

Marlon Nunes da Silva

Formação e crescimento de óxido de zinco e óxido de zinco dopado com cobre

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

Orientadora: Prof. Dr. Sandra H. Pulcinelli

Araraquara

2015

MARLON NUNES DA SILVA

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

Araraquara, 16 de abril de 2015.

BANCA EXAMINADORA



Profª. Drª. SANDRA HELENA PULCINELLI (Orientadora)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara – SP



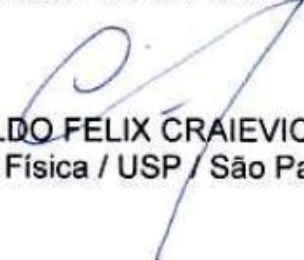
Prof. Dr. MARCELO NALIN
Instituto de Química / UNESP / Araraquara – SP



Profª. Drª. MARIAN ROSALY DAVOLOS
Instituto de Química / UNESP / Araraquara – SP



Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA
Universidade de Franca / UNIFRAN / Franca - SP



Prof. Dr. ALDO FELIX CRAIEVICH
Instituto de Física / USP / São Paulo - SP

SÚMULA CURRICULAR

Marlon Nunes da Silva

DADOS PESSOAIS

- ✓ Nascimento: 06/05/1981
- ✓ Nacionalidade: Brasileiro
- ✓ Naturalidade: Caraguatatuba/SP
- ✓ Filiação: Jair Nunes da Silva e Maria do Rosário dos Santos Silva

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- ✓ Licenciatura Plena em Química
Universidade Federal de Lavras/UFLA (2003-2008).
- ✓ Mestrado em Química
Área de concentração: Físico-Química
Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP (2009-2011).

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

SILVA, M. N.; SANTILLI, C. V.; PULICINELLI, S. H. Wettability and photodegradation activity of sol gel dip-coated zinc oxide films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 1, p. 1-5, 2012.

ORIENTAÇÕES

Trabalho de conclusão de curso de graduação

Rodolfo Fini. Influência da adição de ZnO em revestimentos híbridos siloxano-PMMA. Início: 2013. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. (supervisão científica).

PARTICIPAÇÃO EM BANCAS

Trabalhos de conclusão de curso de graduação

CHIAVACCI, L. A.; CURY, B. S. F.; **SILVA, M. N.** Participação em banca de Helen Martins Moreira. Híbridos contendo nanopartículas de ZnO dopados com Mn ou Co para liberação controlada de fármaco anticancerígeno, 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia e Bioquímica) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

- Workshop SR & MS Synchrotron Radiation & Materials Science “20 Years of Advanced Studies and International Actions in SR & MS”, Instituto de Química, Unesp, Araraquara, 2010.
- Participação no IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais, IX Brazilian MRS Meeting, com apresentação do trabalho Influence of the zinc oxide films microstructure on its wettability, na cidade de Ouro Preto, 2010.
- X Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisas em Materiais com apresentação do trabalho Synthesis, Characterization and Application of Films based on Zinc Oxide. 2011. (Encontro).
- X Encontro Regional de Catálise com apresentação do trabalho Filmes finos de ZnO aplicados a fotocatalise. 2012. (Encontro).
- Workshop on Sol-Gel Chemistry and Processes for Ceramic, Composite and Inorganic-Organic Hybrid Materials com apresentação do trabalho Formation and Growth of zinc oxide followed by UV-Vis and SAXS measurements. 2013. (Outra).
- XIII Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat) com apresentação do trabalho Synthesis, formation and growth of zinc oxide followed by UV-Vis and SAXS measurements. 2014. (Encontro).
- Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais CBECiMat. com apresentação do trabalho Influência da adição de cobre na gênese de nanopartículas de ZnO. 2014. (Congresso).

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha mãe Maria do Rosário dos Santos Silva (in memoriam), ela sempre me dizia que seu sonho era que eu cursasse uma universidade, acabei indo além; meu pai Jair Nunes da Silva e a minha irmã Mônica Cristina Nunes da Silva por existirem e serem a razão de eu fazer tudo o que faço, é de vocês que tiro a força pra ir em frente, amo vocês; à minha namorada Mayra que me incentiva o tempo todo e me apoia nas horas ruins, te amo minha pequena; aos meus familiares principalmente tia Ester, tia Nadir, tia Zinha, vó Isaura e tia Luiza.

AGRADECIMENTOS

Eis que chega uma etapa difícil, os agradecimentos, ou seja, é o momento de ser grato às pessoas que foram importantes nessa longa, árdua e imprevisível jornada. A dificuldade se situa não em dizer obrigado, mas em estabelecer a importância de cada um. Nessa grande escola que é a vida, hora aprendemos, hora ensinamos. O tempo todo somos professores e alunos, cada pessoa, relação ou situação é acompanhada de alguma aprendizagem, basta estar atento para identificar. Nesse sentido é impossível citar a,b,c e omitir x,y,z, porque todos que conviveram comigo até então, tem sua contribuição em minha formação social, política e intelectual.

Dito isto, deixo um agradecimento especial: à minha orientadora Dra. Sandra H. Pulcinelli, pela orientação e valiosos ensinamentos transmitidos nos últimos anos; ao Professor Celso V. Santilli, coordenador do Grupo de Físico-Química de Materiais (GFQM) e todos os outros membros do grupo pelo companheirismo, discussões e ensinamentos; aos meus amigos em geral; aos funcionários do Instituto de Química, em especial as secretárias da Pós Graduação, por toda a atenção que sempre me deram; a UNESP e os órgão de fomento a pesquisa; aos professores membros da banca (Marcelo Nalin, Marian Davolos, Eduardo Molina, Aldo Craievich) que gentilmente aceitaram o convite para avaliação dessa tese.

“Pois quando a gente entende que não entende alguma coisa é que a gente está prestes a entender tudo” (Jostein Gaarder)



(Quino)

RESUMO

Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) foram preparadas pelo método sol-gel, a partir de adaptações de uma rota de síntese já bem estabelecida. A cinética da síntese de ZnO foi monitorada in situ por espectroscopia de absorbância no UV-visível, medidas de pH e Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS). Os resultados permitiram propor um novo mecanismo de formação e crescimento para o ZnO. A segunda etapa do trabalho consistiu no estabelecimento de uma nova rota de síntese para obtenção de ZnO dopado com cobre a partir de duas fontes: acetato de cobre(II) e nitrato de cobre(II), sendo a relação Zn/Cu pré-determinada (0,1%; 0,25%, 0,5%; 0,75% e 1,0%). Estas sínteses foram monitoradas por espectroscopia de absorbância no UV-visível e SAXS. As suspensões coloidais foram precipitadas, os pós obtidos foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDS). Os resultados revelaram que o método de síntese foi adequado para obtenção de nanopartículas de ZnO dopadas com cobre. O material manteve a estrutura cristalina do tipo wurtzita, característica do ZnO. De fato, tanto os ânions acetato quanto nitrato inibiram a formação e o crescimento de partículas, entretanto induzem a mecanismos de crescimento distintos: agregação cluster-cluster limitado por reação (RLCA) e agregação cluster-cluster limitado por difusão (DLCA), respectivamente. Por outro lado, o tamanho final das partículas dopadas foi praticamente o mesmo, independentemente da natureza ou da quantidade de dopante presente nas amostras. Testes qualitativos de comportamento das amostras frente à irradiação no visível mostraram efeitos fotocromicos, cuja intensidade e tempo de duração são influenciados pela quantidade de dopante na amostra.

Palavras chaves: óxido de zinco, dopagem com cobre, mecanismos de formação e crescimento, efeitos fotocromicos.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) nanoparticles were prepared by a sol-gel method, adapted from a synthesis route already well established. The kinetics of the ZnO synthesis was monitored by in situ UV-visible absorbance spectroscopy, pH measurements and small angle X-ray scattering (SAXS). Results allowed proposing a new mechanism of ZnO formation and growth. The second step of this work was to establish a new route of synthesis to obtain copper doped ZnO from two different sources: copper (II) acetate and copper (II) nitrate, at predetermined Zn/Cu ratio (0,1%; 0,25%, 0,5%; 0,75% e 1,0%). These syntheses were also monitored by UV-visible and SAXS spectroscopy. The powders prepared from colloidal suspensions precipitation were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM-EDS). Results show that the synthesis method is suitable for obtaining copper doped ZnO nanoparticles. The wurtzite crystalline structure, characteristic from bulk ZnO, was kept in doped samples. In fact, both the acetate and the nitrate anions inhibit the particles formation and growth, but induce to distinct growth mechanisms: reaction limited cluster-cluster aggregation (RLCA) and diffusion limited cluster-cluster aggregation (DLCA), respectively. Otherwise, the final size of doped particles was kept irrespective of the doping nature and quantity. Qualitative tests of samples response to visible irradiation show photochromic effects, which intensity and time of duration are influenced by the amount of dopant in the sample.

Keywords: zinc oxide, copper doping, formation and growth mechanisms, photochromic effects.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

- FIGURA 1.1** - Estrutura cristalina hexagonal do ZnO (wurtzita), evidenciando a coordenação tetraédrica entre os ânions O^{2-} e os cátions Zn^{2+}21
- FIGURA 1.2** - Ilustração das possíveis alterações que ocorrem no band gap pela presença de dopantes e impurezas.....24
- FIGURA 1.3** - Variação da área superficial em função da diminuição da aresta do cubo.....26
- FIGURA 1.4** - Ilustração do efeito de confinamento quântico para diferentes sistemas, partindo de átomos isolados, passando por clusters, partículas e chegando ao material bulk.....27
- FIGURA 1.5** - Correlação experimental entre a energia do band gap e o tamanho de partículas: valores dos círculos obtidos pela equação 1, quadrados por HRTEM e triângulos para o método proposto por Spanhel.....30
- FIGURA 1.6** - Fotografias das soluções etanólicas (superior) e pó seco (inferior) de amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo sob irradiação de luz UV..31
- FIGURA 1.7** - Representação esquemática da concentração de monômeros durante a nucleação e o crescimento de partículas a partir da solução segundo o mecanismo clássico de Lamer.....32
- FIGURA 1.8** - Diagrama da variação de energia livre em função do raio de partículas durante o processo de nucleação.....33
- FIGURA 1.9** - Representação esquemática do crescimento de nanocristais incluindo nucleação e crescimento clássico (regime C), nucleação e crescimento agregativo (regime A), e ostwald ripening (regime OR).....36
- FIGURA 1.10** - Ilustração das estruturas formadas pelos mecanismos: DLCA à esquerda e RLCA à direita.....39
- FIGURA 1.11** - Simulação teórica dos primeiros eventos de nucleação e crescimento das estruturas fractais de ZnO a partir uma estrutura primária formada por tetraedros $ZnO_4(Ac)_6$41

CAPÍTULO 2

- FIGURA 2.1** - Ilustração esquemática de um experimento de SAXS.....44
- FIGURA 2.2** - Curvas esquemáticas correspondente à intensidade de espalhamento para orifícios de diferentes tamanhos.....45
- FIGURA 2.3** - Perfis de espalhamento relacionados a quantidade e a geometria dos orifícios.46
- FIGURA 2.4** - Ilustração de uma curva de SAXS, evidenciando 3 regiões: Guinier, fractal e Porod. E a relação entre partículas primárias (r_0) e os agregados (ξ) formados por elas.....47

CAPÍTULO 3

- FIGURA 3.1** - Aparato de destilação para obtenção da solução precursora (a); sistema para síntese de ZnO (B)..... 50
- FIGURA 3.2** - Espectro de absorvância na região do UV-visível da espécie precursora (a); conformação espacial do precursor $Zn_4O(Ac)_6$ (B).....52
- FIGURA 3.3** - Espectro de absorvância da espécie precursora envelhecida, e ampliação da região entre 240 nm e 330 nm (inserção) mostrando a formação espontânea de nanopartículas de ZnO (a); espectro de absorvância da suspensão coloidal de ZnO, e cálculo do tamanho médio das nanopartículas (b).54
- FIGURA 3.4** - Espectro de absorvância da suspensão coloidal de ZnO em função do tempo de reação a); evolução do comprimento de onda e do diâmetro das nanopartículas de ZnO em função do tempo de reação b).....56
- FIGURA 3.5** - (a) Evolução dos espectros de absorvância da suspensão coloidal de ZnO em função do tempo por 120 minutos; (b) evolução temporal do comprimento de onda do máximo de absorvância e do tamanho de partículas obtidos a partir de (a).....58
- FIGURA 3.6** - (a) Evolução do comprimento de onda em função do diâmetro calculado pelos métodos de Brus, Searson, Meulenkamp e Spanhel; (b) evolução do comprimento de onda versus diâmetro somando os métodos de Meulenkamp e Spanhel.60

| | |
|---|----|
| FIGURA 3.7 - (a) Evolução temporal do comprimento de onda, diâmetro (preto) e raio (azul) calculados pela equação 13; (b) evolução temporal do raio ³ utilizando os dados obtidos a partir da Figura 22(a) | 62 |
| FIGURA 3.8 - Simulação de crescimento de partículas pelo mecanismo de agregação orientada. | 63 |
| FIGURA 3.9 - Simulação de crescimento de partículas por Ostwald ripening. | 64 |
| figura 3.10 - Evolução da absorbância (concentração) em função do tempo (a); evolução da banda de absorção em três comprimentos de onda selecionados (240 nm, 250 nm, 260 nm) (b) a partir dos espectros da Figura 3.5..... | 65 |
| FIGURA 3.11 - Espectros iniciais da reação de ZnO considerando o precursor como branco na análise. | 67 |
| FIGURA 3.12 - Evolução das curvas de SAXS obtidas para o ZnO em 120 minutos. | 68 |
| FIGURA 3.13 - Curvas selecionadas da Figura 3.12 referentes aos 6 minutos iniciais de reação..... | 69 |
| FIGURA 3.14 - Evolução das inclinações nas curvas de SAXS dos 6 minutos iniciais de reação: (a) 1 minuto, (b) 2 minutos, (c) 3 minutos, (d) 4 minutos, (e) 5 minutos, (f) 6 minutos. | 70 |
| FIGURA 3.15 - Curvas de SAXS selecionadas da Figura 3.12 com o tempo de reação para cada curva indicado..... | 71 |
| FIGURA 3.16 - Tratamento utilizado por Brinker [70] para estudo da cinética de formação e crescimento a partir de curvas de SAXS. | 72 |
| FIGURA 3.17 - Intensidade espalhada no ponto inicial (I_0) versus tempo de reação..... | 73 |
| FIGURA 3.18 - Invariante de Porod (Q) em função do tempo de reação..... | 74 |
| FIGURA 3. 19 - Tratamentos da curva de SAXS utilizando software Sasfit para o tempo de 120 minutos de reação. | 75 |
| FIGURA 3.20 - (a) aplicação da lei de Guinier para o obtenção do tamanho médio do raio de giro das partículas; (b) distribuição de tamanho das partículas em função do raio das partículas utilizando software Sasfit para a curva no tempo de 120 minutos de reação. | 76 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 3.21 - Evolução de um agregado fractal por coarsening em função do tempo [72]..... | 78 |
| FIGURA 3.22 - Evolução das cores na suspensão de ZnO em função do tempo de reação na presença de indicador ácido-base. | 81 |
| FIGURA 3.23 - Sugestão de mecanismo de reação durante a formação de nanopartículas de ZnO. | 83 |
| FIGURA 3.24 - Simulação da nucleação e crescimento das estruturas fractais de ZnO a partir uma estrutura primária formada por tetraedros $Zn_4O(Ac)_6$ | 85 |
| CAPÍTULO 4 | |
| FIGURA 4.1 - Fluxograma esquemático das etapas experimentais realizadas com as amostras de ZnO dopadas cobre..... | 91 |
| FIGURA 4.2 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do acetato de cobre(II) e o precursor. | 92 |
| FIGURA 4.3 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações de acetato de cobre(II) com etanol. | 93 |
| FIGURA 4.4 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do dopante acetato de cobre(II) com etanol e LiOH..... | 93 |
| FIGURA 4.5 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do precursor com o acetato de cobre(II) em diferentes concentrações. | 94 |
| FIGURA 4.6 - Evolução dos espectros de absorbância da suspensão coloidal de ZnO dopado com acetato de cobre(II) em função do tempo de reação por 120 minutos; (a) ZnO-CuAc-1,00%; (b) ZnO-CuAc-0,10%; (c) ZnO-CuAc-0,25%; (d) ZnO-CuAc-0,50%; (e) ZnO-CuAc-0,75%; | 95 |
| FIGURA 4.7 - Evolução do máximo da banda de absorção no tempo de 120 minutos para todas as reações. | 97 |
| FIGURA 4.8 - (A) Evolução das curvas de saxs obtidas para a amostra ZnO-CuAc-1,00% em 120 minutos de reação (b) evolução da intensidade de $I(q_0)$ em q_0 a partir das curvas SAXS..... | 98 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 4.9 - Evolução das curvas de SAXS (a), (c), (e) e (g); evolução da intensidade $I(q)$ em q_0 (b), (d), (f) e (h) para as outras quantidades de dopantes indicados nas figuras. | 100 |
| FIGURA 4.10 - Comparação na evolução temporal da intensidade inicial ($I_0 \times$ tempo), para todas as amostras de ZnO dopado e ZnO puro. | 102 |
| FIGURA 4.11 - Evolução temporal do raio de giro para as amostras de ZnO dopado e ZnO puro..... | 103 |
| FIGURA 4.12 - Curvas das amostras de ZnO puro e ZnO dopado com acetato de cobre(II) aos 120 minutos de reação..... | 104 |
| FIGURA 4.13 - Tratamentos da curva de SAXS da amostra ZnO-CuAc-1,00% utilizando software sasfit para o tempo de 120 minutos de reação. | 105 |
| FIGURA 4.14 - Tratamentos da curva de SAXS para as amostras contendo a quantidade de dopante indicada nas figuras. | 106 |
| FIGURA 4.15 - Distribuição de tamanho ZnO-CuAc para todas amostras obtidas a partir da curvas experimentais aos 120 minutos de reação..... | 107 |
| FIGURA 4.16 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do dopante nitrato de cobre (II) com precursor..... | 108 |
| FIGURA 4.17 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do dopante nitrato de cobre (II) com etanol. | 109 |
| FIGURA 4.18 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do dopante nitrato de cobre (II) com precursor evidenciando as respectivas quantidades de dopante. | 110 |
| FIGURA 4.19 - Evolução temporal dos espectros de absorbância da suspensão coloidal de ZnO dopado com nitrato de cobre (II): (a) ZnO-CuNit-1%); (b) ZnO-CuNit-0,10%; (c) ZnO-CuNit-0,25%; (d) ZnO-CuNit-0,50%; (e) ZnO-CuNit-0,75%; | 111 |
| FIGURA 4.20 - Evolução temporal do máximo da banda de absorção no tempo de 120 minutos para todas as reações..... | 113 |
| FIGURA 4.21 - (a) evolução das curvas de SAXS obtidas para o ZnO dopado com cobre em 120 minutos, para a amostra ZnO-CuNit-1%; (b) evolução da intensidade $I(q)$ em q_0 | 114 |

| | |
|--|-----|
| FIGURA 4.22 - Evolução das curvas de SAXS (a), (c), (e) e (g); evolução da intensidade I_0 em q_0 (b), (d), (f) e (h) para as outras quantidades de dopantes indicados nas figuras. | 115 |
| FIGURA 4.23 - Comparação na evolução da intensidade inicial (I_0) x tempo (t), para todas as amostras de ZnO dopado com cobre a partir de nitrato de cobre(II) e ZnO puro..... | 117 |
| FIGURA 4.24 - Evolução do raio de giro obtido das curvas de SAXS para ZnO e ZnO -dopado..... | 118 |
| FIGURA 4.25 - Curvas das amostras de ZnO puro e ZnO dopado com nitrato de cobre (II) aos 120 minutos de reação. | 118 |
| FIGURA 4.26 - Tratamento da curva de SAXS utilizando software sasfit para o tempo de 120 minutos de reação (a) ZnO-CuNit-1,00% (b) ZnO-CuNit-0,10%, (c) ZnO-CuNit-0,25%, (d) ZnO-CuNit-0,50% e (e) ZnO-CuNit-0,75%..... | 119 |
| FIGURA 4.27 - Distribuição de tamanho ZnO-CuNit para todas amostras obtidas a partir da curvas experimentais aos 120 minutos de reação..... | 121 |
| CAPÍTULO 5 | |
| FIGURA 5.1 - Espectroscopia de absorvância para todas amostras (ZnO-CuAc e ZnO-CuNit) com 3 dias de envelhecimento. | 124 |
| FIGURA 5.2 - Difração de raios X dos pós ZnO dopado obtidos a partir da secagem da suspensão coloidal: (a) ZnO dopado com acetato de cobre (II); (b) ZnO dopado com nitrato de cobre (II). | 125 |
| FIGURA 5.3 - Difração de raios X dos pós ZnO de puro, acetato de zinco e a mistura de ambos. | 126 |
| FIGURA 5.4 - Teste qualitativo de efeito fotocromico com as amostras de ZnO-CuAc expostas ao sol..... | 127 |
| FIGURA 5.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de ZnO dopado com cobre sem ter sido exposto ao sol: (a) ZnO-CuNit-0,1%; amostras expostas ao sol (b) ZnO-CuNit-0,1%, (c) e (d) ZnO-CuNit-0,1%. | 129 |
| FIGURA 5.6 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS). | 129 |

APÊNDICE A

| | |
|--|-----|
| FIGURA A.1 - Inserindo uma curva experimental no Sasfit. | 138 |
| FIGURA A.2 - Obtenção dos parâmetros de Guinier e Porod pelo Sasfit. | 139 |
| FIGURA A.3 - Aba integral structural parameters com algumas informações complementares da curva de SAXS. | 139 |
| FIGURA A.4 - Abas mostrando os diferentes parâmetros de controle durante o ajuste de dados. | 140 |
| FIGURA A.5 - Ajuste entre os dados experimentais e teóricos. | 141 |
| FIGURA A.6 - Decomposição com as curvas, separando a curva teórica de uma das contribuições. | 141 |

APÊNDICE B

| | |
|---|-----|
| FIGURA B.1 - Gráficos obtidos a partir da tabela B.1. | 143 |
| FIGURA B.2 - Gráficos obtidos a partir da tabela B.2. | 145 |
| FIGURA B.3 - Gráficos obtidos a partir da tabela B.3. | 147 |

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 3

| | |
|--|----|
| TABELA 3.1 - Inclinações presentes nas curvas referentes aos 6 minutos iniciais.. | 71 |
| TABELA 3.2 - Relação entre os valores teóricos e experimentais de D_f e destes com o R_g das partículas obtidos por SAXS em função do tempo. | 77 |
| TABELA 3.3 - Variação do pH em função do volume de base adicionada..... | 80 |
| TABELA 3.4 - Variação do pH em função do tempo de reação..... | 80 |

Capítulo 4

| | |
|--|-----|
| TABELA 4.1 - Proporções dos reagentes na síntese de ZnO. | 89 |
| TABELA 4.2 - Proporções dos reagentes na síntese de ZnO. | 90 |
| TABELA 4.3 - Comparação dos valores de D_f em função da quantidade de dopante. | 122 |

APÊNDICE

| | |
|---|-----|
| TABELA B.1 - Valores obtidos da curva experimental de SAXS..... | 142 |
| TABELA B.2 - Valores obtidos a partir da decomposição da curva experimental de SAXS (contribuição 1). | 144 |
| TABELA B.3 - Valores obtidos a partir da decomposição da curva experimental de SAXS (contribuição 2). | 146 |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| 1 - INTRODUÇÃO..... | 21 |
| 1.1 - Óxido de Zinco..... | 21 |
| 1.2 - Semicondutores..... | 22 |
| 1.3 - Dopagem de semicondutores..... | 24 |
| 1.4 - Nanomateriais e confinamento quântico..... | 25 |
| 1.5 - Nanopartículas de ZnO..... | 28 |
| 1.6 - Modelos clássicos de formação e crescimento..... | 31 |
| 1.7 - Modelos recentes de formação e crescimento..... | 35 |
| 1.8 - Modelo de crescimento para ZnO..... | 40 |
| 1.9 - Motivação e objetivos..... | 42 |
| 2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS) PARA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL..... | 44 |
| 3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E DE ZnO..... | 50 |
| 3.1 - Metodologia de preparo do precursor e síntese de ZnO..... | 50 |
| 3.2 - Caracterização..... | 51 |
| 3.3 – Preparo e caracterização do precursor..... | 51 |
| 3.4 - Cinética de formação e crescimento de ZnO..... | 53 |
| 3.5 - Síntese desconsiderando o precursor..... | 66 |
| 3.6 - Caracterização da reação de formação de ZnO por SAXS..... | 68 |
| 3.7 - Dependência da rota de síntese com a variação do pH..... | 79 |
| 3.8 - Proposta de modelo..... | 84 |
| 4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO DOPADO COM COBRE..... | 88 |
| 4.1 - Procedimento experimental..... | 88 |
| 4.2 - Cálculos para dopagem de ZnO..... | 88 |
| 4.2.1 - Quantidade de zinco presente na solução precursora..... | 88 |
| 4.2.2 - Rota para o preparo de 20 mL de solução de acetato de cobre (II) monohidratado $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ | 89 |
| 4.2.3 - Rota para o preparo de 20 mL de solução de nitrato de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$ | 90 |
| 4.3 - Resultados e Discussão..... | 91 |
| 4.3.1 - Preparação e Caracterização de ZnO dopado com cobre a partir de acetato de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ | 91 |
| 4.3.2 - Preparação e Caracterização de ZnO dopado com cobre a partir de nitrato de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$ | 108 |

| | |
|---|-----|
| 5 - PROPRIEDADES ÓTICAS E ESTRUTURAIS DOS PÓS DE ZnO DOPADO COM COBRE..... | 124 |
| 5.1 - Comparação entre os pós de ZnO dopadas com cobre a partir de [Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O] e [Cu(NO ₃) ₂ .2,5H ₂ O]..... | 124 |
| 5.2 - Efeito fotocromico..... | 127 |
| 5.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)..... | 128 |
| 6 - CONCLUSÃO | 130 |
| REFERÊNCIAS..... | 132 |
| APÊNDICE..... | 138 |
| Apêndice A – Procedimentos utilizados para tratamento de SAXS pelo SasFit. . | 138 |
| Apêndice B - Tratamentos complementares com as curvas de SAXS obtidas experimentalmente na síntese de ZnO..... | 142 |

Capítulo 1

Introdução

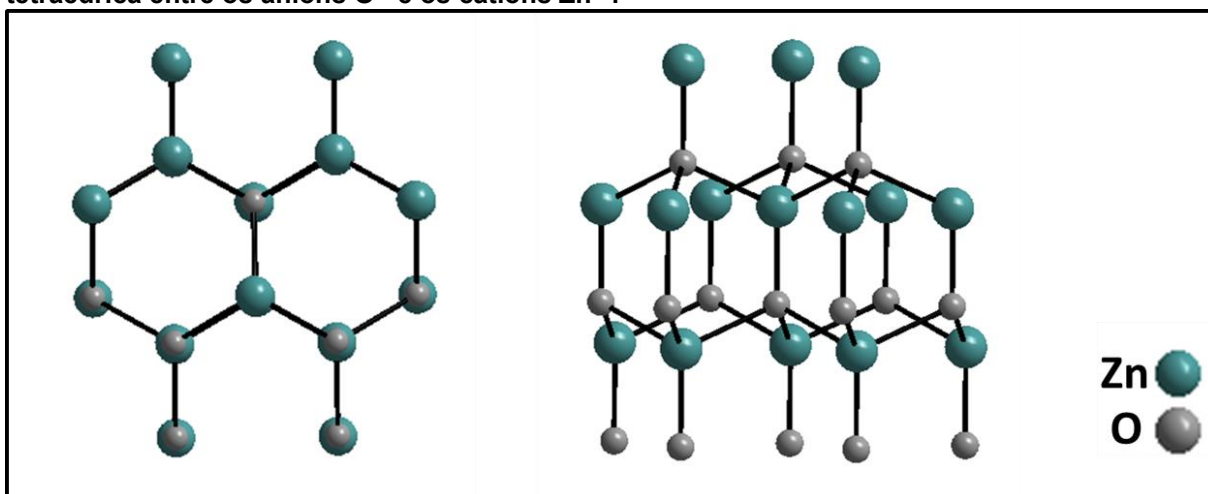
1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Óxido de Zinco

Óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor II–VI, não estequiométrico do tipo n com *band gap* direto de 3,37eV e elevada energia de ligação de éxcitons (60 meV). A não estequiometria por excesso de zinco é devido tanto à perda de oxigênio com formação da respectiva vacância, como ao posicionamento de átomos de zinco nos interstícios do retículo deixando em seu lugar vacâncias de zinco [1].

