 3174 e 3266 cm^{-1} correspondente aos modos de vibração da ligação $N-H$. Isto coloca em evidência a presença de compostos de NH_3 e NH_4^+ que tem grande afinidade com os compostos de Zn^{2+} formados de reações de $Zn-N-H$. Estas reações foram descritas no Capítulo 3 deste trabalho. Estes compostos de amônio são quimiosorbidos e por isso eles permanecem praticamente constantes durante as etapas de lavagem, pois eles precisam de um ataque mais forte como o tratamento térmico para se tornar $Zn-O$ [5.7]. Finalmente a banda em 3715 cm^{-1} foi associada à vibração de tensão da ligação $C=O$ [5.8].

A Figura 5.5 mostra a deconvolução das bandas na zona II, entre 2000 e 400 cm^{-1} . Observa-se a evolução das bandas mais predominantes que acompanham o processo de síntese de ZnO , além das bandas já assinaladas na Figura 5.3.

Observa-se que as bandas em torno de 621, 1334 e 1610 cm^{-1} são representativas de ambos os sistemas. A banda a 621 cm^{-1} corresponde à ligação entre o $Zn-O$ associada com a presença de $Zn(OH)_2$, que após o tratamento térmico torna-se ZnO [5.9]. Este composto pode ser formado por meio da recristalização a partir de uma solução aquosa no solvente de lavagem, água ou etanol. A sua evolução mostra que somente aparece após da primeira lavagem (Figura 5.5 (a)), e aumenta de intensidade com o número

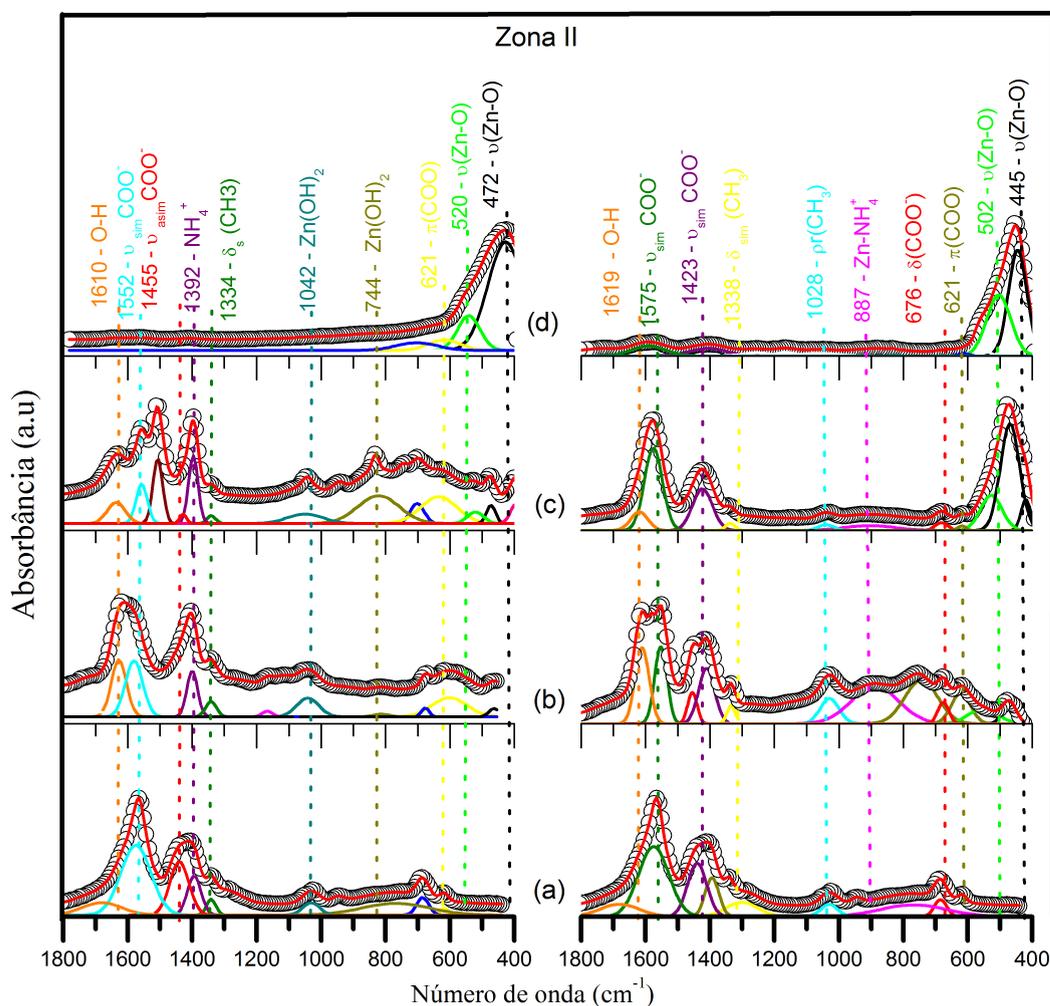


FIGURA 5.5: Deconvolução do espectro *FTIR* na região entre 2000 e 400 cm^{-1} que corresponde à amostra sintetizado com ETANOL em $\text{pH} \sim 8$. Lavagem com água (lado esquerdo), lavagem com etanol (lado direito): (a) sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem, e (d) quinta lavagem e tratada termicamente a 300°C .

de lavagens (Figura 5.5 (c)), diminuindo quando se aplica o tratamento térmico na amostra. Esta banda também pode ser atribuída à vibração $\delta(\text{COO}^-)$ do precursor porém, não aparece no primeiro espectro *FTIR* da amostra sem lavagem o que ratifica a presença de compostos de hidróxido de zinco. Também correspondem a este tipo de ligação as bandas em 1042, 1028 e 676 cm^{-1} nas amostras lavadas com água e etanol, respectivamente. A banda em 1336 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração simétrica de tensão $\delta_s(\text{CH}_3)$, associado com o oxiacetato de zinco $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ formada devido à dissociação do etanol na dissolução de acetato de zinco [5.4]. Da mesma forma, a banda localizada em 1619 cm^{-1} coloca em evidência a presença de ligações

hidroxila superficiais, devido à contribuição de NH_3 fisicosorbido [5.10].

As bandas perto de 1580 e 1423 cm^{-1} são associadas com os modos de vibração de tensão simétrica e assimétrica do grupo funcional COO^- . Estes modos mantêm uma diferença de $\Delta\nu = 152\text{ cm}^{-1}$ o que indica a presença de uma ligação tipo bidentada de COO^- (Figura 5.5 (d), lavagem com etanol). No sistema lavado com água (lado esquerdo da Figura 5.5 (d)), também se observou o mesmo par em torno de 1552 e 1392 cm^{-1} , que correspondem à vibração assimétrica de tensão de COO^- (ν_{as}) e vibração simétrica COO^- (ν_s), respectivamente. Entre eles há uma separação de $\Delta\nu = 160\text{ cm}^{-1}$ que parece indicar a existência de um tipo de acetato bi-dentado ligante, tipo "ponte" III, porém com uma tendência ao tipo de ligante monodentado I [5.11]¹. A banda 1455 cm^{-1} também está associada com modos vibracionais da tensão de COO^- .

A Figura 5.6 mostra os espectros de *FTIR* das soluções de acetato de zinco em solvente etanol acidulada com uma concentração de 1.5 N de ácido acético.

Observe-se que este sistema não mostra alterações apreciáveis nos espectros *FTIR*, quando a lavagem é realizada com água e etanol (lado esquerdo e lado direito da Figura 5.6, respectivamente). Existem bandas associadas aos modos de vibração de tensão em $\sim 3407, 3393\text{ cm}^{-1}$, que correspondem aos grupos funcionais $N-H$ e $O-H$, destacando-se a presença de NH_3 e NH_4^+ na amostra. Esta presença pode ser justificada em base à afinidade do Zn^{2+} por nitrogênio como átomo doador. Isto confirma a existência de ligações intermoleculares tipo OH^- , em especial as bandas em 3169 e 3143 cm^{-1} que correspondem à vibração $\rho(N-H)$ dos compostos tipo $R-CONH_2$, localizadas na superfície do sólido [5.12].

As outras bandas não diferem daquelas observadas nas amostras sintetizadas no sistema de solvente etanol. Isto sugere que o ácido acético adicionado à solução não "muda" substancialmente as reações de recristalização de ZnO .

¹Os íons ou moléculas que rodeiam um metal na formação de um complexo metálico, mais especificamente são chamados de ligantes. Mais genericamente é toda a espécie química que se comporte como base de Lewis na formação de compostos de coordenação, pois se diz que está coordenado a tal íon. Os ligantes simples, como a água ou o ânion cloreto só formam um ligação com o átomo central e por isso se chamam monodentados. Alguns ligantes são capazes de formar múltiplas ligações de coordenação, e são descritos como bidentados, tridentados, etc.

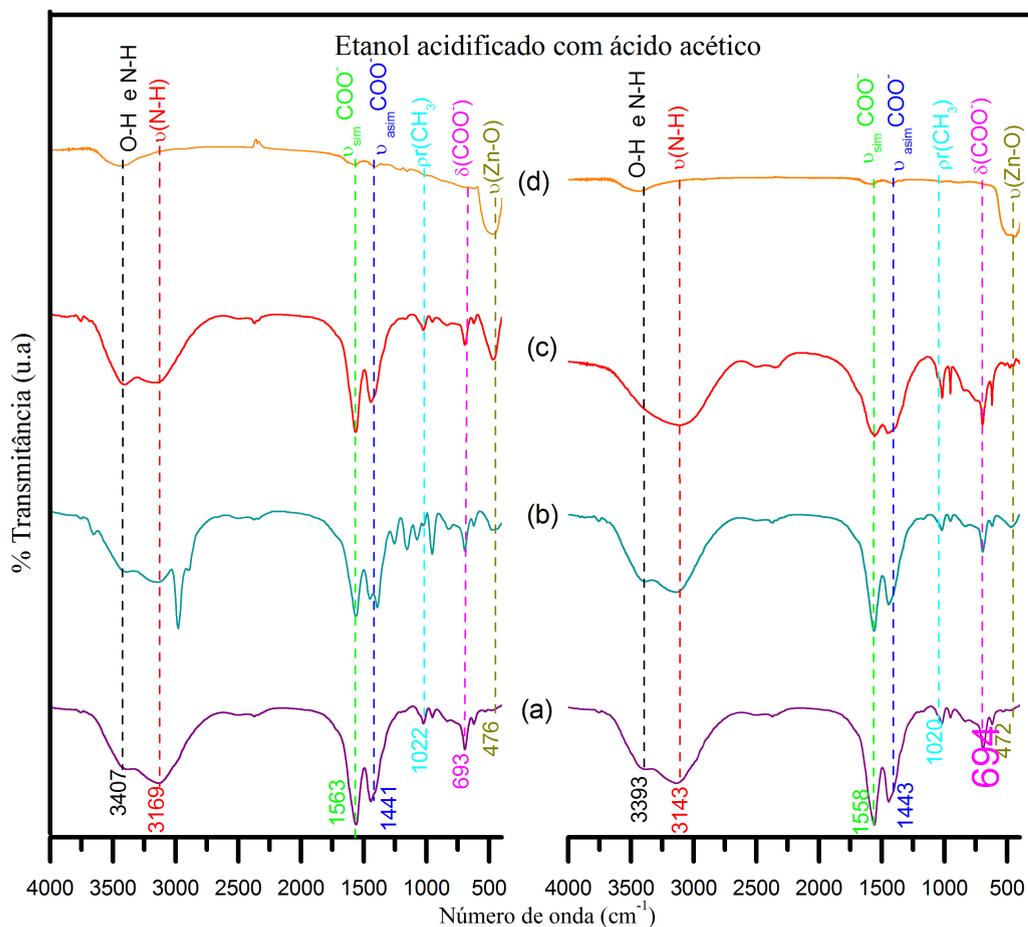


FIGURA 5.6: Espectros de *FTIR* das amostras sintetizadas com *pH* 9.0 em solvente etanol acidificado com uma concentração 1.5 *N* de ácido acético. Posteriormente lavados com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem e (d) quinta lavagem e tratada termicamente a 300°C por duas horas.

A deconvolução dos picos do espectro infravermelho desse sistema (Figura 5.7) mostra claramente a evolução das bandas. Observa-se que as bandas em torno de 1500 cm^{-1} que proporcionam informação da vibração dos grupos COO^- predominam. Estes modos são somente eliminados com o tratamento térmico a 300°C por duas horas. Neste sistema é mais eficiente a lavagem com água, porque desde a primeira lavagem se coloca em evidência a presença das bandas da ligação $\text{Zn} - \text{O}$ localizadas em 452, 502, 621 cm^{-1} (lado esquerdo da Figura 5.7 (b)). Quando é feita a lavagem com etanol, estes modos localizados em 427, 486, 540 e 628 cm^{-1} só se tornam evidentes após o tratamento térmico (lado direito da Figura 5.7 (d)).

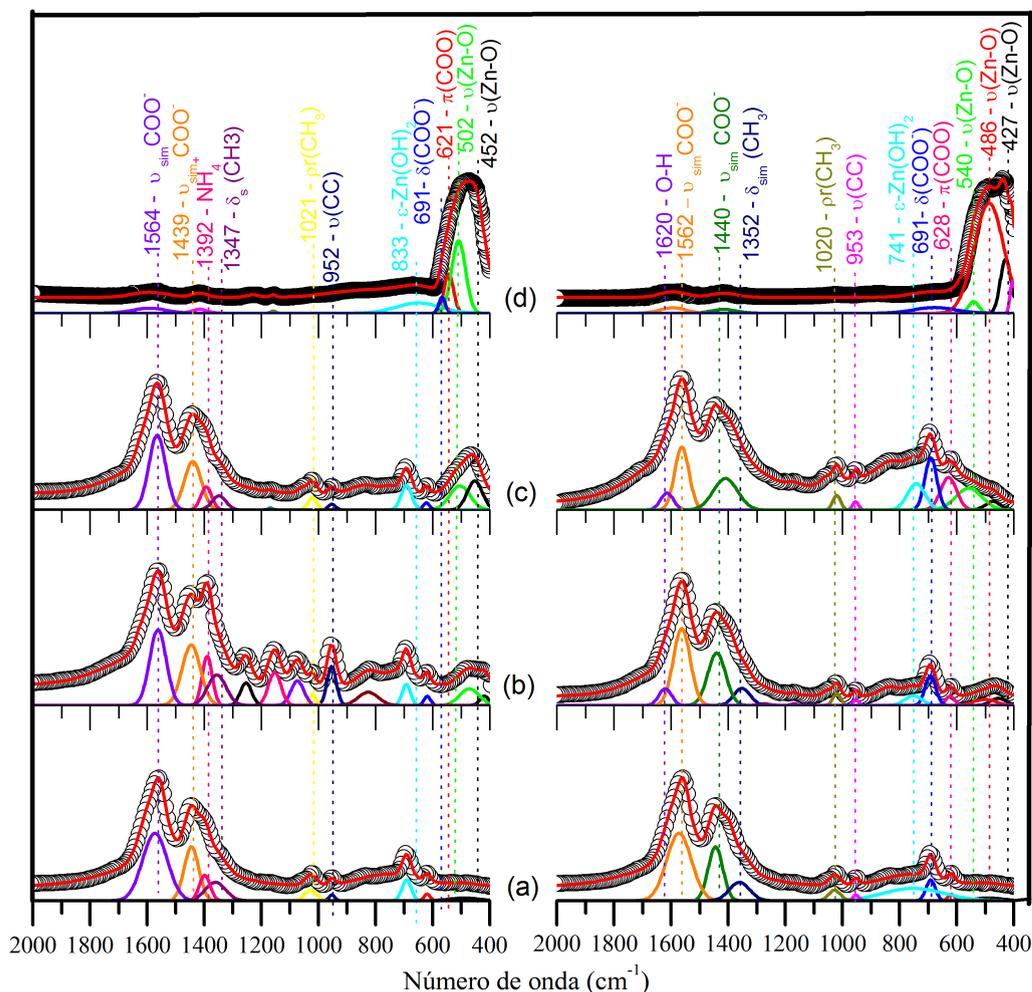
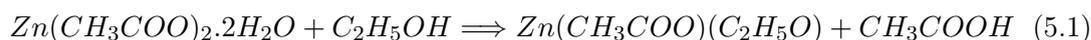


FIGURA 5.7: Espectros de *FTIR* das amostras sintetizadas com *pH* 9.0 em solvente etanol acidificado com uma concentração 1.5 *N* de ácido acético. Posteriormente lavados com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem e (d) quinta lavagem e tratada termicamente a 300°C por duas horas.

Nesses espectros é visível o efeito que o tipo de solvente de lavagem tem no processo, água e etanol. Como se pode ver, a lavagem com água beneficia a consolidação das bandas associadas com a ligação $\text{Zn} - \text{O}$, devido à formação de hidróxido de zinco na dissolução (banda em 833 cm^{-1}); entanto que para a lavagem com etanol se forma ácido acético na sua dissociação dada pela reação:



Como resultado, se produz um éster, o acetato de etilo, que mostra uma banda em torno

de 1390 cm^{-1} . Por tanto, teremos três fontes de ácido acético: aquele formado pelo solvente com o precursor, a concentração normal adicionado para abaixar o pH inicial do sistema e o ácido acético formado pelo etanol da lavagem. Isso faz com que este sistema consuma mais amônio para ser capaz de neutralizar o ácido, o que repercutiria na morfologia final das partículas. Embora o etanol da lavagem também possa ser absorvido pelo recém-formado ZnO , este pode formar grupos etóxidos superficiais através de uma quimissorção dissociativa representada pela banda predominante em 1440 cm^{-1} .

A Figura 5.8 mostra os espectros de $FTIR$ de soluções aquosas de acetato de zinco em solvente etileno glicol acidificada com uma concentração de 1.5 N de ácido acético. Em geral os espectros pertencentes à lavagem com água e etanol apresentam semelhança nas bandas características principais. No espectro da amostra, sem lavagem, duas bandas foram observadas perto de 2967 e 2885 cm^{-1} , que também estão presentes no espectro de $FTIR$ de soluções de acetato de zinco em etileno glicol acidulada com uma concentração de solvente de 1.5 N de ácido nítrico, Figura 5.10. Estas bandas não foram observadas em outros sistemas e neste sistema desaparece na primeira lavagem independentemente do solvente de lavagem. A banda em 2967 cm^{-1} foi associada a grupos funcionais de etileno e revelam a presença do modo de estiramento $C - H$ alifático [5.13].

A banda em 2885 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração de estiramento $(CH) - CH_2$ devido à dissociação do etileno glicol via: $HOCH_2CH_2OH \longleftrightarrow CH_3CHO + H_2O$, embora não existam muitos relatos sobre esta banda.

Como foi observada, a lavagem com etanol (lado direito da Figura 5.8 (b)) favorece o surgimento de bandas pertencentes aos modos de vibração de $Zn - O$ desde a primeira lavagem (banda a 447 cm^{-1}).

Na deconvolução, pode ser visto que existem quatro bandas em torno de 1500 cm^{-1} , as que foram associadas com as vibrações assimétricas e simétricas do COO^- .

Em comparação com os espectros de $FTIR$ das amostras sintetizadas em solvente etanol, que possuem apenas três bandas em torno de 1500 cm^{-1} , o aumento do número de bandas pode corresponder à presença de ácido acético na amostra, já que esse ácido dissocia-se em acetato, aumentando o número de grupos funcionais de compostos de oxiacetato. Por exemplo, se podem conformar espécies de complexos superficiais zinco-carboxila do tipo $Zn - O - C$. As bandas correspondentes são reorganizadas no processo de recristalização e na formação de agregados e são completamente eliminadas após o tratamento térmico a $300^\circ C$. Devido ao alto conteúdo de carbono e ter uma morfologia

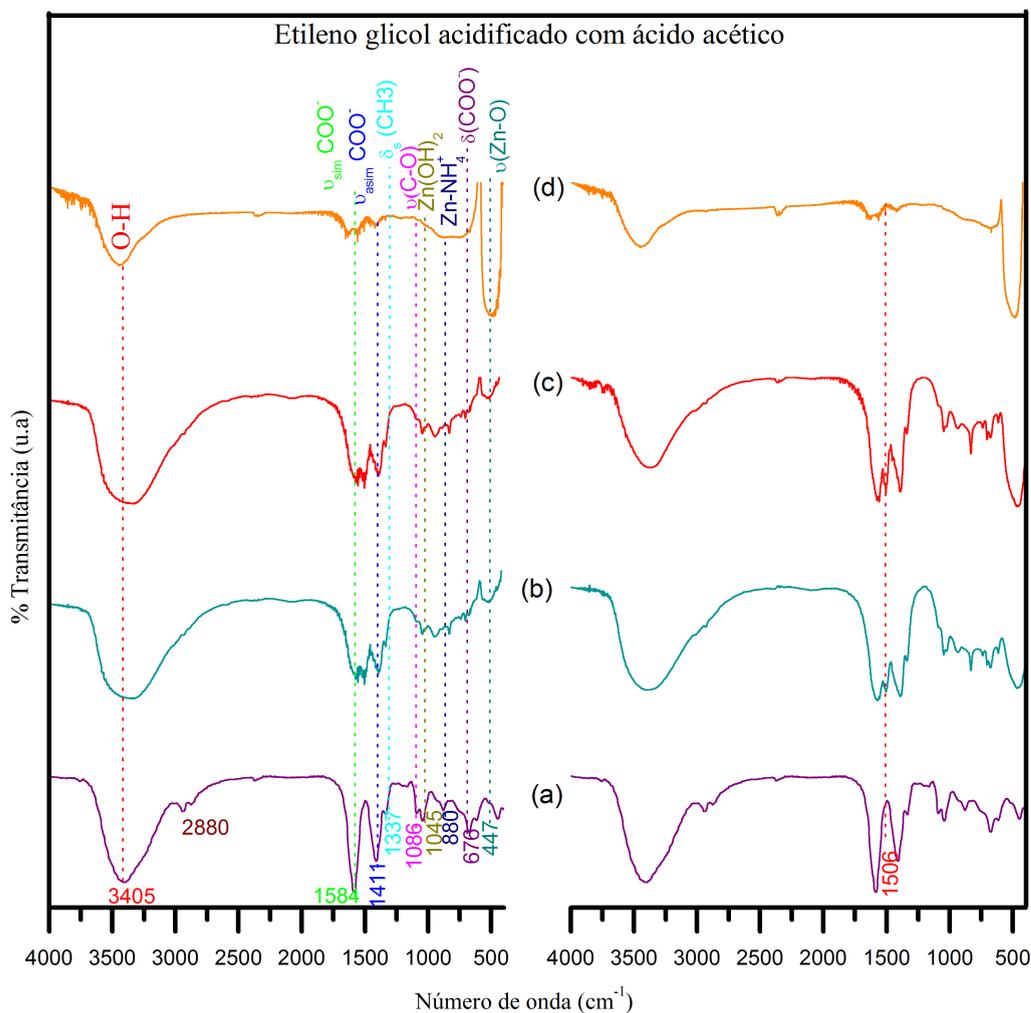


FIGURA 5.8: Espectros de FTIR das amostras sintetizadas em pH 9.0 em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido acético e lavados com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem e (d) quinta lavagem e tratada termicamente a $300^{\circ}C$ por 2 horas

específica é necessário mais tempo de tratamento térmico para esses modos serem removidos como se verá na caracterização morfológica (Capítulo 7). A banda localizada em 1620 cm^{-1} é atribuída ao grupo $O-H$ estrutural e desaparece após a primeira lavagem. Ao mesmo tempo, as bandas características do hidróxido de zinco aparecem em 835 cm^{-1} , previamente sobrepostas a uma banda localizada em 945 cm^{-1} . Após a quinta lavagem com etanol aparece uma banda em 1386 cm^{-1} a qual foi associada ao NO_3^- (lado direito da Figura 5.9 (b)), o que indicaria que a contribuição do etanol no sistema promove a formação de compostos $N-Zn$

