

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de
CaZn₂(OH)₆.2H₂O Obtidos a Partir do Método Hidrotermal-
Microondas**

CAMILA SOARES XAVIER

Tese de Doutorado

2010

CAMILA SOARES XAVIER

Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Obtidos a Partir do Método Hidrotermal-Microondas

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Araraquara
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

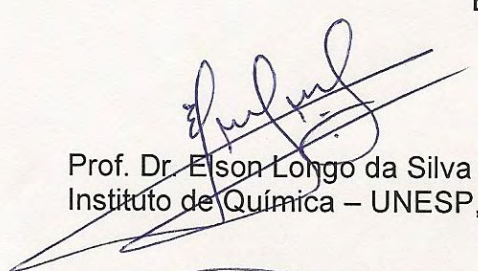
X3e	<p>Xavier, Camila Soares</p> <p>Estudo das propriedades fotoluminescentes de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidos a partir do método hidrotermal-microondas / Camila Soares Xavier. – Araraquara : [s.n], 2010 103 f. : il.</p> <p>Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Elson Longo da Silva</p> <p>1. Fotoluminescência. 2. Método hidrotermal-microondas. 3. Zinco de cálcio. I. Título.</p>
-----	--

CAMILA SOARES XAVIER


Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 19 de outubro de 2010.


BANCA EXAMINADORA



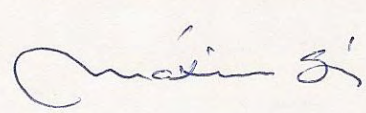
Prof. Dr. Elson Longo da Silva (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



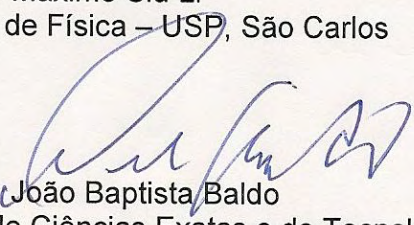
Prof. Dr. Mário Cilense
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru



Prof. Dr. Máximo Siu Li
Instituto de Física – USP, São Carlos



Prof. Dr. João Baptista Baldo
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - UFSCar, São Carlos

DADOS CURRICULARES

1 - DADOS PESSOAIS

Nome: Camila Soares Xavier

E-mail: camilaxavier@yahoo.com.br

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2000 - 2004** Graduação em Química Bacharelado.
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Paraíba, Brasil.
- 2004 - 2006** Mestrado em Química.
Universidade Federal da Paraíba, UFPB, Paraíba, Brasil.
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil.
- 2006 – 2010** Doutorado em Química
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil.

3 – TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS:

Em Anais de Congressos:

XAVIER, C. S.; VOLANTI, D. P.; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave hydrothermal synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. In: VI Encontro da SBPMat, 2007, Natal – RN.

XAVIER, C. S.; ELIZIÁRIO, S. A.; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CZO powders. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

XAVIER, C. S.; ELIZIÁRIO, S. A.; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of flower-like ZnO powders. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

BOMIO, M. R. D.; **XAVIER, C. S.;** TRANQUILIN, R. L.; SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Hydrothermal synthesis of lead molybdate particles. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

ELIZIÁRIO, S. A.; **XAVIER, C. S.**; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., (Pb,Ba)TiO₃ nanopowders synthesized by a adapted domestic microwave hydrothermal. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

ELIZIÁRIO, S. A.; **XAVIER, C. S.**; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Effect of variation of reagents on the morphology barium lead titanium synthesized from microwave hydrothermal method. In: VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

XAVIER, C. S.; ELIZIÁRIO, S. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Synthesis and characterization of nanostructured oxides processing by microwave-assisted hydrothermal method. In: 12th AMPERE, 2009, Karlsruhe - Alemanha.

ELIZIÁRIO, S. A.; **XAVIER, C. S.**; VARELA, J. A.; LONGO, E., Formation of photoluminescents mesocrystals by hydrothermal microwave assisted method. In: 12th AMPERE, 2009, Karlsruhe - Alemanha.

XAVIER, C. S.; ELIZIÁRIO, S. A.; BOMIO, M. R. D.; SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MAXIMO, S. L.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Photoluminescence property of CaZn₂(OH)₆.2H₂O processed by microwave-hydrothermal method. In: 11th ICAM e VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro - RJ.

ELIZIÁRIO, S. A.; **XAVIER, C. S.**; SEQUINEL, T.; VARELA, J. A.; LONGO, E., The effect of Pb on the growth mechanism of CaTiO₃ mesocrystals by template-free. In: 11th ICAM e VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro - RJ.

ELIZIÁRIO, S. A.; **XAVIER, C. S.**; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave hydrothermal synthesis and optical properties HfO₂ rice-like. In: 11th ICAM e VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro - RJ.

Em Periódicos Internacionais:

XAVIER, C. S.; SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LI, M. S. A new processing method of CaZn₂(OH)₆.2H₂O powders: photoluminescence and growth mechanism. **Solid State Science**, v. 11, p. 2173-2179, 2009.

Este trabalho é dedicado especialmente
aos meus queridos pais (Antonio e Zulmira) e
à minha maravilhosa irmã (Tatiane).

Agradecimentos

A Deus, pela eterna ajuda na nossa caminhada;

À minha família pelo imenso incentivo de crescimento pessoal e profissional;

Ao meu orientador, professor Dr. Elson Longo, pela valiosa orientação, apoio e oportunidade de realização desse trabalho;

Ao Mauricio pelo companheirismo, carinho e apoio dado durante esses anos;

Às minhas amigas (praticamente irmãs) da república da Lana: Aline, Joyce, Mônica e Sayonara;

A todos os amigos do LIEC (Araraquara e São Carlos) pelas discussões, companheirismo e amizade;

Aos meus queridos e eternos amigos da UFPB pela amizade;

Aos técnicos Rorivaldo e Ricardo, pelas execuções das imagens de FEG e pela amizade construída;

À Neide pelo imenso carinho e amizade proporcionados durante a realização desse trabalho;

À SPG: Sandra, Célia, Patrícia e Wennia;

Aos professores que participaram da pré-banca e banca examinadora;

Aos órgãos de fomento: CNPq (pela bolsa concedida), FAPESP e CAPES;

Aos amigos conquistados na cidade de Araraquara;

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a conclusão desta tese.

A persistência é o caminho do êxito.

Charles Chaplin

Resumo

Estudo das Propriedades Fotoluminescentes de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Obtidos a Partir do Método Hidrotermal-Microondas

Camila Soares Xavier; Orientador: Prof. Dr. Elson Longo.

Neste trabalho, foi estudado a formação dos pós de hexahidroxodizincato de cálcio dihidratado, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CZO) sobre condições hidrotermais-microondas (HM) e partindo de diferentes reagentes e surfactantes. Estes pós foram analisados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-vis), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e medidas de fotoluminescência (FL). Os padrões de DRX confirmaram que a fase CZO pura foi obtida após o processamento HM realizado a 130 °C por 2 h com a síntese partindo de nitratos, enquanto que as demais apresentaram fases secundárias. As micrografias FEG-MEV indicaram que as modificações bem como o crescimento das micropartículas de CZO foram orientadas pelo mecanismo de coalescência e Ostwald-ripening. O espectro UV-vis ilustrou que este material tem um band gap óptico indireto. Os pós de CZO puros exibiram uma emissão amarela quando excitados por um comprimento de onda de 350 nm em temperatura ambiente, enquanto que os demais exibiram uma emissão na região do laranja.

Palavras-chave: Zincato de cálcio, método hidrotermal-microondas e fotoluminescência.

Abstract

Study of the Photoluminescent Properties of $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Obtained by Microwave Hydrothermal Method

Camila Soares Xavier; Orientador: Prof. Dr. Elson Longo.

Keywords: Calcium zincate, microwave hydrothermal method and photoluminescence.

In this work, it was studied the formation of calcium hexahydroxodizincate dehydrate, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CZO) powders under microwave-hydrothermal (MH) conditions and using the different reagents and surfactants. These powders were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Field-emission scanning electron microscopy (FEG-SEM), ultraviolet-visible (UV-vis) absorption spectroscopy, infra red spectroscopy (FTIR) and photoluminescence (PL) measurements. XRD patterns confirmed that the pure CZO phase was obtained after MH processing performed at 130 °C for 2 h. FEG-SEM micrographs indicated that the morphological modifications as well as the growth of CZO microparticles are governed by Ostwal-ripening and coalescence mechanisms. UV-vis spectra showed that this material have an indirect optical band gap. The pure CZO powders exhibited an yellow PL emission when excited by 350 nm wavelength at room temperature, whereas the other powders exhibited the orange emission.

Índice de Figuras

Figura 1 - O espectro eletromagnético e frequências típicas utilizadas pelas técnicas espectroscópicas mais utilizadas [13].	2
Figura 2 - Esquema do diagrama de Jablonski [14].	3
Figura 3 - Representação esquemática de um centro luminescente (A) [16].	5
Figura 4 - Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto [17].	6
Figura 5 - Sistema básico para a medição de fotoluminescência [18].	9
Figura 6 - Esquema representativo para a FL (a) sistema ordenado (b) sistema desordenado [38].	12
Figura 7 - Representação esquemática do modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação do STE, (c) após a excitação e recombinação do par elétron–buraco [47].	14
Figura 8 - Compartilhamento dos tetraedros de $[Zn(OH)_4]$ e octaedros de $[Ca(OH)_4(H_2O)_2]$ no composto $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$: a) primeira estrutura calculada por Liebau e Amel-Zadeh (1972) e b) estrutura calculada com base na primeira por Stahl e Jacobs (1997) [52, 53].	15
Figura 9 - Principais mecanismos de aquecimento sobre irradiação microondas : (a) polarização dipolar e (b) mecanismo de condução iônica.	20
Figura 10 - Ilustração do procedimento experimental para a síntese dos pós de $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$.	25
Figura 11 – Representação esquemática de um modelo de célula hidrotermal acoplada a um sistema de processamentos por hidrotermal-microondas [86].	27
Figura 12 – Difratomogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos e processados pelo método HM a 130 °C por 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h.	31
Figura 13 - Difratomogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos e processados pelo método HM a 130 °C por 1 e 2 h.	32
Figura 14 – Refinamento de Rietveld para o pó de CZO sintetizado com nitratos e processado pelo método HM a 130 °C por 2 h.	33
Figura 15 – Representação esquemática da célula unitária de CZO.	35
Figura 16 - Difratomogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com acetatos e processados pelo método HM a 130 °C por 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h.	36

Figura 17 - Difractogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos+ CTAB (0,05, 0,2 e 0,4) e processados pelo método HM a 130 °C por 2 h.	37
Figura 18 - Difractogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos+ PEG 8000 (0,05, 0,2 e 0,4) e processados pelo método HM a 130 °C por 2 h.	38
Figura 19 - Difractogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos+ SDS (0,05, 0,2 e 0,4) e processados pelo método HM a 130 °C por 2 h.	39
Figura 20 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos.....	40
Figura 21 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos.....	42
Figura 22 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades.....	43
Figura 23 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades.	44
Figura 24 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades.	45
Figura 25 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos.....	46
Figura 26 - Tipos de grupos hidroxila na superfície do CZO.....	48
Figura 27 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos.....	49
Figura 28 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades.....	50
Figura 29 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h. e sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades.....	51
Figura 30 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades.	52

Figura 31 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.	54
Figura 32 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.	56
Figura 33 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.	57
Figura 34 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.....	58
Figura 35 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.....	59
Figura 36 - Espectros de emissão fotoluminescente dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos: 30 min, 1, 2, 4, 5 e 8h.	60
Figura 37 – Ângulos de ligação para os clusters $[\text{ZnO}_4]$	61
Figura 38 - Espectro de FL com suas respectivas decomposições Gaussian das bandas largas do pó de CZO obtido a partir de nitratos e processados pelo método HM a 130°C por 2h.....	62
Figura 39 - Espectros de emissão fotoluminescentes dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.....	63
Figura 40 - Espectros de emissão fotoluminescentes dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.	65
Figura 41 - Espectros de emissão fotoluminescentes dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.	66
Figura 42 - Espectros de emissão fotoluminescentes dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g. ...	67
Figura 43 – Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos (cálcio e zinco) e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.....	70

Figura 44 – Micrografias de FEG-MEV e seus respectivos EDS.	71
Figura 45 – Representação esquemática do mecanismo de crescimento para as micropartículas de CZO formadas em 1 e 2 h: (a) Agregação inicial entre as partículas, (b) partículas agregadas com morfologias irregulares parecidas com esferas, (c) interação entre a radiação microondas e as micropartículas de CZO, (d) comparativo entre as micropartículas parecidas com losangos e processo de crescimento pelo mecanismo Ostwald-ripening, (e) micropartículas irregulares parecidas com losangos e (f) micropartículas de CZO parecidas com losangos modeladas computacionalmente. 72	72
Figura 46 – Representação esquemática do mecanismo de crescimento para as micropartículas de CZO sintetizadas com nitratos e processadas pelo método HM a 130 °C por 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h.	74
Figura 47 – Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos (cálcio e zinco) e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.	75
Figura 48 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,05 g de CTAB.	77
Figura 49 - Micrografia de FEG-MEV e seus respectivos EDS para o pó CZO sintetizado com nitrato + 0,05 g de CTAB.	77
Figura 50 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,2 g de CTAB.	78
Figura 51 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,4 g de CTAB.	78
Figura 52 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,05 g de PEG 8000.	79
Figura 53 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,2 g de PEG 8000.	80
Figura 54 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,4 g de PEG 8000.	81
Figura 55 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,05 g de SDS.	81

Figura 56 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,2 g de SDS.	82
Figura 57 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,4 g de SDS.	82
Figura 58 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com nitratos pelo método HM a 130 °C em diferentes.....	85
Figura 59 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com acetatos pelo método HM a 130 °C em diferentes tempos.	87
Figura 60 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com nitratos+CTAB (0,05, 0,2 e 0,4 g) pelo método HM a 130 °C/ 2 h....	88
Figura 61 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com nitratos+PEG 8000 (0,05, 0,2 e 0,4 g) pelo método HM a 130 °C/ 2 .	89
Figura 62 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com nitratos+SDS (0,05, 0,2 e 0,4 g) pelo método HM a 130 °C/ 2 h.	90

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Cores no espectro visível e suas respectivas frequências.	7
Tabela 2 - Exemplos de surfactantes.	17
Tabela 3 - Estrutura de alguns surfactantes zwitteriônicos.	18
Tabela 4 – Algumas especificações dos reagentes utilizados na preparação dos pós	23
Tabela 5 – Dados das fichas cristalográficas para os materiais identificados nas sínteses com nitratos.	33
Tabela 6 – Resultados do refinamento pelo método de Rietveld.	34
Tabela 7 – Posição máxima de FL e resultados obtidos da deconvolução das curvas de FL para os pós de CZO sintetizados a partir de nitratos e processado pelo método HM a 130 °C por diferentes tempos.....	62
Tabela 8 – Posição máxima de FL e resultados obtidos da deconvolução das curvas de FL para os pós de CZO sintetizados a partir de acetatos e processado pelo método HM a 130 °C por diferentes tempos.....	64
Tabela 9 – Posição máxima de FL e resultados obtidos da deconvolução das curvas de FL para os pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com diferentes quantidades de surfactantes e processados pelo método HM a 130 °C/ 2 h.....	68

Lista de Abreviaturas e Siglas

- CZO - hexahidroxodizincato de cálcio dihidratado ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- ZnO – óxido de zinco
- CaCO_3 – carbonato de cálcio
- HM – método hidrotermal microondas
- DRX – difração de raios X
- E_{gap} – energia do gap
- IV – espectroscopia na região do infravermelho
- MEV-FEG – microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo
- UV-vis – espectroscopia na região do ultravioleta visível
- CTAB – brometo de cetiltrimetil amônio
- PEG - polietilenoglicol
- SDS – dodecil sulfato de sódio
- FL – fotoluminescente ou fotoluminescência
- PDF – Powder Diffraction File
- JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards
- CMC – concentração crítica micelar
- S_0 – elétron no estado fundamental
- S_1 – elétron no primeiro estado excitado
- IC – conversão interna
- ISC – cruzamento intersistema
- LIEC - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
- BV – banda de valência
- BC – banda de condução
- STE – estado excitado
- pH – potencial hidrogeniônico
- EDS – espectroscopia por energia dispersiva
- $\tan \delta$ - fator de dissipação
- λ - comprimento de onda
- 2θ - ângulo de Bragg
- RF^2 – índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg
- R_{wp} - índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração dos raios X
- R_{exp} - índice estatisticamente esperado para R_{wp}
- χ^2 – *goodness off fit* ou precisão do ajuste (h k l) – índices de Miller

Sumário

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	Considerações Gerais.....	1
1.2.	Luminescência	2
1.3.	Fotoluminescência (Histórico).....	7
1.4.	Materiais Ordenados e Desordenados.....	12
1.5.	Defeitos Estruturais.....	14
1.6.	Zincato de Cálcio: $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15
1.7.	Surfactantes.....	16
1.8.	Método Hidrotermal com Microondas	19
2.	Objetivos.....	22
3.	EXPERIMENTAL	23
3.1.	Reagentes.....	23
3.2.	Síntese dos pós de Zincato de Cálcio	23
3.3.	Sistema Hidrotermal-Microondas (HM)	26
3.4.	Caracterização dos pós de zincato de cálcio.....	27
3.4.1.	Difração de raios X.....	27
3.4.2.	Espectroscopia Raman.....	28
3.4.3.	Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (IV).....	28
3.4.4.	Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis).....	29
3.4.5.	Cálculo do “band gap” óptico.....	29
3.4.6.	Fotoluminescência (FL).....	30
3.4.7.	Determinação das características morfológicas e microestrutura.....	30
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1.	Difração de Raios X (DRX)	31
4.2.	Espectroscopia Raman.....	40
4.3.	Espectroscopia de Infravermelho (IV)	46
4.3.	Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível	53
4.4.	Fotoluminescência	60
4.5.	Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (MEV-FEG)	69
5.	CONCLUSÕES	91
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92
	REFERÊNCIAS	93

1. INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais

Nas últimas décadas, pesquisadores de diversos países têm direcionado os seus estudos para o desenvolvimento de materiais que possam oferecer atrativas propriedades físicas e/ou químicas, tais como: magnéticas, dielétricas, piezelétricas, ferroelétricas, catalíticas e fotoluminescentes [1-6]. Incrementar estas propriedades é de importância estratégica para as grandes companhias de diversos setores industriais, devido à crescente necessidade de gerar novas tecnologias e de aumentar a eficiência de dispositivos ou de equipamentos que possam suprir as necessidades da sociedade moderna.

Atualmente, as empresas da área de eletrônicos têm voltado principalmente os seus interesses para um mercado bastante lucrativo e muito promissor das tecnologias de comunicação móveis e de eletrodomésticos. Em particular, destacam-se principalmente o desenvolvimento dos setores industriais responsáveis pela fabricação de telefones celulares e de aparelhos de DVD. Para atender as exigências destes setores, os padrões industriais modernos buscam concentrarem-se em alguns aspectos fundamentais, tais como [7-9]:

- Reduzir as dimensões dos componentes eletrônicos;
- Aumentar a eficiência dos dispositivos emissores de luz visível;
- Incrementar ou obter novos materiais com propriedades luminescentes, principalmente com emissões na região azul ou verde do espectro visível;
- Utilizar técnicas de baixo custo na fabricação de dispositivos optoeletrônicos.

Desta forma, procurou-se estudar um material que apresentasse propriedade diferente das então conhecidas na literatura. Em particular, hexahidroxodizincato de cálcio dihidratado, $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CZO), é bastante conhecido como um material ativo para eletrodos secundários de Zn empregado em baterias [10-12]. Em princípio, este material é favorável para promover uma melhor reversibilidade de carga/descarga, bem como solucionar os problemas de mudança de forma e formação de dendritos nos eletrodos de Zn [11].

Neste trabalho foi estudado a obtenção do zincato de cálcio ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sintetizado por coprecipitação e processado pelo método hidrotermal assistido por

microondas tendo a finalidade de avaliar suas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas e em diferentes condições de processamento.

1.2.Luminescência

A ciência, ao longo dos anos, tem desvendado a estrutura da matéria, através do uso de radiação eletromagnética. O espectro de radiação (Figura 1) utilizado nesse estudo é bastante largo, indo desde radiações de altas energias às ondas longas. Vale notar que o espectro visível é apenas uma estreita faixa, entre 700 e 400 nm, do espectro eletromagnético [13].

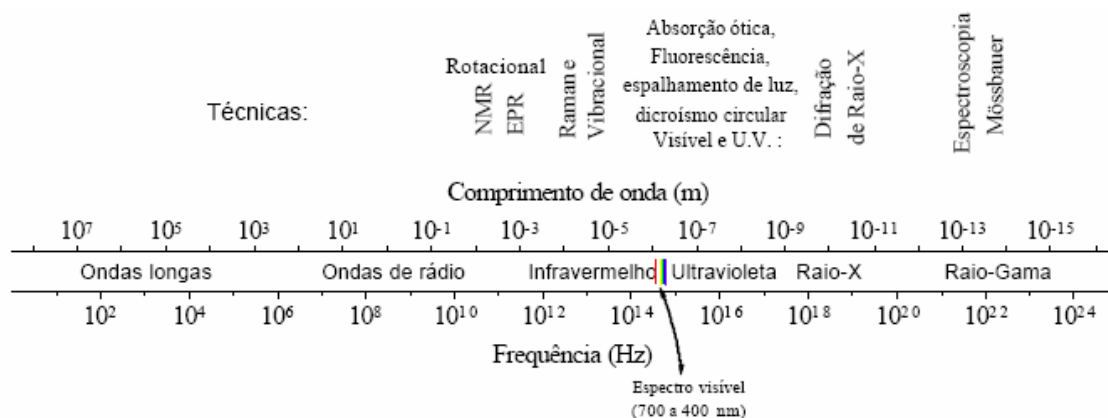


Figura 1 - O espectro eletromagnético e frequências típicas utilizadas pelas técnicas espectroscópicas mais utilizadas [13].

O diagrama de Jablonski mostra os processos de absorção e relaxação de um átomo ou molécula quando submetido à radiação eletromagnética. A absorção de radiação no UV ou visível induz uma transição eletrônica do estado fundamental, S_0 , até algum nível vibracional dos estados eletrônicos excitados, S_1 ou S_2 . Este fenômeno ocorre em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-15} s. O diagrama de Jablonski ilustrado a seguir (Figura 2) representa os principais tipos de transições eletrônicas [14].

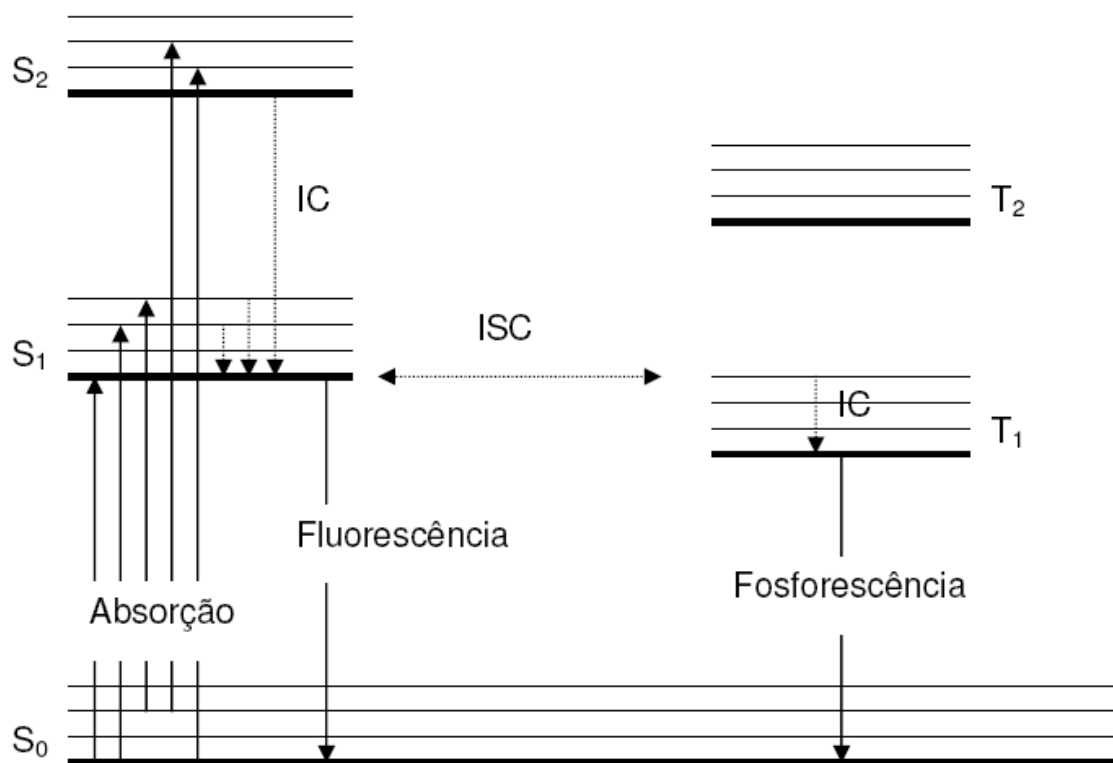


Figura 2 - Esquema do diagrama de Jablonski [14].

Em seguida à absorção de luz, $S_0 + h\nu_a \rightarrow S_n$, diversos processos ocorrem:

Transições radiativas

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu_f (\sim 10^{-8} \text{ a } 10^{-9} \text{ s})$$

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu_p (\text{ms a s})$$

Relaxações não radiativas

$$S_n \rightarrow S_1 (\sim 10^{-12} \text{ s})$$

$$S_1 \rightarrow T_1$$

$$S_1 \rightarrow S_0$$

$$T_1 \rightarrow S_0$$

Transições radiativas $S_1 \rightarrow S_0$ são permitidas pela regra de conservação do spin - esse tipo de decaimento é chamado fluorescência; decaimentos radioativos $T \rightarrow S_0$ são proibidos pela regra de conservação do spin - este fenômeno é chamado de fosforescência.

Quando um fóton com energia suficiente para excitar um elétron do estado fundamental (S_0) para um nível energético superior S_n é absorvido, ocorre uma transição óptica entre esses estados. Cada um desses níveis eletrônicos possui vários níveis vibracionais para os quais as transições ópticas podem ocorrer. O fóton de menor

energia absorvido pela molécula tem energia igual à diferença entre S_0 e o primeiro estado excitado (S_1). Fótons mais energéticos podem ser absorvidos resultando em transições ópticas para níveis energéticos superiores a S_1 . Como as transições ocorrem, quase que em sua totalidade, a partir do mais baixo nível vibracional S_0 (o qual é o mais densamente populado), o espectro de absorção reflete, basicamente, os níveis vibracionais do estado excitado e seu acoplamento com o estado fundamental.

Os estados excitados mais energéticos têm um tempo de vida muito curto e os elétrons excitados a esses níveis rapidamente relaxam para o nível vibracional mais baixo do S_1 , que tem um tempo de vida mais longo. Esse processo de decaimento não radiativo entre níveis de mesma multiplicidade (S-S, T-T) é conhecido como *conversão interna* (IC).

Transições ópticas a partir de S_1 podem ocorrer para um dos níveis vibracionais do estado fundamental, via decaimento radiativo, ou seja, com emissão de luz. Esse fenômeno é denominado *fluorescência*. Analogamente à absorção, a linha do espectro de fluorescência está estreitamente relacionada com os níveis vibracionais dos estados de menor energia.

Outra possibilidade, após a relaxação de um nível excitado mais energético para o primeiro nível vibracional de S_1 – por conversão interna – é a ocorrência do *cruzamento intersistema* (ISC) que dá origem a elétrons excitados no estado tripleto.

ISC é o termo utilizado para designar transições não-radiativas entre estados de diferentes multiplicidades (S – T). Em geral, o primeiro nível do tripleto está situado em uma energia mais baixa que o primeiro nível do singlete. Isso se deve ao não emparelhamento dos elétrons que formam um estado tripleto. Como eles se repelem mutuamente, é de se esperar que os mesmos tenham uma menor energia de ligação.

Como a multiplicidade do estado tripleto ($2S + 1 = 3$) é diferente da do estado fundamental ($2S + 1 = 1$), uma transição óptica direta é dita proibida. O decaimento do elétron de um nível tripleto a um estado menos energético pode ocorrer de duas maneiras: i) Novo ISC para um nível vibracional do estado fundamental de maior energia e posterior relaxação não radiativa. ii) Decaimento radiativo de T_1 para S_0 , processo este conhecido como *fosforescência*. Como a fosforescência envolve uma transição “proibida”, o tempo do elétron excitado tripleto é bastante longo, muito superior ao de fluorescência.

Num processo de luminescência, elétrons que ganharam energia de alguma fonte excitadora e como consequência passaram de seu estado fundamental para um estado

excitado, retornam após certo tempo ao seu estado inicial cedendo uma quantidade de energia relativa à diferença de energia entre os dois estados envolvidos no ciclo de excitação e retorno ao estado fundamental. A energia cedida pelos elétrons pode ser absorvida por outros elétrons, pelos fônons da rede ou ainda ser emitida na forma de luz. Esta emissão é entendida como decaimento radiativo enquanto os demais são processos de decaimento não radiativo, pois não resultam da emissão de radiação.

A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas o mesmo pode ocorrer em outras regiões do espectro, tais como, no ultravioleta ou no infravermelho. A luminescência é observada em todos os estados da matéria, tanto para compostos inorgânicos como orgânicos [15].

A luminescência é classificada de acordo com o modo de excitação. A fotoluminescência é causada pela radiação eletromagnética, a catodoluminescência é causada por um feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos, a eletroluminescência é causada por uma diferença de potencial aplicada na substância luminescente, a termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio, a triboluminescência é causada pela excitação mecânica, a quimiluminescência é causada pela energia proveniente de uma reação. O fenômeno de luminescência em materiais inorgânicos pode ser explicado através de um centro emissor esquematicamente representado pela Figura 3. A emissão indica o retorno radiativo; e o calor, o retorno não-radiativo para o estado fundamental [16].

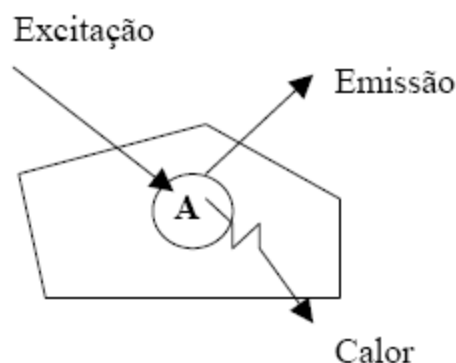


Figura 3 - Representação esquemática de um centro luminescente (A) [16].

A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singleto, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência (Figura 4). Por outro lado, na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida (estado excitado tripleto, Tn). Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singleto para o estado fundamental (que tem caráter singleto), é permitido e ocorre muito rapidamente (tempo de vida na ordem de ns). Assim, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não-radiativos do estado excitado [17].

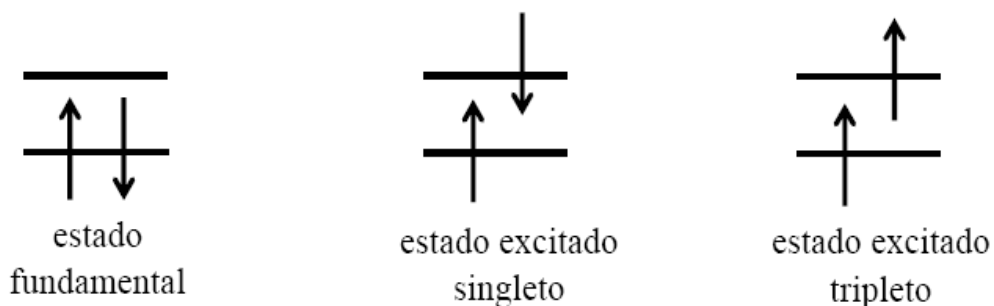
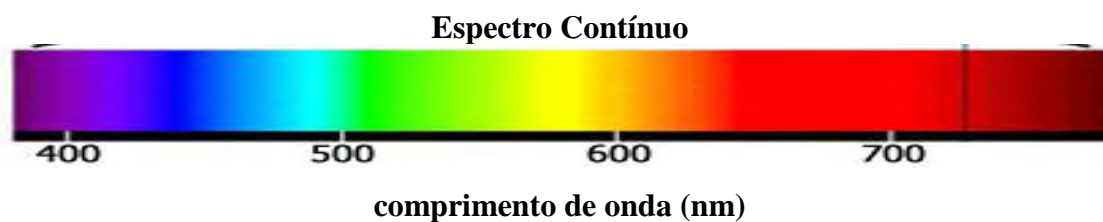


Figura 4 - Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto [17].

Na Tabela 1 estão ilustrados os comprimentos de onda e suas cores no espectro visível.

Tabela 1 – Cores no espectro visível e suas respectivas frequências.

Cor	Comprimento de onda (nm)	Frequência (THz)
Vermelho	~625-740	~480-405
Laranja	~590-625	~510-480
Amarelo	~565-590	~530-510
Verde	~500-565	~600-530
Ciano	~485-500	~620-600
Azul	~440-485	~680-620
violeta	~380-440	~790-680



1.3.Fotoluminescência (Histórico)

Emissões de luminescência como a aurora boreal, a fluorescência do mar, a luminosidade de animais e insetos, e as fosforescências em madeiras foram as primeiras observações espectrais, pois necessitam apenas dos olhos para poderem ser observadas a olho nu. Os primeiros registros escritos sobre fenômenos luminescentes apareceram na literatura chinesa por volta de 1500-1000 a.C., e tratavam sobre a luminosidade dos vaga-lumes.

Na Grécia antiga, Aristóteles registrou observações de emissões luminosas vindas de peixes deteriorados. A primeira observação registrada de fluorescência em um líquido foi feita por Nicolas Monardes em 1565, que observou uma luz azulada sendo

emitida de um extrato de madeira conhecido como *lignum nephriticum*, quando misturado com água. A luminescência de extratos vegetais em meio aquoso foi objeto de pesquisa de muitos cientistas, como Athanasius Kircher, Robert Boyle, Isaac Newton e Robert Hooke.

A luminescência em sólidos foi descoberta acidentalmente por Bolognian Vincenzo Cescariolo, em 1603. Após aquecer uma pedra (depois identificada como Sulfato de Bário), ele observou que ela emitia uma luz avermelhada por um certo tempo depois de colocada no escuro. Já por volta de 1700, diversos tipos de luminescência tinham sido observados, e suas origens reportadas a fenômenos distintos.

O termo fluorescência foi inventado por Stokes em 1852, derivado da palavra *fluoride*. Stokes foi o primeiro a estabelecer claramente que a fluorescência era um processo de emissão, e propôs o princípio que hoje conhecemos como “Lei de Stokes”, que estabelece que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior que o da excitação.

A denominação luminescência, que é uma tradução grega de lúçifer (aquele que tem luz), foi introduzida por Eilhardt Wiedemann em 1888, para distinguir a emissão de luz termicamente excitada, da emissão por moléculas que tenham sido excitadas por outros meios, sem aumentar sua energia cinética média. Assim, emissões tendo uma intensidade luminosa maior que a emissão de um corpo negro naquela frequência e à mesma temperatura, foram classificadas como luminescência por Wiedemann e o tipo de excitação foi utilizado para classificar o tipo de luminescência, classificação esta que permanece válida até hoje.

O estudo da luminescência evoluiu de instrumentos simples como o espectrômetro de Fraunhofer`s (1814) para instrumentos bastante sofisticados, ganhando um forte impulso a partir de 1950 com a utilização de dispositivos de luminescência estimulada (lasers). Estes produzem feixes de ondas eletromagnética coerentes e altamente monocromáticos, com amplas aplicações tecnológicas [18].

Um típico sistema para a caracterização de semicondutores com fotoluminescência é apresentado na Figura 5 [18]. A amostra sob teste é excitada por uma fonte luminosa, normalmente lasers, pois permitem uma boa resolução espacial e ainda a determinação da profundidade da penetração, que depende do comprimento de onda da luz incidente.

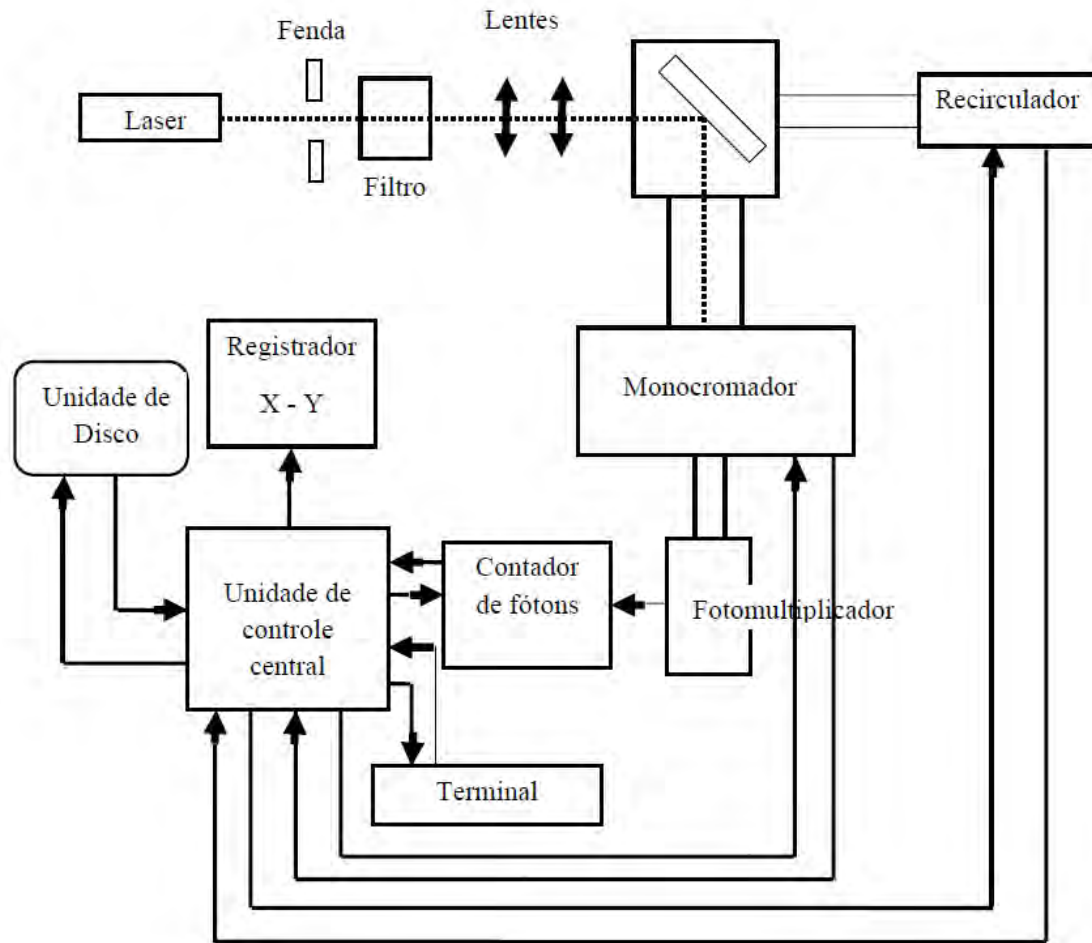


Figura 5 - Sistema básico para a medição de fotoluminescência [18].

