

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –

PPGE-3M

**OBTENÇÃO DE ZnO NANOESTRUTURADO E CARACTERIZAÇÃO
DE PROPRIEDADES E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Marília dos Santos Nunes

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre - RS

2010

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais –

PPGE-3M

**OBTENÇÃO DE ZnO NANOESTRUTURADO E CARACTERIZAÇÃO DE
PROPRIEDADES E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA**

Marília dos Santos Nunes

Engenheira em Energia e Desenvolvimento Sustentável

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,
Metalúrgica e de Materiais – PPGE-3M, como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Esta dissertação foi julgada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Annelise Kopp Alves

Prof^o. Dr. Felipe Amorim Berutti

Prof^o. Dr. Sérgio da Silva Cava

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE-3M

Dedicatória

Dedico aos meus pais, Avelino e Marilú, e as minhas irmãs Milene e Fernanda que são a essência da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais Avelino e Marilú, que são a motivação e a inspiração de tudo que realizo na minha vida, este trabalho é uma homenagem a eles pelo amor incondicional que sempre me dedicaram.

As minhas irmãs Fernanda e Milene, meu cunhado Eduardo e meu afilhado Pedro, pelo apoio irrestrito de sempre e por todo carinho e amor em todos os momentos.

Ao meu namorado Gabriel e sua família por toda compreensão, carinho e disposição em ajudar, estando por perto em todos os períodos desta jornada.

As minhas amigas, pela paciência e entendimento pelo tempo longe durante os momentos críticos desta caminhada. Em especial a amiga que confiou na minha capacidade desde o início e proporcionou a primeira oportunidade na minha carreira, a querida Leila Mury Bergmann, exemplo que sigo na vida pessoal e profissional.

Aos colegas e amigos do LACER, por toda ajuda e carinho durante todos esses anos. Aos colegas de trabalho Felipe Sánchez e Antonio Takimi pela paciência e por todos os ensinamentos. A todos os bolsistas que me ajudaram na parte experimental. A Annelise pela admirável disposição em ajudar e por toda a amizade nesse percurso. A Cibele pela confiança e parceria em todas as áreas. Além das amigas especiais que guardo no coração sempre, Silvana, Biana, Andrea, e Juliane por todo incentivo e carinho.

Agradeço em especial ao meu orientador, Professor Dr. Carlos Pérez Bergmann, pela grande oportunidade e pelo apoio entusiasmado em todos os momentos, que só fez aumentar minha admiração ao longo dos anos. Sem ele este trabalho não seria possível.

Ao CNPq e à UFRGS, pela bolsa de estudos fornecida e pela chance de desenvolver um trabalho em uma instituição de prestígio e qualidade.

E por fim, agradeço a Deus, que me proporcionou forças e coragem de sempre seguir em frente.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	XII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIV
RESUMO.....	XVII
ABSTRACT.....	XVIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	4
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4.1. ÓXIDO DE ZINCO.....	5
4.2. PRODUÇÃO DE ZNO POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA	7
4.3. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA	8
4.4. FOTOCATÁLISE.....	10
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	14
5.1. SÍNTESE DO ZNO.....	15
5.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	17
5.2.1. Fases Cristalinas.....	17
5.2.2. Morfologia e tamanho do cristalito.....	17
5.2.3. Área superficial.....	18
5.2.4. Band gap.....	18
5.2.5. Fotocatálise	19
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
6.1. OBTENÇÃO	21
6.1.1. Fluxo de ar comprimido.....	21
6.1.2. Fluxo de argônio.....	25
6.1.3. Distância da posição de injeção de ar comprimido ao Zn precursor	29
6.1.4. Quantidade inicial de Zn precursor	33
6.1.5. Temperatura de síntese	37
6.2. CARACTERIZAÇÃO.....	41
6.2.1. Tamanho de partícula	41
6.2.2. Atividade fotocatalítica.....	43

7. CONCLUSÕES.....	47
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	49
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 4.1. Estrutura cristalina do ZnO (wurzita) (GEOCITIES, 2010).	6
Figura 4.2. Coleção de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo processo de evaporação térmica (WANG <i>et al.</i> , 2004b).	7
Figura 4.3. Espectro eletromagnético (adaptado de IF/UFRGS, 2010).	9
Figura 4.4. Esquema simplificado do processo de fotocatalise em uma partícula de um semicondutor (adaptado de NOGUEIRA e JARDIM, 2004 <i>apud</i> SILVA, 2007).	12
Figura 5.1. Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.	14
Figura 5.2. Representação esquemática do aparato construído para a obtenção de óxido de zinco nanoestruturado.	15
Figura 5.3. Perfis de temperatura no forno de reação em função da distância (deslocamento) da amostra. Estão indicadas as zonas (1, 2 e 3) de aquecimento do forno elétrico, utilizadas para análise da variação da síntese de ZnO em função da posição de injeção do ar comprimido.	16
Figura 5.4. Reator utilizado para avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco: (A) conjunto de suporte das lâmpadas, (B) reator de <i>pyrex</i> , (C) borbulhador de ar e (D) agitador magnético (ALVES, 2008)	19
Figura 5.5. Estrutura química do composto alaranjado de metila (adaptado de OAKES e GRATTON, 1998).	20
Figura 6.1. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 1 L/min.	21
Figura 6.2. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 2 L/min.	22
Figura 6.3. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 3 L/min.	22
Figura 6.4. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 4 L/min.	23
Figura 6.5. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 5 L/min.	23

Figura 6.6. Difração de raios-x dos produtos obtidos na reação de evaporação térmica de zinco metálico, a 900°C, com fluxo de argônio de 5 L/min, variando-se o fluxo de ar comprimido de 1 a 5 L/min. Nos difratogramas, são identificados os picos de Zn, os restantes são de ZnO.....	24
Figura 6.7. Variação do rendimento da reação em função da variação do fluxo de ar comprimido injetado no sistema com a injeção de argônio fixada em 5 L/min, considerando o tempo total de reação em segundos, e temperatura de reação de 900°C. Em detalhe, a micrografia eletrônica do produto da reação com 1 L/min, ressaldo a presença de zinco metálico não-reagido.....	25
Figura 6.8. Rendimento da reação em função da variação do fluxo de argônio com a injeção de ar comprimido fixada em 3 L/min, considerando o tempo total de reação em segundos, a uma temperatura de reação de 900°C e quantidade de zinco metálico 10 g....	26
Figura 6.9. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 1 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.....	27
Figura 6.10. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 2 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.....	27
Figura 6.11. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.....	28
Figura 6.12. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 4 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.....	28
Figura 6.13. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 5 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.....	29
Figura 6.14. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com massa inicial de 10g de Zn, injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 1 L/min, injetado a 500mm do zinco metálico.....	31
Figura 6.15. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com massa inicial de 10g de Zn, injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 1 L/min, injetado a 340mm do zinco metálico.....	31
Figura 6.16. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com massa inicial de 10g de Zn, injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 3 L/min, injetado a 500mm do zinco metálico.....	32

Figura 6.17. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com massa inicial de 10g de Zn, injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 3 L/min, injetado a 660mm do zinco metálico.....	32
Figura 6.18. Variação da quantidade de zinco metálico colocado no sistema e sua relação com o tempo e o rendimento da reação. A temperatura de síntese foi de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.....	34
Figura 6.19. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 2,5g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.....	35
Figura 6.20. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 5g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.....	35
Figura 6.21. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 10g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.....	36
Figura 6.22. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 20g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.....	36
Figura 6.23. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 30g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.....	37
Figura 6.24. Variação da temperatura de sistema analisando sua relação com o tempo e o rendimento da reação. Fluxo de argônio 3 L/min de argônio, fluxo de ar comprimido 3 L/min e 10 g de Zn metálico como precursor.....	38
Figura 6.25. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 850°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.	39
Figura 6.26. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 900°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.	39
Figura 6.27. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 950°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.	40
Figura 6.28. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 1000°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.....	40

Figura 6.29. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 1050°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.....	41
Figura 6.30. Determinação do tamanho da partícula, com auxílio do <i>software</i> Image Tool, pela imagem obtida via MET pó obtido na síntese realizada a 900°C, com fluxo de argônio de 5 L/min e injeção de ar comprimido de 3 L/min.	42
Figura 6.31. Determinação do tamanho da partícula, com auxílio do <i>software</i> Image Tool, pela imagem obtida via MET pó obtido na síntese realizada a 900°C, com fluxo de argônio de 5 L/min e injeção de ar comprimido de 5 L/min.	42
Figura 6.32. Variação da concentração relativa do corante (C/C_0) para os pós que variaram o fluxo de argônio de 1 a 5 L/min, mantendo-se constante o fluxo de ar comprimido (3 L/min), com temperatura de síntese de 900°C e 10 g de Zn metálico como precursor.....	44
Figura 6.33. Variação da concentração relativa do corante (C/C_0) em função da temperatura de síntese de ZnO, com fluxo de argônio e de ar comprimido de 3 L/min e 10 g de Zn metálico como precursor.	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1. Classes encontradas na radiação ultravioleta (ISO-DIS-21348 <i>apud</i> ALVES, 2008).....	9
Tabela 6.1. Rendimento da reação em função do tempo para as sínteses realizadas com diferentes distâncias do fluxo de ar comprimido em relação ao precursor Zn metálico (10g), a 900°C.	30
Tabela 6.2. Área superficial e <i>band gap</i> determinados para os pós, como sintetizados, a 900°C, com 10 g de Zn metálico como precursor, e fluxo de argônio de 5 L/min e de ar comprimido, variando de 1 a 5 L/min.	43
Tabela 6.3. Área superficial e <i>band gap</i> determinados para os pós, como sintetizados, a 900°C, com 10 g de Zn metálico como precursor, e fluxo de ar comprimido de 3 L/min e de argônio, variando de 1 a 5 L/min.	44
Tabela 6.4. Área superficial e <i>band gap</i> determinados para os pós, como sintetizados, em função da temperatura de síntese, com fluxo de argônio e de ar comprimido de 3 L/min e 10 g de Zn metálico como precursor.	46

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- α – Coeficiente de absorção
- B_C - Banda de condução
- B_V – Banda de valência
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- CVD – Deposição por vapor químico
- DRX – Difração de Raios X
- e^- – Elétron
- E_{bg} – Energia relativa ao *band gap*
- EHN – Eletrodo de Hidrogênio Normal
- h^+ – Buraco ou vacância
- $h\nu$ – Radiação incidente
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MO – Material orgânico
- MOCVD – Deposição por vapor químico metal-orgânico
- n – Moles de gás
- OH^- –Radicais hidroxila
- P – Pressão
- pH – Potencial hidrogeniônico
- PMMA – Polimetilmetacrilato
- POA – Processos Oxidativos Avançados
- PTFE – Politetrafluoretileno
- R – Constante universal dos gases perfeitos
- R – Radical orgânico
- R – Refletância

S – Coeficiente de espalhamento

SC – Partícula de semicondutor

T – Temperatura

TCO – óxidos condutores transparentes

UV – Radiação Ultravioleta

V – Volume

RESUMO

Este trabalho versou sobre a obtenção de partículas nanoestruturadas de ZnO pela técnica de evaporação térmica a partir de zinco metálico. Basicamente, a síntese ocorria em um reator de quartzo colocado em um forno tipo mufla, onde o zinco metálico reagia com uma atmosfera oxidante, proporcionada pela injeção de ar comprimido. Inicialmente, o forno era aquecido a temperaturas que variaram de 850 a 1050°C. Posteriormente, a amostra de zinco metálico era inserida na zona de aquecimento no interior do tubo, em quantidade de 2,5g, 5g, 10g, 20g e 30g. A injeção de argônio (99,99% de pureza), para o transporte das partículas de ZnO para fora da zona de reação, ocorria com um fluxo de 1 a 5L/min. O tempo de reação foi controlado e as regiões de ocorrência das reações variadas. Após o término das reações, o forno era resfriado à temperatura ambiente para a realização da coleta das amostras. A pressão utilizada durante a reação foi a pressão atmosférica. O material produzido foi analisado para a caracterização da estrutura cristalina (por difração de raios-x), morfologia (por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, com auxílio do *software* Image Tool para a estimativa de tamanho de partícula) e área superficial (método BET). O *band gap* do ZnO foi determinado por análise de transmitância, refletância e absorvância, utilizando um espectrofotômetro com acessório de refletância difusa, através de medidas de refletividade de infravermelho difuso no pó óxido de zinco. Os dados de absorção foram calculados em função de Kubelka-Munk. A atividade fotocatalítica foi avaliada através do processo de degradação de uma solução de alaranjado de metila em um reator fotoquímico de iluminação UVA, com sua descoloração sendo observada através da espectroscopia UV-Vis. As partículas nanoestruturadas de ZnO produzidas tiveram suas características influenciadas pelos parâmetros de síntese. A morfologia variou desde formas aciculares a tetrápodes. As dimensões variaram de 1130nm a 17nm, conforme a dimensão (comprimento, largura) considerada. A avaliação da atividade fotocatalítica indicou um comportamento bastante similar ao ZnO comercial utilizado como padrão, o que pode ser explicado pela área superficial e valores de *band gap*. No entanto, não foi possível encontrar a mesma correlação em outros resultados, sendo então suposto uma fotocorrosão, como fenômeno de degradação da atividade fotocatalítica de ZnO, a exemplo do relatado na literatura por outros autores.

Palavras-chaves: Síntese de ZnO, evaporação térmica, partículas nanoestruturadas.

ABSTRACT

This work investigates nanostructured ZnO particles obtained by the technique of thermal evaporation from zinc metal. Basically, the synthesis occurred in a quartz reactor placed in a muffle furnace, where the zinc metal reacted with an oxidizing atmosphere, provided by the injection of compressed air. Initially, the furnace was heated to temperatures varying from 850 to 1050 ° C. Subsequently, the sample of zinc metal was inserted into the heating zone inside the tube, in an amount of 2.5 g, 5g, 10g, 20g and 30g. The injection of argon (99,99% purity) for the transport of ZnO particles out of the reaction zone, occurred with a flow of 1 to 5 L/min. The reaction time was controlled and the regions of occurrence of the reactions varied. Upon completion of the reaction, the furnace was cooled to room temperature to perform the sample collection. The pressure used during the reaction was the atmospheric pressure. The material produced was analyzed to characterize the crystal structure (by x-ray diffraction), morphology (by scanning electron microscopy and transmission, with the help of the software Image Tool for estimation of particle size) and surface area (method BET). The band gap of ZnO was determined by transmittance, reflectance and absorbance analysis using a spectrophotometer with diffuse reflectance accessory, by reflectivity measurements of infrared diffuse in the zinc oxide powder. The absorption data were calculated according to Kubelka-Munk. The photocatalytic activity was evaluated through the degradation process of a solution of methyl orange in a photochemical reactor of UVA light, with its discoloration observed by UV-Visible spectroscopy. The particles of ZnO nanostructured produced had characteristics influenced by the parameters of synthesis. The morphology varied from needle-like forms to tetrapods. The size varied from 1130 nm to 17 nm, depending on the dimension (length, width) considered. The evaluation of photocatalytic activity showed a pattern quite similar to commercial ZnO used as standard, which can be explained by surface area and band gap values. However, we could not find the same correlation in other results, and then assumed a photocorrosion, as a phenomenon of degradation of the photocatalytic activity of ZnO, like the reported in the literature by other authors.

Keywords: Synthesis of ZnO, thermal evaporation, nanostructured particles.

1. INTRODUÇÃO

Chmielewski *et al.* (2005) afirmam que a Nanotecnologia é uma das áreas com crescimento mais rápido em Ciência e Engenharia. Materiais nanoestruturados ganharam um grande significado durante a última década (SCHMIDT, 2000). Segundo Pokropivny e Skorokhod (2007), a nova tecnologia apresenta uma abundância de nanoestruturas modernas classificadas de diferentes formas.

A Nanotecnologia tem se destacado como uma ferramenta de grande potencial e que pode trazer benefícios para diversas áreas de pesquisa, tendo em vista suas intrigantes propriedades estruturais e toda a potencialidade tecnológica encontrada nos materiais nanoestruturados. Segundo Cheng *et al.* (2007), os nanomateriais e nanoestruturas têm estimulado grande interesse devido a sua importância na base científica de pesquisa e seu potencial em aplicações tecnológicas.

Segundo Donnet *et al.* (1993) e Tomasek e Wal (2004) a nanoestrutura é definida como o grau de ordem atômica como manifestado por diferentes formatos morfológicos e a relação física deles/delas um ao outro.

Materiais nanoestruturados, objeto da nanotecnologia, são materiais de pequenas dimensões, submicrométricas ou tamanho em nanoescala, em pelo menos uma direção e exibindo efeitos com origem nessa ordem de tamanho (POKROPIVNY E SKOROKHOD, 2007).

Os nanomateriais, em geral, são muito interessantes por que se diferenciam de forma acentuada dos seus precursores. As propriedades dos materiais em sistemas nanométricos são determinadas pela dimensão e pela morfologia originando uma fascinante reciprocidade em suas características físico-químicas. Recentemente, diferentes nanoestruturas de óxidos metálicos vêm sendo estudadas (RODRIGUEZ e FERNANDEZ-GARCIA, 2007) por apresentar propriedades físico-químicas únicas devido ao limitado tamanho e alta densidade destas partículas que as faz possuir uma elevada área superficial reativa (RODRIGUEZ, 2002).

Feng *et al.* (2010) afirmam que há inúmeros métodos para a síntese das nanoestruturas de ZnO, por exemplo, técnica de deposição por pulverização convencional, processos hidrotermais, deposição por vapor químico (CVD), metal orgânico fase vapor epitaxia,

catálise assistida por transporte de fase-vapor, método modelo poroso, processos eletroquímicos e evaporação térmica, entre outras. Porém, a maioria deles tem alguns inconvenientes, envolvendo tempo de reação, toxicidade e catalisadores de metal de elevado custo, além de resultados pobres, que conseqüentemente influenciam em algumas aplicações das nanoestruturas de ZnO.

Um critério para a escolha de uma rota de síntese de óxidos é a potencialidade de obter características de interesse para aplicações tecnológicas. A preparação química de nanopartículas com propriedades desejadas é fortemente influenciada pelas propriedades estruturais (estrutura cristalina ou amorfa, tamanho, forma e morfologia), e propriedades químicas (composição volumétrica - *bulk*, interface e superfície) (EDELSTEIN, A.S. e CAMMARATA, R.C., 1996).

O objetivo de optar por um processo de síntese consiste na produção de pós altamente puros, que apresentem pequeno tamanho de partícula, alta área superficial específica, pequena agregação ou aglomeração, bem como sejam produzidos a baixo custo. A maioria dos processos disponíveis não atende a todos esses itens, variando seus níveis de eficiência. O processo de escolha, entretanto, depende do material em questão, da aplicação e a quantidade requerida (TONIOLO, 2004; DA DALT, 2008).

Se tratando de pós com características para aplicações em fotocatalise, como é o caso do ZnO, suas propriedades estão ligadas à fenômenos atinentes à distribuição eletrônica do composto. Eventualmente, essas características dependem da rota de síntese na qual o material foi obtido.

Assim, a relação entre parâmetros de síntese e características morfológicas e microestruturais dos pós de óxido de zinco é de fundamental importância: fases cristalográficas formadas, tamanho de cristalito, e atividade fotocatalítica são propriedades de interesse na definição do uso potencial dessas partículas para aplicações tecnológicas. É nesse contexto que se insere este trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desta dissertação de mestrado é a obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco através da técnica de evaporação térmica, caracterização de suas propriedades e avaliação da sua atividade fotocatalítica.

Para atingir o objetivo proposto, foi necessário atingir os seguintes objetivos específicos:

i) Avaliar a influência de parâmetros na obtenção do ZnO nanoestruturado via evaporação térmica e a influência destes parâmetros nas características das nanoestruturas obtidas;

ii) Caracterizar as nanoestruturas de óxido de zinco obtidas tanto do ponto de vista morfológico (aspecto da superfície, área superficial, cristalinidade e tamanho de cristalito), quanto do ponto de vista funcional (atividade fotocatalítica).

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A interpretação dos resultados aqui obtidos deve considerar as seguintes limitações experimentais do trabalho investigativo:

-Os parâmetros do processo de síntese para a obtenção do óxido de zinco a partir de uma fase gasosa são particulares ao aparato utilizado neste trabalho. Variações quanto às características dos reagentes, suas quantidades, e características construtivas e dimensionais do reator utilizado podem levar a resultados diferentes dos obtidos neste trabalho;

-O método de determinação do tamanho dos cristalitos e microdeformação de rede através da análise do alargamento dos picos de difração de raios X é um método simplificado e indireto para a determinação destas grandezas físicas. Os valores obtidos com esta técnica não podem ser considerados valores absolutos devido às simplificações inerentes ao método.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. ÓXIDO DE ZINCO

Óxidos metálicos desempenham um papel muito importante em muitas áreas da Química, da Física, e da Ciência e Engenharia dos Materiais. Os elementos metálicos podem formar uma série de compostos com diferentes estruturas geométricas com caráter metálico, semicondutor ou isolante. Em aplicações tecnológicas, óxidos metálicos são amplamente usados na fabricação de circuitos microeletrônicos, dispositivos piezelétricos, células a combustível, na composição de revestimentos protetores, catalisadores, filtros e sistemas bactericidas (CAO, 2004). Segundo Mitra *et al.* (2008), estes materiais têm potencial de aplicação em sensores de gás, janelas inteligentes, *displays*, entre outros. Mais aplicações são esperadas devido às excelentes propriedades ópticas, elétricas, de detecção e piezoelétricas do óxido de zinco nanoestruturado (LIU e CAI, 2008).