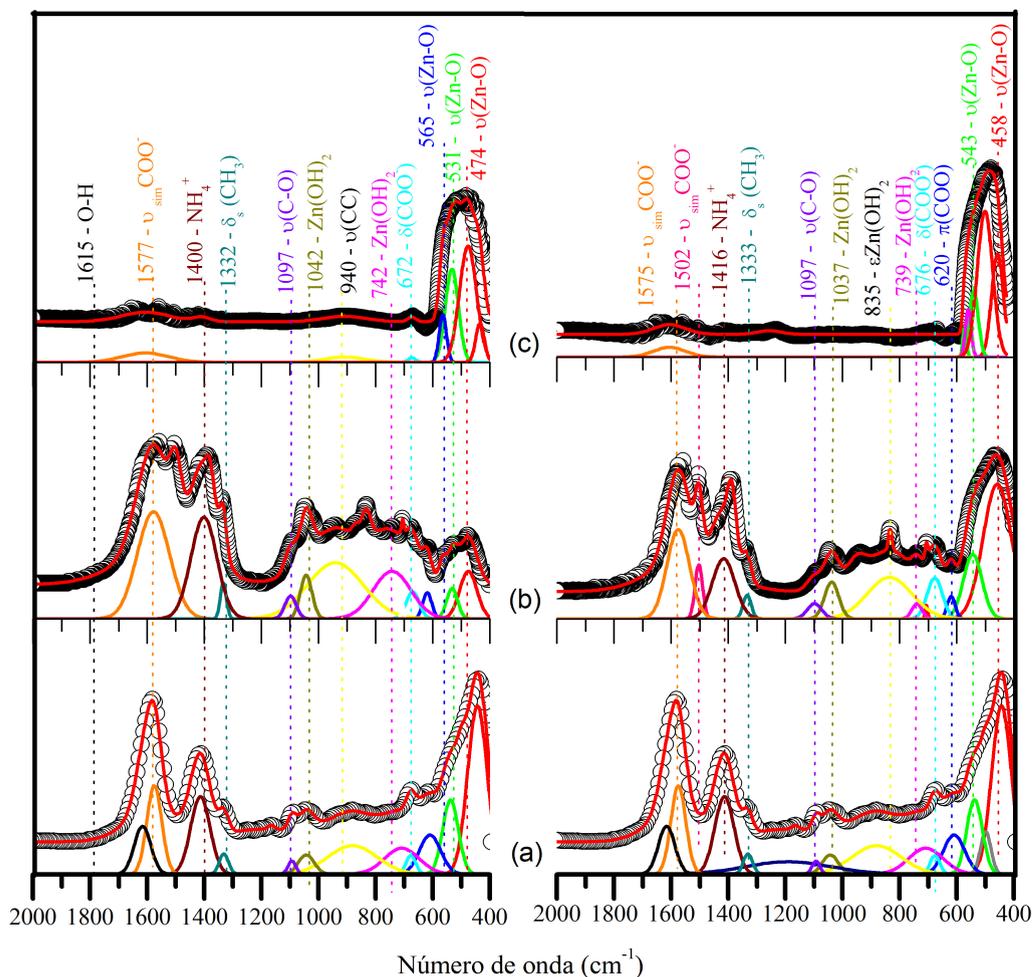


FIGURA 5.9: Deconvolução dos espectros de *FTIR* das amostras sintetizadas com *pH* 9.0 em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 *N* de ácido acético. Posteriormente lavados com água (lado esquerdo) e etanol (lado direito). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) e quinto lavagem e tratada termicamente a 300°C por 2 horas.

A Figura 5.10 apresenta o espectro de *FTIR* de soluções de acetato de zinco em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico.

Nesta figura mostra-se que, além das bandas características dos espectros *FTIR* das soluções de acetato de zinco, este sistema mostra duas bandas em 1161 e 1258 cm^{-1} nos espectros correspondentes às lavagens com água e duas bandas em 1141 e 1242 cm^{-1} nos espectros após as lavagens com etanol. Estas novas bandas contêm informações dos processos que ocorrem quando entra no sistema o HNO_3 e podem estar associadas com a formação de dímeros entre grupos carboxilos: modo de vibração de tensão de $\text{C}-\text{O}$, e/ou de $\text{C}-\text{O}$ de um éster de ácido acético $\text{CH}_3\text{COO}-\text{R}$, que pode ser formado no

sistema. As bandas localizadas em 1141 e 1161 cm^{-1} e as bandas em 1242 e 1258 cm^{-1} podem também estar associadas aos modos vibracionais $\delta_d(\text{NO}_3^-)$ ou $\delta_s(\text{NH}_3)$. Pode-se ver o efeito eficiente de lavagem com água (Figura 5.10, lado esquerdo). É observado que o processo "seleciona" as bandas associadas à ligação $\text{Zn} - \text{O}$, bandas em 435 , 505 e 532 cm^{-1} a partir do $\nu(\text{Zn} - \text{O})$. A caracterização estrutural mostra que este sistema apresenta formação de óxido de zinco cristalino a partir do momento do precipitado e que lavagens eliminam completamente todas as impurezas na amostra; ou seja, se obtém o óxido de zinco puro após a quinta lavagem (Figura 5.10 (c)), lado esquerdo.

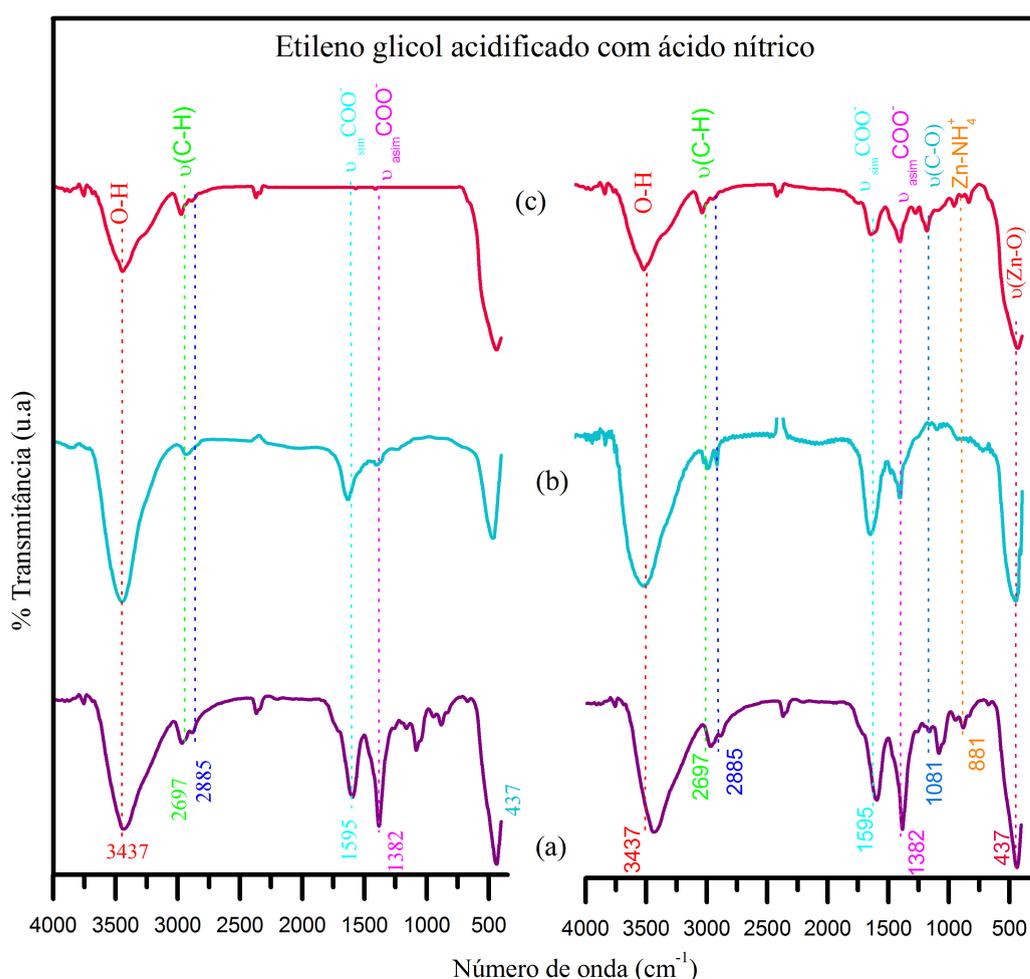


FIGURA 5.10: Espectros de *FTIR* das amostras sintetizadas com solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido nítrico. (lavados com água (esquerda) e etanol (direita)). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem e (c) quinta lavagem.

A banda em $\sim 1095\text{ cm}^{-1}$ (ver Figura 5.11) contém informações do etanol adsorvido, espécies superficiais que se formam da dessorção de grupos etóxido. Entanto que

as bandas em 1044 cm^{-1} contêm a contribuição dos modos vibracionais do íon acetato, $\rho_r(\text{CH}_3)$ do $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Localizam-se bandas características dos compostos do zinco-amina em 926 e 883 cm^{-1} , modos vibracionais do $\nu(\text{CC})$ e uma banda a 854 cm^{-1} correspondente ao modo vibracional de $\nu(\text{CCN})$, todos associados para o grupo funcional CH_3COO^- . As bandas em 661 cm^{-1} (lavagem com etanol) e 670 cm^{-1} (lavagem com água) aumenta com o incremento das lavagens e elas correspondem à vibração do oxiacetato, $\delta(\text{COO}^-)$.

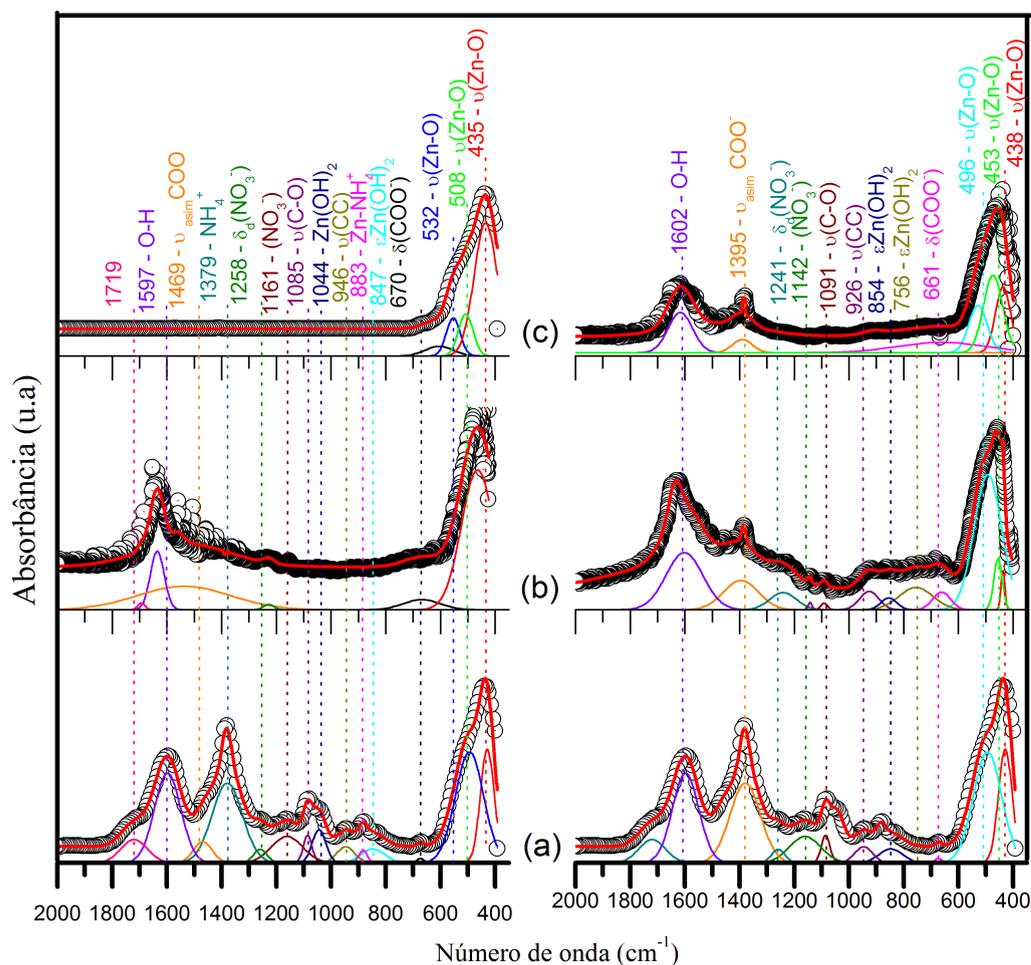


FIGURA 5.11: Deconvolução dos espectros de *FTIR* das amostras sintetizadas em solvente etileno glicol a *pH* 9 acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido nítrico (a), lavadas com água (esquerda) e etanol (direita). (a) Sem lavagem, (b) primeira lavagem, (c) quinta lavagem.

A Tabela 5.1 resume a designação das bandas dos espectros *FTIR* feita para os diferentes sistemas em cada uma das etapas.

5.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman vem sendo aplicada com êxito na análise de uma ampla gama de materiais e sistemas. É uma técnica fotônica de alta resolução que pode proporcionar, em poucos segundos, informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico, permitindo assim sua identificação. A espectroscopia de Raman baseia-se no espalhamento inelástico de luz monocromática na amostra estudada, acompanhado pela geração ou aniquilação das excitações elementares. O efeito Raman ocorre quando a luz atinge uma molécula e interage com a nuvem de elétrons dos átomos da molécula. O fóton incidente excita um dos elétrons da molécula para um estado virtual (ver Figura 5.12). e relaxa para um estado vibracional excitado, o emitindo um fóton de menor energia, processo conhecido como espalhamento Raman Stokes. Se a molécula já estava em um estado excitado de energia vibracional e, após a absorção da radiação, a molécula decai para o estado fundamental, o espalhamento é então chamado de espalhamento Raman anti-Stokes [5.14].

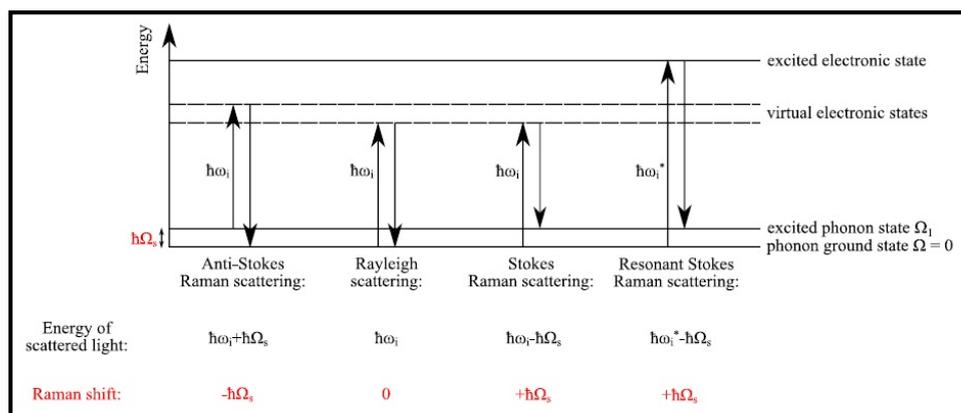


FIGURA 5.12: Esquema geral representando os tipos de espalhamento de luz Raman [5.15].

Para que a molécula apresente o efeito de Raman necessita uma mudança na sua polarizabilidade, ou a quantidade de deformação da nuvem eletrônica em relação à coordenada vibracional.

A configuração geral para Experimentos de espalhamento Raman é mostrada na Figura 5.13 e consiste de (i) uma fonte de luz monocromática para a excitação, normalmente um laser, (ii) o equipamento óptico para trazer o feixe de laser na amostra e recolher a luz dispersa, (iii) um espectrômetro para analisar a luz dispersa, e (iv) um detector para receber o sinal [5.15].

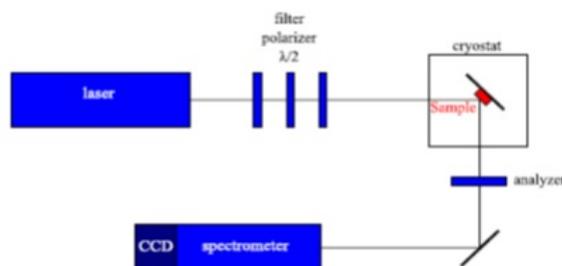


FIGURA 5.13: Configuração experimental esquemático para experimentos de espalhamento Raman. Um raio de luz laser monocromático é focalizada numa amostra, a luz dispersa é recolhido e analisado por um espectrômetro e um detector, por exemplo, um *CCD* [5.15].

Os sinais de Raman são geralmente muito sensíveis à estrutura do cristal, bem como a defeitos na estrutura do cristal. A estrutura de cristal de *ZnO* é wurtzita (hexagonal), pertencente ao grupo espacial C_{6v}^4 com duas fórmulas por célula unitária com todos os átomos que ocupam os sítios C_{3v} . De acordo com a teoria do grupo, há oito pares de fônons ópticos no ponto Γ da zona de Brillouin no monocristal de *ZnO* e podem ser escritos da seguinte forma:

$$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 2E_2$$

onde os modos A_1 e E_1 representam fônons polares ativos em Raman e infravermelho, estes modos são modos polares divididos em modo óptico transversal (*TO*) ($A_1(T)$ e $E_1(T)$) e modo óptico longitudinal (*LO*) ($E_1(L)$ e $A_1(L)$). O modo E_2 é não-polar e tem dois modos de fônons de alta e baixa frequência ($E_2(High)$ e $E_2(Low)$) que são conhecidos como Raman ativos. O modo $E_2(High)$ é associado aos ânions de oxigênio e $E_2(Low)$ associado aos cátions *Zn* na rede, enquanto que o modo B_1 é um modo Raman inativo. O pico principal dominante é o $E_2(High)$ em 437 cm^{-1} , conhecido como o modo de fônons ópticos de Raman ativo, que é o modo característico da fase hexagonal wurtzita do *ZnO*. Este pico é descrito por meio de um processo multi-fónon associado a três modos diferentes: um modo A_1 dominante, além de uma componente E_2 fraca e uma componente ainda mais fraca E_1 . A literatura descreve a frequência deste modo como a diferença entre os modos $E_2(High)$ e $E_2(Low)$. Os modos $E_2(High) - E_2(Low)$ em 333 cm^{-1} , $A_1(TO)$ em 375 cm^{-1} , $E_2(High)$ em 440 cm^{-1} , $A_1(LO)$ em 575 cm^{-1} e $TA + LO$ em 660 cm^{-1} são modos característicos do óxido e zinco segundo a literatura [5.16–5.20].

Por outro lado, na literatura tem reportado modos localizados em 228, 262, 410,

477 cm^{-1} , que foram associados aos modos B_{1g} , $\nu(B_{2g})(ZnO_4)$, A_g , $\nu(A_{1g})(ZnO_4)$, $\nu_{sim}(Zn - OH_2)$ e B_{2g} , $\rho_r(B_1)(COO^-)$ do acetato de zinco, respectivamente [5.21].

5.2.1 Espectros Raman de soluções sólidas de acetato de zinco em diferentes solventes de síntese e de lavagem.

Na Figura 5.14 se mostram os espectros Raman das amostras sem nenhum tratamento e sintetizadas em solvente etanol sem lavagem (Figura 5.14 (a)). Podem-se ver diferentes bandas associadas ao acetato de zinco, tais como a banda localizada a 276 cm^{-1} correspondente ao modo A_g , $\nu(A_{1g})(ZnO_4)$. Embora a banda localizada em 410 cm^{-1} possam estar associada ao modo $E_1(TO)$ do óxido de zinco, neste caso, este modo deve estar associado ao modo $\nu_{sim}(Zn - OH_2)$ do acetato de zinco, já que esse modo não foi observado nos espectros Raman das amostras com lavagem e tratamento térmico. As bandas localizadas em 483 e 505 cm^{-1} também correspondem ao modo B_{2g} , $\rho_r(B_1)(COO^-)$ são também associadas ao acetato de zinco. Neste espectro também se observa a banda associada a $E_1(LO)$, posicionada perto de 564 cm^{-1} a qual foi atribuída à formação de defeitos tais como a ausência de oxigênio, ou Zn intersticial. A diminuição em intensidade deste modo pode ser observada nos espectros da mesma amostra lavada com água ou etanol e tratada termicamente a $300^\circ C$, nos quais também está presente, porém em intensidade baixa.

As Figuras 5.14 (b) e 5.14 (c) mostram os espectros correspondentes à amostra lavada com água e com etanol, respectivamente, e tratadas termicamente a $300^\circ C$ durante duas horas. Nos espectros das amostras lavadas com água e com etanol é visível o modo de vibração E_2^{High} característico da estrutura tipo wurtzita do ZnO localizado em 440 cm^{-1} , que corrobora o observado nos espectros *FTIR* onde observou-se também o modo A_1^{TO} localizado em 379 cm^{-1} . Os modos de segunda ordem em 333 e 547 cm^{-1} , também aparecem nos espectros. Esse fato indica um aumento na qualidade cristalina das amostras. Além disso, no espectro da amostra lavada com etanol foi observada a vibração 2LA devida ao acetato de zinco a 483 cm^{-1} o que indica uma impureza do ZnO sintetizado. Os espectros também apresentam vibrações devidas à adição de dois processos, na amostra lavada com água (Figura 5.14 (b)) foi observada uma vibração $A_1^{LO} + E_2^{Low}$ em 660 cm^{-1} e na amostra lavada com etanol foi observada a vibração devida ao processo transversal acústico e ao processo longitudinal ótico $TA + LO$, localizada em 677 cm^{-1} .