A luz proveniente do laser é focalizada sobre a amostra através de um conjunto de lentes e filtros, e também de uma fenda que tem como função selecionar a parte central do feixe que é espectralmente mais pura. A radiação emitida pela amostra é coletada por um conjunto de lentes que a direciona para um monocromador, que faz a varredura do espectro ao longo da faixa de comprimento de onda de interesse.

O sinal luminoso é convertido em sinal elétrico por meio de uma fotomultiplicadora mantida sob refrigeração a fim de eliminar o ruído térmico. Após isto, o sinal elétrico vindo da fotomultiplicadora é aplicado a um contador de carga que o relaciona com os fótons recebidos. O sinal elétrico entra então na unidade central que faz os cálculos necessários e apresenta o gráfico em um registrador X-Y. A unidade central também é responsável pelo controle dos demais equipamentos do sistema, como o controle do monocromador e do recirculador de hélio.

Os resultados da análise de fotoluminescência são apresentados na forma de um gráfico da intensidade relativa contra comprimento de onda ou energia dos fótons emitidos (espectro). Estes gráficos apresentam vários picos de energia referentes às emissões de fótons gerados nas transições eletrônicas [18].

A pesquisa de materiais luminescentes tem vários aspectos. Por exemplo, há a influência da preparação de amostra e da composição química nas propriedades de luminescência. Desenvolvimentos importantes no campo de materiais luminescentes durante a última década demonstram que o estudo de materiais luminescente ainda é um desafio, apesar de sua longa história. Alguns destes desenvolvimentos se tornaram possíveis, a partir do conhecimento das propriedades físicas que envolvem os processos luminescentes [19].

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. Essa técnica se baseia no processo de emissão radiativa espontânea dos materiais [20]. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que o compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica. Transições eletrônicas começam no infravermelho, contudo elas ocorrem com maior probabilidade nas regiões visível e UV [21, 22]. A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência. Assim, um material excitado apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio. Como os elétrons excitados estão em uma posição instável, eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixo, a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética. O fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material radiante e é, em primeira aproximação, independente da excitação.

A fotoluminescência (FL) apresenta uma alta sensibilidade que resulta do fato de que os fótons emitidos da amostra são observáveis diretamente, e um grande número de detectores, incluindo o olho humano, pode responder a um pequeno número de fótons [18].

Nos óxidos amorfos, a fotoluminescência é um fenômeno intimamente associado às transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução e ocorrem a partir de elétrons que, quando excitados, são transferidos da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência antes completamente preenchida. A emissão ocorre pela recombinação buraco-elétron [18]. A estrutura de bandas é definida

pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos de uma rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de condução, que na teoria dos orbitais moleculares, correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente [23].

Em semicondutores, a fotoluminescência tem origem em transição inter-banda ou em estados excitônicos. Em isolantes, esta emissão provém de impurezas como íons de metais de transição ou de terras raras. Há alguns casos que não se enquadram em nenhum desses mecanismos descritos, por exemplo: o caso do silício poroso, e o caso de partículas nanométricas. Nestes casos atribui-se a luminescência à transição eletrônica a partir de estados eletrônicos proveniente de ligações químicas superficiais quebradas ou não satisfeitas [24].

A fotoluminescência observada à temperatura ambiente em materiais cerâmicos desordenados com estrutura do tipo perovskita não se enquadra nas definições acima. Somente a partir de 1999 as primeiras observações da fotoluminescência desses compostos foram verificadas pelo grupo LIEC/UFSCAR [25].

As propriedades dos materiais luminescentes surgem das interações complexas entre a estrutura hospedeira, dopantes, e vários defeitos e interfaces [26], todas fortemente dependentes da composição. Na sua maioria os fenômenos da luminescência estão relacionados ao efeito de confinamento quântico, os quais foram observados por Canham [27]. No entanto, para os filmes finos e pós cerâmicos amorfo, a presença de oxigênio não ligado (NBO), como um dos principais defeitos, pode modificar a estrutura eletrônica do sistema. Dessa forma a luminescência observada para essa nova classe de materiais origina-se de uma recombinação radiativa entre os elétrons e buracos gerados pelos defeitos do tipo NBO (oxigênios não ligados). A presença de formadores de rede do tipo (*W, Zr, Mo, Ti, etc*) e a presença de modificadores de rede do tipo (*Ca, Sr, Ba, Pb, La, etc*), estão intimamente ligados aos defeitos NBO. Uma vez que esses elementos podem alterar a estrutura eletrônica do sistema amorfo [28-37].

Às vezes, esta recombinação só é possível com o surgimento de novos níveis eletrônicos na região da zona proibida, provocada pela presença de defeitos e impurezas na estrutura cristalina (ordenada), Figura 6 [38].

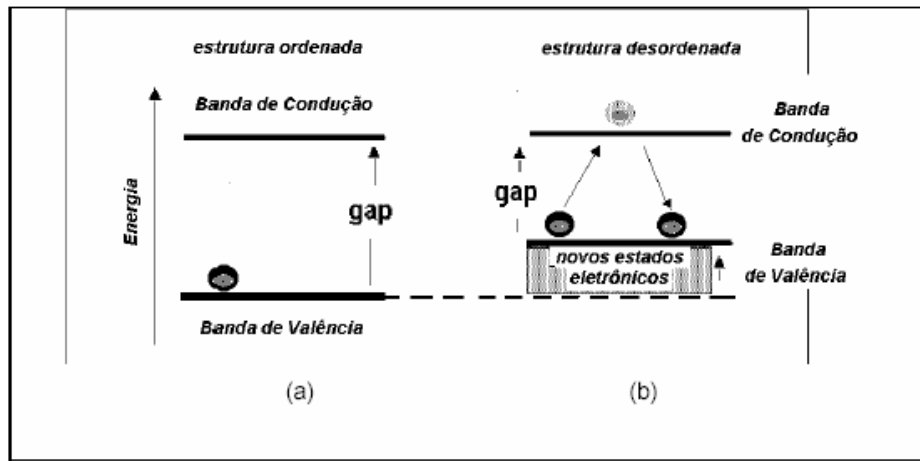


Figura 6 - Esquema representativo para a FL (a) sistema ordenado (b) sistema desordenado [38].

1.4. Materiais Ordenados e Desordenados

Semicondutores amorfos podem substituir semicondutores monocristalinos em uma série de aplicações, em particular quando o fator custo é importante ou nos casos em que a dimensão do dispositivo é fator limitante [23, 28, 33, 39]. Semicondutores de banda larga (3,0-4,0 eV) apresentam forte FL na região do visível quando estão no estado amorfo. Estudos mais detalhados destes materiais mostram que existe uma relação íntima entre FL e seu estado amorfo [24].

Em função disso, materiais desordenados com alta emissão fotoluminescente na região visível têm sido avaliados. Além da vantagem da baixa temperatura de síntese, o uso é mais conveniente, uma vez que materiais cristalinos só são fotoluminescentes a temperaturas criogênicas, enquanto materiais desordenados exibem FL a temperatura ambiente [40-42].

Em um material cristalino, os átomos estão situados em um arranjo que se repete ou que é periódico ao longo de grandes distâncias atômicas, isto é, existe ordem de longo alcance [43].

Muitas discussões têm sido geradas na comunidade científica, na definição do estado amorfo. Mesmo em estruturas amorfas, as substâncias tendem a um arranjo regular, decorrência natural da condição de equilíbrio, onde a energia interna é mínima. Porém, os arranjos ordenados dos materiais amorfos são menos regulares que os arranjos dos sólidos cristalinos. Ou seja, tais átomos ou íons são mais ou menos

localizados, com um número considerável de unidades desordenadas naquela ordenação [44].

Um semicondutor amorfo, devido a pequenas mudanças nos ângulos e comprimentos das ligações, perde a ordem espacial no arranjo atômico depois de algumas ligações químicas. Apesar desta perda na periodicidade, os semicondutores amorfos conservam, em média, a coordenação em torno do cátion, com o mesmo número de primeiros vizinhos que no caso cristalino, ou seja, a ordem de curto alcance [45]. Por outro lado, apesar de a coordenação ser a mesma, pode haver variações nos comprimentos de ligações ou pequenas distorções na posição do átomo central [46].

Estas variações podem estar associadas às emissões fotoluminescentes de óxidos obtidos pelo método dos precursores poliméricos, que leva a um rígido controle estequiométrico e pode estar criando defeitos aleatórios e homogêneos, ou seja, uma ordem de defeitos a curto alcance. A fotoluminescência (FL), na maioria dos sólidos inorgânicos, envolve impurezas (conhecidas como dopantes) ou defeitos estruturais (vacâncias). Suas características dependem da natureza, estrutura da imperfeição e dos estados eletrônicos [19].

No sólido cristalino as funções de onda dos elétrons dos átomos no sólido se superpõem gerando as bandas de valência - BV - (estados ligantes) e de condução - BC - (antiligantes). As bandas de valência e condução são formadas por estados estendidos, onde a função de onda do elétron está estendida ao longo do material. Nos semicondutores cristalinos a superposição das funções de onda na região de energia entre a banda de valência e a banda de condução é destrutiva e, portanto não apresenta estados eletrônicos. Esta região é conhecida como gap do material ordenado. Define-se a energia de gap para os materiais desordenados (amorfos) como uma medida aproximada da separação em energia entre as bordas de mobilidade das bandas de valência e de condução [45].

Buscando interpretar os acontecimentos responsáveis pelo processo de emissão de FL, Cavalcante *et al* [47] reportaram um novo modelo teórico para a explicação dessa emissão de FL nos materiais, o qual foi chamado de modelo de banda larga. A Figura 7 ilustra a representação deste modelo de banda larga.

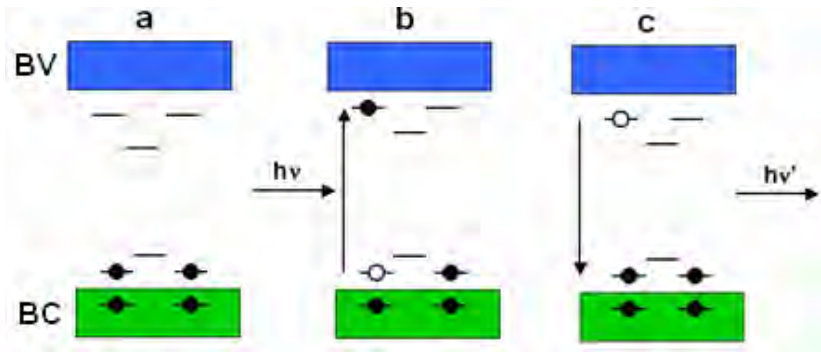


Figura 7 - Representação esquemática do modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) excitação e formação do STE, (c) após a excitação e recombinação do par elétron–buraco [47].

Neste modelo proposto, a principal característica é a de que já existem estados localizados e energeticamente distribuídos dentro do “band gap” do material devido à presença de defeitos pontuais, tais como as vacâncias de oxigênio. Estes estados intermediários localizados acima da BV e abaixo da BC resultam em uma redução do “band gap do material” e também favorecem a formação de pequenos “polarons”. Os “polarons” interagem com os buracos aprisionados no cristal (defeitos ou impurezas) e formam os STE que contribuem para a emissão fotoluminescente dos materiais.

1.5. Defeitos Estruturais

Os defeitos são de diversos tipos, atômicos e/ou eletrônico e suas características dependem do estado eletrônico dos sólidos, os quais são relacionados com as bandas de valência e de condução.

O fenômeno luminescente ocorre nestes materiais quando níveis de energia são criados entre a banda de valência e a de condução, a partir do desdobramento de orbitais do átomo mantido em campo ligante [48] e elétrons que estão na banda de valência são excitados para a banda de condução vazia.

Este processo gera buracos na banda de condução e a recombinação do par buraco-elétron gera a emissão. Isto só é possível quando ocorre a diminuição do “gap” causada pelos defeitos ou impurezas presentes na estrutura do material e a energia de excitação tem que ser igual ou maior que a energia do “gap”.

A luminescência é resultante da recombinação radiativa, ou seja, da anulação dos vários pares de elétrons-buracos [49, 50].

Geralmente, as combinações envolvem as impurezas encontradas na rede cristalina, que podem ser classificadas como defeitos físicos (vacância, íon intersticiais e buracos) ou químicos (elementos atômicos estranhos na rede).

Como exemplo desse processo, pode ser citado o trabalho de ZHANG e colaboradores [49], que concluíram que, mesmo em materiais ordenados, a FL está relacionada com a distribuição de defeitos: vacâncias de oxigênios. Estas vacâncias de oxigênios induzem níveis de energia intermediários na região do gap que causam uma diminuição no gap de banda, favorecendo o fenômeno da fotoluminescência. Isto ocorre por que o elétron que se encontra na região da banda de valência, quando excitado por fótons, consegue passar à região da banda de condução e ao retornar para o estado fundamental é observada a fotoluminescência.

1.6. Zincato de Cálcio: $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

O composto $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é um material bastante estudado na indústria de produção de cimento, uma vez que a incorporação de zinco no sistema do cimento provoca a formação do zincato de cálcio como fase intermediária [51]. Apresenta estrutura monoclinica e grupo espacial P21/c. A estrutura cristalina do CZO, Figura 8, é caracterizada pela presença de átomos de zinco coordenados por quatro grupos hidroxila enquanto os átomos de cálcio estão ligados por quatro grupos hidroxila e duas moléculas de água [52].

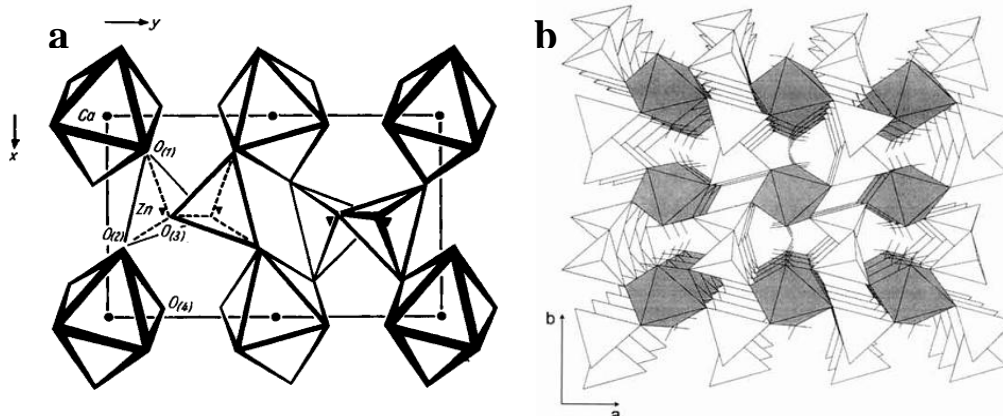


Figura 8 - Compartilhamento dos tetraedros de $[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ e octaedros de $[\text{Ca}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ no composto $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: a) primeira estrutura calculada por Liebau e Amel-Zadeh (1972) e b) estrutura calculada com base na primeira por Stahl e Jacobs (1997) [52, 53].

Na literatura, alguns autores tem relatado a formação deste composto por diferentes rotas de sínteses. Por exemplo, Sharma [53, 54] obteve zincato de cálcio pelo método de co-precipitação química em meio de solução alcalina forte. Zhu *et al.* [55] preparou este material pela conhecida técnica de moagem mecânica de bolas, usando óxido de zinco (ZnO) e hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 em meio aquoso. Wang *et al.* [56] descreveu a síntese de pós CZO pelo método de fase sólida sem base forte. Atualmente, a comunidade científica tem um interesse no desenvolvimento de rotas sintéticas de baixo custo com controle eficiente no tamanho e forma das partículas, bem como a favor do meio ambiente [57]. Assim, as técnicas de sínteses assistidas por microondas podem ser uma boa alternativa para estes propósitos.

1.7. Surfactantes

Os surfactantes, também chamados detergentes, são compostos anfifílicos que possuem comportamento característico em fase aquosa, tendo as propriedades de adsorver em superfícies ou interfaces de um sistema e de alterar a energia livre ou interfacial destas superfícies (ou interfaces) [58]. O termo interface indica o limite entre as duas fases imiscíveis, e o termo superfície indica uma interface onde uma fase é líquida e a outra é gasosa, geralmente ar. A quantidade mínima de trabalho para criar a interface é chamada de energia interfacial livre, medida por unidade de área, quando a tensão superficial entre as duas fases é determinada. Os surfactantes possuem uma estrutura molecular característica, consistindo de duas regiões distintas: uma parte polar (hidrofílica) também chamada de cabeça e uma parte apolar (hidrofóbica) conhecida por cauda. A parte hidrofílica é constituída por grupos funcionais de pequeno comprimento (em relação ao grupo hidrofóbico), e podem ter um forte caráter polar. O grupo hidrofóbico possui um forte caráter apolar, sendo geralmente formado por cadeias parafínicas do tipo $(\text{CH}_2)_n$. As moléculas dos surfactantes têm a propriedade de serem adsorvidos nas superfícies e interfaces de um sistema bifásico, diminuindo a energia livre das mesmas [58-60].

Quando o surfactante está em solução aquosa, a presença do grupo hidrofóbico no interior do solvente causa uma distorção da estrutura líquida do solvente, aumentando a energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula do surfactante para a superfície é menor do que aquele

relativo a uma molécula de água. O surfactante, dessa maneira, se concentra na superfície. Sendo assim, desde que menos trabalho é necessário para trazer moléculas do surfactante à superfície, a presença do surfactante diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (energia livre de superfície ou tensão superficial). A estrutura anfipática do surfactante causa não só concentração do surfactante na superfície e redução da tensão superficial do solvente, mas também orientação das moléculas na superfície com seus grupos hidrofílicos na fase aquosa e os grupos hidrofóbicos afastado dela [58-60].

Dependendo da estrutura química dos grupos polares, os surfactantes podem ser neutros, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos (bipolares). A região apolar pode ter diferentes comprimentos, conter insaturações e/ou consistir de duas ou mais cadeias [58, 59, 61]. Os surfactantes não-iônicos possuem grupo hidrofílico formado por funções orgânicas com densidade eletrônica localizada e consideravelmente alta, o que provoca a formação de um momento de dipolo capaz de conferir a solubilidade dessas moléculas em líquidos polares. Os surfactantes iônicos possuem carga elétrica localizada, o que também os torna solúveis em líquidos polares. Os surfactantes não-iônicos possuem solubilidade menor que os surfactantes iônicos, porém são mais estáveis em pHs fortemente ácidos ou básicos [39, 58-60]. Alguns exemplos de surfactantes estão apresentados na Tabela 2.


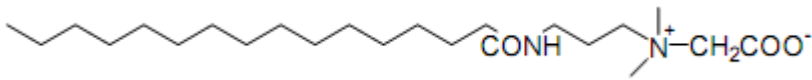
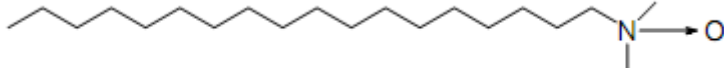
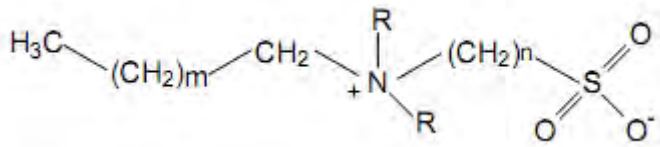
Tabela 2 - Exemplos de surfactantes.

TIPO	AGENTE TENSOATIVO	FÓRMULA
<i>Catiônico</i>	<i>Brometo de Cetiltrimetil Amônio (CTABr)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
<i>Aniônico</i>	<i>Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)</i>	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
<i>Não Iônico</i>	<i>Polietilenoglicol (PEG)</i>	$\text{C}_{2n+2}\text{H}_{4n+6}\text{O}_{n+2}$

Agentes tensoativos que apresentam na mesma molécula grupos hidrofílicos positivos e negativamente carregados são chamados de surfactantes zwitteriônicos ou bipolares. Nestes, a carga positiva é invariavelmente um grupo amônio, e a fonte de carga negativa pode variar, sendo que grupos carboxilatos ou sulfonatos são os mais comuns. Surfactantes zwitteriônicos são frequentemente referidos como anfotéricos,

porém o termo não é idêntico. Um surfactante anfotérico é aquele que a partir de um surfactante zwitteriônico, passa a ter comportamento catiônico ou aniônico em baixo ou alto valor de pH. É chamado zwitteriônico se, em valores de pH muito baixos ele permanecer carregado, devido a seus baixos valores de pKa, como ocorre com as sulfobetáinas [62, 63]. Exemplos de surfactantes zwitteriônicos podem ser visualizados na Tabela 3.

Tabela 3 - Estrutura de alguns surfactantes zwitteriônicos.

<i>Betaína ou Carboxibetaína</i>	
<i>Amidobetaína</i>	
<i>Amino óxido</i>	
<i>Sulfobetáína</i>	

Pode-se citar como exemplo de surfactantes anfotéricos os amino óxidos, ou N-óxidos de aminas terciárias, algumas vezes classificados como zwitteriônicas, ou não iônicas e, em outras como catiônicas. Eles têm uma separação de carga formal entre os átomos de oxigênio e nitrogênio, geralmente comportando-se como não eletrólitos. Em baixo valor de pH ou na presença de surfactante aniônico eles podem liberar um próton para formar um ácido conjugado catiônico. Pode-se citar como exemplos o N-óxido de 1,1-dimetilmiristilamino ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{NMe}_2\text{O}$ conhecido como DMMAO) e o N-óxido de 1,1-dipropilmiristilamino ($n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{NPr}_2\text{O}$ ou DPMAO) [64]. A existência de cargas opostas em surfactantes zwitteriônicos gera nos mesmos grandes momentos dipolares com hidroflicidade intermediária entre surfactantes iônicos e não iônicos. Muitas sulfobetáinas exibem ponto de Krafft, um fenômeno usualmente associado com surfactantes iônicos. Os surfactantes zwitteriônicos são solúveis em soluções aquosas sob ampla variação de pH, concentração, força iônica e salinidade. Sua insensibilidade a

eletrólitos é típica de surfactantes não iônicos polietoxilados; porém os surfactantes zwitteriônicos não sofrem separação de fase (cloud point) quando aquecidos. Diferente dos surfactantes catiônicos, betaínas e sulfobetaínas são miscíveis com surfactantes aniônicos sob ampla variação de composições [65]. Em soluções diluídas todo detergente existe na forma de monômeros os quais atuam como eletrólitos fortes, porém quando sua concentração excede um certo valor mínimo, chamado de concentração micelar crítica (CMC) e acima da temperatura de Krafft, as moléculas de surfactante associam-se dinamicamente para dar a forma a agregados aproximadamente esféricos denominados micelas [66, 67].

1.8.Método Hidrotermal com Microondas

Atualmente, uma variedade de materiais têm sido obtidos tanto na forma de pós como de filmes por meio de diversas técnicas experimentais, tais como: spray pirólise [68], deposição por laser pulsado [69, 70], “RF-magnetron sputtering” [71], método sol gel [72]. No entanto, estes métodos requerem o uso de equipamentos caros e sofisticados, altas temperaturas de tratamento térmico por um longo tempo, precursores caros e um alto consumo de energia elétrica [73]. Uma possível alternativa para a redução destes fatores pode ser o uso de métodos de processamento hidrotermal (HC). Estes são métodos eficientes de baixa temperatura que permitem a formação de pós com um alto grau de cristalinidade e com uma fácil dispersão em meio aquoso [74]. Em contraste, a principal desvantagem desta técnica é a sua baixa cinética de reação, independente da temperatura de processamento a ser utilizada [75]. O uso da energia de microondas nos sistemas HC possibilitou o desenvolvimento de uma nova técnica capaz de possibilitar um rápido aquecimento com elevadas taxas de cristalização [76].

Komarneni e colaboradores foram um dos pioneiros na utilização das sínteses do processamento hidrotermal assistida por microondas (HM) para síntese de compostos inorgânicos [77]. Um estudo completo da síntese de materiais inorgânicos por intermédio do método hidrotermal assistido por microondas foi realizado por *Rao* e colaboradores [78], comprovando sua viabilidade para diversos compostos.

As microondas são ondas eletromagnéticas não ionizante, que possuem uma frequência que vai de 300 a 300.000 MHz correspondente a faixa de comprimentos de onda de 1mm a 1m. A região de microondas situa-se entre a região do infravermelho e

ondas de rádio no espectro eletromagnético [79]. A faixa mais comum de operação é 12 cm que corresponde à frequência de 2.45 GHz, utilizada nos equipamentos domésticos. Em um típico processamento hidrotérmal microondas (HM), o fator “aceleração da reação química” é promovido pela alta frequência da radiação eletromagnética (2,45 GHz) [76]. O mecanismo de aquecimento envolve dois principais processos, chamados polarização dipolar e condução iônica (Figura 9).

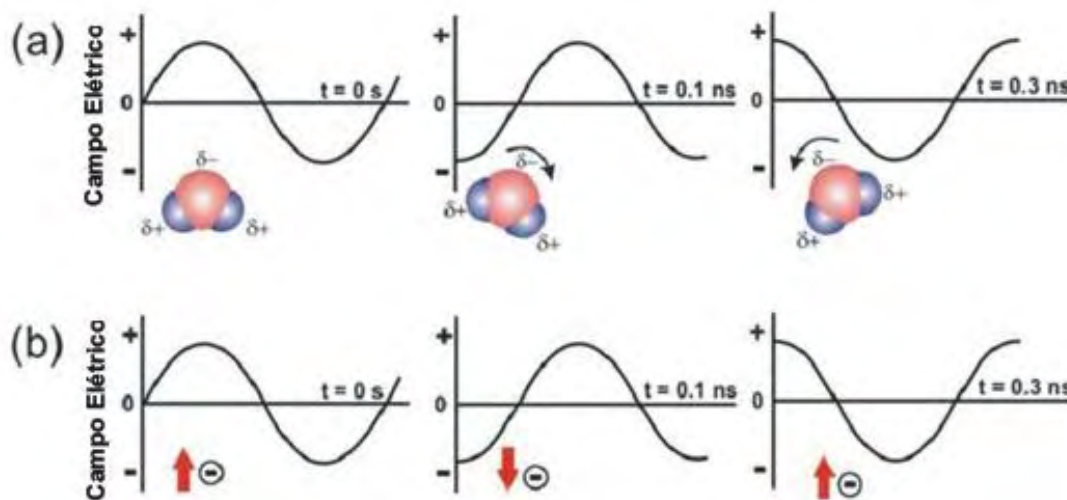


Figura 9 - Principais mecanismos de aquecimento sobre irradiação microondas : (a) polarização dipolar e (b) mecanismo de condução iônica.

A irradiação da amostra com microondas resulta no alinhamento dos dipolos (Figura 9 a) ou íons (Figura 9 b) no campo elétrico. Devido ao fato que a radiação eletromagnética produz um campo oscilante, os dipolos ou íons continuamente ficam na tentativa de se alinharem ao campo elétrico. Dependendo da escala de tempo do fenômeno de orientação e desorientação para a frequência da irradiação, diferentes quantidades de calor são produzidas através da fricção molecular e perda dielétrica. Se o dipolo não tem tempo suficiente para realinhar (a frequência do campo é maior do que o tempo de resposta dos dipolos), ou facilmente mantém o ritmo com as mudanças do campo (tempo de mudança de direção do campo elétrico é maior do que o tempo de resposta dos dipolos), então nenhum aquecimento ocorre [77].

Em meio aquoso, esta interação induz uma rotação molecular como consequência do alinhamento do dipolo, permanente ou induzido, com o campo elétrico oscilante das microondas. Este fenômeno promove uma transformação a partir da

energia rotacional de aquecimento, o qual pode causar uma cinética rápida de formação com uma maior cristalização homogênea das partículas. Entretanto, a eficácia de produção de aquecimento através da rotação dos dipólos depende das características do tempo de relaxação dielétrica do meio líquido, que é dependente da temperatura e viscosidade [80]. De acordo com Thongtem *et al.* [81] um solvente torna-se um meio efetivo quando o seu tempo de relaxação é uma ou duas ordens de magnitude diferentes daquelas que correspondem à frequência de microondas por causa da grande perda da $\tan \delta$. A literatura [82] relata que a água sobre radiação eletromagnética de alta frequência (2,45 GHz) apresenta um tempo de relaxação de 9,04 ps e $\tan \delta$ é apenas 0,1. Conseqüentemente, este solvente é considerado um bom meio para ser empregado nos métodos de sínteses assistidos por microondas.

O processamento HM pode oferecer as seguintes vantagens em relação ao HC: a cinética de reação pode ser aumentada por uma ou duas ordens de magnitude, novas fases podem ser obtidas, rápido aquecimento fornecido para as temperaturas de tratamento térmico, tempo reduzido de processamento e baixo consumo de energia elétrica [83, 84].

Devido à essa interação direta da radiação microondas com os átomos, íons e/ ou moléculas, as técnicas de sínteses assistidas por microondas podem ser uma boa alternativa para a síntese de materiais [85].

2. Objetivos

- Sintetizar pós cerâmicos de zincato de cálcio por coprecipitação seguido de processamento pelo método hidrotermal assistido por irradiação de microondas;
- Estudar o efeito da utilização de diferentes reagentes e do tempo de processamento para a obtenção dos pós cerâmicos de zincato de cálcio;
- Analisar a influência de diferentes surfactantes sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas dos pós sintetizados;

3. EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Todos os reagentes utilizados na preparação do pós de CZO são de grau analítico e suas especificações encontram-se na Tabela 4. Os pós de CZO foram sintetizados a partir de nitratos (cálcio e zinco) e acetatos (cálcio e zinco) com o intuito de comparar os resultados obtidos. Posteriormente, os materiais obtidos a partir dos nitratos foram sintetizados na presença dos surfactantes CTAB, SDS e PEG 8000, com o objetivo de observar as mudanças nos materiais sintetizados.

Tabela 4 – Algumas especificações dos reagentes utilizados na preparação dos pós

Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza(%)
Nitrato de Cálcio	[Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O]	Sigma-Aldrich	99
Nitrato de Zinco	[Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O]	Sigma-Aldrich	99
Acetato de Cálcio	[Ca(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O]	Sigma-Aldrich	99
Acetato de Zinco	[Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O]	Sigma-Aldrich	99
Hidróxido de Potássio	KOH	Merck	99,5
Brometo de Cetiltrimetilamônio	C ₁₉ H ₄₂ BrN	Vetec	98
Dodecil Sulfato de Sódio	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	Merck	99
Polietilenoglicol 8000	OH-C ₂ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₇₄ OC ₂ H ₄ -OH	Sigma-Aldrich	99

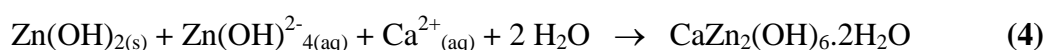
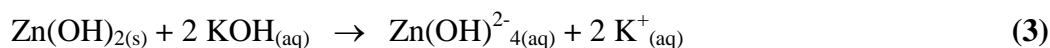
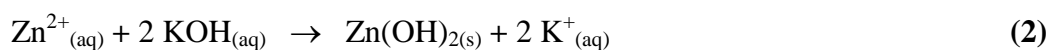
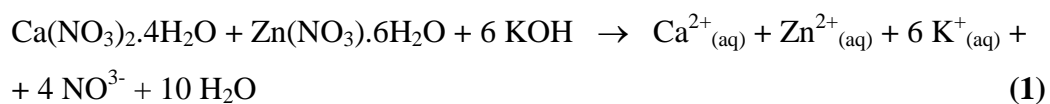
3.2. Síntese dos pós de Zincato de Cálcio

Os pós de zincato de cálcio (CaZn₂(OH)₆.2H₂O) foram processados no sistema hidrotermal microondas (MH). O procedimento experimental foi executado da seguinte maneira: 5 X 10⁻³ mol de nitrato de cálcio [Ca(NO₃)₂.4H₂O] (99% de pureza, Sigma-Aldrich) e 1 X 10⁻² mol de nitrato de zinco [Zn(NO₃)₂.6H₂O] (99,9% de

pureza, Sigma-Aldrich) foram dissolvidos em 90 mL de água deionizada. O pH da solução foi ajustado para 12 com a adição de 10 mL de Hidróxido de Potássio [KOH] (2 mol/L) (99,5%, Synth). Na seqüência a solução aquosa foi agitada por 15 min em temperatura ambiente. Depois da reação de coprecipitação, esta solução foi transferida para dentro da célula de hidrotermalização de teflon, a qual foi lacrada e colocada dentro do sistema hidrotermal de microondas (2,45 GHz com potência máxima de 800 W). As condições de processamentos foram realizadas a uma temperatura de 130 °C por 0,5, 1, 2, 4, 6 e 8 h. A taxa de aquecimento foi fixada em 10 °C por minuto e a pressão interna na célula foi registrada em 3,92 bar. Ao final do processo, a célula foi deixada para esfriar em temperatura ambiente. A fase líquida obtida foi trocada com água destilada até pH 7. Os precipitados foram retirados e secos em uma estufa numa temperatura de aproximadamente 70 °C.

As demais sínteses foram realizadas da mesma maneira apenas modificando o reagente utilizado. Nas sínteses com acetatos foram utilizados acetatos de zinco e cálcio. Para as sínteses realizadas utilizando surfactantes, foram escolhidos um catiônico, um não-iônico e um aniônico (CTAB, PEG ou SDS, respectivamente). Todas foram realizadas a partir dos nitratos de zinco e cálcio, com a subsequente adição do surfactante.

A reação para a formação dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sintetizados a partir de reagentes de nitratos, pode ser descrita como segue:



O fluxograma a seguir, Figura 10, ilustra as etapas seguidas para a síntese dos pós de CZO pelo método hidrotermal assistido por microondas.

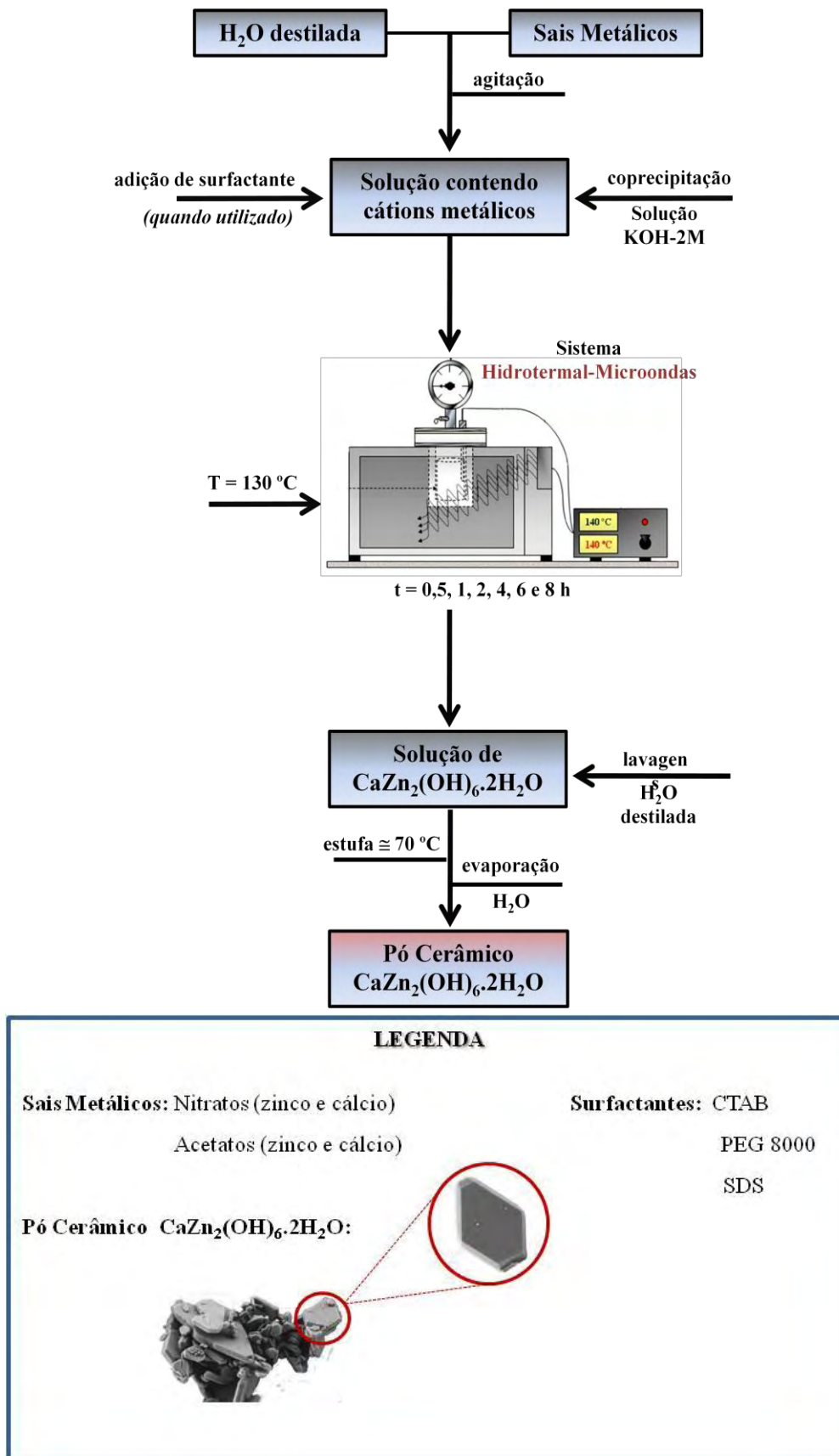


Figura 10 - Ilustração do procedimento experimental para a síntese dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3.3. Sistema Hidrotermal-Microondas (HM)

O sistema de hidrotermal-microondas a ser utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de microondas doméstico (LG modelo MS-74MLA - 2,45 GHz, 800 W). Para garantir um melhor controle e desempenho deste sistema durante as sínteses, o forno de microondas teve o seu painel eletrônico de programação totalmente desativado e o funcionamento do magnetron sendo diretamente operado por um controlador externo de temperatura. Também, é importante ressaltar que as componentes metálicas deste equipamento (parafusos, tampa de aço inox) foram devidamente aterradas para evitar uma possível formação de arcos voltaicos que conseqüentemente podem vir a danificar o equipamento.