Desde os anos 60, a síntese de óxido de zinco (ZnO) tem sido um campo de intensa atividade, devido às aplicações em transdutores, sensores e como catalisador das várias matérias-primas constituintes de pneus e artefatos, como borrachas (natural e sintética), assegurando a durabilidade destes materiais. Também é uma matéria-prima muito valorizada em várias aplicações, como suplemento alimentar para ração animal e em fertilizantes, segmentos nos quais sua demanda é crescente. Ainda, o ZnO vem sendo utilizado na área farmacêutica em cremes para secagem de feridas e como componente ativo em bloqueadores solares (REVISTA PLÁSTICO MODERNO, 2006).

Contudo, nas últimas décadas, especialmente com o crescimento da Nanociência e da Nanotecnologia, é que a síntese de nanoestruturas de ZnO tem recebido atenção especial. Com a redução de tamanho das partículas até a escala nanométrica (abaixo de 100 nm), novas propriedades mecânicas, elétricas, químicas e ópticas surgem. Este efeito é amplamente creditado ao aumento da área superficial das partículas e ao confinamento quântico (YI, 2005; WANG, 2004a).

O óxido de zinco é um material único que apresenta propriedades como piezoelectricidade (WANG, 2004a). Park *et al.* (2006) afirmam que o ZnO é um material considerável para semicondutores, devido ao seu elevado *band gap* (3,37 eV) e sua ampla energia de ligação de excitação (60 meV) à temperatura ambiente.

A falta de simetria na estrutura da célula unitária, a wurzita (Figura 4.1), combinada a forte ligação eletromagnética resulta em uma interessante característica piezoelétrica e piroelétrica e assim o conseqüente uso do ZnO em diversos dispositivos mecânicos e sensores piezoelétricos (MURUGANANDHAM *et al.*, 2009; WANG, 2004b; IP, 2006). A combinação destas características com a energia de ligação excitônica de 60 meV, energia de banda proibida (*band gap*) de 3,37 eV, além do pico de emissão verde (ao redor de 550 nm), fazem este material extremamente interessante para aplicações em optoeletrônica como células solares (CHOPRA, 1983), sensores de gás (BENDER, 2002), óxidos condutores transparentes (TCO) (LEE, 2003), espelhos refletivos de calor (KÖSTLIN, 1982), entre outras aplicações.

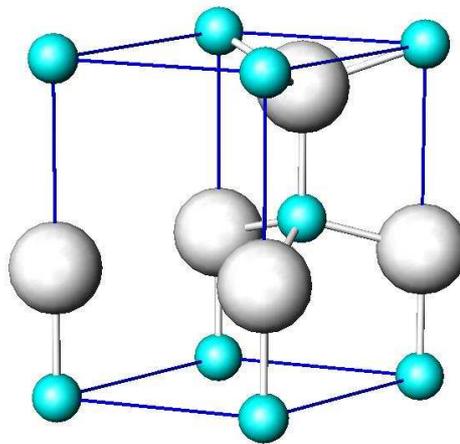


Figura 4.1. Estrutura cristalina do ZnO (wurzita) (GEOCITIES, 2010).

A alta pureza do ZnO nanocristalino com tamanho de partícula controlado é usado na medicina e na indústria cosmética para telas de UV transparente, sua alta eficiência de absorção de raios UVA e UVB o torna mais seguro para usar como um absorvedor de UV em aplicações cosméticas (BACSA *et al.*, 2007; CHENG *et al.*, 2007).

Devido ao ZnO também apresentar este excelente desempenho na absorção de raios UV e a transparência a luz visível, este pode ser um revolucionário nanoaditivo em sistemas poliméricos na forma de revestimentos protetores, tintas, assim como, bloqueadores solares (BACSA *et al.*, 2007). Ainda, as nanopartículas de ZnO apresentam uma forte atividade antibacteriana sobre um amplo espectro de bactérias. O mecanismo bactericida do ZnO ainda está sendo investigado, contudo sugere-se que a geração fotocatalítica de peróxido de hidrogênio seja um dos mecanismos primordiais (SAWAI, 2003).

As principais rotas processuais para síntese de ZnO incluem: sol-gel (SRINIVASAN, 2006), hidrotérmica (WANG, 2009), deposição química de vapor a partir de metal-orgânico (MOCVD) (PARK, 2009; GUANGTAO, 2009), síntese por combustão em solução (JAYALAKSHMI, 2008) e a síntese em fase vapor ou evaporação térmica (KHAN, 2006; YANG, 2006; WANG, 2008; BANERJEE, 2003).

A partir do próprio óxido de zinco convencional, assim como, partindo do zinco metálico, a técnica de evaporação térmica apresenta-se como uma das rotas mais interessantes para obtenção de nanoestruturas de ZnO, permitindo produzir diferentes arquiteturas que incluem agulhas, anéis, fitas, placas, bastões, cilindros, entre outras, como mostra a Figura 4.2 do trabalho desenvolvido por Wang e colaboradores (2004b).

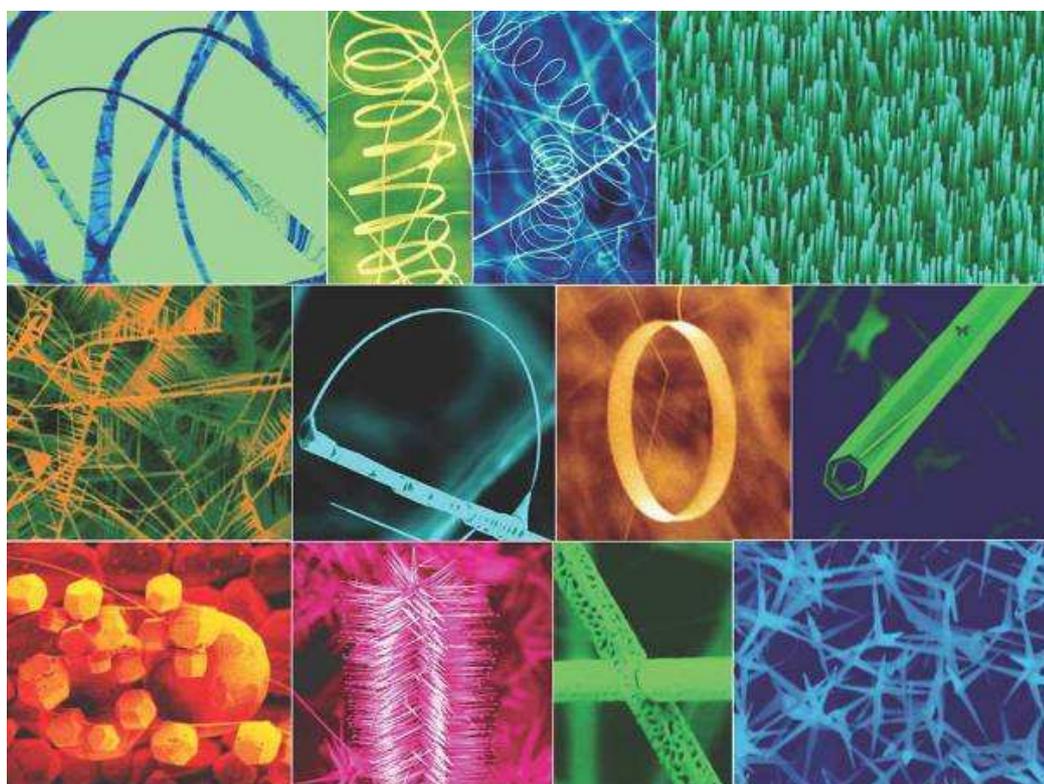


Figura 4.2. Coleção de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo processo de evaporação térmica (WANG *et al.*, 2004b).

4.2. PRODUÇÃO DE ZnO POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA

Várias micro/nanoestruturas de ZnO de uma dimensão foram obtidas em forma de nanofios, nanofitas, micro /nanotubos, e nanocones. Alguns métodos de processamento para a

obtenção de nanoestruturas de ZnO foram desenvolvidos, que incluem deposição por vapor químico (CVD), deposição por vapor químico metal-orgânico (MOCVD), deposição por laser pulsado, e solução aproximada de fase. (CHENG *et al.*, 2007)

Nanofios de ZnO, com propriedades ópticas como luminosidade no intervalo de azul do ultravioleta (região UV), foram sintetizados por um método de crescimento por fase-vapor a altas temperaturas. Há vários métodos de crescimento por fase vapor incluindo evaporação térmica, deposição por vapor químico, e deposição por vapor químico metal-orgânico, conforme citado. As formas de nanoestrutura de ZnO desses métodos de crescimento por fase vapor, além de nanofios, são nanofitas e nanobastões. A morfologia dessas nanoestruturas é definida a partir do material utilizado como precursor, da temperatura e da pressão de reação, do gás transportador e do tempo de evaporação. (AUDEBRAND *et al.*, 1998 ; COZZOLI *et al.*, 2003 *apud* PARK *et al.*, 2006)

A técnica de evaporação térmica é um processo simples, o qual consiste, essencialmente, em vaporizar a matéria-prima e conduzi-la, por meio de um gás inerte, a uma zona de oxidação onde ocorre a formação e o crescimento das nanoestruturas de ZnO. O processo requer o controle da atmosfera utilizada no meio reacional, assim como da pressão desta atmosfera e da temperatura envolvida durante o processamento. As diferentes arquiteturas são obtidas com variações controladas nos parâmetros que governam este processo. Estas nanoestruturas vêm mostrando ter propriedades ligadas ao tipo de estrutura obtida e provavelmente representam a mais rica família de nanoestruturas dentre todos os materiais relatados (WANG, 2004; WANG, 2004b).

4.3. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A radiação eletromagnética pode ser considerada como um conjunto de ondas (ondas de rádio, microondas, radiação, infravermelha, luz, ultravioleta, raios x e raios gama), cuja velocidade de propagação no vácuo é $3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$. As ondas diferem entre si pela frequência, quanto maior a frequência menor o comprimento de onda e vice-versa, conforme mostra a Figura 4.3.

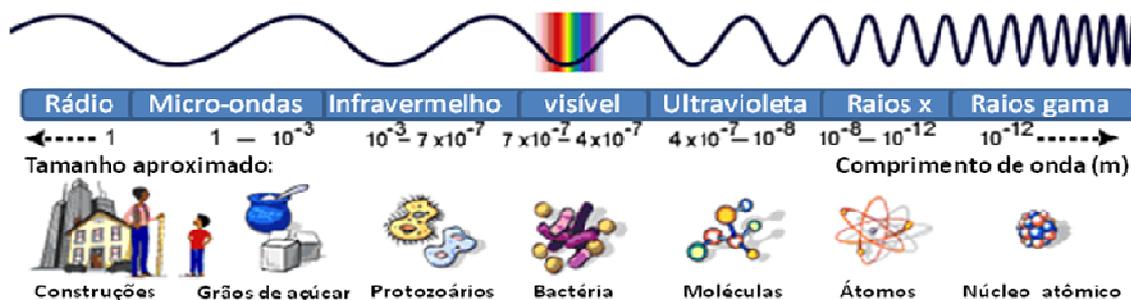


Figura 4.3. Espectro eletromagnético (adaptado de IF/UFRGS, 2010).

O sol é nossa fonte natural primária de radiação UV, porém existem também fontes artificiais de radiação ultravioleta, como, fontes fluorescentes e incandescentes. O espectro eletromagnético do ultravioleta pode ser subdividido de várias maneiras. De acordo com a norma ISO de determinação da irradiação solar (ISO-DIS-21348), pode-se descrever a radiação ultravioleta conforme a Tabela 4.1.

O UVB é tipicamente a forma mais destrutiva de radiação de UV porque tem bastante energia para causar uma danificação fotoquímica ao DNA celular, contudo não é completamente absorvida pela atmosfera. A radiação UVB é necessária aos humanos para síntese de vitamina D, porém, efeitos prejudiciais podem ocorrer, como, queimadura de Sol, cataratas e desenvolvimento de câncer de pele. A maioria do UVB solar é bloqueado através do ozônio na atmosfera, por isso existe a preocupação que reduções do ozônio atmosférico pudessem aumentar a ocorrência de câncer de pele (HPS, 2009).

Tabela 4.1. Classes encontradas na radiação ultravioleta (ISO-DIS-21348 *apud* ALVES, 2008).

Nome	Abreviação	Comprimento de onda	Energia do fóton
Ultravioleta A, onda longa ou luz negra	UVA	400 nm – 315 nm	3,10 – 3,94 eV
Próximo	NUV	400 nm – 300 nm	3,10 – 4,13 eV
Ultravioleta B ou onda média	UVB	315 nm – 280 nm	3,94 – 4,43 eV
Médio	MUV	300 nm – 200 nm	4,13 – 6,20 eV
Ultravioleta C, onda curta ou germicida	UVC	280 nm – 100 nm	4,43 – 12,4 eV
Distante	FUV	200 nm – 122 nm	6,20 – 10,2 eV
Vácuo	VUV	200 nm – 10 nm	6,20 – 124 eV
Extremo	EUV	121 nm – 10 nm	10,2 – 124 eV

4.4. FOTOCATÁLISE

O termo fotocatalise heterogênea se refere a processos que utilizam fótons para desencadear reações catalisadas por sólidos semicondutores (DEZOTTI, 2003 *apud* SILVA, 2007). Segundo Muruganandham (2009), nos últimos anos, novos materiais semicondutores de óxidos metálicos, como TiO_2 e ZnO , foram desenvolvidos, pois atraíram uma atenção considerável devido as suas habilidades fotocatalíticas para degradar vários poluentes ambientais.

A fotocatalise de semicondutor é um recente POA (Processos Oxidativos Avançados) desenvolvido que pode ser aplicado convenientemente para a degradação de poluentes ambientais (BEHNAJADY, 2005 *apud* CHAKRABARTI e DUTTA, 2004; YASSITEPE *et al.*, 2008). Entre os POA, a fotocatalise heterogênea (reação de fotocatalise na interface de duas fases) tem sido amplamente estudada nestas últimas três décadas.

Este processo se baseia na irradiação de um semicondutor inorgânico, através da luz solar ou artificial. Semicondutores (como TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , e ZnS) são importantes devido à estrutura eletrônica dos átomos de metal em combinação química que é caracterizada pelo preenchimento da banda de valência (B_V), região de mais baixa energia, e uma vacância na banda de condução (B_C), região de mais alta energia. A região existente entre essas bandas é chamada *band gap*. (BEHNAJADY, 2005 *apud* CHAKRABARTI e DUTTA, 2004; TEIXEIRA e JARDIM, 2004 *apud* SILVA, 2007).

Quando o semicondutor é iluminado com luz ($h\nu$) de energia maior que este *gap*, um elétron é promovido da B_V para a B_C , deixando um buraco positivo na banda de valência. Depois da separação, o par elétron (e^-) e buraco (h^+) podem recombinar gerando calor ou podem se envolver em reações de transferência de elétrons com outras espécies em solução, como por exemplo, oxidação ou redução de respectivamente, espécies doadoras e receptoras de elétrons. Na ausência de capturadores adequados de elétrons e buracos, a energia armazenada é dissipada em poucos nanosegundos por recombinação (RODRIGUES, 1998 *apud* ALVES, 2008).

A degradação de um material orgânico através da fotocatalise se inicia pela foto excitação do semicondutor, seguido pela formação de um par elétron-lacuna na superfície deste catalisador (WANG *et al.*, 2004). Segundo Silva (2007), quando este semicondutor absorve energia ($h\nu$) igual ou superior a energia de seu *band gap*, a promoção de um elétron de B_V para a B_C gera uma vacância positiva, conforme mostrado na Equação 4.1.



Nesta equação, SC representa a partícula de semicondutor, hv é a radiação incidente, $e_{(Bc)}^-$ é o elétron livre presente na banda de condução e $h_{(Bv)}^+$ é a vacância positiva gerada na banda de valência do semicondutor.

Considerando a fotocatalise aplicada ao meio ambiente, a seleção do material semicondutor, como óxido de zinco ou óxido de titânio, é muito importante (HARIHARAN, 2006). Estes óxidos são relativamente de baixo custo e fornecem lacunas geradas por luz com alto poder de oxidação, devido a sua ampla energia de *band gap*.

Alguns estudos mencionam que o ZnO perde sua eficiência por causa de sua tendência de fotocorrosão quando é iluminado com luz UV (DIJKEN *et al.*, 2009 *apud* YASSITEPE, 2008). Por outro lado, esta tendência de corrosão pode ser removida mantendo o catalisador em soluções aquosas na escuridão, aumentando assim a eficiência do semicondutor fotocatalítico (BICKLEY e STONE, 1973 *apud* YASSITEPE, 2008). Este processo é chamado de efeito memória, recuperando a superfície do catalisador, o que também depende do intervalo de tempo (YASSITEPE, 2008).

Behnajady *et al.* (2006) afirmam que o elevado potencial oxidativo das lacunas no catalisador permite a oxidação direta do material orgânico (MO) em intermediários reativos (Equação 4.3). Radicais hidroxila altamente reativos também podem ser formados tanto pela decomposição de água (Equação 4.4) quanto pela reação da lacuna com OH⁻ (Equação 4.5).



Para evitar recombinação, um receptor de elétron deve estar presente em todo o processo de degradação oxidativa. Em uma reação de transferência de elétrons com o fotocatalisador, o oxigênio molecular é geralmente a espécie receptora (Equação 4.6). O ânion superóxido e sua forma protonada dismuta subsequentemente para produzir peróxido de hidrogênio ou o ânion peróxido (Equações 4.7 a 4.9) (NEOTHERIX, 2008 *apud* ALVES, 2008).



A Figura 4.4 mostra o esquema de excitação de uma partícula de semiconductor através da presença de radiação, indicando suas bandas de condução (B_C) e de valência (B_V) e as gerações de radicais livres responsáveis pela degradação das moléculas orgânicas.

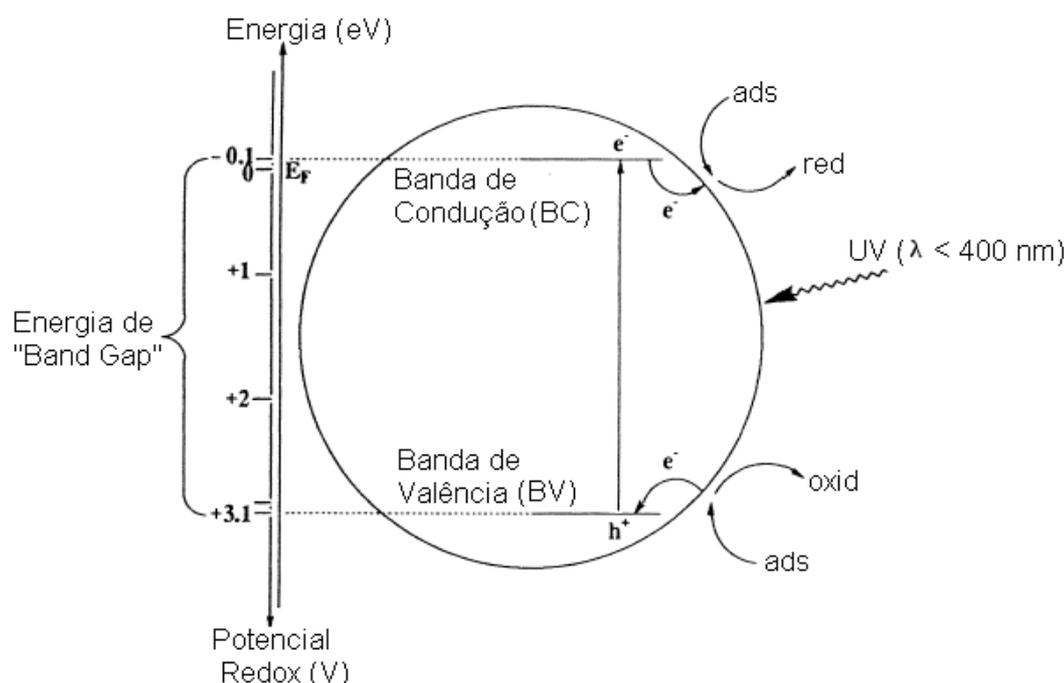


Figura 4.4. Esquema simplificado do processo de fotocatalise em uma partícula de um semiconductor (adaptado de NOGUEIRA e JARDIM, 2004 *apud* SILVA, 2007).

Para que as reações de oxidação ocorram, a B_V deve ter potencial de oxidação maior que o material em consideração. O potencial redox das B_V e B_C de diferentes semicondutores variam entre +4,0 e -1,5 eV, respectivamente, em relação ao Eletrodo de Hidrogênio Normal (EHN *apud* ALVES, 2008). Quando ocorre a absorção de fótons com energia superior à energia de *bandgap*, tem-se a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução com a geração simultânea de uma lacuna (h^+) na banda de valência. O potencial

apresentado por estas lacunas, é suficientemente positivo para gerar radicais HO^o a partir de moléculas de água adsorvidas na superfície do semicondutor, podendo então oxidar o composto orgânico contaminante. (MILLS e HUNTE, 1997)

O processo de fotocatalise heterogênea ocorre através das etapas descritas a seguir (HERRMANN, 1999; PIRKANNIEMI *et al.*, 2002 *apud* SILVA, 2007).