Cristaliza-se em três formas alotrópicas distintas: sal gema, esfarelita e wurtzita. A estrutura termodinamicamente mais estável deste óxido nas condições ambiente é a do tipo wurtzita, na qual o oxigênio e o zinco exibem geometria tetraédrica de Zn_4O orientados em uma só direção, com camadas ocupadas por átomos de zinco que se alteram com camadas ocupadas por átomos de oxigênio. A coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , no entanto este material também apresenta um caráter iônico, de forma que sua ionicidade reside na fronteira entre covalente e iônica. A wurtzita pertence ao grupo espacial $P6_3mc$ e caracteriza-se por apresentar uma cela unitária de estrutura hexagonal com parâmetros de rede c ($\sim 5,2\text{\AA}$) e a ($\sim 3,2\text{\AA}$), sendo a razão $c/a = 1,63$ [1]. Os tetraedros de Zn_4O se arranjam na estrutura hexagonal, conforme mostrados na Figura 1.1 deixando aproximadamente 66% do volume do retículo cristalino vazio.

Figura 1.1 - Estrutura cristalina hexagonal do ZnO (wurtzita), evidenciando a coordenação tetraédrica entre os ânions O^{2-} e os cátions Zn^{2+} .



Fonte: Elaborada pelo autor a partir da referencia [1].

Estes espaços desempenham um papel importante no estabelecimento de muitas propriedades físico-químicas do ZnO; em especial, estes espaços comportam diversos tipos de átomos em solução sólida como contaminantes ou dopantes, o que proporciona considerável incremento na geração de defeitos e propicia a difusão de espécies atômicas e iônicas pelos interstícios da rede cristalina.

Mesmo os processos de migração de átomos do próprio ZnO através dos interstícios do retículo cristalino são capazes de gerar defeitos, denominados defeitos nativos ou intrínsecos [2].

Em virtude de suas características ZnO apresenta elevada atividade óptica, elétrica e luminescente, o que lhe proporciona possibilidades de aplicação em diversos campos, como dispositivos óptico-eletrônicos, sensores químicos, biosensores, catálise, entre outras aplicações [3; 4]. Estas aplicações se ampliam bastante quando o ZnO é reduzido a tamanhos nanométricos, no regime de confinamento quântico. Quando as partículas de um material semiconductor são reduzidas a esta escala, novas propriedades físico-químicas surgem, o que faz com que os nanomateriais apresentem características distintas do mesmo material em nível macroscópico [5]. Mostra-se ainda como um material muito versátil, tanto pelas propriedades citadas acima como pelas diferentes morfologias obtidas e relatadas na literatura nos últimos anos; a diversidade morfológica (nanofios, filmes porosos, nanoesferas, nanoflores, etc.) vem se expandindo rapidamente e tornando-se uma grande frente de investigação em nanotecnologia. As propriedades do ZnO são fortemente dependentes de sua estrutura e morfologia, sendo o controle da síntese indispensável para explorar todo o seu potencial [3; 4].

1.2 - Semicondutores

A atenção dada a nanomateriais semicondutores se intensificou no início dos anos 1980, a partir dos estudos de Brus e Efros, que observaram e relataram as propriedades ópticas destes materiais [5; 6].

Em um cristal, um elétron só pode se propagar se sua energia estiver dentro de uma das faixas permitidas e estes elétrons tendem a ocupar sempre os estados de menor energia, assim, as faixas inferiores permitidas estão sempre cheias. Suponhamos que o número de elétrons no cristal seja suficiente para preencher completamente um certo número de faixas permitidas, mas deixando as faixas proibidas vazias. Quando estes elétrons forem submetidos a um campo elétrico não

poderão se propagar, pois qualquer movimento aumentaria sua energia, colocando-os dentro da faixa proibida. Nesse caso dizemos que o cristal é um isolante.

Por outro lado, se os elétrons preenchem apenas parcialmente uma das faixas permitidas, os elétrons podem mover-se com facilidade sob a ação de campos elétricos, passando para estados de energia ligeiramente maiores. Nesse caso, o cristal pode ser um condutor ou um semicondutor. Em um condutor, as faixas permitidas parcialmente cheias possuem um grande número de elétrons.

Num semicondutor, as faixas parcialmente cheias possuem um pequeno número de elétrons ou estão quase completamente cheias; em ambos os casos, a condução de corrente é menor que nos metais [7].

Outra abordagem possível para a definição de semicondutores é recorrer a teoria de bandas de energia. Do ponto de vista de condução elétrica, um semicondutor é um material que possui propriedades intermediárias entre os materiais isolantes e os condutores. Estes materiais são diferenciados pela banda proibida (*band gap*), que é o intervalo de energia proibida entre o nível mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência [8].

Nos isolantes os elétrons da banda de valência estão fortemente ligados aos átomos da rede, neste caso todos os níveis de energia da banda de valência estão ocupados por elétrons e conseqüentemente não há elétrons livres na banda de condução. Os materiais isolantes apresentam um largo *band gap* de energia, geralmente acima de 7 eV.

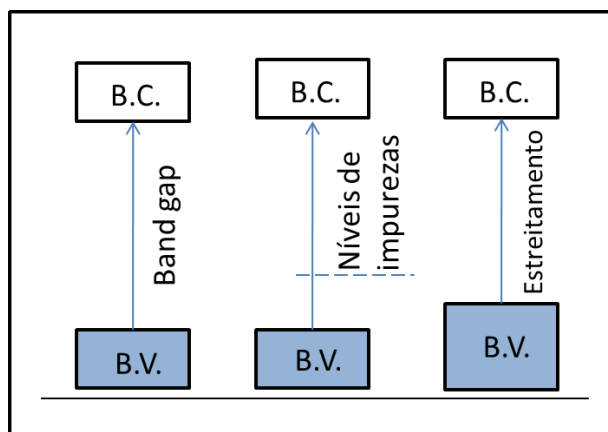
Nos condutores não há uma separação bem definida entre a banda de condução e a banda de valência, de forma que os elétrons podem se mover facilmente pela rede cristalina, tornando o material um excelente condutor elétrico. Num semicondutor a ligação entre os átomos da rede cristalina apresenta força moderada e dessa forma as vibrações térmicas podem quebrar algumas dessas ligações. Assim, mesmo a temperatura ambiente, o material pode apresentar alguma condutividade elétrica. A sobreposição de um grande número de orbitais atômicos produz orbitais moleculares com energias muito próximas e assim formam uma banda virtualmente contínua. As bandas são separadas por *band gaps*, que são valores de energia para os quais não há orbitais moleculares. A formação de bandas pode ser entendida considerando uma linha de átomos, e supondo que cada átomo tem um orbital que se sobrepõe ao orbital de seu vizinho imediato. Quando a linha

consiste somente de dois átomos, há um orbital molecular ligante e um antiligante. Quando há N átomos na linha, há N orbitais moleculares [9].

1.3 - Dopagem de semicondutores

Uma forma de alterar a estrutura eletrônica de materiais semicondutores e conseqüentemente suas propriedades é através da dopagem. A dopagem gera níveis de impurezas no *band gap* dos semicondutores conforme representado na Figura 1.2. Se estes níveis se encontram próximos às bordas da banda eles podem se sobrepor diminuindo o gap, levando a um aumento da absorção de luz por parte do semicondutor [10].

Figura 1.2 - Ilustração das possíveis alterações que ocorrem no band gap pela presença de dopantes e impurezas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Óxido de Zinco vem sendo dopado sistematicamente com diferentes metais de transição, dentre eles o cobre. A dopagem de ZnO com cobre é de grande interesse devido a possibilidade de mudanças nas propriedades físico-químicas deste material. Zinco e cobre apresentam estruturas eletrônicas semelhantes e por isso algumas propriedades similares. Quando usado como dopante, o cobre modifica as propriedades do cristal de ZnO, e estas alterações fazem com que o ZnO possa ser ativado inclusive pela luz visível, já que é praticamente inerte sob estas condições, causando a geração de portadores de cargas (pares elétrons/buracos) na rede cristalina do semicondutor. No entanto, alguns eventos indesejáveis podem ocorrer na presença de dopantes, por exemplo, a perda de cristalinidade e/ou transformação de fase, e o aumento da taxa de recombinação entre elétrons e buracos. Conseqüentemente, os portadores de carga não conseguem se difundir até a

superfície se a taxa de recombinação é muito alta, limitando as aplicações do semicondutor em situações em que estas propriedades são requeridas [11-15]. Semicondutores ativados por luz são de grande interesse por atuarem como fotocatalisadores em reação de degradação de poluentes orgânicos em água, sendo que o ZnO tem se mostrado eficiente neste tipo de reação por degradar uma grande quantidade de compostos [16; 17]. A vantagem do ZnO é que ele absorve uma fração maior do espectro de luz ultravioleta e absorve uma grande quantidade de fótons, gerando assim uma maior quantidade de pares elétrons-buracos que reagirão na superfície dos semicondutores produzindo radicais hidroxila que são as espécies ativas nas reações de fotodegradação. Uma das limitações deste processo é alta taxa de recombinação dos portadores de carga. Sendo assim, para obter a eficiência fotocatalítica é essencial retardar a taxa de recombinação dos pares elétron-buraco, e a dopagem é uma candidata adequada para propiciar a separação destas espécies. Muitos dopantes como cobre, ferro, bismuto e manganês têm sido utilizados para aumentar a eficiência fotocatalítica. Especialmente o cobre tem sido considerado um dos elementos mais efetivos para melhorar a atividade de fotocatalisadores [18; 19].

1.4 - Nanomateriais e confinamento quântico

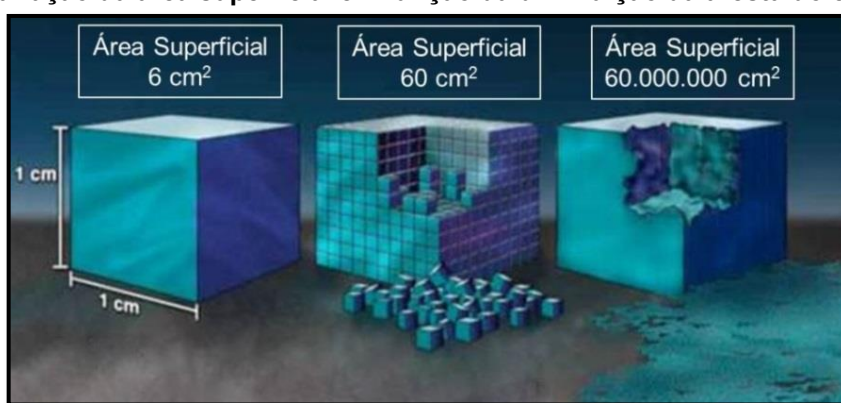
Muitos cientistas tem se dedicado ao entendimento das mudanças nas propriedades fundamentais de materiais em função de seu tamanho, envolvendo desde átomos isolados ou pequenas moléculas até o material *bulk*.

No caso de semicondutores as mudanças são notáveis. Por exemplo, o *band gap* no sulfeto de cádmio (CdS) pode ser variado entre 4,5 e 2,5 eV conforme o tamanho varia do nível molecular para um cristal macroscópico, a temperatura de fusão aumenta de 400 para 1600 °C e o tempo de vida radiativa para a menor excitação óptica permitida muda da escala de picosegundos para nanosegundos [20].

Alterações significativas destas propriedades surgem quando as dimensões de um cristal são reduzidas à escala nanométrica. Caso a diminuição seja somente física, isto é, não altere a estrutura eletrônica do material, tem-se como consequência da diminuição do tamanho médio das partículas um aumento da área superficial por unidade de volume. Fazendo uma analogia entre uma partícula e um

cubo, vemos que a área superficial de um cubo de 1 cm de lado é de 6 cm^2 para um volume de 1 cm^3 , como indicado na Figura 1.3. Ao reduzir a aresta do cubo para 1 mm, temos que para um volume total de 1 cm^3 existem 1000 cubos cuja área superficial totaliza 60 cm^2 . Se as dimensões forem reduzidas a uma escala nanométrica, isto é, admitindo que cada cubo tenha 1 nm de lado, existem 10^{21} cubos por 1 cm^3 de volume total, e a área superficial daí resultante é agora de $60.000.000 \text{ cm}^2$. Este aumento significativo da área superficial determina diversas propriedades dos nanomateriais [21].

Figura 1.3 - Variação da área superficial em função da diminuição da aresta do cubo.



Fonte: adaptado da referência 21.

A segunda consequência é quando as dimensões de um cristal são reduzidas para valores abaixo do comprimento de onda de De Broglie para o elétron e ocorrem alterações nos níveis de energia, possibilitando que novas propriedades físico-químicas surjam devido aos efeitos quânticos induzidos pelo confinamento dos portadores de carga, o que faz com que materiais em escala nanométrica tenham características distintas do mesmo material em nível macroscópico.

O comprimento de onda de De Broglie é da ordem de algumas dezenas de nanômetros, sendo necessário, portanto, a produção de estruturas desta dimensão para se observar os efeitos do confinamento quântico [22; 23].

Quando um elétron é confinado em um volume do espaço, dois efeitos podem ser observados: aumento da energia cinética (referente ao confinamento), e o espectro de energia se torna discreto. Assim, é possível obter absorção e/ou emissão de energia em comprimentos de onda específicos. O movimento das

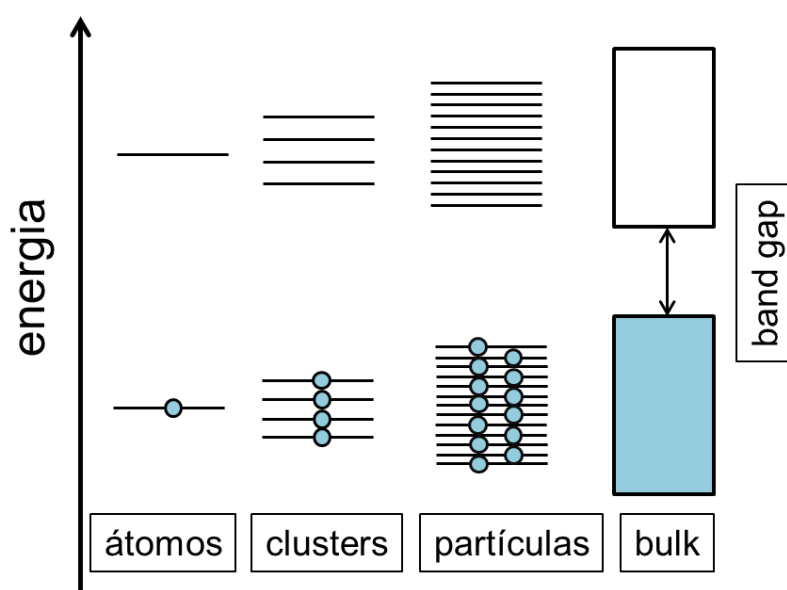
partículas neste cristal não pode mais ser tratado de forma clássica, sendo a mecânica quântica usada para descrever tal movimento.

A descrição teórica do efeito de confinamento quântico dos elétrons em semicondutores prediz um aumento energético do *band gap* nas transições eletrônicas, conforme o tamanho das partículas diminui.

Essa dependência do tamanho tem grandes efeitos tanto sobre a absorção eletrônica como sobre a fotoluminescência de quantum dots, especialmente quando o tamanho das partículas é menor ou comparável ao raio de Bohr do éxciton [20].

Estas relações estão esquematicamente ilustradas na Figura 1.4, onde é mostrada a diminuição do *band gap* conforme as estruturas ficam progressivamente maiores. Partindo de átomos, passando por clusters, partículas e finalmente chegando ao material com tamanho macroscópico (bulk), fora do efeito de confinamento quântico, no qual o *band gap* permanece inalterável com o aumento do tamanho de partícula. Após a absorção de um fóton de luz por um semicondutor, um éxciton é criado instantaneamente, assim, propriedades excitônicas estão intimamente relacionadas com propriedades ópticas. A absorção óptica de semicondutores é determinada pela sua estrutura eletrônica sendo muitas vezes utilizada como um método para investigar suas propriedades ópticas e eletrônicas.

Figura 1.4 - Ilustração do efeito de confinamento quântico para diferentes sistemas, partindo de átomos isolados, passando por clusters, partículas e chegando ao material bulk.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um método relativamente simples desenvolvido por Brus [5] permite a obtenção de uma estimativa do raio médio de partículas esféricas através da análise de espectros de absorção eletrônica, obtido experimentalmente pela equação 1:

$$E_{g(cluster)} = E_{g(bulk)} + \frac{h^2\pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1,8e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

onde $E_{g(cluster)}$ é o *band gap* que aumenta em relação ao valor do material macroscópico ($E_{g(bulk)}$); h é a constante de Planck; R é o raio da partícula; e é a carga elementar; ϵ é a constante dielétrica do semiconductor e μ é a massa reduzida do éxciton obtida pela equação 2, em que m_e^* e m_h^* são as massas efetivas do elétron e da lacuna, respectivamente:

$$\mu = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (2)$$

Nanopartículas de diferentes materiais podem ser sintetizados por vários métodos [24; 25], dentre eles o processo sol-gel [26]. O tamanho médio de partículas pode ser controlado usando uma concentração bem conhecida de precursores [27]. Nanopartículas de ZnO foram sintetizadas primeiramente por Spanhel e Anderson [26] no início dos anos 90 por um rota de síntese bastante simplificada.

1.5 - Nanopartículas de ZnO

A síntese proposta por Spanhel e Anderson [26] consiste basicamente de duas etapas: na primeira etapa prepara-se o precursor oxiacetato de zinco $[Zn_4O(Ac)_6]$ a partir da ebulição de uma solução etanólica de acetato de zinco dihidratado $[Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O]$; a segunda etapa ocorre com a adição de catalisador $[LiOH]$ ao precursor, levando à formação de ZnO com tamanho nanométrico através de reações de hidrólise e condensação.

Desde então diversos grupos de pesquisa vem estudando propriedades, aplicações e fatores de influência na síntese, com destaque especial para os estudos de Meulenkamp sobre o envelhecimento das nanopartículas de ZnO [28; 29] Tokumoto [30] que dentre vários resultados importantes caracterizou o precursor; Searson, que abordou os mecanismos de formação e crescimento [31; 32] e

Caetano [33] que identificou várias etapas durante o crescimento do ZnO.

Vale ressaltar aqui que alterações na metodologia da síntese alteram significativamente os mecanismos de crescimento. Elucidar as primeiras etapas de crescimento ZnO é a chave para compreender o mecanismo que governa a formação de nanoestruturas. A origem e o destino das partículas primárias, como, quando e onde a nucleação e o crescimento se iniciam e terminam, são questões centrais abordadas em estudos de nanomateriais [34]. Dessa forma, estabelecer as relações entre a energia do *band gap* e o tamanho de partícula é uma etapa fundamental para o total controle sobre os mecanismos de síntese.

Para ZnO especificamente o *band gap* ótico do cluster ($E_{gcluster}$) com partículas de diâmetro médio D pode ser calculado pela equação 3 a partir de uma adaptação da equação proposta por Brus [5;34]:

$$E_{gcluster} = E_{gbulk} + (1.504/\mu D^2[\text{nm}]) - (5.184/\epsilon D[\text{nm}]) \quad (3)$$

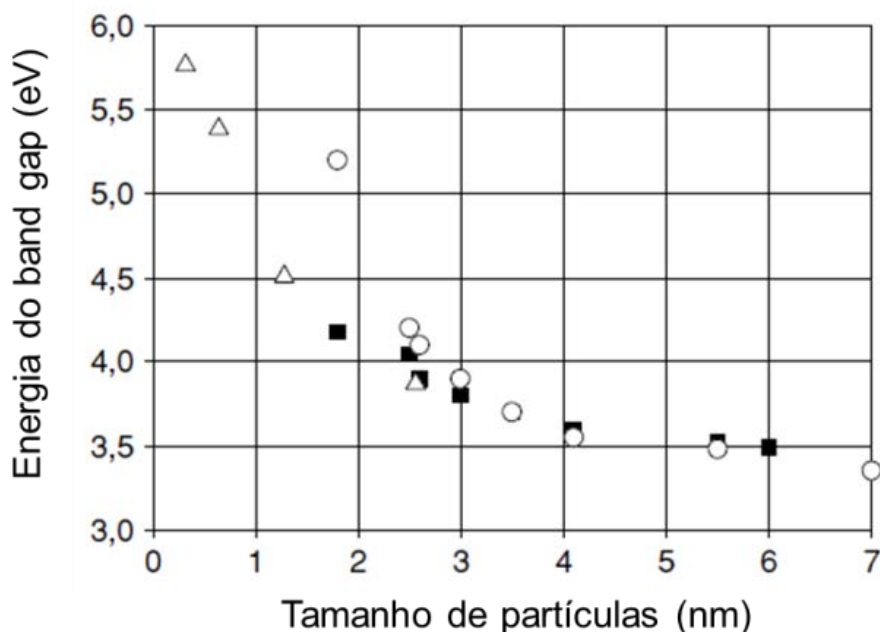
onde E_{gbulk} é o *band gap* de ZnO em escala macroscópica (3,37 eV), μ é a massa efetiva do éxciton (0,1775) e ϵ é a constante dielétrica (3,82).

Na Figura 1.5 são mostrados métodos distintos de obter a relação entre o *band gap* e o tamanho de partículas para o ZnO, os valores foram calculados pela equação 3 utilizando o método da massa efetiva proposto por Brus, pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM) e pelo método proposto por Spanhel levando em consideração os 4 primeiros níveis hierárquicos através da agregação de estruturas fractais; estes três métodos estão representados por: círculos, quadrados e triângulos, respectivamente [34].

É possível observar que o modelo de Brus aplica-se bem para partículas com tamanhos entre 2,5 nm e 7,0 nm, enquanto valores fora deste intervalo sofrem um desvio grande do valor previsto pelo modelo teórico, evidenciado pelo círculo “fora da curva” para o tamanho de partícula abaixo de 2 nm.

Tentativas de atribuir valores de *band gap* para partículas menores que 2,5 nm requerem trabalho estrutural e cálculos teóricos mais avançados.