Quanto à célula de hidrotermalização, a mesma é constituída de três partes principais, tais como: válvula de segurança, manômetro e célula reacional. A válvula de segurança, como o próprio nome diz, é responsável por manter a segurança do operador e do equipamento. O manômetro, construído com aço inoxidável, tem a finalidade de registrar a pressão interna da célula de hidrotermalização. No caso da célula reacional, a mesma foi construída com Teflon devido as interessantes propriedades químicas e físicas que este material pode oferecer. Por exemplo, o Teflon é um polímero que praticamente não reage com outras substâncias químicas devido à proteção exercida pelos seus átomos de flúor [62]. Além disto, este material possui a capacidade de suportar temperaturas de aproximadamente 300 °C. Este polímero além de ser um excelente isolante elétrico, também possui uma baixa perda dielétrica ($\approx 3,0 \times 10^{-4}$) [62]. Característica esta que faz do Teflon um material transparente à ação de microondas e, portanto, viabilizando o seu uso em equipamentos de sínteses químicas processadas por microondas. A Figura 11 mostra uma representação esquemática de uma célula de hidrotermalização acoplada ao sistema de hidrotermal-microondas.

Outra característica importante da célula de hidrotermalização é que a pressão interna do sistema é dependente das condições de temperatura de processamento e da pressão de vapor dos reagentes envolvidos na reação química. Portanto, este equipamento não permite um controle preciso sobre a pressão interna, mas apenas sobre as variáveis de temperatura, tempo de processamento e taxa de aquecimento.

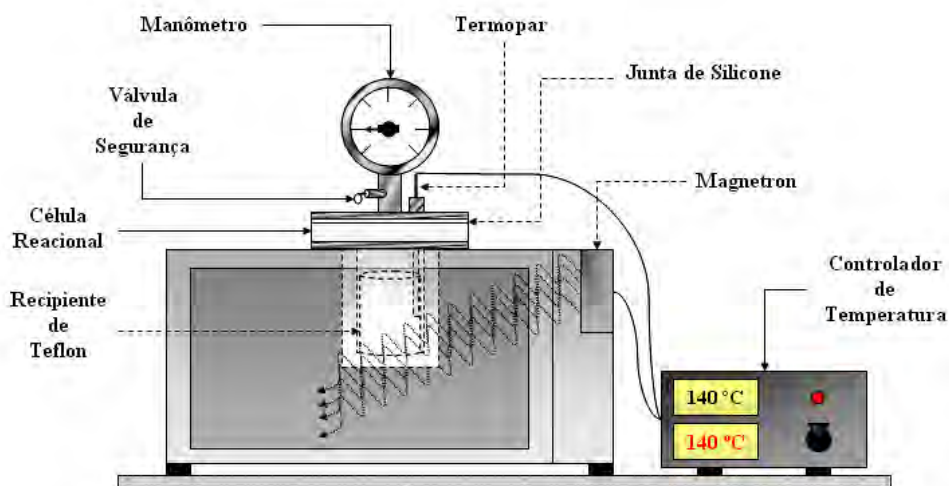


Figura 11 – Representação esquemática de um modelo de célula hidrotermal acoplada a um sistema de processamentos por hidrotermal-microondas [86].

Em um típico funcionamento do sistema hidrotermal-microondas, as microondas são emitidas pelo magnetron e espalhadas em todas as direções no interior do equipamento. A radiação ao passar pela célula reacional de Teflon inicia um processo de vibração dos dipolos permanentes que estão presentes na solução química. Devido a este mecanismo, ocorre um aquecimento da solução química e conseqüentemente acaba favorecendo o acoplamento entre os reagentes químicos envolvidos na formação dos produtos ou compostos finais.

3.4. Caracterização dos pós de zincato de cálcio

3.4.1. Difração de raios X

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, o método de difração de raios-x (DRX) constitui a mais poderosa ferramenta para identificação de fases de substâncias cristalinas no estado sólido. Todo sólido possui um único padrão de difração, definido pelos valores do espaçamento interplanar e pelas intensidades relativas dos picos. Dessa forma, mesmo em uma mistura de sólidos cristalinos cada fase produz um padrão de difração independente o que torna possível caracterizar esse sólido. Para investigar a formação da fase $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e observar a evolução da cristalinidade no material sob a influência da tempo e também dos surfactantes foi utilizada a técnica de

difratometria de raios-X nas amostras em forma de pós. As medidas foram realizadas em um difratômetro RIGAKU RINT 2000 com anodo rotatório de cobre ($\lambda\alpha_1 = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$, $I\alpha_2/I\alpha_1 = 0,5$) e monocromador curvo de grafite no feixe difratado. Foi utilizado um passo de $0,02^\circ$, no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ e tempo de 0,3 s por passo, fendas de divergência e espalhamento igual a 1 e de recepção igual a 0,3 mm. Nessas condições, foi feita uma varredura rápida para avaliar qualitativamente o material, identificando qual(is) a(s) fase(s) presente(s) na amostra. A identificação de fases foi feita através de comparação com padrões difratométricos constantes de fichas do JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards.

3.4.2. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível por moléculas. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo assim, identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos vibracionais [80]. Os espectros de Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos utilizando um equipamento FT-Raman Bruker-RFS 100, utilizando um laser de Nd:YAG com linha de 1064 nm e potência nominal de 55 mW como fonte de excitação.

3.4.3. Espectroscopia de Absorção na região do infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho é utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula [80]. Para obter as caracterizações na região do infravermelho dos pós, os mesmos são triturados em almofariz de Ágata para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao brometo de potássio (KBr) previamente seco que será utilizado como padrão. O equipamento a ser

utilizado para obtenção dos espectros será um Bruker modelo Equinox programado em modo de transmitância. O porta amostra a ser utilizado nos ensaios foi do tipo ATR (Attenuated Total Reflection).

3.4.4. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas com um equipamento da marca Varian Cary, modelo 5G, com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de refletância difusa. O óxido de magnésio (MgO) será adotado como material de referência. A partir dos resultados obtidos dos espectros de refletância dos pós de zinco de cálcio foi possível estimar o valor de energia do “band gap” óptico desses materiais.

3.4.5 Cálculo do “band gap” óptico

O “band gap” (E_g) foi calculado pelo método de Tauc [81]. Nesse método E_g está relacionado com a absorvância e a energia dos fótons e tem sido largamente empregado no estudo de novos compostos. A equação para o cálculo esta logo abaixo:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}}$$

ou

$$(E\alpha)^2 \propto (E - E_g)$$

Em que h é a constante de plank, ν é a frequência, α é a absorvância e E_g é a energia do “band gap” óptico. Portanto, ao ser traçado um gráfico de $(E\alpha)^2$ em função de E será possível estimar o valor de E_g através de uma extrapolação da porção linear da curva de absorção, ou seja, quando $(E\alpha)^2$ é igual a 0.

3.4.6. Fotoluminescência (FL)

A técnica de Fotoluminescência é utilizada para analisar a distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra após excitá-la com feixe de luz monocromático, geralmente um laser. Com o uso dessa técnica obtemos informações sobre níveis eletrônicos e sobre a qualidade cristalina da amostra. Ela apresenta também uma alta sensibilidade que resulta do fato de que os fótons emitidos da amostra são observáveis diretamente, e um grande número de detectores, incluindo o olho humano, pode responder a um pequeno número de fótons. Experimentalmente, os espectros de fotoluminescência foram obtidos a temperatura ambiente em um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, USA) acoplado a uma fotomultiplicadora R446 (Hamatsu, Japan). Um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova 90 K, USA) ($\lambda = 350$ nm) foi usado com fonte de excitação, mantendo a potência máxima de saída em 200 mW. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

3.4.7. Determinação das características morfológicas e microestrutura

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e a morfologia são dois fatores de grande relevância que podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físicas deles próprios. Em relação a sua morfologia podemos incluir o tamanho dos grãos e a forma das estruturas formadas. Visando estimar com precisão a microestrutura obtida dos pós de zincato de cálcio, suas características morfológicas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV; ZEISS, modelo Supra 35).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de Raios X (DRX)

A partir dos resultados de difração de raios X (DRX) foi possível acompanhar a formação das fases e cristalização dos materiais de acordo com o tempo de síntese das amostras. Esta técnica foi empregada para analisar o processo de evolução estrutural em relação à periodicidade do sistema a longa distância.

A Figura 12 ilustra os resultados de DRX para os pós de CZO sintetizados com nitratos e processados pelo método hidrotermal-microondas a 130 °C por 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h.

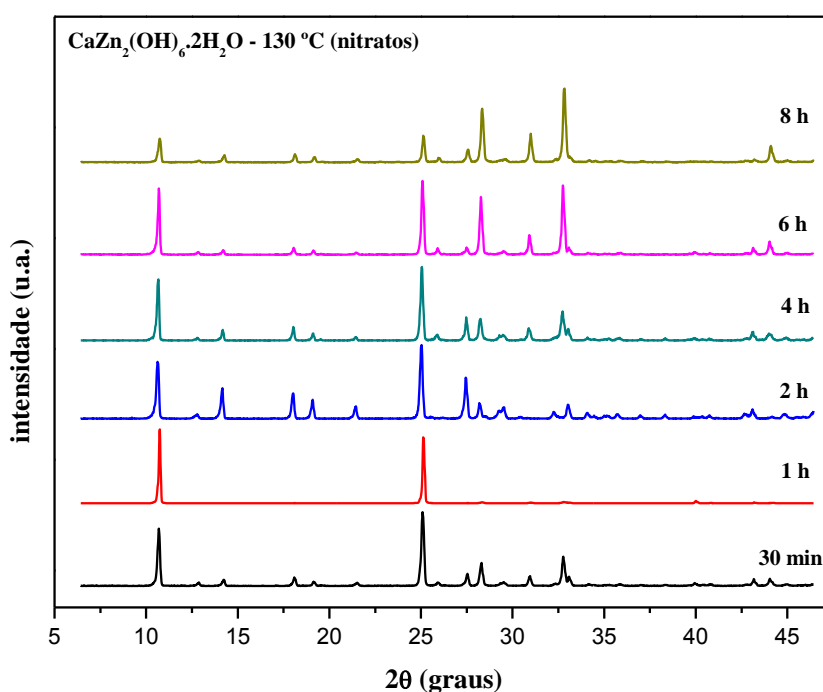


Figura 12 – Difratomogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos e processados pelo método HM a 130 °C por 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h.

Os picos de difração dos materiais foram identificados pela consulta ao banco de dados JCPDS. Os pós processados por 30 min e 1 h apresentaram picos bem definidos e intensos correspondendo para ambas as fases CZO e ZnO, identificadas pelas fichas cristalográficas de n^{os} 24-0222 (hexahidroxodizincato de cálcio dihidratado) e 36-1451 (wurtzita), respectivamente.

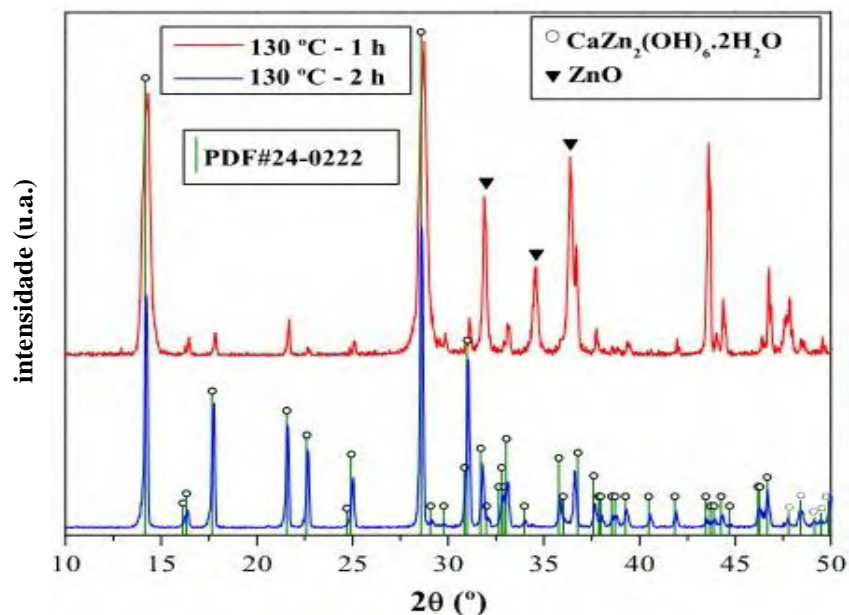


Figura 13 - Difratomogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos e processados pelo método HM a 130 °C por 1 e 2 h.

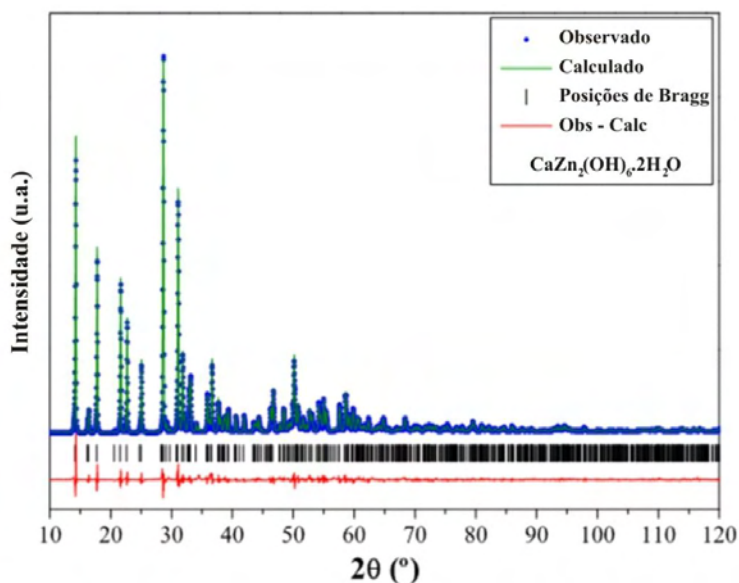
Quando o tempo de processamento aumenta para 2 h, foi verificada a formação dos pós de CZO monofásicos com estrutura monoclinica e grupo espacial P21/c, estando de acordo com a ficha JCPDS nº 24-0222 [14], como identificado na Figura 13. Baseado nessas observações é possível supor que um maior tempo de processamento HM implica em um maior tempo de exposição da solução química com a irradiação das microondas. Neste caso, além do aquecimento do meio aquoso, a radiação de microondas é capaz de promover um aumento nas taxas de colisão efetiva entre as partículas menores, as quais foram formadas logo após o estágio de nucleação. Provavelmente, este mecanismo pode ser um dos fatores chave responsável pelas condições cinéticas e termodinâmicas favoráveis para a formação da fase CZO pura.

Para os pós processados em 4, 6 e 8 h foi observado a presença de picos de difração correspondentes as fases de CZO, ZnO e CaCO_3 . A formação das fases secundárias provavelmente pode estar associada a um processo de dissolução/recristalização devido à contínua exposição da solução com a radiação microondas, a qual pode estar induzindo a formação das fases secundárias devido o processo de dissolução da fase CZO. A Tabela 5 apresenta os dados das fichas cristalográficas referentes às fases identificadas.

Tabela 5 – Dados das fichas cristalográficas para os materiais identificados nas sínteses com nitratos.

Fase	Fórmula	Nº Ficha JCPDS	Sistema	Grupo Espacial
Hexahidroxodizincato de Cálcio Dihidratado	$\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24-0222	monoclínico	P21/c
Wurtzita	ZnO	36-1451	hexagonal	P63mc
Calcita	CaCO_3	5-586	romboédrico	R-3c

Devido ao fato do material monofásico ter sido obtido apenas na síntese realizada no tempo de 2 h, foi realizado um refinamento estrutural deste para a certificação do dado obtido. Na Figura 14 pode ser observado o refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Este refinamento foi feito num modo de varredura lento.

**Figura 14** – Refinamento de Rietveld para o pó de CZO sintetizado com nitratos e processado pelo método HM a 130 °C por 2 h.

O refinamento de Rietveld é um método no qual os perfis das intensidades obtidas a partir de medidas de passo de varredura dos pós permitem estimar um modelo estrutural aproximado para a estrutura real [15]. Neste caso, o refinamento Rietveld foi feito pelo programa Acadêmico TOPAS v4.1 [16]. Os parâmetros refinados foram fator de escala, background, tamanho anisotrópico do cristalito, posições atômicas e deslocamento isotrópico dos átomos onde os átomos de hidrogênio foram confinados para cada dois átomos de oxigênios em que está conectado. A orientação preferencial

foi corrigida usando os formalismos esféricos harmônicos [18]. O modelo da estrutura inicial foi determinado por Stahl e Jacob [4] usando dados do ICSD 50178.

Os resultados obtidos a partir do refinamento de Rietveld estão dispostos na Tabela 6.

Nesta tabela, os parâmetros de fitting (R_p , R_{wp} e χ^2) indicaram um bom acordo entre os padrões experimental do DRX e o refinado da fase CZO. Os valores dos parâmetros de rede refinados ($a = 6,372 \text{ \AA}$, $b = 10,940 \text{ \AA}$ e $c = 5,740 \text{ \AA}$) e os ângulos de ligação ($\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101,91^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$) confirmaram que a fase CZO tem a estrutura monoclinica. Os resultados de refinamento de Rietveld obtidos neste trabalho estão em acordo com outros previamente relatados por Liebau e Amel-Zadeh [19].

Tabela 6 – Resultados do refinamento pelo método de Rietveld.

Átomos	Wyckoff	x	y	z
Zn	4e	0,53380	0,16486	0,16379
Ca	2e	0	0	0
O1	4e	0,47004	0,18029	0,81468
O2	4e	0,34035	0,04236	0,24587
O3	4e	0,828989	0,12382	0,23683
O4	4e	0,03811	0,15888	0,73868
H1	4e	0,524	0,116	0,77
H2	4e	0,325	0,054	0,358
H3	4e	0,868	0,111	0,357
H4	4e	0,172	0,169	0,751
H5	4e	0,981	0,229	0,742

$$R_{Bragg} = 2,623, R_p = 8,458, R_{wp} = 11,726, \chi^2 = 1,970, \alpha = 90^\circ, \beta = 101,9151^\circ \text{ e } \gamma = 90^\circ$$

Representação esquemática para a célula unitária de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A Figura 15 ilustra a representação esquemática da célula unitária monoclinica de CZO (1x1x1) com grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$.

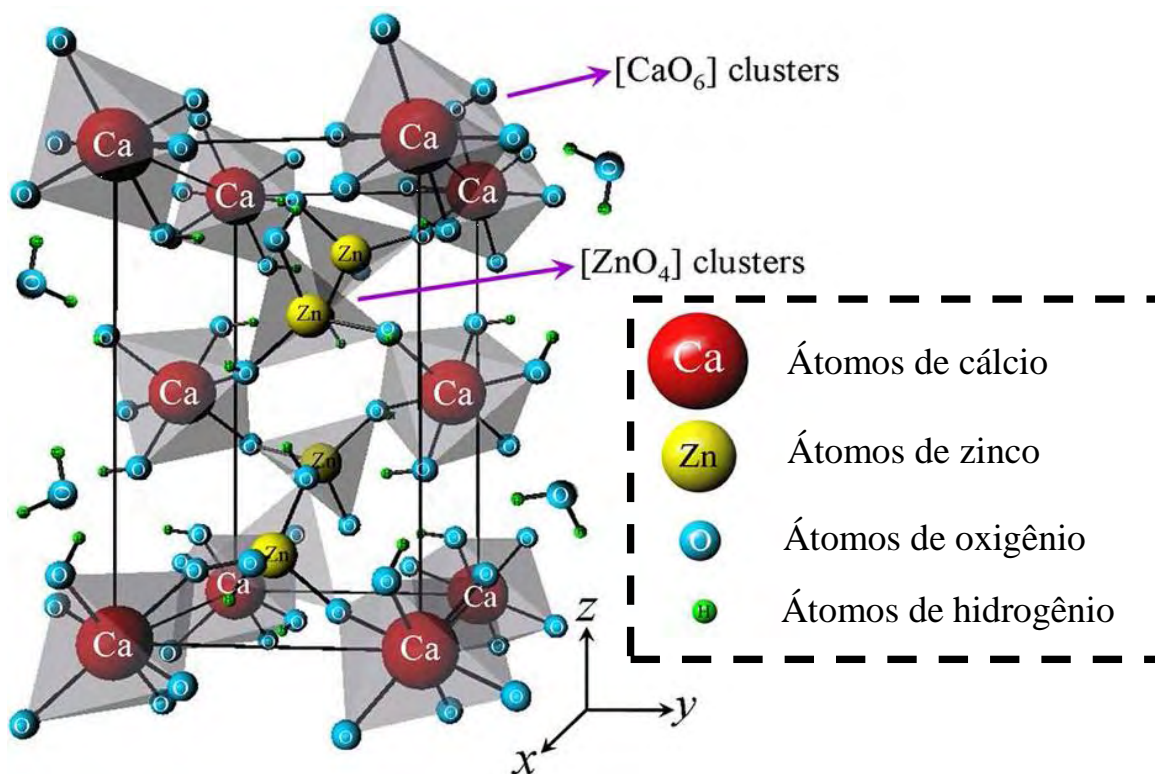


Figura 15 – Representação esquemática da célula unitária de CZO.

Esta célula unitária foi modelada por intermédio dos programas Java Structure Viewer (versão 1.08 para Windows) e VRML-View (versão 3.0 para Windows) [87], considerando os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento de Rietveld (Tabela 6). O modelamento desta célula unitária foi baseada nos modelos propostos por Stahl e Jacobs [4]. Em princípio, a estrutura cristalina de CZO é caracterizada pela presença de átomos de Ca ligados por seis oxigênios, resultando num cluster complexo $[\text{CaO}_6]$ com coordenação octaédrica. Por outro lado, os átomos de Zn estão coordenados por quatro oxigênios na configuração tetraédrica, formando os clusters complexos $[\text{ZnO}_4]$. As moléculas de água estão ligadas por pontes de hidrogênio pelos grupos hidroxila $[\text{OH}^-]$ para o balanço de carga desta rede [22].

A Figura 16 ilustra os resultados de DRX para os pós de CZO sintetizados com acetatos de zinco e cálcio e processados pelo método hidrotérmal-microondas a 130 °C por 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h.

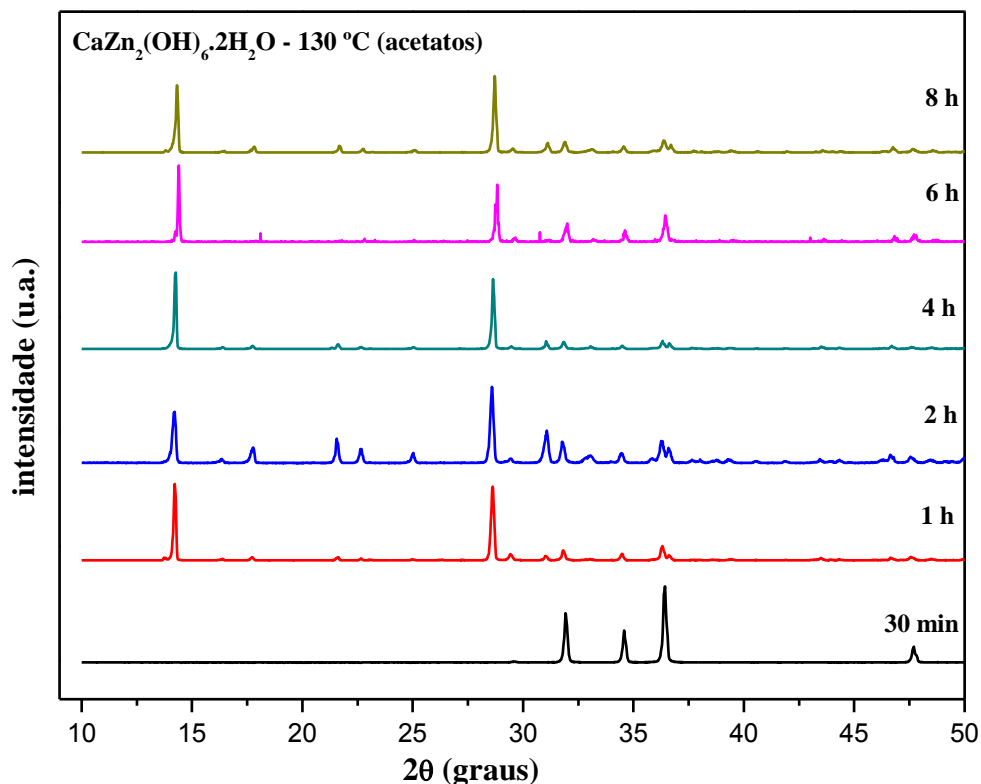


Figura 16 - Difractogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com acetatos e processados pelo método HM a 130 °C por 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h.

Pelos gráficos da Figura 16 foi observado que os materiais sintetizados com acetatos apresentam picos definidos não havendo a presença de amorfos.

Na síntese realizada em 30 min foi observado a formação de um material monofásico tendo ZnO como fase obtida identificada pela ficha cristalográfica de nº 36-1451.

Os pós processados em 2, 4, 6 e 8 h apresentaram picos bem definidos e intensos correspondendo para ambas as fases CZO e ZnO, identificadas pelas fichas cristalográficas de nºs 24-0222 e 36-1451, respectivamente.

A partir dos resultados de DRX, para a síntese de CZO realizada com acetatos, foi possível concluir que não houve a obtenção do material monofásico em estudo. Desta forma, a adição de surfactantes nos materiais sintetizados apenas foi realizada

partindo dos nitratos, uma vez que a formação do material monofásico foi obtida na síntese realizada com estes.

A Figura 17 ilustra os resultados de DRX para os pós de CZO sintetizados com nitratos de zinco e cálcio mais CTAB em diferentes quantidades e processados pelo método hidrotermal-microondas a 130 °C por 2 h.

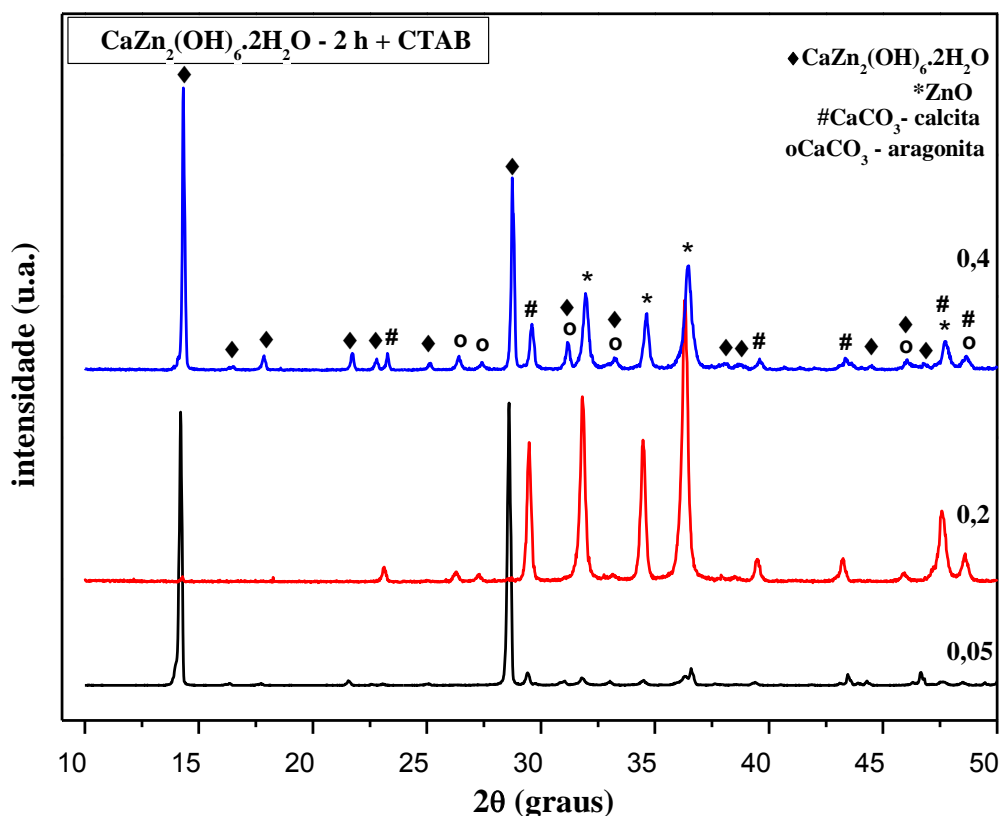


Figura 17 - Difractogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos+ CTAB (0,05, 0,2 e 0,4) e processados pelo método HM a 130 °C por 2 h.

Foi observado que a síntese realizada com 0,05 g de CTAB, o material obtido, apresenta as seguintes fases: CZO, ZnO, CaCO₃ (calcita e aragonita). Quando a quantidade de CTAB é aumentada para 0,2 g, o material sintetizado apresenta: ZnO e CaCO₃ (calcita e aragonita). E quando se utiliza 0,4 g de CTAB na síntese, a fase CZO reaparece e junto com ela observa-se a presença de ZnO e CaCO₃ (calcita e aragonita).

A Figura 18 ilustra os resultados de DRX para os pós de CZO sintetizados com nitratos de zinco e cálcio mais PEG 8000 em diferentes quantidades e processados pelo método hidrotermal-microondas a 130 °C por 2 h.

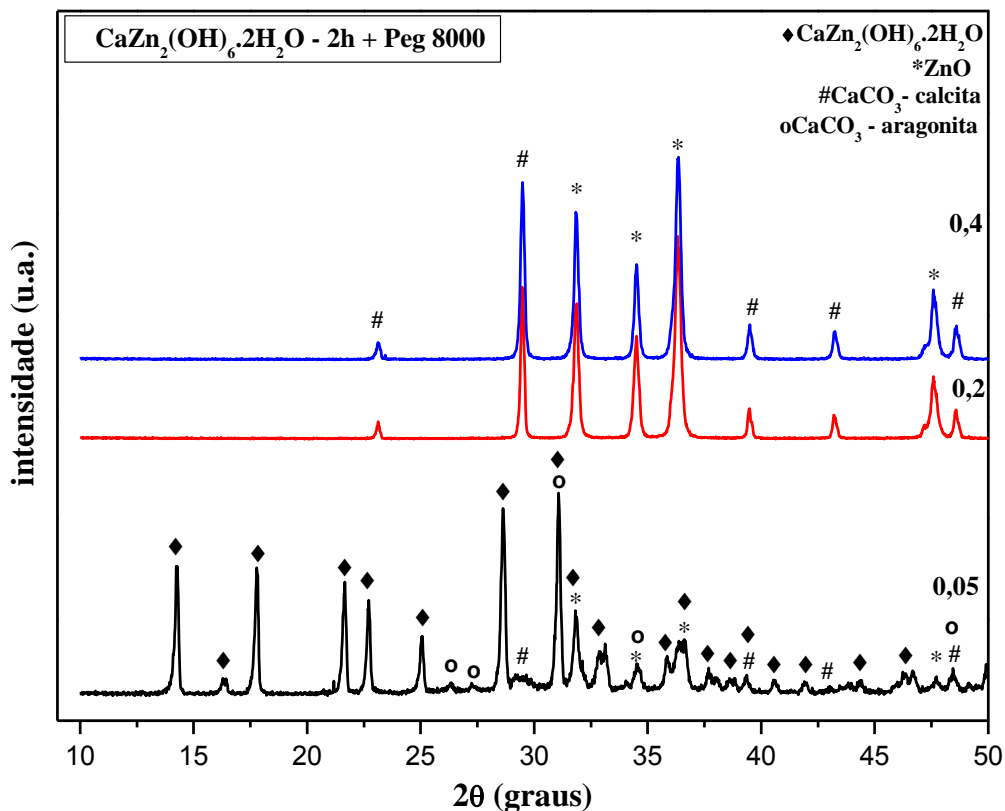


Figura 18 - Difractogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos+ PEG 8000 (0,05, 0,2 e 0,4) e processados pelo método HM a 130 °C por 2 h.

A partir dos difratogramas dos pós de CZO, obtidos na Figura 18, pode-se observar que o material sintetizado com 0,05 g de PEG 8000, além da fase desejada (CZO) apresenta também ZnO e CaCO₃ (calcita e aragonita). Já os materiais sintetizados com 0,2 e 0,4 g de PEG 8000 apresentaram apenas as fases: ZnO e CaCO₃ (calcita).

A Figura 19 ilustra os resultados de DRX para os pós de CZO sintetizados com nitratos de zinco e cálcio mais SDS em diferentes quantidades e processados pelo método hidrotermal-microondas a 130 °C por 2 h.

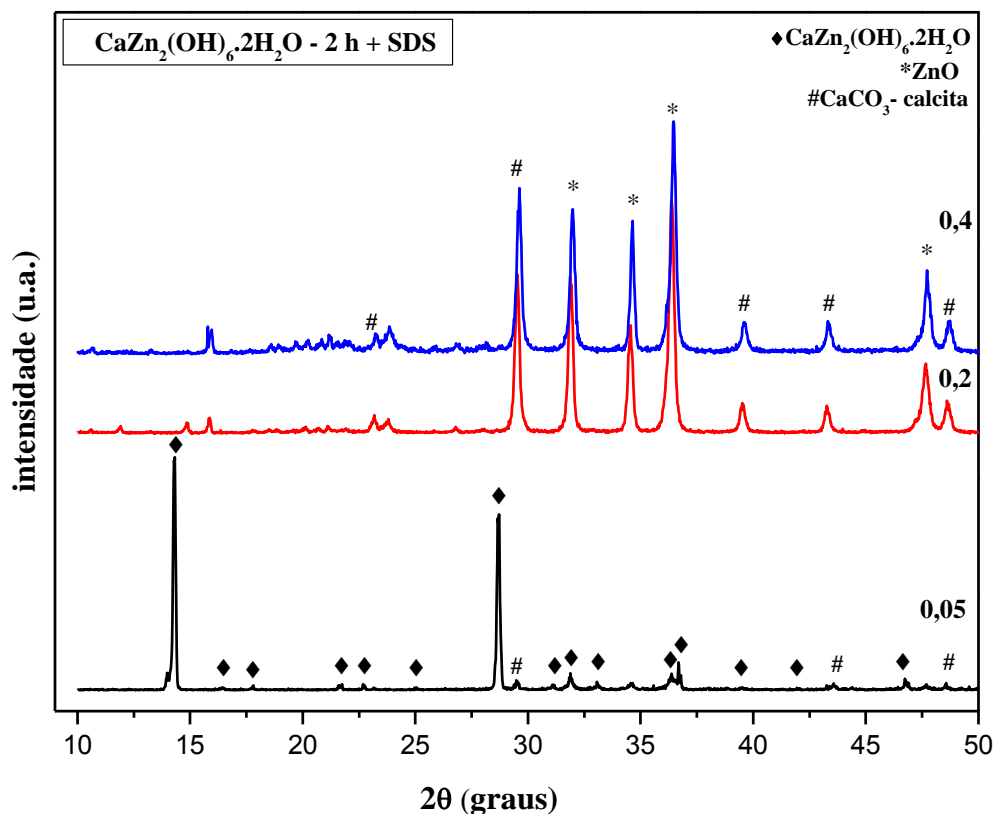


Figura 19 - Difratomogramas de raios X dos pós de CZO sintetizados com nitratos+ SDS (0,05, 0,2 e 0,4) e processados pelo método HM a 130 °C por 2 h.

Nos difratogramas referentes às sínteses realizadas com SDS foi observado que o material obtido com 0,05 g apresentou a fase desejada (CZO) junto com ZnO e CaCO_3 (calcita). Os materiais sintetizados com 0,2 e 0,4 g de SDS apenas revelaram a presença de ZnO e CaCO_3 (calcita). Foram observados alguns picos nestas duas últimas sínteses que não puderam ser identificados de acordo com o nosso banco de dados JCPDS. Possivelmente podem estar relacionados com o surfactante remanescente na síntese.

4.2. Espectroscopia Raman

A Figura 20 ilustra os espectros Raman na região de 200 para 1200 cm^{-1} dos micro-octaedros de CZO sintetizados a partir de nitratos e processados pelo MH a 130 $^{\circ}\text{C}$ em diferentes tempos.

Os modos ativos do Raman podem ser usados para estimar a ordem estrutural a curto alcance dos materiais.

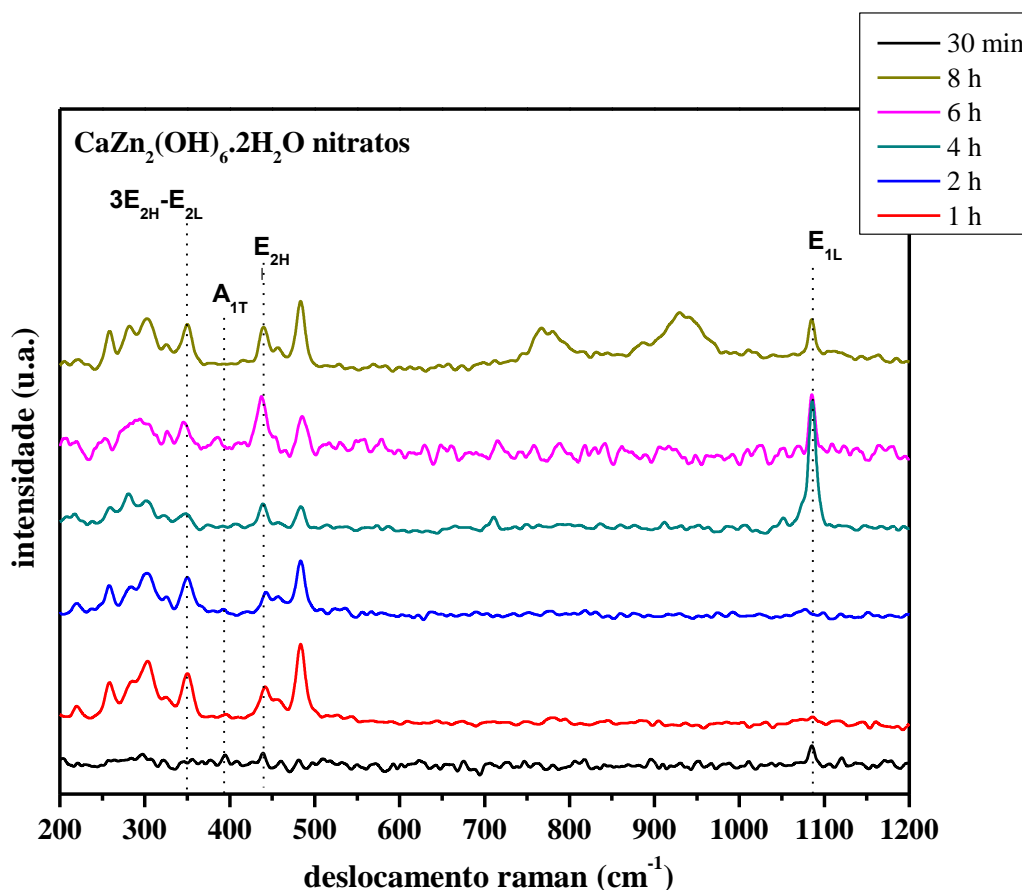


Figura 20 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 $^{\circ}\text{C}$ por diferentes tempos.

Por intermédio dos espectros Raman pôde ser observado a evolução do ordenamento estrutural dos pós de CZO. Em 30 min foi observado pouco ordenamento estrutural, sendo observados alguns os modos Raman referentes à estrutura do ZnO hexagonal cujos picos correspondentes estão indicados na Figura 20. O pico Raman mais intenso, em torno de 439 cm^{-1} , da estrutura ZnO ($\text{E}_{2\text{H}}$) é atribuído ao modo dos fônons não polares, o qual é característico do ZnO tipo wurtzita. Na região de frequência mais alta, o modo Raman em torno de 1086 cm^{-1} é devido a simetria dos

modos Raman indicando a presença de defeitos nas estruturas do ZnO, tais como deficiência de oxigênio e distorções na rede.