- Difusão dos reagentes para a superfície da partícula de catalisador;
- Adsorção dos reagentes na superfície;
- Reação na superfície;
- Dessorção dos produtos;
- Difusão dos produtos da superfície.

5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 5.1 apresenta o fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho para a obtenção das nanoestruturas de ZnO.

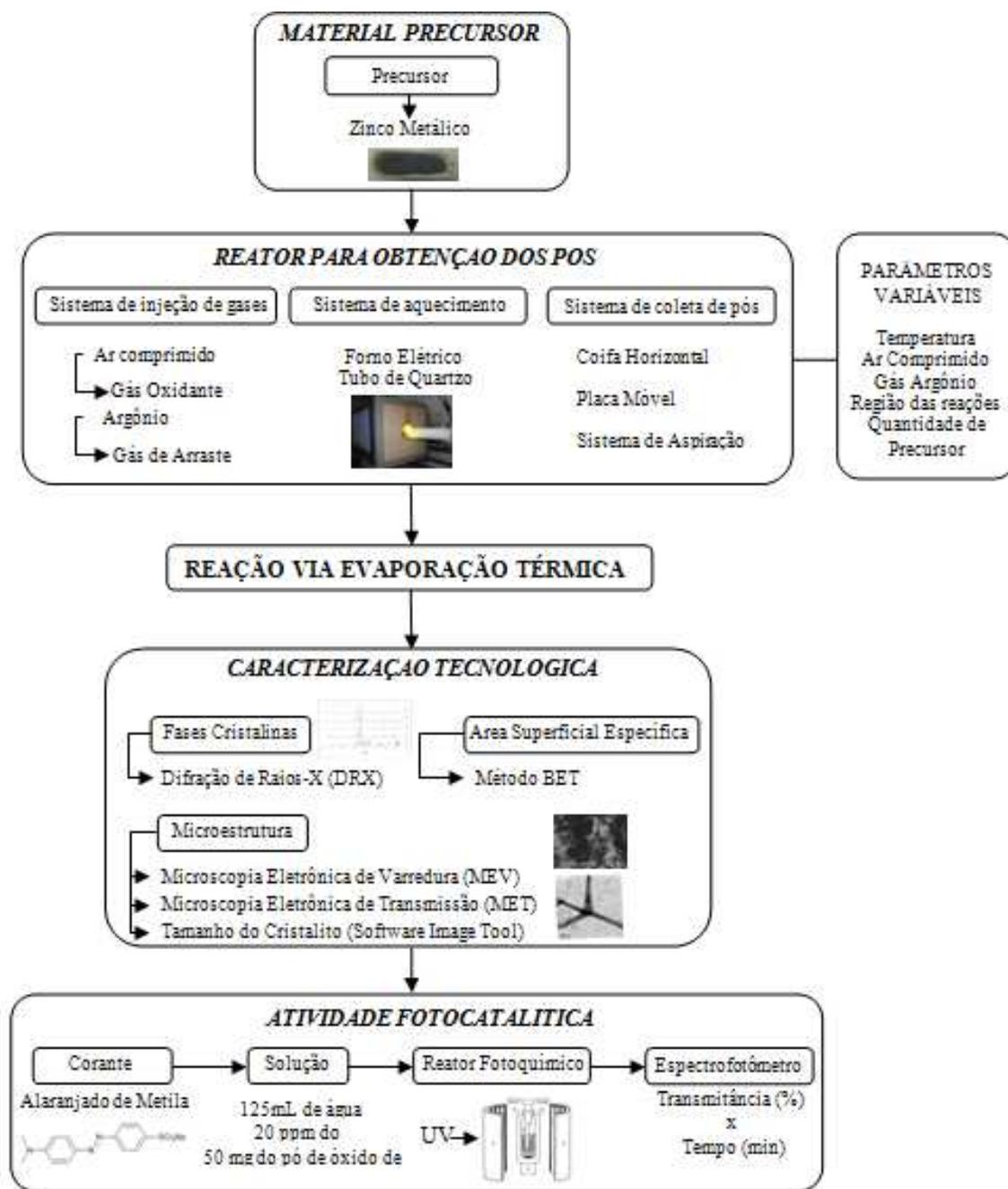


Figura 5.1. Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

5.1. SÍNTESE DO ZnO

Baseado na técnica de evaporação térmica, método descrito por Bacsa (2007), foi construído um reator tubular de quartzo com forno horizontal móvel acoplado, onde um sistema de admissão de gases e um mecanismo de coleta de pós foram instalados. O material precursor adotado é o zinco metálico granulado. Foram utilizados gases como argônio e ar comprimido para criação da atmosfera reacional desejada. O sistema coletor baseia-se na aspiração dos pós obtidos sendo coletados em um sistema de filtragem. Os parâmetros que governam este processamento foram estudados para poder estabelecer uma correlação entre as variações processuais e as nanoestruturas obtidas.

O zinco metálico utilizado com a função de precursor na reação na síntese do ZnO foi fornecido pela empresa Vetec, com pureza 99,9%.

Foi também utilizado de gás argônio (99,99% de pureza) do fornecedor Linde, como gás de arraste da reação, levando o ZnO formado em direção ao coletor. O ar comprimido utilizado para oxidar o zinco metálico na síntese do ZnO foi retirado diretamente do ambiente, com uma composição em volume estimada de 21% de oxigênio e de 79% de nitrogênio.

A Figura 5.2 apresenta esquematicamente o aparato experimental construído para a realização da síntese de óxido de zinco nanoestruturado via reação por evaporação térmica.

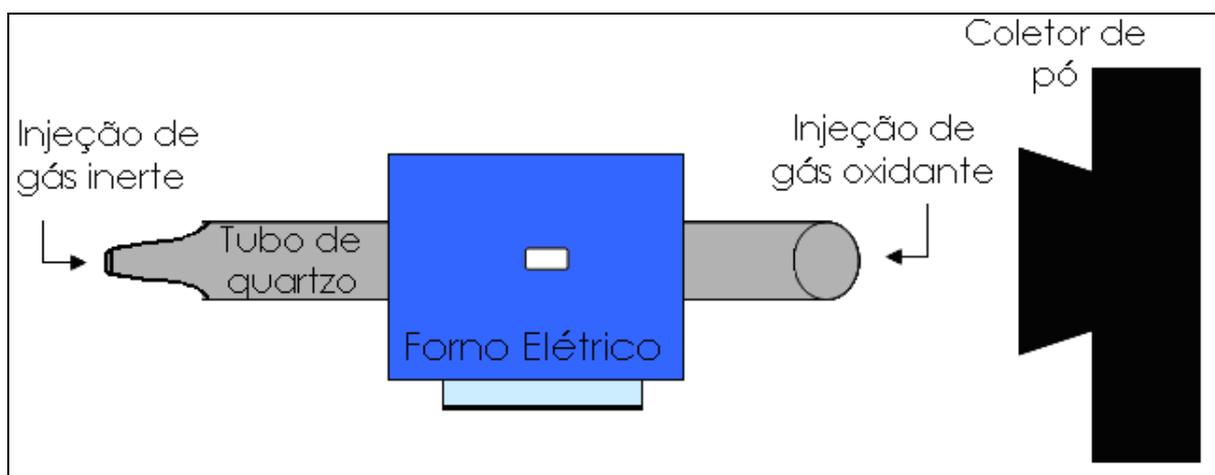


Figura 5.2. Representação esquemática do aparato construído para a obtenção de óxido de zinco nanoestruturado.

O sistema é formado por um forno tubular que envolve um tubo de quartzo onde ocorre a reação. O tubo possui uma das extremidades abertas para o ambiente onde é colocado um cadinho contendo o zinco metálico. Em uma extremidade ocorre a injeção de gás oxidante (ar comprimido), conforme a Figura 5.2. Na extremidade oposta, é injetado gás argônio com a finalidade de realizar o arraste das partículas em direção ao coletor.

Inicialmente, o forno foi aquecido em temperaturas que variaram de 850 a 1050°C. Posteriormente, foi colocada a amostra de zinco metálico no interior do tubo, em quantidade de 2,5g, 5g, 10g, 20g e 30g. A injeção dos gases foi variada de 1 a 5L/min. O tempo de reação foi controlado e as regiões de ocorrência das reações variadas. Após o término das reações, o forno era resfriado à temperatura ambiente para a realização da coleta das amostras que ficavam no interior do tubo. A pressão utilizada durante as reações foi a pressão atmosférica.

A Figura 5.3 apresenta um gráfico dos perfis de temperatura no forno de reação em função da distância (deslocamento) da amostra. No mesmo gráfico, estão indicadas as zonas (1, 2 e 3) de aquecimento do forno elétrico, utilizadas para análise da variação da síntese de ZnO em função da posição de injeção do ar comprimido.

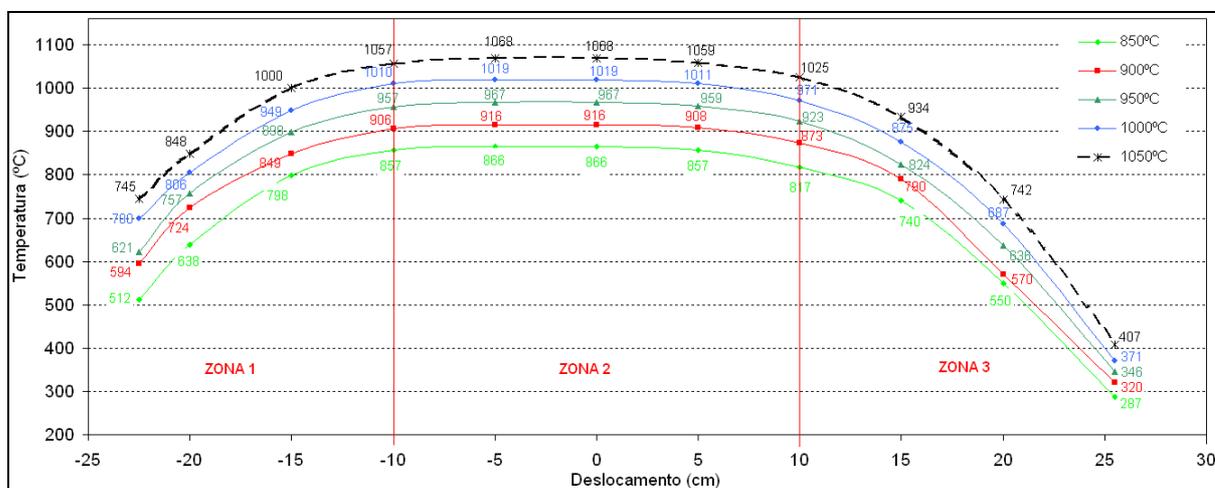


Figura 5.3. Perfis de temperatura no forno de reação em função da distância (deslocamento) da amostra. Estão indicadas as zonas (1, 2 e 3) de aquecimento do forno elétrico, utilizadas para análise da variação da síntese de ZnO em função da posição de injeção do ar comprimido.

O rendimento da reação foi calculado, de acordo com a reação de oxidação do ZnO:



A massa atômica dos elementos, em gramas, foi calculada com o auxílio da equação de estado da Lei dos Gases Ideais.

$$PV = nRT \quad \text{Equação 5.2}$$

Foi determinada assim a proporção de cada elemento para que a reação fosse 100% considerando as variações de injeção de O₂ no sistema.

5.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O material produzido no presente estudo foi analisado por diversas técnicas para a caracterização da estrutura cristalina, morfologia, área superficial, tamanho de partícula, e a atividade fotocatalítica que os cristais de óxido de zinco apresentam. A seguir, serão descritas as técnicas usadas para a caracterização do material sintetizado.

5.2.1. Fases Cristalinas

As fases cristalinas presentes nos produtos da reação da evaporação térmica foram verificadas através de difração de raios x (DRX), utilizando um difratômetro de raios x marca Phillips (modelo X'pert MPD). O difratômetro utilizou um tubo de raios x com alvo de cobre (Cu) e, em todas as análises realizadas neste trabalho, o tubo de raios x operou com uma tensão de aceleração de 40 kV e corrente de 40 mA. As amostras foram varridas por raio x entre 5 e 70°, utilizando janelas de abertura com 15 mm, passo de 0,05° e tempo em cada passo de 1 segundo.

5.2.2. Morfologia e tamanho do cristalito

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para analisar a morfologia das partículas obtidas. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6060.

Além disto, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) também foi utilizada com o intuito de observar as partículas nanoestruturadas de ZnO. Assim, um equipamento JEOL (JEM2010) operando a 200 KV foi empregado para a obtenção das imagens. Antes das

análises, as amostras foram dispersas em ultra-som (Cole-Parmer CP-750) durante 5 minutos, sendo posteriormente depositadas sobre as telas de cobre com filme de carbono, utilizada como suporte das amostras.

A medida do tamanho das partículas foi realizada através da observação das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. De modo semelhante, também foram realizadas as medidas de distribuição de tamanho de cristalito (a partir das micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de transmissão). Para realizar tais medidas, foi utilizado o *software* UTHSCSA Image Tool versão 3.00, desenvolvido pela University of Texas Health Science Center, a partir das micrografias obtidas por MEV ou MET. Um padrão de comprimento foi gerado a partir da barra de comprimento existente na micrografia.

5.2.3. Área superficial

A medida da área superficial específica das nanoestruturas de ZnO foi determinada através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com o auxílio de um equipamento Quantachrome Instrument modelo Nova 1000. Foram adquiridos 5 pontos de adsorção de N₂ a temperatura de -196°C (nitrogênio líquido). Antes das análises, as amostras foram mantidas na temperatura de 300°C durante 3 horas para remoção de umidade.

5.2.4. *Band gap*

As análises de transmitância, refletância e absorvância foram feitas em um espectrofotômetro Cary 5000 da marca Varian com acessório de Refletância Difusa (esfera integradora revestida com PTFE). Utilizou-se comprimento de onda entre 200 e 800 nm. As medidas foram realizadas, posicionando-se o pó de óxido de zinco preso em uma fita, perpendicularmente ao feixe de luz incidente.

Os *band gaps* ópticos foram determinados através de medidas de refletividade de infravermelho difuso no pó óxido de zinco colocado em uma fita adesiva. Os dados de absorção foram calculados em função de Kubelka-Munk (DERSTROFF *et al.*, 2002).

$$\left(\frac{\alpha}{S}\right) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Equação 5.3}$$

onde:

α é o coeficiente de absorção

S é o coeficiente de espalhamento

R é a refletância a um determinado comprimento de onda

De acordo com a literatura (DERSTROFF *et al.*, 2002), o *band gap* E_g é obtido extrapolando a intercepção do passo de absorção no canto do gráfico $(\alpha / S)^2$ em função de $h\nu$.

5.2.5. Fotocatálise

A atividade fotocatalítica dos pós de ZnO foi avaliada através do processo de degradação de uma solução padrão em um reator fotoquímico, conforme apresenta a Figura 5.4. Basicamente, o reator, feito de vidro *pyrex*, compreende dois semi-cilindros de alumínio que contêm 12 lâmpadas UVA (Xelux F8T5/BLB - *black light*) de 8 W, dispostas na parte interna destes dois semi-cilindros com superfície interna refletora. Fazem parte ainda do reator, uma placa de agitação magnética, um sistema de alimentação de ar comprimido e um banho termostático.

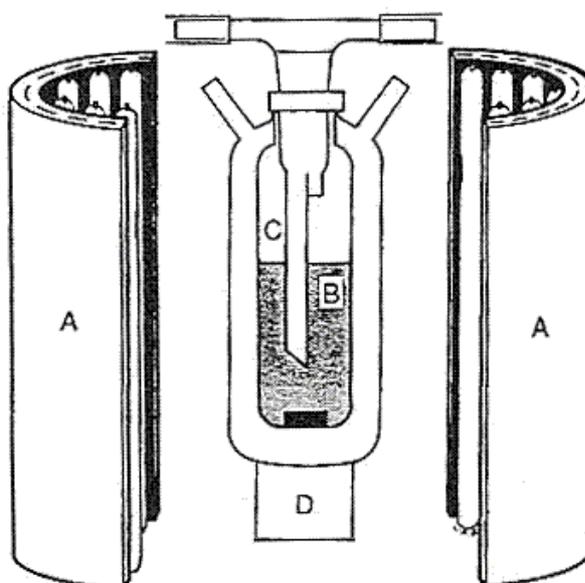


Figura 5.4. Reator utilizado para avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco: (A) conjunto de suporte das lâmpadas, (B) reator de *pyrex*, (C) borbulhador de ar e (D) agitador magnético (ALVES, 2008)

O reator de vidro *pyrex* tem um orifício, vedado por um septo de silicone, para retirada de amostras. Externamente ao reator, há uma camisa para circulação de água para manter a temperatura de reação constante e uma tampa com um prolongamento com ponta porosa para borbulhar ar comprimido, agitadando continuamente o zinco metálico durante a reação.

Na avaliação da atividade fotocatalítica, é utilizado um corante (alaranjado de metila) onde a sua descoloração é observada através da espectroscopia UV-Vis. Esta solução padrão (pH 6) é preparada com 125 mL de água deionizada e 20 ppm do corante escolhido onde são adicionados 50 mg do pó óxido de zinco. Esta mistura foi homogeneizada com auxílio de ultra-som (Cole-Parmer CP-750), em câmara escura, por 15 minutos para melhor dispersão do material e adsorção inicial do corante sobre a superfície do catalisador. Uma amostra, de aproximadamente 4 mL, foi retirada logo após a homogeneização. Esta é definida como amostra inicial, sendo então a mistura transferida para o reator de *pyrex*.

Após o início do ensaio, com o sistema de iluminação UVA ligado, são coletadas amostras de 4mL em intervalos de tempo de 5 minutos. Para tal, é utilizada uma seringa com um filtro (0,2 μm) para remover as partículas fotocatalíticas antes das medidas de fotocatalise. As amostras são colocadas em cuvetas de polimetilmetacrilato (PMMA) com caminho ótico de 10 mm para posterior análise via espectrofotometria. Depois de realizada a fotocatalise, a transmitância das amostras foi medida com o auxílio de um espectrofotômetro (Biospectro) operando na faixa de 465 nm.

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos pós de óxido de zinco é necessário um corante para ser degradado durante o ensaio. Como referência para a atividade fotocatalítica dos pós foi utilizado ZnO comercial fornecido pela Cinética Química (pureza de 99%). O composto que foi considerado na avaliação da atividade fotocatalítica do ZnO foi o alaranjado de metila (Sigma-Aldrich), cuja estrutura química é apresentada na Figura 5.5.

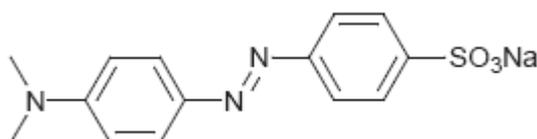


Figura 5.5. Estrutura química do composto alaranjado de metila (adaptado de OAKES e GRATTON, 1998).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. OBTENÇÃO

O processo de obtenção de ZnO por evaporação térmica foi avaliado a partir dos diferentes parâmetros de operação do reator de síntese, a seguir descritos.

6.1.1. Fluxo de ar comprimido

As Figuras 6.1 a 6.5 apresentam imagens de MEV do produto da reação de evaporação térmica, em função do fluxo de ar comprimido injetado durante a síntese de ZnO, respectivamente de 1 a 5 L/min. A reação ocorreu a temperatura de 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.

As partículas sintetizadas por evaporação térmica de óxido de zinco mostram variada morfologia, desde acicular à forma de fitas e tetrapodos.

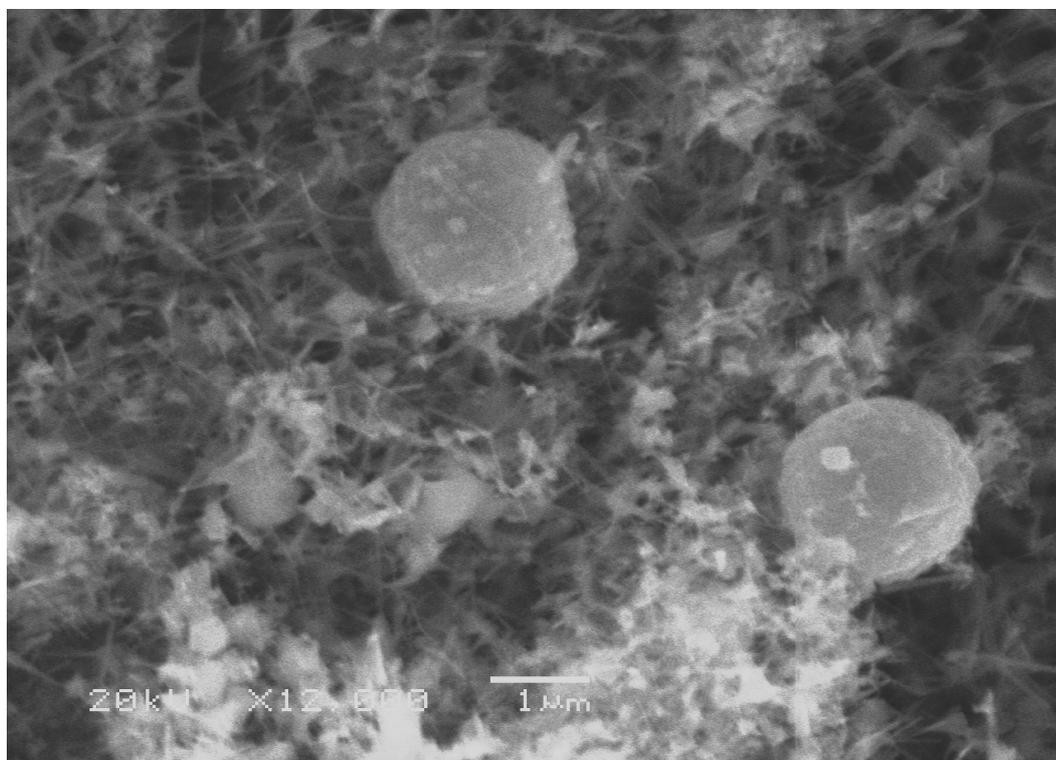


Figura 6.1. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 1 L/min.