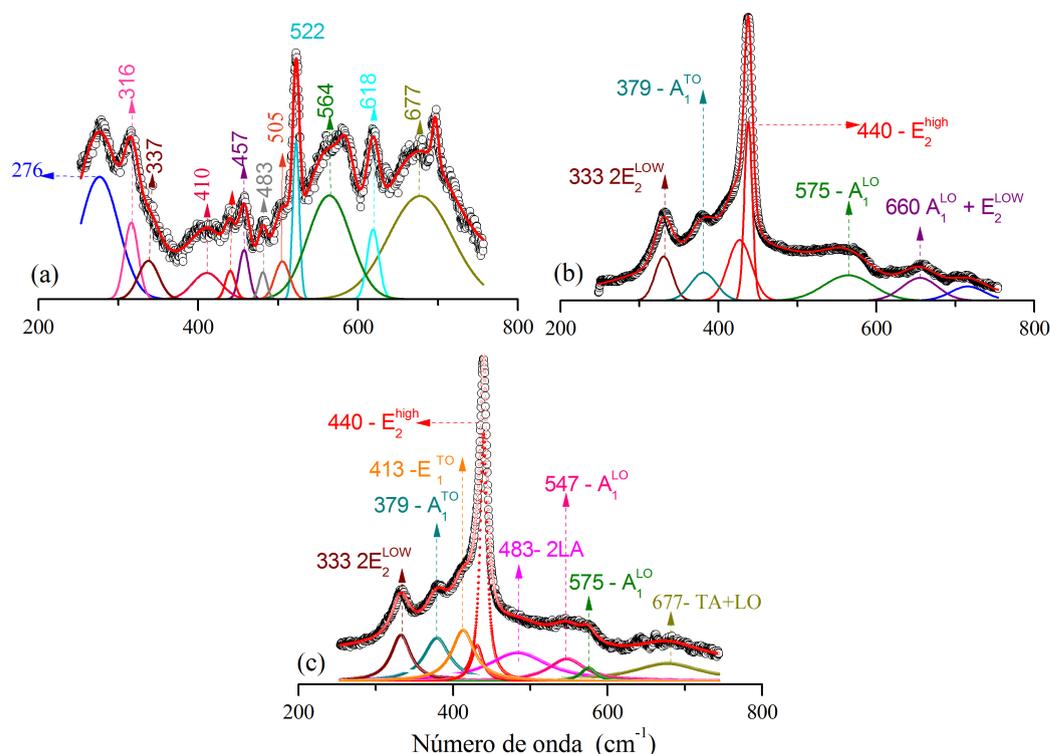


FIGURA 5.14: Espectros Raman das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etanol. (a) Sem lavagem, (b) lavada com água e tratada termicamente a 300°C durante duas horas e (c) lavada com etanol e tratada termicamente a 300°C durante duas horas

A Figura 5.15 (a) mostra os espectros das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etanol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido acético, sem lavagem. Observam-se duas vibrações localizadas a 228 e 262 cm^{-1} . Segundo a literatura estas duas bandas pertencem ao acetato de zinco que, neste caso, estão deslocadas 1 cm^{-1} e 2 cm^{-1} , respectivamente.

Segundo a literatura, a banda localizada em 228 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional B_{1g} , $\nu(B_{2g})(\text{ZnO}_4)$ e a banda localizada em 262 cm^{-1} corresponde ao modo A_g , $\nu(A_{1g})(\text{ZnO}_4)$. A banda localizada em 477 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração B_{2g} , $\rho_r(B_1)(\text{COO}^-)$, deslocada em 1 cm^{-1} com relação ao reportado na literatura (478 cm^{-1}), e a banda localizada em 704 cm^{-1} corresponde ao modo de vibração A_g , $\nu(A_1)(\text{COO}^-)$ deslocada em 8 cm^{-1} com relação ao reportado na literatura (696 cm^{-1}), também devida ao acetato de zinco. Além disso, também foram observadas bandas características do óxido de zinco. Estas bandas estão localizadas em 338 , 410 e 572 cm^{-1} e correspondem aos modos de vibração $E_2^{\text{High}} + E_2^{\text{Low}}$, $A_1(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$, respectivamente.

As Figuras 5.15 (b) e 5.15 (c) mostram os espectros das amostras lavadas quatro vezes com água e com etanol. Nestes espectros só são observadas bandas características das vibrações do óxido de zinco. As bandas que estavam presentes na amostra sem lavagem sofreram um deslocamento após da lavagem e tratamento térmico. Por exemplo, as bandas localizadas em 338 cm^{-1} foram deslocadas para 333 cm^{-1} , do mesmo jeito a banda localizada em 410 cm^{-1} foi deslocada para 413 cm^{-1} e a banda em 573 cm^{-1} foi deslocada para 575 cm^{-1} . Também estão presentes as bandas localizadas em 431 (lavagem com água) e 440 cm^{-1} (lavagem com etanol) que correspondem ao modo de vibração E_2^{High} como banda principal dos espectros de óxido de zinco.

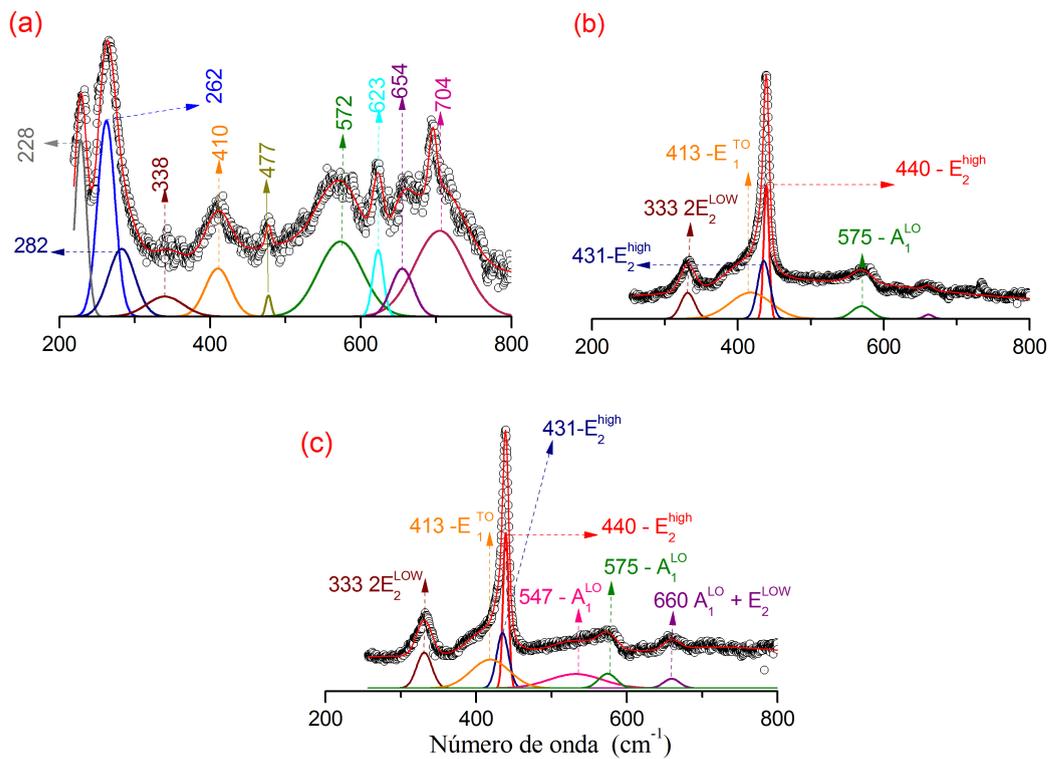


FIGURA 5.15: Espectros Raman das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etanol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido acético. (a) Sem lavagem, (b) lavada 4 vezes com água e tratada termicamente a 300°C durante duas horas e (c) lavada 4 vezes com etanol e tratada termicamente a 300°C durante duas horas.

O espectro das amostras sintetizadas em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético é mostrado na Figura 5.16. Para a amostra sem lavagem (Figura 5.16 (a)), observam-se as mesmas vibrações características do acetato de zinco (bandas em 418 , 436 , 476 e 511 cm^{-1}) que já foram mencionadas. As bandas características do óxido de zinco localizadas em 325 , 567 e 661 cm^{-1} , além de outra banda de segunda ordem

associada à vibração $TA + TO$ localizada em 625 cm^{-1} . Esta vibração está deslocada com relação à posição reportada na literatura (localizada em 618 cm^{-1}). A banda em 773 cm^{-1} correspondente à vibração de segunda ordem $LA + TO$.

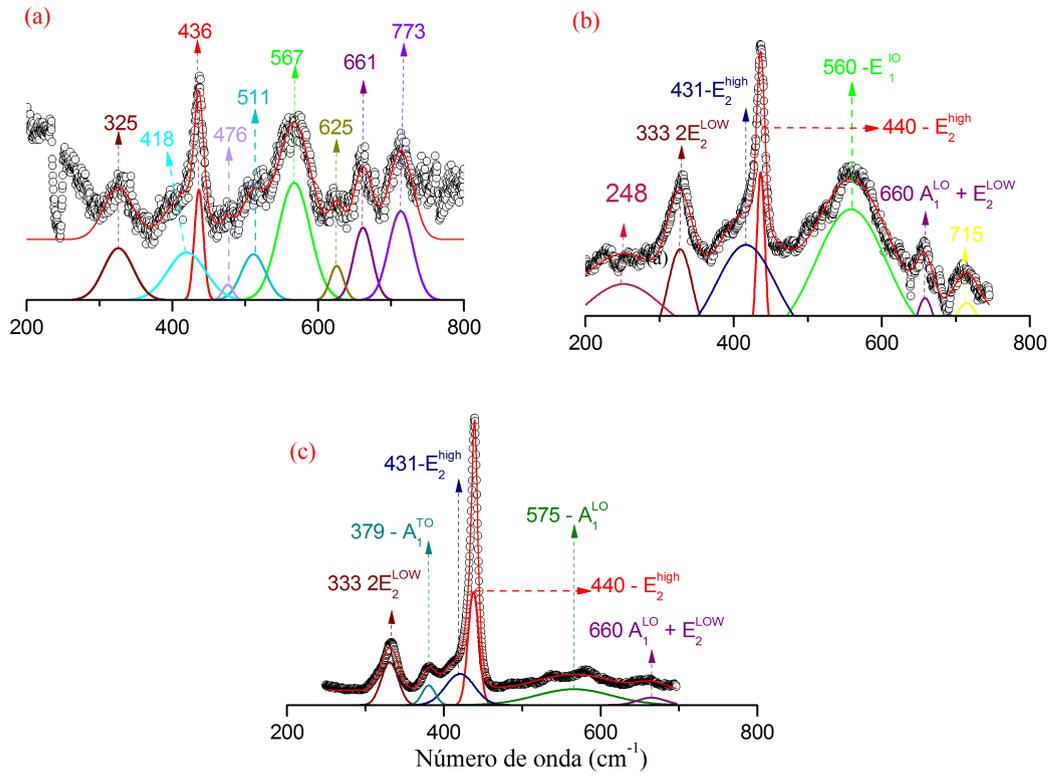


FIGURA 5.16: Espectros Raman das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido acético. (a) Sem lavagem, (b) lavada com água e tratada termicamente a 300°C durante duas horas, (c) lavada com etanol e tratada termicamente a 300°C durante duas horas.

Nos espectros das amostras lavadas com água e com etanol e tratadas termicamente aparece a vibração característica da estrutura cristalina tipo wurtzita localizada em 440 cm^{-1} , além das outras bandas características do ZnO . No caso da amostra lavada com água ainda estão presentes bandas características do acetato de zinco. A banda localizada em 248 cm^{-1} correspondente a $A_g, \nu(A_{1g})(ZnO_4)$ e banda em 715 cm^{-1} , ao modo de vibração $A_g, \nu(A_1)(COO^-)$ presente no radical (CH_3COO^-) do acetato de zinco hidratado.

Os espectros da amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico são mostrados na Figura 5.17. O espectro da amostra sem lavagem se diferencia dos outros sistemas porque neste caso só ha bandas correspondentes ao óxido de zinco.

O que indica que para este processo de síntese não é necessário nenhuma lavagem para obter-se a fase ZnO .

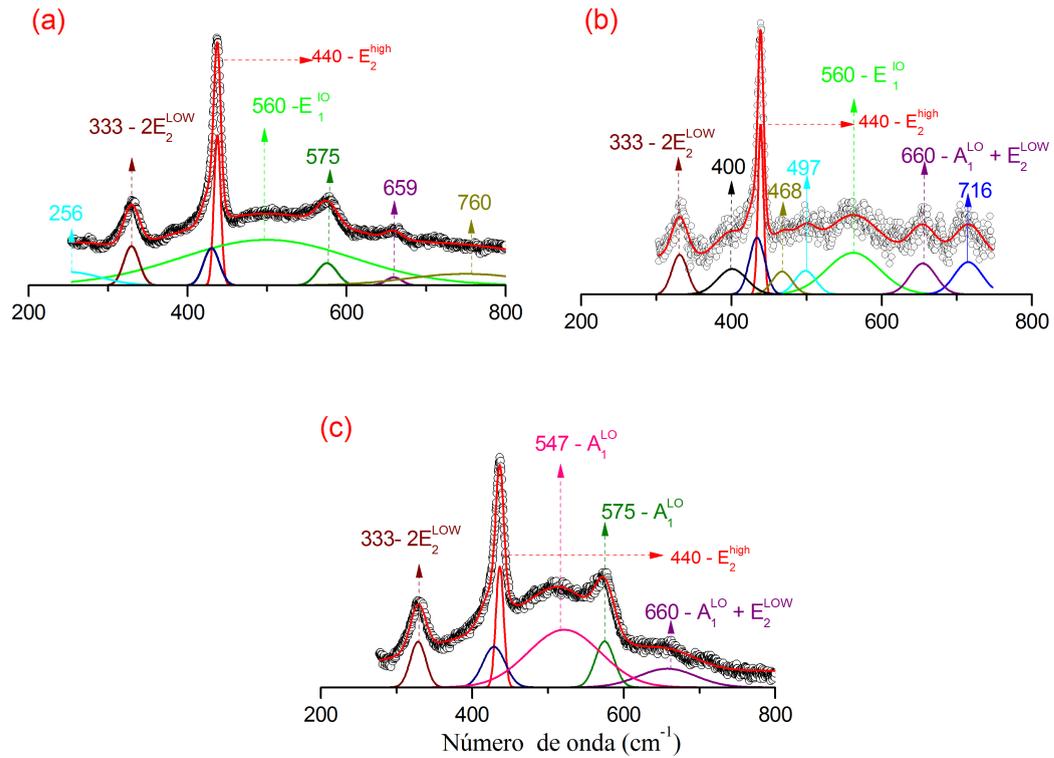


FIGURA 5.17: Espectros Raman das amostras sintetizadas com acetato de zinco em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido nítrico. (a) Sem lavagem, (b) lavada com água e tratada termicamente a $300^{\circ}C$ durante duas horas e (c) lavada com etanol e tratada termicamente a $300^{\circ}C$ durante duas horas

Após as lavagens e tratamentos térmicos, os modos de vibração característicos do ZnO são mantidos. Porém, o espectro da amostra lavada com água apresenta outras bandas após o tratamento térmico, localizadas em 400, 460 e 497 cm^{-1} . Estas bandas foram associadas com as vibrações dos grupos carboxílicos do acetato de zinco. Isto se explica porque o Zn^{2+} tem muita afinidade com o íon NO_3^- que forma nitratos de zinco e deixa íons livres de acetato.

A Tabela 5.2 resume as diferentes bandas identificadas nos diferentes sistemas sintetizados sem nenhum tratamento, lavadas com água e etanol e tratadas termicamente a $300^{\circ}C$ por duas horas. Em geral, todos os sistemas têm as mesmas bandas características do acetato de zinco e de óxido de zinco.

TABELA 5.2: Designação das bandas de absorção dos espectros Raman para as dissoluções aquosas de acetato de zinco em diferentes solventes

Etanol	Etanol + ácido acético			Etileno glicol + ácido acético			Etileno glicol + ácido nítrico			Processo
	Sem lav.	Lav. Água	Lav. Etanol	Sem lav.	Lav. Água	Lav. Etanol	Sem lav.	Lav. Água	Lav. Etanol	
276					248		236			$B_{1g}, v(B_{2g})(ZnO_4)$ do acetato de zinco
337	332	333	333	325	333	333	333	333	333	$A_g, v(A_{1g})(ZnO_4)$ do acetato de zinco
410	379	413	413	418	379			400		$B_1(High) - B_1(Low)$
457	440	440	431-440	440	440	440	440	440	440	$E_2(High) - E_2(Low)$
				460				468		$A_1(TO)$
564	575	575	547	567	575	575	566	560	575	$v_{sim}(Zn - OH_2)$ do acetato de zinco
618				625			547	547	547	$E_2(High)$
677	660	677		661	660	660	659	660	660	$A_1(LO)$
				704	715		773	716		$A_1(LO)$
										$TA + TO$
										$TA + TO$
										$A_g, v(A_1)(COO^-)$
										$A_g, v(A_1)(COO^-)$
										$LA + TO$

Todas as amostras lavadas com água ou etanol foram tratadas termicamente a 300°C e as unidades das bandas de absorção estão dadas em cm^{-1} .

Referências

- [5.1] Solomons T., Graham W., and Craig F. *Química Orgânica*. LTC, 1 edition, 2005.
- [5.2] McCreery R. *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*. John Wiley and sons, 2000.
- [5.3] Verges M. A., Mifsud A., and Serna C. *J. J. Chem. Soc. Faraday trans*, (86), 1990.
- [5.4] Rodríguez-Páez J. E. *Tesis doctoral, Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO com diseño morfológico y dimensional obtenida por el método de precipitación controlada*. Universidad autónoma de Madrid, 1999.
- [5.5] Musi S., Dragcevic Đ., and Popovi S. *Journal of Alloys and Compounds*, (429), 2007.
- [5.6] Xie J., Li Y., Zhao W., Bian L., and Wei Y. *Powder Technology*, (207), 2011.
- [5.7] Suryavanshia U., Iijima T., Hayashia A., Hayashi Y., and Tanemura M. *Chemical Engineering Journal*, (179), 2012.
- [5.8] Farmer V. C. *Infrared spectra of minerals mineralogical society*. Elsevier, 1974.
- [5.9] Balachandra K. and Raji P. *Recent Research in Science and Technology*, 3(3), 2011.
- [5.10] Kha Y. *Applied Surface Science*, (257), 2010.
- [5.11] Doeuff S., Hehry M., Sanchez C., and Livage Y. *Journal of Non-crystalline solids*, 1987.
- [5.12] Sontakke T., Jagtap R., Singh A., and Kothari D. *Progress in Organic Coatings*, (74), 2012.

-
- [5.13] Wang L. and Muhammed M. *J. Mater. Chem*, (9), 1999.
- [5.14] Skoog D. A., Holler F. J., and Crouch S. *Principles of Instrumental Analysis*. MacGraw Hill., 2001.
- [5.15] Schumm M. *Thesis doutoral, ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures*. 2008.
- [5.16] Khan A. *J Pak Mater Soc*, 1(4), 2010.
- [5.17] Dantas N., Damigo L., Qu Fanyao., Cunha J., Silva R., Miranda K., Vilela E., Sartoratto P., and Morais P. C. *Journal of Non-Crystalline Solids*, (354), 2008.
- [5.18] Mavrin B., Demyanets L., and Zakalukin R. *J Physics Letters A*, (374), 2010.
- [5.19] Qing-Bo H., Jia-Yue X., Xin-Hua L., Kamzin A., and Kamzina L. *Chin. Phys. Lett.*, 12(24), 2007.
- [5.20] Huang Y., Meidong L., Li Z., Zeng Y., and Liu S. *Materials Science and Engineering B*, (97), 2003.
- [5.21] Yahia S., Znaidi L., Kanaev A., and Petitet J. P. *Spectrochimica Acta Part A*, (71), 2008.

Capítulo 6

Caracterização estrutural

6.1 Difração de raios X. Fundamento teórico

A técnica de difração de raios X (*DRX*) é utilizada para identificar e determinar estruturas cristalinas, identificar soluções sólidas através da medida dos parâmetros de rede, determinar o tamanho do cristalito, analisar as fases presentes, e também fornece informações sobre o comprimento e ângulo das ligações nas estruturas cristalinas, comparando a posição das linhas de difração e intensidades com os seus padrões de referência, que é o que foi feito neste trabalho. Analisamos também o grau de cristalinidade e a evolução das fases nas diferentes etapas do processo de síntese.

Os raios X definem-se como uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curta, produzida pela desaceleração de elétrons de elevada energia ou por transições electrónicas relacionadas com elétrons dos orbitais mais internos dos átomos. O intervalo de comprimentos de onda dos raios X é de $\sim 10^{-5}\text{Å}$ a 100Å ; no entanto, a espectroscopia convencional usa a região aproximadamente de 0.1Å a 25Å [6.1, 6.2].

Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo (dispersão ou espalhamento coerente). O fóton de raios X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma energia do fóton incidente. Sob o ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como um centro de emissão de raios X. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados ordenadamente, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda

da radiação incidente, pode-se verificar que as fases entre os espalhamentos tornam-se periódicas (interferência construtiva) e que o fenômeno de difração dos raios X pode ser observado ao variar o ângulo de difração.

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou numa mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e do comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, ou seja, $n\lambda = 2d\sin\theta$ (Figura 6.1), onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente, "n" é um número inteiro (ordem de difração), "d" é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller) da estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) [6.3, 6.4].