Quando o tempo de síntese é aumentado para 1 h foi possível observar picos mais definidos para a estrutura do CZO indicando uma melhora no ordenamento estrutural a curto alcance, porém com atribuições também a estrutura do ZnO. Em 2 h é possível afirmar que todos os picos observados são referente aos modos Raman do CZO puro, uma vez já confirmado anteriormente pelos resultados de DRX. Nesse tempo de síntese os picos são melhores definidos para a estrutura desejada, indicando a presença de uma ordem estrutural a curto alcance. No entanto, ainda há um determinado grau de desordem a médio alcance que provavelmente podem ser atribuídos aos novos níveis no “gap” do material e a presença de vacâncias de oxigênio criadas durante a síntese.

Com a evolução do tempo de processamento, acima de 2 h, os picos referentes aos modos Raman da fase CZO continuam presentes, porém não tão bem definidos quanto os picos do material puro sendo um indicativo da existência de um certo grau de desordem a curto alcance na rede dos materiais, podendo também serem atribuídos à interferências dos modos Raman das impurezas (ZnO e CaCO₃) obtidas junto com a fase desejada.

A Figura 21 ilustra os espectros Raman na região de 200 para 1200 cm⁻¹ dos pós de CZO sintetizados a partir de acetatos e processados pelo MH a 130 °C em diferentes tempos.

Os espectros Raman das micro-placas de CZO se apresentaram muito semelhantes, exceto para o material sintetizado em 30min, indicando um ordenamento estrutural a curto alcance. Apenas o material sintetizado em 30 min apresentou modos Raman referentes à fase ZnO, nas demais sínteses foram observados os modos Raman da fase CZO juntamente com os modos das demais fases obtidas (ZnO e CaCO₃). Na Figura 21 estão indicados os picos correspondentes a estrutura hexagonal do ZnO [88, 89].

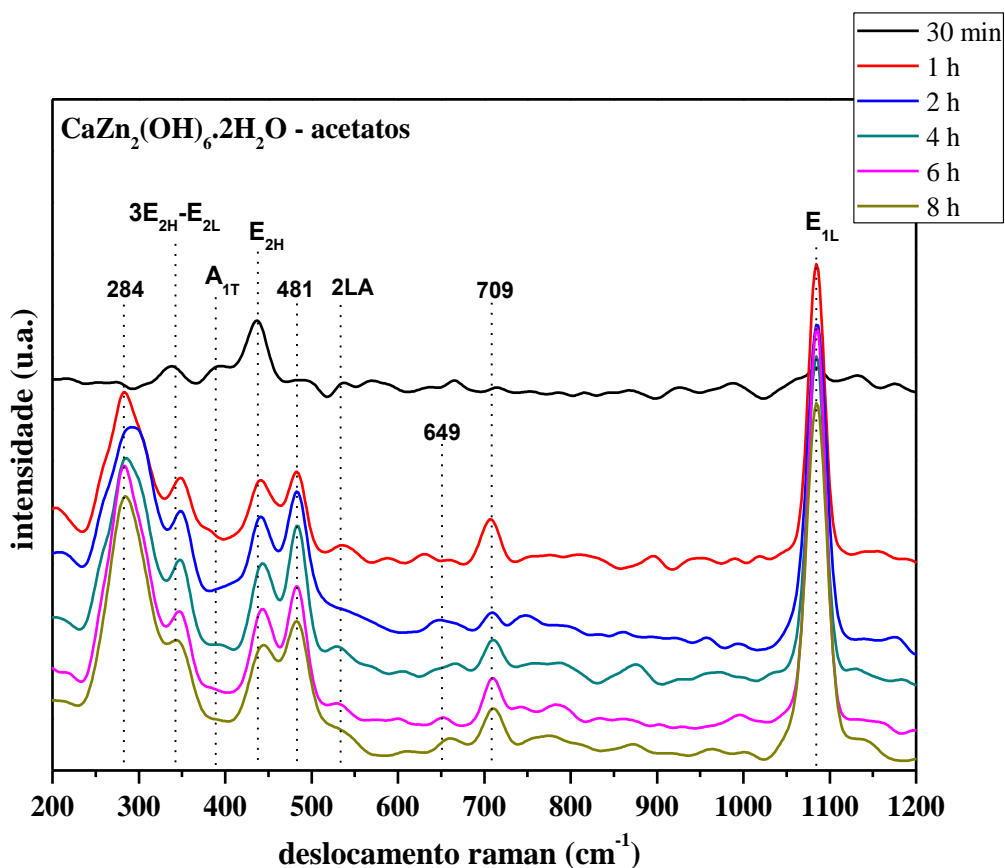


Figura 21 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método hidrotérmico de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.

O pico Raman mais intenso em torno de 435 cm^{-1} é atribuído ao modo dos fônons ópticos não polares do ZnO (E_{2H}), o qual é um dos picos característicos do ZnO tipo wurtzita, resultado consistente com os de DRX apresentado anteriormente. O modo Raman 2LA que corresponde ao pico em torno de 534 cm^{-1} é de pouca intensidade, indicando que uma baixa deficiência de oxigênio está presente.

Na região de frequência mais alta, o modo Raman em torno de 1084 cm^{-1} é devido a simetria dos modos Raman indicando a presença de defeitos nas microestruturas de ZnO, tais como deficiência de oxigênio e distorções na rede. Apesar da presença dos modos Raman referentes à estrutura hexagonal do ZnO, a pouca definição e alargamento dos mesmos é um indicativo de que ainda existe um certo grau de desordem a curto e médio alcance na rede. O pico observado em 709 cm^{-1} pode ser atribuído aos modos Raman do carbonato de cálcio formado [90]. Os demais picos são atribuídos aos modos Raman da fase CZO. No entanto, ainda existe certo grau de desordem a médio alcance, devido aos novos níveis formados na região proibida do gap

do material, devido à presença de vacâncias de oxigênio criadas durante a síntese dos materiais, o que causa um alargamento das bandas. Entretanto, para ter certeza deste contexto é necessário realizar medidas de UV-vis no material.

A Figura 22 ilustra os espectros Raman na região de 200 para 1200 cm^{-1} dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades e processados pelo MH a 130 °C em diferentes tempos.

Nos espectros Raman para o material contendo a menor quantidade de surfactante é observado picos referentes aos modos Raman da fase CZO, quando comparado com o espectro Raman do material puro. Também se observa o pico Raman atribuído ao modo dos fônons ópticos não polares do ZnO (E_{2H}), o qual é um dos picos característicos do ZnO tipo wurtzita. O modo Raman E_{1L} é devido a simetria dos modos Raman indicando a presença de defeitos nas microestruturas de ZnO. Os picos observados em 280 e 710 cm^{-1} podem ser atribuídos ao carbonato de cálcio formado. No material sintetizado com maior quantidade de surfactante (0,4 g) foram observados os modos Raman da fase CZO juntamente com os modos das demais fases obtidas (ZnO e CaCO_3). A pouca definição e o alargamento dos picos demonstra a existência de um determinado grau de desordem a curto alcance na rede dos materiais formados.

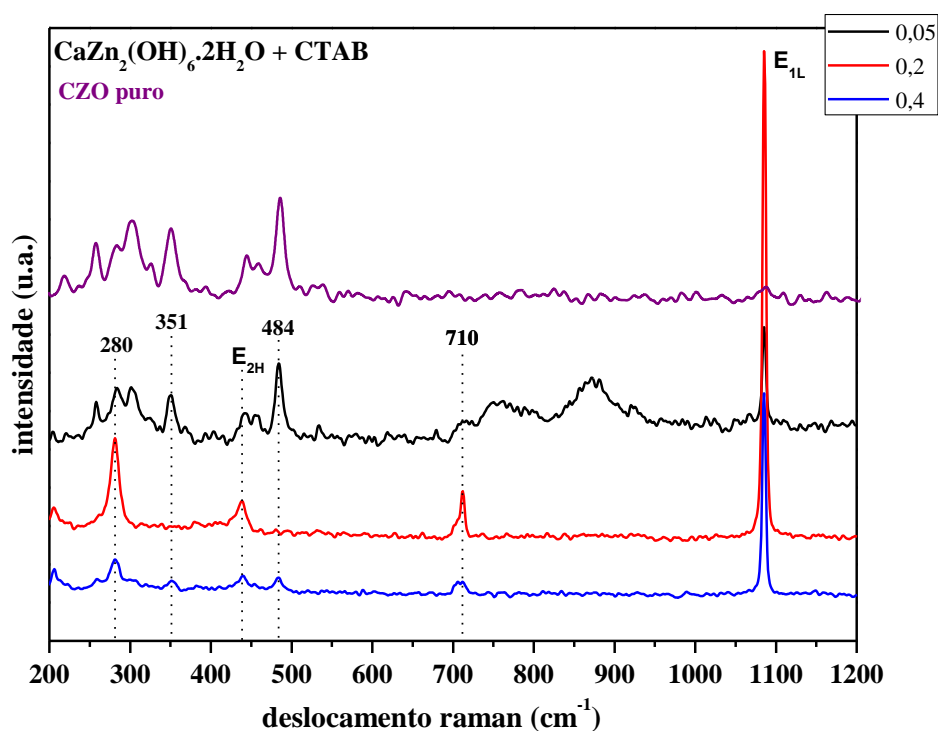


Figura 22 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotérmico de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades.

A Figura 23 ilustra os espectros Raman na região de 200 para 1200 cm^{-1} dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades e processados pelo MH a 130 °C em diferentes tempos.

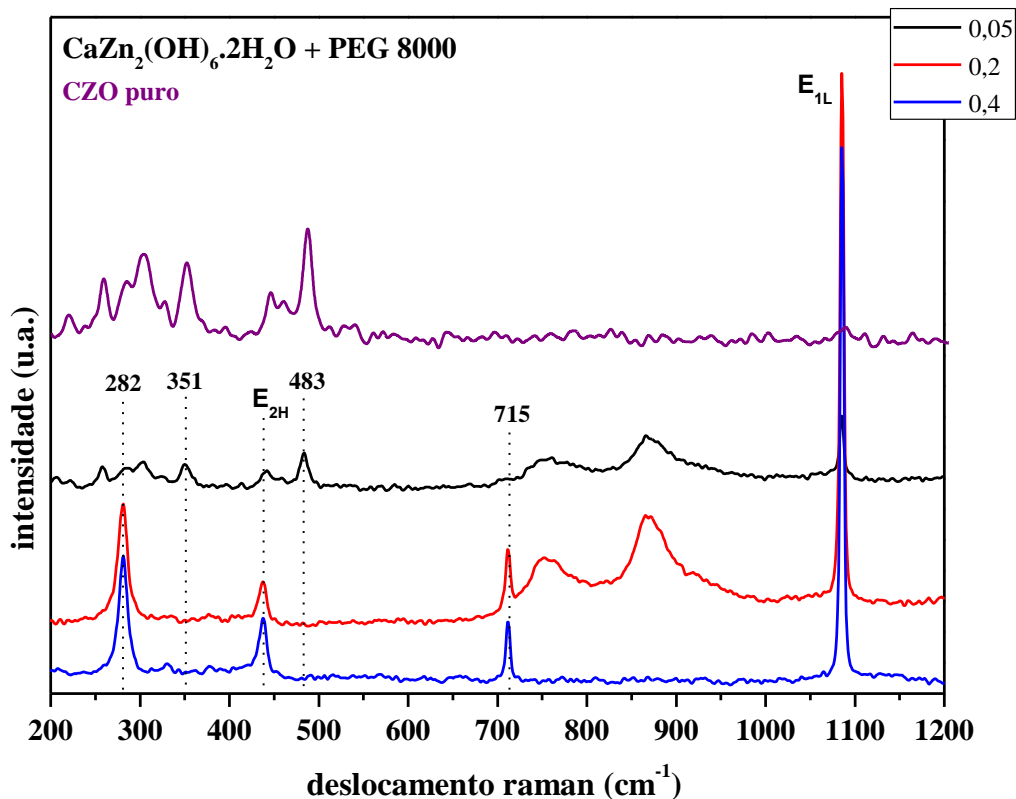


Figura 23 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades.

Nos espectros Raman para o material contendo a menor quantidade de surfactante é observado picos referentes aos modos Raman da fase CZO, quando comparado com o espectro Raman do material puro. Também se observa o pico Raman atribuído ao modo dos fônons ópticos não polares do ZnO (E_{2H}). Assim como nos demais espectros vistos anteriormente, o modo Raman E_{1L} é devido a simetria dos modos Raman indicando a presença de defeitos nas microestruturas de ZnO. São observados picos atribuídos ao carbonato de cálcio (280 e 710 cm^{-1}) formado. Nos materiais sintetizados com 0,2 e 0,4 g de surfactante foram observados os modos Raman das estruturas ZnO e CaCO_3 . A partir dos espectros obtidos pode ser observado um grau de desordem a curto alcance na rede dos materiais sintetizados.

A Figura 24 ilustra os espectros Raman na região de 200 para 1200 cm^{-1} dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades e processados pelo MH a 130 °C em diferentes tempos.

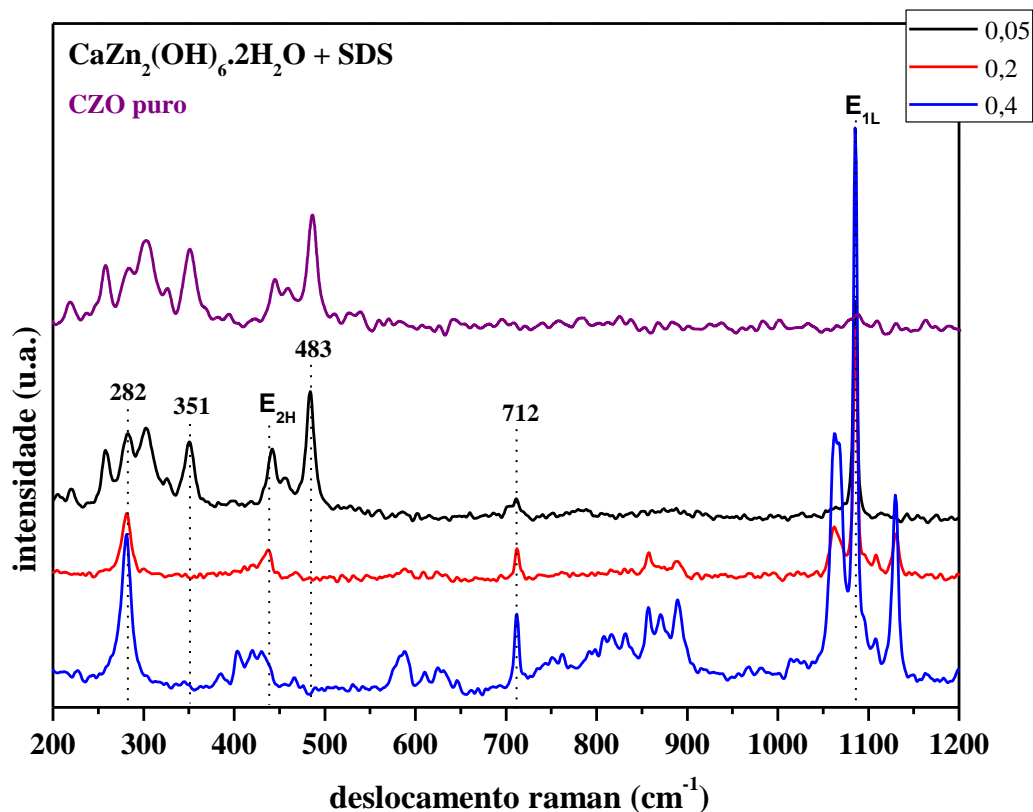


Figura 24 - Espectros Raman dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades.

No espectro Raman para o material contendo a menor quantidade de surfactante SDS é observado picos referentes aos modos Raman da estrutura CZO juntamente com os modos Raman das estruturas de ZnO e CaCO_3 . Para o material contendo 0,2 g de surfactante é observado picos referentes à estrutura do ZnO (E_{2H}) e a estrutura do carbonato de cálcio (282 e 712 cm^{-1}). Para o material sintetizado com a maior quantidade SDS (0,4 g) também são observados os picos atribuídos ao modo do ZnO (E_{2H}) e os picos referentes aos carbonatos. Assim como nos demais espectros vistos anteriormente, o modo Raman E_{1L} também está presente devido a simetria dos modos Raman indicando a presença de defeitos nas microestruturas de ZnO. Nos materiais sintetizados com 0,2 e 0,4 g de SDS pôde-se observar a presença de picos não identificados que provavelmente podem ser atribuídos ao surfactante remanescente na

síntese. Em todos os espectros foi possível observar um grau de desordem a curto alcance na rede dos materiais sintetizados.

4.3. Espectroscopia de Infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho dos compostos CZO sintetizados com nitratos estão ilustrados na Figura 25. As bandas de IV devido aos diferentes modos vibracionais foram caracterizadas pela comparação com grupos análogos em outros compostos e íons relacionados na literatura [91].

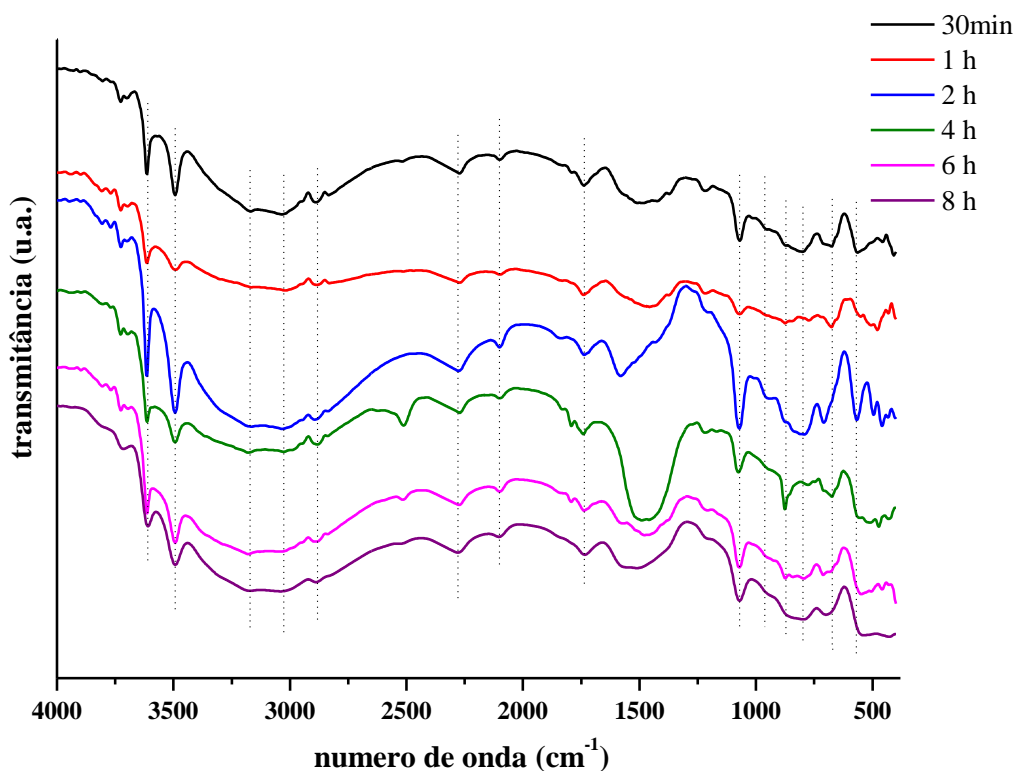
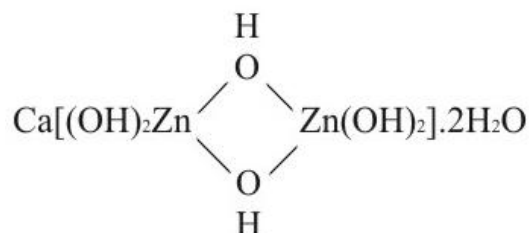


Figura 25 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método hidrotermal de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.

Os íons de zinco estão tetraedricamente coordenados por quatro grupos hidroxilas no CZO [52] e é esperado que estas moléculas tetraédricas (XY_4) exibam modos normais de vibração (ν_1 para ν_4). Apenas ν_3 e ν_4 são ativos no infravermelho. A banda ν_3 de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ em 566 cm^{-1} é atribuída para a vibração Zn-O no esqueleto do ZnO_4 . A banda ν_4 de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ encontra-se em torno da região de 300 cm^{-1} [92], a qual

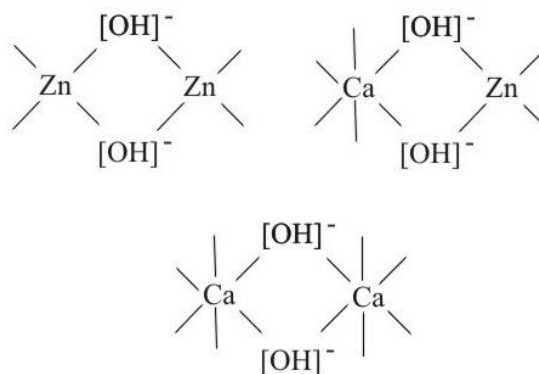
não pode ser realizada no nosso equipamento. A banda em 1072 cm^{-1} é atribuída para a vibração Zn-O-H.

O complexo hidroxilo exibe o modo torção do MOH (M = átomo metálico) abaixo de 1200 cm^{-1} [52, 93]. O grupo OH pode também formar uma ponte entre os dois átomos metálicos como ilustrado a seguir:



A banda em aproximadamente 949 cm^{-1} é atribuída para as vibrações da ligação O-H formada entre os dois átomos metálicos [94]. A água da rede geralmente absorve na região $3550 - 3200\text{ cm}^{-1}$ devido às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico ($\nu_1 + \nu_3$) da ligação O-H. Também, o modo (ν_2) da ligação H-O-H exibirá uma banda em $1630-1600\text{ cm}^{-1}$. As bandas de estiramento O-H aparece em frequências menores quando o íon hidroxila $[\text{OH}]^-$ forma ponte de hidrogênio com a água da rede dentro da estrutura do cristal. As bandas em $2889, 3032$ e 3175 cm^{-1} são atribuídas para os modos de estiramento ($\nu_1 + \nu_3$) da ligação O-H do OH_2 no CZO. O modo torção (ν_2) HOH da água da rede no CZO aparece em aproximadamente 1600 cm^{-1} , que está em bom acordo com bandas similares reportadas na literatura para outros compostos hidratados [95].

Os íons hidroxilas $[\text{OH}]^-$ são caracterizados por bandas finas que aparecem entre 3700 e 3500 cm^{-1} . As posições dos íons OH^- e seus ambientes químicos podem ser esquematicamente representados como:



Conseqüentemente, duas bandas finas em 3496 e 3620 cm^{-1} são atribuídas para as vibrações de estiramento O-H destes três grupos hidroxilas.

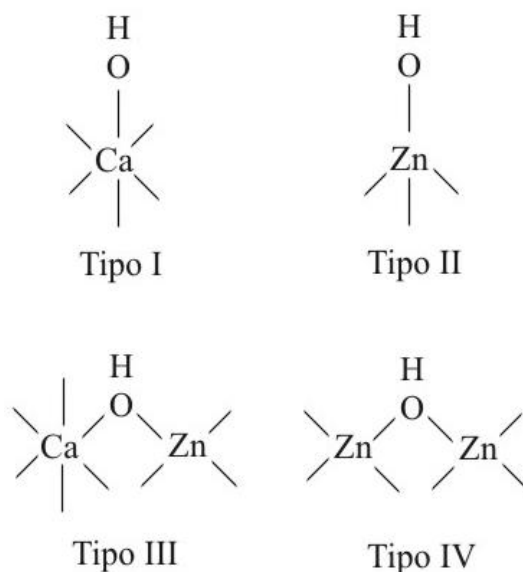


Figura 26 - Tipos de grupos hidroxila na superfície do CZO.

As bandas em 3695, 3730, 3770 e 3811 cm^{-1} são atribuídas para as vibrações de estiramento O-H devido à discreta não interação dos grupos OH na superfície do CZO. As posições e os ambientes químicos da discreta não interação dos grupos OH podem ser observados por um modelo idealizado de estruturas ilustrado na Figura 26. Um caso análogo tem sido notado na superfície da γ -alumina [96, 97]. Existem quatro diferentes tipos de grupos OH (tipos I-IV) esperados na superfície CZO. A ocorrência e o número de cada tipo dependem da contribuição relativa dos defeitos de sítios da superfície e de faces específicas do cristal. Os grupos OH de superfície podem estar no (1) sítio octaédrico dos íons de cálcio (tipo I), (2) sítio tetraédrico dos íons de zinco (tipo II), (3) no sítio ligante entre o zinco e o cálcio (tipo III) ou (4) sítio ligante entre os dois íons de zinco (tipo IV). A basicidade do grupo OH diminui do tipo I para o tipo IV. O tipo mais básico deverá ter uma frequência vibracional de absorção mais elevada. Como resultado, as bandas de estiramento em 3811, 3770, 3730 e 3695 cm^{-1} são atribuídas para as estruturas apresentadas pelos tipos I-IV dos grupos OH da superfície, respectivamente. A interpretação dos resultados de IV citados está de acordo com a estrutura de CZO relatada por Liebau et al. [52].

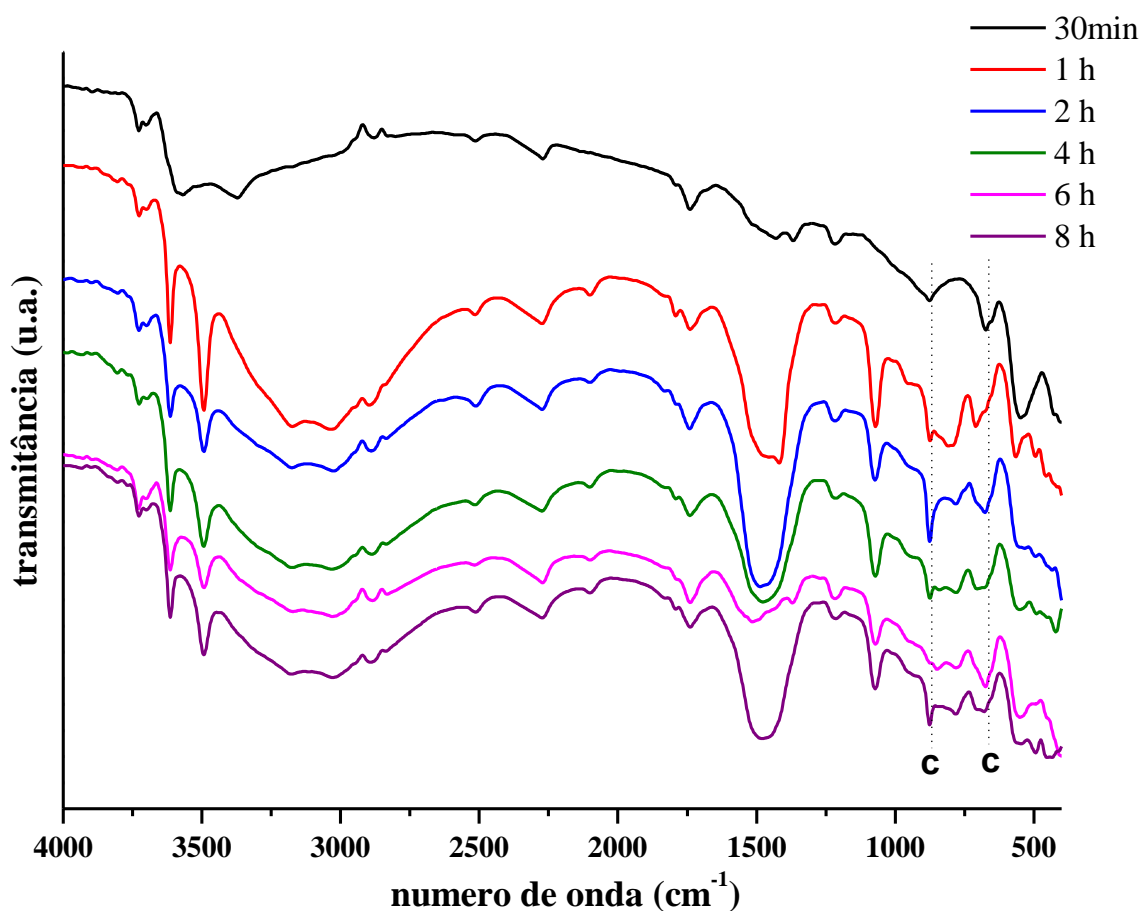


Figura 27 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método hidrotermal de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tempos.

Todos os espectros dos pós sintetizados com acetatos, Figura 27, apresentaram uma absorção na região $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ o que indica a presença dos grupos hidróxidos (OH) [98]. A absorção em aproximadamente 1500 cm^{-1} pode ser atribuída à vibração da ligação Zn-O como observado para o espectro em 30 min cuja síntese apresenta apenas a fase ZnO e uma pequena quantidade de calcita. A absorção em torno de 868 e 670 cm^{-1} foram atribuídas aos picos de absorção da calcita [99]. As bandas restantes observadas foram atribuídas de acordo com os resultados citados para os espectros do pós sintetizados com nitratos.

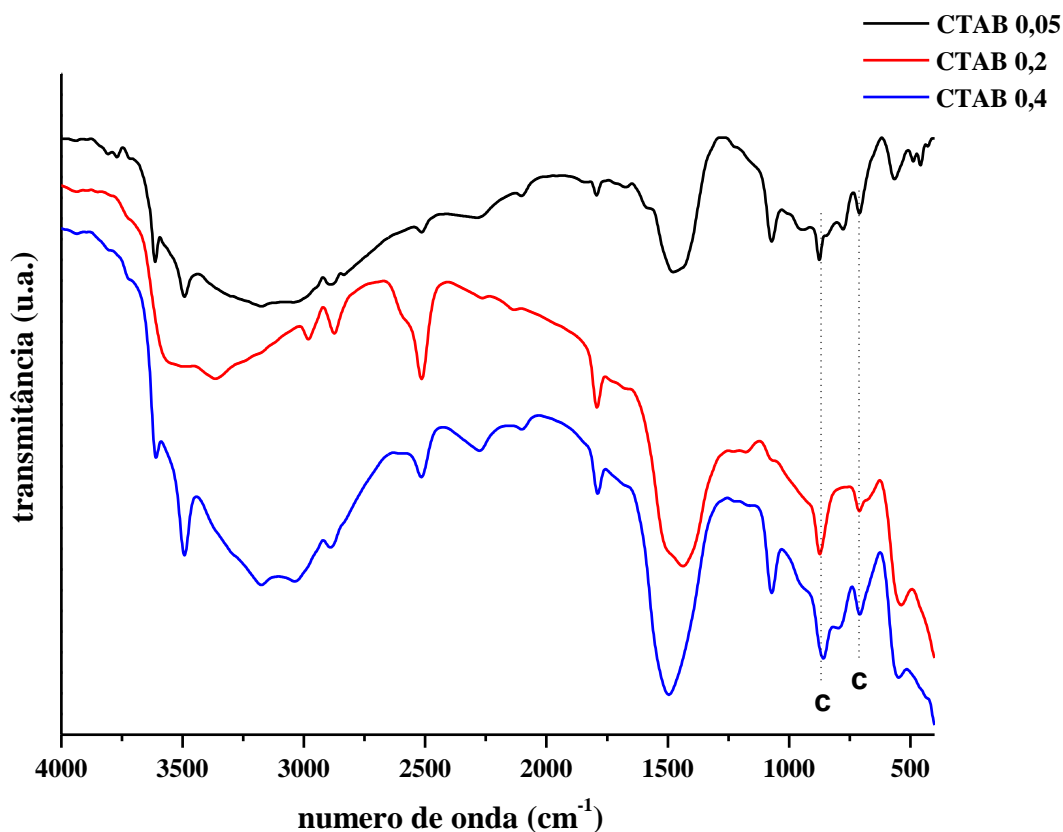


Figura 28 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130°C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades.

Os espectros de infravermelho dos compostos CZO sintetizados a partir de nitratos com CTAB estão ilustrados na Figura 28. Os espectros com 0,05 e 0,4 g apresentaram-se semelhantes aos observados para as sínteses realizadas com nitratos, Figura 25, uma vez que nestas sínteses foram observadas a presença das fases CZO, ZnO e carbonato, como evidenciado anteriormente nos resultados de DRX, Figura 16. As bandas de IV dos pós sintetizados com 0,2 g de surfactante podem ser atribuídas ao ZnO e aos picos de absorção da calcita (868 e 714 cm^{-1}) como observado no espectro acima.

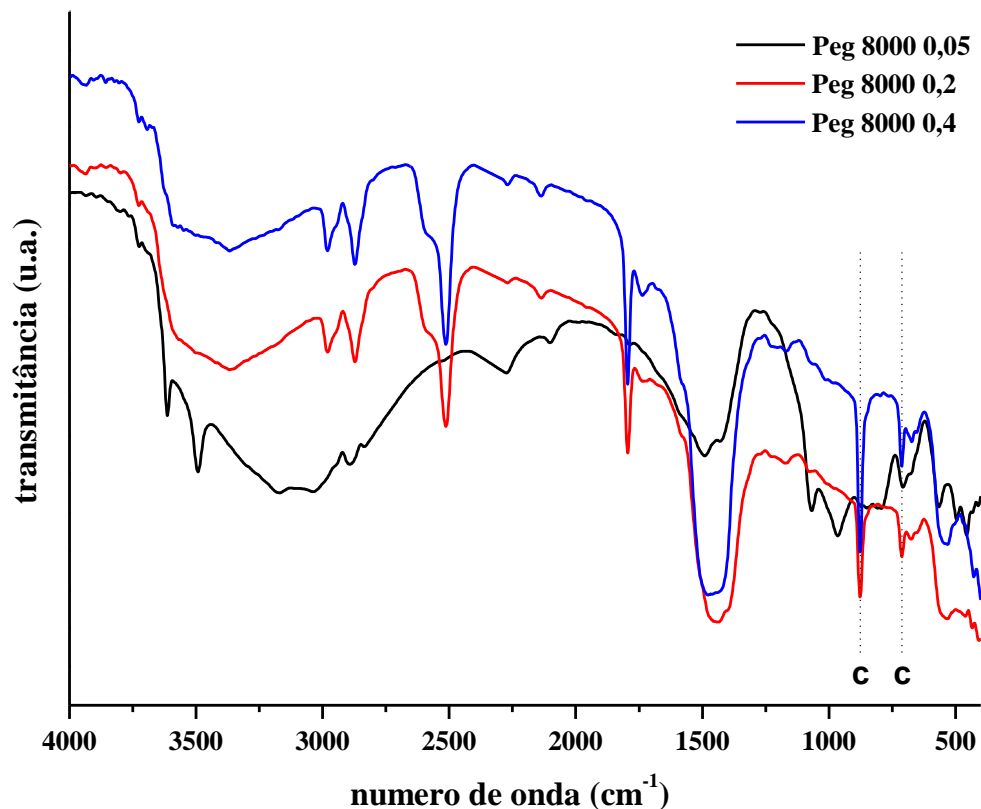


Figura 29 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. e sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades.

Os espectros de infravermelho dos compostos CZO sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 estão ilustrados na Figura 29. O espectro com 0,05 g de surfactante apresentou-se semelhante aos observados para as sínteses realizadas com nitratos e nitratos + 0,05 e 0,4 g de CTAB, Figuras 25 e 28, respectivamente. As bandas de IV dos pós sintetizados com 0,2 e 0,4 g de surfactante podem ser atribuídas à presença do ZnO e aos picos de absorção da calcita (868 e 714 cm^{-1}) como observado no espectro de IV do pós sintetizado com 0,2 g de CTAB.

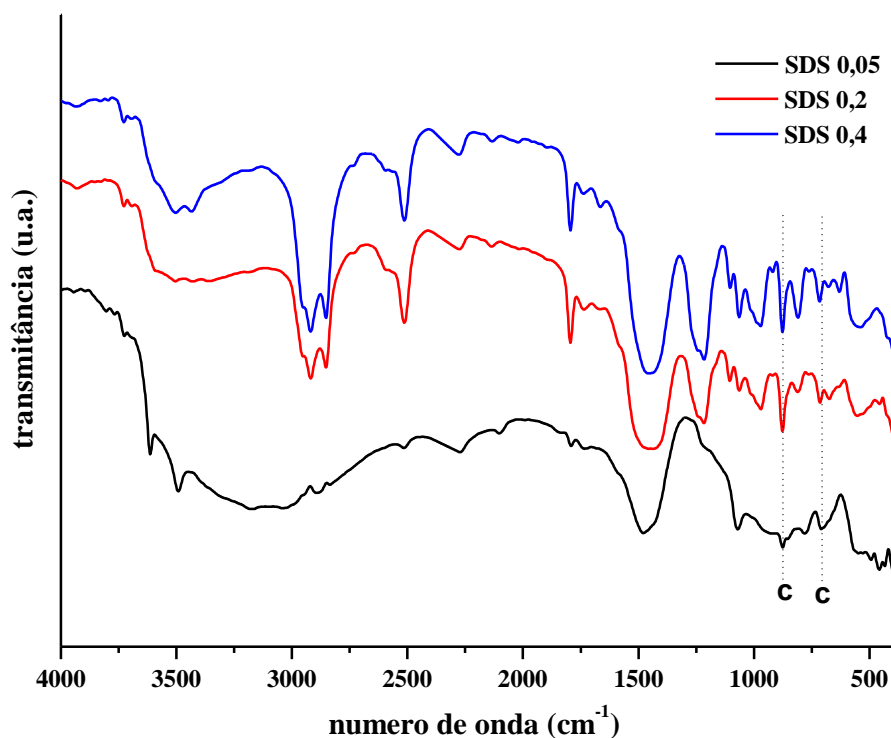


Figura 30 - Espectros de infravermelho dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotérmico de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades.

A análise dos espectros de infravermelho dos compostos CZO sintetizados a partir de nitratos com SDS estão ilustrados na Figura 30. O espectro com 0,05 g de surfactante apresentou-se semelhante aos espectros observados para as sínteses realizadas com nitratos e nitratos + 0,05 e 0,4 g de CTAB, Figuras 25 e 28, respectivamente. Os espectros observados para os pós sintetizados com 0,2 e 0,4 g de surfactante apresentaram bandas que podem ser atribuídas à presença do ZnO e aos picos de absorção da calcita (868 e 714 cm^{-1}) como observado no espectro de IV do pós sintetizado com 0,2 g de CTAB, porém ocorrem a presença de picos não observados nos espectros relatados anteriormente, o que possivelmente pode ser atribuído à presença do surfactante SDS remanescente no material como observados na imagem de FEG, Figuras 55 e 56.