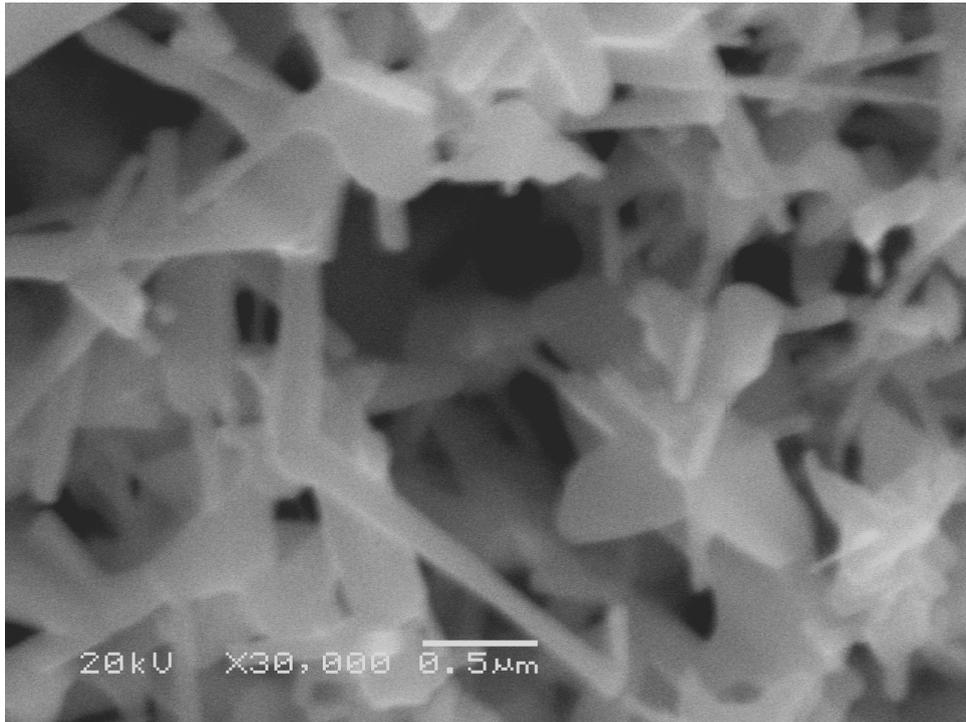


Figura 6.2. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 2 L/min.

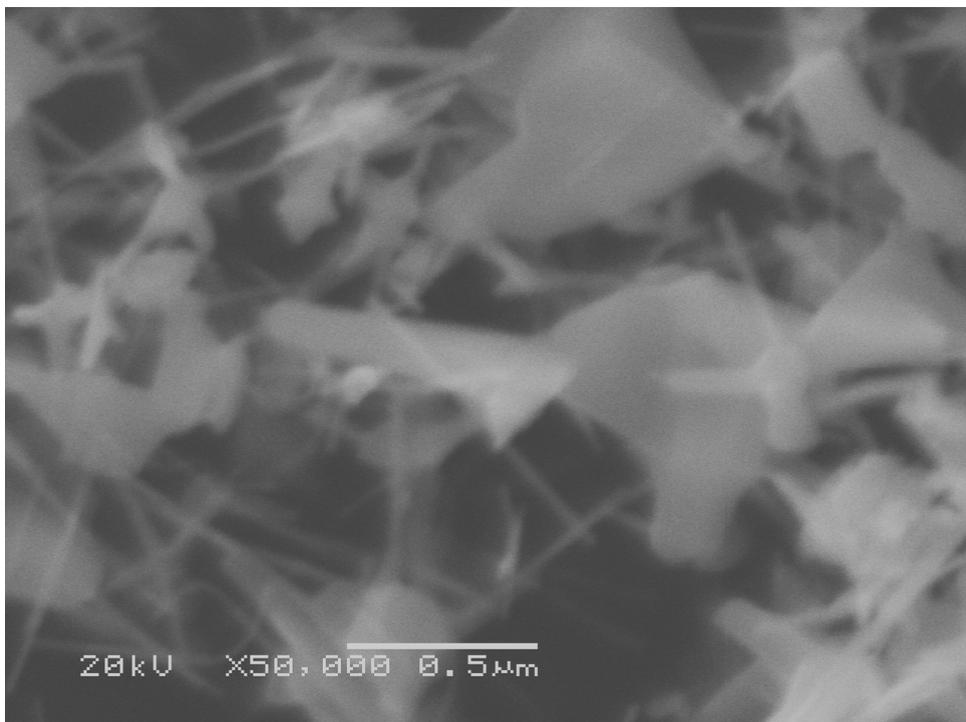


Figura 6.3. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 3 L/min.

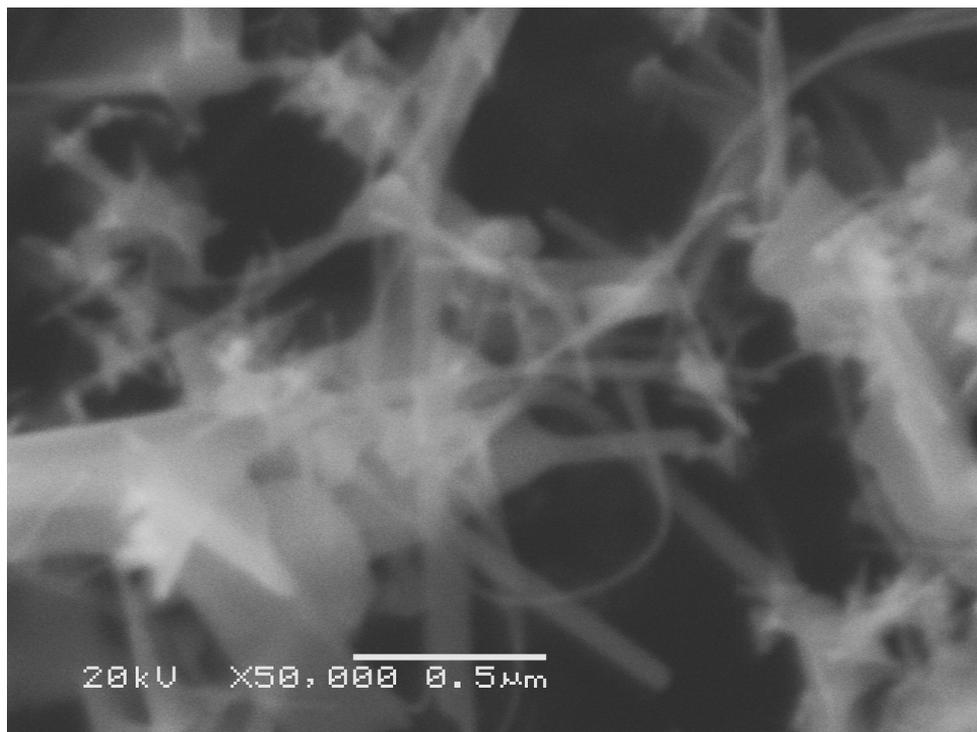


Figura 6.4. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 4 L/min.

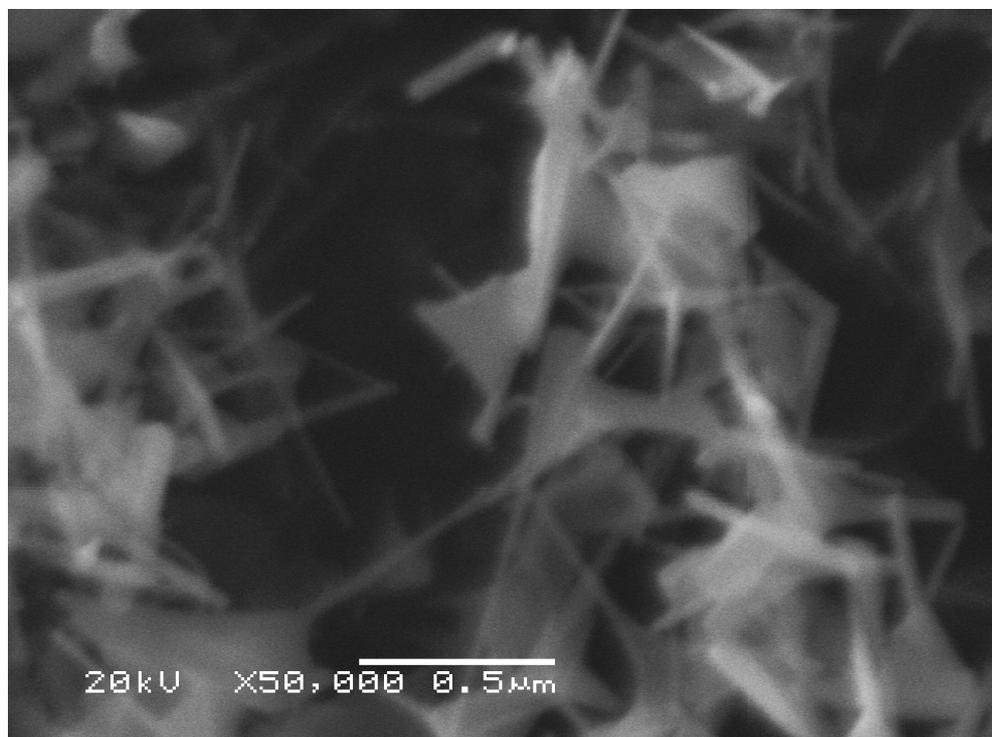


Figura 6.5. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com fluxo de gás argônio de 5 L/min e de ar comprimido de 5 L/min.

A Figura 6.6 apresenta a análise por difração de raios-x dos produtos obtidos na reação de evaporação térmica de zinco metálico, a 900°C, com fluxo de argônio de 5 L/min, variando-se o fluxo de ar comprimido de 1 a 5 L/min. Nos difratogramas, são identificados os picos de Zn, os restantes são de ZnO.

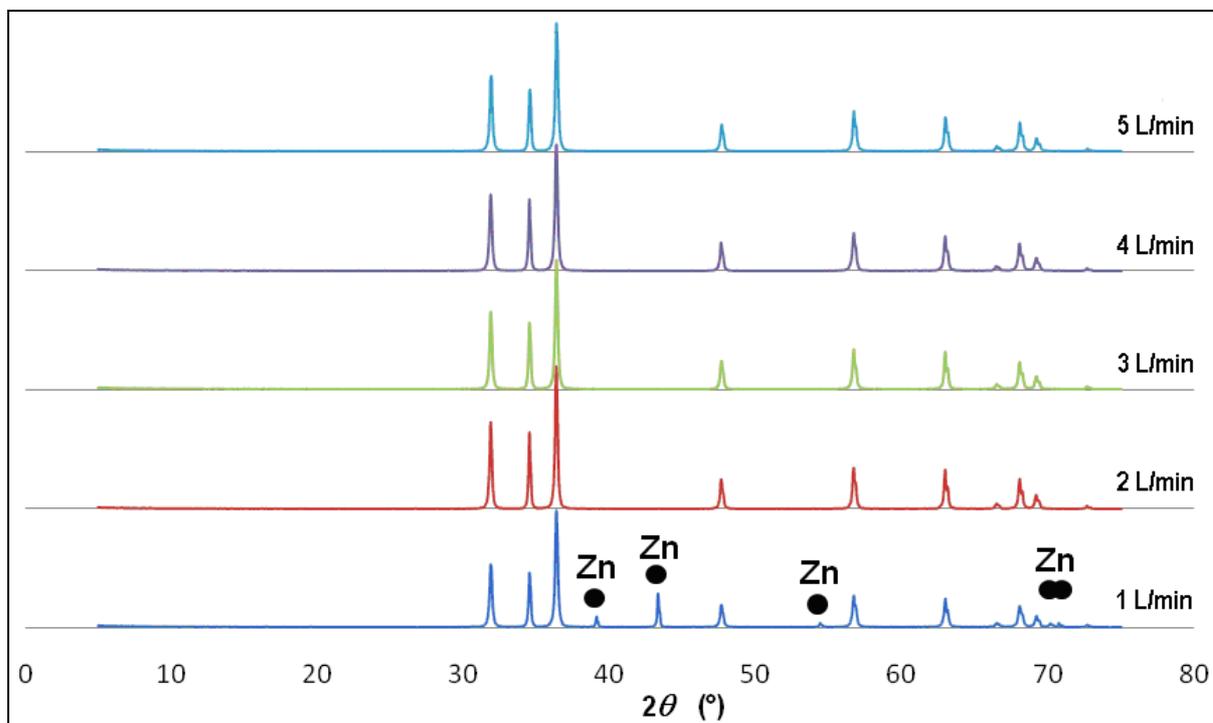


Figura 6.6. Difração de raios-x dos produtos obtidos na reação de evaporação térmica de zinco metálico, a 900°C, com fluxo de argônio de 5 L/min, variando-se o fluxo de ar comprimido de 1 a 5 L/min. Nos difratogramas, são identificados os picos de Zn, os restantes são de ZnO.

O rendimento da reação foi calculado considerando-se a quantidade de zinco utilizado como precursor e a quantidade de óxido de zinco que foi obtida ao fim da reação. Foi variada a quantidade de gás oxidante (ar comprimido) injetada no sistema de 1 a 5 L/min enquanto a quantidade de gás inerte (argônio) foi fixada em 5 L/min nas primeiras 5 sínteses realizadas. A Figura 6.7 apresenta a variação do rendimento das reações investigadas. A temperatura da reação foi mantida a 900°C e a quantidade inicial de zinco metálico foi de 10 g. Na mesma Figura 6.7, é indicado o tempo total de reação, em segundos.

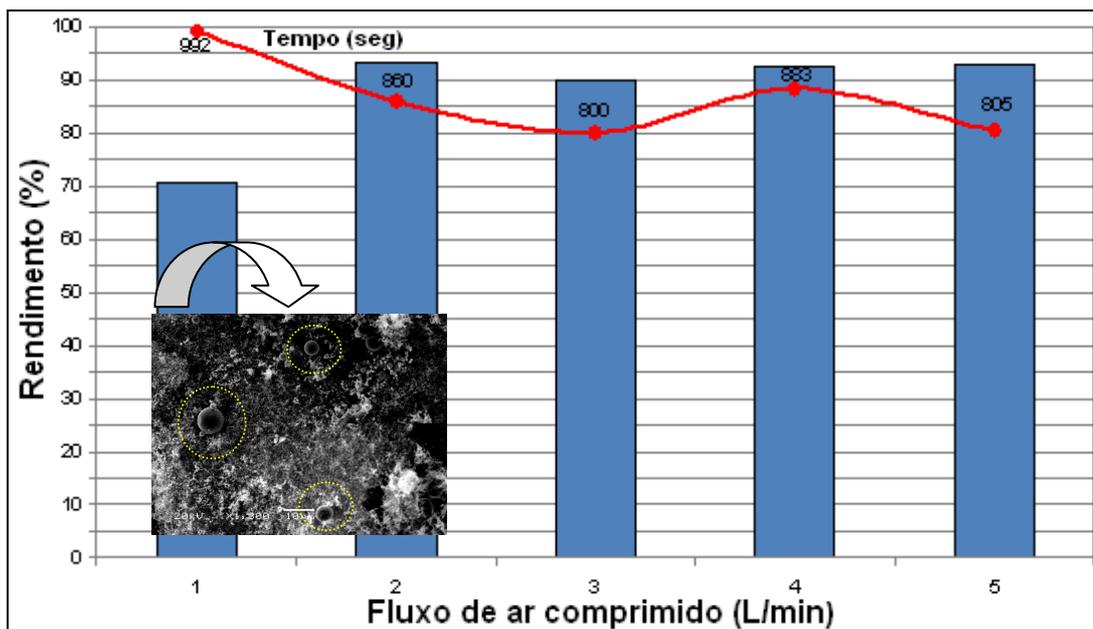


Figura 6.7. Variação do rendimento da reação em função da variação do fluxo de ar comprimido injetado no sistema com a injeção de argônio fixada em 5 L/min, considerando o tempo total de reação em segundos, e temperatura de reação de 900°C. Em detalhe, a micrografia eletrônica do produto da reação com 1 L/min, ressaltando a presença de zinco metálico não-reagido.

Analisando a Figura 6.7, pode-se perceber que a reação com fluxo de ar comprimido de 1 L/min teve duração superior às demais e apresentou o menor rendimento. Isto deve-se ao fato de que a quantidade de 1 L/min de ar comprimido que foi injetada nesta síntese não foi suficiente para que a reação ocorresse de forma completa. A imagem obtida por MEV que é apresentada na Figura 6.1 indica que não houve a reação completa, pois estão presentes partículas de zinco metálico em meio ao produto de reação, o que foi comprovado no difratograma apresentado na Figura 6.6.

As reações com fluxo de ar comprimido de 2 a 5 L/min apresentaram rendimento bastante elevado, superiores a 90%, a menores tempos de síntese, em comparação à reação com fluxo de ar comprimido de 1 L/min.

6.1.2. Fluxo de argônio

Quando variado o fluxo de argônio, que influencia na retirada de produtos da reação do reator, os resultados rendimento e tempo de reação modificam-se. A Figura 6.8 apresenta o rendimento e tempo de reação onde foi variada a quantidade do fluxo de argônio injetada no

sistema de 1 a 5 L/min, enquanto a quantidade de gás oxidante (ar comprimido) foi fixada em 3 L/min, para uma temperatura de reação de 900°C e a quantidade de zinco metálico 10 g.

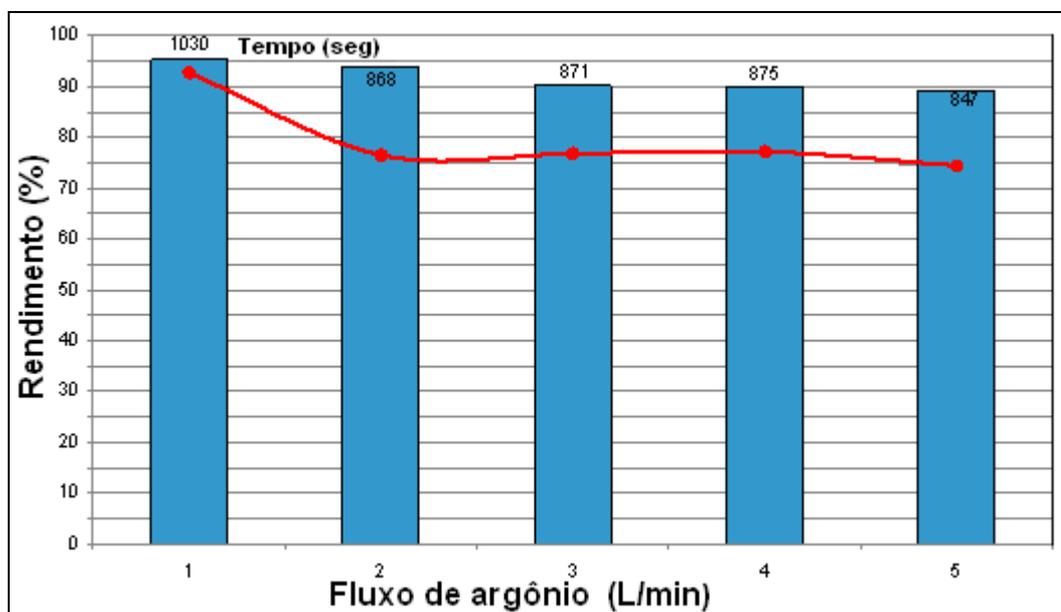


Figura 6.8. Rendimento da reação em função da variação do fluxo de argônio com a injeção de ar comprimido fixada em 3 L/min, considerando o tempo total de reação em segundos, a uma temperatura de reação de 900°C e quantidade de zinco metálico 10 g.

Através da Figura 6.8, constata-se a importância da quantidade de gás de arraste no processo, pois se percebe que com uma menor vazão o tempo de reação é maior como no caso do fluxo em 1 L/min de argônio, e que com uma vazão maior o tempo de reação foi menor, como quando utilizou-se 5 L/min de argônio. Porém, pode-se perceber que a reação de maior duração foi a que apresentou um melhor rendimento, mostrando a importância de encontrar o ponto ideal entre tempo de reação, rendimento e quantidade de oxigênio disponível no sistema.

As Figuras 6.9 a 6.13 apresentam imagens de MEV do produto da reação de evaporação térmica, em função do fluxo de argônio injetado durante a síntese de ZnO, respectivamente de 1 a 5 L/min. A reação ocorreu a temperatura a 900°C, com injeção de ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico. As morfologias apresentam-se bem diferenciadas e não seguem um crescimento uniforme, formando placas, agulhas e tetrapodos em uma única síntese.