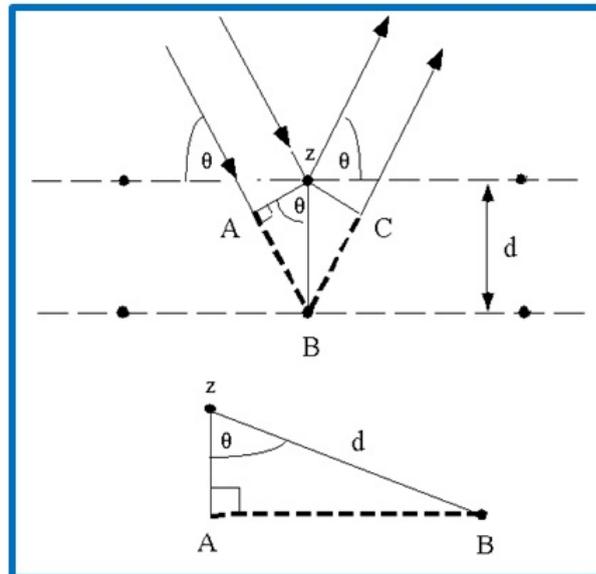
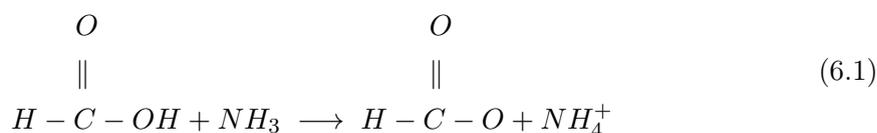


FIGURA 6.1: Esquema que mostra as condições para a interferência construtiva no fenômeno de difração de raios X.

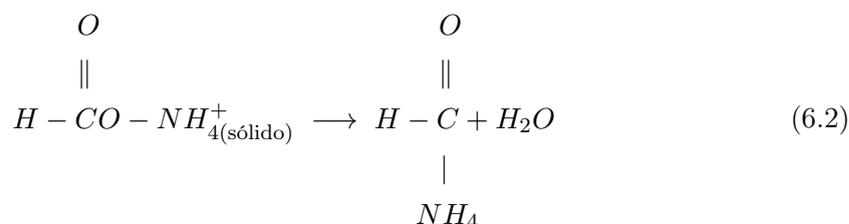
A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo; adicionalmente, os átomos são distribuídos no espaço de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades eletrônicas, fazendo com que as intensidades difratadas sejam, por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos.

6.2 Efeito do solvente de síntese, da lavagem e do tratamento térmico na síntese de ZnO .

Na Figura 6.2, se mostram os difratogramas de raios X das amostras em forma de pó em diferentes etapas, utilizando como solvente de síntese etanol. Usando o software *Crystallographica Search – Match* foram identificadas estruturas cristalinas presentes nas diferentes etapas de síntese, aquele software faz uso da base de dados *PDF2 – 2003* (Powder Diffraction File)¹. Na amostra sem nenhum tratamento, as fases identificadas foram (Figura 6.2 (a)) o acetato de zinco acetamida hidratado $C_6H_{11}NO_5Zn.H_2O$ (*PDF* 33 – 1976) presente como fase majoritária; o acetato de zinco dihidratado $C_2H_3O_2Zn.2H_2O$ (*PDF* 14 – 902) e o oxalato de zinco hidrazina $C_2H_4N_2O_4Zn$ (*PDF* 30 – 1475). Acredita-se que a formação de acetamida no sistema se origine da seguinte forma: o ácido acético, que se forma da dissociação do precursor acetato de zinco, reage com a solução amoniacal para formar uma sal de amônio segundo a seguinte reação [6.5, 6.6]:



Ao fazer a secagem da amostra a água evapora e, devido a que os coloides são muito reativos, a desidratação permite a formação da acetamida segundo as reações descritas no Capítulo 3.



O sólido lavado cinco vezes com etanol apresenta uma única fase cristalina: o acetato de zinco hidratado, $C_4H_6O_4Zn.2H_2O$ (*PDF*33 – 1464). Este resultado se deve a que o solvente de lavagem remove o amônio absorvido no sistema.

¹A base de dados Powder Diffraction File (*PDF*) é designada para identificação e caracterização de materiais

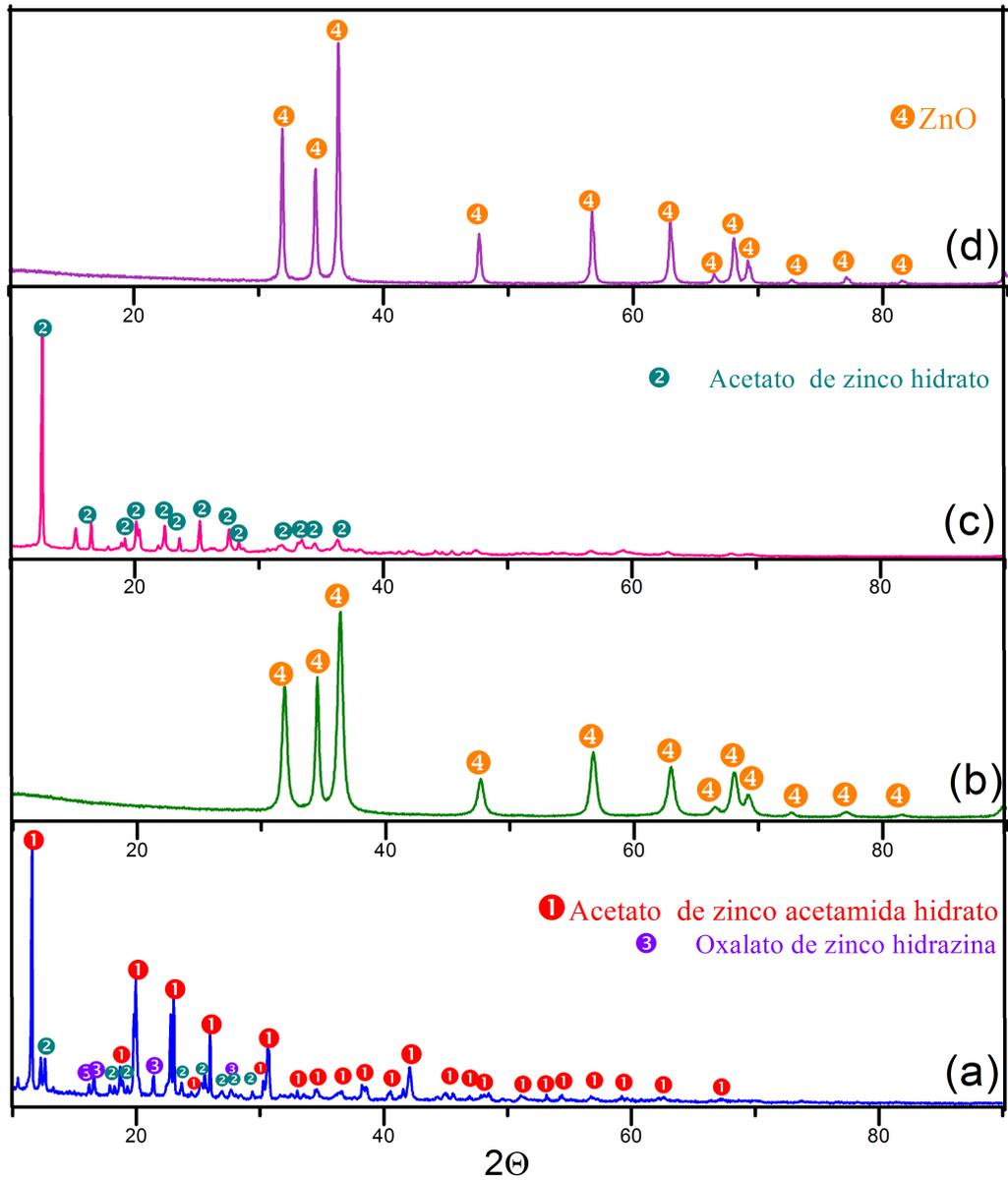


FIGURA 6.2: Difratoogramas de raios X correspondentes a amostras sintetizadas a pH 8, usando como solvente o etanol e agente de lavagem etanol. (a) Sem nenhum tratamento, (b) primeira lavagem e tratamento térmico a 300°C durante 2 horas, (c) cinco lavagens e (d) cinco lavagens e tratamento térmico a 300°C durante 2 horas

O difratograma da amostra lavada uma vez (Figura 6.2 (b)) e cinco vezes com etanol, tratados termicamente a 300°C por duas horas (Figura 6.2 (d)) mostram a formação de óxido de zinco com estrutura hexagonal do tipo wurtzita (*PDF* 89 – 511) como fase cristalina principal presente. A figura à direita mostra os picos principais do óxido de zinco. Como se pode ver nessa figura, a formação do ZnO sem aplicar nenhum tratamento térmico só é evidente após a quinta lavagem. Também se observou a formação de ZnO monofásicos na amostra tratada termicamente e lavada por uma vez. Ou seja não há ZnO em quantidade suficiente, A diferença mais marcante entre esta última e a lavada por cinco vezes e tratada termicamente é a largura dos picos de difração. Como se pode inferir da figura à direita, os picos de difração da amostra lavada uma vez são mais largos do que os picos da amostra lavada cinco vezes.

No caso da lavagem com água, após a quinta lavagem (Figura 6.3 (c)) as fases cristalinas identificadas foram o nitrato básico de zinco amina $\text{Zn}(\text{NO}_3)(\text{OH})\cdot\text{NH}_3$ (*PDF* 49 – 1115), acetato de zinco dihidratado $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Zn}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (*PDF* 14 – 902), também se observa a formação da fase correspondente ao ZnO (*PDF* 36 – 1451). A fase correspondente ao nitrato de zinco pode formar-se devido à presença de amônio como agente de precipitação. Acredita-se que seja possível que ocorra um processo de intercalação², ou que o NH_4^+ reage com o zinco do composto formado. Após o tratamento térmico a 300°C por duas horas, a única fase cristalina presente é o óxido de zinco para as amostras lavadas uma vez e cinco vezes (Figuras 6.3 (b) e 6.3 (d), respectivamente). Neste caso, a lavagem com água favorece a formação majoritária da fase cristalina do óxido de zinco após a quinta lavagem, entanto que na lavagem com etanol esta fase só está presente após o tratamento térmico. De modo similar ao processo de síntese usando etanol para a lavagem, a largura dos picos é maior para a amostra lavada uma vez do que para a lavada cinco vezes.

²A intercalação é a inclusão reversível de uma molécula (ou grupo) entre duas outras moléculas (ou grupos)

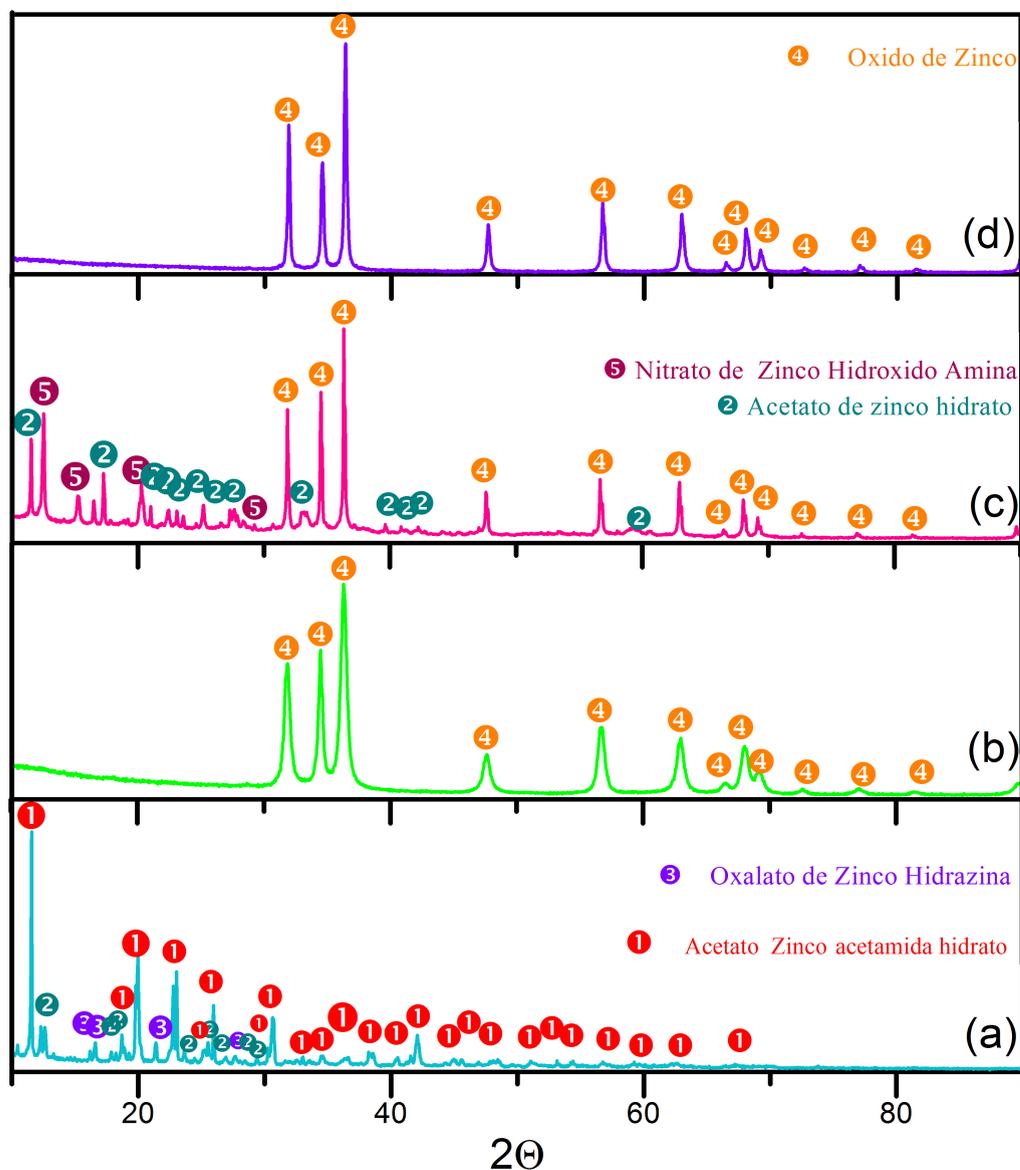


FIGURA 6.3: Difratoogramas de raios X correspondentes a amostras sintetizadas a pH 8, usando como solvente o etanol e agente de lavagem água. (a) Sem nenhum tratamento, (b) primeira lavagem e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ durante 2 horas, (c) cinco lavagens e (d) cinco lavagens e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ durante 2 horas

No caso da síntese com solvente etanol acidificado com ácido acético, a amostra sem nenhum tipo de tratamento (Figura 6.4 (a)) apresenta a formação do acetato de zinco dihidrato, $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ (PDF 33 – 1464) como única fase cristalina, enquanto que a amostra lavada com água por cinco vezes (Figura 6.4 (b)) apresenta uma fase devida ao ZnO , além da fase de acetato de zinco.

Finalmente, a amostra lavada cinco vezes com água e tratado termicamente a 300°C por duas horas (Figura 6.4 (c)) apresenta como única fase o ZnO com estrutura hexagonal compacta tipo wurtzita.

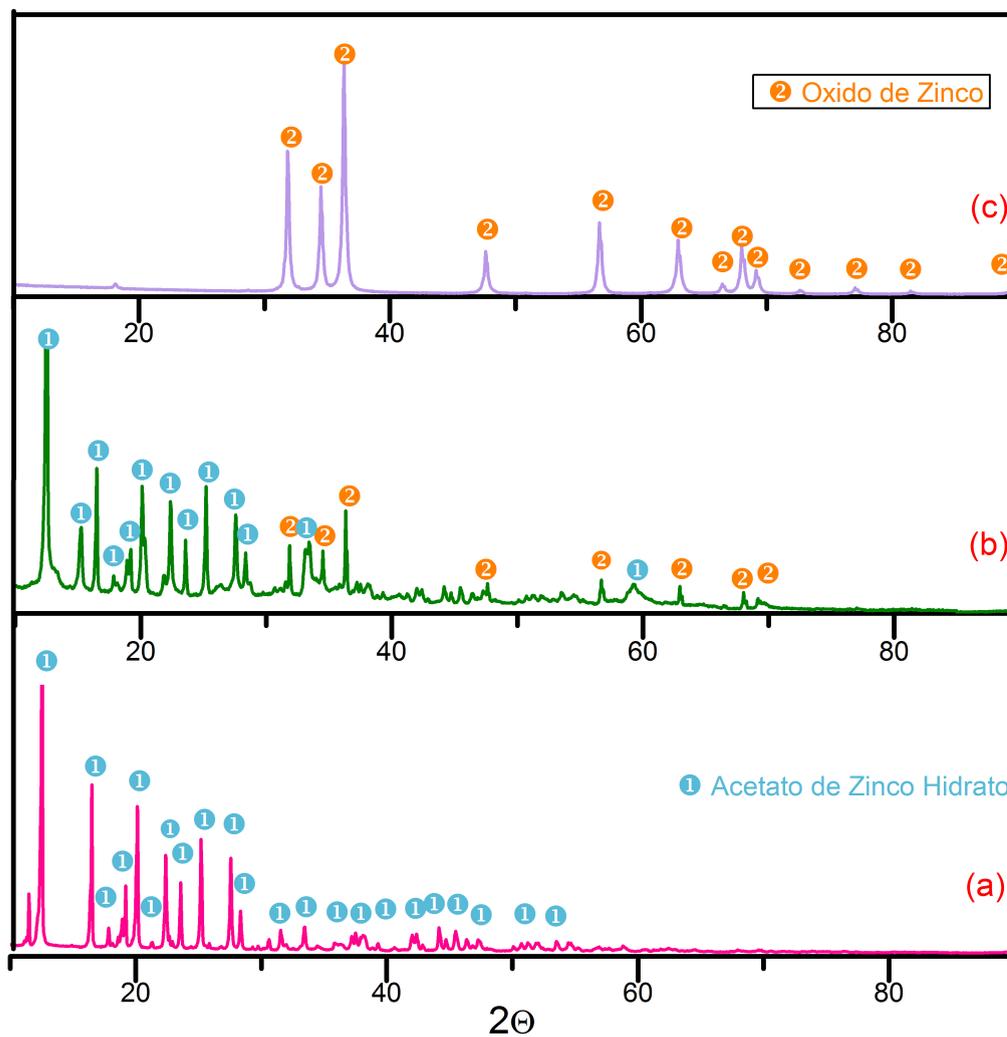


FIGURA 6.4: Difratoogramas de raios X correspondentes à amostra sintetizados a pH 9, em solvente etanol acidificado com ácido acético e lavada com água. (a) Sem nenhum tratamento, (b) cinco lavagens e (c) cinco lavagens e tratamento térmico a 300°C durante 2 horas.

Para as amostras lavadas com etanol por cinco vezes (Figura 6.5 (b)) observa-se que não há nenhuma mudança com respeito à amostra sem nenhum tratamento (Figura 6.5 (a)). A única fase cristalina presente nas duas amostras é acetato de zinco dihidratado $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF 33 – 1464). No entanto, após a lavagem por cinco vezes e do tratamento térmico por duas horas, a única fase cristalina presente na amostra é o ZnO

(Figura 6.5 (c)). Neste caso, a lavagem com água é mais eficiente do que com etanol, já que após a quinta lavagem com água já existe a formação da fase ZnO , o que não é observado após a quinta lavagem com etanol.

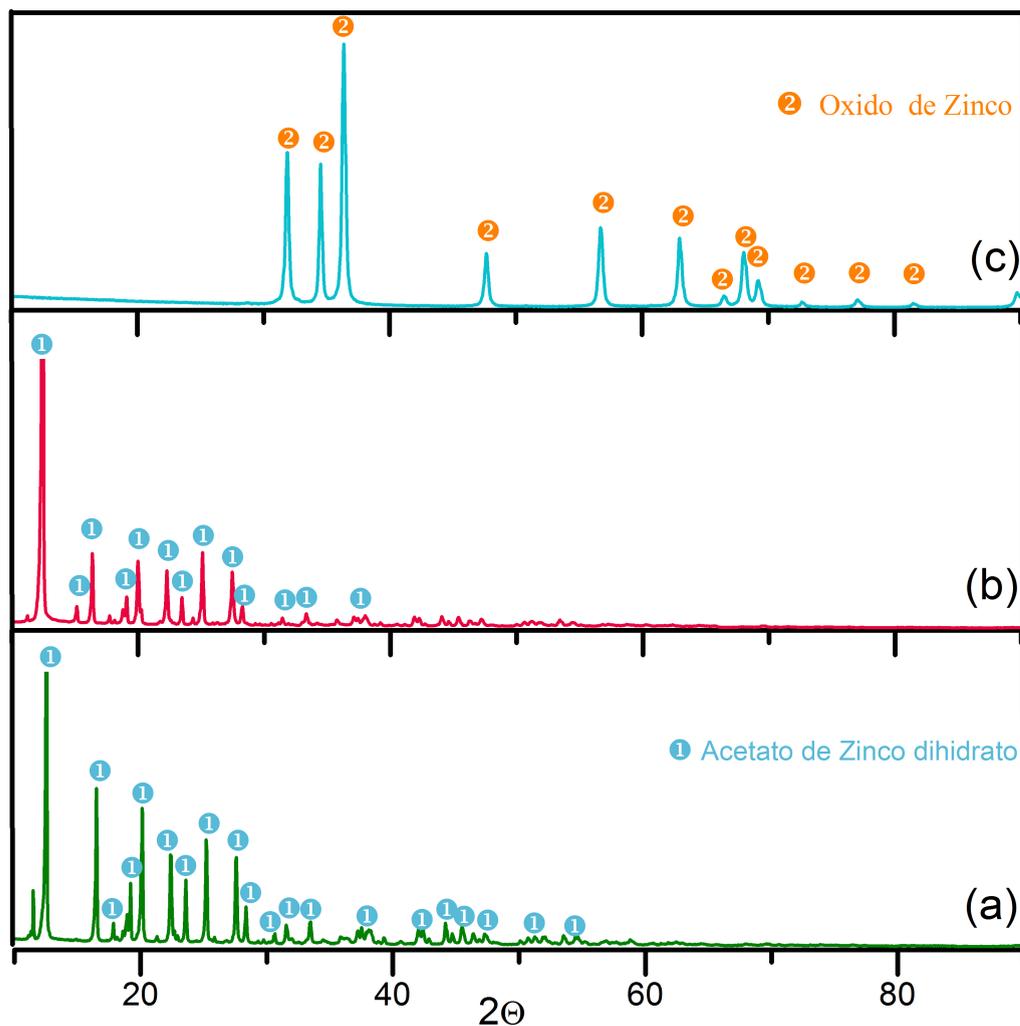


FIGURA 6.5: Difratogramas de raios X correspondentes à amostra sintetizados a pH 9, em solvente etanol acidificado com ácido acético e lavada com etanol. (a) Sem nenhum tratamento, (b) cinco lavagens e (c) cinco lavagens e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ durante 2 horas.