4.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível

A energia do gap de banda óptico (E_{gap}) foi estimado pelo método proposto por Wood e Tauc [23]. De acordo com esses autores, o E_{gap} está associado com a energia de absorvância e fóton. Os valores de E_{gap} para os pós de CZO foram avaliados extrapolando a porção linear da curva. Neste trabalho, o espectro de absorvância UV-vis sugeriu uma transição permitida indireta e conseqüentemente, o $n=2$ foi usado na equação $h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^n$.

A Figura 31 ilustra os espectros de absorvância UV-vis dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos e processados em HM a 130 °C por diferentes tempos. Os resultados obtidos indicam que no tempo de processamento realizado de 30 min a 2 h ocorre um aumento nos valores de E_{gap} , sugerindo uma redução dos níveis intermediários de energia dentro do gap de banda óptico. A partir de 4 h de processamento esses valores diminuem, sugerindo um aumento nos níveis intermediário de energia dentro do gap.

Baseado nestas informações, é possível concluir que o valor do E_{gap} dos pós processados a 130 °C por 30 min e 1 h estão associados com a contribuição dos níveis intermediários de energia de ambos as fases de ZnO e CZO. Entretanto, como previamente descrito no texto, os resultados de DRX indicam apenas a presença da estrutura de CZO puro quando o tempo de processamento em HM foi aumentado para 2h (Figura 12). Conseqüentemente, se a estrutura torna-se livre de fases secundárias sobre estas condições HM, então provavelmente ocorre uma redução dos níveis intermediários de energia associados com o ZnO e uma reorganização para estes relatados para fase CZO dentro da banda, levando para um aumento no E_{gap} . Após as 2 h foi observado a formação de um material com fases secundárias, tendo além do ZnO, a formação de CaCO_3 , o que sugeriu o aumento nos níveis intermediário de energia e conseqüente diminuição nos valores do gap.

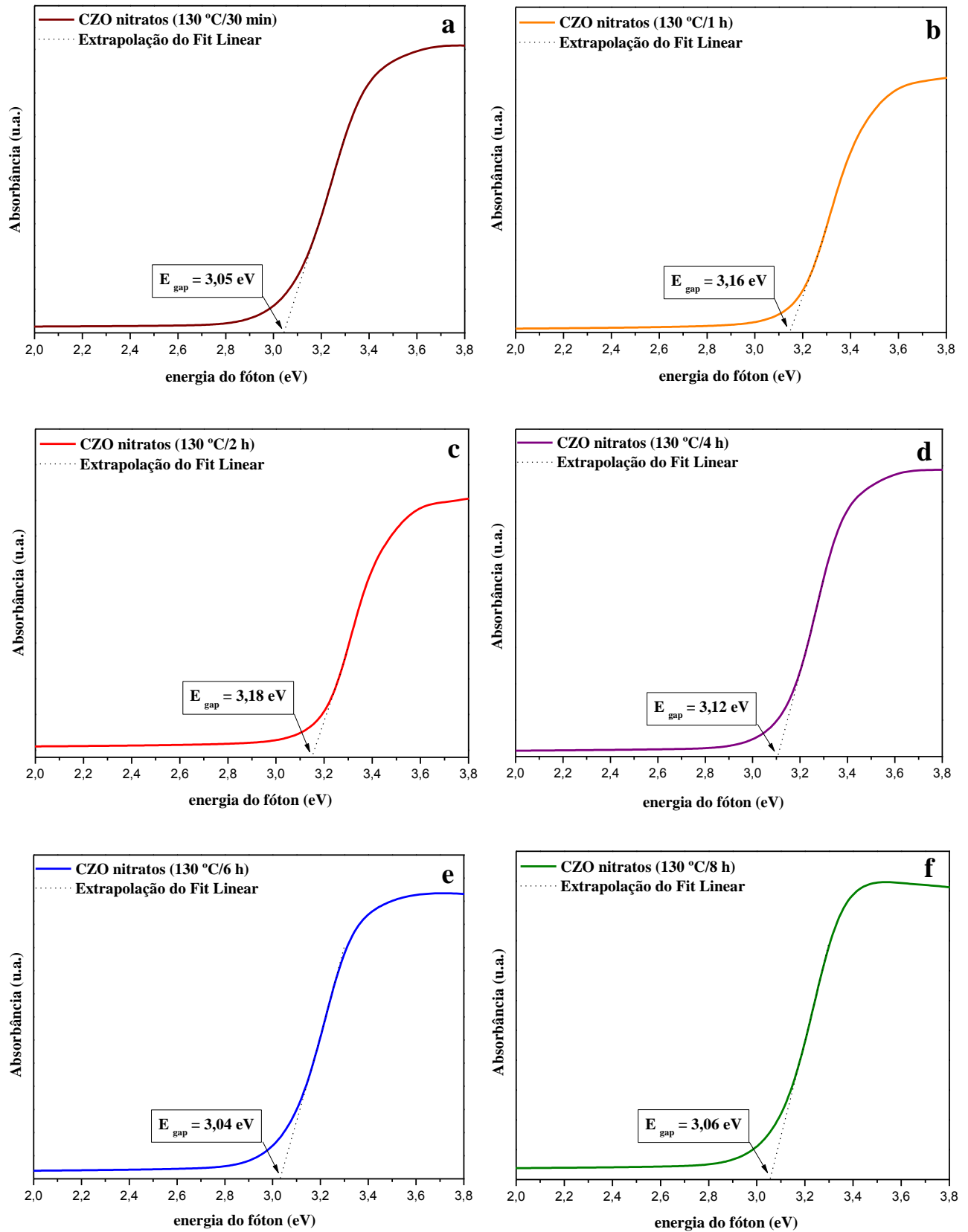


Figura 31 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.

A Figura 32 ilustra os espectros de absorvância UV-vis dos pós de CZO sintetizados a partir de acetatos e processados em HM a 130 °C por diferentes tempos. Os resultados obtidos indicam que no tempo de processamento realizado de 30 min para 1 h ocorre um diminuição nos valores de E_{gap} . A partir de 2 h de processamento esse valor aumenta e se torna praticamente estável até 4 h de processamento em seguida no processamento de 6 h ocorre novamente uma queda no valor de E_{gap} se tornado estável até 8 h.

A literatura [8, 100] tem relatado que E_{gap} está associada com a presença de níveis intermediário de energia dentro do gap de banda dos materiais. Estes níveis de energia são dependentes do grau de ordem-desordem estrutural na rede. Conseqüentemente, o aumento da organização estrutural na rede leva para uma redução destes níveis intermediários de energia e por conseqüência aumenta o valor de E_{gap} . Acredita-se que E_{gap} também pode estar relacionada com outros fatores, tais como: método de preparação, forma (filme fino ou pó), morfologia da partícula, temperatura de tratamento e tempo de processamento [101]. Estes fatores resultam em diferentes defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções de ligação), os quais podem promover a formação de níveis intermediários de energia dentro do gap de banda. Provavelmente os diferentes valores de E_{gap} verificados para os materiais de CZO sintetizados com acetatos podem estar associados com estes fatores. Acredita-se que a E_{gap} pode estar associada com a formação de níveis intermediários de energia devido à distorções nos tetraedros de $[ZnO_4]$ durante o processamento HM. Estas distorções estão formando-se a partir do processo de vibração nas partículas carregadas pela radiação das microondas. Também, a E_{gap} desses pós podem estar relacionadas com a modificação da morfologia causada pelo mecanismo de crescimento e/ ou defeitos superficiais formados a partir de razões altas de colisões entre as partículas pela radiação das microondas [86].

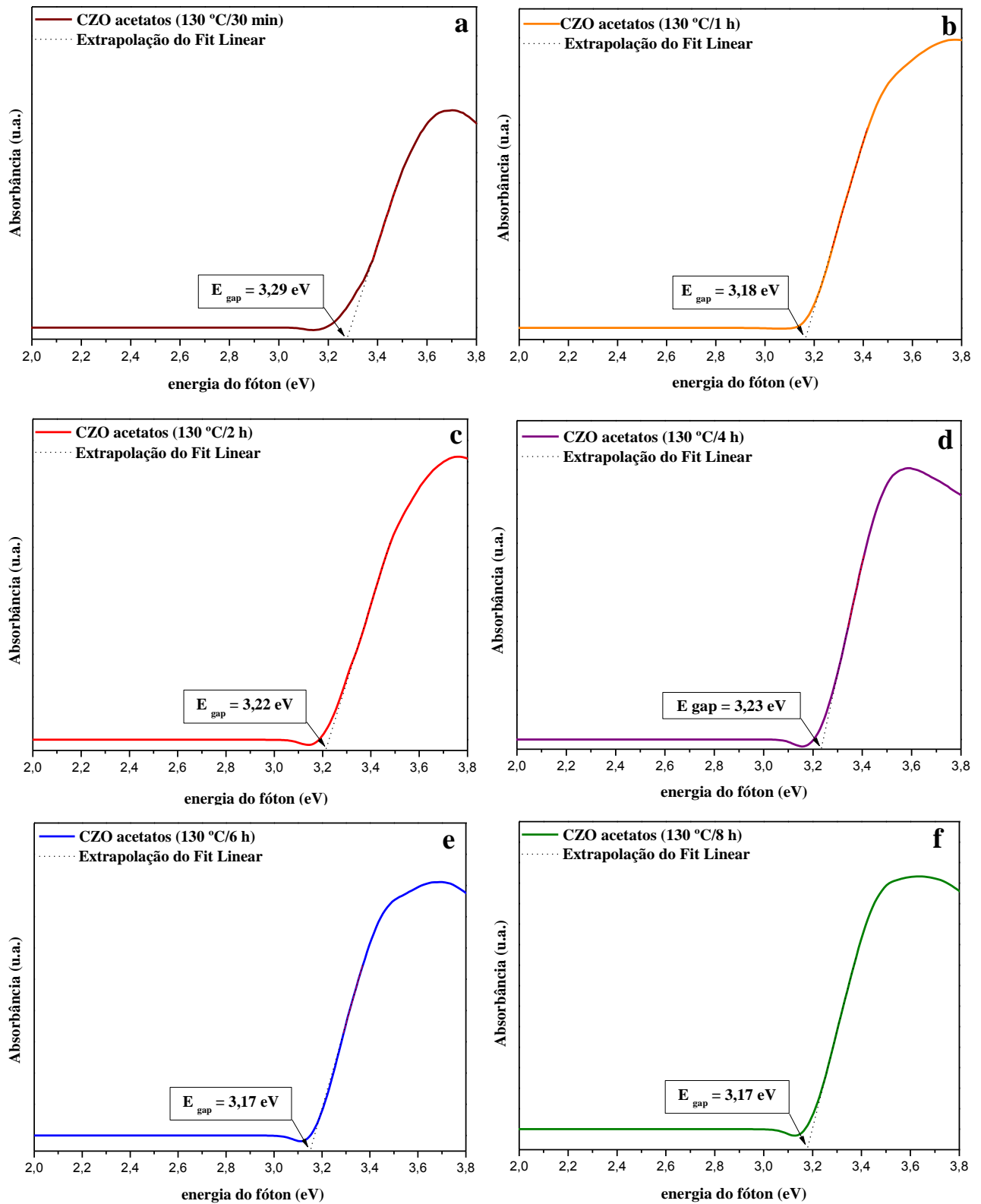


Figura 32 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método hidrotérmico de microondas a 130 °C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.

A Figura 33 ilustra os espectros de absorvância UV-vis dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades e processados em HM a 130 °C/ 2 h. Os resultados obtidos indicam que os valores de E_{gap} obtidos são muito próximos, dessa forma acredita-se que o surfactante pode estar influenciando nos resultados obtidos, uma vez que a propriedade fotoluminescente deste material (Figura 39) comporta-se de forma variada.

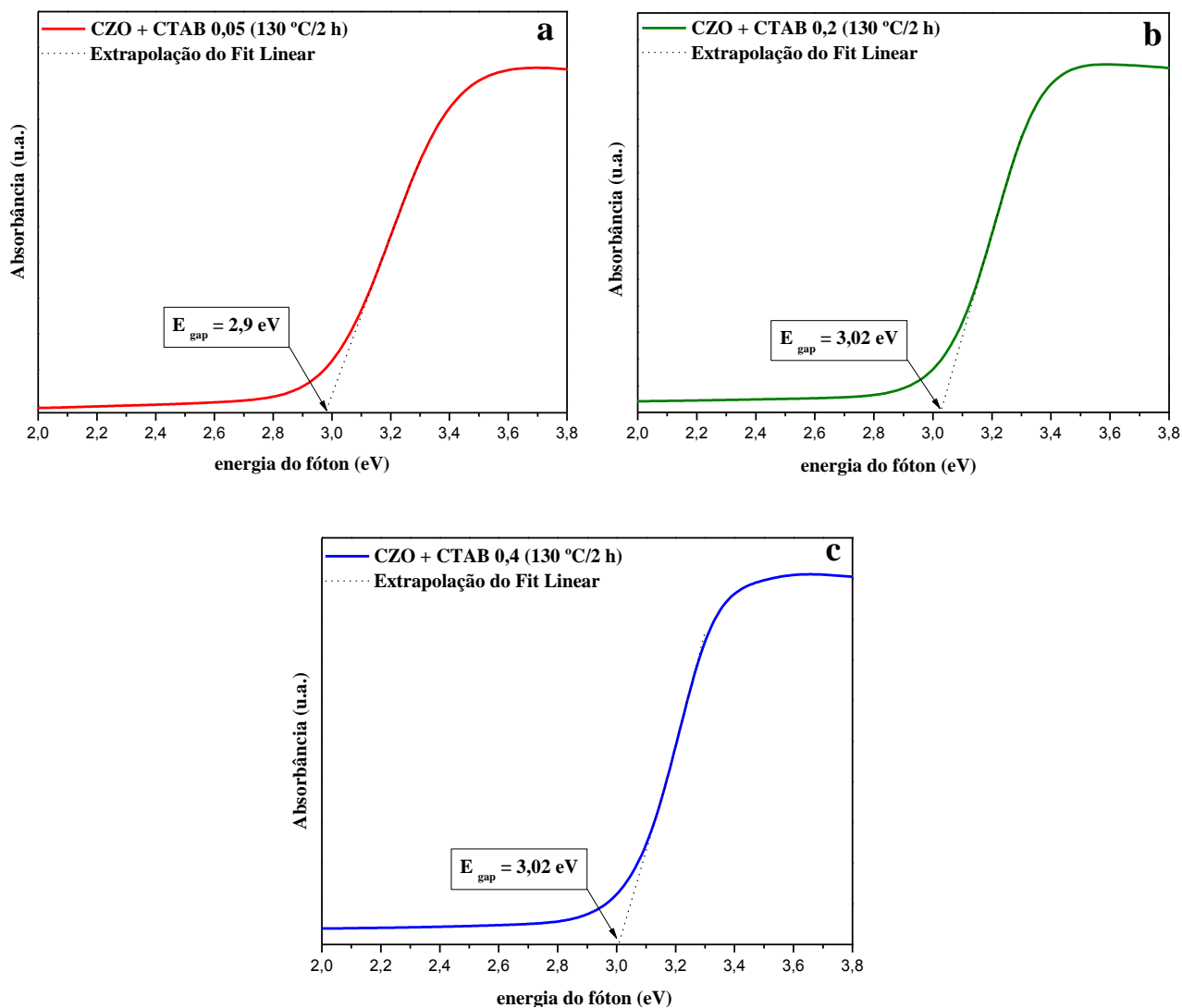


Figura 33 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.

A Figura 34 ilustra os espectros de absorbância UV-vis dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades e processados em HM a 130 °C/ 2 h. Os resultados obtidos indicam que com o aumento da quantidade de surfactante ocorre um diminuição nos valores de E_{gap} , sugerindo uma aumento dos níveis intermediários de energia dentro do band gap. Baseado nestas informações, é possível concluir que o valor do E_{gap} dos pós sintetizados com PEG estão associados com a contribuição dos níveis intermediários de energia de ambos as fases de ZnO e CZO (para 0,05 g de surfactante) e para 0,2 e 0,4 g, apenas a fase ZnO contribui, uma vez que há ausência da estrutura CZO, como comprovado por DRX, Figura 18.

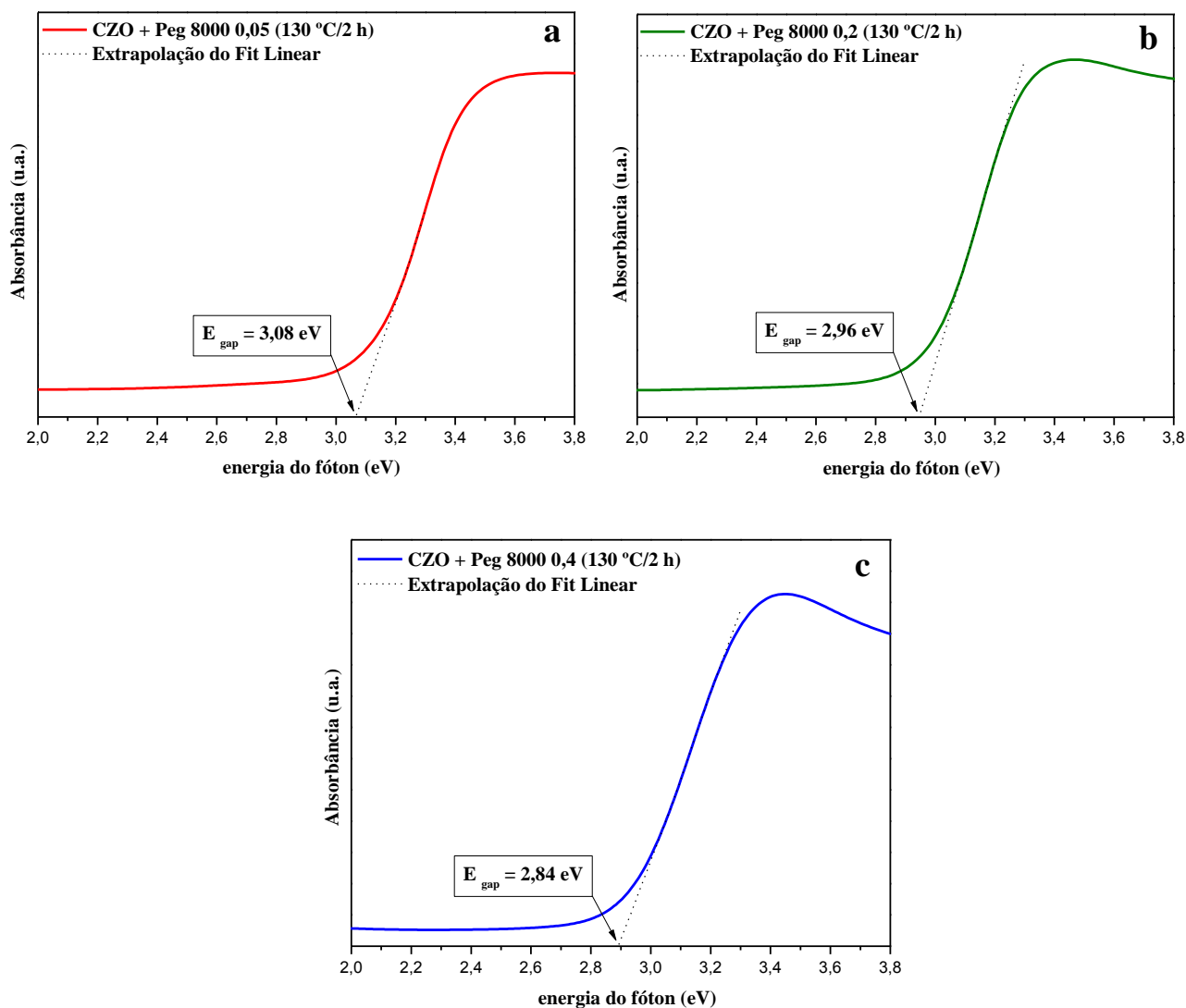


Figura 34 - Espectros de absorbância Uv-Vis de pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.

A Figura 35 ilustra os espectros de absorvância UV-vis dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades e processados em HM a 130 °C/ 2 h. Os resultados obtidos mostram uma variação na E_{gap} . Acredita-se que este resultado pode estar relacionado ao surfactante adicionado, o qual pode influenciar em diferentes defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio, distorções de ligação) e consequente formação de níveis intermediários de energia dentro do band gap devido à distorções nos tetraedros de $[ZnO_4]$ durante o processamento HM.

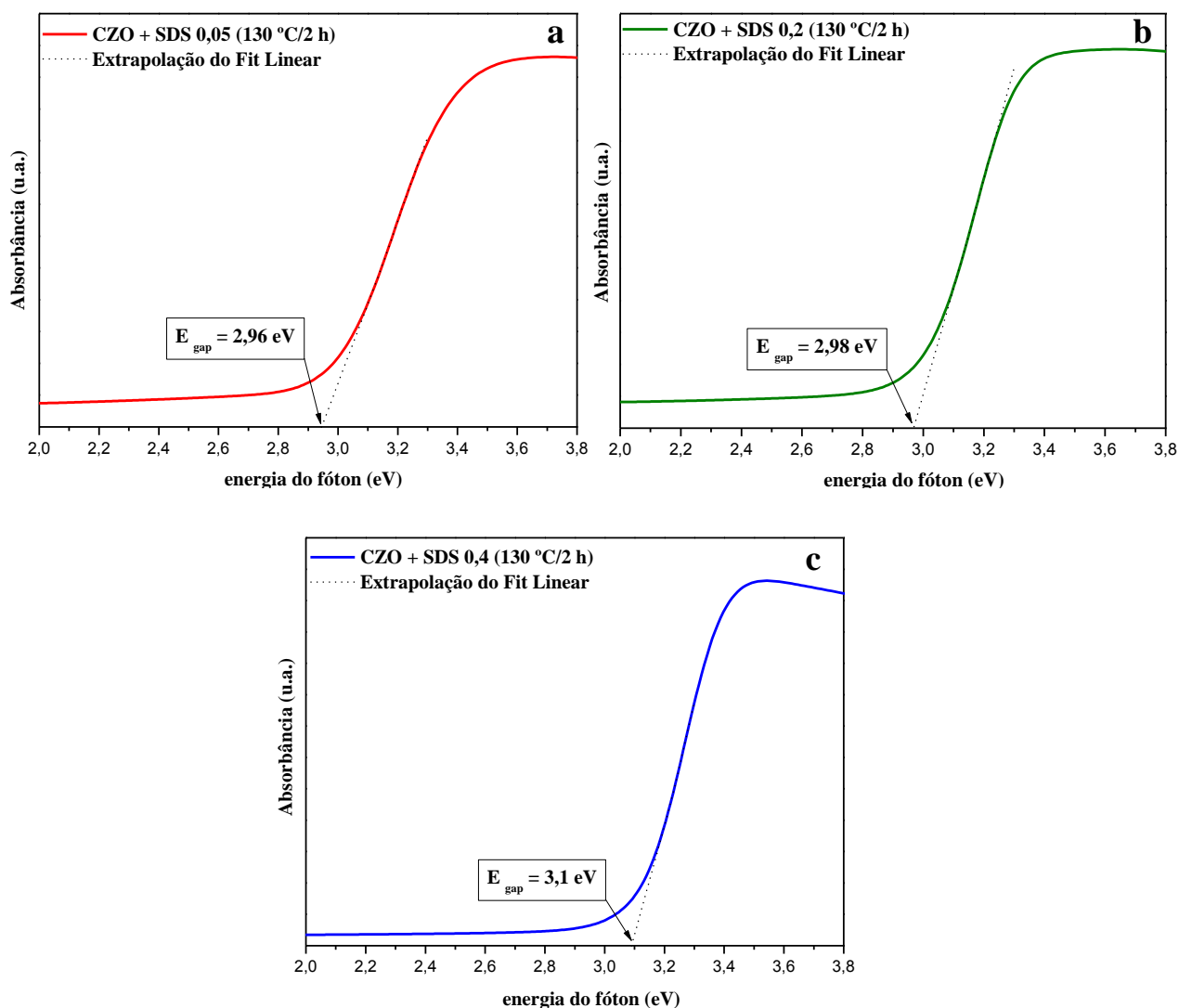


Figura 35 - Espectros de absorvância Uv-Vis de pós de $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.

4.4. Fotoluminescência

A Figura 36 ilustra os espectros de fotoluminescência dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos e processados em HM a 130 °C por diferentes tempos.

Nesta figura foram verificadas variações significantes nas posições dos picos correspondendo para a emissão máxima de fotoluminescência dos pós cristalinos de CZO. Bandas largas de fotoluminescência centradas em torno de 607, 600, 594, 602 e 601 nm (emissão laranja) foram observadas para os pós processados a 130 °C por 30 min, 1, 4, 6 e 8h, respectivamente. Nestas condições HM foram detectadas a presença da fase desejada e ZnO (fase secundária). Além da presença de CaCO_3 apenas nos materiais sintetizados no tempo de 4, 6 e 8 h, como ilustra a Figura 12.

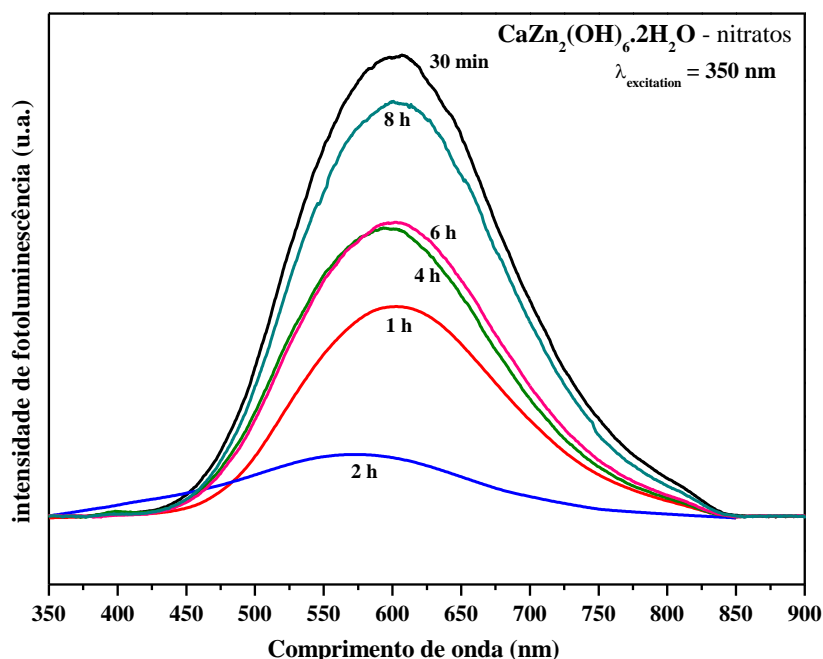


Figura 36 - Espectros de emissão fotoluminescente dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por diferentes tempos: 30 min, 1, 2, 4, 5 e 8h.

Assim, a provável origem desta emissão laranja pode ser devido ao aparecimento de vacâncias de oxigênio ionizadas a partir da estrutura do ZnO, que resulta em níveis intermediários de energia capaz de prender elétrons [24-26]. Neste caso, a presença destes níveis de energia dentro do gap de banda pode resultar em vários decaimentos radiativos que significam processos de recombinação buraco-elétron, os quais são responsáveis pelo comportamento da fotoluminescência. Por outro lado, os pós de CZO puro (2 h) exibiram um espectro largo de fotoluminescência com um

máximo localizado em torno de 569 nm (emissão amarela). Este deslocamento da emissão amarela para a laranja pode ser atribuída para uma considerável aumento dos níveis intermediários de energia devido ao aparecimento da fase ZnO. Embora as vacâncias de oxigênio possam ser consideradas um fator chave no comportamento da fotoluminescência dos pós de CZO, acredita-se que esta propriedade óptica possa ser afetada pelas distorções nos clusters $[\text{ZnO}_4]$ devido a influência da radiação microondas durante o processamento HM. Baseado nesta hipótese, provavelmente estas distorções podem induzir uma quebra na simetria destes clusters, levando a formação de níveis intermediários de energia dentro do band gap. A Figura 37 ilustra 6 diferentes valores de ângulos de ligação (α , β , δ , χ , ϵ e ϕ) para os clusters $[\text{ZnO}_4]$. Os ângulos de ligação foram qualitativamente estimados por significados do program Java Structure Viewer [87] e usando os dados cristalográficos obtidos a partir do refinamento de Rietveld.

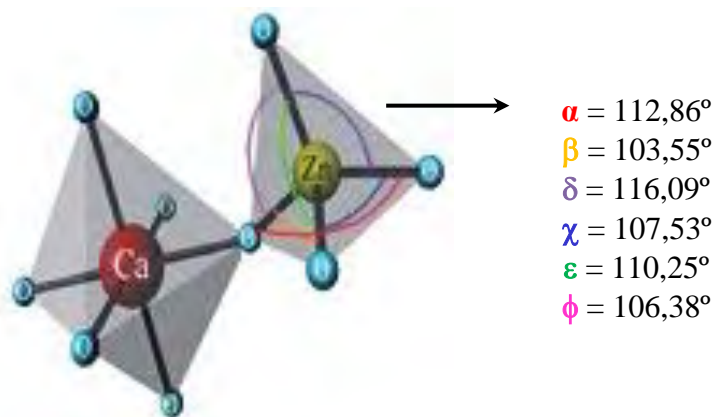


Figura 37 – Ângulos de ligação para os clusters $[\text{ZnO}_4]$.

A deconvolução das curvas de FL dos pós de CZO sintetizados em diferentes tempos de tratamento foi realizada utilizando o programa PeakFit (versão 4.05). A forma Gaussian foi usada para fitar os picos de FL, incluindo a posição dos picos e suas áreas correspondentes, como pode ser observado na Tabela 7. Para cada tempo de tratamento, a deconvolução Gaussian de melhor ajuste para as curvas de FL foi obtida com 3 bandas, com exceção do tempo de tratamento em 2h que apresentou melhor ajuste com 4 bandas, como ilustrado na Figura 38.

De acordo com os resultados obtidos da deconvolução das curvas de FL, a componente que apresenta maior contribuição para todas as curvas obtidas é a banda cujo pico é responsável pela emissão laranja. Este resultado nos sugere, mais uma vez, que a propriedade óptica desses materiais provavelmente está relacionada à presença dos clusters $[\text{ZnO}_4]$, como citado anteriormente.

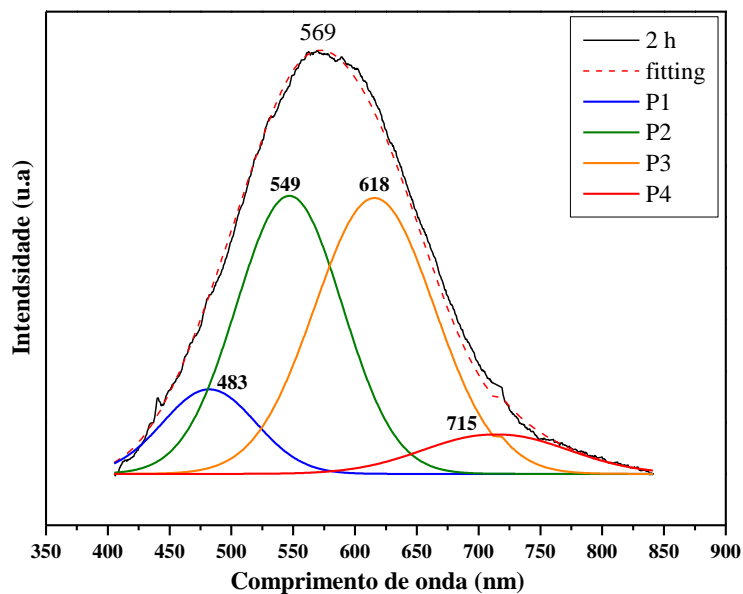


Figura 38 - Espectro de FL com suas respectivas decomposições Gaussian das bandas largas do pó de CZO obtido a partir de nitratos e processados pelo método HM a 130°C por 2h.

Tabela 7 – Posição máxima de FL e resultados obtidos da deconvolução das curvas de FL para os pós de CZO sintetizados a partir de nitratos e processado pelo método HM a 130 °C por diferentes tempos.

Amostra: $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – nitratos 130 °C			
Tempo	Máxima emissão (nm)	Posição do pico (nm)	Área do pico (%)
30 min	607	551	32,5
		624	50,3
		712	17,2
1 h	600	551	33,9
		622	49,1
		705	17
2 h	569	483	10,4
		549	38,9
		618	43,5
4 h	594	715	7,2
		546	32,8
		617	50,6
6 h	602	703	16,6
		548	30,9
		620	51,6
8 h	601	706	17,5
		550	31,6
		622	50,1
		705	18,3

A Figura 39 ilustra os espectros de fotoluminescência dos pós de CZO sintetizados a partir de acetatos e processados em HM a 130 °C por diferentes tempos.

É observada uma banda larga na região do visível, no qual todas as curvas de FL apresentaram uma intensidade máxima em torno da emissão laranja. Essa fotoluminescência centrada nessa região tem sido atribuída aos defeitos intrínsecos de oxigênios intersticiais [102] e também, como discutido para a FL dos materiais sintetizados a partir de nitratos, devido à presença dos clusters $[ZnO_4]$. Pode-se observar uma maior intensidade fotoluminescente para o material sintetizado em 30 min de tratamento HM, o que possivelmente está relacionada à fase ZnO cujo resultado está consistente com os de DRX apresentados anteriormente (Figura 16).

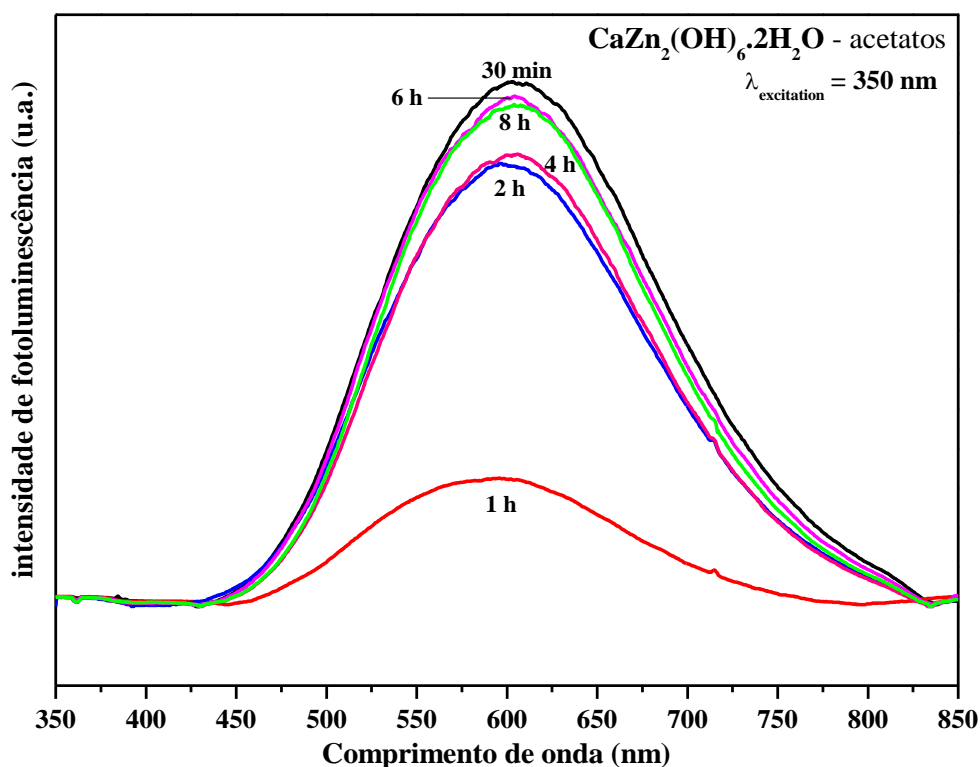


Figura 39 - Espectros de emissão fotoluminescentes dos pós de $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método hidrotérmico de microondas a 130 °C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.

A partir da Tabela 8 é possível observar a contribuição de cada componente obtida na deconvolução das curvas de FL, nos quais todos os resultados obtidos apresentam a emissão laranja com a maior área de contribuição para os resultados de FL. A menor intensidade fotoluminescente observada para a amostra obtida após 1 h de tratamento HM, é verificada pela menor porcentagem de área calculada para o pico de máxima emissão do laranja, o que revela uma maior organização estrutural à curto e

médio alcance em relação às outras amostras cujo resultado pode estar ligado à uma menor quantidade de ZnO formado e também a obtenção de estruturas de CZO com uma menor quantidade de defeitos superficiais.

Tabela 8 – Posição máxima de FL e resultados obtidos da deconvolução das curvas de FL para os pós de CZO sintetizados a partir de acetatos e processado pelo método HM a 130 °C por diferentes tempos.

Amostra: $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – acetatos 130 °C			
Tempo	Máxima emissão (nm)	Posição do pico (nm)	Área do pico (%)
30 min	602	550	29,7
		622	50,0
		707	20,3
1 h	596	539	30,2
		604	47,3
		673	22,5
2 h	596	549	30,7
		619	50,2
		703	19,1
4 h	606	551	31,2
		620	48,8
		699	20,0
6 h	604	549	30,2
		620	48,8
		701	21
8 h	604	554	32,4
		624	49,2
		705	18,4

A Figura 40 ilustra os espectros de fotoluminescência dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades e processados em HM a 130 °C / 2 h.

Bandas largas de fotoluminescência centradas em torno de 598, 607 e 601 nm (emissão laranja) foram observadas para os pós sintetizados com 0,05, 0,2 e 0,4 g de CTAB, respectivamente. Nestas condições HM, nas três sínteses, foram detectadas a presença das fases ZnO e CaCO_3 . A fase desejada foi observada nas sínteses com 0,05 e 0,4 g de CTAB. Pode-se observar uma maior intensidade fotoluminescente para o material sintetizado com 0,2 g de CTAB cujo resultado evidencia uma melhor relação ordem-desordem que possivelmente está relacionada à ausência da fase CZO que é consistente com os resultados de DRX apresentados na Figura 17.

De acordo com a Tabela 9, a maior contribuição das áreas das bandas obtidas a partir da deconvolução das curvas de FL tem seus picos centrados em 635 nm (emissão vermelha), 571 nm (emissão amarela) e 588 nm (emissão amarela).