Figura 1.5 - Correlação experimental entre a energia do *band gap* e o tamanho de partículas: valores dos círculos obtidos pela equação 1, quadrados por HRTEM e triângulos para o método proposto por Spanhel.



Fonte: adaptado da referência 34.

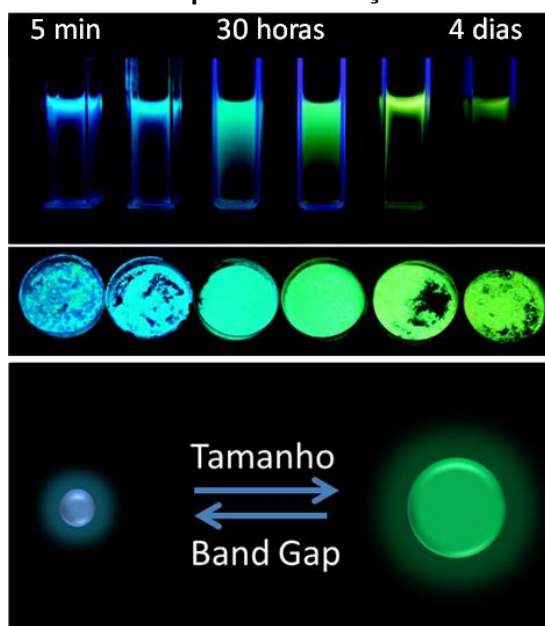
Zhang et. al. [35] estudaram os efeitos da fotoluminescência em quantum dots de ZnO e sua dependência com tamanho e defeitos do cristal. O método de síntese utilizado permitiu obter partículas com tamanhos isolados, variando numa faixa de 2,2 nm a 7,0 nm em função do tempo de reação (de 5 minutos até 4 dias), e estudar estas partículas tanto em solução como em pó, sem que houvesse perda das características, causada por aglomeração e ou crescimento de partículas.

Na Figura 1.6 é mostrada uma fotografia das amostras quando iluminadas com luz ultravioleta. A emissão de luz é a mesma tanto para as soluções como para os pós nos tempos estudados, ou seja, num tempo de 5 minutos tanto o pó como a solução emitem luz azul cujo comprimento de onda está na região de 470 nm, ao se avançar o tempo de reação há um deslocamento para maiores comprimentos de onda passando por ciano, no tempo de 30 horas, e chegando a emissão de luz verde que tem comprimento de onda na faixa de 530 nm [35].

Os autores concluem que o deslocamento observado é uma consequência da variação de tamanho, logo, do *band gap* das nanopartículas sintetizadas, ou seja, o aumento do tamanho da partícula leva a uma diminuição energética de seu *band gap* e vice-versa. Diferentemente de Dijken *et.al.* [29] que atribuem a

fotoluminescência aos defeitos presentes na estrutura do ZnO, sendo (1) causado pela recombinação de um elétron raso aprisionado no gap com um buraco profundo aprisionado, ou (2) recombinação de um buraco raso aprisionado com um elétron profundo aprisionado.

Figura 1.6 - Fotografias das soluções etanólicas (superior) e pó seco (inferior) de amostras obtidas em diferentes intervalos de tempo sob irradiação de luz UV.



Fonte: adaptado da referência 35.

Estudos que possam prover o controle adequado da morfologia, do tamanho e da distribuição de tamanho das partículas, são motivados pela maior compreensão dos mecanismos envolvidos na cinética e termodinâmica do processo. Este controle pode ser obtido através de variáveis experimentais como: concentração de reagentes, temperatura, pH (em soluções aquosas), presença de aditivos (tensoativos, sais, polímeros, etc.), propriedades do solvente (temperatura de ebulição, afinidade com as superfícies criadas), adição de sementes de nucleação, entre outros [30; 33; 36; 37; 38].

1.6 - Modelos clássicos de formação e crescimento

A obtenção de partículas morfologicamente uniformes depende do controle rigoroso do processo de crescimento, que pode envolver diversos mecanismos. As primeiras referências a respeito de nucleação e crescimento datam da década de 1940, com as proposições de La Mer [39]. A principal característica do modelo é que

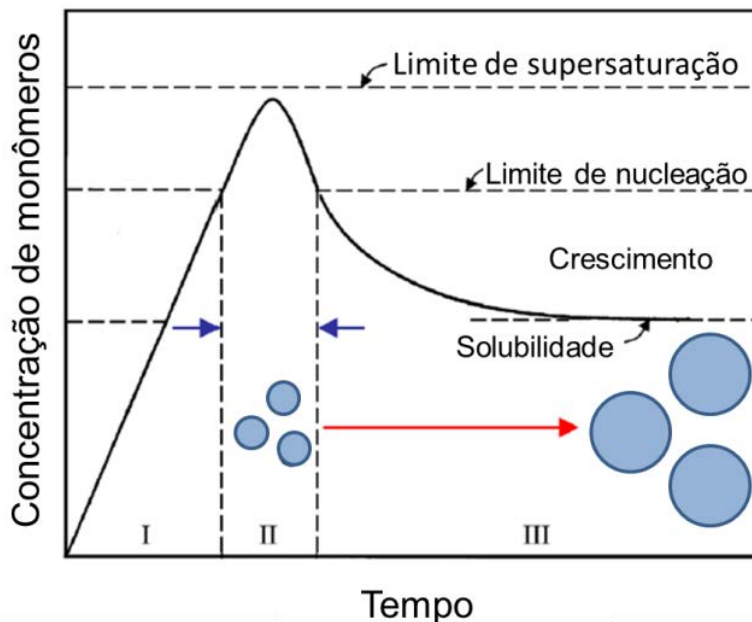
a nucleação está confinada aos estágios iniciais, ou seja, forma-se um número elevado de núcleos primários em um intervalo de tempo curto, que crescem depois sem que ocorram nucleações posteriores.

Na Figura 1.7 estão ilustradas 3 etapas da formação de nanopartículas. Nas regiões I, II e III estão representados os estágios de supersaturação, nucleação e crescimento respectivamente.

Na região I ocorre um rápido aumento na concentração de monômeros seguindo até o início da nucleação na região II. A nucleação e o crescimento subsequente diminuem a concentração de monômeros abaixo do limite de nucleação, de tal forma que a nucleação se encerra, no fim da região II, dando início ao crescimento sobre os núcleos já existentes representados na região III.

Durante o crescimento há o consumo de monômeros até que a concentração esteja abaixo da supersaturação. Na prática é bastante difícil separar os eventos descritos nas regiões I, II e III da Figura 1.7.

Figura 1.7 - Representação esquemática da concentração de monômeros durante a nucleação e o crescimento de partículas a partir da solução segundo o mecanismo clássico de LaMer.



Fonte: adaptado da referência 39.

A Teoria Clássica da Nucleação (TCN) é a teoria mais simples e mais amplamente usada para descrever o processo de nucleação. Embora a TCN tenha sido originalmente derivada da condensação do vapor em líquido, também tem sido

empregada por analogia para explicar a precipitação de cristais a partir de soluções supersaturadas.

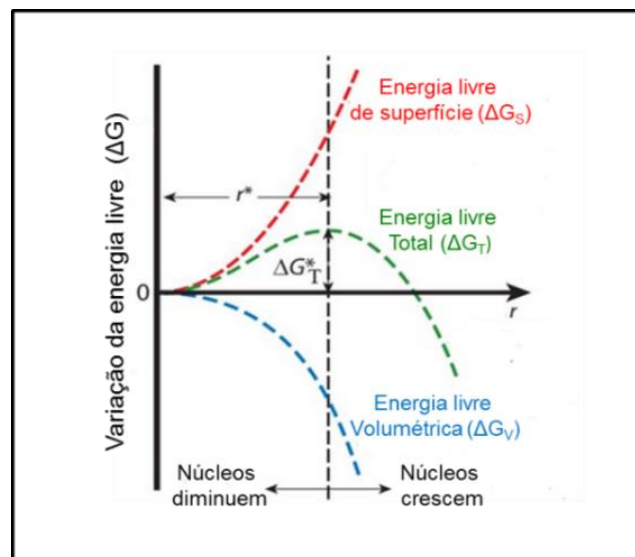
A descrição termodinâmica deste processo foi desenvolvida no final do século XIX por Gibbs, que definiu a variação de energia livre necessária para a formação de cluster (ΔG_T), como a soma da variação de energia livre para a transformação de fase (ΔG_V) e a variação de energia livre para a formação de uma superfície (ΔG_S), como mostrado na Figura 1.8 [40].

Sendo assim, a energia livre total (ΔG_T) é a soma da energia livre superficial (ΔG_S) com a energia livre volumétrica (ΔG_V), em que:

$$\Delta G_T = 4\pi r^2 \Delta G_S + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_V \quad (4)$$

onde ΔG_S é a energia livre de superfície por unidade de área e tem sempre um valor positivo; ΔG_V a variação de energia livre do sólido por unidade de volume e é de valor negativo.

Figura 1.8 - Diagrama da variação de energia livre em função do raio de partículas durante o processo de nucleação.



Fonte: adaptado da referência 41.

Em termos de cristalização a partir da solução, o primeiro termo descreve a tendência espontânea de uma solução supersaturada em precipitar (sofrer deposição). Como o estado sólido é mais estável que o líquido, ΔG_V torna-se negativo e assim, diminui a energia livre do sistema. Por outro lado, a introdução de

uma interface sólido/líquido aumenta a energia livre por um valor proporcional à área de superfície do aglomerado. Como resultado, o crescimento de clusters depende da competição entre a diminuição na ΔG_v o que favorece o crescimento, e um aumento de ΔG_s , o que favorece a dissolução; quando o núcleo é menor do que um valor crítico, r^* , o seu crescimento implica em um aumento de energia livre total e a tendência é que o núcleo se dissolva. O termo positivo da energia livre de superfície domina em valores pequenos do raio (r), o que causa um aumento inicial da variação da energia livre total. Assim, os pequenos clusters em solução se dissolvem.

Com aumento do tamanho dos clusters a energia livre total passa por um máximo, denominado energia livre total crítica (ΔG_T^*), no qual o tamanho é definido como raio crítico (r^*), acima do qual a energia livre total diminui continuamente e o crescimento torna-se energeticamente favorável; este processo ocorre espontaneamente resultando na formação de núcleos [41]. Como o raio crítico é um estado ativado (como o estado de transição na cinética das reações moleculares, portanto inerentemente instável) o seu crescimento para além do tamanho crítico é necessário para alcançar a estabilidade termodinâmica.

A teoria clássica da nucleação é baseada em pressupostos importantes, que simplificam a descrição do processo, mas ao mesmo tempo, tem sua aplicação restrita a certos casos. Vários são os modelos visando estabelecer um mecanismo de crescimento para as partículas após o seu raio superar o raio crítico.

Investigações detalhadas do processo de crescimento de nanocristais no estado coloidal e uma compreensão dos parâmetros que afetam o crescimento e a morfologia de cristais são fundamentais para a obtenção de novos tipos de materiais nanoestruturados funcionais ou até mesmo para o desenvolvimento de protocolos químicos que permitem a transformação de nanocristais com elevado rendimento e reprodutibilidade [42].

O mecanismo de crescimento clássico, denominado *Ostwald ripening* (OR), é geralmente utilizado para explicar o processo de crescimento de cristais, no qual as partículas maiores e termodinamicamente mais estáveis crescem em detrimento das partículas pequenas e menos estáveis. O modelo cinético para o mecanismo OR é conhecido como modelo LSW (Lifshitz, Slyozov e Wagner) [43], que propõe uma equação, cujos expoentes estão relacionados com os mecanismos de crescimento.

$$R = Kt^n \quad (5)$$

onde R é o raio médio das partículas, K a constante da velocidade, t o tempo de reação e n o expoente dependente do mecanismo de crescimento.

Valores de $n = 1$ são esperados para o crescimento controlado por fluxo hidrodinâmico; $n = 1/6$ para coagulação cluster-cluster; um processo de crescimento limitado pela difusão apresenta um expoente $n = 1/3$ na dependência com o tempo.

1.7 - Modelos recentes de formação e crescimento

Trabalhos recentes em que a teoria clássica não se enquadra, tratam do Crescimento Agregativo (CA) de nanocristais; um perfil geral da cinética que descreve os regimes de crescimento dos nanocristais, com a participação de processos agregativos é mostrado na Figura 1.9.

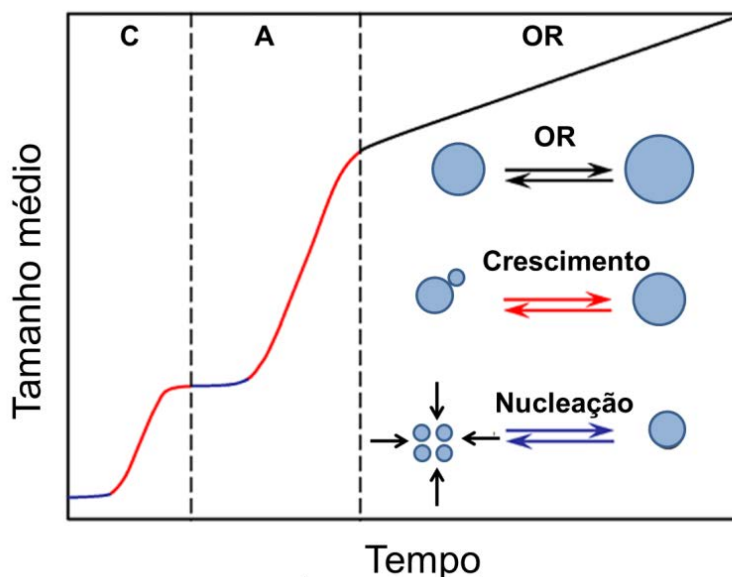
As etapas de nucleação, crescimento e *Ostwald ripening* estão marcadas com as cores azul, vermelho e preto, respectivamente na curva de perfil sigmoidal. Os círculos menores em azul representam átomos, íons, moléculas, ou pequenos grupos no regime clássico (C) e nanocristais primários no regime agregativo (A) [42].

No regime C (para clássico) temos um período inicial de indução seguido de um aumento do tamanho médio de partículas, conseqüentemente ocorre nucleação e crescimento, respectivamente, produzindo os primeiros nanocristalitos. Este regime pode ser seguido por um segundo período de indução e crescimento associado com a nucleação e o crescimento agregativo no regime designado por A (de agregativo). Por fim pode ocorrer um mecanismo via *Ostwald ripening*. Os três regimes podem se sobrepor temporariamente, o que não é mostrado Figura na 1.9, também pode ocorrer a ausência de alguma destas etapas, ou seja, ausência de crescimento agregativo ou de *Ostwald ripening*.

Banfield e Penn [44] elucidaram o mecanismo de coalescência orientada, Oriented Attachment (OA), que é um processo de crescimento agregativo. Este mecanismo baseia-se na auto-organização espontânea de nanocristais adjacentes, resultando no crescimento por coalescência das partículas sólidas que partilham uma orientação cristalográfica comum. O crescimento de nanocristais através do mecanismo de OA geralmente leva à formação de nanocristais anisotrópicos e partículas de formas irregulares.

A estrutura das nanopartículas pode ajudar na distinção entre OR e CA. Nanocristais crescidos via *Ostwald ripening* devem possuir um domínio de monocristais, porque eles crescem a partir de nanocristais primários através da adição de monômeros. Em contraste, nanopartículas que crescem através da agregação de nanocristais primários podem ser inicialmente policristalinas. Com o tempo, essas nanopartículas policristalinas podem se recrystalizar em monocristais, desenvolver múltiplas estruturas germinadas, ou permanecer policristalinas.

Figura 1.9 - Representação esquemática do crescimento de nanocristais incluindo nucleação e crescimento clássico (regime C), nucleação e crescimento agregativo (regime A), e *Ostwald ripening* (regime OR).



Fonte: adaptado da referência 39.

A forma sigmoide da curva apresentada na Figura 1.9, mais precisamente no regime C, é característica do modelo clássico de La Mer, onde o período inicial de indução é atribuído à etapa de nucleação, em que uma população de núcleos estáveis é formada. A nucleação, que é seguida de um período de crescimento, cessa quando as espécies de monômeros passam a ser consumidas para alimentar o crescimento [42].

As curvas de crescimento agregativo também apresentam forma sigmoide, (regime A da Figura 1.9), porém é inconsistente com o mecanismo de *Ostwald ripening*. O modelo LSW para *Ostwald ripening* nos diz que o volume de nanocristais cresce linearmente com o tempo. Além disso, *Ostwald ripening* não é um processo

impulsionado pela nucleação, e um período de indução inicial para o crescimento de nanocristais não é esperado [45].

Paralelamente à teoria clássica da nucleação, se desenvolveu nos anos de 1940 o modelo cinético JMA (Johnson; Mehl; Avrami) ou modelo de Avrami, para descrever o mecanismo de conversão denominado “nucleação e crescimento” em que a nucleação de partículas esféricas ocorre aleatória e isotropicamente por todo o meio, simultaneamente. Esse modelo cinético do estado sólido também aparece na literatura de nanopartículas para descrever conversões transitórias, cujas curvas têm formato sigmoidal, tipicamente associado com transformações de fase que são limitadas pela nucleação, e fornece o suporte necessário para a conexão entre nucleação e crescimento de nanopartículas que está inferida na teoria clássica da nucleação [46; 47].

Uma derivação mais recente do modelo de Avrami é chamada de “modelo cinético dispersivo”, apresentando a ideia que nucleação/denucleação é um processo de transformação de fase, partindo de evidências experimentais em que há uma grande multiplicidade de estados de energia presentes em suspensões de nanocristais, relativo aos seus monômeros homólogos dissolvidos [48; 49].

O modelo utiliza equações semi-empíricas para modelagem da cinética do estado sólido, baseado na distribuição de Maxwell-Boltzmann para as energias de ativação. A vantagem deste modelo é que ele apresenta dois parâmetros de ajuste, ambos com unidades e descrição física relevantes, ao contrário do modelo JMA que utiliza parâmetros empíricos. O modelo JMA é um marco na cinética do estado sólido, e como tal, sua aplicação é mais significativa em reações em que não ocorre transformação de fase. O formalismo matemático do modelo cinético dispersivo faz uso de várias equações da cinética e da termodinâmica que serão negligenciados aqui para descrever os mecanismos de transformação de fase presente durante as etapas de nucleação/denucleação. Por não considerarem o crescimento agregativo como mecanismo de conversão, os autores não o aplicaram no modelo cinético dispersivo. Para descrever a agregação de partículas, eles utilizaram os mecanismos DLCA (Agregação de Clusters Limitada pela Difusão) e RLCA (Agregação de Clusters Limitada pela Reação) [50].

Da teoria LSW, sabemos que no mecanismo de *Ostwald ripening* controlado pela difusão, o cubo do raio (r) corrigido para a mesma potência do raio da partícula

inicial evolui linearmente como uma função de tempo (t), enquanto o mesmo é verdadeiro para o quadrado de (r) em casos de *Ostwald ripening* controlado pela reação.

Frequentemente, nos estudos de agregação utilizam-se os conceitos de geometria fractal, no qual é possível relacionar a massa, o raio e a dimensão, uma vez que nem sempre as partículas estudadas apresentam forma esférica, dificultando o monitoramento da evolução dos raios das partículas em função do tempo. Quando as partículas se agregam em um sol é comum a formação de estruturas fractais. De modo geral o conceito de fractal está associado a objetos que possuem auto-similaridade geométrica, ou seja, mudando-se a escala de dimensão mantém-se sempre a mesma forma [51]. O fractal de massa é distinguido de um objeto euclidiano convencional pelo fato de que a massa (m) do fractal aumenta com o raio (r) de acordo com a equação 6:

$$m \propto r^{D_f} \quad (6)$$

onde D_f é a dimensão fractal do objeto. Para um objeto euclidiano $m \propto r^3$, mas para um fractal $D_f < 3$.

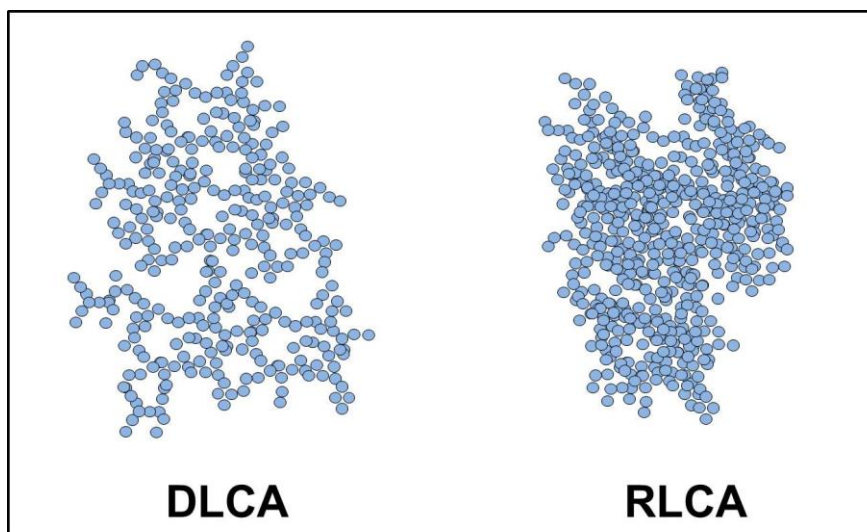
A dimensão fractal (D_f) se relaciona com a cinética de crescimento através dos mecanismos DLCA e RLCA em que assume valores de 1,8 e 2,1, respectivamente.

Métodos computacionais são usados para simular os processos de agregação e crescimento de estruturas fractais. Dentre estes modelos podemos citar a deposição balística de Vold para a agregação de sedimentação, o modelo balístico de Sutherland para a formação de flocos e o crescimento superficial de Eden para a geração de colônias de células [52].

A Figura 1.10 ilustra o mecanismo DLCA à esquerda e RLCA à direita evidenciando as características mais ramificadas para as estruturas geradas por DLCA e mais compactas para as geradas por RLCA.

Existe uma série de técnicas experimentais disponíveis para a caracterização da estrutura de agregados formados a partir das suspensões de partículas; dentre as que têm sido comumente utilizadas estão o Espalhamento de Luz, o Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS) e o Espalhamento de Nêutrons a Baixos Ângulos (SANS).

Figura 1.10 - Ilustração das estruturas formadas pelos mecanismos: DLCA à esquerda e RLCA à direita.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O SAXS é uma ferramenta poderosa para o estudo de aspectos estruturais e mecanicistas. Tokumoto *et. al.* [36] demonstraram que a formação de ZnO coloidal é um processo que ocorre em etapas descontínuas, indicando que o mecanismo predominante de agregação é por coagulação. Este mecanismo de formação e crescimento leva a estruturas hierárquicas, sugerido pela presença de vários picos no volume de distribuição do raio de partícula. Lorens *et. al.* [53] utilizando a técnica de Espalhamento Anômalo de Raios X a Baixos Ângulos (ASAXS) identificaram a presença de estruturas fractais, com uma variação de tamanho entre 2 e 20 nm, assim como o caráter fractal das partículas primárias e de seus agregados.

Em trabalhos recentes sobre a cinética de formação e crescimento de ZnO realizados em nosso grupo de pesquisas foram acopladas as técnicas de espectroscopia no UV-visível, SAXS e EXAFS. Os resultados permitiram a identificação de 4 etapas [33]:

- 1- Nucleação e crescimento.
- 2- Agregação e coalescência.
- 3- DLCA.
- 4- Nucleação e crescimento secundários e um contínuo crescimento de agregados fractais.

Deste estudo também se observou que os valores encontrados de raio de giro para os dados de SAXS não seguem os mesmos padrões de tamanho das partículas obtidos para os dados de UV-visível, de forma que os autores propõem que as partículas observadas por SAXS são agregados de quantum dots, os quais são os observados por UV-visível, por esta razão há um claro desvio na distribuição de tamanho das partículas estudadas [33].

Vogel *et. al.* [54] identificaram fractais de massa em quantum dots de ZnS, o valor de 2,1 detectado para D_f foi interpretado como um crescimento pelo mecanismo RLCA, produzindo redes irregulares de tetraedros ligados pelo vértice. O valor da dimensão fractal obtida através de uma curva de SAXS nos mostra além do mecanismo de agregação discutido acima, informações relacionados à estrutura dos fractais. Partindo do cluster inicial (precursor) $Zn_4O(Ac)_6$, cuja geometria é tetraédrica [30; 55], é possível originar uma figura de Sierpinski. Este processo já foi discutido para outros semicondutores II–VI de geometria tetraédrica MX_4 [56 57].

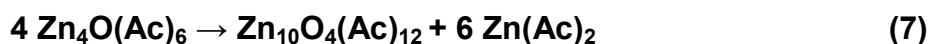
1.8 - Modelo de crescimento para ZnO

Um cenário possível para as etapas iniciais de formação e crescimento de ZnO, proposto por Spanhel [34], está ilustrado na Figura 1.11. É bem estabelecido pela literatura que a espécie precursora é formada por $Zn_4O(Ac)_6$ cuja estrutura é um tetraedro formado entre átomos de zinco e oxigênio, com banda de absorção em 215 nm e distância de ligação Zn-Zn de 0,32 nm [34]. Estudos embasados na linguagem matemática dos fractais feitos para a estrutura do ZnS e outros semicondutores, sugerem um processo contínuo de construção e crescimento, com uma agregação cluster-cluster, mantendo a auto similaridade das partículas iniciais [54; 56].