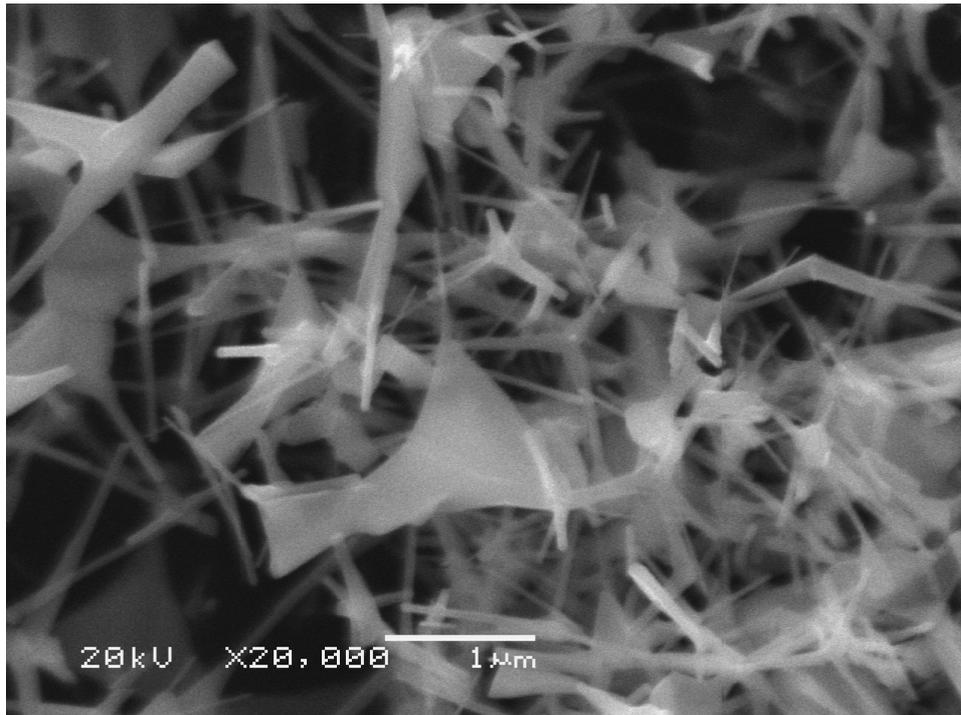


Figura 6.9. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 1 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.

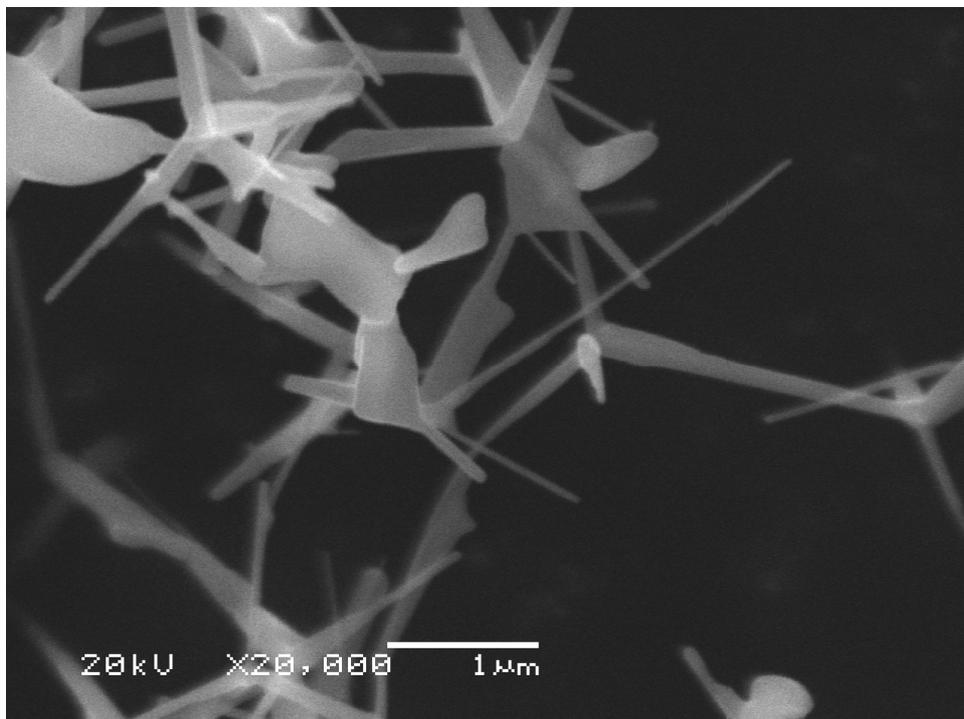


Figura 6.10. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 2 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.

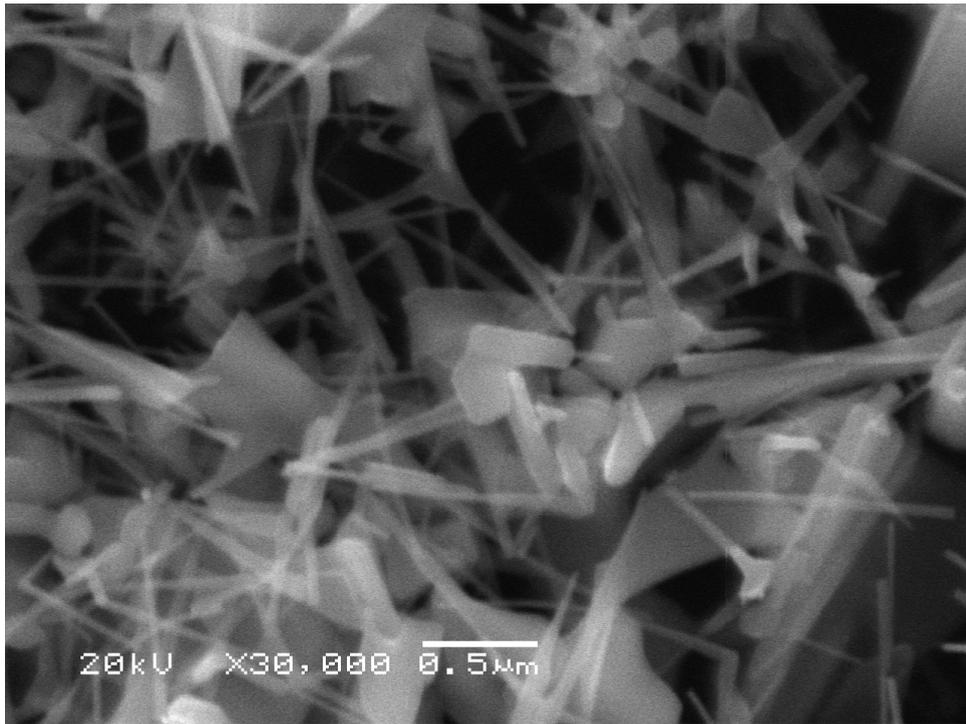


Figura 6.11. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.

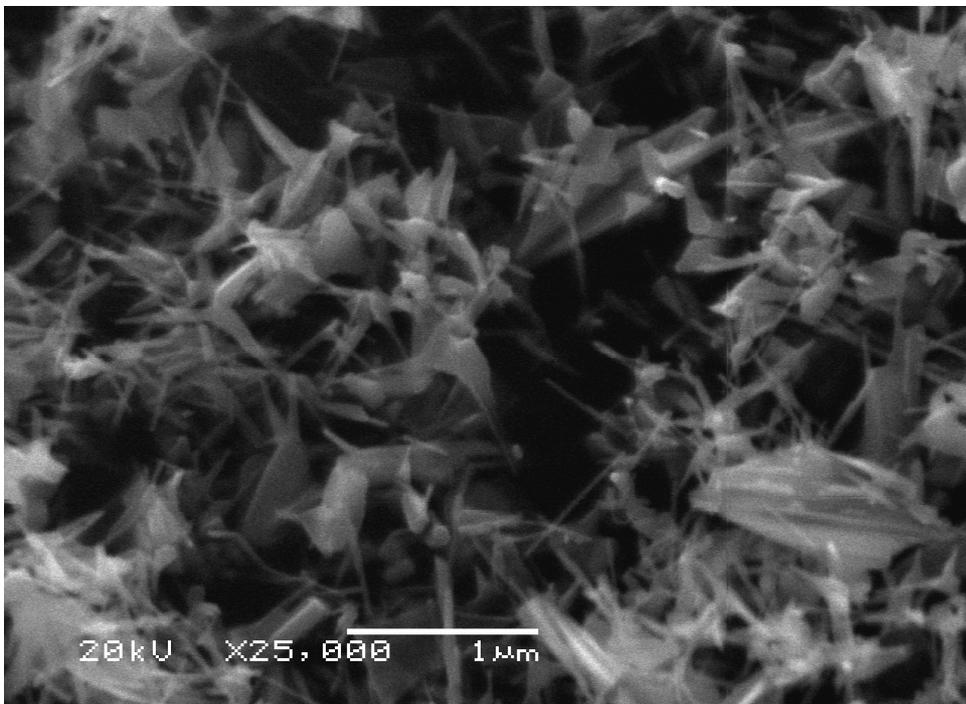


Figura 6.12. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 4 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.

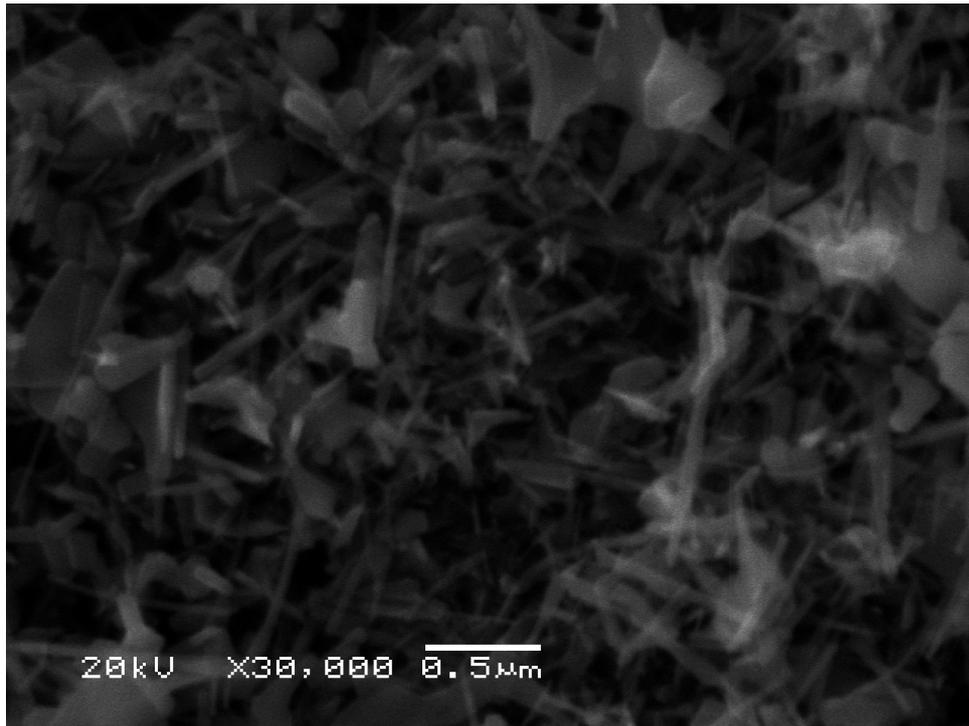


Figura 6.13. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com injeção de gás argônio de 5 L/min, ar comprimido de 3 L/min e massa inicial de 10g de Zn metálico.

6.1.3. Distância da posição de injeção de ar comprimido ao Zn precursor

A influência da distância de injeção do ar comprimido em relação ao zinco metálico foi investigada. A Tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos, mantendo-se constante o fluxo de argônio em 3 L/min. Para um fluxo de ar comprimido de 1 L/min, injetado 500mm do zinco metálico, o rendimento foi de 74%, para um tempo de reação de 1800s. Ao ser diminuída essa distância para 340 mm, o rendimento aumentou para 91%, tendo o tempo de reação reduzindo-se a 900s.

A maior distância de injeção do ar comprimido pôde ser compensada com o aumento do fluxo de ar comprimido no sistema. De fato, ao aumentar o fluxo de ar comprimido de 1 L/min para 3 L/min, a injeção a 500mm levou a um rendimento de 90%, com tempo de reação de 871s, valores similares aos obtidos para um fluxo de 1 L/min, à distância de 340 mm. No entanto, para um aumento maior da distância de injeção de ar comprimido, a 660 mm do zinco metálico, o fluxo de 3 L/min levou a uma queda significativa do rendimento (66%), e aumento também significativo do tempo de reação (1887s). Isso evidencia a dependência tanto do rendimento quanto do tempo de reação à disponibilidade de oxigênio no sistema para reagir com o zinco metálico. Deve-se considerar que, ao afastar o zinco metálico da injeção de

ar comprimido, há uma aproximação desse com o fluxo de argônio, o que concorre para que a reação de formação de ZnO não ocorra.

Tabela 6.1. Rendimento da reação em função do tempo para as sínteses realizadas com diferentes distâncias do fluxo de ar comprimido em relação ao precursor Zn metálico (10g), a 900°C.

Distância de injeção de ar comprimido (mm)	Fluxo de ar comprimido (L/min)	Rendimento (%)	Tempo (s)
500	1	74	1800
340	1	91	900
500	3	90	871
660	3	66	1887

As Figuras 6.14 a 6.17 apresentam a morfologia dos pós em reações com fluxo de argônio de 3 L/min e fluxo de ar comprimido em 1L/min, a 900°C com 10g de Zn como precursor. A síntese com injeção de ar comprimido a 500 mm apresentou zinco metálico no produto, como pode ser visto na Figura 6.14, supostamente sendo as partículas esféricas, em meio ao ZnO nanoestruturado. Isso sugere que o baixo fluxo de oxigênio não foi suficiente para a completa reação. Na mesma Figura 6.14, pode-se observar partículas ZnO em diversos formatos e tamanhos, o que seria indício da concorrência entre fluxo de ar comprimido e argônio sobre o zinco metálico.

No caso da reação com baixo fluxo de oxigênio, mas com menor distância entre a injeção de ar comprimido e o Zn precursor (permitindo que a reação ocorresse de forma mais completa em menos tempo com maior rendimento), não se constatou partículas esféricas (Figura 6.15) e sim partículas com morfologia de tetrapodos maiores.

A Figura 6.16 apresenta agulhas nanoestruturadas, tetrapodos e placas em tamanho maior, sugerindo também uma não-uniformidade de fluxo de oxigênio (via ar comprimido) na reação deste com o Zn metálico precursor.

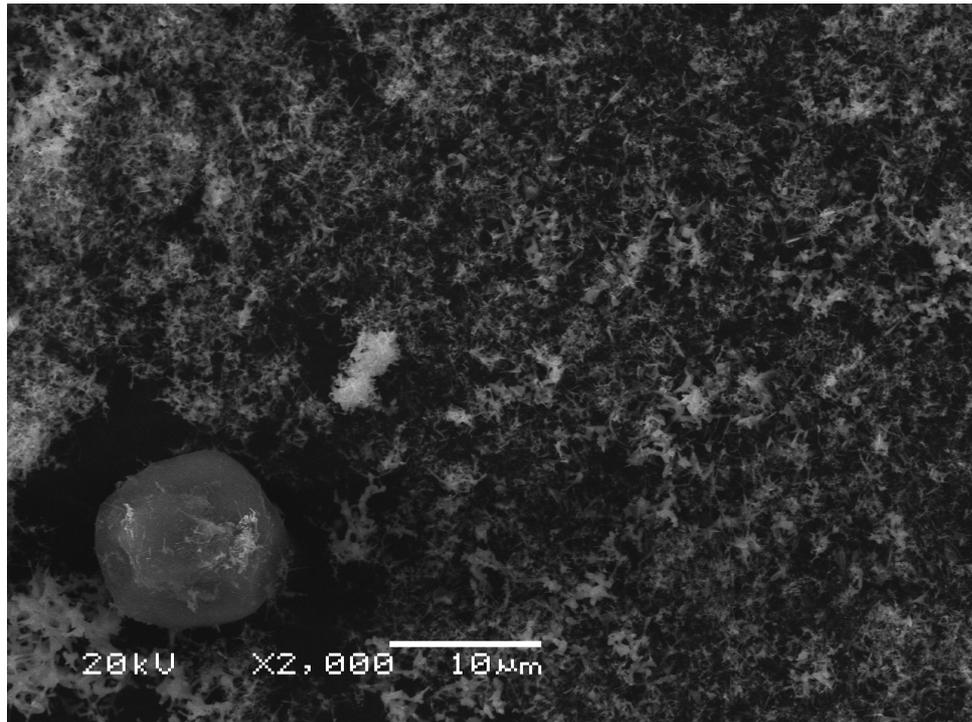


Figura 6.14. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com massa inicial de 10g de Zn, injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 1 L/min, injetado a 500mm do zinco metálico.

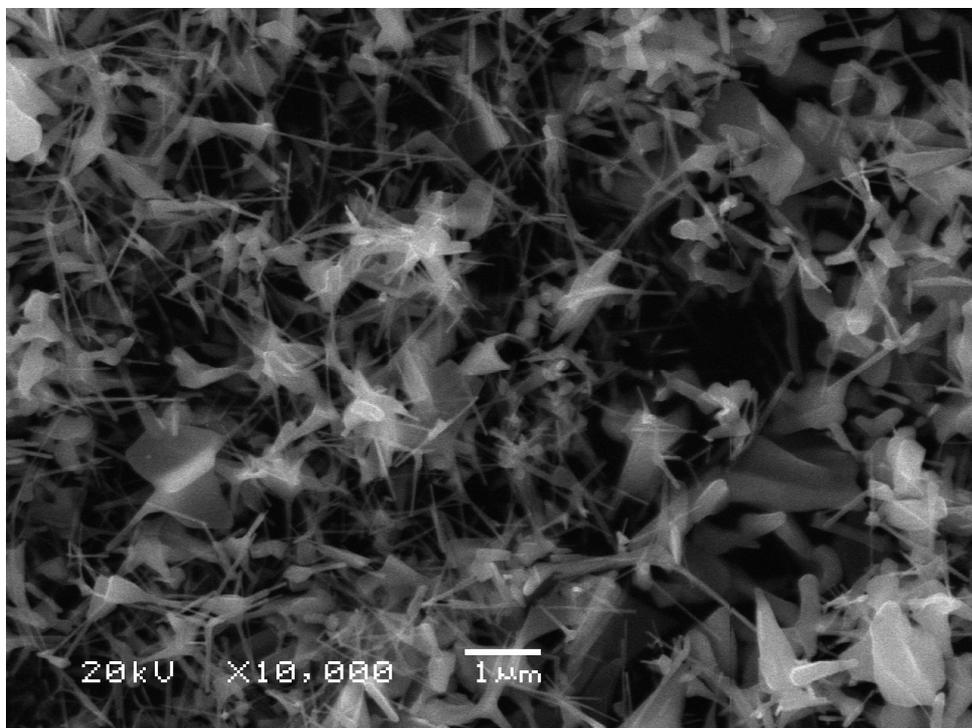


Figura 6.15. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com massa inicial de 10g de Zn, injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 1 L/min, injetado a 340mm do zinco metálico.

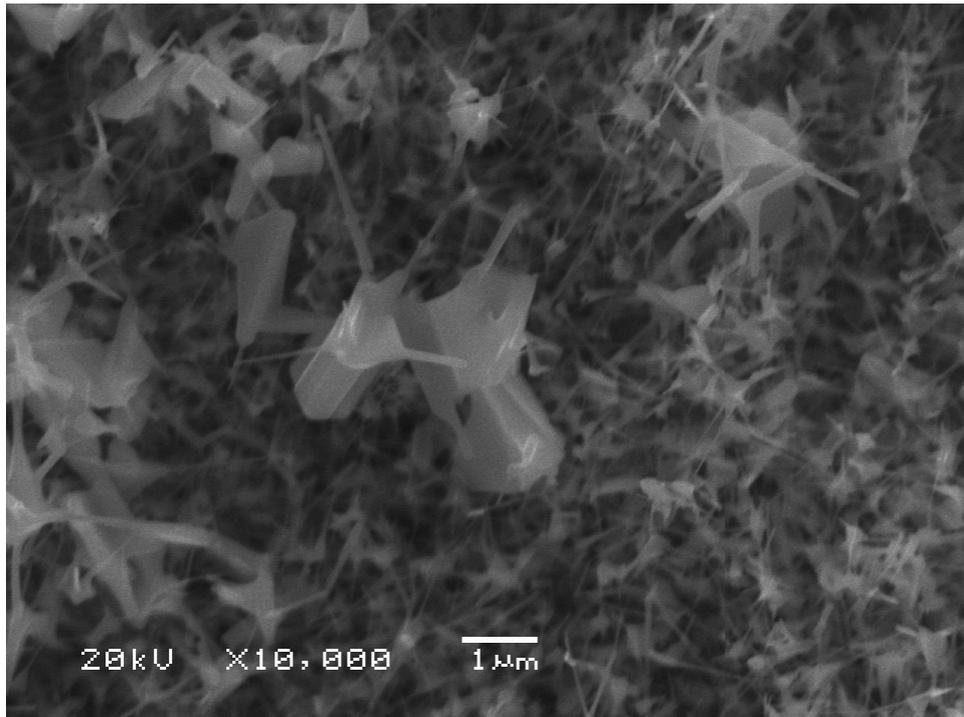


Figura 6.16. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com massa inicial de 10g de Zn, injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 3 L/min, injetado a 500mm do zinco metálico.