Para as amostras sintetizadas em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético se observa a formação de fases cristalinas de nitrato básico de zinco hidratado $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ (PDF 24 – 1460) e a fase do precursor acetato de zinco, $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ (PDF 33 – 1464) para a amostra sem nenhum tipo de tratamento (Figura 6.6 (a)). Na amostra lavada com água por cinco vezes (Figura 6.6 (b)), além das

fases de nitrato de zinco e acetato de zinco, se observa também a presença majoritária da fase cristalina do óxido de zinco. E finalmente, após o tratamento térmico a 300°C por duas horas na amostra lavada por cinco vezes com água se observa a formação de uma única fase cristalina, o óxido de zinco.

Neste caso, quando foi usado etileno glicol acidificado com ácido acético como solvente de síntese, as fases presentes em cada uma das etapas da síntese do ZnO são independentes do solvente de lavagem. Os difratogramas mostram as mesmas fases para as amostras lavadas com água e com etanol.

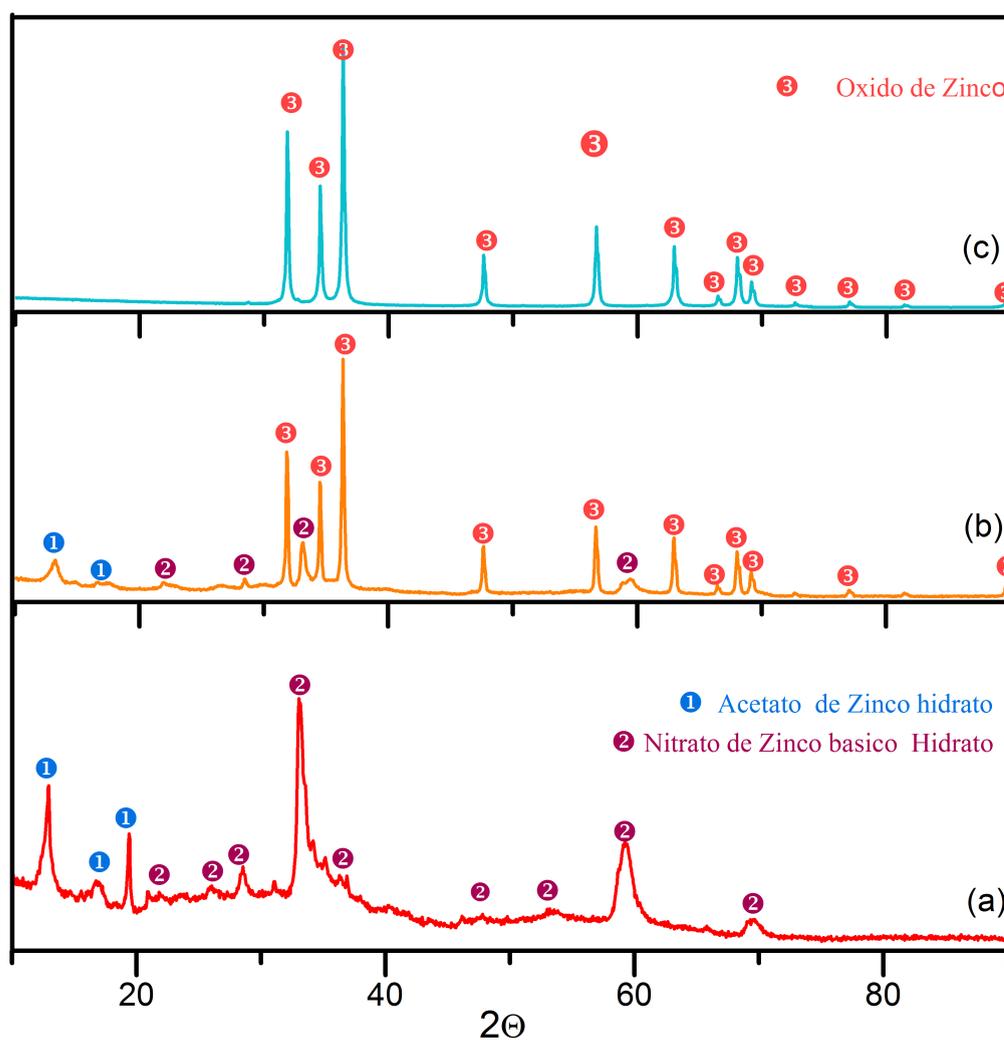


FIGURA 6.6: Difratogramas de raios X correspondentes às amostras sintetizada a pH 9, em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético e lavada com água (etanol). (a) Sem nenhum tratamento, (b) cinco lavagens e (c) cinco lavagens e tratamento térmico a 300°C durante 2 horas.

Na Figura 6.7 se mostram os difratogramas correspondentes às amostras sintetizadas com solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico. Em todos os difratogramas se observa a presença da fase cristalina, ZnO .

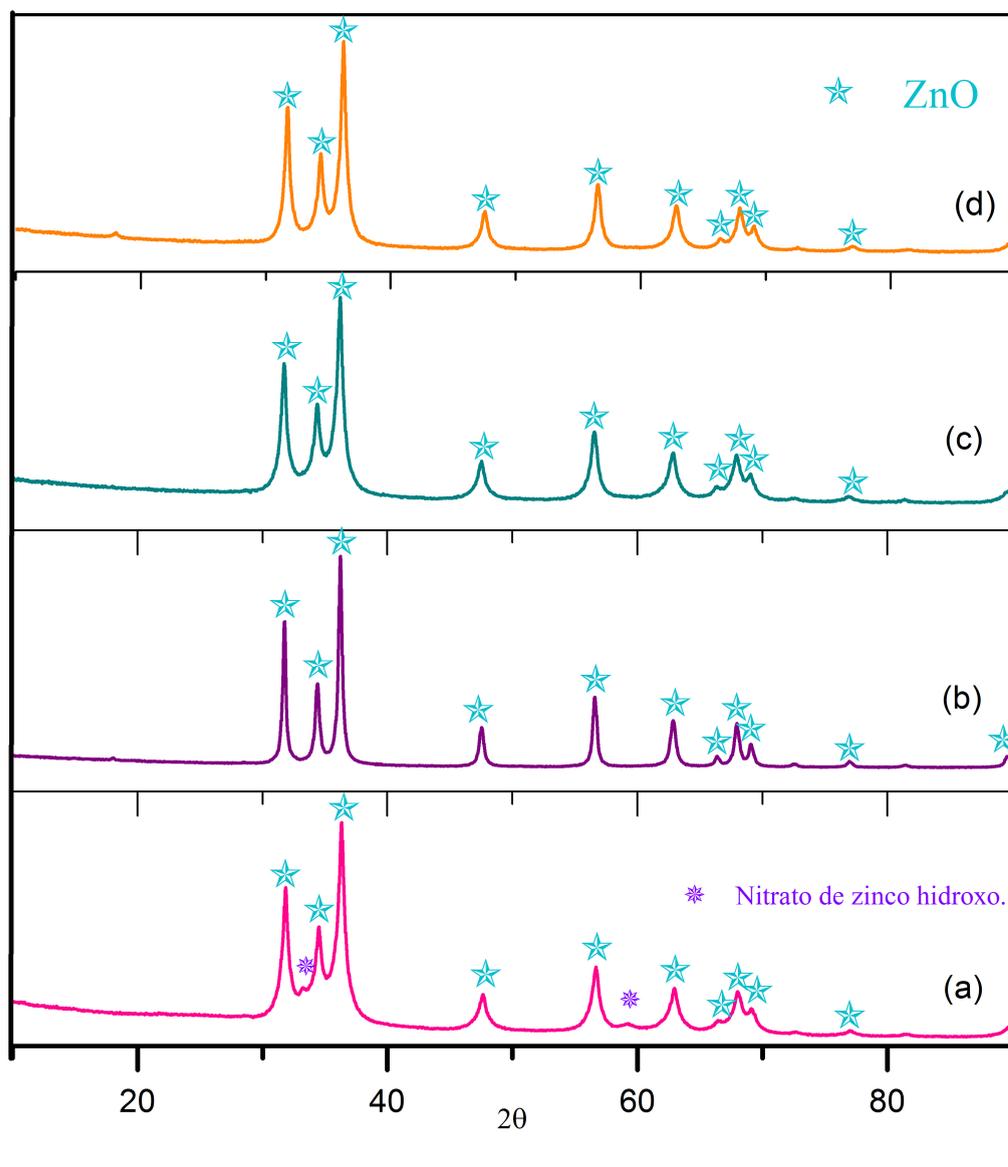


FIGURA 6.7: Difratogramas de raios X correspondentes às amostras sintetizadas a pH 9, em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico. (a) Sem nenhum tratamento, (b) precipitado e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ por duas horas, (c) cinco lavagens com água e (d) cinco lavagens com etanol

Nesta série, a amostra sem nenhum tratamento já apresenta a formação da fase cristalina ZnO majoritariamente e somente se observa um pico de intensidade fraca em torno de 33.3° , o qual foi associado à fase nitrato de zinco hidróxido, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2$

(*PDF* 25 – 1028) e aparece devido à adição do ácido nítrico, como se mostrou na análise dos espectros *FTIR* (Capítulo 5). Embora nesta amostra se observa *ZnO*, quase puro, ainda se observam bandas que correspondem a diferentes grupos funcionais dos compostos que não atingiu a cristalização (ver Capítulo 5 - Figura 5.11 (*d*)).

Um resultado importante é que nesta série não se precisa de tratamento térmico para obter a fase cristalina do *ZnO*, diferente dos processos de síntese anteriores nos quais o tratamento térmico era indispensável para a obtenção da fase cristalina *ZnO*.

6.3 Parâmetros de rede e volume da célula unitária do *ZnO* sintetizado.

Os valores dos parâmetros de rede (a e c) e o volume da célula unitária hexagonal tipo wurtzita do *ZnO* foram determinados a partir do refinamento de Rietveld dos difratogramas e são listados na Tabela 6.1. Os valores obtidos neste trabalho são comparáveis aos valores reportados na literatura ou aos obtidos da ficha cristalográfica do *ZnO*, estrutura hexagonal compacta tipo wurtzita (*PDF* 36 – 1451), onde $a = 3.24982\text{Å}$ e $c = 5.20661\text{Å}$ e $V_{cu} = 47.77 \text{Å}^3$.

Como se observa na Tabela 6.1 não há variações drásticas nos valores dos parâmetros de rede e no volume da célula unitária, independentemente do tipo de solvente de síntese e de lavagem.

As alterações mais determinantes estão no tamanho do cristalito nas amostras, determinado mediante Refinamento Rietveld. Como se observa, o solvente de síntese que permitiu um menor tamanho dos cristalitos foi o etileno glicol acidificado com ácido nítrico. Também é possível concluir que o solvente de lavagem que favoreceu à diminuição do tamanho do cristalito foi o etanol, já que a água não se mostrou eficiente, porque o tamanho do cristalito aumenta com este solvente de lavagem. No caso do solvente etanol, o menor tamanho do cristalito se determinou para as amostras lavadas só uma vez com água ou com etanol e tratadas termicamente a 300°C por duas horas. Nas amostras lavadas cinco vezes e tratadas termicamente, o tamanho do cristalito chega a ser quase o dobro.

No caso das amostras sintetizadas com etanol e acidificado com ácido acético, o tamanho da partícula se mantém aproximadamente igual para os dos solventes de lavagem (água ou etanol).

TABELA 6.1: Parâmetros estruturais do *ZnO* sintetizado neste trabalho

Amostra	Tamanho < <i>D</i> > (nm)	Volume da célula unitária (Å)	Parâmetros de rede	
			<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Etanol lavada 5 vezes com água e tratamento térmico a 300°C – <i>E5LA3002H</i>	46	47.639	3.2498	5.2056
Etanol lavada 1 vez com água e tratamento térmico a 300°C – <i>E1LA3002H</i>	11	47.588	3.2498	5.2066
Etanol lavada 5 vezes com etanol e tratamento térmico a 300°C – <i>E5LE3002H</i>	27	47.603	3.2493	5.2062
Etanol lavada 1 vez com etanol e tratamento térmico a 300°C – <i>E1LE3002H</i>	11	47.588	3.2484	5.2075
Etanol + ácido acético lavada 5 vezes com água e tratamento térmico a 300°C – <i>Eaa5LA3002H</i>	23	47.617	3.2495	5.2071
Etanol + ácido acético lavada 5 vezes com etanol e tratamento térmico a 300°C – <i>Eaa5LE3002H</i>	26	47.615	3.2495	5.2069
Etileno glicol + ácido acético, lavada 5 vezes com água e tratamento térmico a 300°C – <i>Etiaa5LA3002H</i>	34	47.612	3.2496	5.2063
Etileno glicol + ácido acético, lavada 5 vezes com etanol e tratamento térmico a 300°C – <i>Etiaa5le3002H</i>	46	47.601	3.2493	5.2060
Etileno glicol + ácido nítrico, sem lavagem e tratamento térmico a 100°C – <i>EtiHNO3SL100°C</i>	7	47.652	3.2497	5.2066
Etileno glicol + ácido nítrico, lavada 5 vezes com água e tratada termicamente a 100°C – <i>EtiHNO35LA</i>	9	47.618	3.2514	5.2097
Etileno glicol + ácido nítrico, lavada 5 vezes com etanol e tratada termicamente a 100°C – <i>EtiHNO35LE</i>	7	47.696	3.2501	5.2090

Nas Figuras 6.8 e 6.9 mostram-se a modo de ilustração alguns dos difratogramas refinados das amostras sintetizado usando os diferentes solventes de síntese e lavagens.

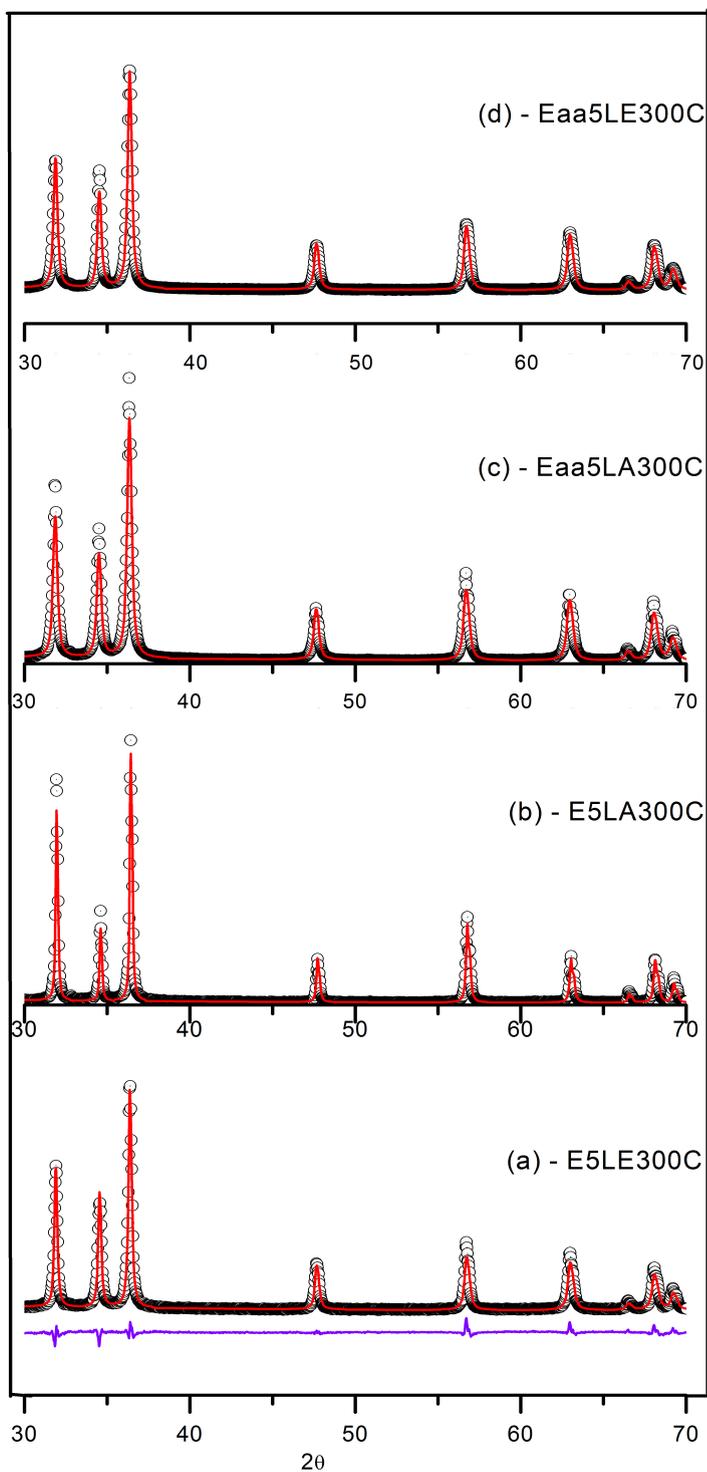


FIGURA 6.8: Difratogramas de raios X correspondentes às amostras sintetizadas em diferentes solventes e tratadas termicamente a 300°C por duas horas. (a) Solvente etanol, lavagem 5 vezes com etanol, (b) solvente etanol, lavagem 5 vezes com água, (c) solvente etanol acidificado com ácido acético, lavagem 5 vezes com água, (d) solvente etanol acidificado com ácido acético, lavagem 5 vezes com etanol.

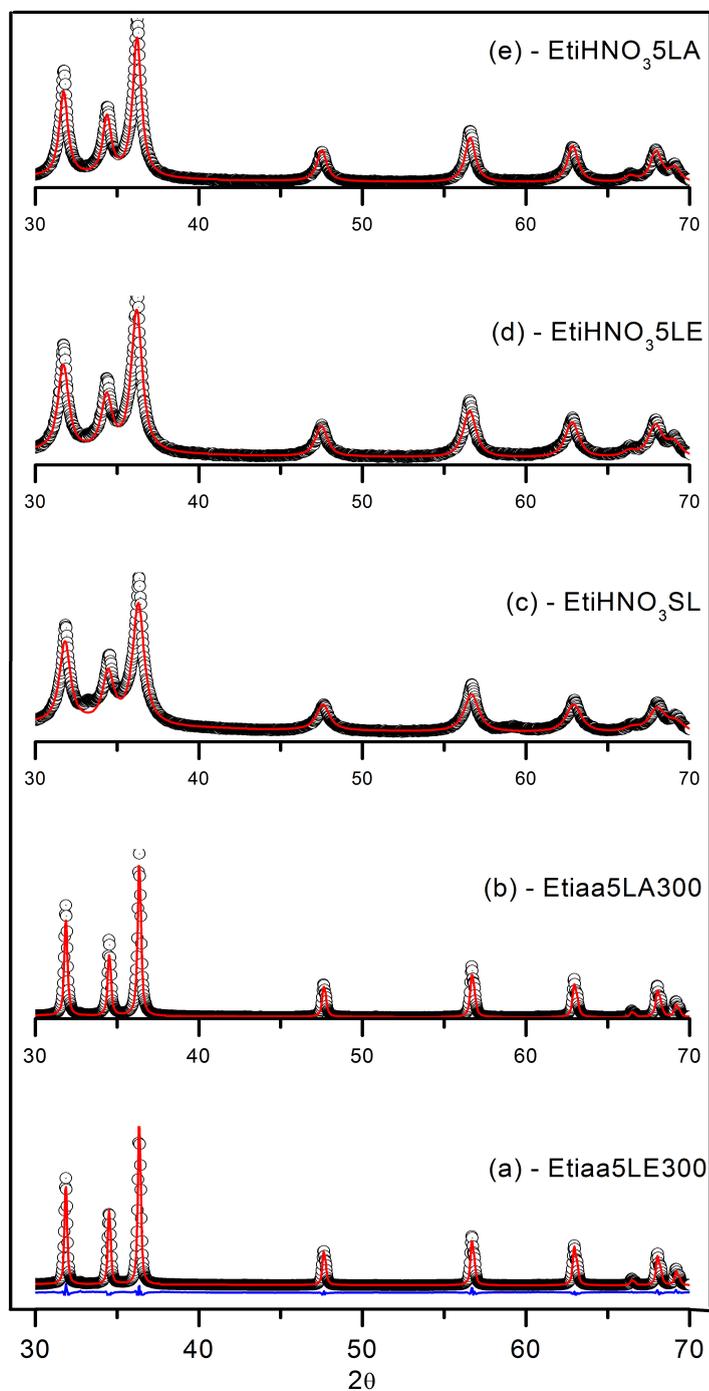


FIGURA 6.9: Difratoformas de raios X correspondentes às amostras sintetizadas em diferentes solventes e tratadas termicamente a 300°C por duas horas. (a) Solvente etileno glicol acidificado com ácido acético, lavagem 5 vezes com etanol, (b) solvente etileno glicol acidificado com ácido acético, lavagem 5 vezes com água, (c) solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico, sem lavagem, (d) solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico, lavagem 5 vezes com etanol, (e) solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico, lavagem 5 vezes com água.

Referências

- [6.1] Skoog D. and Leary J. *Análisis Instrumental*. McGraw-Hill, 4ta edition, 1994.
- [6.2] Schumm M. *Thesis doutoral, ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures*. McGraw-Hill, 2008.
- [6.3] Tena Z. R. *Tesis doctoral, El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas*. Universidad de Valencia, 2004.
- [6.4] Keshavarzi A. *Effects of synthesis methods on the physicochemical properties of micro- and nano-sized zinc oxide*. Universiti Putra-Malaysia, 2009.
- [6.5] Jagadish C. and Pearton S. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures*. Elsevier, 2006.
- [6.6] Rodríguez-Páez J. E. *Tesis doctoral, Estudio de los mecanismos de formación de partículas de ZnO con diseño morfológico y dimensional obtenidas por el método de precipitación controlada*. Universidad autónoma de Madrid, 1999.

Capítulo 7

Caracterização morfológica de partículas de ZnO por microscopia eletrônica de varredura

A síntese de ZnO pelo método de precipitação controlada envolve diferentes etapas para formação das nanopartículas, como foi explicado no Capítulo 3. Em geral, são três etapas: formação do precipitado (dissolução do precursor nos diferentes solventes e adição do agente precipitante), formação de precursores intermediários e transformação mediante ataques químicos (lavagem) e, finalmente, o tratamento térmico para transformar os precursores intermediários no óxido de interesse, ZnO . Neste capítulo se mostra o desenvolvimento de cada uma destas etapas usando microscopia eletrônica de varredura para conhecer a morfologia em cada momento da síntese e a sua evolução.