Inicialmente tem-se o precursor $Zn_4O(Ac)_6$ no nível hierárquico $N = 0$. A partir da adição do catalisador LiOH, inicia-se o processo de nucleação, e é nesta etapa que as moléculas do soluto dispersas no solvente começam a agregar-se em clusters na escala nanométrica.

O crescimento ocorre com agregação de novas espécies ao iniciador pelos vértices de ligação dos tetraédros; a cada espécie que se agrega ocorre a liberação de $Zn(Ac)_2$, destes vértices.

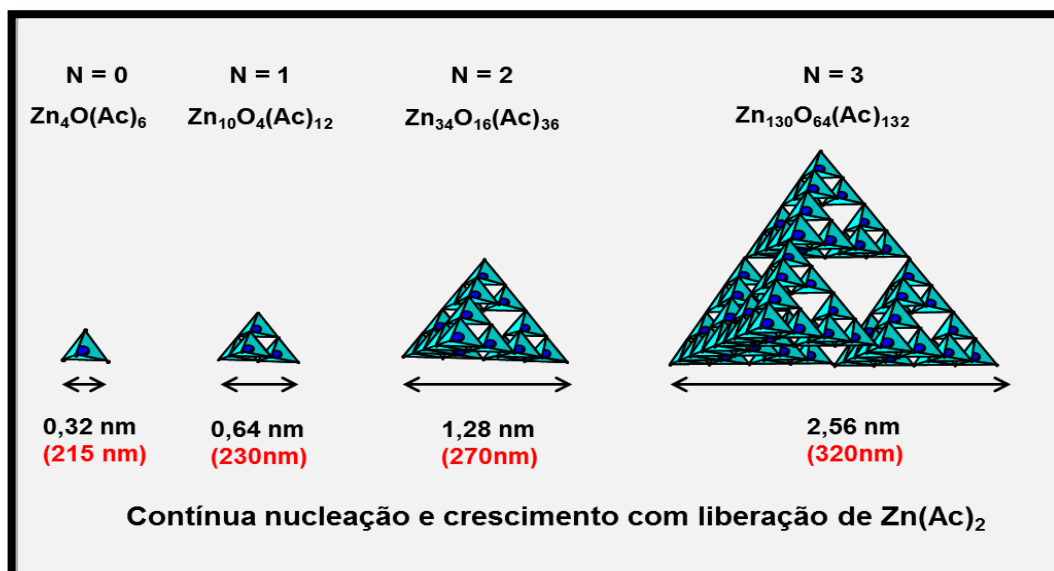
No nível N = 1 ocorre a agregação de 4 espécies criadas em N = 0, originando assim a espécie $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$, com a saída de $6 Zn(Ac)_2$, conforme equação (7):



Como cada tetraédro tem distância de ligação Zn-Zn 0,32 nm, na espécie formada em N = 1, a distância de ligação Zn-Zn atinge 0,64 nm referente ao alinhamento de 2 tetraédros. Os próximos níveis N = 2 e N = 3 seguem a mesma lógica, dando origem as espécies $Zn_{34}O_{16}(Ac)_{36}$ e $Zn_{130}O_{64}(Ac)_{132}$, respectivamente.

A pirâmide formada é um triângulo de Sierpinski, bastante comum na matemática dos fractais. A complexidade da figura aumenta claramente com o tempo, e com ela os espaços vazios entre os tetraédros. Até então não foram observadas experimentalmente estruturas de ZnO em que estes espaços estejam presentes. Daí sugere-se que a presença destes 4 níveis hierárquicos, também denominados de “clusters mágicos”, ocorra durante um período extremamente curto da reação e que logo em seguida as espécies menores, recém-formadas, preencham estes espaços vazios, já que o nível N = 3 facilmente alocaria N = 2, N = 1 e N = 0.

Figura 1.11 - Simulação teórica dos primeiros eventos de nucleação e crescimento das estruturas fractais de ZnO a partir uma estrutura primária formada por tetraedros $ZnO_4(Ac)_6$.



Fonte: Elaborada pelo autor; adaptado da referência 34.

A Figura 1.11 também faz menção ao comprimento de onda (vermelho) e ao tamanho de partícula (preto) referente a cada um destes níveis hierárquicos.

Conforme discutido anteriormente, a atribuição de valores de tamanho de partícula quando estas têm tamanhos inferiores a 2 nm ainda requer trabalho estrutural e cálculos teóricos mais avançados.

O mecanismo proposto modifica ligeiramente o mecanismo clássico de Ostwald, levando em conta processos de reorganização interfacial (e não a dissolução), que liberam o $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ nas ligações pelo vértice. Nucleação e crescimento ocorrerem simultaneamente enquanto a supersaturação existir, diferentemente da abordagem clássica, que divide eventos de nucleação e crescimento, ou seja, a partícula só cresce quando aglomerados de átomos atingem o raio crítico tornando-se núcleos estáveis.

1.9 - Motivação e objetivos

Este trabalho tem como motivação o estudo dos eventos iniciais que determinam os mecanismos de formação e crescimento de ZnO em uma região de tamanho ($< 2,5\text{nm}$) que tem sido negligenciada na literatura, e dopar ZnO com cobre a fim de alterar as propriedades das partículas e torná-las ativas com luz visível, já que ZnO é praticamente inerte nesta região do espectro de luz.

Sendo assim os objetivos principais são:

- Sintetizar ZnO a partir de adaptações de uma rota de síntese já conhecida e caracterizar a formação e o crescimento destas nanopartículas.
- Estabelecer uma nova rota de síntese para ZnO dopado com cobre a partir de acetato de cobre (II) e nitrato de cobre (II).
- Propor um modelo de formação e crescimento para ZnO.
- Caracterização óptica, morfológica e estrutural das nanopartículas de ZnO-Cu.

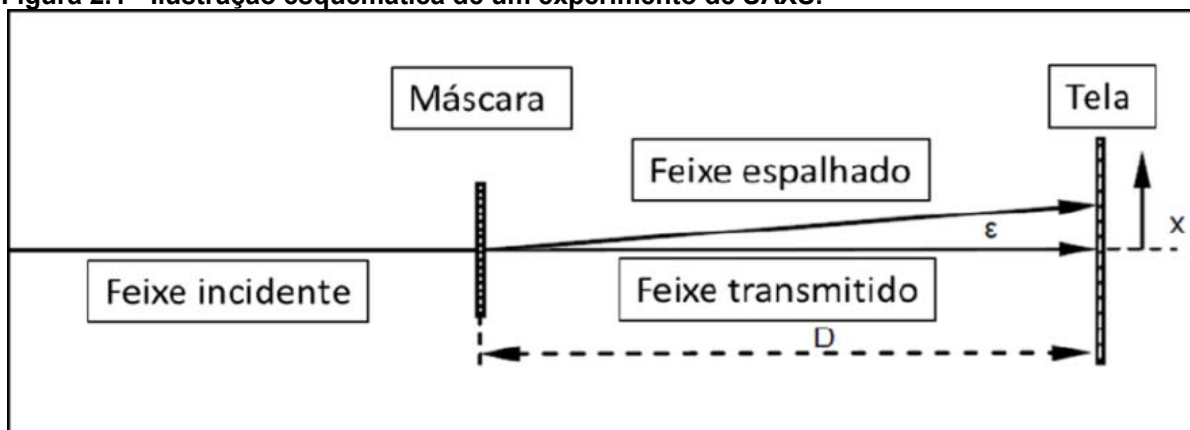
Capítulo 2

Fundamentos teóricos de SAXS
para caracterização estrutural

2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS) PARA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Nesse capítulo é feita uma breve introdução aos conceitos envolvidos na técnica de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) e as fundamentações teóricas utilizadas para o tratamento de dados experimentais. A descrição das características do espalhamento por materiais pode ser introduzida por um exemplo simples de uma experiência de difração óptica, em que um feixe de luz visível passa através de um pequeno orifício de poucos micrômetros, localizado numa máscara opaca. Esta experiência pode ser realizada utilizando uma fonte de laser simples, como na Figura 2.1 [71].

Figura 2.1 - Ilustração esquemática de um experimento de SAXS.

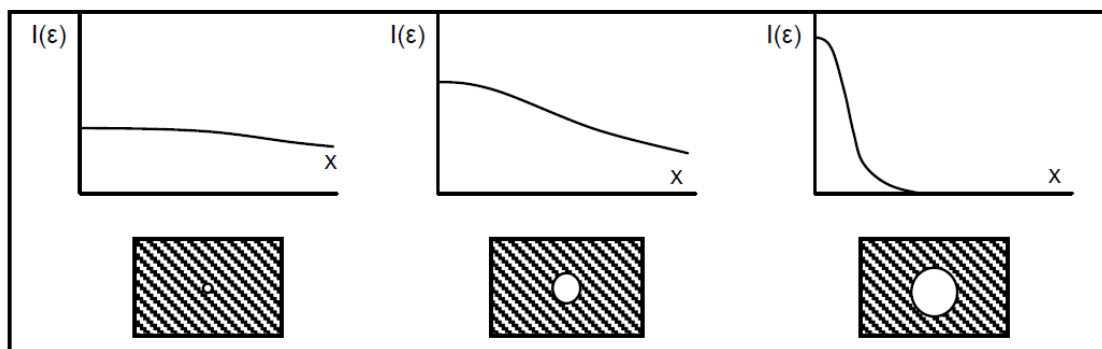


Fonte: adaptado da referência 71.

A intensidade de espalhamento é uma função apenas do ângulo do feixe espalhado (ϵ) ou da distância x sobre a tela, definida por ($x \approx \epsilon.D$). A função da intensidade de espalhamento $I(\epsilon)$ exibe um máximo em $\epsilon=0$ e a sua largura a meia altura do máximo de intensidade, $\Delta\epsilon$, aumenta com a diminuição do tamanho do orifício. Estes efeitos estão ilustrados qualitativamente na Figura 2.2, que mostra uma série de 3 perfis de intensidade de espalhamento de luz produzidos por orifícios de diferentes tamanhos.

Se em vez de um único orifício tivermos vários, ocorre uma variação significativa nos perfis de espalhamento, que serão dependentes do número de orifícios e da disposição destes orifícios na placa.

Figura 2.2 - Curvas esquemáticas correspondentes à intensidade de espalhamento para orifícios de diferentes tamanhos.



Fonte: adaptado da referência 71.

Na Figura 2.3 são apresentadas 3 possibilidades :

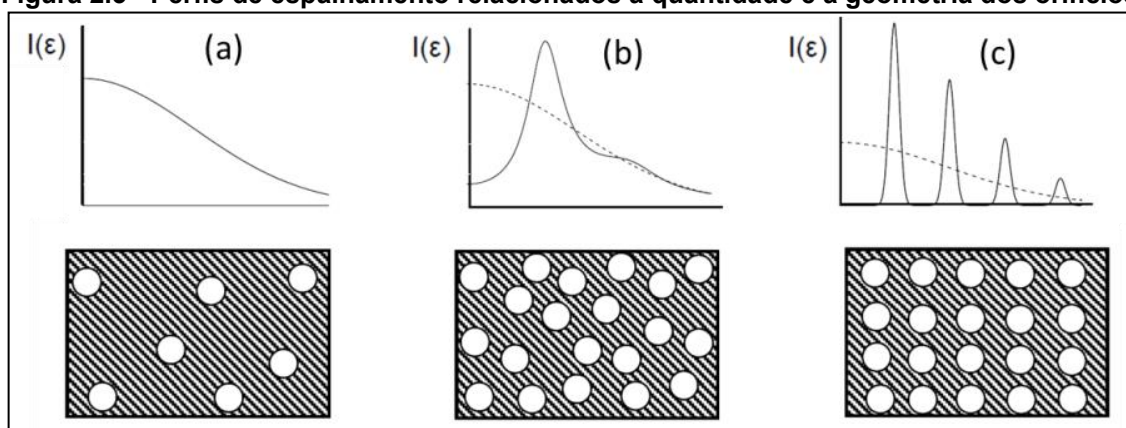
(a) **orifícios localizados aleatoriamente:** a condição de aleatoriedade é cumprida quando os buracos estão muito distantes entre si, nesse caso, as posições dos orifícios não são correlacionadas e conseqüentemente, a intensidade total espalhada é a soma das intensidades individuais, ou seja, não ocorre nenhuma interferência entre pequenas ondas geradas pelos diferentes buracos.

(b) **Orifícios com correlação espacial de curto alcance:** as pequenas ondas espalhadas por cada orifício interferem nas ondas espalhadas pelos outros orifícios. Os efeitos da interferência devido a correlação espacial de curto alcance são contabilizadas pela função de estrutura. A função de estrutura para um conjunto de buracos com ordem de curto alcance é diferente de 1 para espalhamento a baixos ângulos e tende a 1 para altos ângulos.

(c) **Orifícios periodicamente organizados:** as ondas que correspondem ao espalhamento produzido por todos os orifícios estão em fase. A função de estrutura é composta de picos estreitos com valores diferentes de zero, para ângulos bem definidos, que dependem apenas da geometria e do arranjo de orifícios. Isto é análogo aos efeitos descritos pela lei de Bragg correspondente à difração de raios X pelos cristais 3D.

Todas as considerações anteriores também se aplicam ao caso em que, em vez de furos circulares em um plano, temos esferas localizadas no espaço tridimensional.

Figura 2.3 - Perfis de espalhamento relacionados a quantidade e a geometria dos orifícios.



Fonte: adaptado da referência 71.

O espalhamento de raios X por materiais nanoestruturados é um fenômeno semelhante ao descrito pelo espalhamento da luz visível por uma máscara com furos micrométricos. Poros individuais ou clusters têm o mesmo papel em experiências de espalhamento de raios X que os orifícios microscópicos na máscara.

O espalhamento a baixo ângulo em nível nanométrico é produzido pela heterogeneidade de densidade eletrônica. Portanto, SAXS fornece informações relevantes sobre a forma, tamanho, distribuição de tamanho e correlação espacial das heterogeneidades na densidade eletrônica. Basicamente o processo de espalhamento de raios X por materiais se dá pela interação fóton-elétron. A intensidade do espalhamento de raios X produzido por qualquer material varia com o ângulo de espalhamento e as características desta função dependem diretamente da função de densidade de elétrons $\rho(r)$, que praticamente contém toda a informação que é necessária para descrever completamente a estrutura do material.

No caso de partículas em suspensão em um solvente, o espalhamento surge do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o solvente. A utilização da radiação síncrotron para os experimentos de SAXS torna possível registrar estes contrastes com maior eficiência devido ao alto fluxo do feixe que incide sobre a amostra. Muitos materiais consistem de um conjunto de nano-fases isoladas, incorporado em uma matriz homogênea, por exemplo, sóis coloidais formados por agregados nanométricos sólidos incorporados em uma matriz líquida. Estes colóides podem ser constituídos de objetos com forma esférica e/ou estruturas fractais construídas através da agregação de clusters primários presentes na suspensão.

O modelo fractal tem sido aplicado para descrever a estrutura de vários materiais produzidos através do processo de formação de clusters em um meio

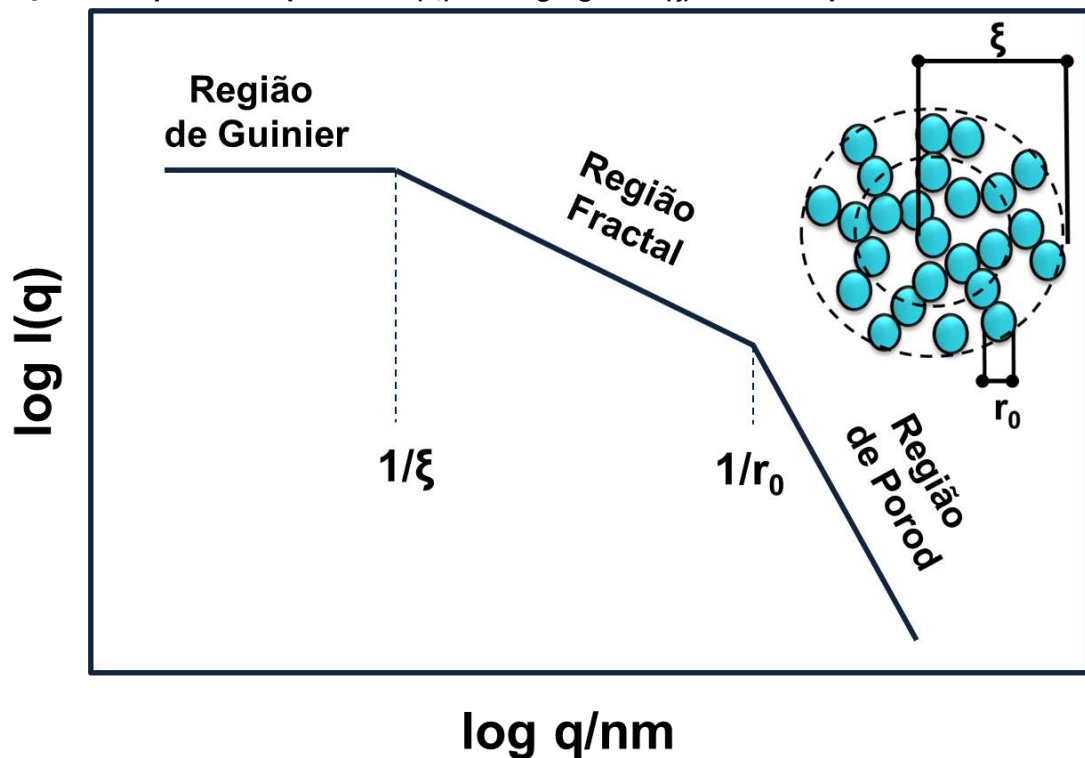
Líquido ou sólido

Objetos fractais podem ser caracterizados por 3 parâmetros principais:

- i) um raio inicial (r_0) que corresponde ao tamanho das partículas primárias individuais;
- ii) uma dimensão fractal (D_f), que depende do mecanismo de agregação;
- iii) comprimento de correlação (ξ) que define a totalidade do tamanho dos agregados se os objetos fractais são isolados, ou uma distância de *cut-off* da estrutura fractal para sistemas percolados.

A curva de espalhamento exibe dependências distintas de q , nas diferentes extensões de q , e pode ser dividida basicamente em 3 regiões: região de Guinier, região de fractal e região de Porod, que estão mostradas na Figura 2.4.

Figura 2.4 - Ilustração de uma curva de SAXS, evidenciando 3 regiões: Guinier, Fractal e Porod. E a relação entre partículas primárias (r_0) e os agregados (ξ) formados por elas.



Fonte: Elaborada pelo autor; adaptado da referência 71.

Em baixos valores de q ($q < 1/\xi$) a intensidade de espalhamento apresenta um comportamento que segue a lei de Guinier, onde $I(0)$ é um fator de escala e R_g é o raio de Guinier ou raio de giro dos objetos espalhadores (partículas ou agregados), a intensidade espalhada $I(q)$ é descrita por:

$$I(q) = I(0).e^{-\frac{R_g^2 q^2}{3}} \quad (8)$$

Nas regiões intermediárias de q ($1/\xi < q < 1/r_0$) a intensidade de espalhamento apresenta uma lei de potência dependente de q (com comportamento linear num gráfico log-log), a magnitude do expoente é referente à dimensão fractal (D):

$$I(q) \propto q^{-D} \quad (9)$$

E por fim, em altos valores de q ($q > 1/r_0$) a intensidade de espalhamento satisfaz a lei de Porod, sendo que uma inclinação 4 é característica de superfícies perfeitamente lisas:

$$I(q) \propto \frac{1}{q^4} \quad (10)$$

Capítulo 3

Síntese e caracterização do precursor e de ZnO

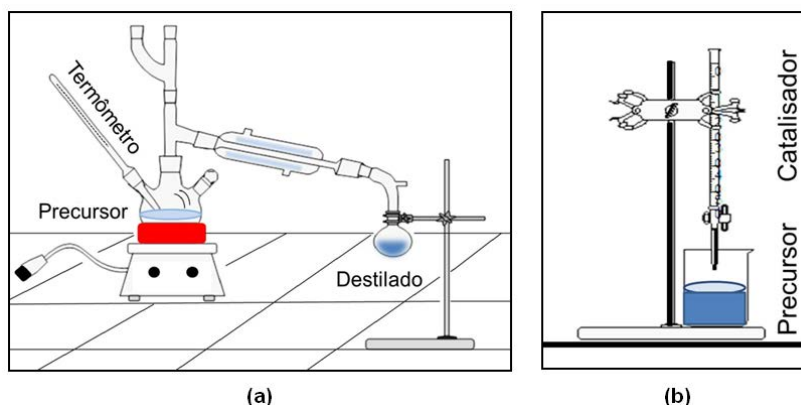
3 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO PRECURSOR E DE ZnO

O objetivo principal desta etapa do trabalho foi estabelecer a rota de síntese do ZnO e identificá-lo. Este capítulo apresenta uma breve revisão dos métodos de síntese do óxido de zinco, seguida da descrição do procedimento experimental e uma proposta de modelo para a formação e crescimento de ZnO.

3.1 - Metodologia de preparo do precursor e síntese de ZnO

A primeira etapa da síntese de nanopartículas de ZnO é a obtenção do precursor oxiacetato de zinco $[Zn_4O(CH_3CO_2)_6]$, que pode ser preparado a partir da ebulição de 500 mL de uma solução etanólica $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de zinco dihidratado $[Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O]$, por destilação a 80°C durante 3 horas, usando uma montagem como a mostrada na Figura 3.1(a). Após este tempo são obtidos 300 mL de oxiacetato de zinco (precursor) e 200 mL de destilado que pode ser descartado. O precursor é estocado em geladeira a 0°C , após o acréscimo de 200 mL de etanol atingindo um volume de 500 mL e conseqüentemente a concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ [26].

Figura 3.1 - Aparato de destilação para obtenção da solução precursora (a); sistema para síntese de ZnO (b).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A síntese de nanopartículas de ZnO foi proposta inicialmente por Spanhel e Anderson [26], utilizando 500 mL de precursor, ao qual são adicionados 11,0 g de hidróxido de lítio $[LiOH]$ (catalisador da reação). Após aplicação de ultrassom por alguns minutos a 0°C , conforme o $LiOH$ vai se diluindo no meio, ocorre a formação de ZnO; nessa metodologia a razão de hidrólise (r) entre a concentração de $[OH^-]$ e a concentração $[Zn^{2+}]$ é igual a 1,4.

Outro método de síntese foi proposto por Meulenkamp [28]; 50 mL de uma solução 0,14 mol.L⁻¹ de LiOH, previamente preparada em banho ultrassônico, é adicionado gota a gota a 50 mL da solução precursora 0,1 mol.L⁻¹ a 0°C como mostrado na Figura 3.1(b), assim como na síntese proposta por Spanhel mantem-se a razão de hidrólise em 1,4.

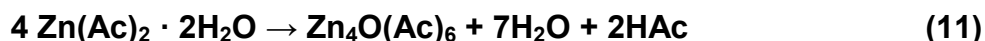
A rota de síntese utilizada nesta tese apresentou algumas alterações nas condições de sínteses propostas por Spanhel e Meulenkamp, como descrito a seguir: a concentração do precursor foi diluída para 0,05 mol.L⁻¹, a partir deste precursor diluído, a suspensão com nanopartículas de ZnO foi obtida utilizando-se 50 mL de precursor com acréscimo de 10 mL de uma solução etanólica de LiOH 0,1 mol.L⁻¹, previamente preparado em banho ultrassônico. O acréscimo do catalisador foi feito de 1 em 1 mL, a síntese foi efetuada a temperatura próxima de 25°C, com razão de hidrólise igual a 0,4. O precursor foi estocado na geladeira por três meses para análise do envelhecimento da amostra.

3.2 - Caracterização

Caracterizou-se o precursor e a suspensão coloidal de ZnO por medidas de absorvância, utilizando-se um espectrofotômetro Cary 500 Scan UV-visível NIR (Varian). A suspensão coloidal também foi caracterizada por medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-SP.

3.3 – Preparo e caracterização do precursor

O precursor preparado pela ebulição da solução etanólica 0,1 mol.L⁻¹ de acetato de zinco dihidratado Zn(Ac)₂·2H₂O sob destilação por 3 horas, pode ser descrito pela reação global mostrada na equação 11, em que o acetato de zinco dihidratado é convertido na espécie precursora, oxi-acetato de zinco [Zn₄O(Ac)₆], acompanhado da liberação de água e ácido acético [34].

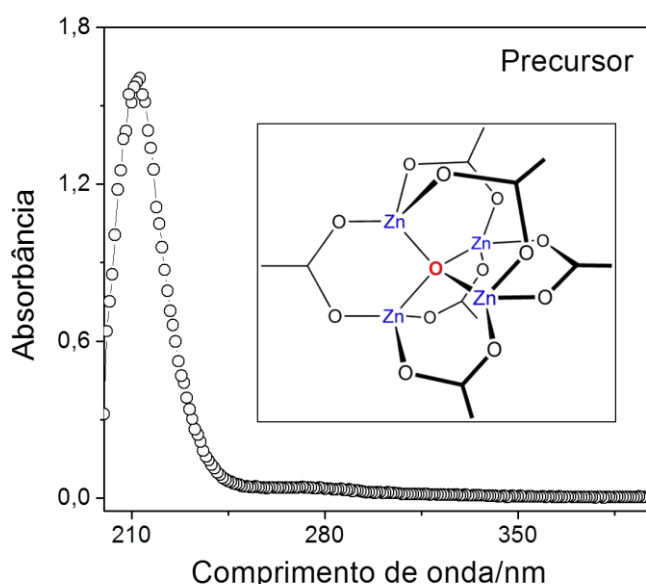


Para o monitoramento adequado das condições de síntese, bem como a identificação dos produtos obtidos, os espectros de absorvância da solução precursora na região do UV-visível, abrangendo os comprimentos de onda de 200 a

400 nm, foram coletados e estão apresentados na Figura 3.2.