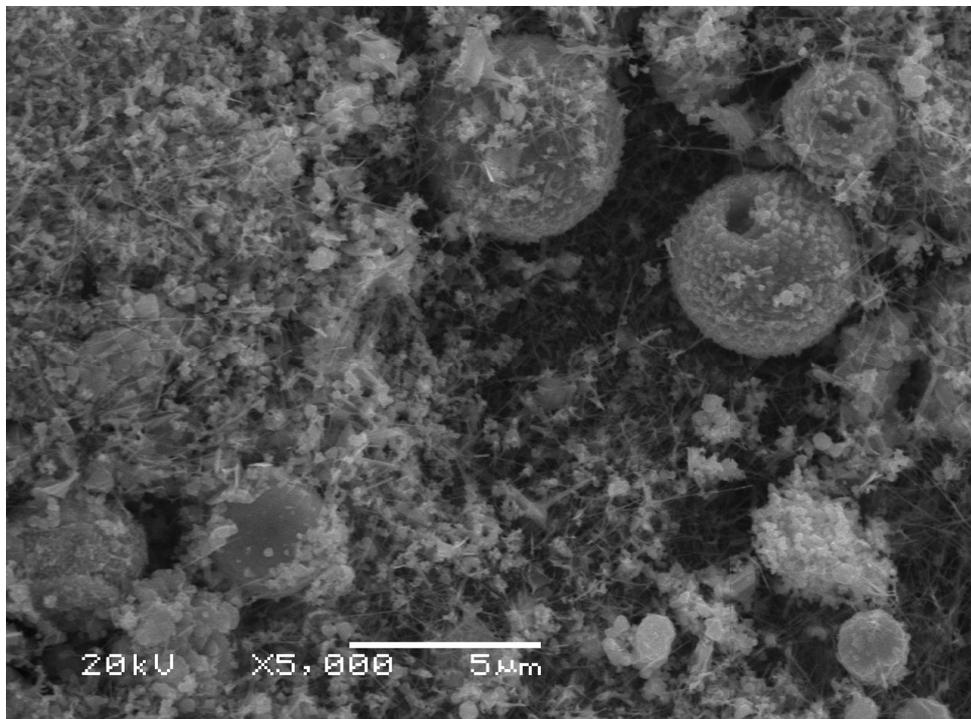


Figura 6.17. Imagem de MEV das partículas sintetizadas a 900°C, com massa inicial de 10g de Zn, injeção de gás argônio de 3 L/min, ar comprimido de 3 L/min, injetado a 660mm do zinco metálico.

A Figura 6.17 apresenta o produto da síntese da reação realizada mais distante da injeção de ar comprimido (660 mm), onde se pode observar grandes esferas de zinco metálico em meio as nanoestruturas de ZnO, maiores e em maiores quantidades do que no produto da reação apresentado na Figura 6.14. O baixo rendimento (e o prolongado tempo de reação) indica que o fluxo de oxigênio foi insuficiente para a completa reação.

Outro tipo de variação de posição adotada foi a localização do cadinho dentro do tubo de quartzo, chamou-se de zona 1 a região onde o cadinho localiza-se entre -25 mm e -100 mm (em direção a injeção de argônio) considerando como zero o ponto no centro do tubo (ver Figura 5.3). A zona 2 está localizada exatamente sobre o ponto zero, entre -100 e 100 mm; e a zona 3, entre +100 e +250 mm (próximo a injeção de ar comprimido). Foi realizada uma síntese em cada uma destas 3 regiões sobre as seguintes condições, 950°C de temperatura, 3 L/min de fluxo de argônio e de ar comprimido injetado, e a massa de zinco metálico de 10g. Na zona 1, a reação ocorreu sem a formação de zinco solidificado nas paredes do tubo, porém sua duração foi de 2580 segundos. Na reação realizada na zona 2, pode-se perceber um pouco de zinco metálico agregado nas paredes do tubo, entretanto a duração da reação foi de apenas 640 segundos. Na zona 3, não ocorreu a reação de síntese do ZnO, provavelmente devido a temperatura insuficiente, pois esta encontra-se próximo a cavidade aberta ao ambiente do tubo e portanto, a uma temperatura significativamente mais baixa.

6.1.4. Quantidade inicial de Zn precursor

A influência da quantidade inicial de zinco metálico no processo foi investigada. As amostras sintetizadas com fluxo de argônio de 3 L/min e fluxo de ar comprimido em 3L/min, a 900°C, tiveram a quantidade de zinco metálico colocado no forno variado em 2,5g, 5g, 10g, 20g, e 30g.

A Figura 6.18 apresenta a variação da quantidade de zinco metálico colocado no sistema e sua relação com o tempo e o rendimento da reação, a uma temperatura de síntese de 900°C e fluxos de gases fixados em 3 L/min, tanto para argônio quanto para o ar comprimido. Considerando diferentes valores de zinco metálico, pode-se perceber a relativa uniformidade de rendimento proporcional a quantidade de material utilizado como precursor e a quantidade de produto obtido, exceto na reação onde foram utilizados 30g de zinco metálico. Mostrou-se também proporcional o tempo de reação que cresce linearmente com a quantidade de material colocada no sistema.

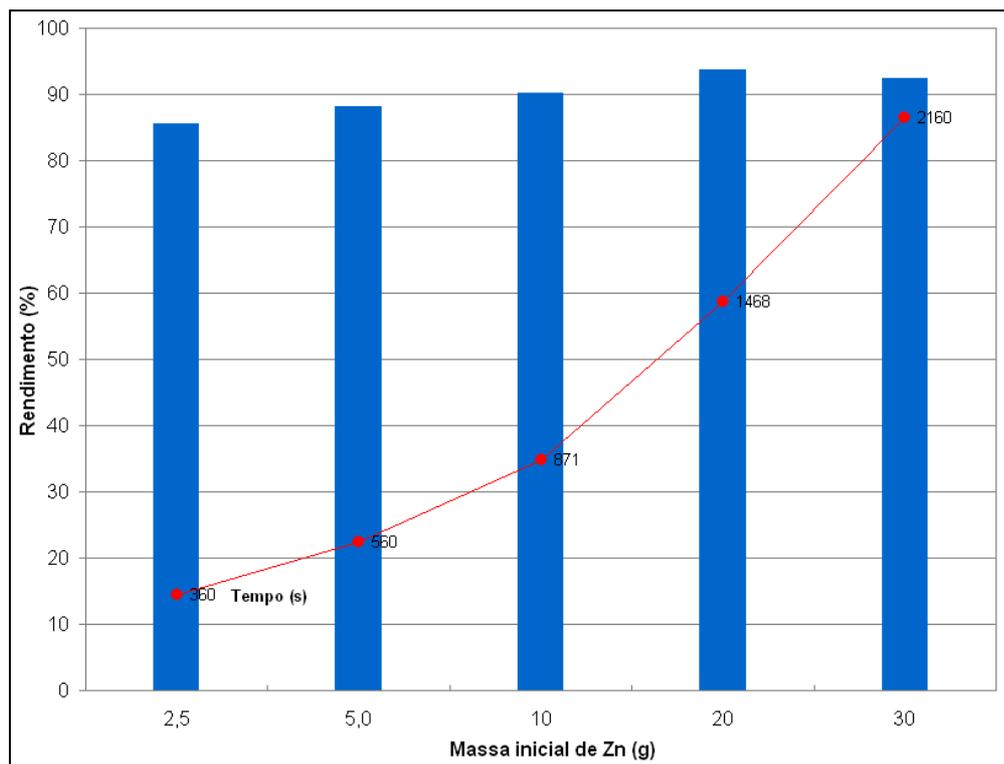


Figura 6.18. Variação da quantidade de zinco metálico colocado no sistema e sua relação com o tempo e o rendimento da reação. A temperatura de síntese foi de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.

A Figura 6.19 apresenta a morfologia das amostras sintetizadas com fluxo de argônio de 3 L/min e fluxo de ar comprimido em 3L/min, a 900°C, onde se utilizou 2,5g de zinco como material precursor. A Figura 6.20 apresenta as partículas formadas na síntese onde se utilizou 5g de Zn. Percebe-se a formação prioritária de placas. A Figura 6.21 apresenta os tetrapodos e agulhas de ZnO na síntese a partir de 10g de Zn. A reação com 20g de Zn metálico como precursor resultou em partículas com uma morfologia bastante desuniforme: partículas grandes e pequenas de diversos formatos, conforme mostra a Figura 6.22. A Figura 6.23 apresenta a morfologia da síntese realizada com 30g de Zn, que teve um longo tempo de duração e apresentou estruturas grandes no formato de placas, sustentando os tetrapodos de dimensões nanométricas.

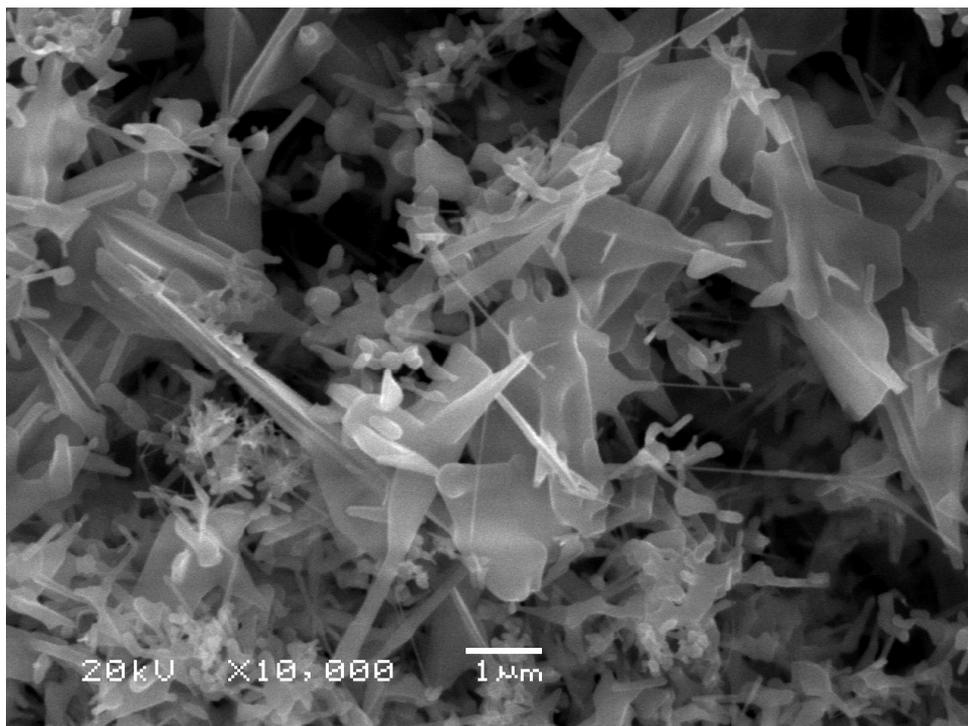


Figura 6.19. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 2,5g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.

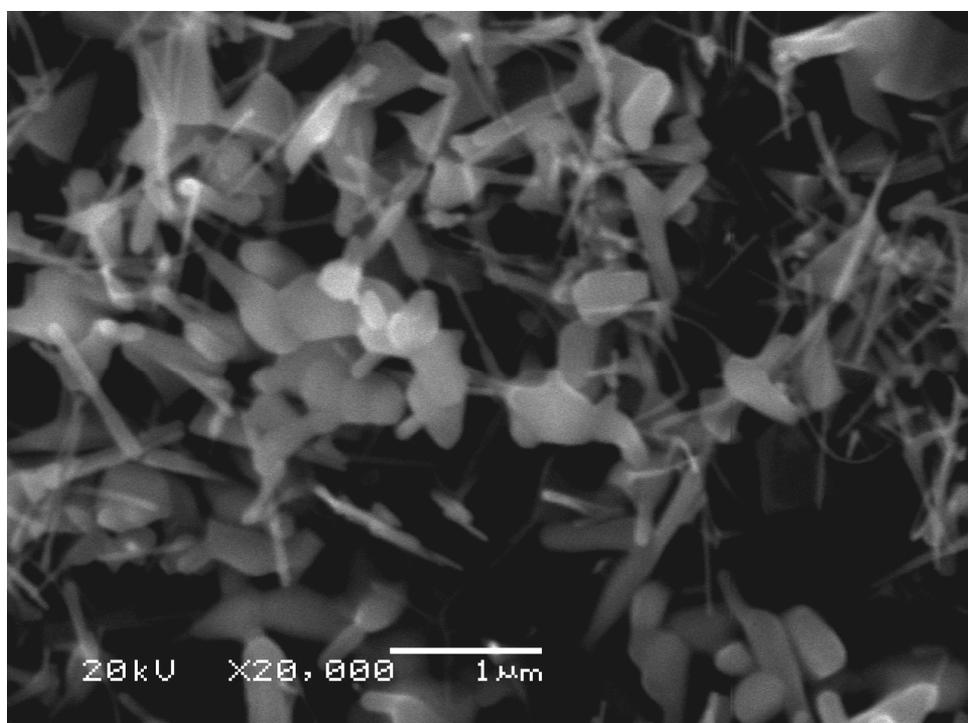


Figura 6.20. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 5g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.

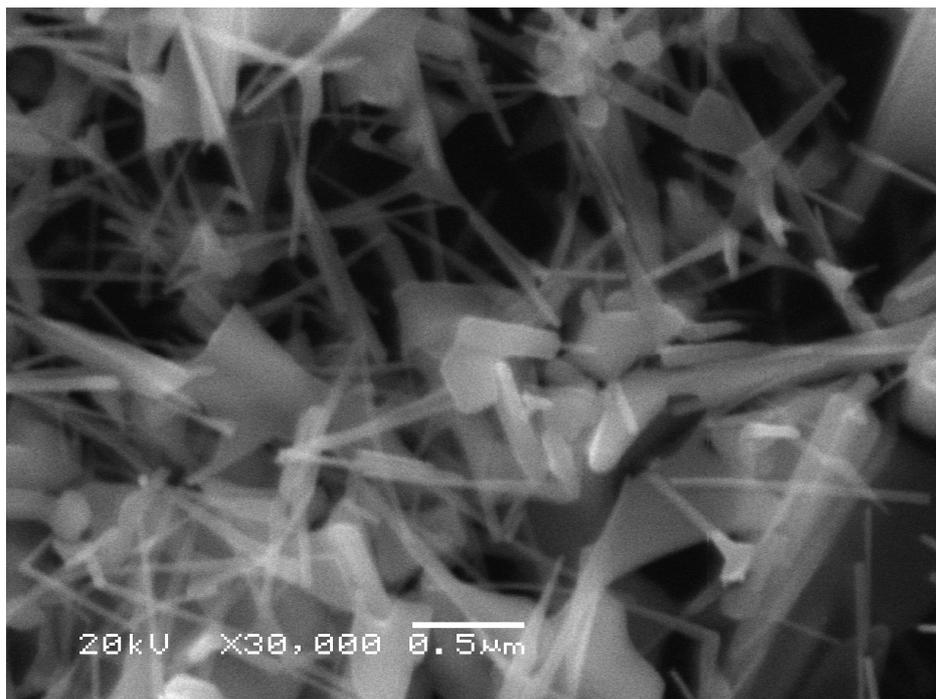


Figura 6.21. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 10g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.

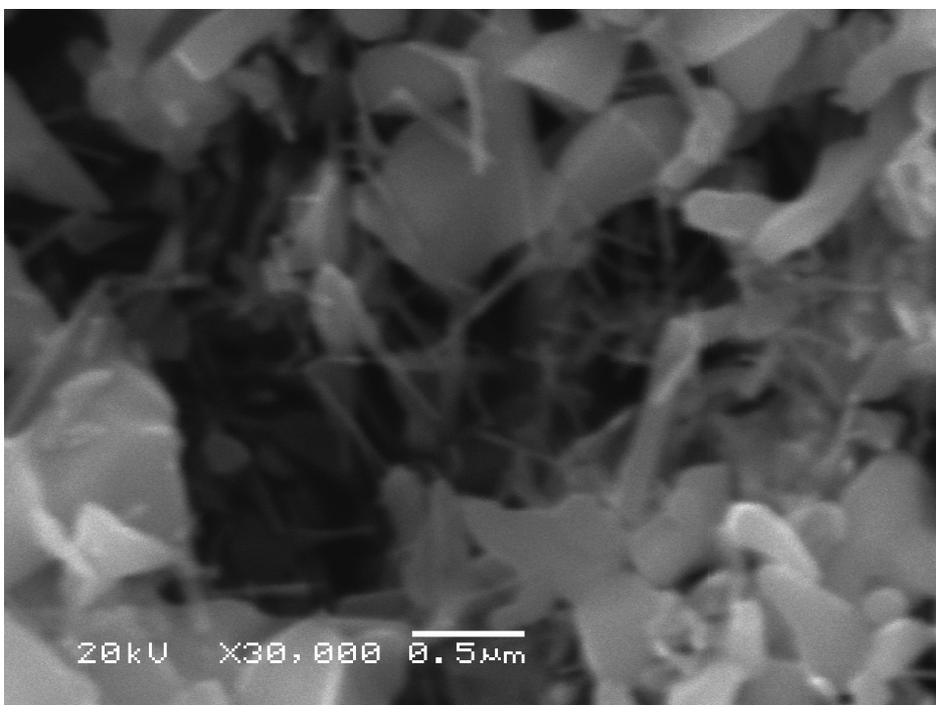


Figura 6.22. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 20g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.

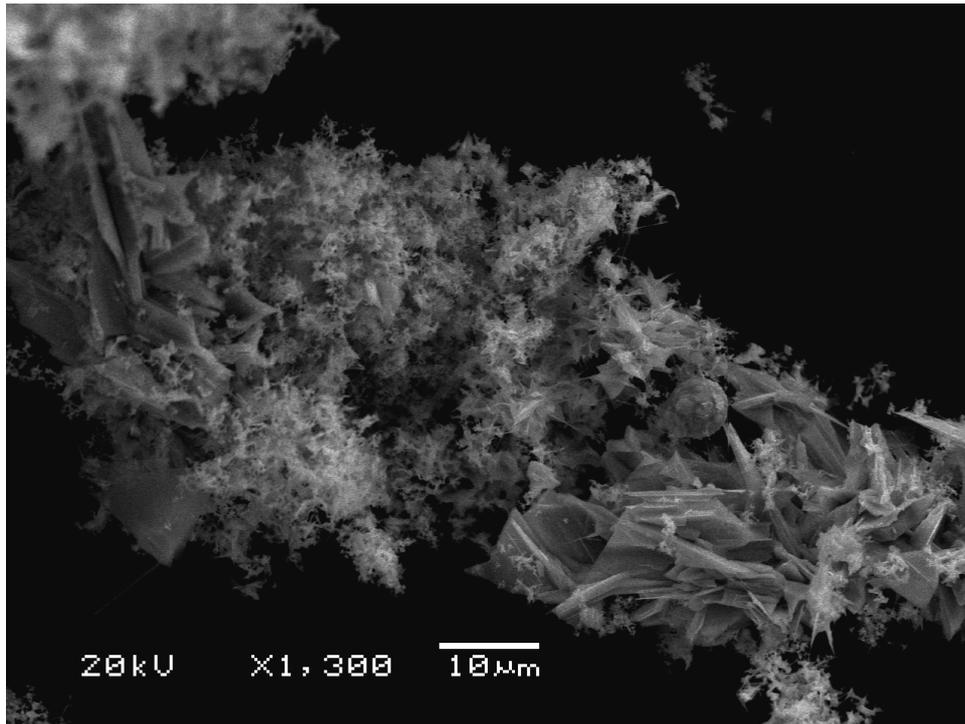


Figura 6.23. Imagem de MEV das partículas sintetizadas com massa inicial de 30g de Zn metálico. Temperatura de síntese de 900°C e os fluxos de gases fixados em 3 L/min tanto para argônio quanto para o ar comprimido.

6.1.5. Temperatura de síntese

A influência da temperatura de síntese foi investigada, tendo-se mantido constantes os fluxos de gases (3 L/min de argônio e 3 L/min de ar comprimido) e a quantidade de precursor (10 g de zinco metálico). Foi analisado o tempo de síntese e o rendimento da reação, conforme apresentado na Figura 6.24, onde se percebe que o rendimento não foi variado de forma considerável e o tempo de reação demonstra uma acentuada diminuição com o aumento de temperatura. A síntese realizada a 850°C teve uma duração consideravelmente alta, provavelmente devido à temperatura insuficiente para a reação. O aumento da temperatura de síntese fez com que o tempo de reação diminuisse significativamente (de 1920s a 850°C, a 395s a 1050°C) o que era de se esperar, já que a relação taxa de reação em função da temperatura é regida pela Equação de Arrhenius, pela qual é possível calcular a variação da constante de velocidade de uma reação química com a temperatura. A Equação de Arrhenius é determinada por:

$$K = Ae^{(-Ea/RT)} \quad \text{Equação 6.1}$$

Onde K é a constante de velocidade; A é a constante pré-exponencial (depende, dentre outros,

da área de contato); E_a é a energia de ativação; R é a constante dos gases e T é a temperatura da reação.