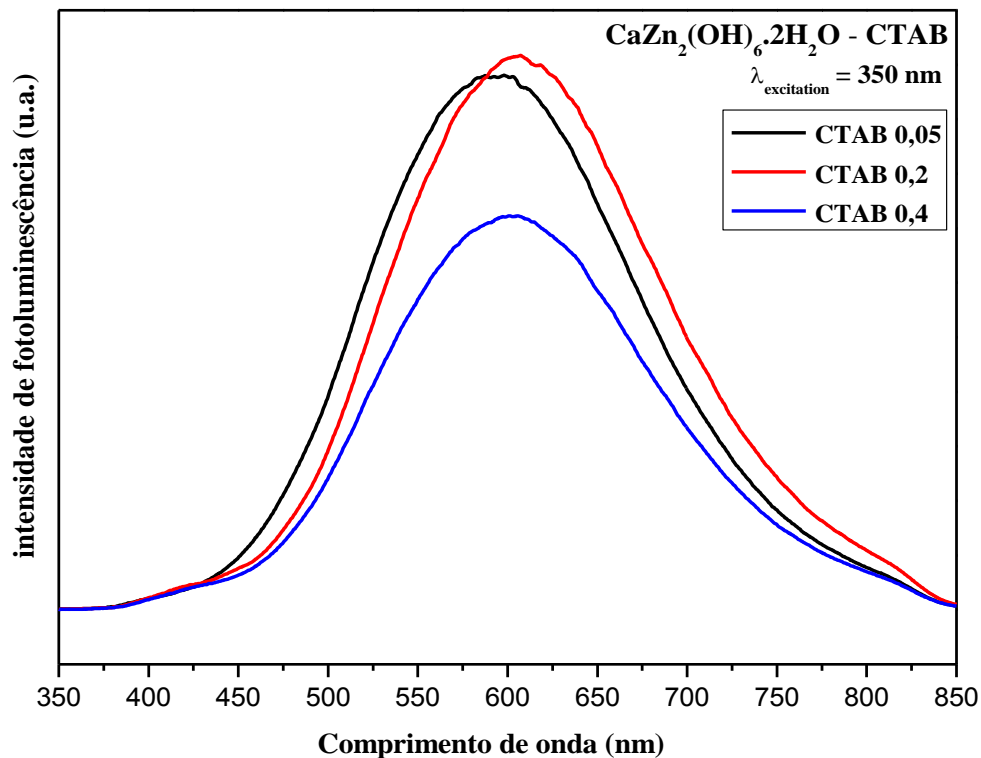


Figura 40 - Espectros de emissão fotoluminescentes dos pós de CaZn₂(OH)₆.2H₂O processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com CTAB em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.

Acredita-se que a descontinuidade na intensidade da fotoluminescência dos materiais obtidos com CTAB pode estar relacionada ao mecanismo de dissolução/recristalização das microestruturas formadas. Mais uma vez, acredita-se que esta propriedade óptica possa ser afetada pelas distorções nos clusters [ZnO₄] devido a influência da radiação microondas durante o processamento HM que podem induzir uma quebra na simetria destes clusters, levando a formação de níveis intermediários de energia dentro do *band gap*.

A Figura 41 ilustra os espectros de fotoluminescência dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades e processados em HM a 130 °C / 2 h.

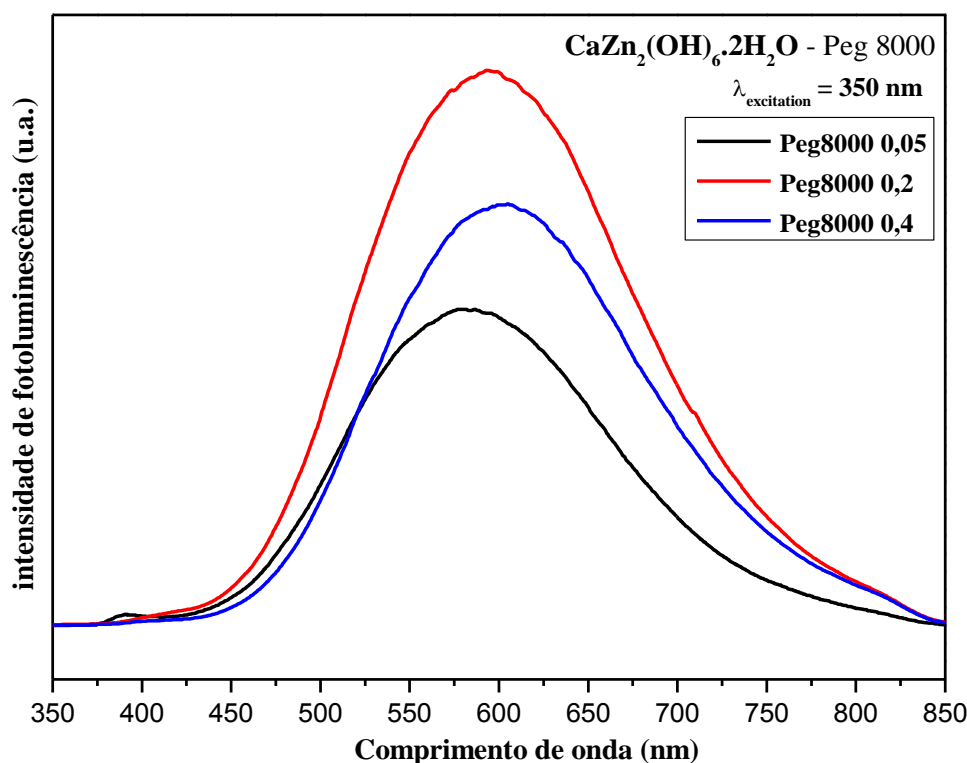


Figura 41 - Espectros de emissão fotoluminescentes dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com PEG 8000 em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.

Bandas largas de fotoluminescência centradas em torno de 586 nm (emissão amarela), 594 e 600 nm (emissão laranja) foram observadas para os pós sintetizados com 0,05, 0,2 e 0,4 g de PEG 8000, respectivamente. Nestas condições HM, nas três sínteses, foram detectadas a presença das fases secundárias: ZnO e CaCO_3 . A fase desejada foi observada apenas na síntese com 0,05 g de PEG 8000. Pode-se observar uma maior intensidade fotoluminescente para o material sintetizado com 0,2 g de PEG 8000 cujo resultado evidencia uma melhor relação ordem-desordem que possivelmente está relacionada à ausência da fase CZO.

Foi observado um deslocamento das curvas de FL da emissão amarela para a laranja à medida em que houve um aumento da quantidade de surfactante utilizado na síntese. Este resultado possivelmente pode estar atrelado à morfologia obtida, uma vez que a síntese com 0,05 g de surfactante apresenta estruturas tridimensionais tipo flores cujas pétalas são formadas por placas de CZO semelhantes a losangos, Figura 52. A morfologia das pétalas assemelha-se ao material monofásico de CZO sintetizado apenas com nitratos, os quais apresentaram placas semelhantes a losangos (Figura 43-2 h) e também uma máxima intensidade de fotoluminescência na região do amarelo (Figura

36-2 h). À medida que a quantidade de surfactante utilizado passa de 0,05 g para quantidades maiores, passa a ocorrer uma maior concentração da fase secundária ZnO, a qual já foi descrita na literatura com propriedade luminescente tendo a intensidade de emissão máxima na região do laranja [102].

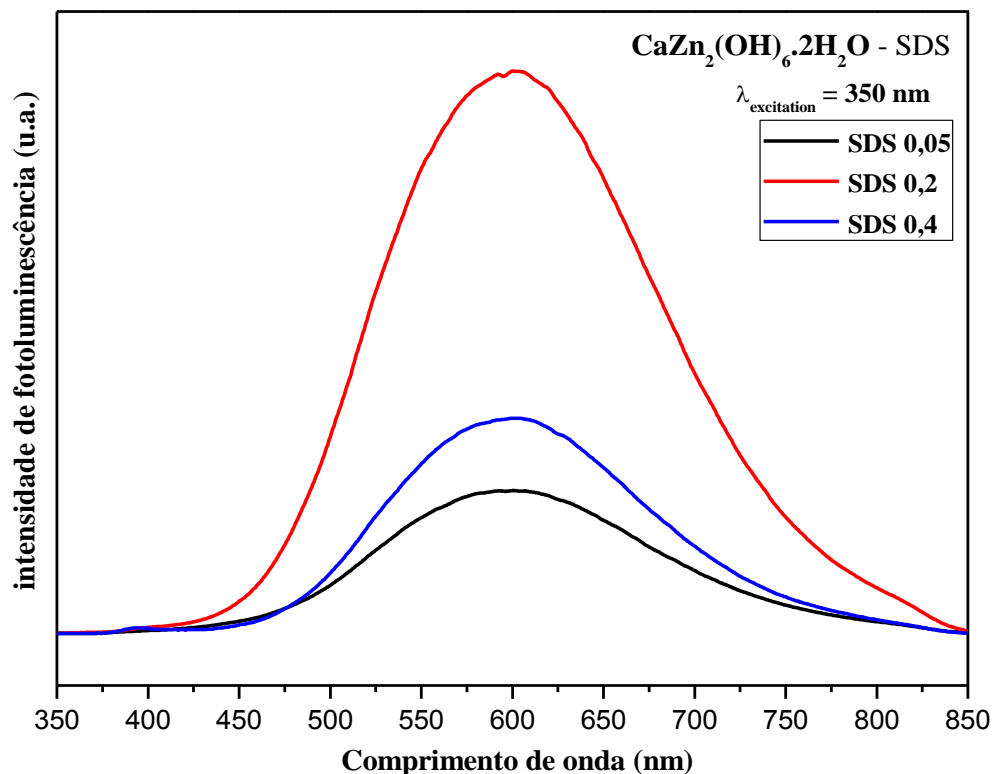


Figura 42 - Espectros de emissão fotoluminescentes dos pós de CaZn₂(OH)₆.2H₂O processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades: a) 0,05 g, b) 0,2 g e c) 0,4 g.

A Figura 42 ilustra os espectros de fotoluminescência dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com SDS em diferentes quantidades e processados em HM a 130 °C / 2 h.

Foi observada uma banda larga na região do visível, no qual todas as curvas de FL dos materiais sintetizados com SDS apresentaram uma intensidade máxima em torno da emissão laranja. Este resultado pode estar relacionado à presença da fase ZnO, a qual foi identificada nas três sínteses, evidenciados anteriormente pelos resultados de DRX, Figura 19. A menor intensidade fotoluminescente foi observada para o pó sintetizado com a menor quantidade de surfactante, podendo este resultado estar relacionado com a presença da fase CZO que proporciona uma maior organização estrutural no sistema. A curva com maior intensidade fotoluminescente foi observada para a síntese realizada

com 0,2 g de SDS. Nesse sistema pode ser observado a presença de ZnO e uma grande quantidade de CaCO₃, o que provavelmente cria uma desorganização estrutural no sistema do ZnO e provoca essa intensa fotoluminescência.

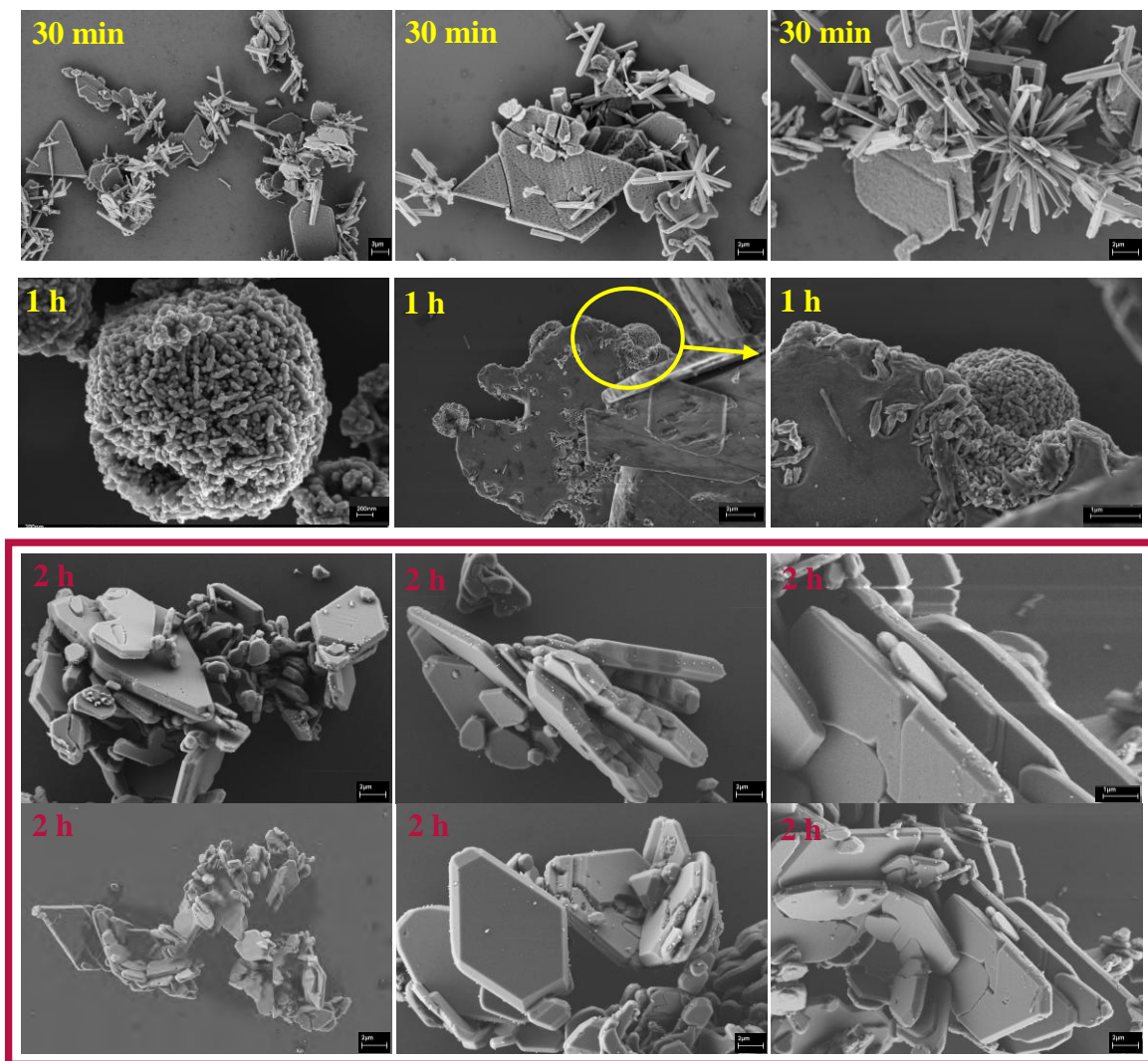
Tabela 9 – Posição máxima de FL e resultados obtidos da deconvolução das curvas de FL para os pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com diferentes quantidades de surfactantes e processados pelo método HM a 130 °C/ 2 h.

Amostra: CaZn₂(OH)₆.2H₂O – surfactantes 130 °C/ 2 h				
Surfactante	Máxima emissão (nm)	Quantidade (g)	Posição do pico (nm)	Área do pico (%)
CTAB	598	0,05	553	25,2
			566	25,1
			635	40,5
			735	9,2
	607	0,2	571	47,3
			642	41,6
			738	11,1
	601	0,4	588	71,8
			677	28,2
PEG 8000	586	0,05	561	58,5
			643	41,5
	594	0,2	576	64,5
			666	35,5
	600	0,4	587	67,7
			680	32,3
SDS	601	0,05	565	48,7
			638	41,6
			731	9,7
	600	0,2	574	58
			661	42
	601	0,4	580	64
662			36	

4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (MEV-FEG)

A Figura 43 ilustra as micrografias de MEV-FEG dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos e processados pelo método HM a 130 °C por diferentes tempos.

Depois do processamento HM realizado a 130 °C por 30 min foi verificado que os pós de CZO são constituídos por morfologias de placas irregulares da fase CZO (como comprovado pelo resultado de EDS, Figura 44 (a)) e bastões de diferentes tamanhos e espessuras da fase ZnO (comprovado pelo resultado de EDS obtido do material, Figura 44 (b)), sendo os bastões a morfologia predominante.



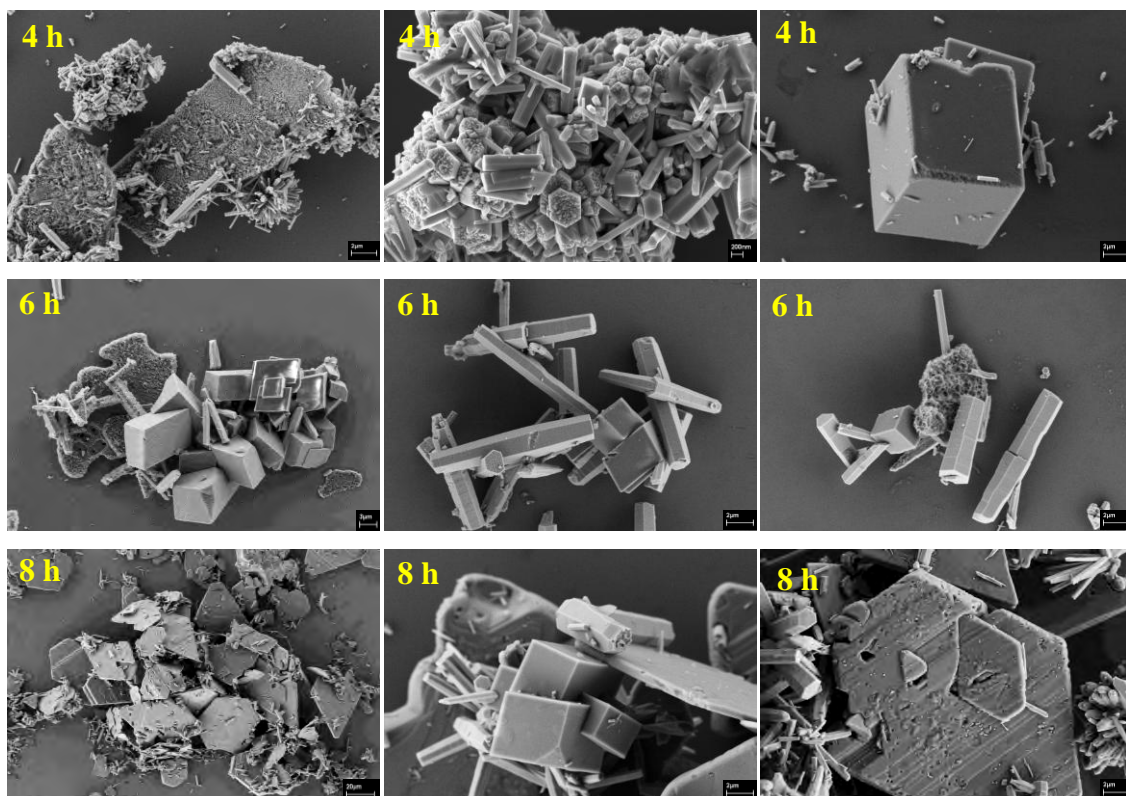


Figura 43 – Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de nitratos (cálcio e zinco) e processados pelo método hidrotermal de microondas a 130°C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.

No processamento HM realizado em 1 h foi verificado que os pós são constituídos por várias partículas agregadas, formando morfologias parecidas com ouriço, onde foi possível observar que o processo de agregação entre as partículas menores resultou em quase hastes com formas irregulares. A visão geral das partículas mostra uma morfologia parecida com losango com defeitos na superfície. O círculo amarelo selecionado na imagem com tempo de processamento de 1h foi ampliado na imagem seguinte e indica que estas partículas de CZO parecidas com losango são compostas por estes previamente formados com forma de hastes. De fato, as micrografias sugerem que a formação e crescimento destas morfologias podem estar associados com ambos os processos de coalescência e Ostwald-ripening. Quando o tempo de processamento aumenta para 2h, as micrografias revelam a presença simultânea de micropartículas irregulares e com formas parecidas com losangos. O crescimento anisotrópico, bem com a redução dos defeitos na superfície nestas morfologias, pode estar relacionado com os mecanismos de cristalização/ dissolução/ re-cristalização de algumas partículas devido à radiação microondas durante o processamento HM [28].

Para os pós de CZO processados nos tempos de 4, 6 e 8 h foram observados, além da formação de cubos que são referentes à fase CaCO_3 , placas com uma superfície irregular e um aumento no aparecimento dos bastões de ZnO conforme o aumento do tempo de processamento. Esse resultado ilustra que, à medida que se aumenta o tempo de processamento, a energia térmica é capaz de promover um intenso e contínuo mecanismo de nucleação/ dissolução/ recristalização durante o processo HM, onde esse processo favorece a formação das micropartículas de ZnO e proporcionando também a formação de CaCO_3 devido à presença do CO_2 ambiente.

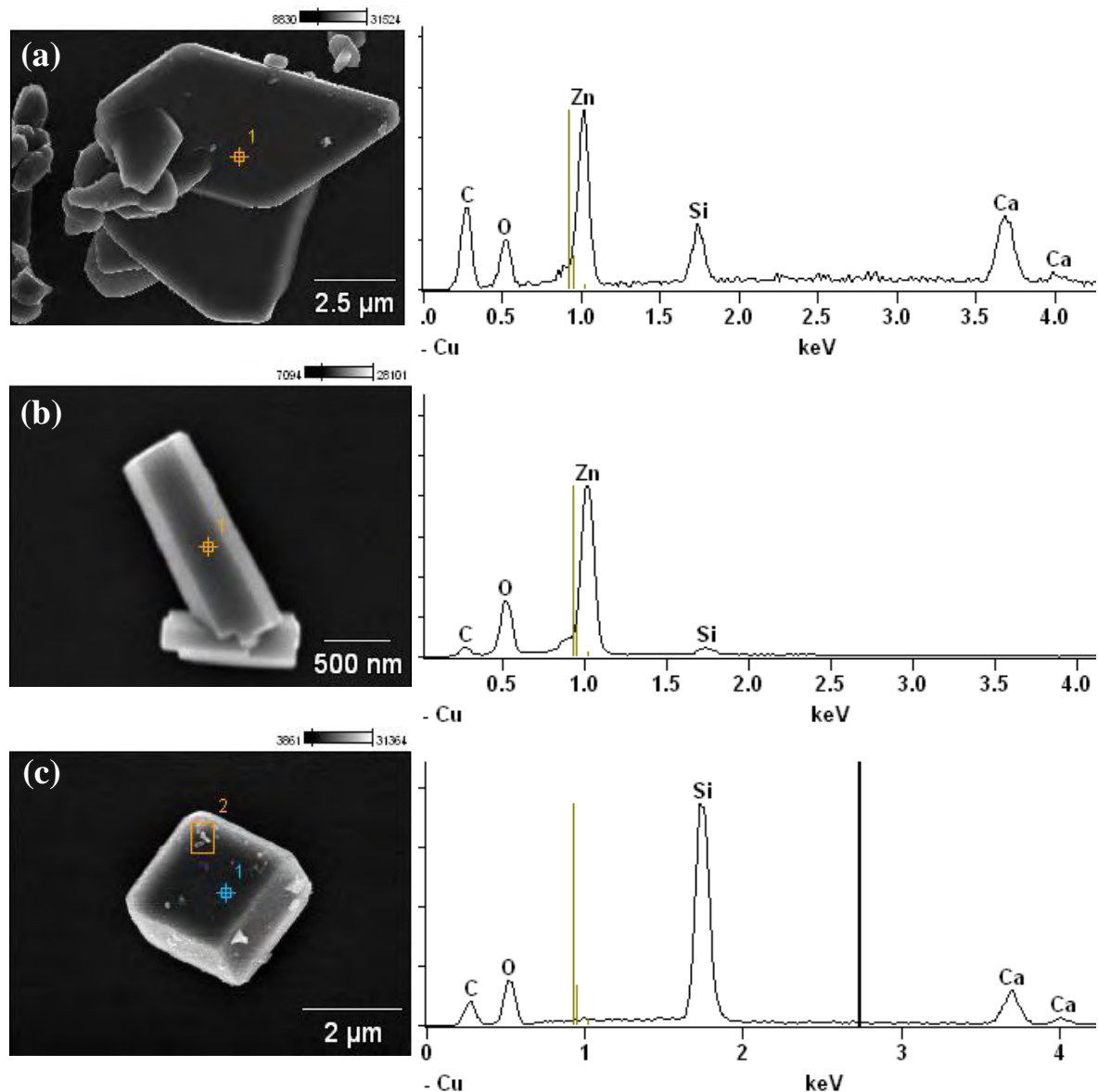


Figura 44 – Micrografias de FEG-MEV e seus respectivos EDS.

A Figura 45 ilustra uma representação esquemática do mecanismo de crescimento das micropartículas de CZO parecidas com losangos obtidas a partir do método HM a 130 °C nos tempos de 1 e 2 h, uma vez que o material de maior interesse foi obtido neste último tempo. A explicação para este mecanismo foi baseada nas micrografias de FEG apresentadas na Figura 43.

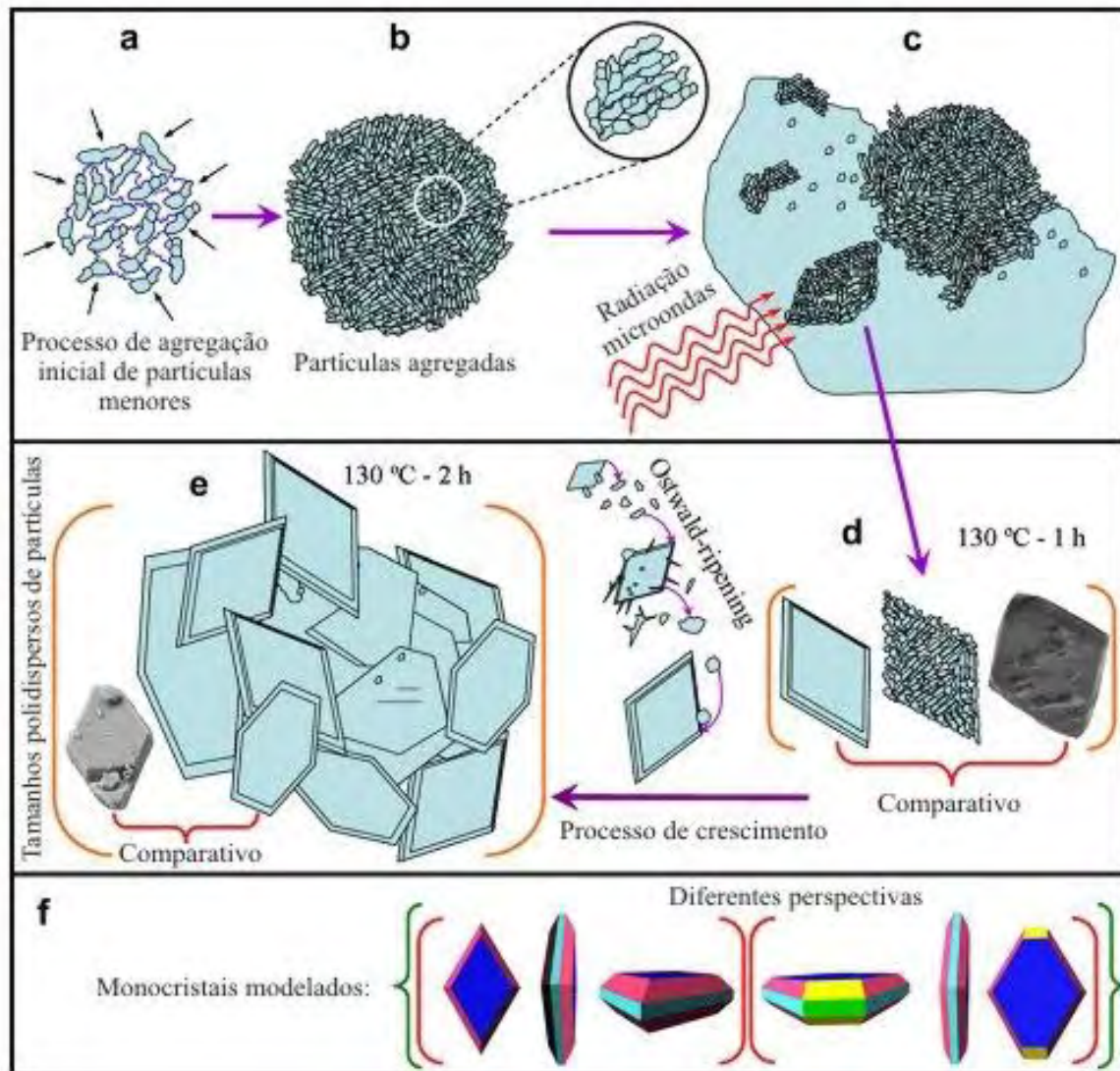


Figura 45 – Representação esquemática do mecanismo de crescimento para as micropartículas de CZO formadas em 1 e 2 h: (a) Agregação inicial entre as partículas, (b) partículas agregadas com morfologias irregulares parecidas com esferas, (c) interação entre a radiação microondas e as micropartículas de CZO, (d) comparativo entre as micropartículas parecidas com losangos e processo de crescimento pelo mecanismo Ostwald-ripening, (e) micropartículas irregulares parecidas com losangos e (f) micropartículas de CZO parecidas com losangos modeladas computacionalmente.

No estágio inicial do processamento HM, a radiação microondas pode promover um superaquecimento localizado na solução aquosa assim como acelera as partículas sólidas em altas velocidades, levando para um aumento das colisões entre partícula e induzindo a fusão efetiva no ponto da colisão [29,30]. Além disso, este tipo de energia eletromagnética pode induzir um aquecimento uniforme dentro das partículas primárias formadas depois do estágio de nucleação [31]. Em princípio, todos estes efeitos causados pela radiação microondas favorecem a formação das partículas agregadas com formas irregulares (Fig. 44 (a) e (b)). Em adição, o mecanismo Ostwald-ripening também chamado dissolução/ recristalização toma lugar durante o processamento HM [32]. Assim, o processo espontâneo conduzindo termodinamicamente ocorre porque as partículas maiores são energeticamente mais favoráveis do que as menores [33]. Conseqüentemente, o aquecimento causado nas partículas pela radiação microondas provavelmente intensifica o processo de coalescência. Neste caso, ambos os processos Ostwald-ripening e coalescência resultou no crescimento anisotrópico e formação das micropartículas de CZO parecidas com losango (Fig. 44 (c) e (d)). Entretanto, estes mecanismos de crescimento não são controlados nos sistema HM devido à rápida cinética de formação. Como consequência deste fenômeno, as micropartículas maiores parecidas com losango apresentam uma distribuição polidispersa de tamanho de partícula com agregado natural (Fig. 44 (e)). A Fig. 44 (f) ilustra dois diferentes tipos de micropartículas CZO com planos cristalográficos modelados no programa JCrystalSoft 2006 [34].

A partir da Figura 46 pode ser observada uma representação esquemática do mecanismo de crescimento das micropartículas de CZO sintetizadas com nitratos pelo método HM a 130 °C nos tempos de 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h. A explicação para este mecanismo foi baseada nas micrografias de FEG apresentadas na Figura 43.

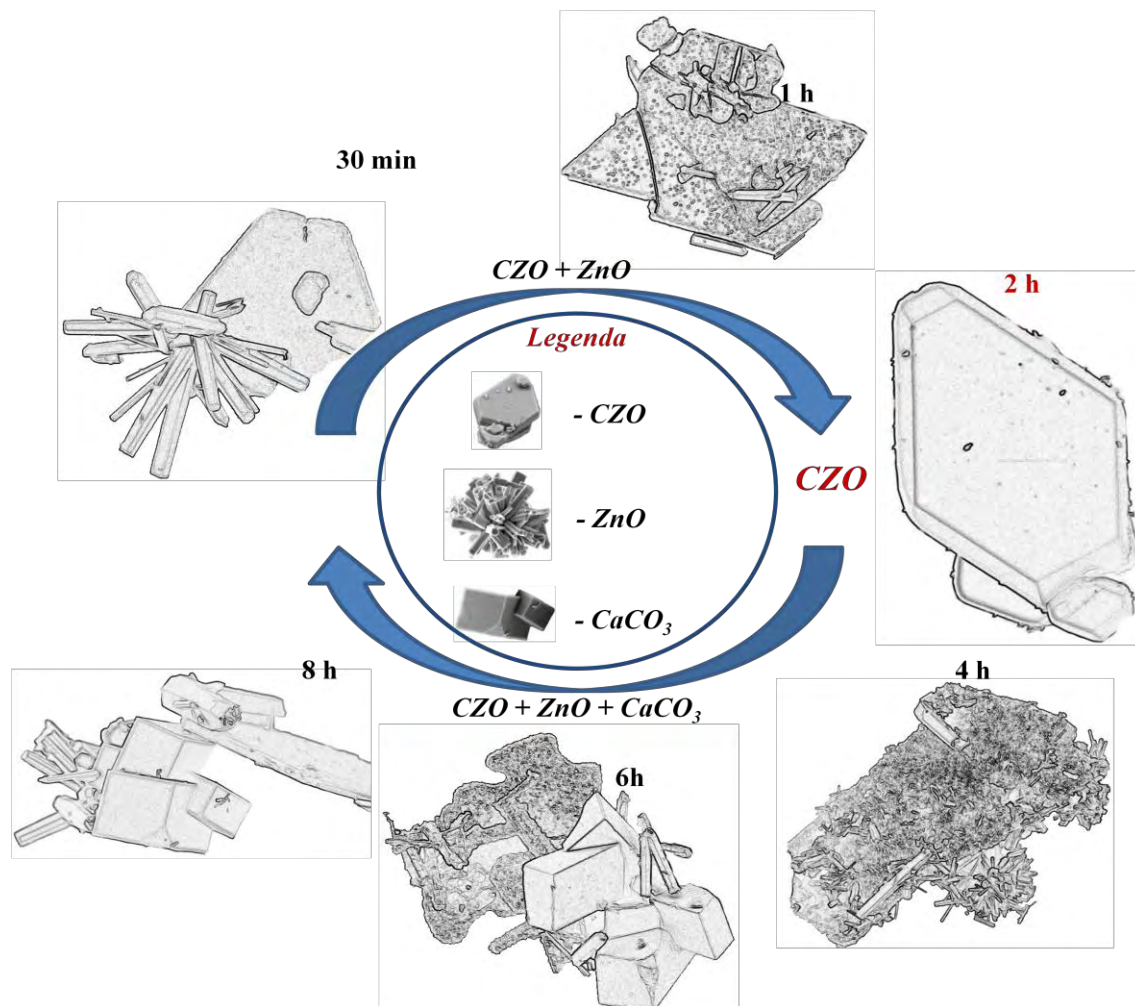


Figura 46 – Representação esquemática do mecanismo de crescimento para micropartículas de CZO sintetizadas com nitratos e processadas pelo método HM a 130 °C por 30 min, 1, 2, 4, 6 e 8 h.

Com o superaquecimento da radiação microondas, em 30 min de processamento são formadas as partículas de CZO e ZnO. Com o aumento do tempo para uma 1h, começa um processo de dissolução das partículas de ZnO para dar início à total formação das placas de CZO. No tempo de 2 h de processamento já pode ser observado à obtenção do material monofásico com placas semelhantes a losangos. Quando o tempo passa para 4 h, inicia-se o processo de dissolução/ recristalização (Ostwald-ripening) da fase ZnO com conseqüente aparecimento de CaCO_3 . Este último resultado persiste nos tempos de 6 e 8 h, diferenciando-os apenas pela maior quantidade de ZnO formado. Resultado este que confere uma intensidade fotoluminescente bastante significativa de acordo com a Figura 36.

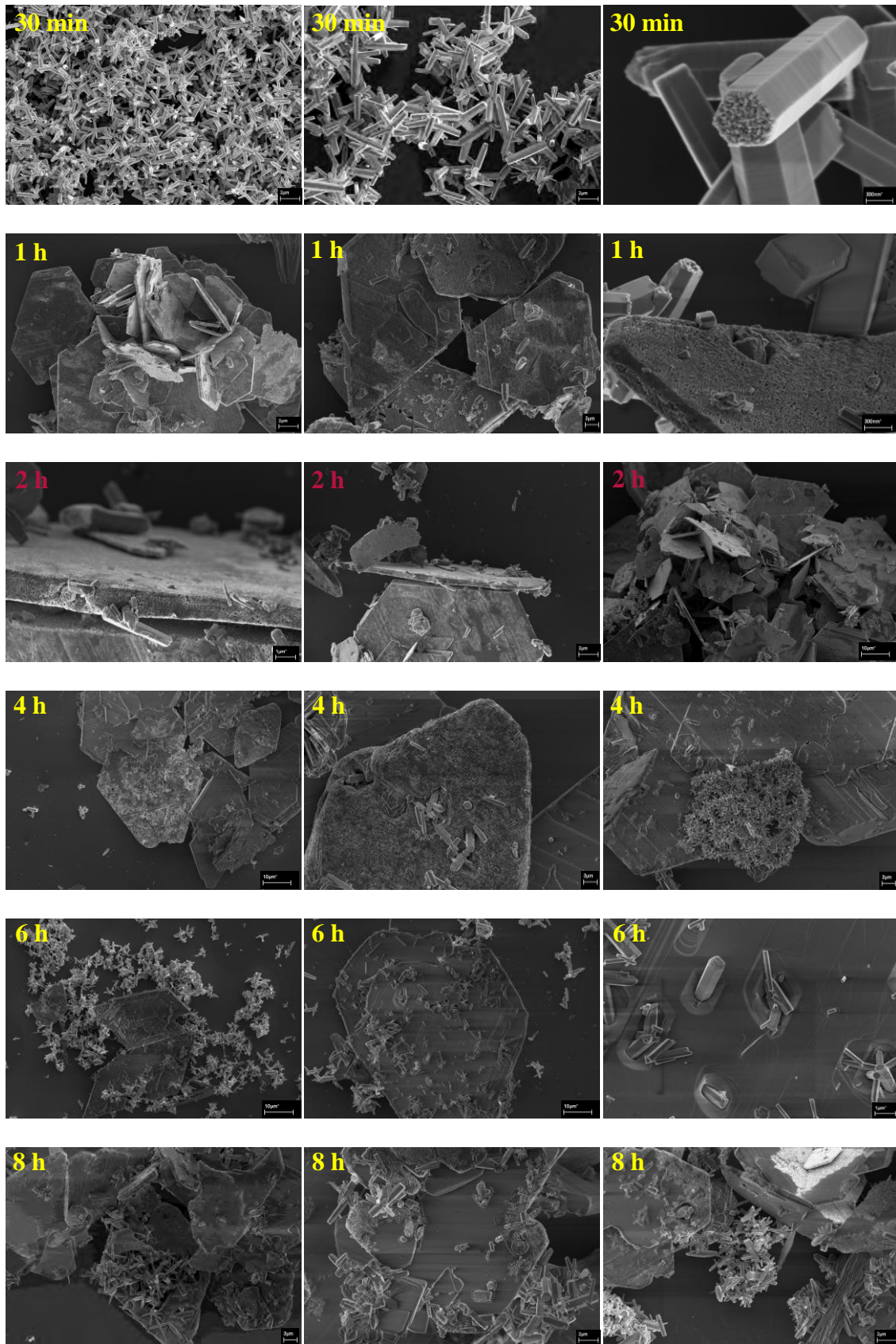


Figura 47 – Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintetizados a partir de acetatos (cálcio e zinco) e processados pelo método hidrotérmico de microondas a 130°C por diferentes tempos: a) 30 min, b) 1 h, c) 2 h, d) 4 h, e) 6 h e f) 8h.

PA Figura 47 ilustra as micrografias de MEV-FEG dos pós de CZO sintetizados a partir de acetatos e processados pelo método HM a 130 °C por diferentes tempos.