O precursor tem absorvância próxima de zero por toda a extensão do eixo x, representando o comprimento de onda (λ_{abs}), começando a absorver em torno de 250 nm, dando origem a uma banda próxima a 215 nm. O espectro apresentado na Figura 3.2 sugere que a espécie formada após a destilação seja o $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$, pois há boa concordância com espectros relatados por Kunkely [55] para esta espécie em solução de etanol, que apresenta transições eletrônicas em torno de $\lambda_{\text{abs}} = 215$ nm.

Figura 3.2 - Espectro de absorvância na região do UV-visível da espécie precursora (a); conformação espacial do precursor $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ (b).



Fonte: Elaborada pelo autor

Estes resultados também são compatíveis com os dados estruturais estabelecidos para a espécie precursora, relatado por Tokumoto [30], em que o precursor é formado por um tetrâmero cíclico onde os quatro cátions Zn^{2+} são coordenados tetraedricamente por um oxigênio comum e grupos acetatos em ponte, obtendo-se assim a seguinte fórmula molecular $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$, como na estrutura molecular inserida na Figura 3.2. A semelhança entre a coordenação do precursor $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ e a da wurtzita favorece a formação de ZnO.

Estudos teóricos mostram que o arranjo tetraédrico de 4 átomos de zinco ao redor de um oxigênio central presente na estrutura de $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ está de acordo com o comportamento químico do oxigênio na molécula de ZnO [58].

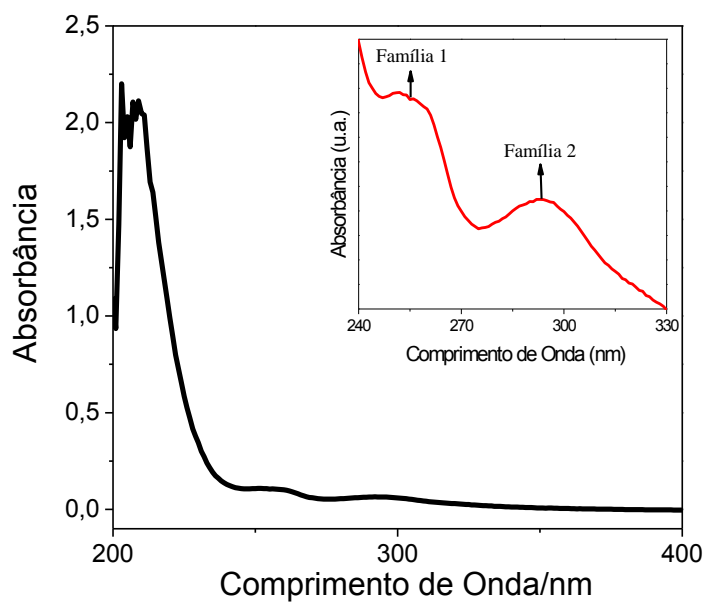
A espectroscopia no UV-visível indica que há formação espontânea de nanopartículas de ZnO a partir do precursor envelhecido por três meses, independentemente da presença de catalisador, como mostrado no espectro inserido na Figura 3.3(a), que é uma ampliação da região entre 240 nm e 330 nm.

Nele é possível observar uma banda mais intensa em torno de 250 nm (Família 1) e uma segunda banda em torno de 290 nm (Família 2), ambas as bandas são características de nanopartículas de ZnO em crescimento. A título de comparação, a banda referente a Família 1 com máximo de absorvância em 250 nm é característica da presença de partículas com tamanho em torno de 0,7 nm, enquanto a banda referente a Família 2 com máximo de absorvância em 290 nm evidencia um tamanho médio de partículas de 1,3 nm. Este comportamento é ligeiramente distinto do observado quando a reação ocorre em presença de catalisador, em que somente uma banda de ZnO é observada com máximo na região de 300 nm, como está mostrado na Figura 3.3(b). Estes tamanhos de partículas foram obtidos pelo método de Meulenkamp que será discutido na próxima seção.

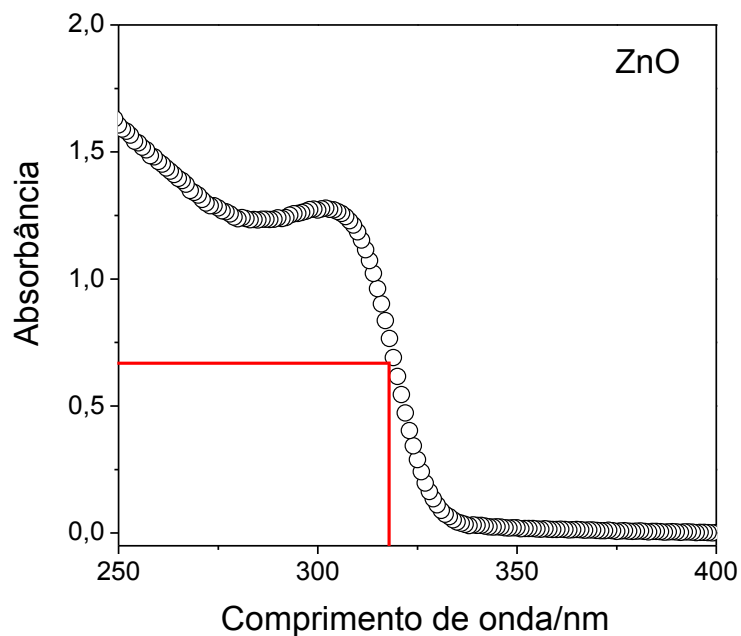
3.4 - Cinética de formação e crescimento de ZnO

A síntese do ZnO se dá pelo acréscimo do catalisador LiOH (preparado previamente) à solução precursora. A Figura 3.3(b) mostra um espectro de absorvância na faixa espectral de 250 à 400 nm de uma suspensão coloidal contendo nanopartículas de ZnO preparadas pelo método do Meulenkamp. Observa-se uma banda de absorção em valores próximos a 300 nm, que é característica de nanopartículas de óxido de zinco. A banda de absorção para monocristais de ZnO é muito fina e intensa sendo determinada pela natureza da transição eletrônica entre a banda de valência e a banda de condução. Em contraste, a banda de absorção para suspensões de partículas quânticas é bastante larga e é determinada pela distribuição do tamanho de partículas. No início da banda de absorção, apenas as partículas maiores contribuem para a absorção; com a diminuição do comprimento de onda, as partículas menores contribuem cada vez mais para a absorção e na absorvância máxima todas as partículas contribuem para a absorvância.

Figura 3.3 - Espectro de absorvância da espécie precursora envelhecida, e ampliação da região entre 240 nm e 330 nm (inserção) mostrando a formação espontânea de nanopartículas de ZnO (a); Espectro de absorvância da suspensão coloidal de ZnO, e cálculo do tamanho médio das nanopartículas (b).



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

O tamanho médio de partículas pode ser determinado a partir do comprimento de onda no ponto de inflexão a meia altura da banda de absorção. Um método prático para determinar o tamanho das partículas é uma adaptação ao método de Brus [5], utilizado por Meulenkamp [28], em que se avalia o comprimento de onda (λ) em que a intensidade da absorção é 50% do pico excitônico, denominado $\lambda_{1/2}$ em nanômetros (nm), segundo a equação (12) [28]:

$$1240/\lambda_{1/2} = a + b/D^2 - c/D \quad (12)$$

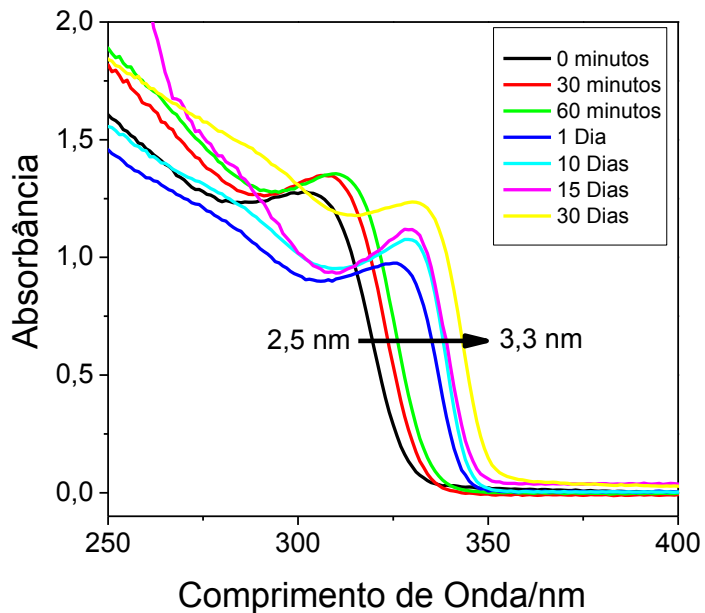
Onde D é o diâmetro das partículas em angstrom (Å), e as constantes a, b e c assumem valores de 3,556; 799,9 e 22,64 respectivamente. O $\lambda_{1/2}$ estimado para esta suspensão de ZnO foi de 320 nm, e com este valor foi possível calcular o tamanho médio das nanopartículas, que neste caso estão com aproximadamente 25 Å (2,5 nm).

Outras medidas foram feitas com esta suspensão coloidal nos seguintes tempos de reação, em minutos (0, 30, 60) e em dias (1, 10, 15, 30) após a síntese, conforme está indicado na Figura 3.4(a), com o intuito de acompanhar o envelhecimento da suspensão coloidal em função do tempo de reação. Nas 24 horas iniciais as partículas (2,5nm) crescem rapidamente atingindo aproximadamente 3,0 nm. A reação segue sendo monitorada e após 30 dias há uma variação muito pequena no tamanho, com as partículas atingindo em média 3,3 nm.

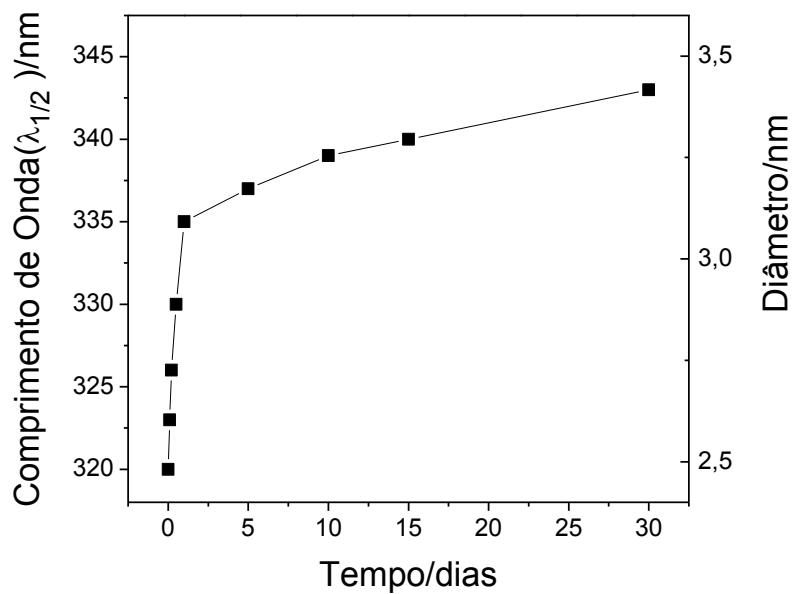
A Figura 3.4(b) mostra esta evolução no valor do comprimento de onda ($\lambda_{1/2}$), calculado a partir da medida na meia altura da banda de absorção e do diâmetro das nanopartículas de ZnO em função do tempo de reação.

Tanto Meulenkamp como Spanhel utilizam uma razão de hidrólise $r = 1,4$, o que significa grande quantidade de OH^- no meio reacional, e conseqüentemente, um rápido crescimento das partículas. Isto implica no fato de que não é possível observar os estágios iniciais de formação e crescimento, já que logo na primeira medida temos partículas com 2,5 nm e também uma alta concentração de nanopartículas.

Figura 3.4 - Espectro de absorvância da suspensão coloidal de ZnO em função do tempo de reação a); evolução do comprimento de onda e do diâmetro das nanopartículas de ZnO em função do tempo de reação b).



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

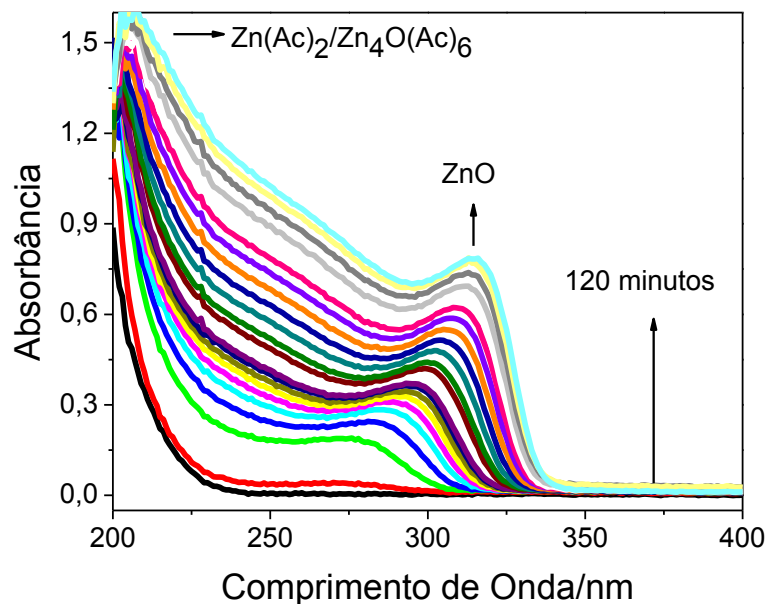
Com o objetivo de entender as primeiras etapas do crescimento ZnO, onde se formam as partículas primárias, alterou-se as condições de síntese original tanto na forma de executá-la, como nas concentrações dos reagentes. Após a adição do catalisador, agora com razão de hidrólise menor ($r = 0,4$), a formação de ZnO foi acompanhada a partir do deslocamento da banda de absorção para comprimentos de onda maiores, conforme mostrado na Figura 3.5(a).

O primeiro espectro relacionado à formação de ZnO apresenta o máximo da banda de absorção em torno de 240 nm. Sua intensidade aumenta continuamente, e se desloca para valores de comprimento de onda maiores ao longo do tempo de reação atingindo 316 nm após 120 minutos. Qualitativamente, isso significa que nanopartículas estão se formando e crescendo respectivamente durante todo o tempo de reação.

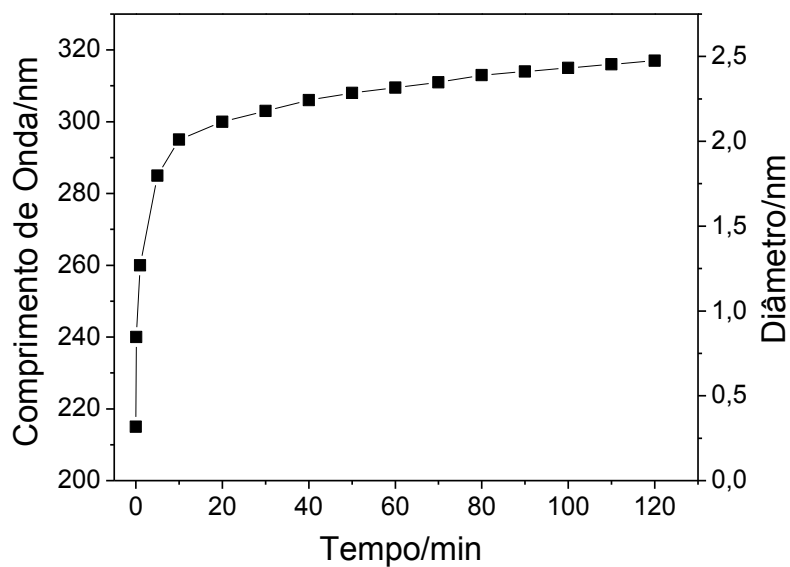
A equação de Brus, que relaciona o comprimento de onda do máximo de absorção (relacionado ao éxciton) com o tamanho de partículas, tem sido largamente utilizada nos estudos de formação e crescimento de ZnO [32; 33; 59; 28]. No entanto, este método limita-se a partículas com tamanho entre 2,5 nm e 6,5 nm, que é referente à banda de absorção para valores de comprimento de onda entre 316 nm e 367 nm, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 3.5(a) os espectros obtidos para nossas amostras estão localizados numa região bastante abaixo de 316 nm, caracterizando partículas com tamanho inferior a 2,5 nm. Na Figura 3.5(b) foram plotados pontos obtidos a partir dos valores de comprimento de onda no ponto máximo do pico de absorção da Figura 3.5(a) contra o tempo, obtendo-se assim, uma curva que possibilita fazer uma aproximação de como as partículas crescem em função do tempo.

Por ser matematicamente inviável o cálculo de tamanho de partículas para essa região espectral, o eixo (y) da Figura 35(b) denominado “Diâmetro” é uma simulação da variação do tamanho das partículas partindo-se do princípio que o precursor formado por $Zn_4O(Ac)_6$ tenha 0,32 nm de distância de ligação Zn-Zn, cujo pico está localizado em 215 nm, e que a posição de 316 nm de absorção represente partículas com tamanho em torno de 2,5 nm. Podemos ver que durante os 30 minutos iniciais há um deslocamento da banda de absorção de 215 nm para 300 nm. A partir deste tempo, o deslocamento ocorre de 300 nm chegando a 316 nm nos 90 minutos finais.

Figura 3.5 - (a) Evolução dos espectros de absorvância da suspensão coloidal de ZnO em função do tempo por 120 minutos; (b) evolução temporal do comprimento de onda do máximo de absorvância e do tamanho de partículas obtidos a partir de (a).



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Vários grupos de pesquisa estudaram as alterações nos espectros UV-visível em função da variação de tamanho das nanopartículas [28; 32; 34]. Na Figura 3.6(a) são mostradas as curvas da variação do comprimento de onda em função do diâmetro de partículas obtidas para cada um dos métodos. Todos os métodos são adaptações do método proposto inicialmente por Brus.

O maior desvio ocorre para os cálculos de Searson, que utiliza em seus cálculos o valor de 3,2 eV para o *band gap* de ZnO *bulk*, enquanto os outros utilizam 3,37 eV. Os valores de Spanhel são obtidos de uma extrapolação teórica a partir de dados experimentais similares ao da Figura 1.5. MeulenKamp conforme já relatado, utiliza o comprimento de onda na meia altura da banda de absorção e com este valor de comprimento de onda calcula D através de um ajuste de dados experimentais, porém limitado para partículas com tamanhos 2,5 nm < D < 6,5 nm.

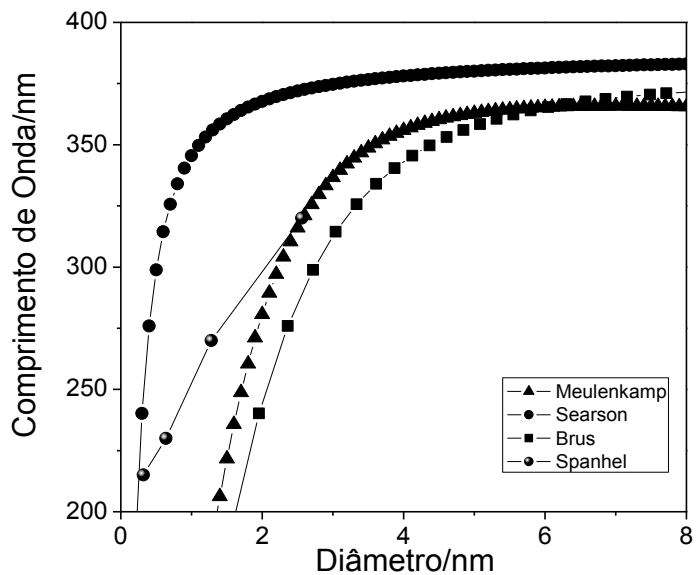
Através das curvas plotadas na Figura 3.6(a) é possível ver que as curvas obtidas por todos os métodos apresentam pontos de intersecção entre si, inicialmente com Searson/Spanhel em 215 nm, seguida por Spanhel/MeulenKamp 320 nm e por fim MeulenKamp/Brus em 365 nm.

Na Figura 3.6(b) foi plotada uma curva com a soma os dados de Spanhel e MeulenKamp a fim de estabelecermos uma equação empírica que governe o crescimento de nanopartículas primárias de ZnO, de forma que consigamos obter uma aproximação entre o comprimento de onda e o tamanho de partícula que ele representa nos estágios iniciais, pois tamanhos inferiores a 2,5 nm não podem ser calculados. Portanto, essa é uma tentativa de minimizar os desvios encontrados nos diferentes métodos presentes na literatura.

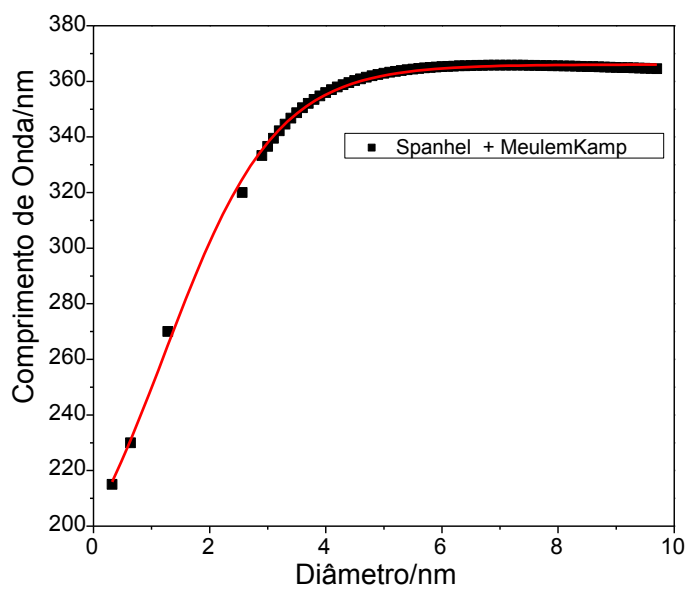
O ajuste dos dados da curva permite que obtenhamos uma equação (13) em que λ é o comprimento de onda no ponto máximo da banda de absorção e D o diâmetro das partículas em nanômetro. A constante 366,04 é o comprimento de onda máximo; acima deste valor as nanopartículas de ZnO estão fora do regime de confinamento quântico.

$$\lambda = 366,04 - (209,41 / 1 + e^{(D - 1,21)/0,95}) \quad (13)$$

Figura 3.6 - (a) evolução do comprimento de onda em função do diâmetro calculado pelos métodos de Brus, Searson, Meulenkamp e Spanhel; (b) evolução do comprimento de onda versus diâmetro somando os métodos de Meulenkamp e Spanhel.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir da equação (13) foi plotado o gráfico da Figura 3.7(a) mostrando a evolução do comprimento de onda em função do tempo no eixo Y à esquerda similar ao da Figura 3.5(b), e no eixo Y da direita os valores do diâmetro e do raio calculado. Comparando os dados da simulação da Figura 3.5(b) com os dados calculados na Figura 3.7(a) há um pequeno desvio no valor dos diâmetros (2,35 nm simulado e 2,25 nm calculado) o que nos estimula a acreditar que este método possa ser utilizado para a análise de crescimento de nanopartículas de ZnO em seus estágios iniciais.

O grande interesse em obter o raio das partículas é que algumas formas de estabelecer o mecanismo de crescimento utilizam a relação da variação do raio³ em função do tempo, por exemplo, os mecanismos de *Ostwald ripening* e agregação orientada (AO) [60], conforme discutido na introdução.

Utilizando os valores do raio (r) obtidos na Figura 3.7(a) foram calculados os valores de r³ e plotados em função do tempo na Figura 3.7(b).

Na Figura 3.7(b) o ajuste das curvas referentes aos primeiros 30 minutos de reação segue o mecanismo de crescimento de agregação orientada cuja fórmula genérica é uma hipérbole:

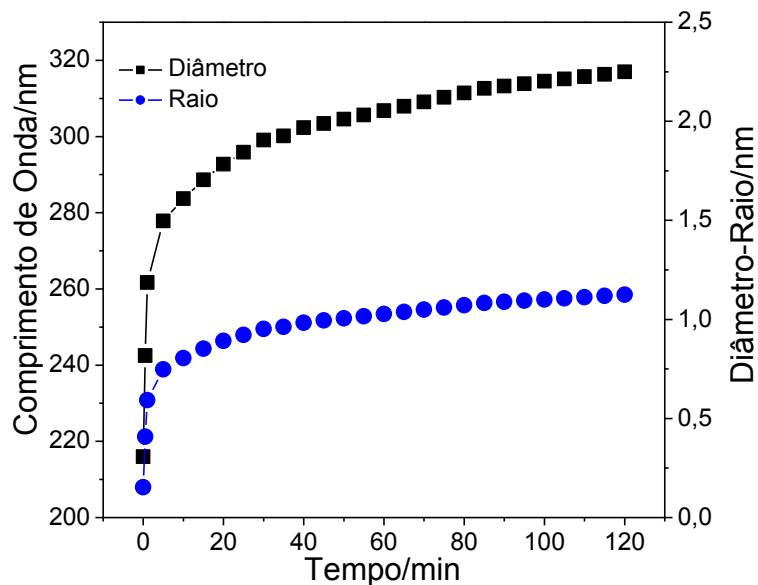
$$Y = P_1x / (P_2+x) \quad (14)$$

e portanto segue o mecanismo de AO, enquanto para maiores tempos de reação os dados podem ser ajustados por uma reta, que corresponde ao mecanismo de OR.