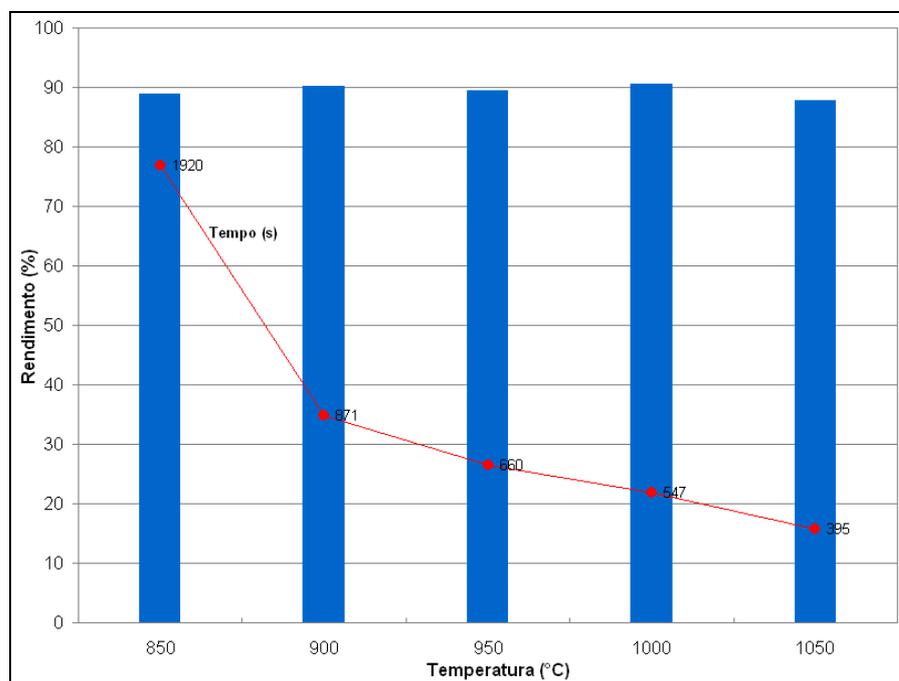


Figura 6.24. Variação da temperatura de sistema analisando sua relação com o tempo e o rendimento da reação. Fluxo de argônio 3 L/min de argônio, fluxo de ar comprimido 3 L/min e 10 g de Zn metálico como precursor.

A Figura 6.25 a 6.29 apresenta a morfologia dos pós obtidos nas sínteses realizadas onde se variou a temperatura de 850 a 1050°C, respectivamente. Pela Figura 6.25, percebe-se a formação de bastões de espessura mais larga e algumas agulhas de ZnO, provavelmente devido a baixa temperatura de síntese que não propiciou a atmosfera necessária para o crescimento dos tetrapodos. A Figura 6.26 apresenta a morfologia de placas e agulhas, porém em algumas regiões formaram-se os tetrapodos, mostrando assim a falta de uniformidade das partículas formadas nas condições de 900°C. Na Figura 6.27, pode-se ver a morfologia das partículas formadas a 950°C, onde é possível observar nanoestruturas em formato de tetrapodos, mas também bastões mais largos. A morfologia dos pós sintetizados a 1000°C pode ser vista na Figura 6.28, com formatos de placas e bastões. A Figura 6.29 apresenta a morfologia das estruturas que foram obtidas na síntese realizada a 1050°C, onde as partículas têm formato preponderante de placas e dimensões bastante superiores às obtidas nas sínteses com temperaturas inferiores.

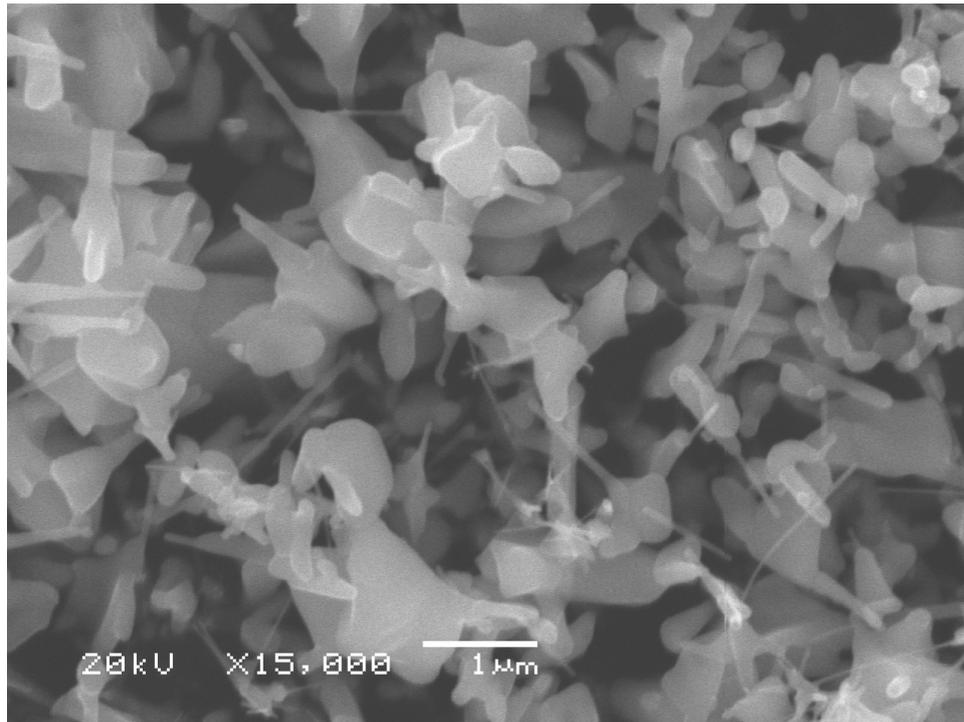


Figura 6.25. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 850°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.

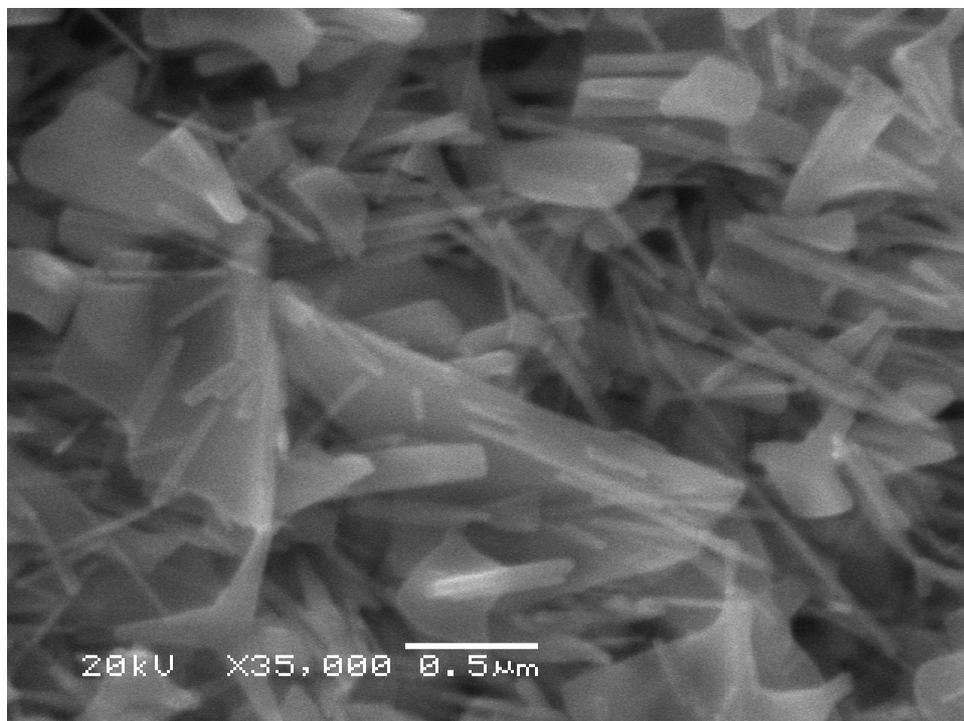


Figura 6.26. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 900°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.

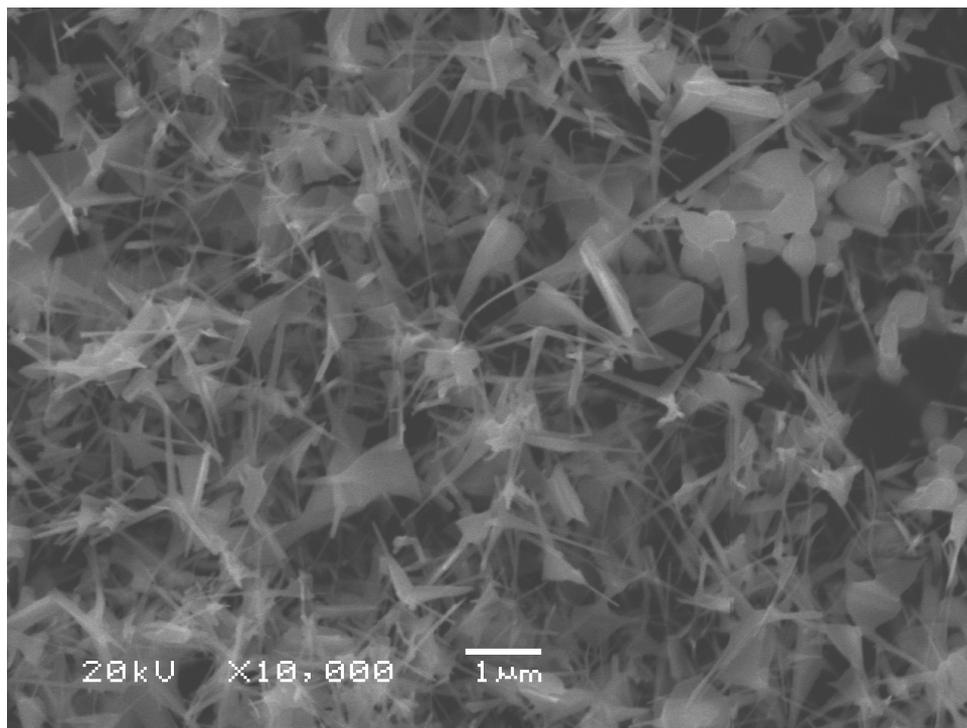


Figura 6.27. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 950°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.

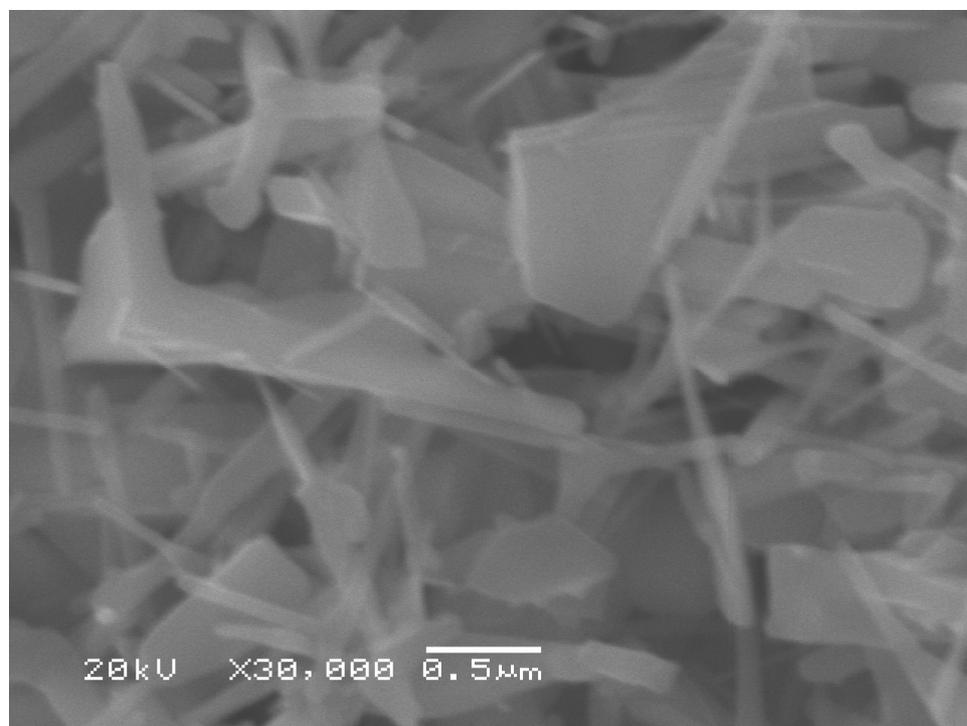


Figura 6.28. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 1000°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.

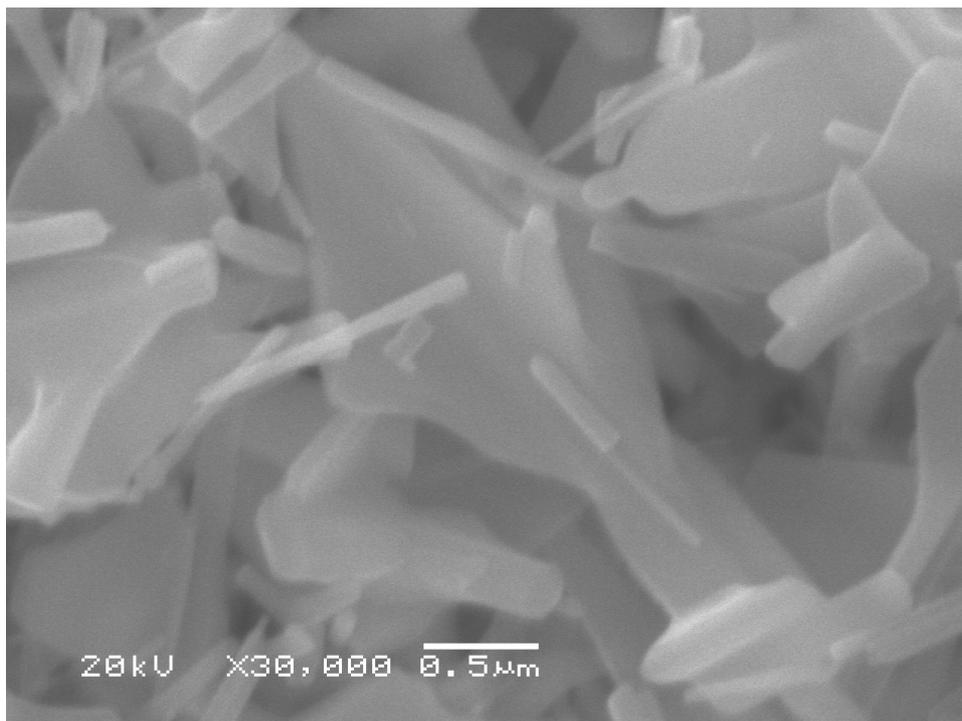


Figura 6.29. Imagem de MEV do pó sintetizado à temperatura de síntese de 1050°C, a partir de 10 g Zn metálico, com fluxo de argônio e ar comprimido foi de 3 L/min.

6.2. CARACTERIZAÇÃO

As partículas de ZnO obtidas por eveporação térmica foram caracterizadas quanto ao seu tamanho e quanto a sua atividade catalítica, onde se inclui a análise da área superficial e do *band gap* do ZnO.

6.2.1. Tamanho de partícula

Com o auxílio do *software* Image Tool foi realizada a medida do tamanho de partícula do ZnO em imagem feita com o auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão (MET). A amostra medida foi obtida em uma síntese realizada a 900°C com fluxo de argônio de 5 L/min e injeção de ar comprimido de 3 L/min (Figura 6.30) e 5 L/min (Figura 6.31). Os valores obtidos alcançaram 275nm para o comprimento e 43nm para a largura no primeiro caso e 1130 nm a 17 nm no segundo caso.

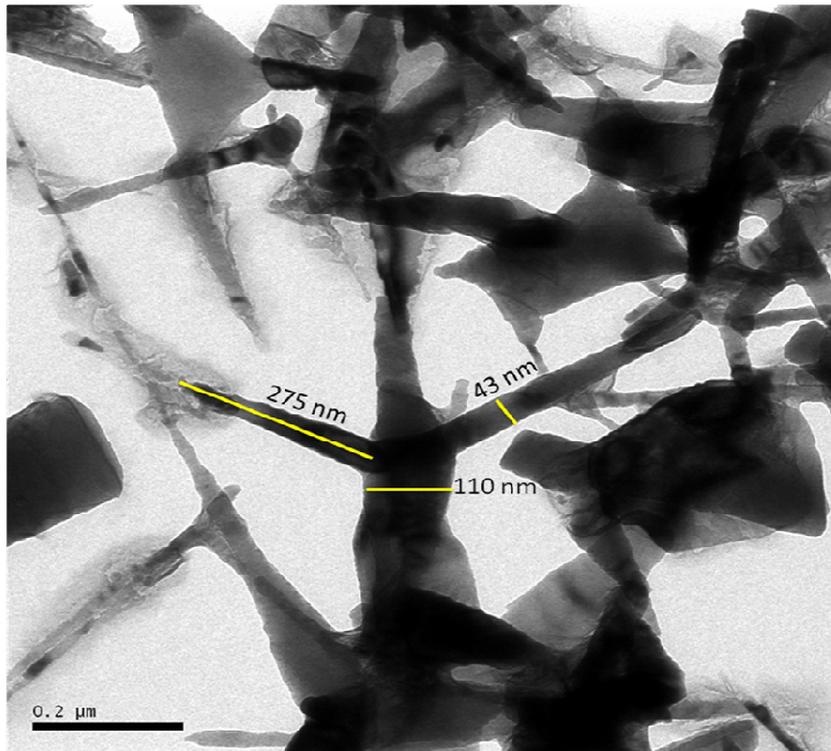


Figura 6.30. Determinação do tamanho da partícula, com auxílio do *software* Image Tool, pela imagem obtida via MET pó obtido na síntese realizada a 900°C, com fluxo de argônio de 5 L/min e injeção de ar comprimido de 3 L/min.

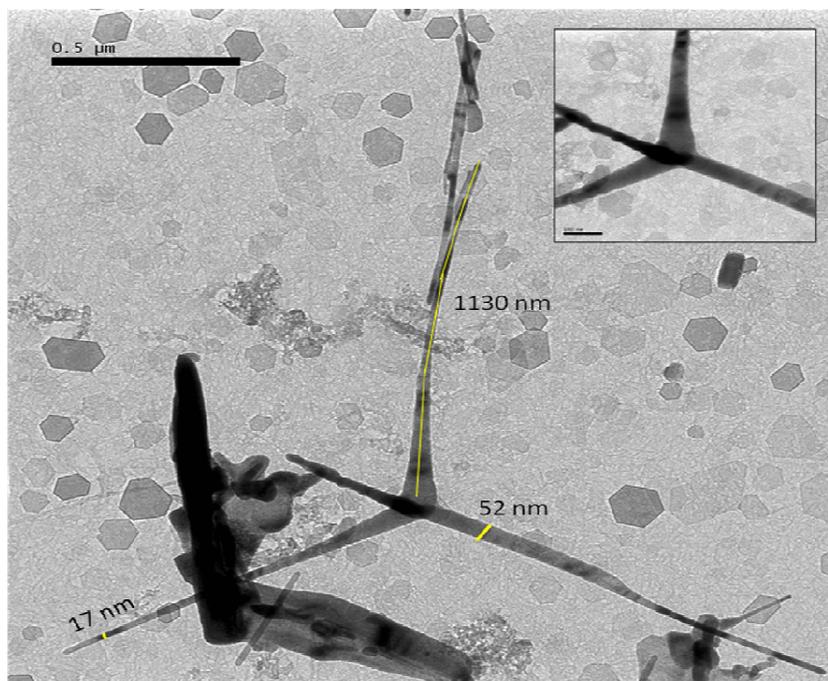


Figura 6.31. Determinação do tamanho da partícula, com auxílio do *software* Image Tool, pela imagem obtida via MET pó obtido na síntese realizada a 900°C, com fluxo de argônio de 5 L/min e injeção de ar comprimido de 5 L/min.

6.2.2. Atividade fotocatalítica

Foram utilizados nos ensaios de atividade fotocatalítica os pós de ZnO obtidos a 900°C, com 10 g de Zn metálico como precursor, e fluxo de argônio de 5 L/min e de ar comprimido, variando de 1 a 5 L/min. A Tabela 6.2 apresenta a variação da área superficial e do *band gap* determinados para esses pós, como sintetizados. O resultado obtido para o tempo máximo de transmitância para todos os pós analisados foi de 15 min, o mesmo valor obtido para o ZnO padrão comercial (13 m²/g) .

Uma possível explicação para os resultados obtidos é que tanto os pós sintetizados, como o ZnO padrão, apresentam áreas superficiais na mesma ordem de grandeza e *band gap* similares.

Tabela 6.2. Área superficial e *band gap* determinados para os pós, como sintetizados, a 900°C, com 10 g de Zn metálico como precursor, e fluxo de argônio de 5 L/min e de ar comprimido, variando de 1 a 5 L/min.

Fluxo de ar comprimido (L/min)	Área Superficial (m ² /g)	<i>Band gap</i> (eV)
1	11	3,29
2	12	3,30
3	13	3,30
4	9	3,30
5	21	3,30

O gráfico da Figura 6.32 apresenta a variação da transmitância para os pós que variaram o fluxo de argônio de 1 a 5 L/min, mantendo-se constante o fluxo de ar comprimido (3 L/min), com temperatura de síntese de 900°C e 10 g de Zn metálico como precursor. A Tabela 6.3 apresenta a variação da área superficial e do *band gap* determinados para esses pós, como sintetizados.