Depois do processamento HM realizado a 130 °C por 30 min foi verificado que os pós de CZO são constituídos apenas por morfologias de bastões hexagonais da fase ZnO (evidenciado pelo resultado de EDS, Figura 44 (b)). Em 1 h de processamento inicia-se o mecanismo de nucleação e cristalização da fase CZO obtendo-se as placas com defeitos na superfície junto com os bastões. Quando o tempo de processamento aumenta para 2 h, as micrografias observadas em 1 h permanecem, porém de forma mais desorganizada. Para os pós de CZO processados nos tempos de 4, 6 e 8 h foram observados, além da formação de cubos que são referentes à fase CaCO₃, placas com uma superfície irregular e um aumento no aparecimento dos bastões de ZnO conforme o aumento do tempo de processamento. Esse resultado ilustra que, à medida que se aumenta o tempo de processamento, a energia térmica é capaz de promover um intenso e contínuo mecanismo de nucleação/ dissolução/ recristalização durante o processo HM, onde esse processo favorece a formação das micropartículas de ZnO. Dessa forma provoca uma melhor propriedade fotoluminescente como pode ser visto nas características da Figura 59.

Na Figura 48 estão representadas as micrografias de MEV-FEG dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com 0,05 g de CTAB e processados pelo método HM a 130 °C/ 2 h. É possível, a partir das micrografias, observar a morfologia das placas de CZO, os bastões de ZnO e duas morfologias referentes ao CaCO₃ (calcita): os cubos e uma morfologia tipo flor, como pode ser visto nos círculos amarelos nas imagens. A morfologia tipo flor da calcita foi confirmada pelo resultado de EDS obtido na Figura 49. Este resultado nos indica que o surfactante adicionado juntamente com o processamento HM apenas influenciou no material obtido como fase secundária (CaCO₃), não interferindo na morfologia de placa da fase CZO.

As Figuras 50 e 51 ilustram as micrografias de MEV-FEG dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com 0,2 e 0,4 g de CTAB, respectivamente. É possível observar que ambos apresentaram morfologias referentes à bastões de ZnO e cubos de calcita. Foi verificado que com o aumento da quantidade de surfactante para 0,4 g, foi obtida a morfologia de placa da fase CZO como observado para o material sintetizado com 0,05 g. Este resultado nos indica a saturação da síntese com surfactante induz a recristalização da fase CZO.

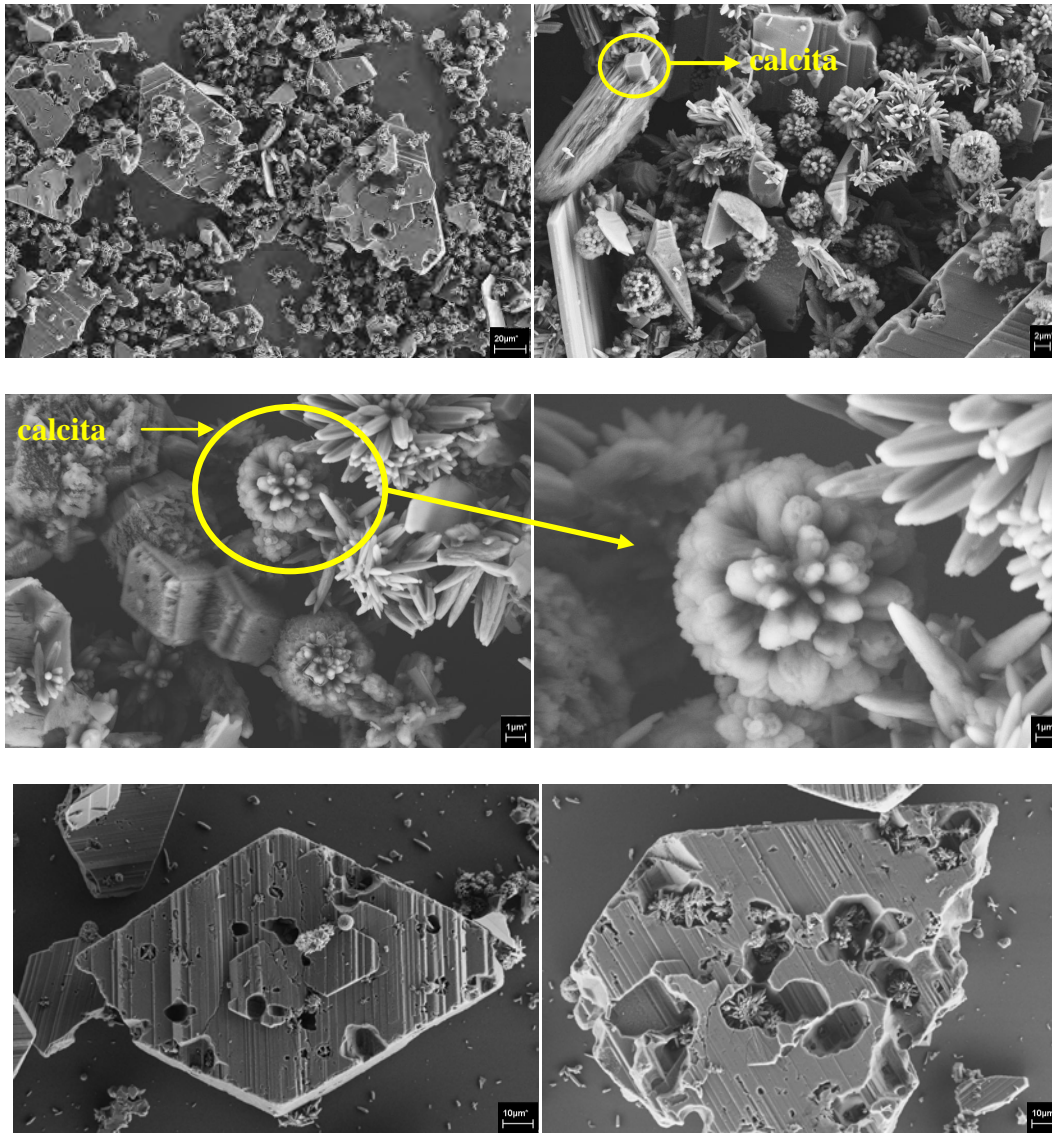


Figura 48 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,05 g de CTAB.

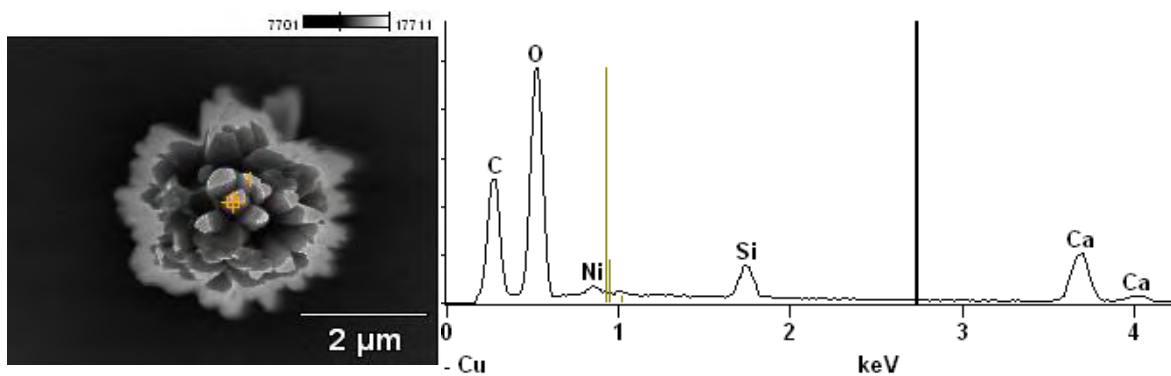


Figura 49 - Micrografia de FEG-MEV e seus respectivos EDS para o pó CZO sintetizado com nitrato + 0,05 g de CTAB.

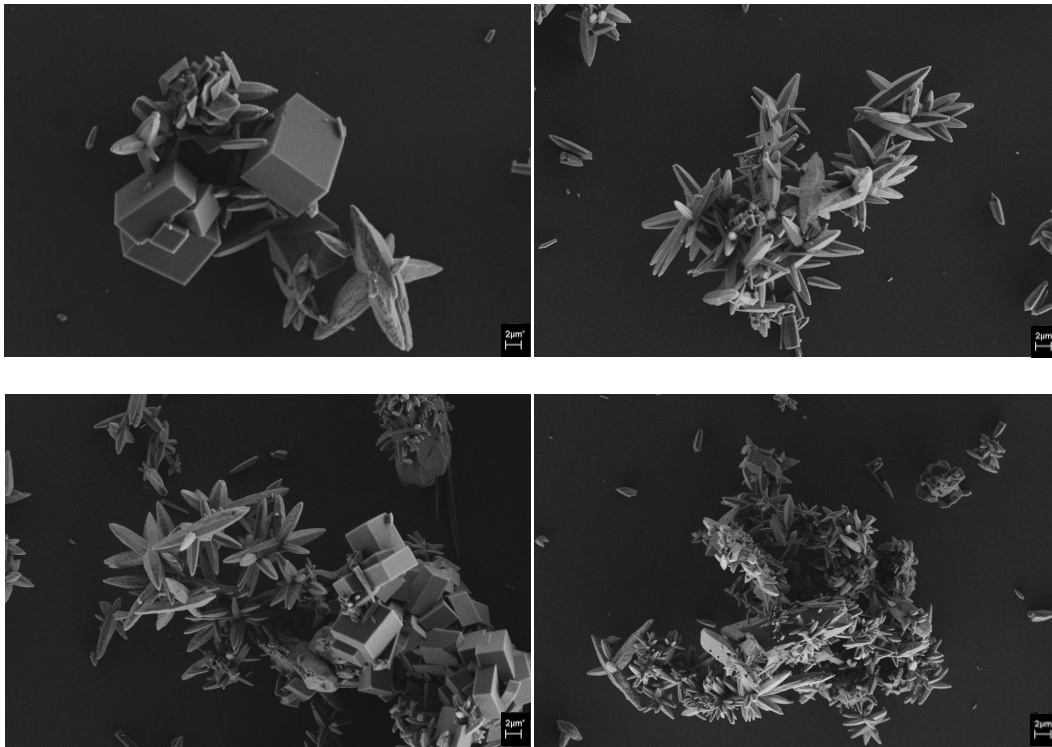


Figura 50 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,2 g de CTAB.

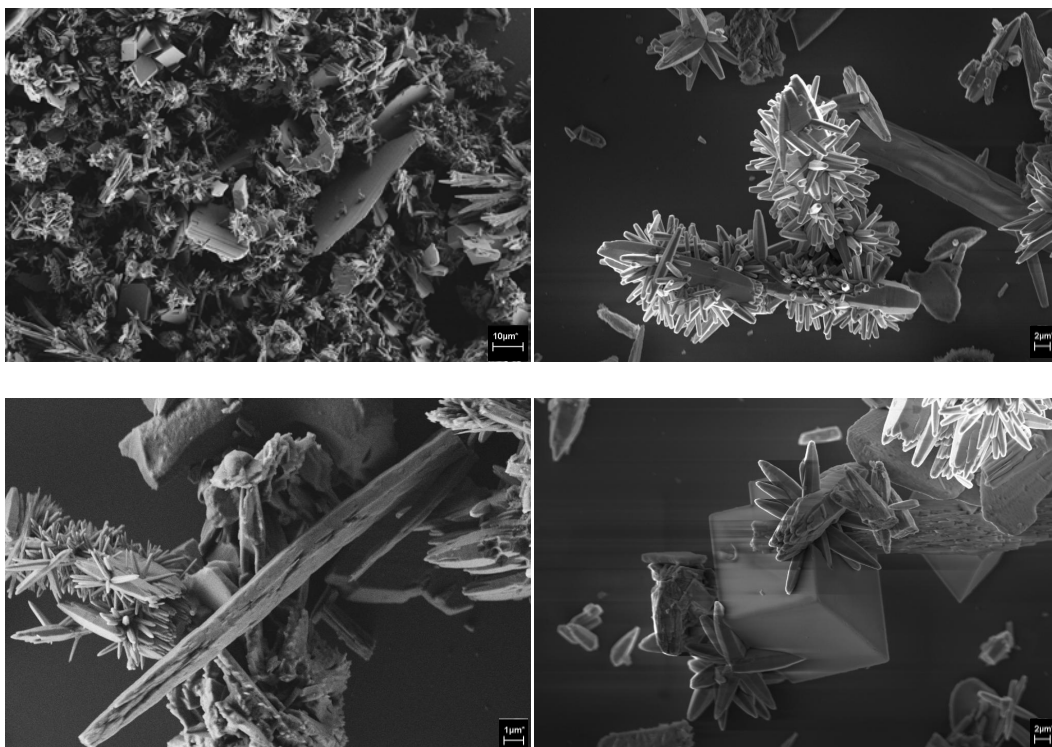


Figura 51 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,4 g de CTAB.

Na Figura 52 estão representadas as micrografias de MEV-FEG dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com 0,05 g de PEG 8000 e processados pelo método HM a 130 °C/ 2 h. Foram observadas estruturas tridimensionais tipo flores cujas pétalas são formadas por placas de CZO semelhantes a losangos. Morfologia bastão de ZnO e cubos de calcita também foram obtidos, porém observadas em menor quantidade. As morfologias das fases secundárias estão mais visíveis nas micrografias coloridas da Figura 61.

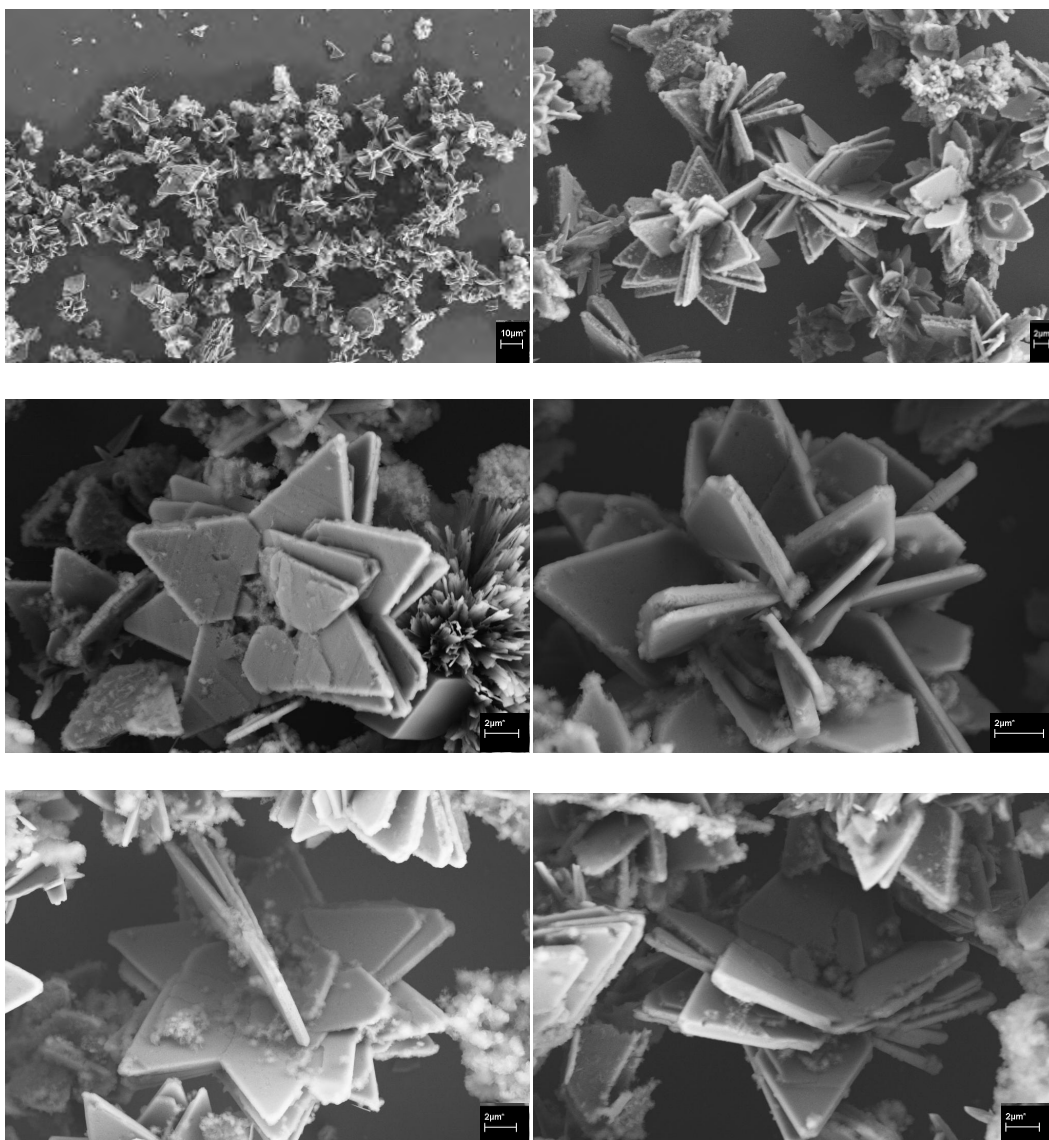


Figura 52 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,05 g de PEG 8000.

As Figuras 53 e 54 ilustram as micrografias de MEV-FEG dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com 0,2 e 0,4 g de PEG 8000 e processados pelo método

HM a 130 °C/ 2 h. Foi observado o desaparecimento da morfologia tipo flor (CZO) para ambas as Figuras, como evidenciado pelos resultados de DRX, Figura 18. Ambos apresentaram estruturas bastão de ZnO e cubos de calcita. O pó sintetizado com maior quantidade de surfactante apresentou a morfologia dos cubos em maior quantidade, porém com tamanhos menores, e bastões de ZnO mais grossos. Enquanto que a síntese com 0,2 g de surfactante apresentou cubos bastante visíveis.

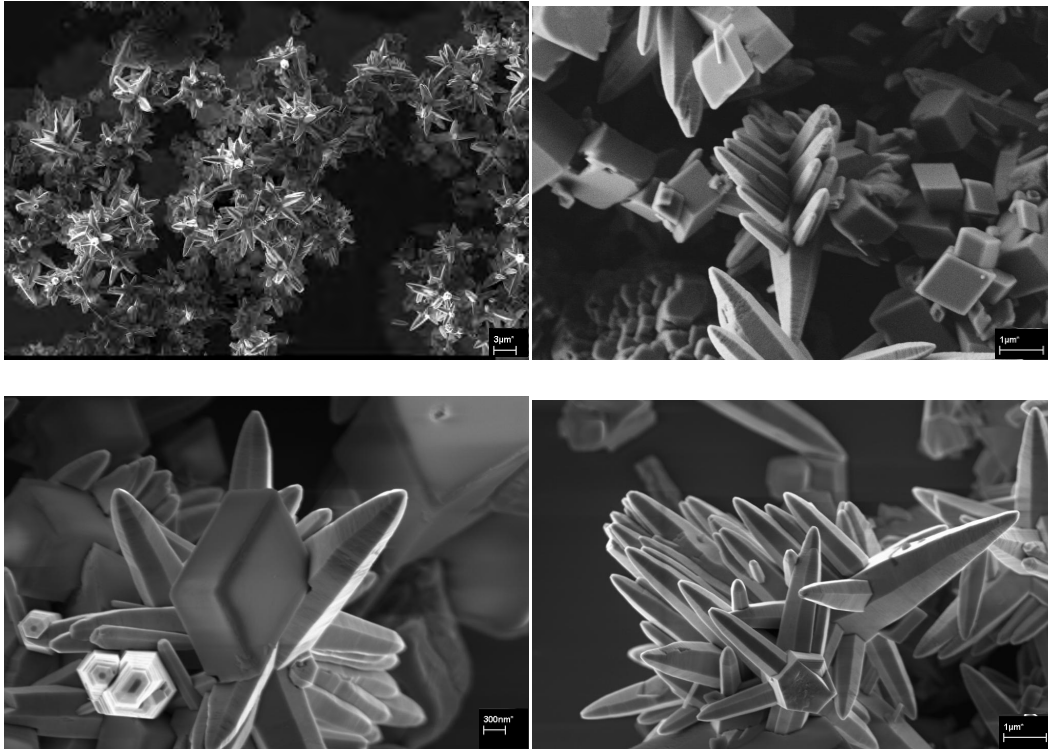
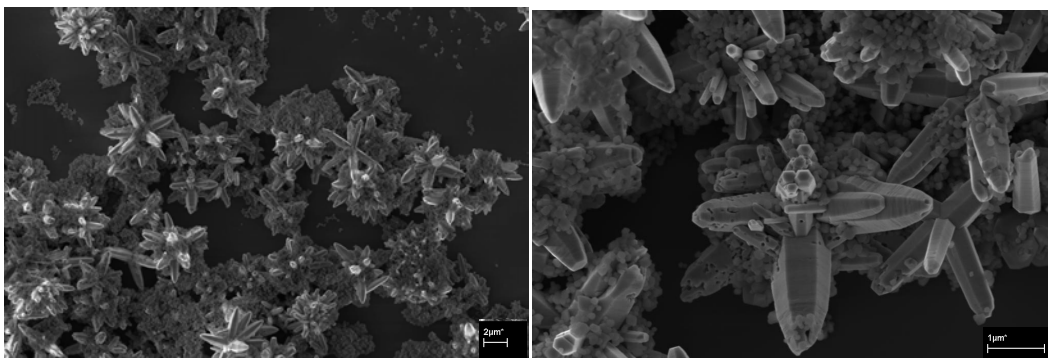


Figura 53 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a 130 °C por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,2 g de PEG 8000.

Com base nestes resultados, foi possível observar que o aumento da quantidade de surfactante impediu a formação da fase desejada (CZO) e influenciou na espessura e tamanho das fases secundárias obtidas (ZnO e CaCO_3).



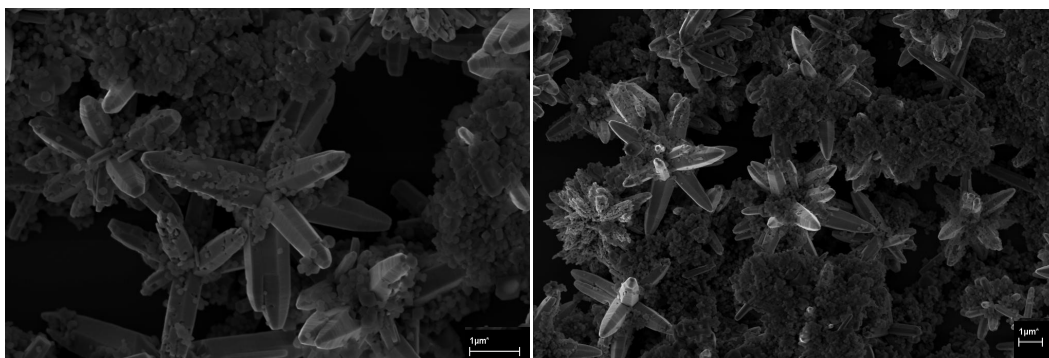


Figura 54 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,4 g de PEG 8000.

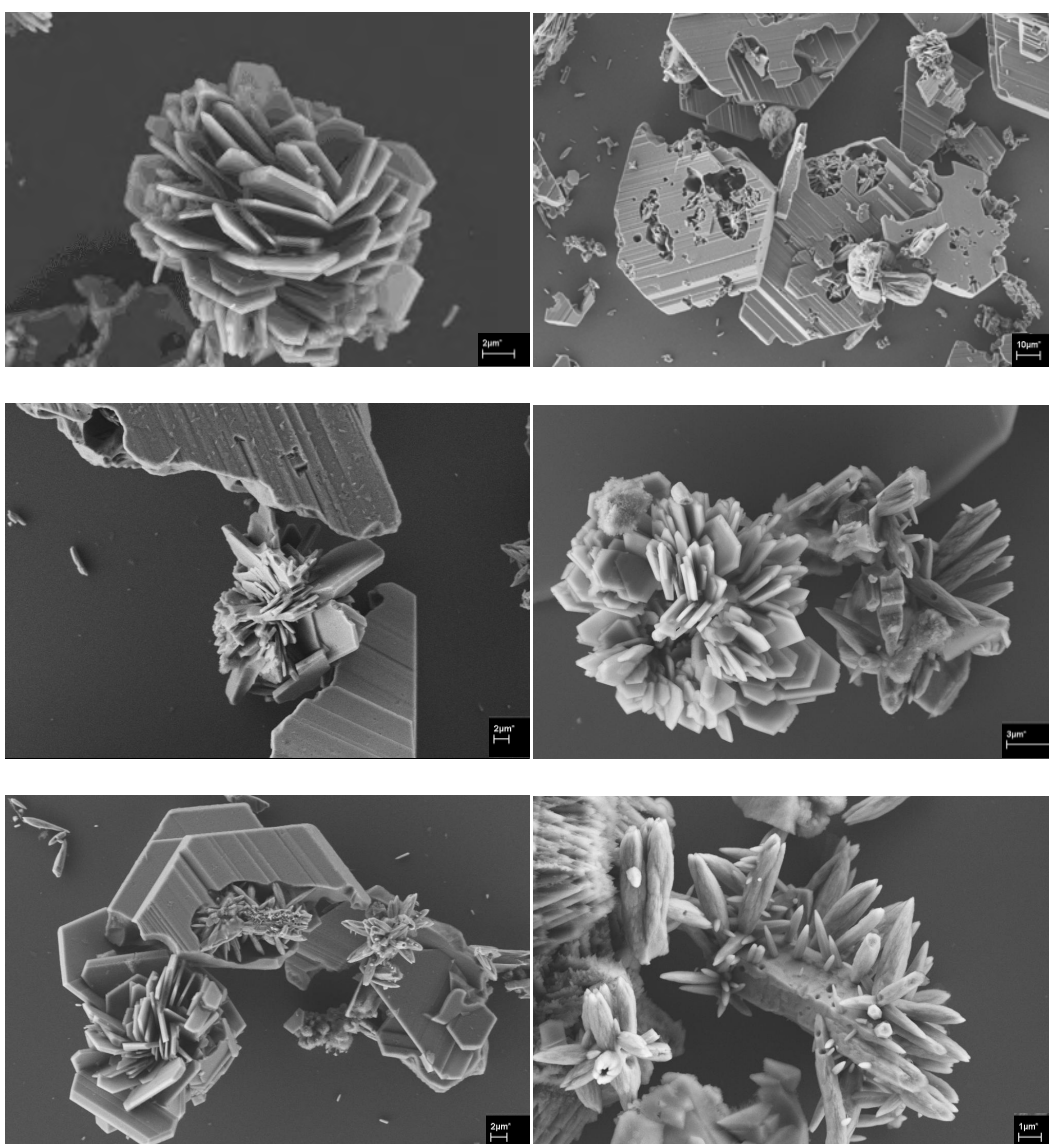


Figura 55 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotermal de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,05 g de SDS.

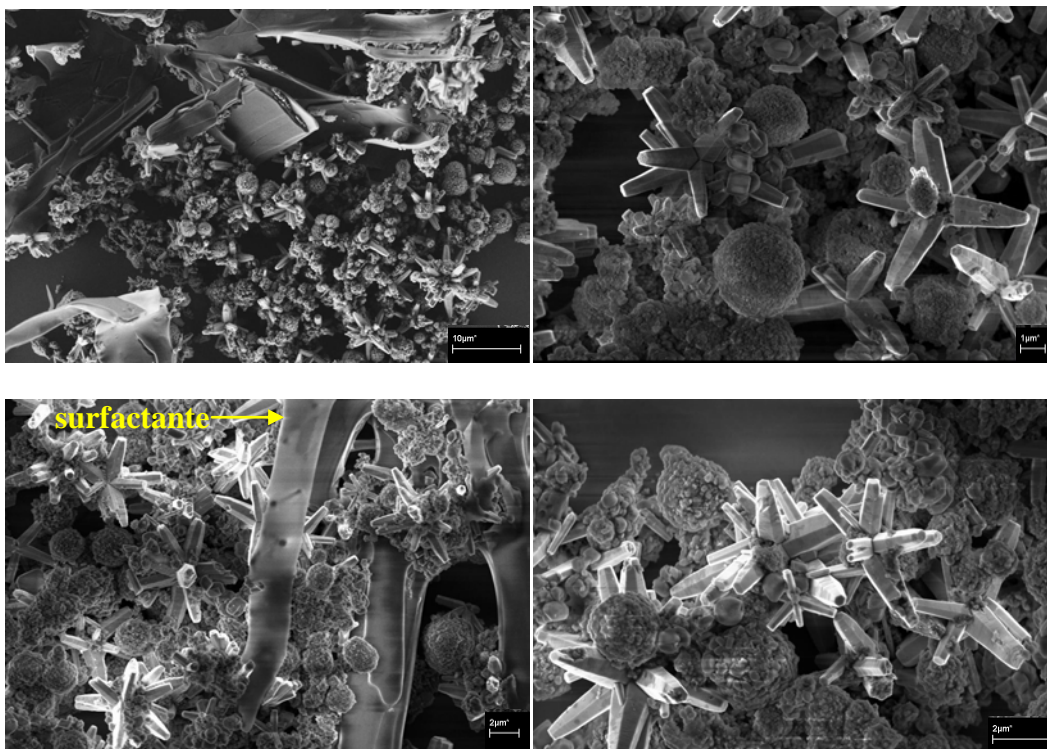


Figura 56 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotérmal de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,2 g de SDS.

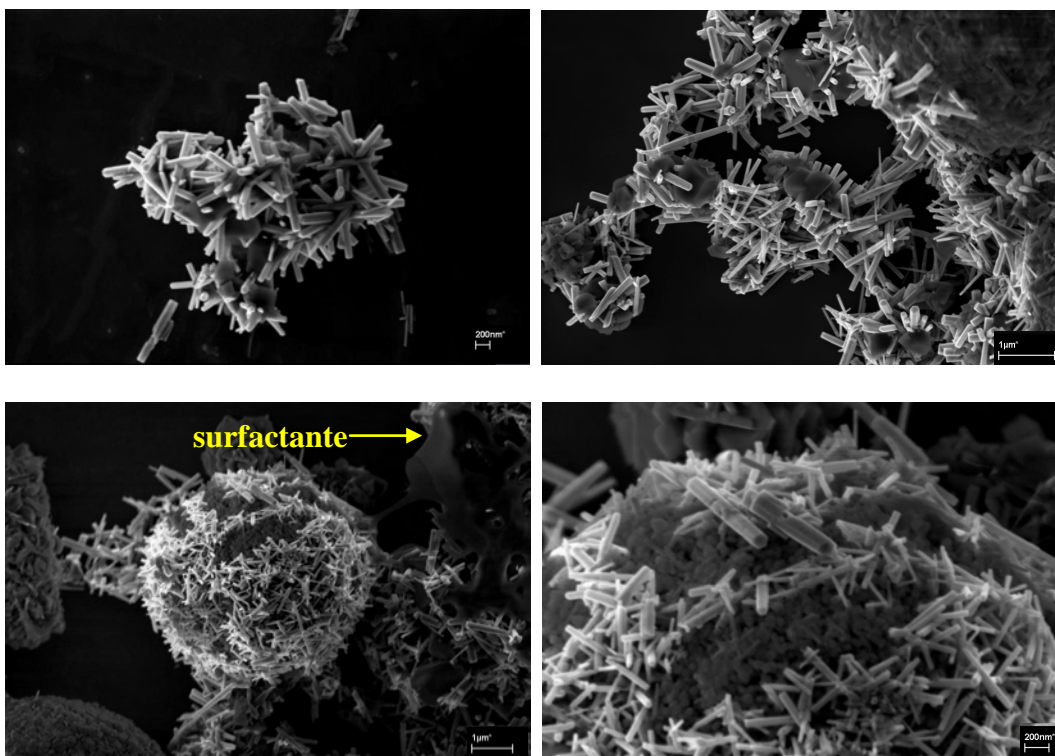


Figura 57 - Micrografias de MEV-FEG dos pós de $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processados pelo método hidrotérmal de microondas a $130\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e sintetizados a partir de nitratos com 0,4 g de SDS.

As Figuras 55-57 ilustram as micrografias de MEV-FEG dos pós de CZO sintetizados a partir de nitratos com 0,05, 0,2 e 0,4 g de SDS e processados pelo método HM a 130 °C/ 2 h. Novamente morfologia tipo flor (CZO) foi observada para o pó sintetizado com a menor quantidade de surfactante. As três sínteses apresentaram bastões de ZnO e uma morfologia de CaCO₃ que foi observada em menor quantidade para a síntese com 0,05 g de surfactante. Os pós sintetizados com maior quantidade de surfactante apresentou a morfologia dos bastões de ZnO mais finos e unidos em uma esfera. Enquanto que a síntese com 0,2 g de surfactante apresentou bastões grossos de ZnO com diferentes direções de crescimento. As sínteses realizadas com maiores quantidade de surfactante (0,2 e 0,4 g) apresentaram a morfologia da calcita, não mais em forma de cubos, mas sim em forma de esferas, evidenciando a influência do SDS sobre esta fase. Pôde ser observado que ainda há a presença do surfactante nos materiais sintetizados com 0,2 e 0,4 g, como indicado nas Figuras 56 e 57. O aumento da quantidade de surfactante inibe a formação da fase CZO, assim como observado para os pós sintetizados com PEG 8000. De um modo geral, foi observada uma maior influência do surfactante sobre as fases secundárias obtidas (ZnO e CaCO₃).

As Figuras 58-62 ilustram de forma resumida as características, morfológicas, estruturais e fotoluminescentes de todos os materiais sintetizados neste trabalho. A partir da legenda é possível distinguir as diferentes morfologias formadas. Tomando por base a legenda das morfologias obtidas abaixo, foi possível uma melhor visualização das fases obtidas de acordo com as micrografias de FEG coloridas.