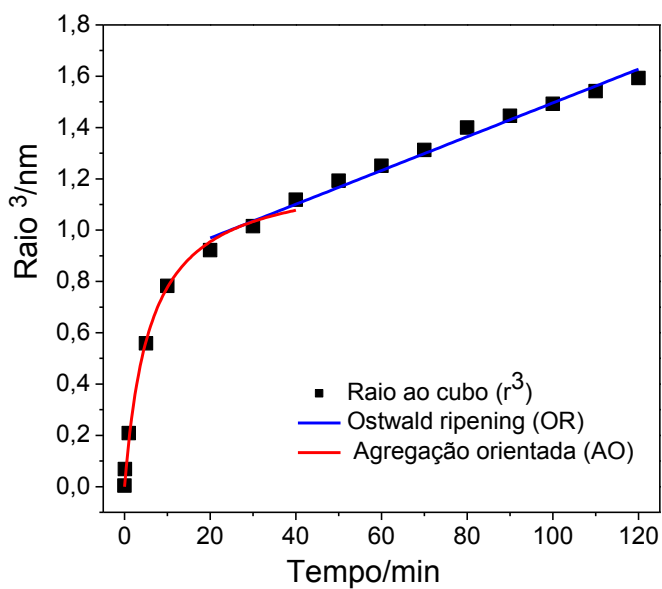
O mecanismo de agregação orientada propõe que nanocristais podem crescer a partir do alinhamento cristalográfico e da coalescência de partículas vizinhas pela eliminação da interface comum às partículas. A força motriz para o processo de agregação orientada é a redução da energia superficial e de contorno de grão entre os cristais em formação.

A eliminação da interface entre as partículas vizinhas resulta na formação de um cristal maior, que inicialmente tem uma forma irregular oriunda de duas partículas individuais conforme indicado no esquema da Figura 3.8.

Figura 3.7 - (a) evolução temporal do comprimento de onda, diâmetro(preto) e raio (azul) calculados pela equação 13; (b) evolução temporal do raio³ utilizando os dados obtidos a partir da Figura 22(a)



(a)

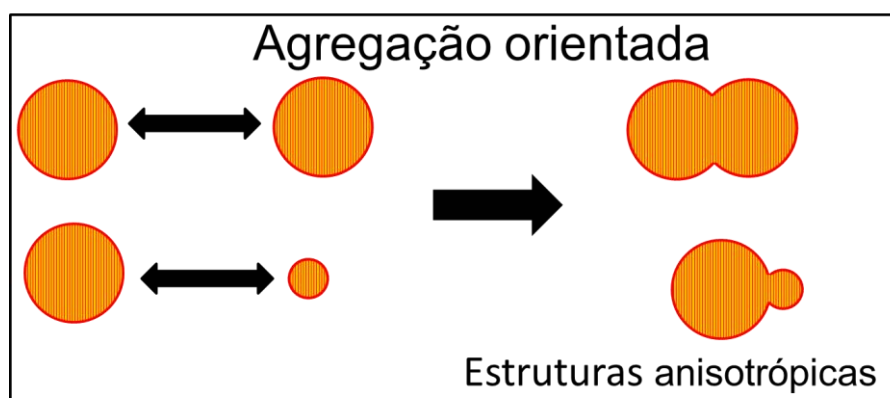


(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Penn *et. al.* afirmam que partículas em crescimento podem ser analisadas pela cinética química convencional, considerando nanopartículas primárias como um reagente molecular. Os autores mostraram que a cinética de crescimento é consistente com um mecanismo em que nanopartículas primárias (P) estão em equilíbrio com um complexo de dímeros (P⋯P), tal que as nanopartículas primárias são capazes de reorientar-se umas em relação as outras ($P + P \rightleftharpoons P \cdots P \rightarrow P-P$). Quando uma orientação mutuamente apropriada é alcançada, ocorre a agregação orientada, formando a partícula P-P por coalescência [61; 62].

Figura 3.8 – Simulação de crescimento de partículas pelo mecanismo de agregação orientada.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir de 30 min de reação, o ajuste dos pontos apresentados na Figura 3.7(b) evidencia uma dependência linear do raio em função do tempo, que é característico do mecanismo de crescimento de *Ostwald ripening*.

Para um sistema de partículas altamente dispersas onde o crescimento é controlado pela difusão, a lei da velocidade é dada pela equação 15:

$$r^3 - r_0^3 = Kt \quad (15)$$

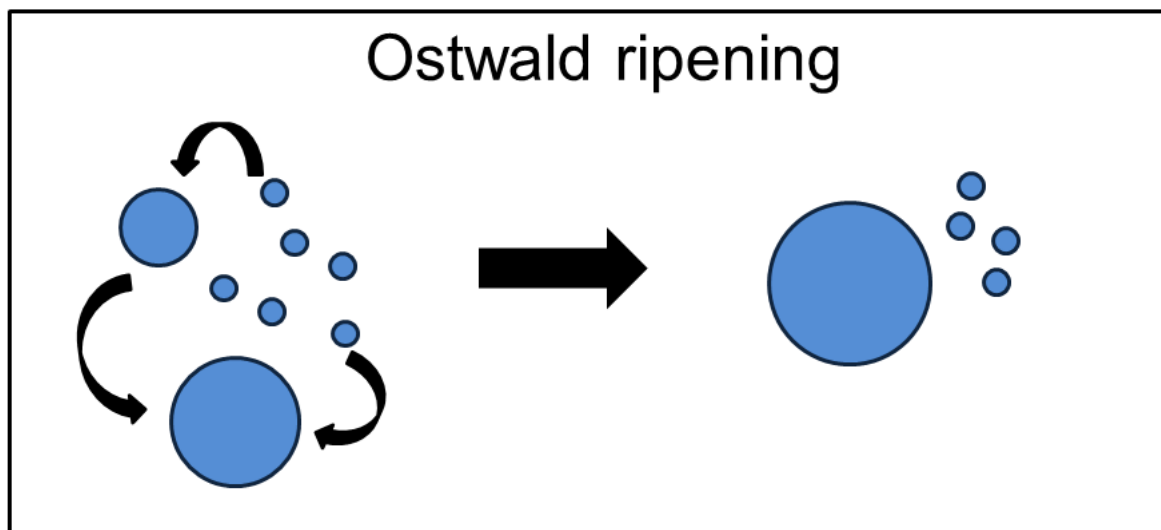
onde r é o raio das partículas no tempo t , r_0 o raio inicial e k a constante de reação.

Lifshitz, Slyozov e Wagner (LSW) desenvolveram uma aproximação matemática para este mecanismo em que o transporte de massa ou a reação na interface é a etapa limitante da velocidade.

Para uma espécie presente na interface sólido/líquido, a concentração de equilíbrio das espécies na fase líquida é dependente da curvatura local da fase sólida. Diferenças de concentração no equilíbrio local, devido às variações na

curvatura, estabelecem gradientes de concentração que levam ao transporte de espécies a partir das regiões de alta concentração (alta curvatura) para de regiões de baixa concentração (baixa curvatura). Estes efeitos capilares proporcionam a força motriz concentração, favorecendo que partículas maiores cresçam em detrimento de partículas menores conforme mostrado no esquema da Figura 3.9.

Figura 3.9 - Simulação de crescimento de partículas por *Ostwald ripening*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Sendo assim, o aumento do tamanho de partículas ocorre por um processo de transporte de partículas limitado pela difusão de uma região com alta concentração de partículas pequenas para uma região com alta concentração de partículas grandes. Se nucleação e crescimento ocorrem rapidamente, agregação ou *coarsening* podem dominar a evolução temporal da distribuição de tamanho de partículas.

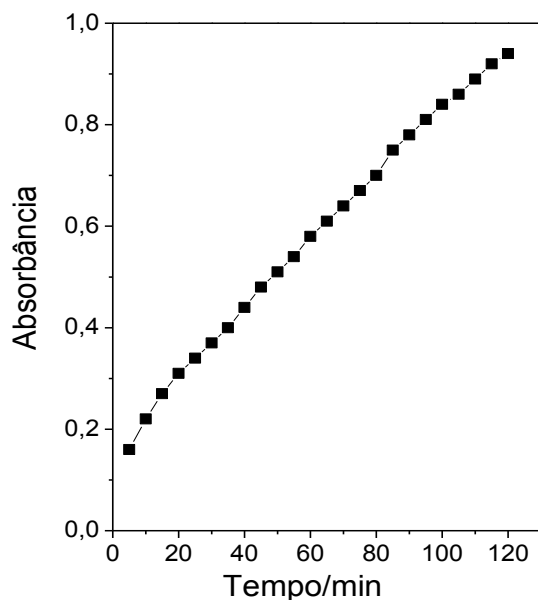
Searson *et. al.* descrevem o comportamento similar ao observado na Figura 3.7(b) nos tempos inferiores aos 30 minutos como um processo de nucleação e crescimento, porém sem estabelecer um mecanismo para estas etapas.

Os autores adotam como término das etapas de nucleação e crescimento o comportamento do ponto máximo da intensidade de absorção que passa a ser constante em função do tempo de reação, no entanto, continua se deslocando para maiores comprimentos de onda, ou seja, a formação de partículas cessou, mas não seu crescimento. Estes autores têm uma série de trabalhos publicados envolvendo o estudo de mecanismos de crescimento de ZnO, variando concentração e tipo do

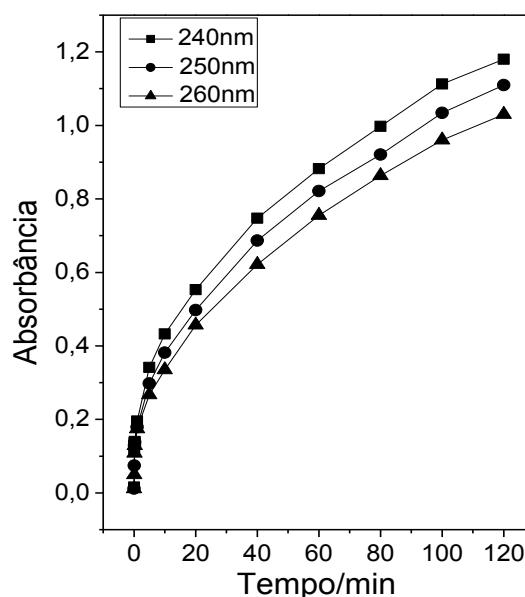
solvente, temperatura de envelhecimento e presença de ânions no meio reacional [31; 32; 63; 64; 65; 66; 67; 68; 69]. De forma geral, considerando a análise do comportamento do raio das partículas em função do tempo, concluem que após os estágios iniciais de nucleação e crescimento, o ZnO cresce segundo um mecanismo de *Ostwald ripening*.

Na Figura 3.10(a) é mostrada a evolução da absorvância (proporcional a concentração) em função do tempo de reação. Os dados mostram que a absorvância, e portanto a concentração, aumenta de forma constante durante todo o tempo em que a reação foi monitorada. Da lei de Lambert-Beer sabe-se que a absorvância (A) de uma solução é proporcional ao produto da concentração (c), caminho óptico (b) e a absorvância molar (a), através da relação $A = a.b.c$. Como o caminho óptico e a absorvância molar são constantes, a absorvância varia com o tempo somente em função da concentração, por isso, não se tem um ponto final de nucleação diferentemente do observado por Searson *et. al.*

Figura 3.10 - Evolução da absorvância (concentração) em função do tempo (a); evolução da banda de absorção em três comprimentos de onda selecionados (240 nm, 250 nm, 260 nm) (b) a partir dos espectros da Figura 3.5.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 3.10 (b) é mostrada a evolução dos espectros em pontos fixos de comprimento de onda (240 nm, 250 nm, 260 nm), estes pontos compreendem a região dos espectros entre as bandas de absorção do precursor e do ZnO. O comportamento observado é de espalhamento de luz, e foi tratado primeiramente por Rayleigh, ocorre quando partículas com tamanho menor que 1/10 do comprimento de onda são incididos por luz.

A teoria de Rayleigh para intensidade do espalhamento $I(\theta)$ de luz de partículas esféricas pode ser descrita pela seguinte relação:

$$I(\theta) = \frac{8\pi^4 NV^2}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (16)$$

sendo ângulo de espalhamento (θ), volume de partículas (V), número de partículas (N), distância entre as partículas (r), comprimento de onda incidente (λ) e o índice de refração relativo (n).

Esta relação evidencia que para um aumento do comprimento de onda (λ), há uma diminuição na intensidade de espalhamento, o que pode ser observado quando comparamos os três comprimentos de onda escolhidos (240 nm, 250 nm, 260 nm). Por outro lado, o aumento do volume de partículas (V) e/ou do número de partículas (N) leva há um aumento na intensidade do espalhamento $I(\theta)$. O fato do número de partículas, e conseqüentemente a sua concentração, estar aumentando (Fig. 3.10(a)) indica que o volume das partículas também aumenta, ou seja, as partículas estão crescendo.

Este conjunto de observações sugere que a nucleação e o crescimento não seguem o modelo clássico de La Mer, mecanismo este que tem a etapa de nucleação confinada aos primeiros instantes de reação, seguida de um crescimento em que partículas maiores são obtidas em detrimento das menores. Aqui observamos partículas maiores e menores se formando durante todo o tempo monitorado. Segue como desafio o mecanismo de como ocorre a formação e o crescimento das nanopartículas de ZnO.

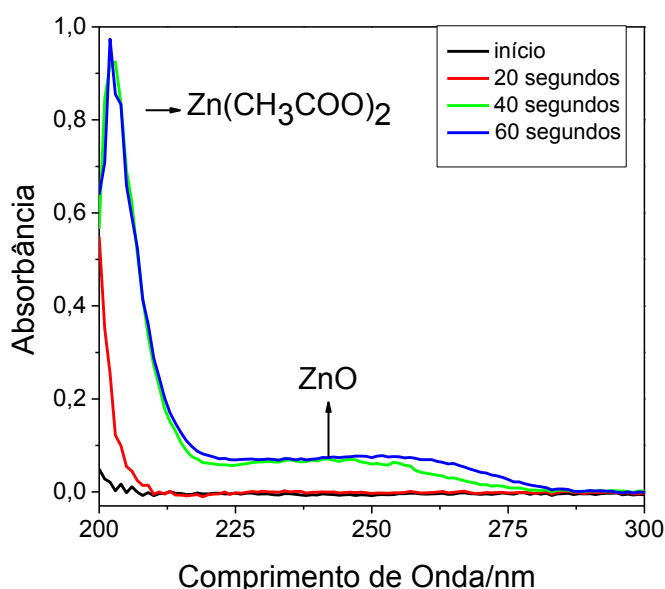
3.5 - Síntese desconsiderando o precursor

Medidas de UV-visível considerando a solução precursora como “branco”, portanto, sendo subtraído da análise, estão mostradas na Figura 3.11.

Nos espectros obtidos é possível observar que após a adição da base ocorre a

formação da banda referente ao ZnO na região de 240 nm, similar ao ocorrido na Figura 3.5(a) e também uma segunda banda em torno de 215 nm. Há uma nítida diferença no ponto máximo da intensidade da banda de absorção entre as duas espécies, a razão $\text{Zn}(\text{Ac})_2 / \text{ZnO}$ entre o máximo da banda de absorção é igual a 12,0 no início da síntese, e a 1,4 ao final de 120 minutos de reação.

Figura 3.11 - Espectros iniciais da reação de ZnO considerando o precursor como branco na análise.



Fonte: Elaborada pelo autor.

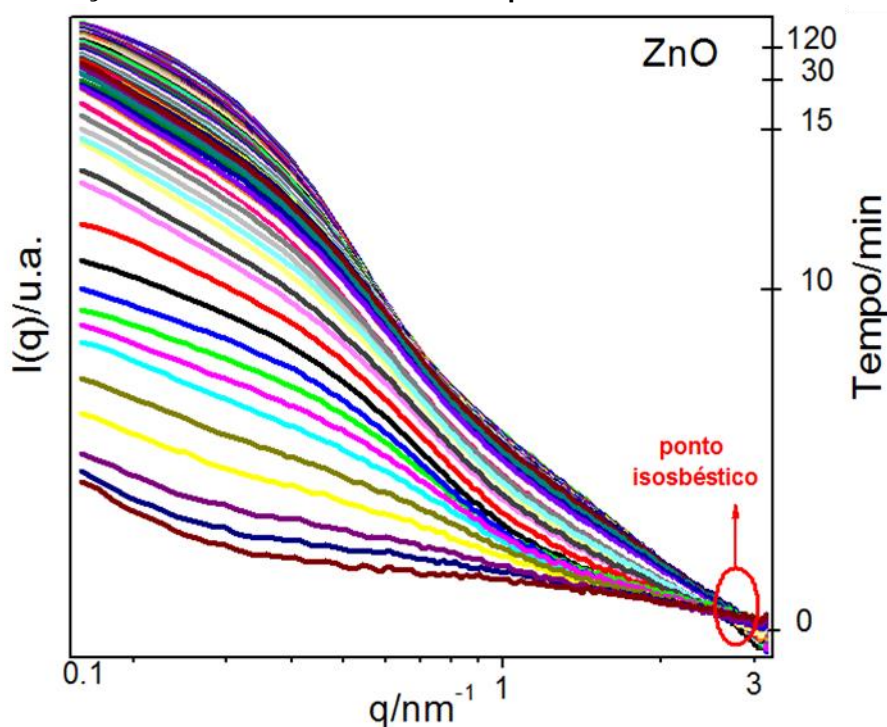
Estes valores sugerem que a base age em parte das moléculas do precursor logo no início da reação, liberando grande quantidade de acetato de zinco. A presença de LiOH cria as condições ideais para que ocorra a formação e o crescimento de ZnO, que seguem até o final da reação.

Na literatura [34] consta que a liberação de acetato de zinco $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ no meio reacional ocorre durante a coalescência de moléculas do precursor $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ para a formação de ZnO. Entretanto, há uma grande dificuldade na interpretação dos dados no sentido de distinguir essas espécies; tanto o precursor como o acetato de zinco apresentam transições eletrônicas na região de 215 nm, conseqüentemente há uma sobreposição entre as bandas destas duas espécies.

3.6 - Caracterização da reação de formação de ZnO por SAXS

Da técnica de SAXS é possível obter informações referentes à estrutura, ao tamanho e o mecanismo de agregação das partículas no meio reacional. Para o acompanhamento cinético da reação de formação e crescimento de ZnO, a suspensão coloidal foi injetada no porta amostras logo após a adição de LiOH ao precursor e monitorada por 120 minutos, sendo feita a aquisição de um espectro por minuto; os dados estão plotados na Figura 3.12.

Figura 3.12 - Evolução das curvas de SAXS obtidas para o ZnO em 120 minutos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

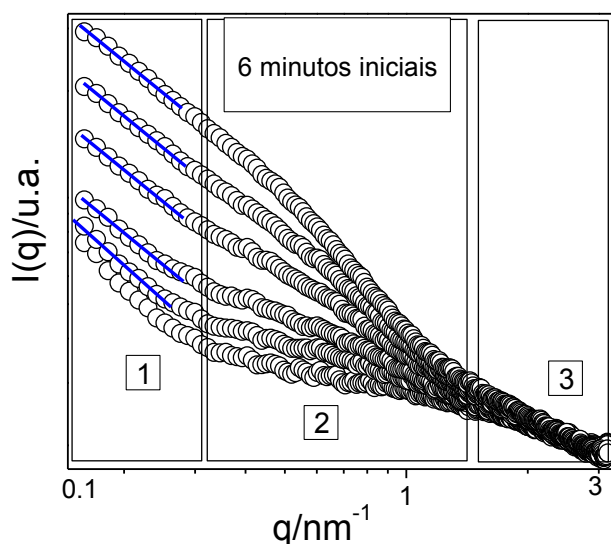
É possível observar um rápido aumento na intensidade da radiação espalhada nos primeiros 30 minutos de reação, seguida de uma estabilização nos 90 minutos restantes. A partir dos 30 minutos todas as curvas praticamente se sobrepõem na região de Porod e se diferenciam em relação à intensidade de espalhamento na região de Guinier. O ponto isobéstico observado em $q = 2,7 \text{ nm}^{-1}$ pode indicar que partículas primárias estejam se agregando e se transformando em espécies maiores; neste ponto temos exatamente a mesma intensidade de espalhamento em todos os momentos da reação, este é um conceito bem estabelecido em outras espectroscopias, como UV-visível por exemplo.

Utilizando-se da relação $q = 1/r_0$ citada na Figura 2.4 da introdução, que relaciona o raio das partículas iniciais com valor de q no ponto isobéstico, obtemos como resultado 0,37 nm. Este valor é muito próximo ao valor teórico das partículas primárias na síntese de ZnO, e que é atribuído a ligação Zn-Zn(0,32 nm), porém sem levar em consideração os outros constituintes das moléculas do precursor.

O comportamento das curvas de SAXS em função do tempo apresenta informações importantes relacionadas à cinética de formação e crescimento [70].

Para facilitar a compreensão dos conceitos utilizados, as curvas experimentais (Fig. 3.13 e 3.15) e teóricas (Fig. 3.16) de SAXS serão separadas em função dos tempos e das regiões estudados. Na Figura 3.13 estão plotados os 6 minutos iniciais de reação; o perfil das curvas mostra que a inclinação do patamar em pequenos valores de q (região 1) permanece aparentemente constante, porém há um aumento significativo na intensidade de espalhamento, além de ocorrerem grandes variações na região intermediária de q (região 2); isso significa que há um aumento no número de objetos espalhadores.

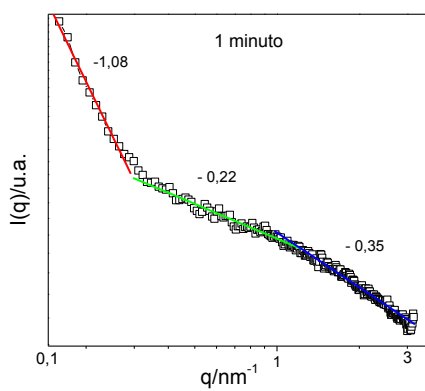
Figura 3.13 - Curvas selecionadas da Figura 3.12 referentes aos 6 minutos iniciais de reação.



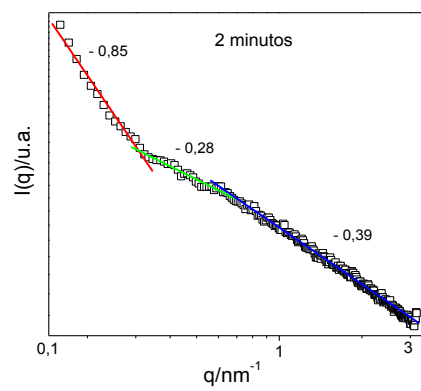
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 3.14 apresenta um detalhamento de todas estas regiões, bem como o ajuste linear de cada uma delas, permitindo comparar a grande variação já citada na região 2 com a pequena variação observada na região 1, enquanto a Tabela 3.1 agrupa os valores das inclinações obtidas a partir dos ajustes.

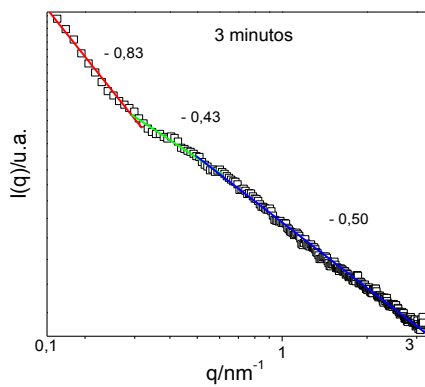
Figura 3.14 - Evolução das inclinações nas curvas de SAXS dos 6 minutos iniciais de reação: (a) 1 minuto, (b) 2 minutos, (c) 3 minutos, (d) 4 minutos, (e) 5 minutos, (f) 6 minutos.



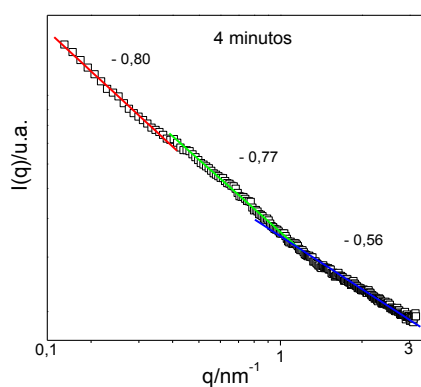
(a)



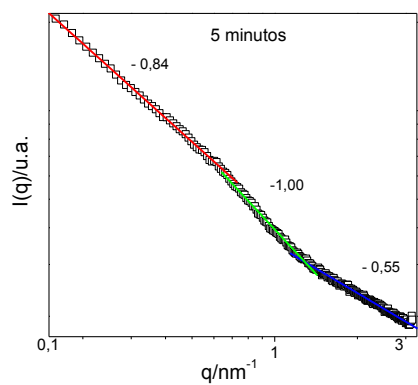
(b)



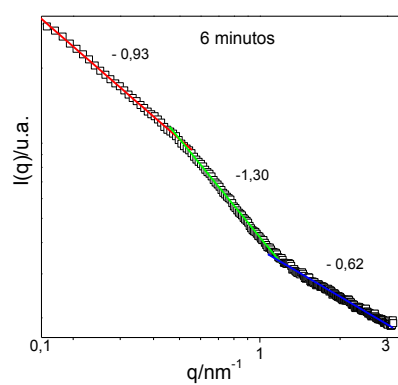
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.