7.1 Princípios de funcionamento do MEV

O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste na emissão de um feixe de elétrons estreito (de diâmetro pequeno) por um filamento (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial. o feixe de elétrons é focalizado antes de atingirem a amostra ou superfície da amostra a ser explorada. O sinal do detector é transmitido para uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Através de um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra. A imagem

é formada do sinal que resulta da interação do feixe incidente com a amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos *MEV* usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido, operando numa faixa de diferenças de potencial de aceleração de 1 a 50 *kV*. O feixe é acelerado pela diferença de potencial criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um "spot" menor que 4 *nm*. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletados por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas [7.1].

Para serem detectadas, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo, elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor.

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados [7.1].

7.1.1 Componentes básicos do *MEV*

O *MEV* convencional é composto por uma coluna óptico-eletrônica adaptada a uma câmara com porta-amostra aterrado, sistema eletrônico, detectores e sistema de vácuo.

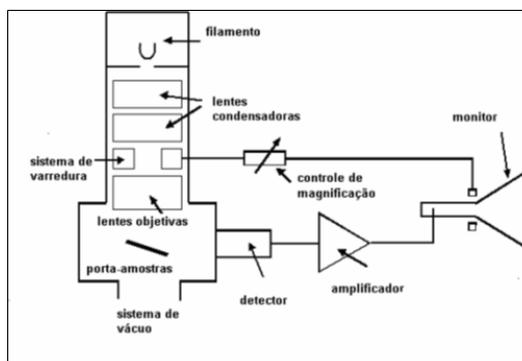


FIGURA 7.1: Desenho esquemático dos componentes básicos do MEV [7.2].

7.2 Estudo da morfologia dos sólidos obtidos durante as diferentes etapas da síntese de ZnO.

As Figuras 7.2 e 7.3 mostram as imagens MEV das amostras de ZnO sintetizadas em solvente etanol. A imagem da Figura 7.2 correspondente ao precipitado sem nenhum tratamento. Nela se podem ver aglomerados (partícula secundária) muito grandes sem forma específica, apesar das duas fases cristalinas: acetato de zinco acetamida hidratado ($C_6H_{11}NO_5Zn.H_2O$) (PDF 33 – 1976), presente como fase majoritária e o acetato de zinco dihidratado ($C_2H_3O_2Zn.2H_2O$) (PDF 14 – 902), estarem presentes nesta amostra (ver Capítulo 3).

Na Figura 7.3 se observam as imagens MEV dos sólidos lavados cinco vezes com água e com etanol, Figura 7.3 (a) e 7.3 (b), respectivamente, e tratadas termicamente a $300^\circ C$ por duas horas, Figura 7.3 (c) e 7.3 (d), respectivamente.

Na amostra lavada com água (Figura 7.3 (a)) se observam a formação de partículas secundárias em forma de plaquetas, algumas de simetria hexagonal, além de partículas com forma de retângulo de tamanho micrométrico. Na amostra lavada com etanol (Figura 7.3 (b)) podem-se ver partículas com formato esferoidal achatado, também de tamanhos micrométricos. Após o tratamento térmico de $300^\circ C$ por duas horas, das amostras lavadas com água (Figura 7.3 (c)) se observa a formação de barras de seção transversal hexagonal, em alguns casos observa-se a formação de estrelas nas quais, as barras hexagonais se encontram unidas num dos extremos. Na amostra lavada com etanol (Figura 7.3 (d)), após o tratamento térmico, se observa a formação de partículas com formato de biscoito ("donuts") de diâmetros externos de aproximadamente $1 \mu m$. Estas partículas parecem ser formadas por partículas menores de forma esferoidal.

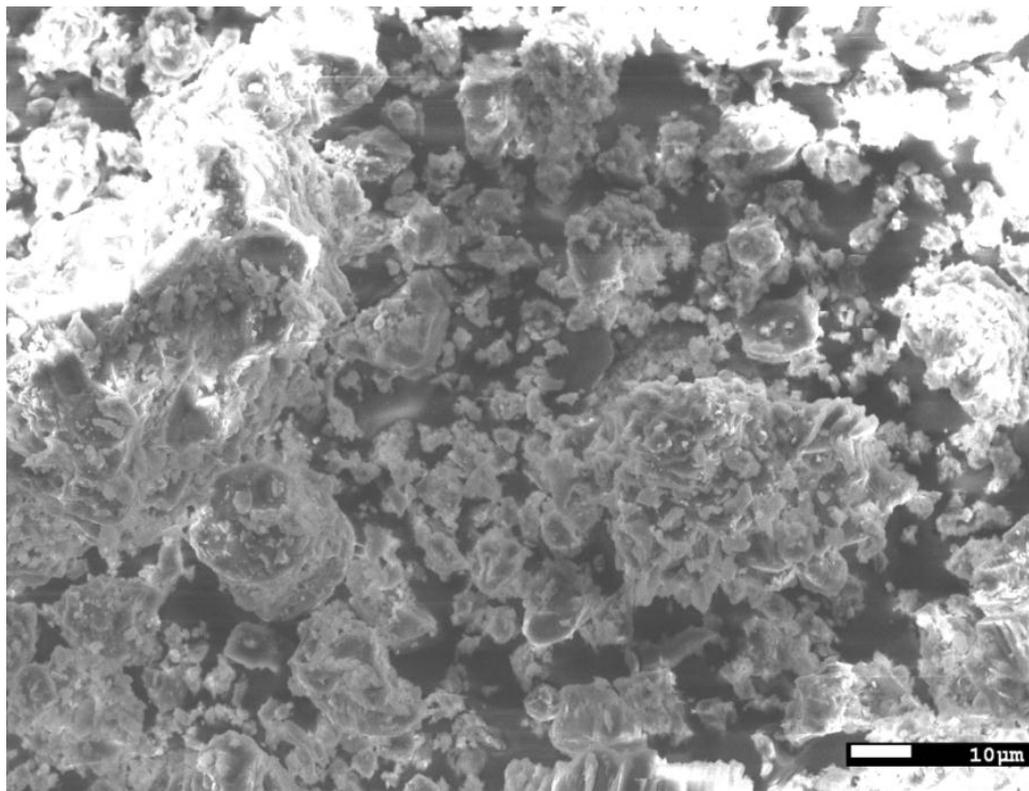


FIGURA 7.2: Imagem *MEV* da amostra correspondente ao precipitado da dissolução de acetato de zinco em solvente etanol.

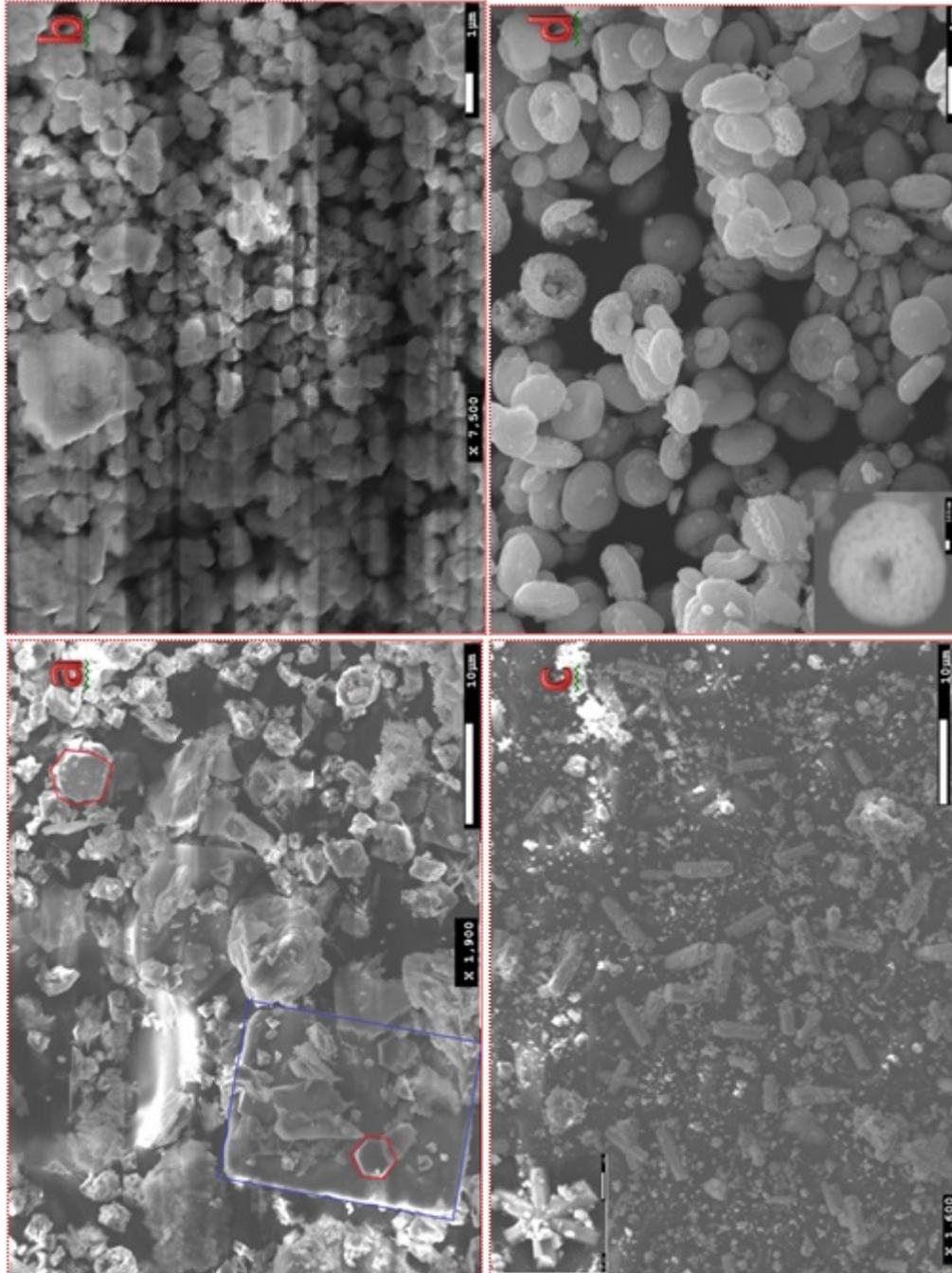


FIGURA 7.3: Imagem *MEV* das amostras sintetizadas em etanol. 5 lavagens com água (a), 5 lavagens com etanol (b), 5 lavagens com água e tratada termicamente a 300°C (c), e 5 lavagens com etanol e tratada termicamente a 300°C (d).

A explicação para a formação de partículas nestes formatos é a seguinte. Segundo a literatura [7.3, 7.4], as moléculas de acetato de zinco que conformam as plaquetas ativam a nucleação e promovem a formação de barras em torno das sementes de cristais que crescem todas na mesma direção. Do ponto de vista do crescimento do cristal, os seis planos de crescimento de cristal têm a mesma velocidade e não podem-se estender dois planos de cristal em um mesmo sentido. Também, estudos reportados na literatura sugerem que a presença de compostos de nitrato garante a formação de barras como se mostra na Figura 7.4.

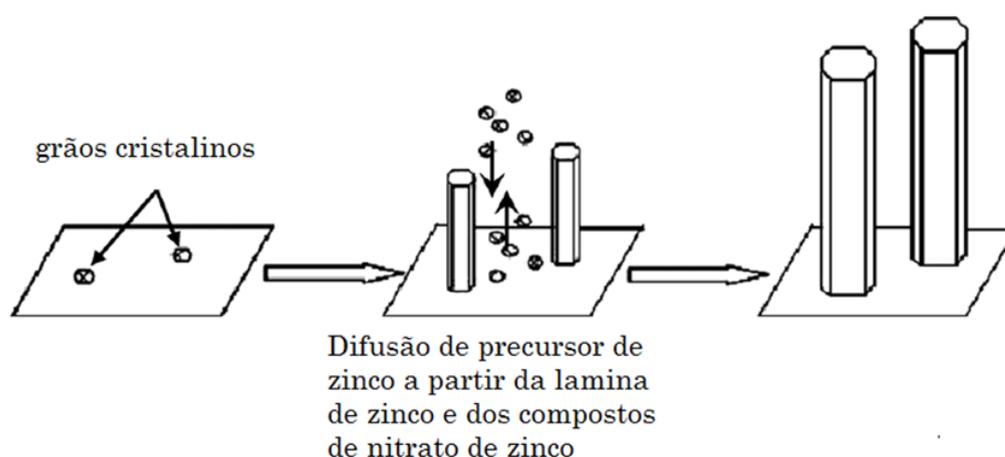


FIGURA 7.4: Esquema do crescimento das barras hexagonais na amostra lavado com água, onde estão presentes compostos intermediários de nitrato de zinco.

A Figura 7.5 mostra a imagem *MEV* do precipitado da dissolução de acetato de zinco em etanol acidificado com ácido acético, sem nenhum tipo de tratamento.

Nessa imagem se observam aglomerados muito grandes de formato irregular. Acredita-se que, nesta amostra, somente se tenha a fase cristalina acetato de zinco, como foi determinado no Capítulo 6.

O efeito da lavagem se pode ver na Figura 7.6. Nessa figura se mostram as imagens *MEV* das amostras lavadas. No caso da quinta lavagem com água (Figura 7.6 (a)) são observadas a formação de partículas com formato de pétalas de rosa empilhadas formando aglomerados (partículas secundárias), nesta amostra, as fases cristalinas presentes são o acetato de zinco como precursor intermediário e óxido de zinco. Enquanto que na amostra lavada cinco vezes com etanol (Figura 7.6 (b)), também se observa a formação de pétalas de rosa como partículas primárias. Estas partículas se empilham

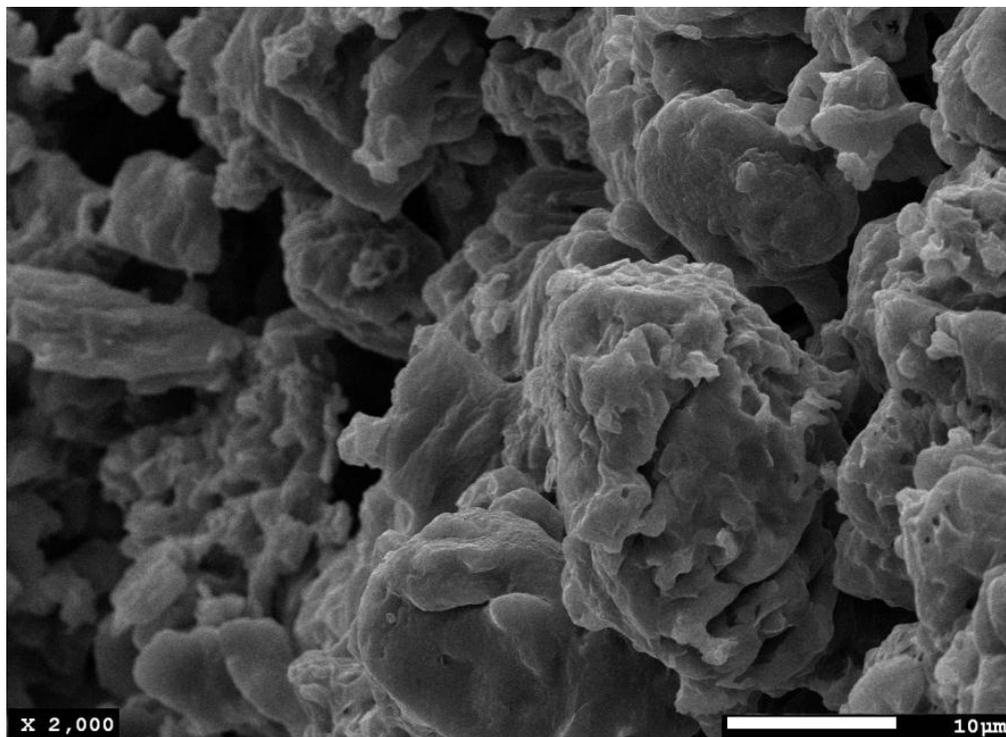


FIGURA 7.5: Imagem *MEV* da amostra correspondente ao precipitado da dissolução de acetato de zinco sintetizado no solvente etanol acidificado com ácido acético.

pra formar aglomerados (partículas secundárias) em formato de barras de superfície irregular.

A transformação dos precursores intermediários em óxido de zinco utilizando tratamento térmico a 300°C por duas horas pode ser acompanhada pelas imagens *MEV* nas Figuras 7.6 (c) e 7.6 (d), que correspondem às lavagens com água e etanol, respectivamente. No caso da lavagem com água, se observa a formação de partículas muito finas (partículas primárias). Em alguns casos, estas partículas se unem para formar aglomerados maiores. Neste caso, a única fase cristalina presente é o óxido de zinco, porém através dos espectros IV se mostrou que ainda ficam restos do carbono na amostra que não são eliminadas completamente com o tratamento térmico, estes carbonos conformam aglomerados de nanopartículas de óxido de zinco, fazendo o papel de ensemble.

No caso da lavagem com etanol, se determinou que a única fase cristalina é o precursor intermediário do acetato de zinco. A lavagem com etanol parece favorecer a dispersão das partículas de *ZnO* (Figura 7.6 (d)). Considerando o mecanismo de formação de partículas de *ZnO*, a superfície das partículas está recobertas por compostos orgânicos, o ataque químico com etanol sobre a fase sólida que suporta os cristais será

mais violento, ou seja, a fase sólido terá uma menor resistência à força da cisalha durante a redispersão, o que deve ocasionar sua fratura. Isto deve produzir partículas de *ZnO* mais dispersas e muito menores. Estas partículas são pequenos grãos de uns poucos nanômetros. Também, o tratamento térmico, neste caso, deve ser maior para eliminar completamente os resíduos orgânicos presentes como visto nos capítulos anteriores.

Como se pode ver no caso de solvente etanol puro, a morfologia resultante das amostras lavadas com água foram barras com seção transversal hexagonal, já no caso da lavagem com etanol se observa a formação de partículas com formato de "donuts". Porém, quando se adiciona uma pequena quantidade de ácido acético para acidificar a solução e abaixar o *pH* do sistema, a morfologia muda. Isto provoca a formação de partículas muito pequenas em forma de grão de arroz que chegar a ter tamanhos nanométricos. Esta morfologia é diferente à obtida usando ácido acético puro onde se observaram a formação de bastões [7.5].

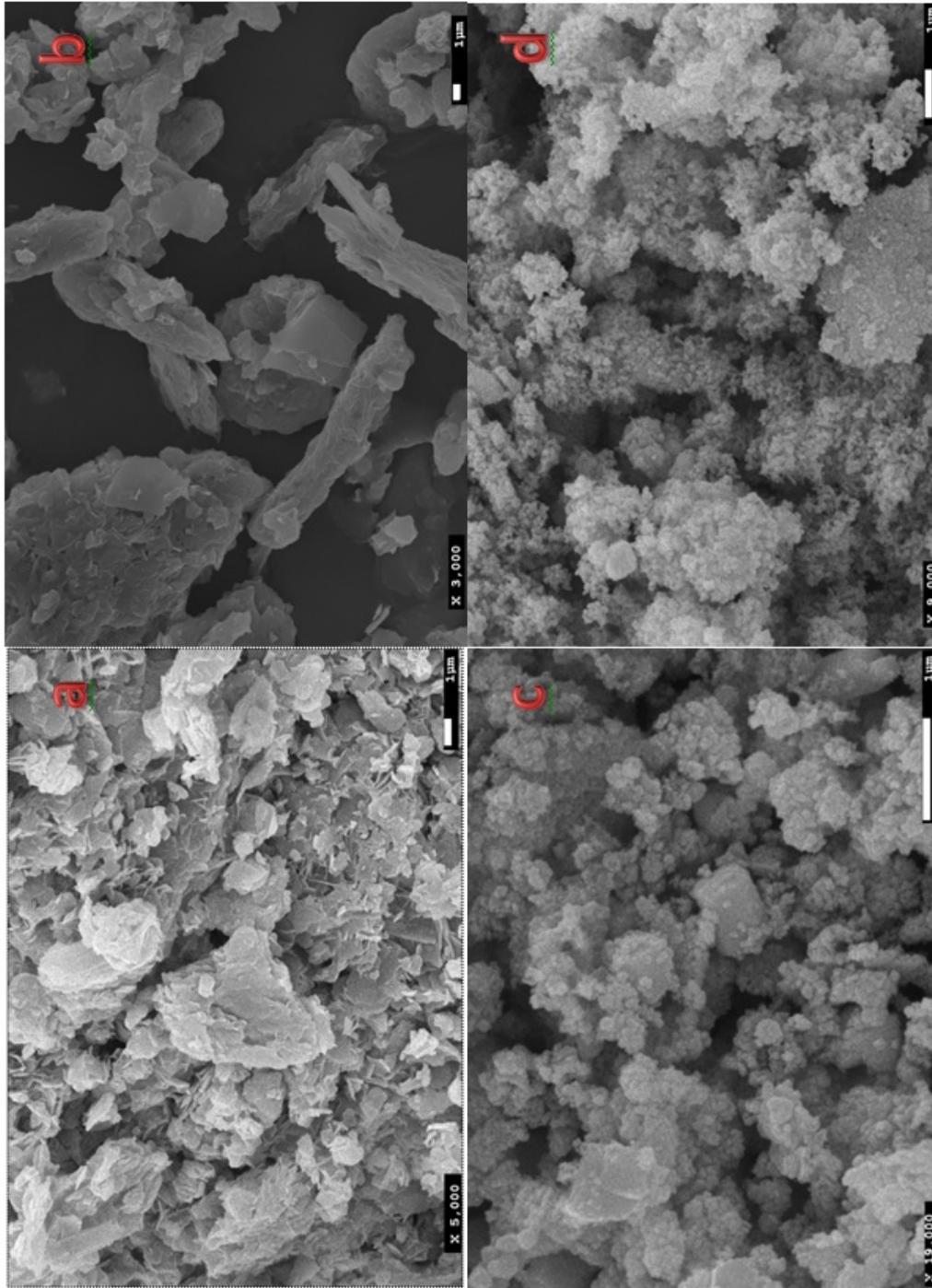


FIGURA 7.6: Imagem MEV das amostras sintetizadas em etanol acidificado com ácido acético, correspondentes a 5 lavagens com água (a), 5 lavagens com etanol (b), tratadas termicamente a 300°C por duas horas após as lavagens com água (c) e após as lavagens com etanol (d).

Na Figura 7.7 se mostra a imagem *MEV* da amostra correspondente à síntese de ZnO em solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 N de ácido acético e sem tratamento adicional. Nesta imagem se observa a formação de estruturas multibarras tridimensionais de tamanhos micrométricos. As barras das estruturas estão compostas de partículas menores em forma de pétalas de rosa.