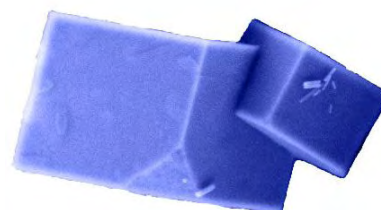
Legenda das Morfologias Obtidas



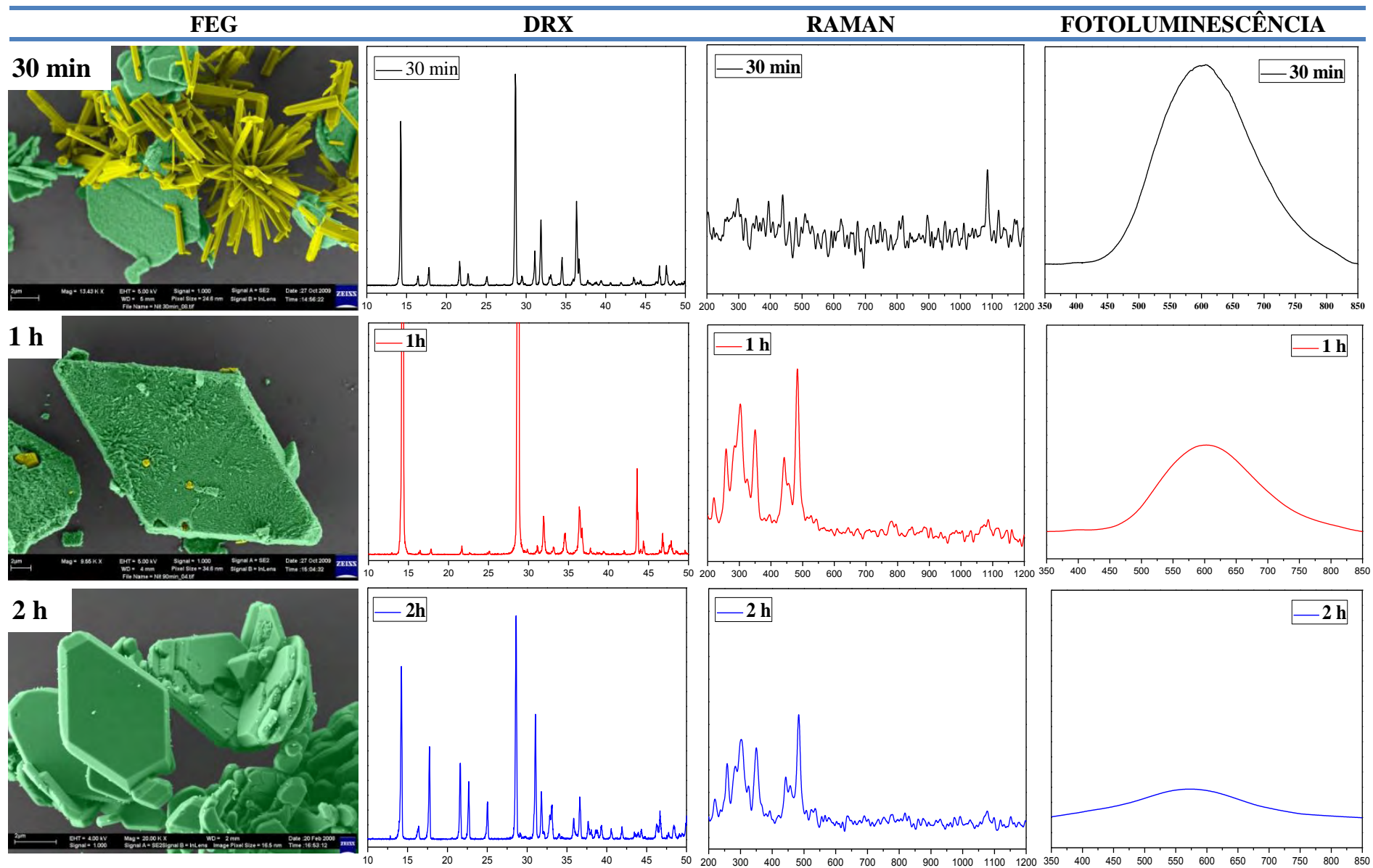
CZO



ZnO



CaCO₃



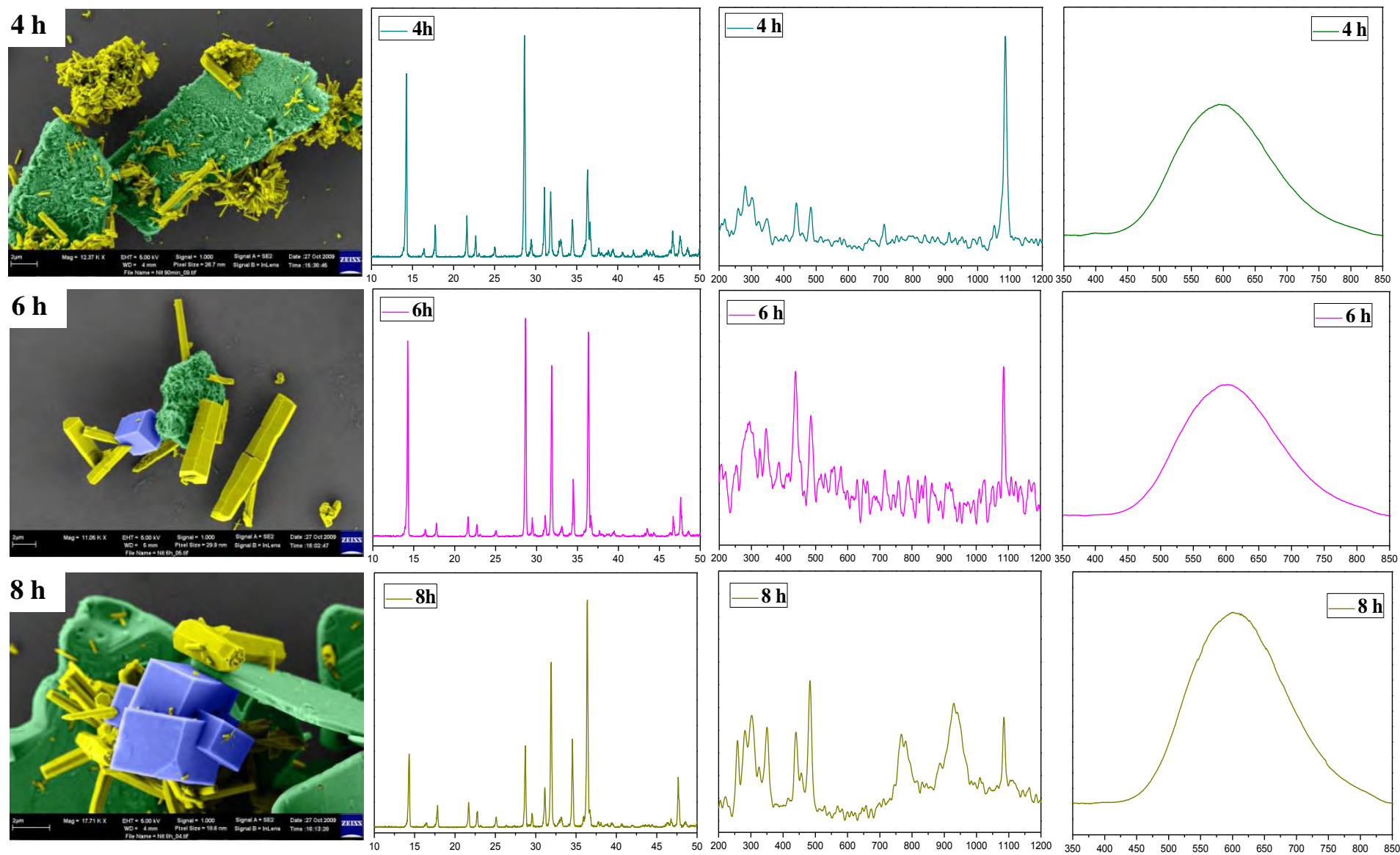
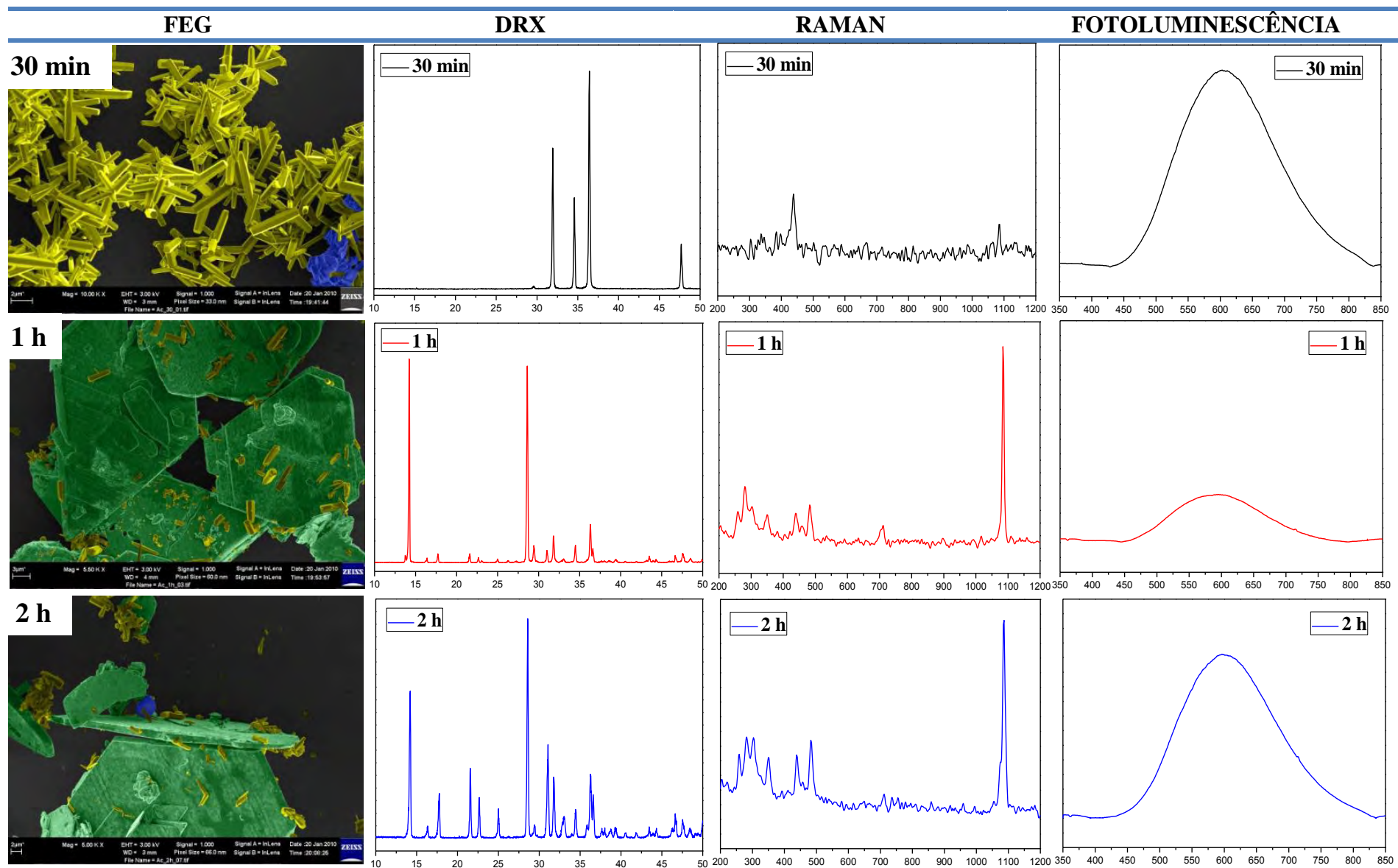


Figura 58 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com nitratos pelo método HM a 130 °C em diferentes tempos.



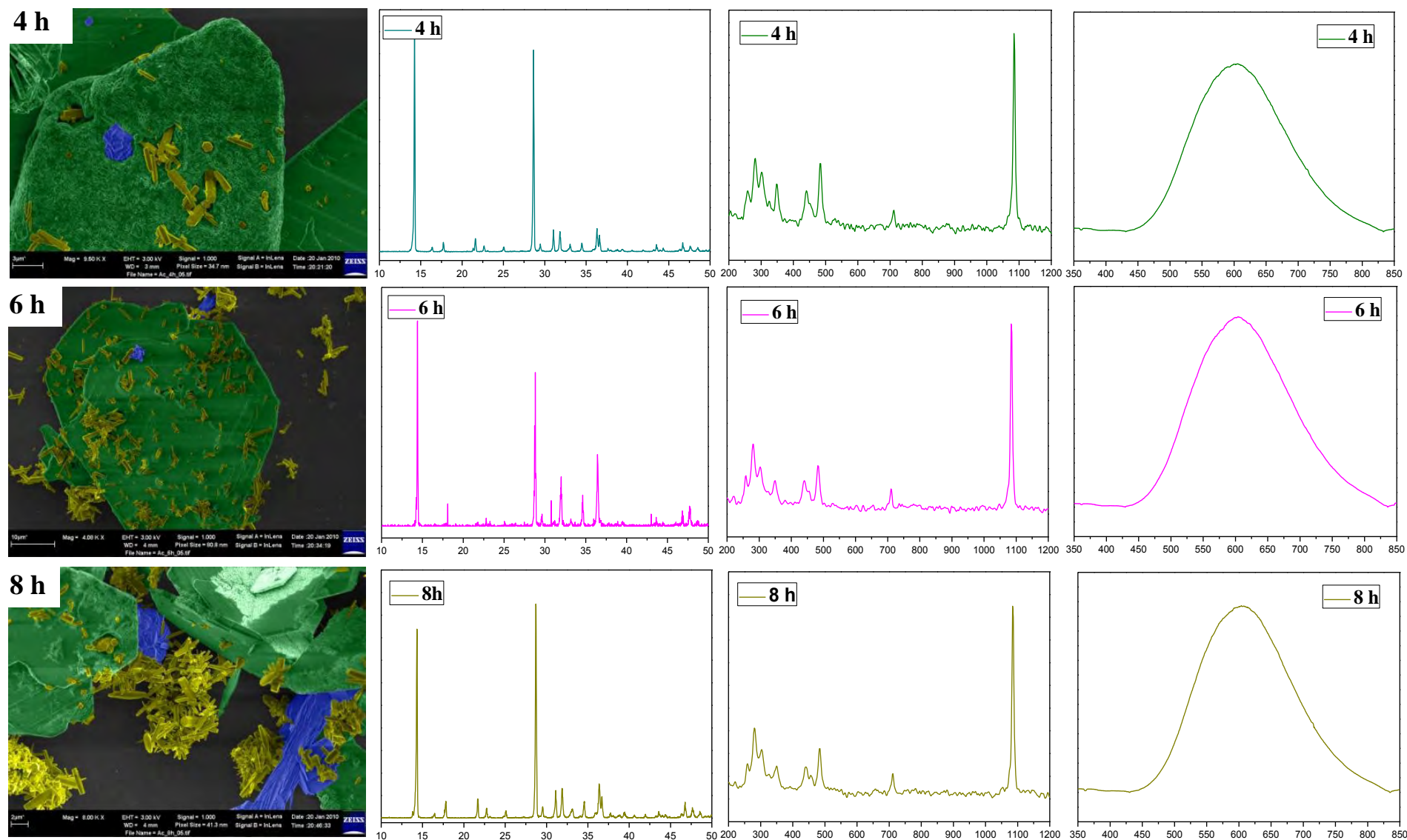


Figura 59 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com acetatos pelo método HM a 130 °C em diferentes tempos.

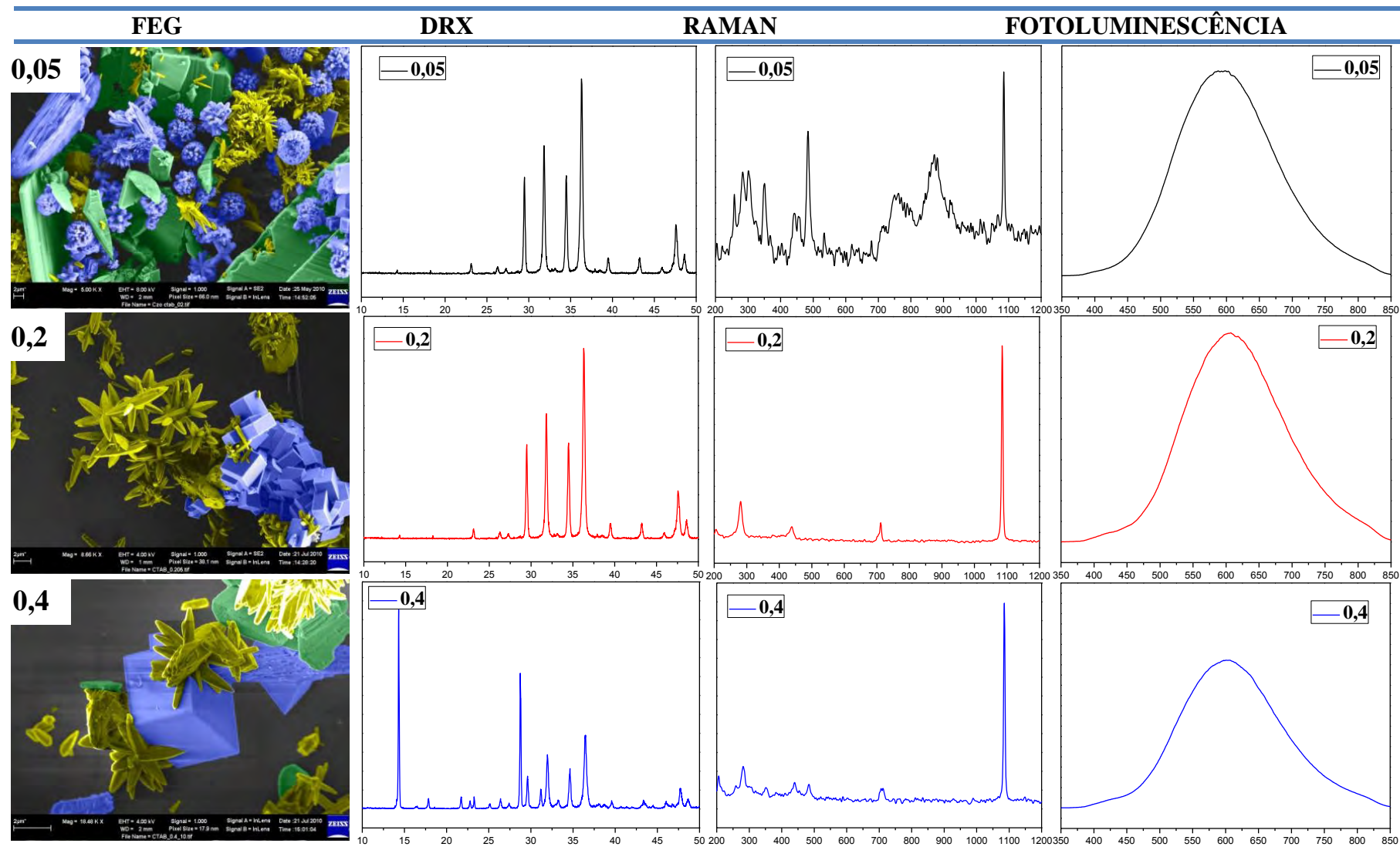


Figura 60 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com nitratos+CTAB (0,05, 0,2 e 0,4 g) pelo método HM a 130 °C/ 2 h.

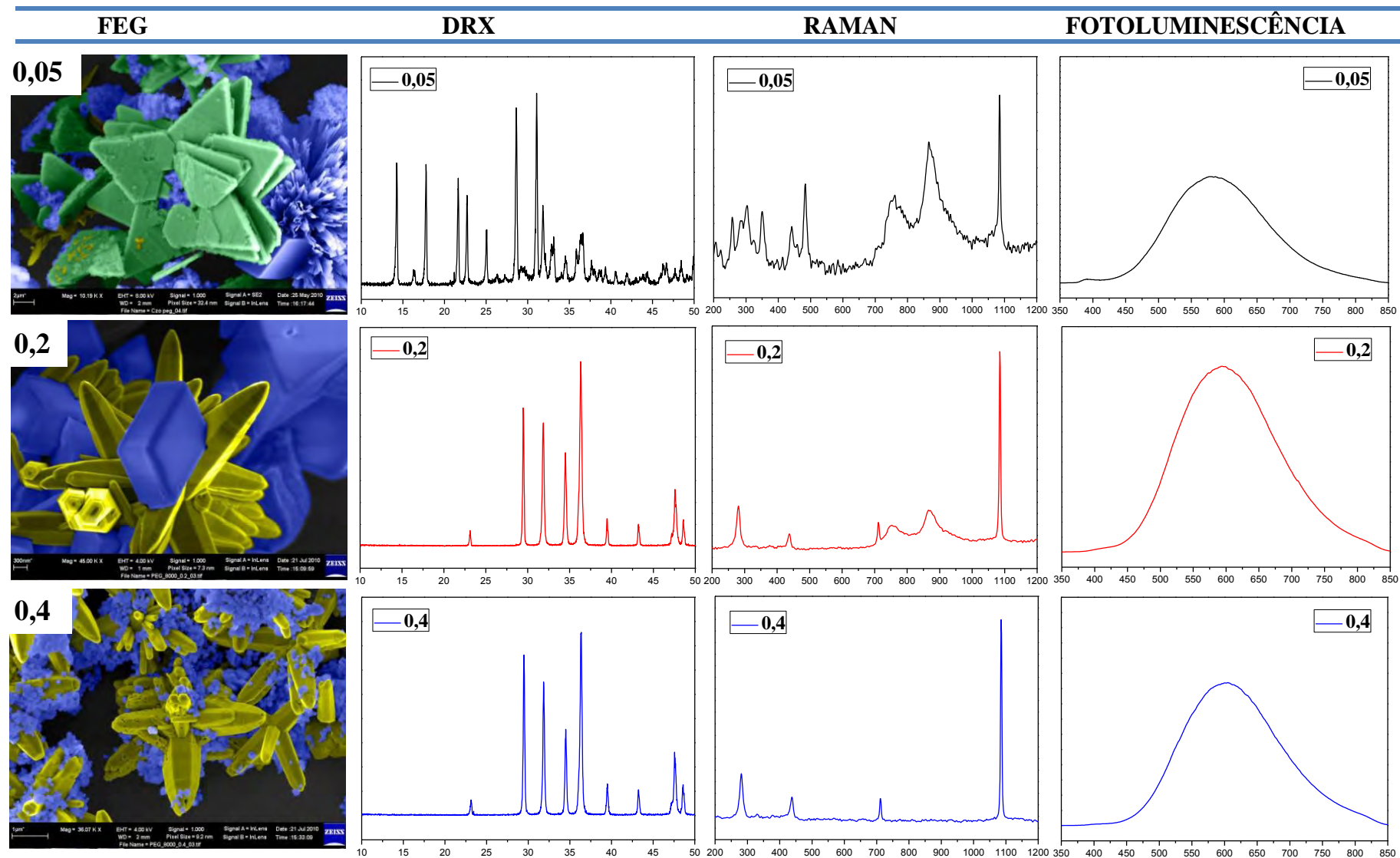


Figura 61 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com nitratos+PEG 8000 (0,05, 0,2 e 0,4 g) pelo método HM a 130 °C/ 2

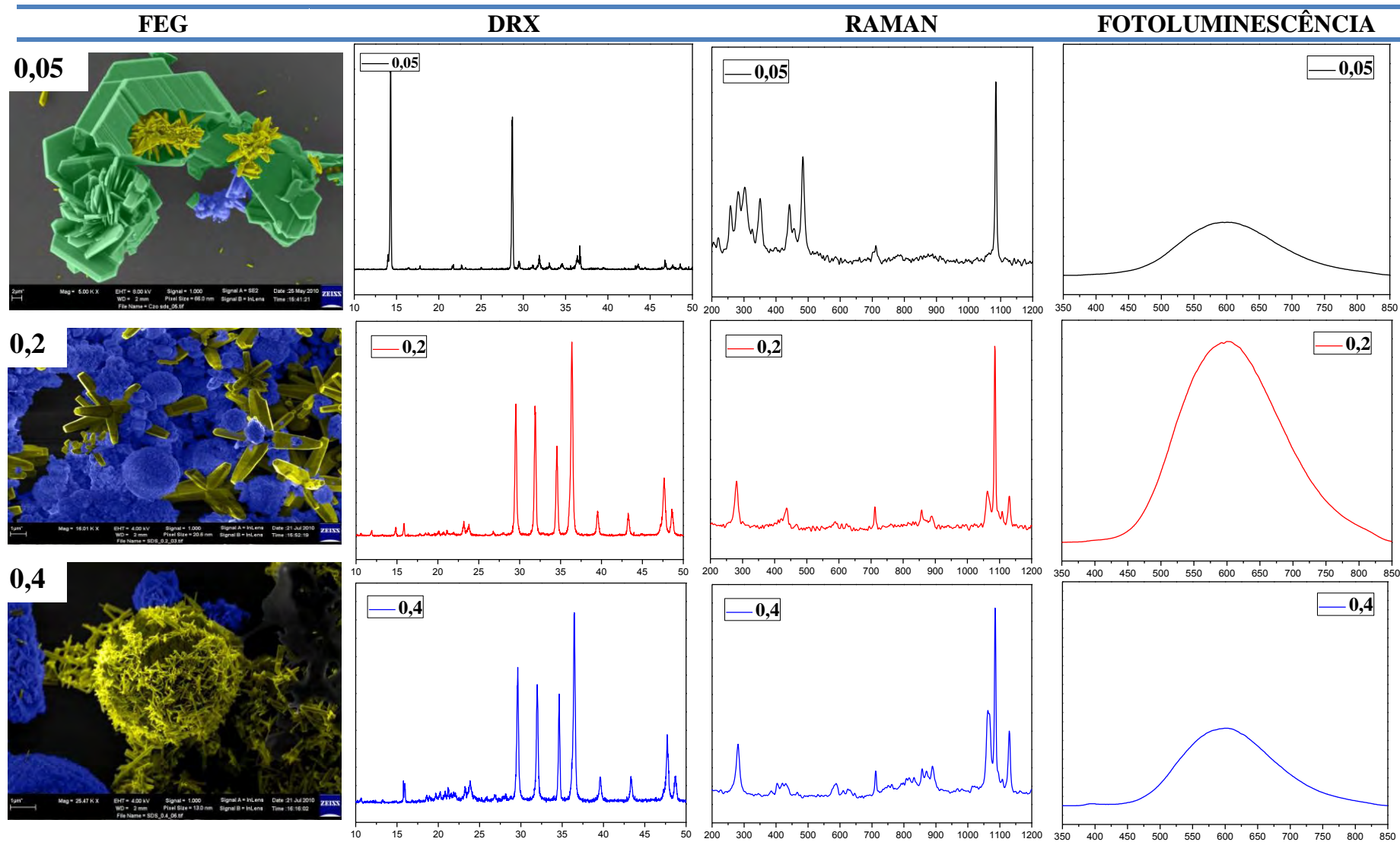


Figura 62 - Características morfológicas, estruturais e ópticas de pós de CZO sintetizados com nitratos+SDS (0,05, 0,2 e 0,4 g) pelo método HM a 130 °C/ 2 h.

5. CONCLUSÕES

Sistema monofásico exibindo micrografias de CZO com morfologia tipo “placa” foi obtido usando o método de processamento Hidrotermal-Microondas, a 130 °C no tempo de 2 h quando sendo os reagentes de partida os nitratos de zinco e cálcio, entretanto, para o tempo de 30 min o sistema é bifásico constituído de CZO e ZnO, e tempos de 4, 6 e 8 h o sistema formado é trifásico constituído de CZO, ZnO e CaCO₃.

Micrografias de sistemas constituídos de acetatos revelaram que em todos os tempos de processamento não foi possível a obtenção de um sistema monofásico constituído de CZO.

A adição de surfactantes (CTAB, PEG e SDS) provocou mudanças nas morfologias dos pós sintetizados e favoreceu uma maior formação das fases secundárias (ZnO e CaCO₃), aumentando à medida em que houve um aumento na quantidade de surfactante utilizado.

Todos os materiais sintetizados apresentaram propriedades fotoluminescentes. O material CZO puro apresentou emissão na região de comprimento de onda no amarelo e os demais na região de comprimento de onda no laranja, atribuída à existência de vacâncias e oxigênio e/ ou distorções nos clusters [ZnO₄].

A caracterização dos materiais por intermédio das técnicas de difração de raios X, espectroscopias Raman, UV-vis e IV, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo e fotoluminescência nos forneceu informações importantes em relação ao arranjo cristalino, morfologia e propriedades ópticas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Otimizar a síntese dos pós de CZO pelo método HM com a finalidade de obter partículas nanométricas e uma redução das fases secundárias.

Realizar investigações baseadas em ambos cálculos teóricos e resultados experimentais para uma melhor entendimento da distribuição dos níveis intermediários de energia bem como fornecer informações das origens do band gap dentro da rede do CZO.

REFERÊNCIAS

- 1 LIU, X. M.; FU, S.Y.; ZHU, L. P. High-yield synthesis and characterization of monodisperse sub-microsized CoFe₂O₄ octahedra. **Journal of Solid State Chemistry**, v.180, p. 461-466, 2007.
- 2 CUI, C. H. et al. Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO₄ film prepared by chemical reaction. **Materials Letters**, v. 61, n. 23-24, p. 4525-4527, 2007.
- 3 FU, H. B. et al. Photocatalytic activities of a novel ZnWO₄ catalyst prepared by a hydrothermal process. **Applied Catalysis A: General**, v. 306, p. 58-67, 2006.
- 4 REN, T. L. et al. Piezoelectric and ferroelectric films for microelectronic applications. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 99, n. 1-3, p. 159-163, 2003.
- 5 HAN, G. L. et al. The effect of metallic oxide layer on reability of lead zirconate titanate thin films capacitors. **Surface and Coating Technology**, v. 131, p. 542-546, 2000.
- 6 LI, H. C. et al. Dielectric properties of SrTiO₃ thin films grown on various perovskite electrodes by pulsed laser deposition. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 56, n.2-3, p. 218-222, 1998.
- 7 CHEN, L. P.; GAO, Y. H. Fabrication of luminescent SrWO₄ thin films by a novel electrochemical method. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1823-1830, 2007.
- 8 ORHAN, E. et al. Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder. **Chemical Physics**, v. 312, n. 1-3, p. 1-9, 2005.
- 9 MANBRINI, G. P. **Filmes finos de LaNiO₃ depositados sobre substratos monocristalinos pelo método dos precursores poliméricos**. 2004. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- 10 YANG, C-C.; CHIEN, W-C.; CHEN, P-W.; WU, C-Y. Synthesis and characterization of nano-sized calcium zincate powder and its application to Ni-Zn batteries. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 1, p. 39-44, 2009.

11 YANG, C. C. et al. Study the effect of conductive fillers on a secondary Zn electrode based on ball-milled ZnO and Ca(OH)₂ mixture powders. **Journal of Power Sources**, v. 172, p. 435-445, 2007.

12 CHA, C. S. et al. Powder microelectrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 368, n. 1-2, p. 47-54, 1994.

13 SCHREIER, S. **Ciências moleculares**. Disponível em:
< <http://www.iq.usp.br/wwwdocentes/schreier/apostila.PDF>>. Acesso em: 04 out. 2010.

14 SIMAS, E. R. **Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero derivado de quinolina**. 2005. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de Pós Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

15 GURGEL, M. F. C. et al. Photoluminescence of crystalline and disordered BTO : Mn powder: experimental and theoretical modeling. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 771-778, 2007.

16 MILANEZ, K. D. **Measurement of photoluminescence**. New York: Academic Press, 1982.

17 COELHO, A. L. **Desenvolvimento de procedimento de derivatização fotoquímica para dois glicocorticóides sintéticos (prednisolona e triancinolona acetonido) visando à análise espectrofluorimétrica de formulações farmacêuticas**. 2004. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

18 SILVA, I. F. **Espectroscopia de fotoluminescência**. Disponível em:
< <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/Pl.pdf>>. Acesso em: 04 out. 2010.

19 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

20 LAURETO, E. et al. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológica**, v. 26, n. 1, p. 23-28, 2005.

- 21 PINHEIRO, C. D. **Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes**. 2003. 127 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 22 ALCANTARA JUNIOR, A. **Espectroscopia molecular**: curso de física moderna II. Belém: Ed. UFPA, 2002.
- 23 LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.
- 24 CULLIS, A. G. C.; CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. **Applied Physics**, v. 82, n. 3, p. 909-965, 1997.
- 25 GONÇALVES, R. S. **Síntese do PZT puro, dopado com níquel e tungstênio, com propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente**. 2004. 146 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 26 KANG, S. J.; CHANG, D. H.; YOON, Y. S. Fatigue and dielectric properties of the (Pb, La)TiO₃ thin films with various La concentrations. **Thin Solid Films**, v. 373, n. 1-2, p. 53-59, 2000.
- 26 KANG, S. J.; CHANG, D. H.; YOON, Y. S. Fatigue and dielectric properties of the (Pb, La)TiO₃ thin films with various La concentrations. **Thin Solid Films**, v. 373, n. 1-2, p. 53-59, 2000.
- 27 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.
- 28 PONTES, F. M. et al. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 227-233, 2003.
- 29 PONTES, F. M. et al. Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route. **Journal of Luminescence**, v. 104, n. 3, p. 175-185, 2003.
- 30 PINHEIRO, C. D. et al. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**,

v. 77, n. 1, p. 81-85, 2003.

31 SOLEDADE, L. E. B. et al. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ - the influence of acceptor-type dopants. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 75, n. 5, p. 629-632, 2002.

32 LEITE, E. R. et al. A novel approach for the development of photoluminescent material. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 74, n. 4, p. 529-532, 2004.

33 LANCIOTTI, F. et al. Amorphization and grain size effect on milled PbTiO₃ studied by Raman scattering and visible photoluminescence emission. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 74, n. 6, p. 787-789, 2002.

34 PIZANI, P. S. et al. Visible photoluminescence in amorphous ABO₃ perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 2, p. 253-255, 2001.

35 LEITE, E. R. et al. Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 15, p. 2148-2150, 2001.

36 PONTES, F. M. et al. Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO₃ thin films obtained by the chemical route. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, n. 2, p. 81-89, 2000.

37 LEITE, E. R. et al. Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. **Advanced Materials for Optics and Electronics**, v. 10, n. 6, p. 235-240, 2000.

38 GURGEL, M. F. C. **Método periódico para interpretar propriedades dos materiais**. 2005. 115 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

39 CAMARA, M. S. C. et al. Room temperature photoluminescence of the Li₂ZnTi₃O₈ spinel: experimental and theoretical study. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 103, n. 5, p. 580-587, 2005.

40 FIGUEIREDO, A. T. et al. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT : Sm. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 12, p. 2904-2911, 2006.

- 41 CHAVES, A. C. et al. Photoluminescence in disordered Zn_2TiO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 4, p. 985-992, 2006.
- 42 LEITE, E. R. et al. An investigation of metal oxides which are photoluminescent at room temperature. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 668, n. 2-3, p. 87-91, 2004.
- 43 CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 44 SKINNER, E. W. **Materiais dentários de Skinner**. Rio de Janeiro: Interamericana, 1984.
- 45 CALERO, A. C. I. **Influência do oxigênio na fotoluminescência do Er^{3+} em a-Si:H**. 2000. 60 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000.
- 46 LIMA, R. C. et al. Photoluminescence in disordered sm-doped $PbTiO_3$: experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 100, n. 3, p. 034917/1-034917/8, 2006.
- 47 CAVALCANTE, L. S. et al. Intense visible photoluminescence in $Ba(Zr_{0,25}Ti_{0,75})$ tin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 1, p. 011901/1-011901/3, 2007.
- 48 TANABE, Y.; SUGANO, S. Semiquantitative energy-level diagrams for octahedral symmetry. **Journal of Physics Society of Japan**, v. 9, p. 753-766, 1954.
- 49 ZHANG, M. S. et al. Study of structural and photoluminescent properties in barium titanate nanocrystals synthesized by hydrothermal process. **Solid State Communications**, v. 119, n. 12, p. 659-663, 2001.
- 50 MENG, J. F. et al. Photoluminescence in nanocrystalline $BaTiO_3$ and $SrTiO_3$. **Physics Letters A**, v. 205, n. 1, p. 72-76, 1995.
- 51 TREZZA, M. A. Hydration study of ordinary portland cement in the presence of zinc ions. **Materials Research**, v. 10, n. 4, p. 331-334, 2007.
- 52 LIEBAU, F.; AMEL-ZADEH, A. The crystal structure of $Ca[Zn_2(OH)_6].2H_2O$ - a retarder in the setting of portland cement. **Kristall und Technik**, v. 7, n. 1-3, p. 221-227, 1972.

- 53 STAHL, R. J. Zur Kristallstruktur von $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 623, p. 1287, 1997.
- 54 SHARMA, R. A. Physico-chemical properties of calcium zincate. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 133, n. 11, p. 2215-2219, 1986.
- 55 ZHU, X-M. Y.; AI, H-X.; YU, J-X.; CAO, Y-L. Structural and electrochemical characterization of mechanochemically synthesized calcium zincate as rechargeable anodic materials. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 7, p. 607-612, 2003.
- 56 WANG, S. Y.; ZENG, L. Study of calcium zincate synthesized by solid-phase synthesis method without strong alkali. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 12, p. 603-6006, 2008.
- 57 KOMARNENI, S. R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 1393-1405, 1992.
- 58 SOUSA, A. D. **Materiais mesoporosos ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas**. 2006. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Comissão Nacional de Energia Nuclear, Belo Horizonte, 2006.
- 59 SANTOS, D. M. P. de O. **Cristais líquidos termotrópicos calamíticos contendo o heterociclo [1,2,3]-triazol 1,4-dissubstituído**. 2006. 90 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.
- 60 SANTOS, E. P. de. **Fibras e cerâmicas mesoporosas de zircônia preparadas em moldes de cristal líquido expandido**. 2005. 157 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
- 61 BEBER, R. C. **Incorporação e reatividade diferencial de ânions em micelas zwitteriônicas de sulfobetainas**. 2005. 134 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- 62 GRACIANI, M. D. M. R. A. M.; MOYÁ, M. L. Study of the reaction 2-(p-nitrophenyl)ethyl bromide + OH^- in sulfobetaine aqueous micellar solutions in the presence and absence of added salts. **Journal Colloid Interface Science**, v. 235, n. 2,

p. 260-264, 2001.

63 WEERS, J. G. R. et al. Effects of intramolecular charges separation distance on the solutions properties of betaines and sulfobetaines. **Langmuir**, v. 7, n. 5, p. 854-867, 1991.

64 BRINCHI, L. D. C. et al. Effects of amine oxide surfactants on reactions of bromide and hydroxide ions methylnaphthalene-2-sulfonate. **Journal Colloid Interface Science**, v. 211, n. 2, p. 179-184, 1999.

65 KAMENKA, N. C.; ZANA, R. Aqueous solutions of zwitterionic surfactants with varying carbon number of the interchange group. 1. Micelle aggregation numbers. **Langmuir**, v. 11, n. 9, p. 3351-3355, 1995.

66 NEVES, M. F. S. **Propriedades físico-químicas de detergentes catiônicos**. 1987. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1987.

67 HINZE, W. L. M. K. L. **Solution chemistry of surfactants**. New York: Plenum Press, 1979. v. 1.

68 LOU, Z. D.; COCIVERA, M. Cathodoluminescence of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 9, p. 1573-1582, 2002.

69 LEKSHMI, I. C. G.; HEGDE, M. S. The effect of strain on nonlinear temperature dependence of resistivity in $\text{SrMoO}_{3-x}\text{N}_x$ films. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 93-104, 2005.

70 WANG, H. H. et al. Growth and characterization of SrMoO_3 thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 226, n. 2-3, p. 261-266, 2001.

71 CHU, J. P. et al. Growth of MgWO_4 phosphor by RF magnetron sputtering. **Materials Chemistry and Physics**, v. 53, n. 2, p. 172-178, 1998.

72 KADDOURI, A. T.; MAZZOCCHIA, C. Comparative study of β -nickel molybdate phase obtained by conventional precipitation and the sol-gel method. **Materials Research Bulletin**, v. 39, p. 695-706, 2004.

73 BI, J. et al. Synthesis of luminescent SrMoO₄ thin films by a non-reversible galvanic cell method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 3, p. 743-747, 2008.

74 LEE, J. H. et al. Microwave-hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 235, n. 1-2, p. 276-280, 2001.

75 SREEJA, V. J. Microwave-hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 42, n. 8, p. 1570-1576, 2007.

76 WILSON, G. J. et al. Modification of TiO₂ for enhanced surface properties: finite ostwald ripening by a microwave hydrothermal process. **Langmuir**, v. 22, n. 5, p. 2016-2027, 2006.

77 BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358-1374, 2010.

78 RAO, K. J. et al. Synthesis of inorganic solids using microwaves. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 4, p. 882-895, 1999.

79 SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 660-667, 2002.

80 STRAUSS, C. R.; TRAINOR, R. W. Invited review - developments in microwave-assisted organic-chemistry. **Australian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 10, p. 1665-1692, 1995.

81 THOGTEM, T. P.; THOGTEM, S. Sonochemical synthesis of MMoO₄ (M = Ca, Sr and Ba) nanocrystals. **Journal of Ceramics Processing Research**, v. 9, n. 2, p. 189-191, 2008.

82 BENEDEUCI, A. Which is the effective time scale of the fast Debye relaxation process in water? **Journal of Molecular Liquids**, v. 138, n. 1-3, p. 55-60, 2008.

83 KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 61, n. 1, p. 50-54, 1999.

84 KOMARNENI, S. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of nanophase ferrites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 3041-3043, 1998.

85 RAHAMAN, M. N. Sintering of ceramics. **Materials and Manufacturing Processes**, v. 23, n. 1, p. 111-112, 2008.

86 SCZANCOSKI, J. C. et al. Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 330, n. 1, p. 227-236, 2009.

87 PROGRAMA java structure viewer. Disponível em:
<<http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JSV/jsv.html>> Acesso em: 04 jul. 2009.

88 LIAO, L. et al. Synthesis and raman analysis of 1D-ZnO nanostructure via vapor phase growth. **Applied Surface Science**, v. 240, p. 1-4, 2005.

89 XU, X. L. et al. Polycrystalline ZnO thin films on Si (1 0 0) deposited by filtered cathodic vacuum arc. **Journal of Crystal Growth**, v. 223, p. 1-2, 2001.

90 GUNASEKARAN, S. A. G.; PANDI, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, p. 892-899, 2006.

91 NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1978.

92 LIPPINCOTT, E. R.; PSELLOS, J. A.; TOBIN, M. C. The Raman spectra and structures of aluminate and zincate ions. **Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 3, p. 536, 1952.

93 MALTESE, M.; ORVILLE-THOMAS, W. J. The infrared spectra and structure of some complex hydroxosalts. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 29, n. 10, p. 2533-2544, 1967.

94 FERRARO, J. R.; WALKER, W. R. Infrared spectra of hydroxy-bridged copper (II) compounds. **Journal of Inorganic Chemistry**, v. 4, n. 10, p. 1382-1386, 1965.

95 MILLER, F. A.; WILKIS, C. H. Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions. **Analytical Chemistry**, v. 24, p. 1253-1294, 1952.

96 PERI, J. B.; HANNAN, R. B. Surface hydroxyl groups on γ -alumina. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 64, n. 10, p. 1526-1530, 1960.

97 PERI, J. B. Infrared and gravimetric study of the surface hydration of γ -alumina. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 1, p. 211-219, 1965.

98 RENUKA, R.; RAMAMURTHY, S.; SRINIVASAN, L. Interaction of zincate with additives turbidimetric, IR and raman spectral analyses. **Journal of Power Sources**, v. 89, p. 70-79, 2000.

99 CHEN, J.; XIANG, L. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures. **Powder Technology**, v. 189, n. 1, p. 64-69, 2009.

100 ANICETE-SANTOS, M. et al. Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 21, p. 211913, 2006.

101 SCZANCOSKI, J. C. et al. SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and optical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 140, n. 1-3, p. 632-637, 2008.

102 YANG, L. et al. Low-temperature synthesis and characterization of ZnO quantum dots. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 463, p. 92-95, 2008.