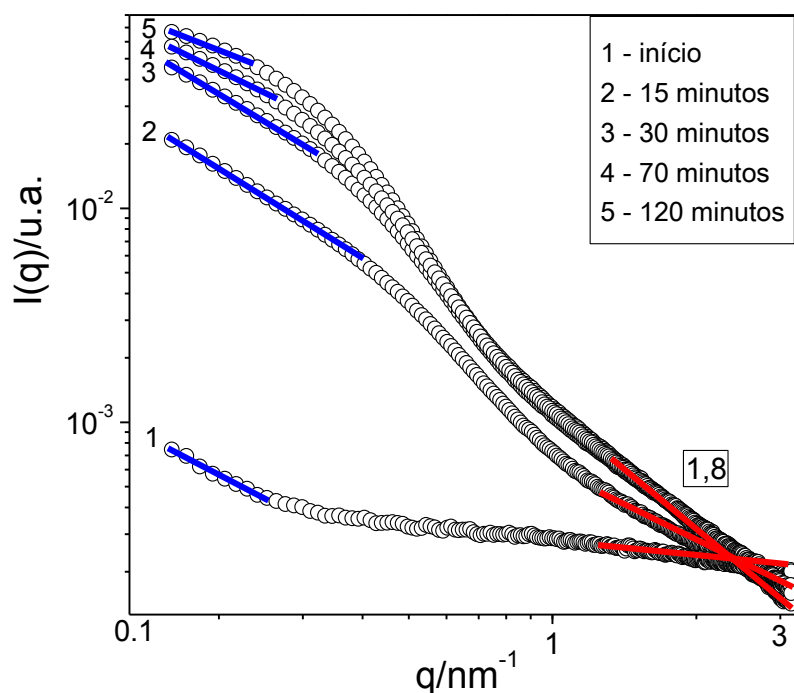
Tabela 3.1 - inclinações presentes nas curvas referentes aos 6 minutos iniciais.

| Tempo (min) | Região 1 | Região 2 | Região 3 |
|-------------|----------|----------|----------|
| 1 | 1,00 | 0,22 | 0,35 |
| 2 | 0,85 | 0,28 | 0,39 |
| 3 | 0,83 | 0,43 | 0,50 |
| 4 | 0,80 | 0,77 | 0,56 |
| 5 | 0,84 | 1,00 | 0,55 |
| 6 | 0,93 | 1,30 | 0,62 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

A evolução temporal completa durante os 120 minutos de reação é apresentada de forma condensada na Figura 3.15, onde primeiramente comparamos o comportamento típico das curvas referentes ao início da reação (1), com as observadas após 15 e 30 minutos de reação (2 e 3, respectivamente). Verifica-se que ocorre uma variação simultânea no patamar (azul) da região 1 e alterações na inclinação destas curvas (vermelho) na região 3, indicando que neste intervalo de tempo está ocorrendo um aumento simultâneo no tamanho e no número dos objetos espalhadores [70].

Figura 3.15 - Curvas de SAXS selecionadas da Figura 3.12 com o tempo de reação para cada curva indicado.



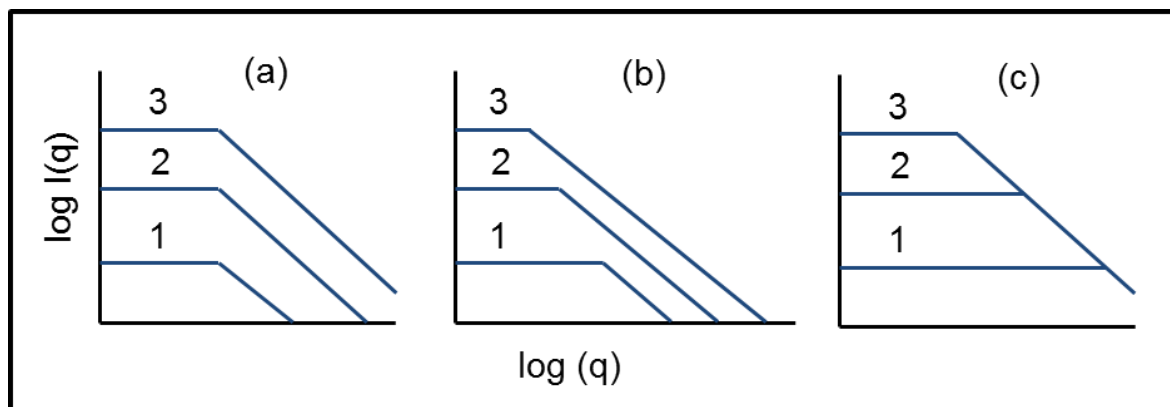
Fonte: Elaborada pelo autor.

Por outro lado, comparando as curvas típicas de 30, 70 e 120 min de reação (3, 4 e 5, respectivamente) observa-se somente uma mudança nos patamares das curvas na região 1, há uma diminuição no comprimento de q , enquanto a inclinação destas curvas na região 3 permanece aproximadamente constante se sobrepondo umas as outras. Este comportamento indica que ocorre um aumento no tamanho dos objetos espalhadores formados nas etapas anteriores, porém o número destes objetos permanece constante.

A Figura 3.16 mostra um resumo esquemático das situações observadas durante os 120 minutos de reação em que são analisadas as curvas 1, 2 e 3, nos gráficos a, b e c, como mostrado nas Figuras 3.13 e 3.15. Este comportamento foi citado por Brinker [70] para separar os mecanismos de nucleação e crescimento considerando:

- a) Aumento do número de objetos espalhadores;
- b) Aumento simultâneo no número e no tamanho de objetos espalhadores;
- c) Aumento do tamanho dos objetos espalhadores;

Figura 3.16 - Tratamento utilizado por Brinker [70] para estudo da cinética de formação e crescimento a partir de curvas de SAXS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Um estudo complementar das curvas de SAXS pode ser realizado quando plotamos os valores da intensidade (I_0) extrapolados para $q = 0$ em função do tempo de reação (t), como mostrado na Figura 3.17.

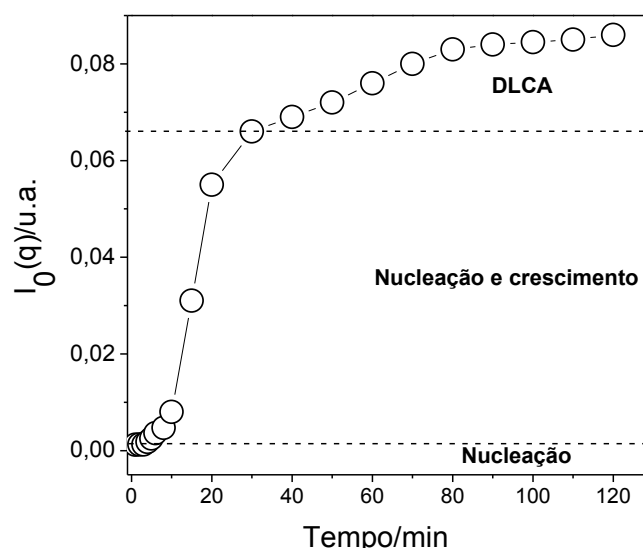
A intensidade espalhada $I(0)$ pode ser analisada a partir da equação 17, que aborda a intensidade inicial como função do número de objetos espalhadores (N),

da diferença eletrônica entre as fases ($\rho_m - \rho_o$), e do volume médio (V_0) destes objetos:

$$I(0) = N(\rho_m - \rho_o)^2 V_0^2 \quad (17)$$

É possível observar inicialmente uma região linear ($t < 6$ minutos), em seguida um rápido aumento na intensidade de espalhamento ($0 < I_0 < 0,065$) até 30 minutos de reação, seguida de uma diminuição na taxa de crescimento ($0,065 < I_0 < 0,085$) nos 90 minutos restantes. Este comportamento confere à curva uma forma sigmoide (S) assimétrica que pode ser relacionada com os mecanismos de nucleação, formação e crescimento.

Figura 3.17- Intensidade espalhada no ponto inicial (I_0) versus tempo de reação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

O comportamento de I_0 em função do tempo é compatível com o observado nas Figuras 3.13 e 3.15: nos tempos inferiores aos 6 minutos observa-se o aumento de N ao qual atribuímos o processo de nucleação das partículas. No intervalo de tempo entre 6 minutos e 30 minutos ocorre nucleação e crescimento (aumento de N e V), simultaneamente. O ponto observado em 15 minutos ($I_0 \approx 0,03$) é um ponto de inflexão que pode ser interpretado da seguinte forma: a nucleação deixa de ser o mecanismo predominante e o crescimento assume este papel, comportamento este similar ao que ocorre em uma titulação ácido/base em que o ponto de equivalência

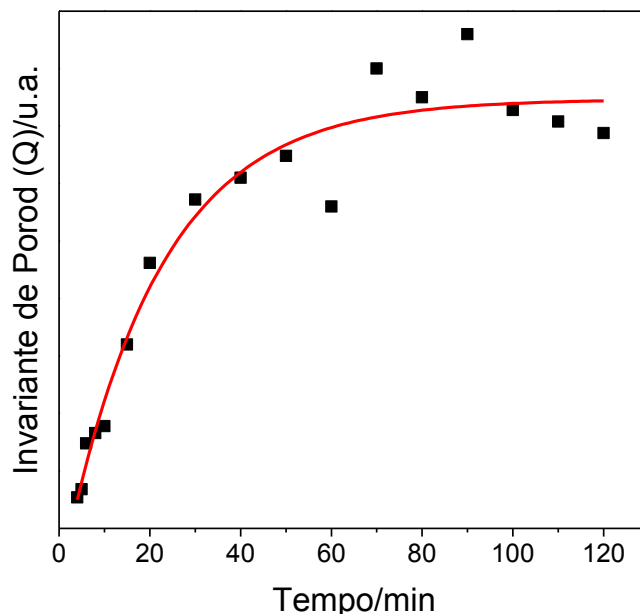
evidencia a espécie que passa a ser predominante na reação. A partir dos 30 minutos (nos 90 minutos restantes) as partículas crescem (aumento de V) por um processo agregativo.

Processos de crescimento ocorrem sem afetar de forma significativa o valor do invariante de Porod (Q). O invariante de Porod, também denominado integral de espalhamento no espaço recíproco pode ser descrito como:

$$Q = (2\pi)^3 V \varphi_1 \varphi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \quad (18)$$

assim, o invariante de Porod (Q) depende da diferença de densidade de eletrônica $(\rho_1 - \rho_2)^2$ do volume (V) ocupado pelas duas fases $(\varphi_1 \varphi_2)$, e independe da configuração geométrica. Em uma transformação estrutural em que estas duas grandezas (diferença de densidade de eletrônica e volume) se mantêm constante, a forma da curva de intensidade de espalhamento varia, mas Q permanece constante [71]. Na Figura 3.18 foram plotados os valores do invariante de Porod (Q) em função do tempo de reação e o ajuste desta curva.

Figura 3.18 - Invariante de Porod (Q) em função do tempo de reação.

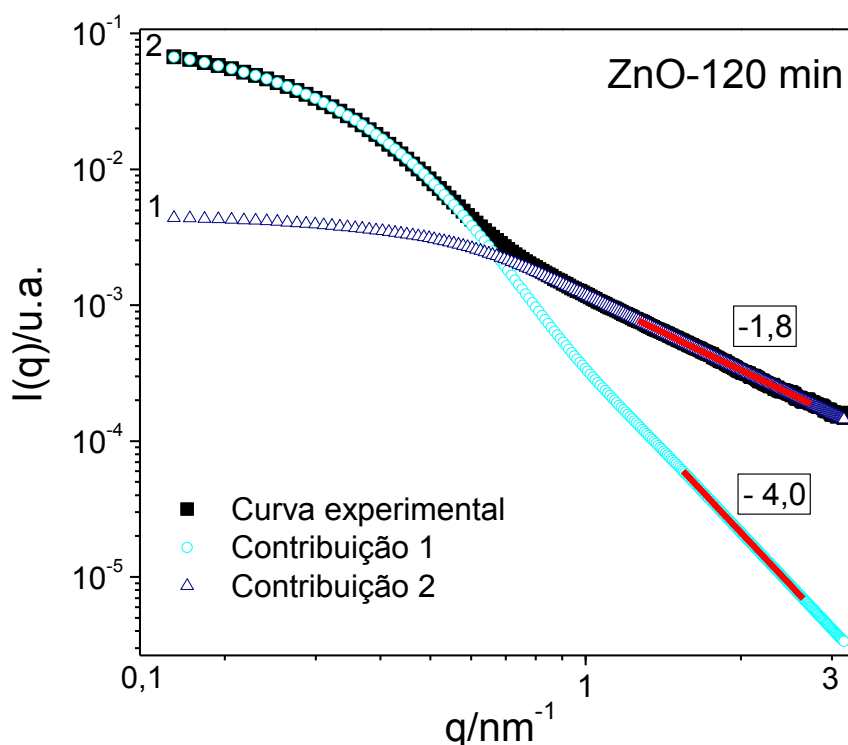


Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar que o invariante de Porod (Q) apresenta um aumento rápido no início da reação (30 minutos) e a partir deste tempo passa a predominar um comportamento constante, o que está de acordo com a sua definição e a relação com processos de crescimento de partículas, embora a dispersão dos pontos em torno da curva seja elevada.

O tratamento das curvas de SAXS com o software SASFit permitiu estabelecer que as curvas experimentais são na realidade compostas por duas contribuições, como mostrado na Figura 3.19 utilizando como exemplo a curva obtida aos 120 minutos de reação. A contribuição 1 é devido a agregação de clusters (estruturas fractais) limitada pela difusão, a inclinação da reta (-1,8) confirma esta possibilidade já que este é o valor teórico proposto para este mecanismo. A contribuição 2 é devido a presença de partículas densas com superfícies externas lisas e bem definidas, o que é caracterizado pela inclinação da reta (-4) na região de Porod (altos valores de q). Este mesmo estudo foi realizado para todas as curvas de SAXS.

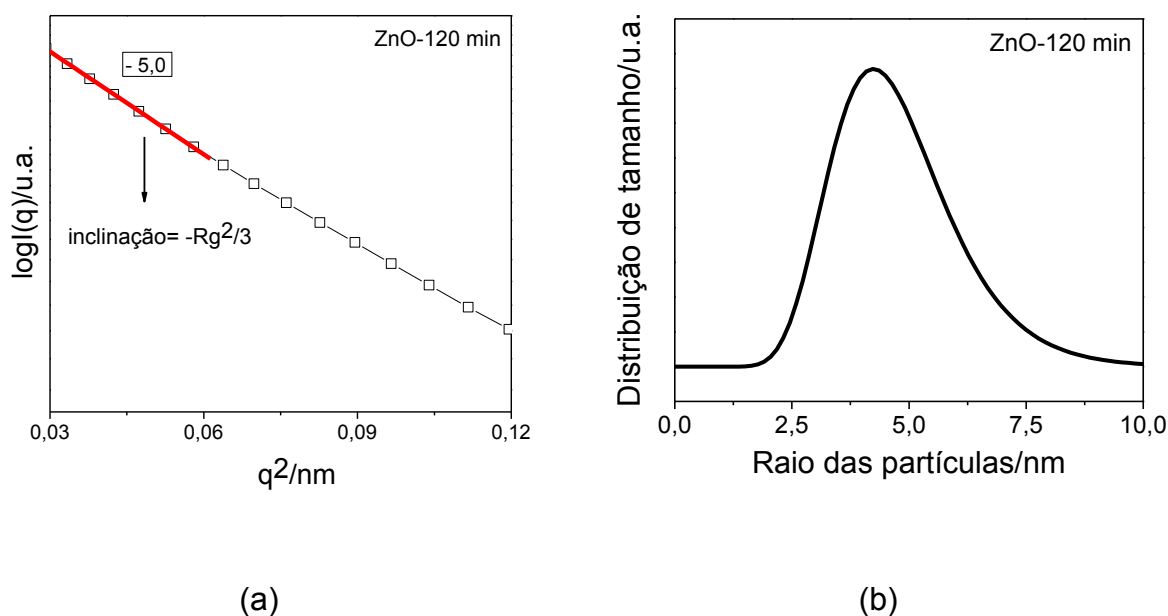
Figura 3. 19 - Tratamentos da curva de SAXS utilizando software SASFit para o tempo de 120 minutos de reação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Aplicando a lei de Guinier a curva da contribuição 2 (partículas) nos permite plotar um gráfico de $\log I(q) \times q^2$ cujo comportamento linear é esperado para um sistema diluído de partículas esféricas dispersas no solvente e a inclinação desta dessa reta é referente ao raio de giro destas partículas. A curva na Figura 3.20(a) nos indica a presença da região linear em baixos valores de q ($q^2 < 0,12 \text{ nm}^{-2}$), com uma inclinação característica de partículas com raio de giro médio de 5,0 nm. Desta mesma curva foi calculada a distribuição de tamanho das partículas em função do raio das partículas. Como pode ser observado no gráfico da Figura 3.20(b) aos 120 minutos de reação se tem a presença de partículas com tamanho médio de 5,0 nm.

Figura 3.20 – (a) Aplicação da lei de Guinier para a obtenção do tamanho médio do raio de giro das partículas; (b) distribuição de tamanho das partículas em função do raio das partículas utilizando software SASFit para a curva no tempo de 120 minutos de reação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as curvas referentes às 2 contribuições aplicadas às curvas da Figura 3.15, foi possível obter outras informações referentes à estrutura, ao tamanho e o mecanismo de agregação das partículas no meio reacional conforme discutido na Figura 2.4, que são de fundamental importância para compreensão do nosso sistema. Estes valores estão apresentados na Tabela 3.2, obtidos pelas equações (7) e (8).

Os valores teóricos de dimensão fractal (D_f) são obtidos através da equação matemática (19):

$$D_f = \frac{\ln N}{\ln L} \quad (19)$$

em que N é o número de geradores e L a razão de auto-similaridade. Estes valores são comparados com os valores experimentais de D_f , obtidos da inclinação da reta na região de Porod (ajuste em vermelho na Figura 3.15).

Tabela 3.2 - Relação entre os valores teóricos e experimentais de D_f e destes com o R_g das partículas obtidos por SAXS em função do tempo.

| Curva | Tempo (min) | N | L | Inclinação (D_f) (teórica) | Inclinação (D_f) (exper.) | R_g (fractais) (nm) | R_g (partículas) (nm) |
|-------|-------------|---|---|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| 1 | início | 1 | 1 | 0 | - | 0,37 | - |
| 2 | 15 | 2 | 2 | - 1,00 | - 1,01 | 0,98 | 5,93 |
| 3 | 30 | 3 | 2 | - 1,58 | - 1,58 | 1,22 | 5,47 |
| 4 | 70 | * | * | - 1,80 | - 1,80 | 1,42 | 5,60 |
| 5 | 120 | * | * | - 1,80 | - 1,86 | 1,58 | 5,63 |

*tempo relacionado ao crescimento pelo mecanismo (DLCA) o que independe de N e L

Fonte: Elaborada pelo autor.

O valor de zero para D_f é característico de sistemas unidimensionais, ou seja, número de geradores ($N = 1$) e a razão de auto-similaridade ($L = 1$), extrapolando para uma reação química, podemos relacionar com a formação de núcleos (estruturas primárias) dispersos no meio reacional. Como há uma perda de tempo entre a injeção da amostra e a primeira leitura, não foi possível obter a inclinação experimental zero.

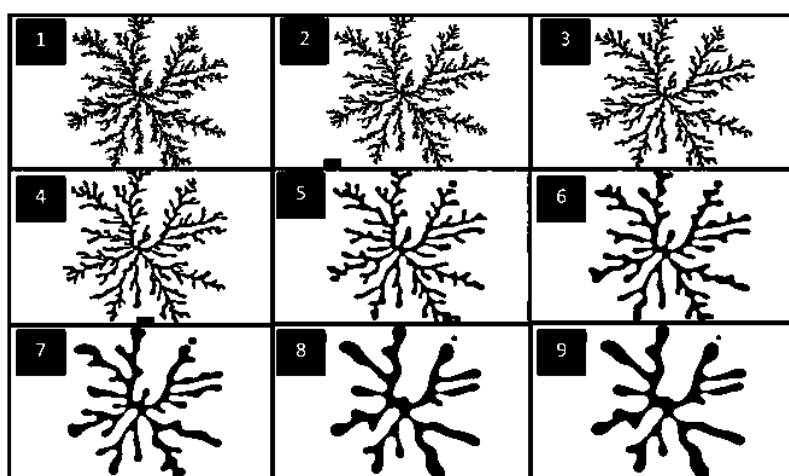
Conforme ocorre a aproximação destes núcleos tanto pelo aumento do número como pela difusão destes no solvente, há um aumento no valor da dimensão fractal. A curva 2 (15 minutos) apresenta uma inclinação ($D_f = 1$) teórica e experimental referente a $N = 2$ e $L = 2$, ou seja, temos duas estruturas que se ligam. Este é o mesmo tempo (15 minutos) em que observamos o ponto de inflexão da curva de $I_0 \times$

tempo na Figura 3.17, em que o crescimento passa a ser o processo predominante da reação. A curva 3 (30 minutos) da Figura 3.15 apresenta uma inclinação ($D_f = 1,58$) teórica e experimental referente a $N = 3$ e $L = 2$, ou seja, mais uma estrutura primaria se ligou a estrutura formada na etapa anterior e que esta está crescendo.

A partir de 30 minutos a inclinação da reta assume um valor de 1,8 que é característico de estruturas fractais, que se agregam segundo o modelo DLCA permanecendo assim até o fim da reação, o que está de acordo com os outros resultados discutidos até então. Os valores do raio de giro (R_g) das estruturas fractais e o das partículas foram obtidos em todas as etapas da síntese considerando a região de Guinier citada na equação 7. O método aplicado não permitiu o calculo de R_g no tempo inicial, por isto assumimos o valor teórico ($\approx 0,32\text{nm}$) da molécula do precursor, no restante do tempo foi possível obter estes valores, através do tratamento de dados. Para os fractais há um aumento no raio de giro com o tempo, o que já seria previsível em função das outras análises realizadas, tanto por SAXS como por UV-visível.

Um cenário possível para o aumento do raio de giro dos fractais é apresentado nos quadros de 1-9 da Figura 3.21, que mostra a evolução de uma estrutura fractal. Lipshtat [72] *et. al.* em trabalhos com simulação da agregação de clusters fractais por *coarsening* descrevem o crescimento das estruturas maiores a custa das estruturas menores em função do tempo, sendo que a estrutura global dos agregados permanece inalterada.

Figura 3.21 - Evolução de um agregado fractal por coarsening em função do tempo [72].



Fonte: Adaptado da referência 72.

O raio de giro é obtido pela relação de Guinier quando se tem um patamar bem definido nas curvas de SAXS, na região de baixos valores de q , geralmente se estabelece $q < 1/\xi$ como a região de Guinier. Em nossas curvas experimentais o patamar está começando a se formar o que exige cautela em estabelecer a presença de estruturas fractais.

É preciso ressaltar que os valores encontrados de raio de giro para os dados de SAXS não seguem os mesmos padrões de tamanho das partículas obtidos para os dados de UV-visível conforme mostrado por Caetano et.al [33] ; há um claro desvio entre os dois métodos aplicados. Os autores propõem que as partículas observadas por SAXS são na verdade agregados de quantum dots de ZnO observados por UV-visível, sendo esta a razão para os desvios encontrados na distribuição de tamanho das partículas estudadas.

Nos Apêndices deste trabalho estão os tratamentos de dados de SAXS complementares realizados com a curva experimental e com as duas contribuições (estruturas fractais e partículas). No Apêndice A estão todos os passos para o tratamento de dados pelo software Sasfit. No Apêndice B estão os gráficos e tabelas das variações temporais da Intensidade inicial; raio giro; Volume de Porod; Raio de Porod; relação Área/Volume e invariante de Porod obtidos a partir do tratamento de dados. Todos mostram as tendências de cada contribuição e confirmam o que foi discutido até aqui; por se tratar de tratamentos complementares não foram discutidos mais profundamente no texto.

3.7 - Dependência da rota de síntese com a variação do pH

Um teste qualitativo com medidas de pH foi realizado durante a síntese de nanopartículas de ZnO. Inicialmente a solução precursora e o catalisador apresentam valores de pH em 6,70 e 12,35, respectivamente. Em um volume de 50 mL de precursor foram adicionados, de 1 mL em 1 mL, o catalisador LiOH até um volume total de 10 mL e medido o pH a cada nova adição. As variações de pH a cada mL adicionado estão agrupados na Tabela 3.3.

É possível observar, conforme o esperado, que o pH (6,70) aumenta a medida que mais LiOH é adicionado à solução precursora. Ao final de 10 mL de LiOH adicionado no meio reacional o pH se elevou para 7,40. Este pH continuou a ser monitorado durante a reação e as medidas estão na Tabela 3.4. Os dados indicam

que durante as etapas de formação e crescimento (60 minutos), o pH permanece praticamente constante, em torno de 7,3. A este fato atribuímos o consumo de grupos hidroxila (OH^-) na formação de um complexo intermediário durante a reação de formação de ZnO. Outra possibilidade é a ocorrência de um efeito tampão devido a presença de ácido acético no meio reacional, que é formado durante a obtenção do precursor como mostrado na equação 11.