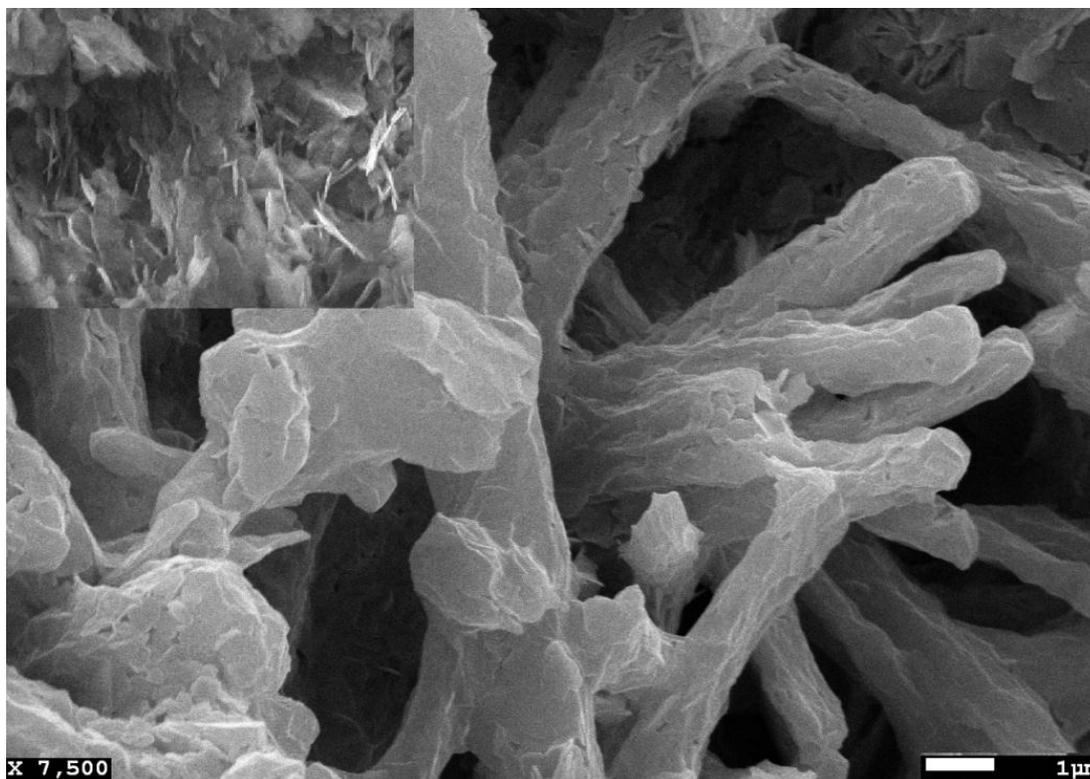


FIGURA 7.7: Imagem *MEV* da amostra correspondente ao precipitado da dissolução de acetato de zinco sintetizado no solvente etileno glicol acidificado com ácido acético.

Na Figura 7.8 se mostra o efeito do solvente de lavagem. Para a amostra lavada com água (7.8 (a)), as partículas formadas são de forma irregular. Os aglomerados são muito grandes e está composta por partículas menores de forma esferoidal. A formação de partículas nesse formato pode ser explicada da seguinte forma. Sabe-se que a água tem um papel importante na determinação da forma e do tamanho das partículas, pois a água pode induzir reações de hidrólise e condensação para o precursor de Zn [7.2, 7.6]. Também se sabe que em menor quantidade de água, o etileno glicol atua como um agente quelante; ou seja, pode adsorver (ou sequestrar) na superfície do núcleo, o que limita o crescimento das partículas e evita a agregação. Por conseguinte, partículas quase esféricas, com uma distribuição homogênea de tamanho podem ser obtidos quando o

conteúdo de água é inferior a 35% [7.7]. No processo de síntese usado, o conteúdo de água foi maior, a tal ponto que a água presente foi suficiente para hidrolisar os complexos de Zn e a taxa de crescimento foi maior que o esperado. Por conseguinte, as partículas resultantes tornaram-se maiores e não homogêneas devido a uma menor concentração de etileno-glicol.

No caso da lavagem com etanol (7.8 (b)), a imagem *MEV* mostra partículas com forma de esferas (partículas primárias), com tamanhos em torno de 100 nm, as que formam barras de formato irregular (partícula secundária). O efeito do tratamento térmico se pode ver nas imagens *MEV*. A imagem da amostra lavada com água e tratada termicamente a 300°C (7.8 (c)) mostra pequenas partículas formando barras de formato mais definido que no caso anterior. O tratamento térmico elimina a água presente no sólido após a quinta lavagem e permite obter partículas muito pequenas. Na amostra lavada com etanol e tratada termicamente a 300°C durante duas horas (7.8 (d)), as partículas apresentam formas esferoidais de tamanho nanométrico.

Com base na evolução morfológica das partículas durante o processo da lavagem se pode concluir que a lavagem com água favorece a formação de partículas com morfologia irregular, enquanto que a lavagem com etanol permite a formação de partículas de tamanho nanométrico. Após o tratamento térmico, as partículas parecem desagregar-se e se redispersam para formar pequenas esferas.

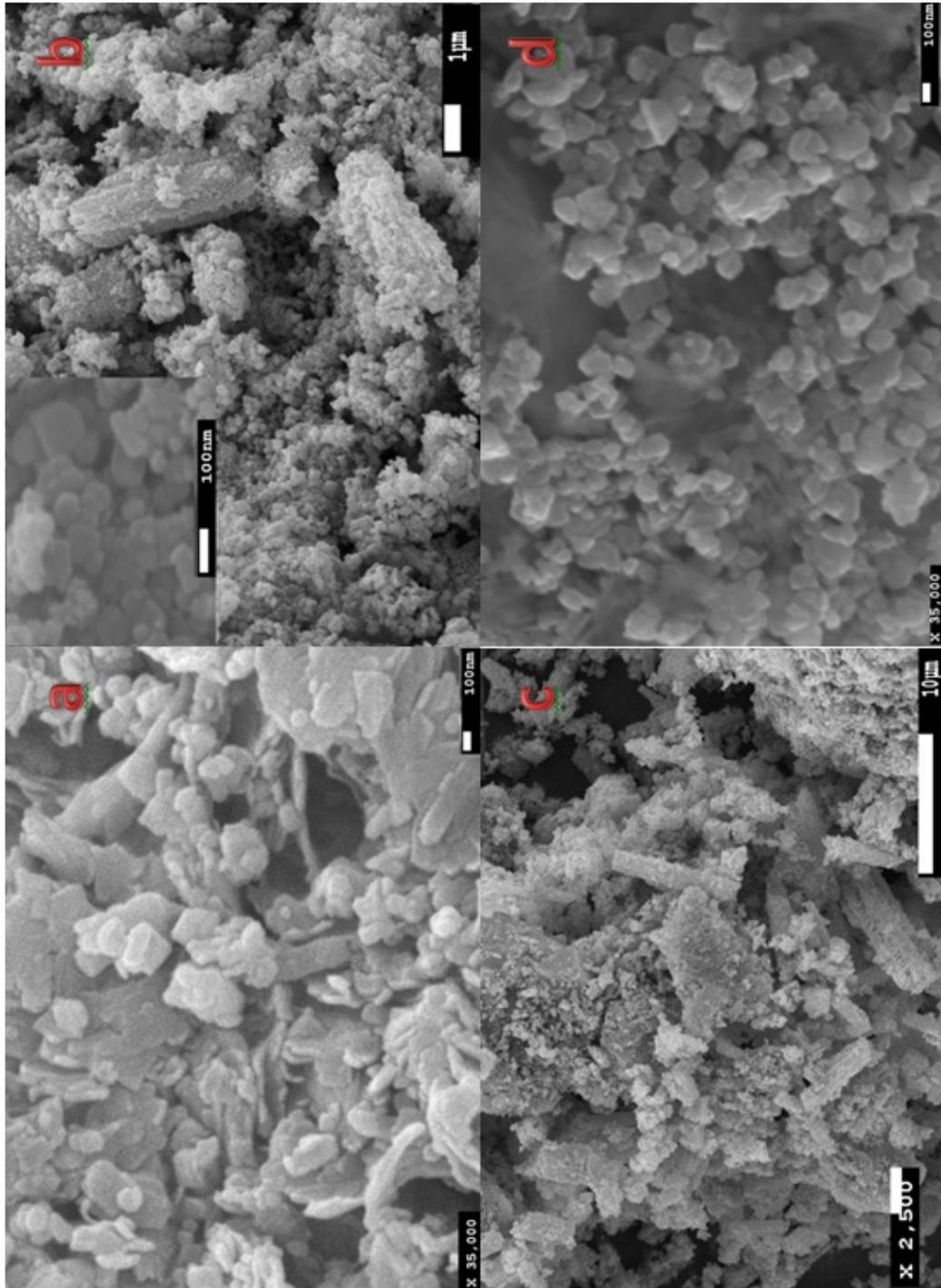


FIGURA 7.8: Imagens *MEV* das amostras sintetizadas no solvente etileno glicol acidificado com ácido acético. 5 lavagens com água (a), 5 lavagens com etanol (b) e tratadas termicamente a 300°C por duas horas após as lavagens com água (c) e após as lavagens com etanol (d).

A Imagem *MEV* do precipitado obtido utilizando solvente etileno glicol acidificado com uma concentração 1.5 *N* de ácido nítrico e sem tratamento adicional é mostrada na Figura 7.9 (a). Como se pode ver, a imagem mostra uma grande diferença em comparação com a imagem *MEV* do precipitado obtido utilizando etileno glicol acidificado com ácido acético (Figura 7.7).

Neste caso, a imagem da Figura 7.9 (a) mostra a formação de poros e espaços vazios na amostra. Isto pode ser atribuído à grande quantidade de gases que escapam para fora da mistura durante a secagem. Enquanto que na amostra que foi lavada com água por cinco vezes se observa a formação de partículas pequenas como se mostra na imagem *TEM* (Figura 7.9 (b)). Como pode ser conferido na imagem *TEM*, a amostra é constituída por partículas de formato esférico com tamanhos que variam na faixa de 10 – 50 *nm*. Da mesma forma, para a amostra lavada por cinco vezes com etanol (Figura 7.9 (c)), as partículas também têm forma esférica e um tamanho menor, de aproximadamente 10 *nm*.

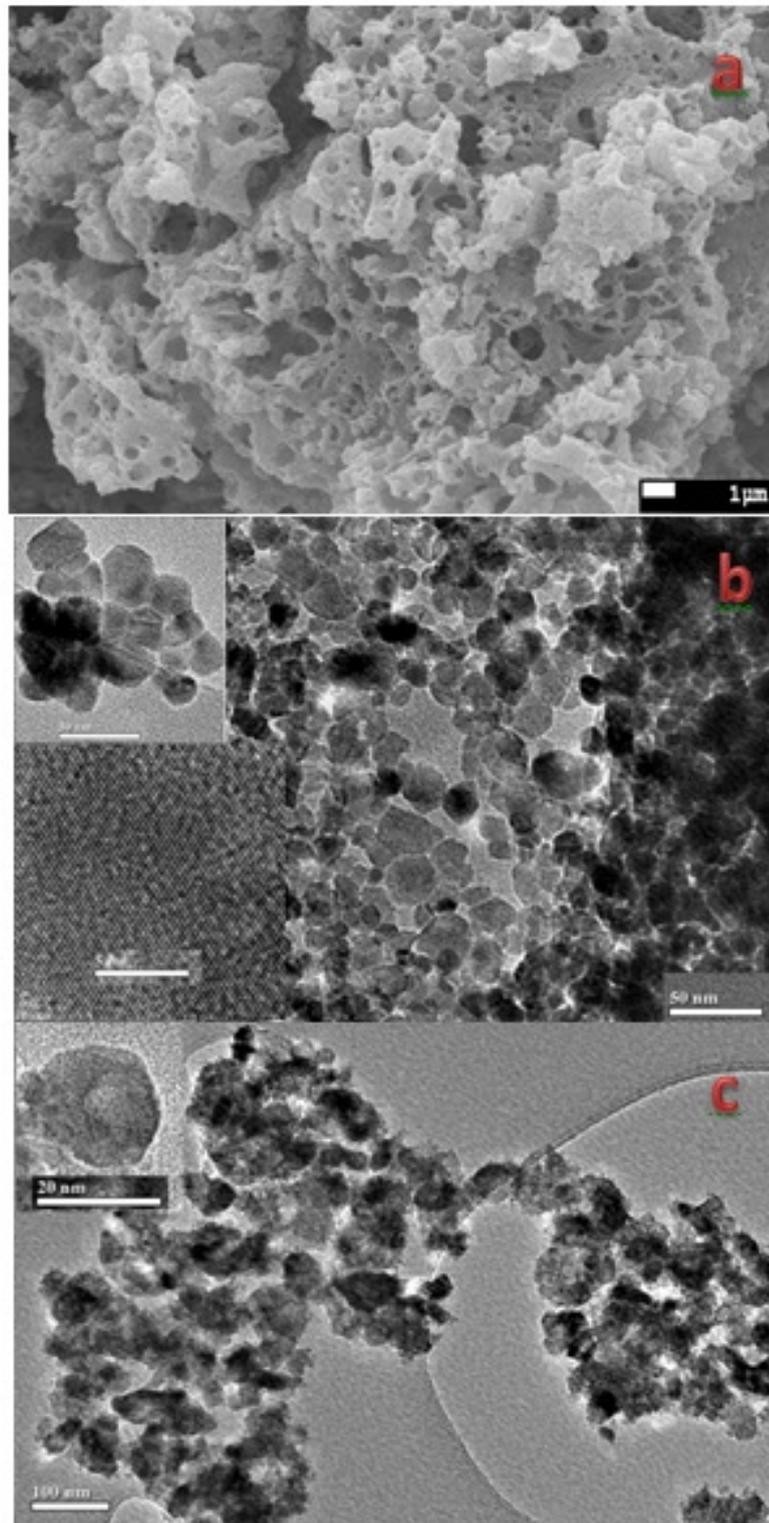


FIGURA 7.9: Imagem *MEV* da amostra sintetizada ao precipitar a dissolução de acetato de zinco no solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico (a). Imagem *TEM* das amostras lavadas cinco vezes com água (b) e lavada cinco vezes com etanol (c).

Referências

- [7.1] Dedavid B., Gomes C., and Machado G. *Microscopia eletrônica de varredura. Aplicações e preparação de amostras*. Editorial Edipucrs, 2007.
- [7.2] Kestenbach H. and Canevarolo S. *Metalurgia e Materiais*, (50), 1994.
- [7.3] Ashoka S., Nagaraju G., Tharamani C., and Chandrapp G. *Materials Letters*, (63), 2009.
- [7.4] Li Z., Huang X., Liu J., Li Y., and Li G. *Materials Letters*, 12(62), 2008.
- [7.5] Montero-Muñoz M. and Rodríguez-Paéz J. E. *Capacidad fotodegradante de las nanopartículas de ZnO: Síntesis, caracterización microestructural y funcional del ZnO*. Editorial Académica Española, 1 edition, 2012.
- [7.6] Li S., Meierott S., and Köhler J. *Chemical Engineering Journal*, (165), 2010.
- [7.7] Polsongkram D., Chamninok P., Pukird S., Chow L., Lupan O., Chai G., Khalla H., Park S., and Schulte A. *Physica B*, (403), 2008.

Capítulo 8

Conclusões

- O *ZnO* com estrutura hexagonal compacta tipo wurtzita com morfologias variadas foram facilmente obtidas pelo método de precipitação controlada, sendo que tais estruturas variam de acordo com os solventes de síntese e da lavagem e a temperatura do tratamento térmico.
- As curvas de titulação potenciométrica servem como meio de controle e reprodutibilidade do método de precipitação controlada para a síntese do *ZnO* utilizando diferentes solventes de sínteses. Devido ao uso destes solventes, se podem observar diferenças nas curvas de titulação e se determinar a influencia que a acidificação tem. Ao acidificar com ácido acético se observou que as curvas, independente do solvente (etanol ou etileno glicol), apresentam geralmente, a mesma forma; além disso, ao acidificar com ácido nítrico (ácido de natureza inorgânica), se notou que a tendência da curva de titulação é quase linear. O ponto de equivalência de cada uma das curvas sempre se encontra acima de *pH* 9; ou seja, neste ponto, tanto o precursor como o dissolvente e o agente precipitante reagiram completamente com os íons de zinco, e em seguida, utilizando diferentes mecanismos de reação produzem o *ZnO*.
- A escolha do *pH* também têm muita relevância na quantidade de pó obtida. Se observou que, quando a amostra se sintetiza em *pH* 7 com solvente etileno glicol acidificado com ácido acético, se obteve um terço de material em comparação ao obtido quando sintetizado em *pH* 9. Isto foi explicado porque em *pH* 7 o sistema não atingiu o ponto de equivalência; ou seja, nesse momento ainda não aconteceram as reações suficientes para a formação de óxido de zinco a partir do precursor.

- O consumo de hidróxido de amônio (NH_4OH) por parte do processo de síntese com etileno glicol acidificado com ácido também foi determinado. Necessitou-se do dobro da quantidade de NH_4OH para atingir ao ponto de saturação ao sistema acidificado com ácido acético do que com ácido nítrico. Isto devido a que o precursor acetato de zinco ao dissociar-se aumenta o conteúdo de ácido acético, razão pela qual a taxa de reação diminui; enquanto que quando se acidifica com ácido nítrico se ativam os centros de reação com uma taxa de reação mais rápida, o que ajuda na conformação de núcleos de zinco.
- Ao sintetizar as amostras de ZnO , os dissolventes de etanol formaram um precipitado branco que se sedimentou após de 24 horas de repouso, enquanto que os sistemas sintetizados com etileno glicol não apresentaram este mesmo comportamento, pelo que foi necessário secar a solução a $100^\circ C$, durante 6 horas, para obter o ZnO .
- O efeito do solvente de lavagem pode ser visto nos espectros $FTIR$ das amostras sintetizadas. Observaram-se como as diferentes lavagens vão modificando os precursores intermediários formados até deixar somente compostos de zinco que depois são transformados em óxido de zinco com o tratamento térmico. Alguns de estes compostos apresentaram fases cristalinas de precursores de zinco, como foram observados nos difratogramas de raios X, sob todo, fases cristalinas de zinco - amina, devido a grande afinidade entre o zinco e a amina.
- A natureza do solvente de lavagem também tem uma grande importância na modificação dos precursores intermediários. Ao utilizar etanol como dissolvente se favorece a nucleação de alcóxido de zinco $Zn(C_2H_5O)_2$; enquanto que a lavagem com água favorece a nucleação de hidróxidos de zinco.
- Os espectros $FTIR$ e Raman evidenciaram a formação de óxido de zinco através do processo de lavagem e tratamento térmico, bandas localizadas na região da "impressão digital" entre 1000 e 200 cm^{-1} e a diminuição das bandas correspondentes aos modos vibracionais de tensão simétrica e assimétrica do grupo carbóxilo, bandas localizadas em torno de 1500 cm^{-1} , além das bandas pertencentes à vibração da água na amostra, bandas localizadas em torno de 3400 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} ; aquelas bandas são quase totalmente eliminadas com o tratamento térmico, só que em alguns casos não elimina totalmente devido a que esta água se encontra na estrutura cristalina da partícula. No entanto, os espectros Raman mostra que todas as amostras, independente do solvente de síntese e de lavagem,

mostram bandas que correspondem aos modos de vibração $E_2(High) - E_2(Low)$, $E_2(High)$, $A_1(LO)$ do ZnO , bandas características do óxido de zinco.

- O espectro Raman da amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificada com ácido nítrico apresenta somente bandas associadas ao óxido de zinco no precipitado obtido sem nenhum tipo de tratamento adicional. Isto indica que não é necessário a lavagem nem o tratamento térmico para obter ZnO puro. Isso corrobora a informação obtida com o análise térmico onde se mostrou que a temperatura adequada para a síntese de ZnO usando este solvente de síntese e aproximadamente de $100^{\circ}C$ (temperatura de secagem)
- Determinou-se que nos processos de síntese nos quais se observa a presença de precipitado, o tamanho dos cristalitos é maior do que nos processos onde se observou uma suspensão coloidal. Este tamanho maior vem acompanhado de formas geométricas bem definidas tais como barras com seção transversal hexagonal e também com formato de biscoito ("donuts"). Entanto que as amostras que apresentaram uma suspensão coloidal, mostraram formato de partículas mais finas (formato de grãos de arroz e bolinhas) e o tamanho de cristalito foi em torno de 12 nm .
- O solvente de síntese que mostrou melhor desempenho foi o etileno glicol acidificado com ácido nítrico, com este solvente foi obtido o menor tamanho de partícula deste trabalho, sem precisar da etapa da lavagem para obter o ZnO e a morfologia obtida (formato tipo esponja), pode ser um bom candidato para o processo de fotodegradação porque teria mais centros ativos de reação.

Apêndice A

Caracterização óptica

A espectrofotometria visível e ultravioleta é um dos métodos analíticos mais usados nas determinações analíticas em diversas áreas. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos. A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 *nm*, e a região do visível entre 400 a 800 *nm*. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 *k.cal.mol*⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 *k.cal.mol*⁻¹ para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas. A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

A.1 Fundamento teórico.

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo é a determinação da quantidade de luz absorvida pela amostra. Isto é descrito pela lei de Beer-Lambert, que relaciona a intensidade da luz incidente na solução (I_0) com a intensidade da luz deixando a solução (I).

$$\log(I_0/I) = A = \varepsilon cl$$

Onde, A = absorbância, ε = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção, c = concentração do material absorvedor e l = espessura da amostra que a luz atravessa.

A absorção pelos compostos orgânicos e inorgânicos está relacionada com uma deficiência de elétrons na molécula. Em materiais inorgânicos, o comprimento de onda de absorção das transições "d – d" depende do material envolvido, do número de grupos coordenados, da basicidade, dos átomos doadores e da geometria dos grupos coordenados [A.1].

A.1.1 Espectrofotômetros

Espectrofotômetros são instrumentos capazes de registrar dados de absorvância ou transmitância em função do comprimento de onda. Este registro é chamado de espectro de absorção ou de espectro de transmissão, segundo o dado registrado. O espectro de absorção é característico para cada espécie química, sendo possível a identificação de uma espécie química através do seu "espectro de absorção".