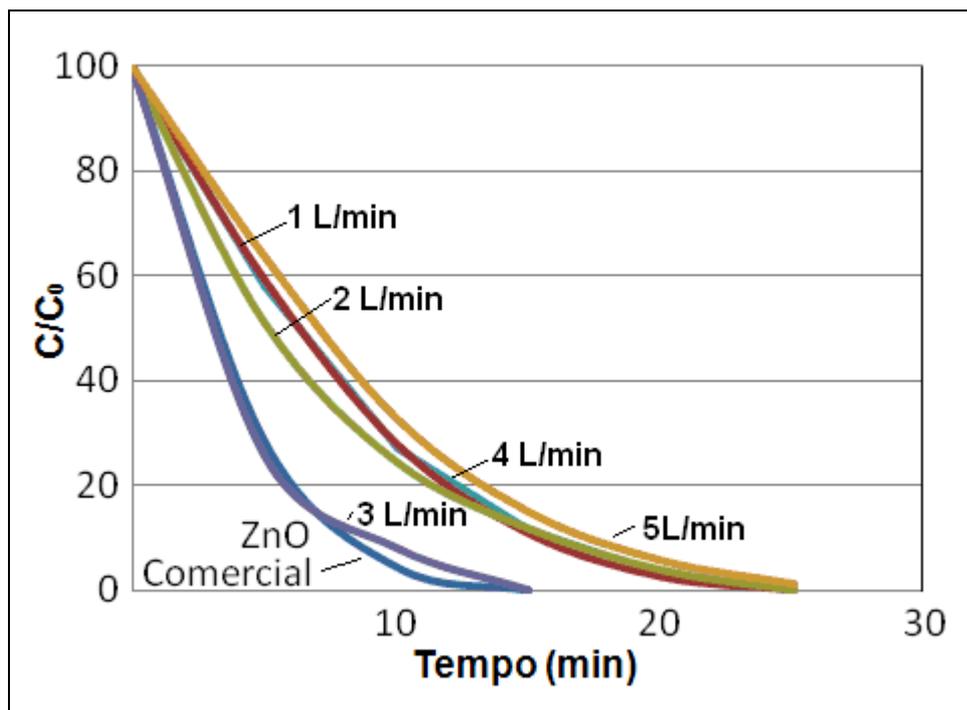


Figura 6.32. Variação da concentração relativa do corante (C/C_0) para os pós que variaram o fluxo de argônio de 1 a 5 L/min, mantendo-se constante o fluxo de ar comprimido (3 L/min), com temperatura de síntese de 900°C e 10 g de Zn metálico como precursor.

Tabela 6.3. Área superficial e *band gap* determinados para os pós, como sintetizados, a 900°C , com 10 g de Zn metálico como precursor, e fluxo de ar comprimido de 3 L/min e de argônio, variando de 1 a 5 L/min.

Fluxo de argônio (L/min)	Área Superficial (m^2/g)	<i>Band gap</i> (eV)
1	5	3,28
2	7	3,30
3	8	3,29
4	15	3,30
5	22	3,30

Os resultados obtidos indicam uma significativa diferença de atividade catalítica para os pós de ZnO comercial e o obtido com fluxo de 3 L/min de argônio, em relação aos pós sintetizados com os fluxos de argônio de 1, 2, 4 e 5 L/min. Não é possível explicar esses resultados só com base na área superficial e valores de *band gap* para esses pós. Eventualmente, essa diferenciação pode estar relacionada ao fenômeno de fotocorrosão, que é

mencionada por alguns autores como fator de degradação da atividade fotocatalítica do ZnO. Assim, o ZnO perderia sua eficiência quando é iluminado com luz UV (DIJKEN *et al.*, 2009 *apud* YASSITEPE, 2008). Outra possibilidade seria a presença de Zn metálico nas amostras analisadas, causando assim discordâncias no resultado obtido.

Da mesma forma, a mesma suposição pode ser feita na avaliação da atividade fotocatalítica dos pós obtidos na síntese a diferentes temperaturas (850°C, 900°C, 950°C, 1000°C e 1050°C, utilizando 10 g de Zn metálico como precursor e fluxo de argônio e de ar comprimido mantidos a 3 L/min, que indicou um comportamento diferenciado entre os pós investigados. O gráfico da Figura 6.33 apresenta os gráficos obtidos de diminuição da transmitância com o tempo para esses pós, em comparação com o ZnO comercial. A Tabela 6.4 apresenta a variação da área superficial e do *band gap* determinados para esses pós, como sintetizados.

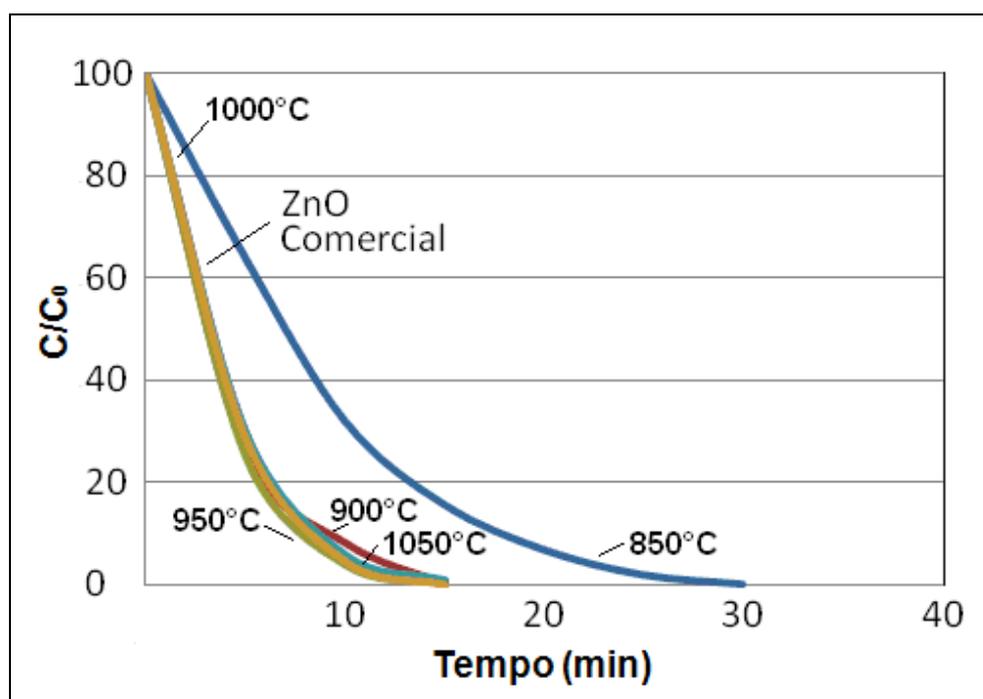


Figura 6.33. Variação da concentração relativa do corante (C/C_0) em função da temperatura de síntese de ZnO, com fluxo de argônio e de ar comprimido de 3 L/min e 10 g de Zn metálico como precursor.

Tabela 6.4. Área superficial e *band gap* determinados para os pós, como sintetizados, em função da temperatura de síntese, com fluxo de argônio e de ar comprimido de 3 L/min e 10 g de Zn metálico como precursor.

Temperatura de síntese (°C)	Área Superficial (m ² /g)	<i>Band gap</i> (eV)
850	14	3,29
900	8	3,29
950	19	3,30
1000	12	3,29
1050	15	3,28

7. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem inferir as seguintes conclusões:

-Quanto à obtenção de pós nanoestruturados de ZnO:

Foi possível a obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco produzidas através da técnica de evaporação térmica. Entre os parâmetros variados, pode-se perceber a influência direta na morfologia do material ao modificar a temperatura de síntese. O tempo de reação é diretamente proporcional a esse fator.

Outro parâmetro importante foi a quantidade de zinco metálico utilizado para a oxidação, comprovando que aumentar a quantidade de precursor faz com que a reação não ocorra de forma completa e provoca uma falta de uniformidade na formação das partículas.

Os gases injetados tiveram grande relação com a morfologia resultante e com a eficiência da reação, tanto a quantidade de oxigênio na reação para a oxidação do precursor quanto a quantidade de argônio utilizada como gás de arraste das partículas, mostraram-se fatores fundamentais no processo, e apontaram que não é possível obter a nanoestrutura se estes não estiverem presentes em quantidade suficiente.

A morfologia das partículas variou nos testes realizados. Quando foi injetado pouco ar comprimido os particulados apresentaram-se de forma menos homogênea coexistindo com partículas de zinco metálico remanescente. A morfologia apresentou-se mais homogênea com uma injeção maior de oxigênio. A quantidade de argônio também mostrou influência, resultando em uma estrutura de placas quando injetado em quantidades menores e partículas mais irregulares quando injetado a valores mais elevados. Para valores intermediários, a morfologia preponderante foi a de tatrâpodos.

-Quanto ao tamanho de partícula e à atividade fotocatalítica:

Foi possível determinar por MET as dimensões para as partículas de ZnO sintetizadas com os resultados variando de 1130 nm a 17 nm, conforme a dimensão (comprimento, largura) considerada.

A avaliação da atividade fotocatalítica indicou um comportamento bastante similar ao ZnO comercial utilizado como padrão, para os pós obtidos com variação de fluxo de ar comprimido, o que pode ser explicado pela área superficial e valores de *band gap*. No

entanto, houve uma significativa diferença de variação de atividade fotocatalítica para pós de ZnO, sintetizados a diferentes fluxos de argônio ou a diferentes temperaturas de síntese, que não puderam ser explicados pelas características de área superficial e valores de *band gap* e que então foram imputados supostamente à fotocorrosão ou fenômeno de degradação da atividade fotocatalítica de ZnO, a exemplo do relatado na literatura por outros autores.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a realização deste trabalho, pode-se sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

-Aprimoramento do reator utilizado para obtenção das nanoestruturas, com um controle mais preciso de temperatura interior em diversas áreas, modificação no tubo de quartzo, buscando diminuir a turbulência interna dos gases, e melhora no sistema de coleta visando diminuir perdas;

-Funcionalização das nanoestruturas de óxido de zinco obtidas para sua incorporação em matrizes poliméricas, buscando reforço nanoestrutural (nanocompósitos);

- Avaliar os benefícios e os danos que a produção de óxido de zinco nanoestruturado e que os nanocompósitos criados aportam no impacto ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, A. K.; **Obtenção de Micro e Nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*: Caracterização de Propriedades e Atividade Fotocatalítica**. Tese de Doutorado. Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2008.

ARIAS, S. E. G.; **“Nanoestruturas de ZnO Altamente Luminescentes: Síntese e Caracterização”** - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-RIO- 2007.

ATIKINS, P.; e JONES, L.; **“Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente”**. Editora Artmed, 2001.

BACSA, R.; KIHN Y.; VERELST M.; DEXPERT J.; BACSA W.; SERP P.; **“Large scale synthesis of zinc oxide nanorods by homogeneous chemical vapour deposition and their characterization”**. **Surface & Coatings Technology** n.201, p. 9200–9204, 2007.

BANERJEE, D. *App. Phys. Let.*, 83, 2061 (2003).

BEHNAJADY, M.A.; MODIRSHAHLA, N.; HAMZAVI, R.; **“Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst”**. **Journal of Hazardous Materials**, n. 133, p.226–232, 2006.

BENDER M., GAGAOUDAKIS E., DOULOUFAKIS E., NATSAKOU E., KATSARAKIS N., CIMALLA V., KIRIAKIDIS G., FORTUNATO E., NUNES P., MARQUES A., MARTINS R.; **“Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing”**. **Thin Solid Films**, n.418, p. 45-50, 2002.

CAO, G. ; **“Nanostructures and nanomaterials, Synthesis, Properties, and Applications”**. 1^a ed., **Imperial College Press**, Londres, 2004.

CHAKRABARTI, S., DUTTA B., **“Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst”**. **Journal of Hazardous Materials** n.112, p. 269–278, 2004.

CHENG, H.; CHENG, J.; ZHANG, Y.; WANG, Q.; **“Large-scale fabrication of ZnO micro-and nano-structures by microwave thermal evaporation deposition”**. **Journal of Crystal Growth** n.299, p.34–40, 2007.

CHMIELEWSKI, A. G.; MICHALIK, J.; BUCZKOWSKI, M.; CHMIELEWSKA, D. K. ; **“Ionising radiation in nanotechnology”**. **Nuclear Instruments and Methods in Physics**

Research B n. 236, p. 329–332, 2005.

CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K.; “*Transparent conductors—A status review*”. **Thin Solid Films**, n.102, p.1-46, 1983.

DA DALT, S., **Síntese por combustão em solução de MgFe₂O₄ nanoestruturado utilizando anidrido maleico como combustível e sua caracterização estrutural e magnética**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2008.

DERSTROFF, V.; TREMEL, W.; REGELSKY, G.; GÜNNE; J. S. A. D.; ECKERT, H.; “*Syntheses, crystal structures, and solid state NMR investigations of K₄M₂P₆S₂₅ and K₃M₂P₅S₁₈ (M=Ti, Sn)*”. **Solid State Sciences**, n.4, p.731-745, 2002.

DONNET , J.B.; BANSAL, R.C.; WANG, M.J., *Carbon* **Black Science and Technology n. 2**, 1993.

EDELSTEIN, A. S.; CAMMARATA, R. C.; “*Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*”. **Physics Publishing**, 1996.

EDUCAR-USP. [on line] Disponível em: [:// www.educar.sc.usp.br/optica/espectro.gif](http://www.educar.sc.usp.br/optica/espectro.gif)

FISICA-UFPR. [on line] Disponível em: <http://www.fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/cap2/cap2-2.html>. Acesso em fevereiro de 2010.

FENG, L.; LIU, A.; LIU, M.; MA, Y.; WEI, J.; MAN, B.; “*Fabrication and characterization of tetrapod-like ZnO nanostructures prepared by catalyst-free thermal evaporation*”. **Materials Characterization**, n. 61, p. 128-133, 2010.

GEOCITIES, 2010; [on line] <http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html> acesso em fevereiro de 2010.

GUANGTAO, Y., *et al. App. Surf. Sci., In Press, Manuscrito aceito, (2009)*.

GUAÑO, S. E.; SOLÓRZANO, I. G.; MOURA, F.J.; “*Nanoestruturas de ZnO Altamente Luminescente: Síntese e Caracterização*”. **Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 93p**, Dissertação de mestrado, 2007.

HARIHARAN, C.; “*Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited*”. **Applied Catalysis A: General**, n.304, p. 55-61, 2006.

HERNMANN, J. M.; “*Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications*

to the removal of various types of aqueous pollutants”. **Catalysis Today** n.53, p. 115-129. 1999.

HPS. [on line] Disponível em: <http://www.hps.org/hpspublications/articles/uv.html>

IF-UFRGS. [on line] Disponível em: <http://www.if.ufrgs.br/oei/stars/espectro.htm>.

IP, K.; THALER, G. T.; YANG, H.; HAN S. Y.; LI Y.; NORTON D. P.; PEARTON S. J.; JANG S.; REN F.; “Contacts to ZnO”. **Journal of Crystal Growth** n.287, p.149–156, 2006.

JAYALAKSHMI, M., *et al.* Int. J. Electrochem. Sci., 3, 96 (2008).

KHAN, A., *et al.* Physica E, 33, 88 (2006).

KÖSTLIN, H.; FRANK, G.; “Optimization of transparent heat mirrors based on a thin silver film between antireflection films”. **Thin Solid Films** n.89, p. 287-293, 1982.

LEE, J. H.; KO, K.; PARK, B.; “Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol–gel method”. **Journal of Crystal Growth**, n.247, p.119-125, 2003.

LIU, W. C.; CAI, W.; “Synthesis and characterization of ZnO nanorings with ZnO nanowires array aligned at the inner surface without catalyst”. **Journal of Crystal Growth** n.310, p. 843–846, 2008.

MARTO, J.; MARCOS, P. S; TRINDADE, T.; LABRINCHA, J.A.; “Photocatalytic decolouration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles”. **Journal of Hazardous Materials**, n. 163, p. 36–42, 2009.

MEDHAUG, I.; OLSETH, J.A.; REUDER, J.; “UV radiation and skin cancer in Norway”. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, n. 96, p.232–241, 2009.

MILLS, A.; HUNTE, S. L.; “An overview of semiconductor photocatalysis”. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, n. 108, p.1-35, 1997.

MITRA, S.; SRIDHARAN, K.; UNNAM, J.; GHOSH, K.; “Synthesis of nanometal oxides and nanometals using hot-wire and thermal CVD”. **Thin Solid Films** n.516, p. 798–802, 2008.

MURUGANANDHAM, M.; CHEN, I.S.; WU, J.J.; “Effect of temperature on the formation of macroporous ZnO bundles and its application in photocatalysis”. **Journal of**

Hazardous Materials, n. 172, p. 700–706, 2009.

OAKES, J. E; GRATTON, P.; “*Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution*”. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, p. 2563–2568, 1998.

OSBORNE, J. M.; RANKIN, W.J.; McCARTHY, D.J.; SWINBOURNE, D.R.; “*The Oxidation of Zinc Vapor in CO-CO₂-N₂ Gas Mixtures*”. **Metallurgical And Materials Transactions B n. 32b**, 2001.

PARK, J. H., *et al.* Thin Solid Films, 517, 4432 (2009).

PARK, N.; HAN, G. B.; LEE, J. D.; RYU, S. O.; LEE, T. J.; CHANG, W. C.; CHANG C. H.; “*The growth of ZnO nano-wire by a thermal evaporation method with very small amount of oxygen*”, **Current Applied Physics n. 6**, p. 176-181, 2006.

PASCHOALINO, M. P.; “**Utilização da fotocatalise heterogênea na desinfecção de atmosferas confinadas**”. - Dissertação Mestrado - Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - 2006.

POKROPIVNY, V. V.; SKOROKHOD, V.V. ; “*Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science*”. **Materials Science and Engineering n. 27**, p. 990–993, 2007.

REVISTA PLÁSTICO MODERNO, Ed., 379, de Maio 2006.

RODRIGUEZ, J. A., *et al.*; J. Am. Chem. Soc., n. 124, p. 5247, 2002.

RODRIGUEZ, J. A.; FERNANDEZ-GARCIA, M. “*Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials*”, **JohnWiley & Sons, Inc. Hoboken**, 2007.

SAUNDERS, R.B., MCGLYNN, E., BISWAS, M., HENRY, M.O. “*Thermodynamic aspects of the gas atmosphere and growth mechanism in carbothermal vapour phase transport synthesis of ZnO nanostructures*”. **Thin Solid Films**, Available online, 2009.

SAWAI, J.; “*Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay*”, **Journal of Microbiological Methods**, n. 54, p. 177-182, 2003.

SCHMIDT, H.; “*Chemical Routes to nanostructured materials*”. **Materials Science and Technology n. 16**, p. 1356-1358, (2000).

SILVA, F. V.; “**Aplicação da Fotocatálise Heterogênea para Degradação de**

Benzeno e Fenol em um Reator Contínuo do Tipo Labirinto” - Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Química – UFRGS -2007.

SRINIVASAN, G., *J. Cryst. Res. Technol.* 41, 893 (2006).

SUYAMA, Y.; TOMOKIYO, Y; MANABE, T.; TANAKA, E. “*Shape and Structure of Zinc Oxide Particles Prepared by Vapor-Phase Oxidation of Zinc Vapor*”. **J. Am. Ceram. Soc.**, n. **71**, p. 391-95, 1988.

TANG, W. Z.; e AN, H. A.; “*UV/TiO₂ Photocatalytic Oxidation of Commercial Dyes in Aqueous Solutions*”. **Chemosphere**. n. **31**, 1995.

TOMASEK, A. J. e WAL, R. L.V; “*Soot nanostructure: dependence upon synthesis conditions*”. **Combustion and Flame**, n. **136**, p. 129-140, 2004.

TONIOLO J. C., **Síntese de Pós de Alumina Nanocristalina por Combustão em Solução**. Dissertação de Mestrado. Departamento de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2004.

ULLAH, R.; DUTTA, J.; “*Photocatalytic activities of ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical techniques*”. **IEEE-ICET, 2nd International Conference on Emerging Technologies Peshawar**, Pakistan 13-14, 2006.

WANG, L., *et al.* *Mater. Chem. and Phys.*, n.115, p.547, 2009.

WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q.; “*Growth of nanowires*”. **Materials ‘Science and Engineering n.60**, p. 1–51, 2008.

WANG, X.; DING, Y.; SUMMERS, C. J.; WANG, Z. L.; “*Large-Scale Synthesis of Six-Nanometer-Wide ZnO Nanobelts*”, **J. Phys. Chem. B n.108**, p. 8773-8777, 2004.

WANG, Z. L.; “*Nanostructures of zinc oxide*”, **Materials Today n.7**, p. 26–33, 2004b.

WANG, Z. L.; “*Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications*”, **J. Phys.: Condens. Matter n.16**, p. 829–858, 2004a.

XU, F. *et al.*; “*Flame synthesis of zinc oxide nanowires*”. **Chemical Physics Letters n.449**, p. 175–181, 2007.

YANG, J., *et al.* *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 2196 (2006).

YASSITEPE, E.; YATMAZ, H.C.; OZTURK, C.; OZTURK, K.; DURAN, C.;

“Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions”. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry** n. 198, p. 1–6, 2008.

YI, G.C.; WANG, C.; PARK, W.I.; *“ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications”*. **Semiconductor Science and Technology**, n.20, p.22, 2005.