A característica mais importante dos espectrofotômetros é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela Lei de Beer. Quando a região espectral usada é a ultravioleta/visível, são necessárias componentes óticas de quartzo e detectores altamente sensíveis, capazes de detectar radiações nessa extensa faixa espectral em que o instrumento atua. Os espectrofotômetros, em geral, contêm cinco componentes principais: fontes de radiação, monocromador, recipientes para conter as soluções, detectores e processadores de sinal.

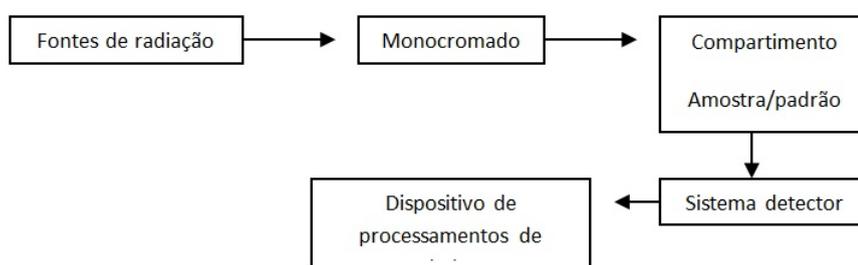


FIGURA A.1: Esquema das componentes principais de um espectrofotômetro.

Lembre-se que um semiconductor clássico apresenta mínima absorção óptica para fótons com energias menores que o seu gap de energia, além de alta absorção de fótons com energias maiores que o seu gap de energia. Devido à ressonância na absorção para fótons com energias perto do valor do gap de energia, se observa uma borda de absorção (ou "limiar de reflexão") no espectro de absorção *Uv – Vis*.

O gap de energia (E_g) é uma característica importante de semicondutores e determina as suas possíveis aplicações óticas. A espectroscopia de absorção $Uv - Vis$ é frequentemente usada para caracterizar semicondutores em forma de pó. Devido à baixa dispersão em nanopartículas, é fácil extrair os valores de E_g de seus espectros de absorção por ter um grande pico de absorção que facilita fazer a segunda derivada. Se a granulometria da amostra não é pequena o suficiente, ela precipita-se e o espectro de absorção é difícil de interpreta-lo, como se pode ver no espectro $Uv - Vis$ da amostra de ZnO com 99.999% de pureza (*Across Organics*), Figura A.2, onde não se evidencia um pico característico da amostra.

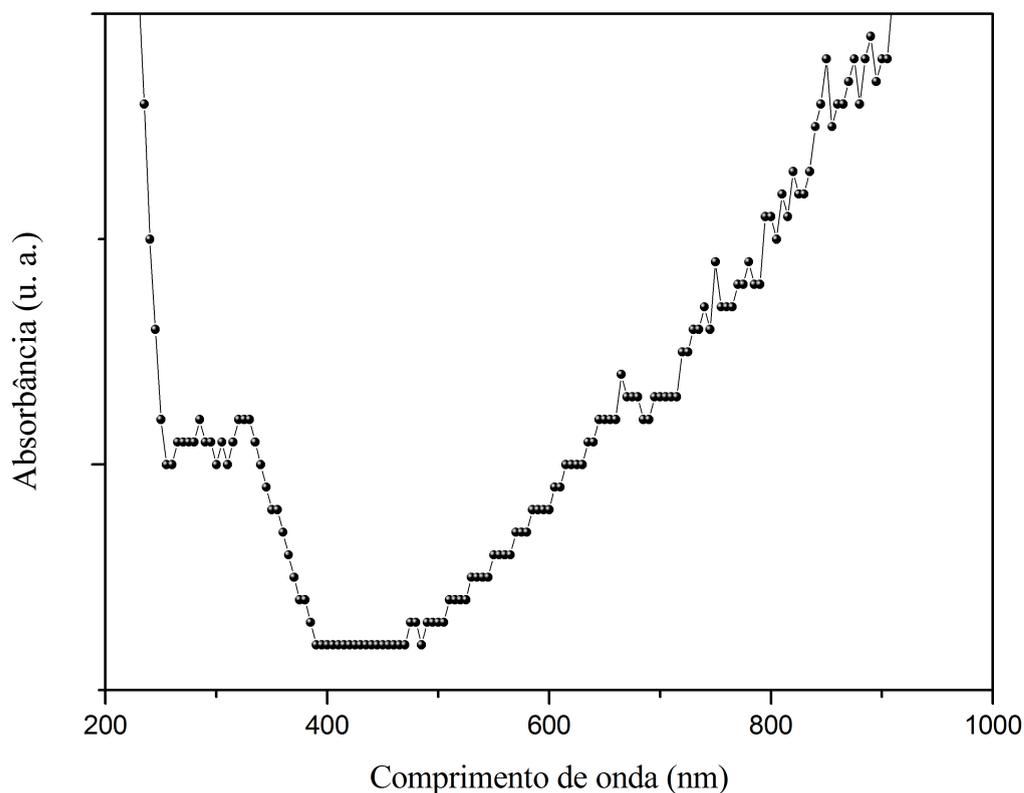


FIGURA A.2: Espectro de absorção $Uv - Vis$ de uma amostra de ZnO comercial com 99.999% de pureza.

A.2 Caracterização óptica das amostras de ZnO sintetizadas.

Para fazer os ensaios de caracterização se dissolveu uma concentração 0.5 Molar dos pós cerâmicos de ZnO , em água *milli-Q*, após o que, se submeteu a um processo de ultrassom por cinco minutos com o fim de homogeneizar a solução. Para encontrar a concentração adequada para os ensaios de espectroscopia $Uv-Vis$, se realizou a curva de calibração onde se determinou que a concentração ótima a trabalhar é 0.5 Molar, concentração na qual a dissolução não esta nem muito concentrada nem muito diluída. A Figura A.3 mostra os resultados da curva de calibração.

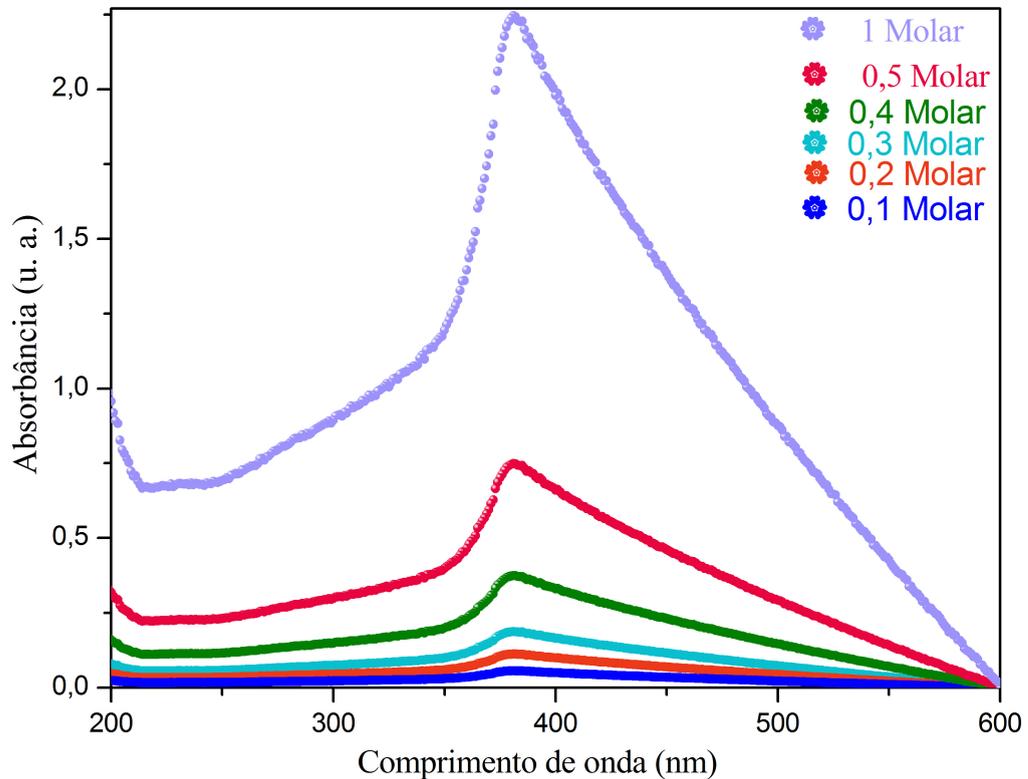


FIGURA A.3: Espectros de absorção $Uv-Vis$ de uma das amostras de ZnO sintetizado em etanol cinco lavagens com água e tratamento térmico a $300^{\circ}C$ por duas horas (dissolvido em água *milli-Q* a diferentes concentrações).

O gap de energia foi determinado da primeira derivada da absorbância com relação à energia dos fótons [A.2]. O máximo da curva dessa derivada em função da energia é associado com o valor de E_g , onde a absorbância tem um aumento máximo sobre a energia do fóton. A Figura A.4 apresenta tais derivadas dos espectros da amostra

sintetizada em solvente etileno glicol acidificada com ácido acético e lavada com etanol, como exemplo. O primeiro método de derivativo é apropriado quando a absorção de pico domina o espectro [A.3], se o efeito de dispersão é tão alto quanto o processo de absorção óptica, isso mascarará o pico de absorção, tornando incerta a determinação de E_g .

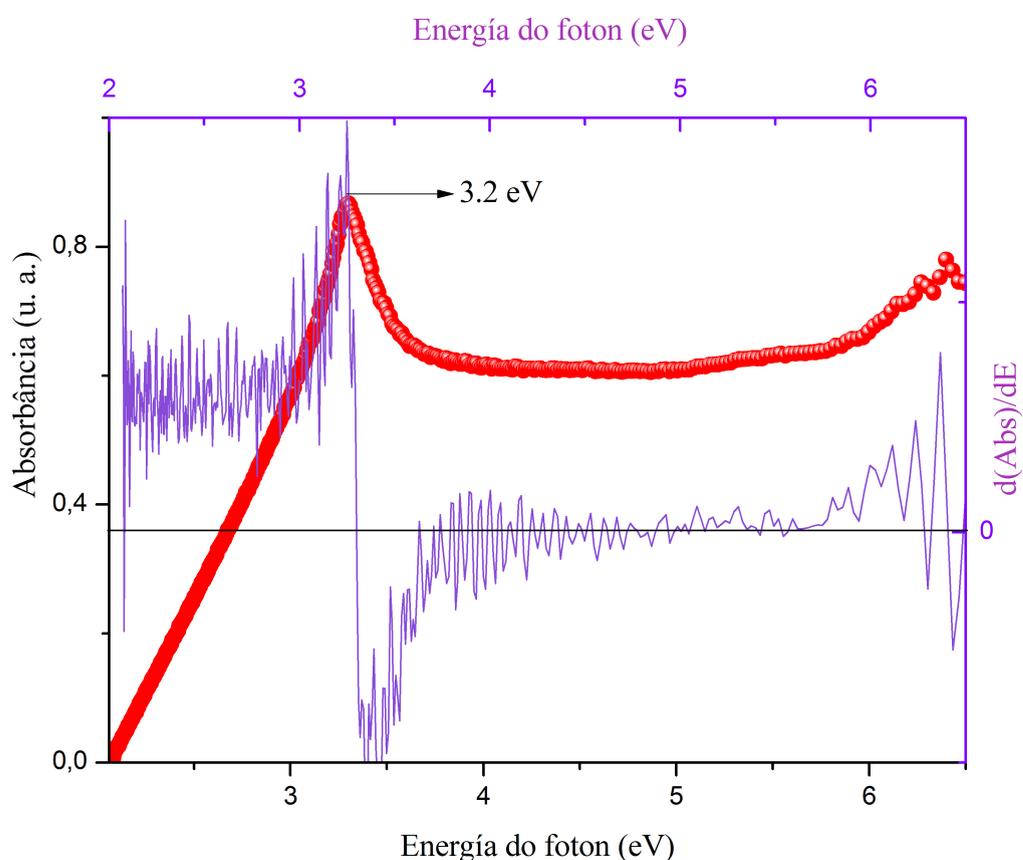


FIGURA A.4: Primeira derivada do espectro de absorção da amostra sintetizada em etileno glicol acidificada com ácido acético e lavada 5 vezes com água e tratada termicamente a 300°C por duas horas.

A Tabela A.1 resume os valores de gap de energia obtidos pelo método da primeira derivada do espectro de absorção.

A espectroscopia $Uv - Vis$ tem sido utilizada para estudar as características de absorção das nanopartículas de ZnO sintetizadas. Na Figura A.5 se mostra o espectro de absorção de $Uv - Vis$ do pós cerâmicos de ZnO a temperatura ambiente.

TABELA A.1: Valores de gap de energia obtidos a partir dos espectros de absorção de amostras de ZnO sintetizadas.

Amostra	Absorbância	Comprimento de onda (nm)	Energia do gap (eV)	Tamanho da partícula (nm)
$E5LA300^{\circ}C$	0.7	374	3.3	46
$E5LE300^{\circ}C$	0.02	386	3.2	27
$Eaa5LA300^{\circ}C$	1.1	371	3.3	23
$Eaa5LE300^{\circ}C$	0.12	376	3.3	26
	0.04	243	5.1	
$ETIaa5LE300^{\circ}C$	0.86	376	3.3	46
$ETIaa5LA300^{\circ}C$	0.86	376	3.3	34
$ETIHNO35LE$	0.6	364	3.4	7.5
$ETIHNO35LA$	0.6	364	3.4	9

O pico principal característico da estrutura wurtzite hexagonal de ZnO está localizado a $\sim 375 nm$ e corresponde a uma energia de gap de $3.4 eV$. Nesta figura se pode observar, em geral, todos os espectros mostram um desvio para o vermelho ($\geq 375 nm$) em comparação com o comprimento de onda do ZnO em "bulk" ($\sim 370 nm$). Este desvio para o vermelho pode ser explicado pela formação de níveis rasos dentro da banda gap, devido às impurezas de átomos presentes na estrutura; ou, também, pode ser atribuído à aglomeração que ocorre na amostra. Os efeitos de confinamento quântico relacionado com o tamanho da partícula no gap de energia dos semicondutores se tornam mais proeminentes quando o tamanho dos cristalitos é menor do que o raio de Bohr da partícula em "bulk" [A.4].

O estreitamento da banda proibida pode ser benéfico, por exemplo, para absorver luz solar no processo de fotocatalise, porque ajuda a absorver luz de comprimento de onda maior e, ao mesmo tempo, facilita a recombinação entre os buracos da banda valência e elétrons da banda de condução [A.5].

As amostras sintetizadas em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico, lavadas com água e com etanol e as amostras sintetizadas em etanol e com etanol acidificado com ácido acético e lavadas com água, apresenta uma pequena protuberância em torno de $5.2 eV$; aquela protuberância é muito mais visível na amostra $E5LA300^{\circ}C$. Isto foi atribuído ao tamanho variado das partículas do ZnO sintetizado.

As amostras sintetizadas em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico apresentam um gap de energia de $3.4 eV$. Este incremento no gap pode ser atribuído ao pequeno tamanho das partículas; $7.5 nm$ para a amostra $ETIHNO35LE$ e $9 nm$ para a amostra $ETIHNO35LA$.

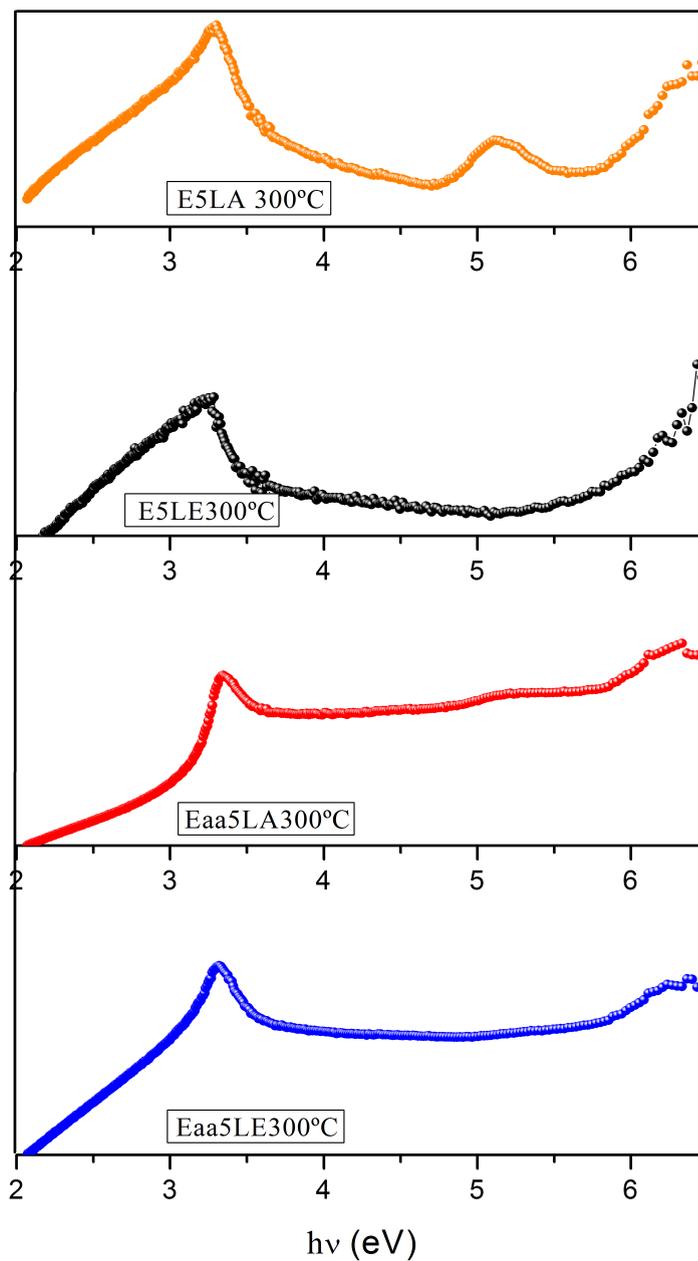


FIGURA A.5: Espectros de absorção $Uv - Vis$ do ZnO sintetizado. (de baixo para cima). (a). Amostra sintetizada em solvente etanol acidificado com ácido acético e lavado com etanol por cinco vezes, (b). Amostra sintetizada em solvente etanol acidificado com ácido acético e lavado com água por cinco vezes, (c). Amostra sintetizada em solvente etanol e lavado com etanol por cinco vezes, (d). amostra sintetizada em solvente etanol e lavado com etanol por cinco vezes, todas as amostras foram tratadas termicamente a $300^{\circ}C$ por duas horas.

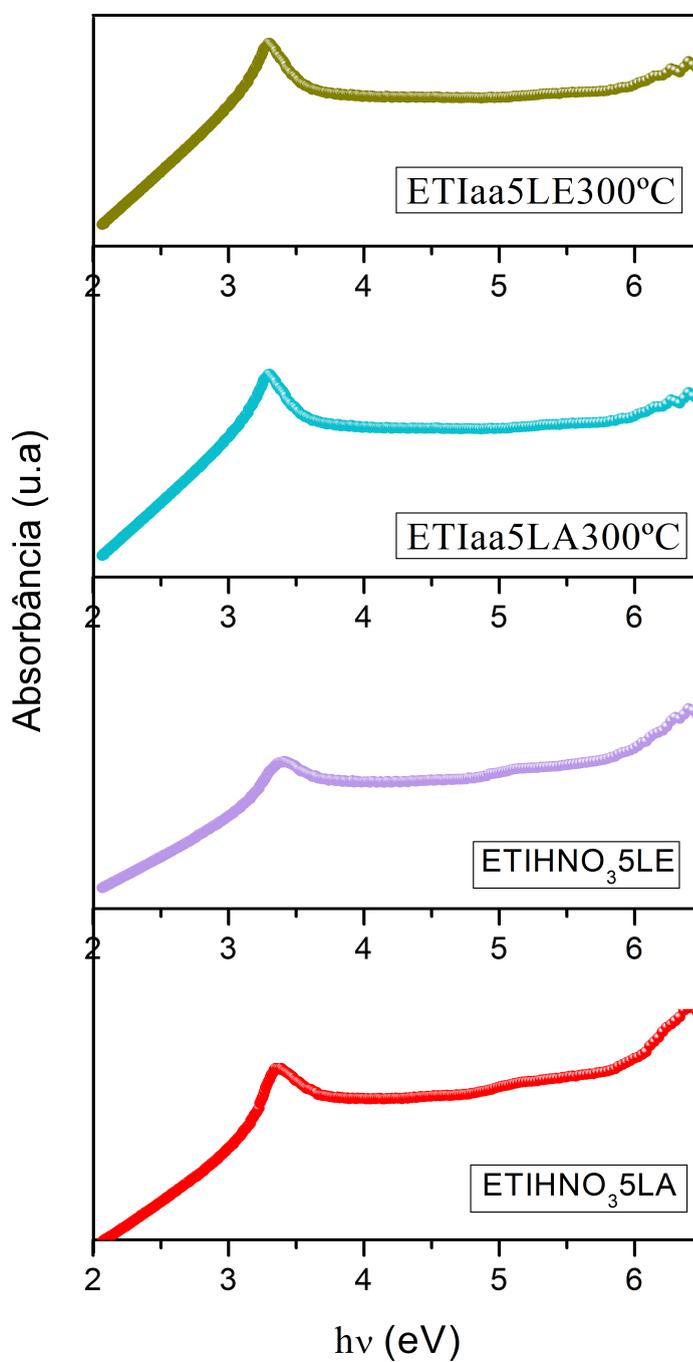


FIGURA A.6: Espectros de absorção $Uv - Vis$ do ZnO sintetizado. (de baixo para cima). (a). Amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico e lavado com água, por cinco vezes, (b). Amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido nítrico e lavado 5 vezes com etanol, (c). Amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético e lavado com água 5 vezes, (d). amostra sintetizada em solvente etileno glicol acidificado com ácido acético e lavado com etanol por cinco vezes, todas as amostras foram tratadas termicamente a $300^{\circ}C$ por duas horas.

Referências

- [A.1] Skoog D., Holler F., and Nieman T. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw Hill, 5ta edition, 1992.
- [A.2] Becerril M., Silva-Lopez H., and Zelaya-Angel O. *Rev. Mex. Fis.*, 50, 2004.
- [A.3] Meulenkamp E. A. *J. Phys. Chem. B*, 102, 1998.
- [A.4] Reddy J., Kokil M. K., Nagabhushana H., Rao J. L., Shivakumara C., Nagabhushana B. M., and Chakradhar R. P. S. *Spectrochimica Acta Part A*, 81, 2011.
- [A.5] Pardeshi S. K. and Patil A. B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 308, 2009.