Uma medida de pH feita após 24 horas de reação evidencia um aumento do pH (8,83), que pode estar associado com a liberação dos grupos OH^- ao meio reacional, após ter catalisado as reações de formação de ZnO.

Tabela 3.3 - Variação do pH em função do volume de base adicionada.

| Volume (mL) | pH | mV |
|--------------------------------|-------|------|
| Precursor inicial = 50,0 | 6,70 | 13 |
| LiOH inicial = 10,0 | 12,35 | -302 |
| Volume adicionado de LiOH (mL) | | |
| 1 | 7,0 | -4 |
| 2 | 7,20 | -16 |
| 3 | 7,30 | -21 |
| 4 | 7,36 | -24 |
| 5 | 7,40 | -26 |
| 6 | 7,42 | -27 |
| 7 | 7,43 | -28 |
| 8 | 7,44 | -29 |
| 9 | 7,42 | -27 |
| 10 | 7,40 | -26 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3.4 - Variação do pH em função do tempo de reação.

| Tempo (min) | pH | mV |
|-------------|------|-----|
| 5 | 7,35 | -24 |
| 10 | 7,34 | -23 |
| 15 | 7,37 | -25 |
| 30 | 7,41 | -27 |
| 60 | 7,42 | -27 |
| 1440 | 8,83 | -61 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

O acompanhamento da evolução do pH também foi realizado na presença de azul de bromotimol (BTB), um indicador de pH que em solução ácida é amarelo, em solução neutra é verde e em solução básica é azul. O azul de bromotimol foi escolhido porque seus pontos de viragem ocorrem numa faixa estreita de pH, assim como os valores observados com o pHmetro.

Na Figura 3.22 é mostrada a evolução nas cores da suspensão em função do tempo de reação e da quantidade de base adicionada. Há uma clara concordância entre os dados medidos e a evolução nas cores da solução, partindo do amarelo (ácido), passando pelo verde (neutro) e chegando ao azul (básico).

Estes dados de pH serão utilizados como suporte para as análises e a proposta de mecanismo de reação para a formação de ZnO apresentado na Figura 3.23.

Figura 3.22 - Evolução das cores na suspensão de ZnO em função do tempo de reação na presença de indicador ácido-base.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A química orgânica prevê reações de substituição nucleofílicas catalisadas por base em presença de água, formando um nucleófilo (Nu:) que ataca um substrato R-L, em que R é um eletrófilo e L o grupo de saída, conforme equação 20:

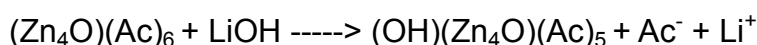


Para as reações de formação de ZnO o OH^- é um bom nucleófilo enquanto CH_3COO^- um bom grupo de saída, entretanto, a dificuldade em propor um mecanismo consistente com os que gerem a química orgânica é o número de ligações dos átomos presentes no precursor; o Zn faz 4 ligações com $\text{O}_{\text{central}}$ e o O

do acetato faz 3 ligações em vez de 2 ligações cada um, conforme suas valências bem conhecidas na química clássica.

Nas etapas de 1 a 4 abaixo propomos possíveis reações de hidrólise e condensação para formação e crescimento de ZnO, embora a literatura seja divergente nesse aspecto [28,34]. Consideremos que na etapa 1 o $Zn_4O(Ac)_6$ é atacado pelo nucleófilo (OH^-) formando um complexo intermediário $(OH)(Zn_4O)(Ac)_5$ liberando CH_3COO^- que pode se estabilizar facilmente por ressonância e/ou se ligar ao Li^+ no meio reacional. Na etapa 2 ocorre uma reorganização entre duas moléculas de $(OH)(Zn_4O)(Ac)_5$, formando $(Zn_7O_2)(Ac)_{10}$ e liberando $Zn(OH)_2$. O Zn^{2+} do $Zn(OH)_2$ pode reagir com CH_3COO^- formando o $Zn(Ac)_2$ observado por UV-visível. Os grupos OH^- permanecem no meio reacional agindo em novas reações de hidrólise (etapas 3 e 4), o que explicaria o pH constante (7,3) durante as reações e ao final estes grupos OH^- se ligam ao Li^+ reestabelecendo o catalisador LiOH elevando o pH para 8,83, conforme mostram as medidas após 24 horas de reação. O pH tem um forte efeito sobre a cinética das reações do processo sol-gel, um pH mais elevado induz á uma quantidade maior de reações de hidrólise e condensação, levando há uma alta taxa de crescimento.

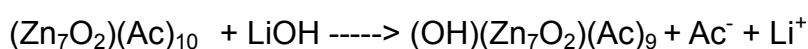
1) Hidrólise:



2) Condensação:



3) Segunda hidrólise:



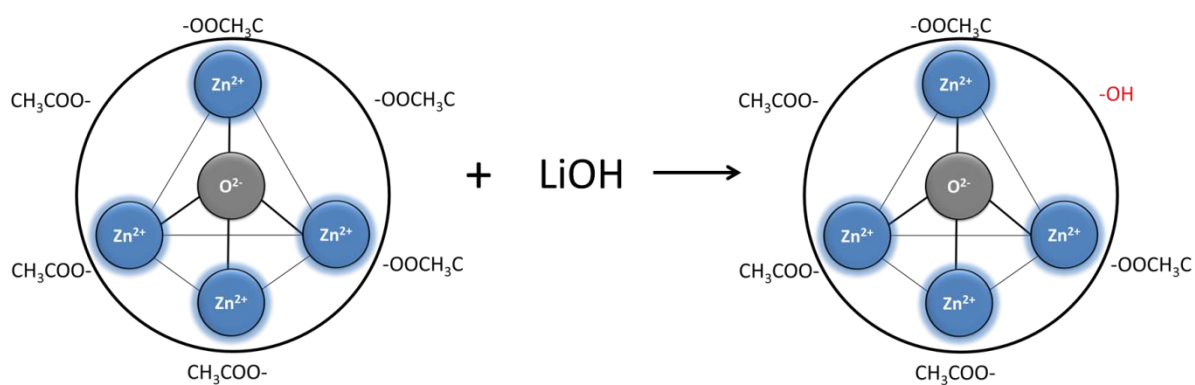
4) Segunda condensação:



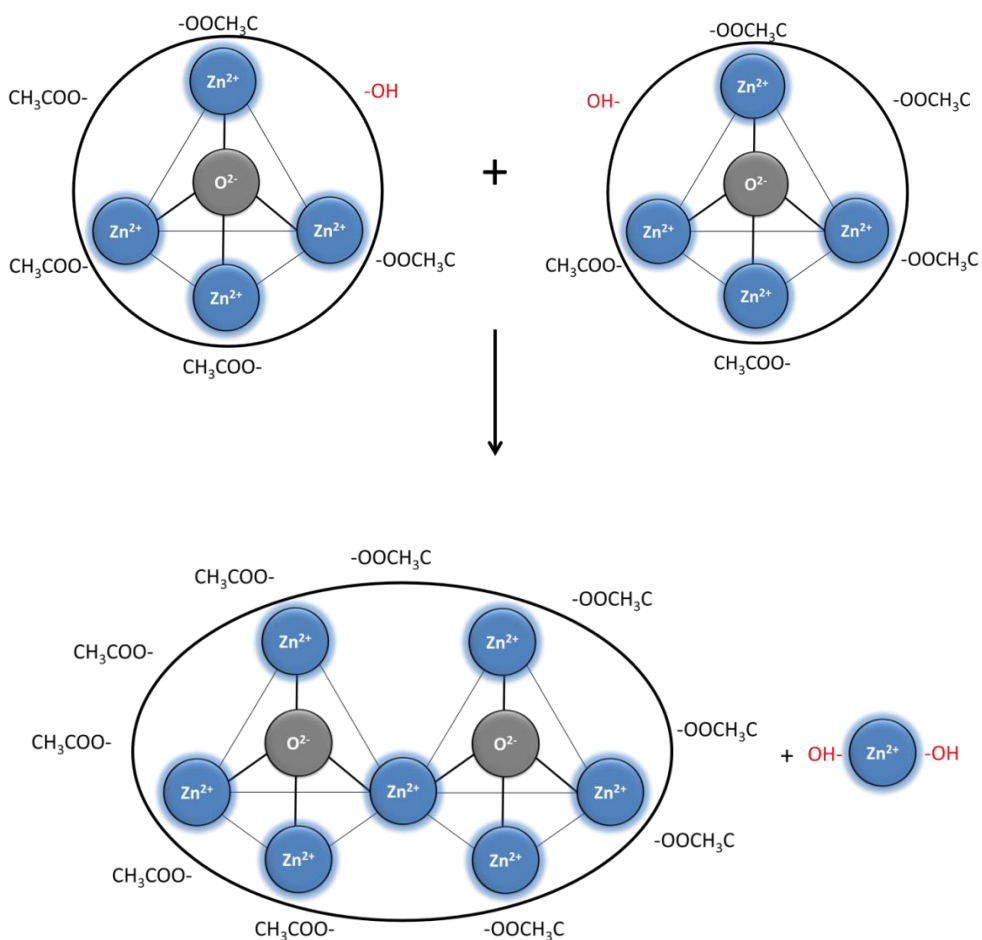
Ressaltamos que este caminho é uma forma pela qual a estrutura tetraédrica mantém a sua identidade (Zn formando 4 ligações com O e vice-versa) e seus sítios de ligação, que são os grupos CH_3COO^- externos que podem ser substituídos por grupos OH^- levando á um contínuo processo de formação e crescimento conforme mostrado na Figura 3.23. O círculo externo aos tetraedros é uma representação das cargas positivas geradas pelos Zn^{2+} o que manteria CH_3COO^- ligado à molécula por interação eletrostática.

Figura 3.23 - Sugestão de mecanismo de reação durante a formação de nanopartículas de ZnO.

1 – Hidrólise

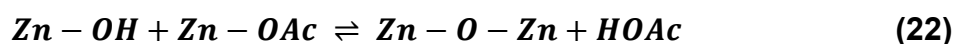
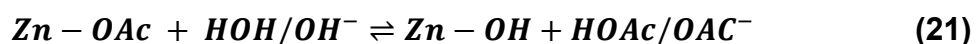


2 – Condensação



Fonte: Elaborada pelo autor.

Meulenkamp propõe um mecanismo em que a reação parte de um complexo formado por Zn^{2+} e acetato, que é susceptível de ocorrer, denominada como Zn-OAc. A formação de ZnO se dá pela adição da base em presença de água, originando a espécie Zn-OH na reação de hidrólise (21). Na etapa de condensação (22) o Zn-OH reage com o Zn-OAc formando Zn-O-Zn [28].



A taxa de crescimento das partículas é governada pela concentração dos precursores ou espécies dissolvidas e pela sua reatividade, a qual depende do número de átomos da superfície da partícula, e da composição da solução. A natureza das espécies dissolvidas durante o crescimento contínuo não é conhecida.

A água pode ter papéis variados no mecanismo de reação. É possível aumentar a concentração de espécies Zn^{2+} dissolvidas; sais de zinco são geralmente mais solúveis em água do que em etanol. Ela também aumenta a atividade de todas as espécies [28].

É importante ressaltar que estas etapas iniciais de formação e crescimento de ZnO permanecem obscuras e tentativas de se propor um mecanismo requerem empenho. Nesse sentido segue a busca por um mecanismo que seja coerente quanto a neutralidade de cargas, levando em conta a questão estrutural e molecular além de ser sustentável em relação ao crescimento da rede para formar o ZnO com uma estrutura do tipo wurtzita.

3.8 - Proposta de modelo

Considerando as observações descritas até o momento foi elaborada uma proposta de mecanismo para as reações de formação e crescimento de ZnO.

Inicialmente se tem o precursor formado pela espécie $Zn_4O(Ac)_6$ de geometria tetraédrica, cuja distância lateral de ligação Zn-Zn (L_{Zn-Zn}) é 0,32 nm. Após a adição do catalisador (LiOH), inicia-se o processo de nucleação de nanopartículas de ZnO que dura aproximadamente 6 minutos.

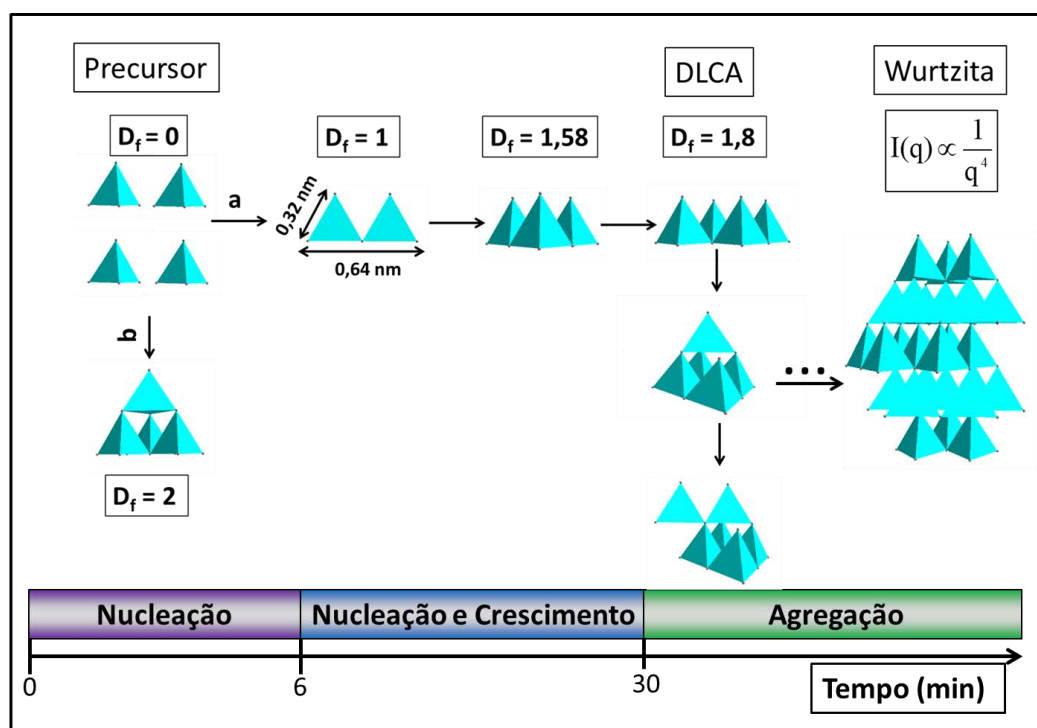
Entre 6 e 30 minutos estas partículas começam a agregar-se em clusters pelos vértices de ligação dos tetraedros, a cada espécie que se agrega ocorre a liberação de $Zn(Ac)_2$ destes vértices, a medida que o tempo de reação avança diversas

estruturas são formadas. Este rearranjo de interface é compatível com o modelo de agregação orientada obtida pela evolução do raio³ na Figura 3.6 obtido das medidas de UV-visível.

Um caminho possível é o denominado de “a” na Figura 3.24, nele a espécie formada possui uma distância lateral de ligação (L_{Zn-Zn}) de 0,64 nm e dimensão fractal igual a 1, referente ao alinhamento de 2 tetraédros.

Este processo de agregação ocorre continuamente nos vértices de cada tetraédro, avaliado através do aumento no valor da inclinação da reta na região 3 das curvas de SAXS como mostrado nas Figuras 3.13 e 3.15, cujos valores estão apresentado na Tabela 3.2. Após 30 minutos, há uma alteração tanto nas curvas de UV-visível como nas curvas de SAXS, ambas alterações são compatíveis com o modelo de crescimento de *Ostwald ripening* comprovado pela alteração no valor de D_f que vai de -1.58 para -1.8 que é o valor teórico para o mecanismo DLCA.

Figura 3.24 - Simulação da nucleação e crescimento das estruturas fractais de ZnO a partir uma estrutura primária formada por tetraedros $Zn_4O(Ac)_6$.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Aos 120 minutos de reação os resultados de SAXS tratados isoladamente na Figura 3.19, mostram duas contribuições, uma relacionada ao processo de agregação que contínua a ser DLCA com D_f mantido em -1.8 e outra relacionada a formação de

partículas caracterizada pela inclinação -4 na curva da contribuição 2.

Outro caminho é apresentado em “b”, proposto por Spanhel [34], em que 4 $Zn_4O(Ac)_6$ se agregam formando $Zn_{10}O_4(Ac)_{12}$, com a saída de 6 $Zn(Ac)_2$ discutido no item 1.8 da Introdução. No entanto, estes estudos se sustentam a partir de dados isolados (sem acompanhamento *in situ* da síntese) de UV-visível e SAXS, que mostram valores da banda de absorção referentes as 4 primeiras espécies, denominados “magic cluster”. Por este modelo espera-se um comportamento bastante diferente dos espectros de absorbância e das curvas de SAXS durante a cinética de crescimento.

As bandas de absorção referentes a todas as espécies deveriam “aparecer” nos espectros, sendo que quando uma espécie fosse formada, o espectro deveria aumentar de intensidade, até que outra espécie maior fosse formada, ocorrendo um único deslocamento para maiores comprimentos de onda.

Nossos espectros experimentais no UV-visível mostram um aumento de intensidade e um deslocamento contínuo por todo o tempo, portanto não é possível dizer nada a respeito de “magic cluster”. Essa diferença dos espectros e por tanto das espécies formadas deveria aparecer nos resultados de SAXS, com $D_f = 2$ para a espécie formada no “caminho b”. Entretanto este valor não foi obtido em nenhum momento para nossos dados.

Capítulo 4

Síntese e caracterização de ZnO
dopado com cobre

4 - SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO DOPADO COM COBRE

O objetivo deste capítulo é estabelecer uma rota de síntese na qual o óxido de zinco é dopado com cobre e avaliar a influência do dopante nos mecanismos de formação e crescimento das nanopartículas em suspensão .

Como dopantes foram utilizados acetato de cobre (II) monohidratado [Cu(CH₃COO)₂·H₂O] e nitrato de cobre (II) [Cu(NO₃)₂·2,5H₂O] variando a concentração dos mesmos. A rota de síntese foi modificada com o acréscimo de dopantes a base de cobre a fim de obter o controle do tamanho e morfologia das nanopartículas de ZnO.

4.1 - Procedimento experimental

A etapa inicial da síntese segue a metodologia proposta por Spanhel e Anderson [26] no preparo do precursor. Ao precursor foram adicionadas quantidades pré-determinadas de dopante, de forma que contenha uma relação Zn/Cu de 0,1%; 0,25%, 0,5%; 0,75% e 1,0%. A terceira etapa é o acréscimo de catalisador (LiOH), de 1 em 1 mL conforme descrito em 3.1. As quantidades absolutas de cada espécie presente na síntese estão resumidas nas Tabelas 4.1 e 4.2.

4.2 - Cálculos para dopagem de ZnO

4.2.1 - Quantidade de zinco presente na solução precursora

Massa Molar do acetato de zinco dihidratado [Zn(Ac)₂·2H₂O] = 219,49 g.mol⁻¹

Massa Molar do Zn = 65,4 g.mol⁻¹, ou seja, 30% do acetato de zinco dihidratado é composto de zinco

Concentração da solução precursora = 0,05 mol.L⁻¹

Volume de precursor usado na síntese = 0,05 L

Número de mols do precursor = 2,5 X10⁻³ mols

Como 30% é composto de Zn, então 7,5 X10⁻⁴ mols é referente ao Zn.

Logo 1% de zinco = 7,5 X10⁻⁶ mols.

Sabendo-se deste valor (7,5 X10⁻⁶ mols) para 1 % de zinco as outras quantidades de dopante são obtidas através da diminuição no volume da solução dopante utilizada.

4.2.2 - Rota para o preparo de 20 mL de solução de acetato de cobre (II) monohidratado [Cu(CH₃COO)₂.H₂O]

Massa Molar do acetato de cobre (II) monohidratado [Cu(CH₃COO)₂.H₂O] = 199,9 g.mol⁻¹

Massa utilizada = 0,094 g

Número de mols = 4,70 x 10⁻⁴ mols

Concentração da solução = 0,023 mol.L⁻¹

Número de mols de [Cu(CH₃COO)₂.H₂O] em 1 mL = 2,35 x 10⁻⁵ mols

Número de mols de Cu²⁺ em 1 mL de solução dopante = 7,5 x 10⁻⁶ mols que é a quantidade referente a 1% de Zn na solução precursora.

Na Tabela 4.1 são mostradas as proporções referentes a cada um dos reagentes presentes na síntese de ZnO dopado com cobre a partir de acetato de cobre (II) monohidratado .

Tabela 4.1- Proporções dos reagentes na síntese de ZnO.

| | Amostra | Reagente 1 (Precursor) (mL) | Reagente 2 (Dopantes) (mL) | Catalisador (LiOH) (mL) |
|---|----------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1 | ZnO | 50,0 | ----- | 10,0 |
| 2 | ZnO-CuAc-1,00% | 50,0 | 1,00 | 10,0 |
| 3 | ZnO-CuAc-0,75% | 50,0 | 0,75 | 10,0 |
| 4 | ZnO-CuAc-0,50% | 50,0 | 0,50 | 10,0 |
| 5 | ZnO-CuAc-0,25% | 50,0 | 0,25 | 10,0 |
| 6 | ZnO-CuAc-0,10% | 50,0 | 0,10 | 10,0 |

Fonte: Elaborada pelo autor

Observação: o código utilizado na Tabela 4.1 será usado para nos referirmos as amostras, sendo assim, a amostra ZnO-CuAc-1,0% é composta pelo precursor [Zn₄O(CH₃CO₂)₆], fonte de cobre [Cu(CH₃COO)₂.H₂O] na quantidade de 1% de cobre em relação a quantidade de zinco e pelo catalisador [LiOH], sendo que este padrão foi utilizado para anomenclatura de todas as amostras.

4.2.3 - Rota para o preparo de 20 mL de solução de nitrato de cobre (II) [Cu(NO₃)₂·2,5H₂O]

Massa Molar do nitrato de cobre (II) [Cu(NO₃)₂·2,5H₂O] = 232,58 g.mol⁻¹

Massa utilizada = 0,126 g

Número de mols = 5,41 x 10⁻⁴ mols

Concentração da solução = 0,027 mol.L⁻¹

Número de mols [Cu(NO₃)₂·2,5H₂O] em 1 mL = 2,70 x 10⁻⁵ mols

Número de mols de Cu²⁺ em 1 mL solução dopante = 7,5 x 10⁻⁶ mols que é a quantidade referente a 1% de Zn na solução precursora.

Na Tabela 4.2 são mostradas as proporções referentes a cada um dos reagentes presentes na síntese de ZnO dopado com cobre a partir de nitrato de cobre (II).

Tabela 4.2- Proporções dos reagentes na síntese de ZnO.

| | Amostra | Reagente 1 (Precursor) (mL) | Reagente 2 (Dopantes) (mL) | Catalisador (LiOH) (mL) |
|---|-----------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1 | ZnO-CuNit-1,00% | 50,0 | 1,00 | 10,0 |
| 2 | ZnO-CuNit-0,75% | 50,0 | 0,75 | 10,0 |
| 3 | ZnO-CuNit-0,50% | 50,0 | 0,50 | 10,0 |
| 4 | ZnO-CuNit-0,25% | 50,0 | 0,25 | 10,0 |
| 5 | ZnO-CuNit-0,10% | 50,0 | 0,10 | 10,0 |

Fonte: Elaborada pelo autor

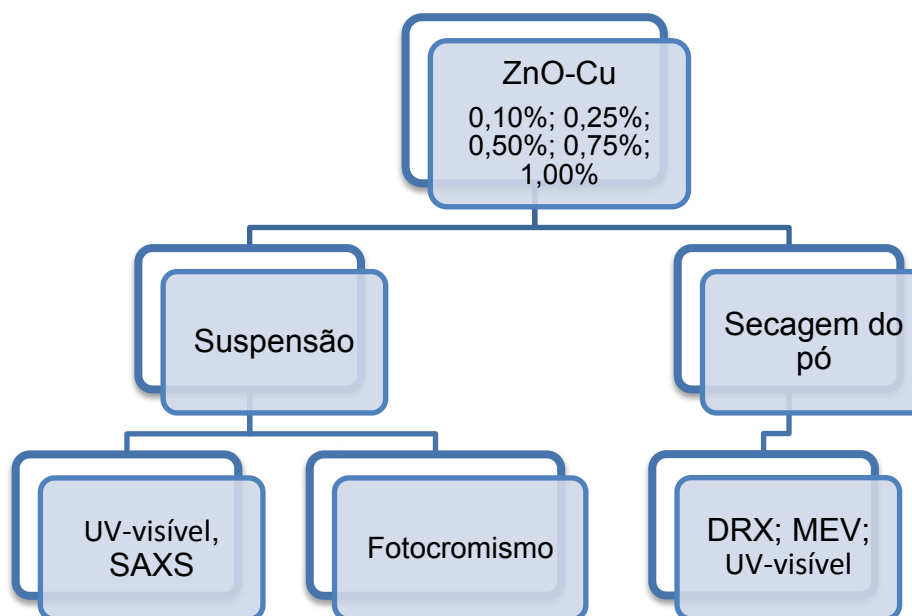
Observação: o código utilizado na Tabela 4.2 será usado para nos referirmos as amostras, sendo assim, a amostra ZnO-CuNit-1,0% é composta pelo precursor [Zn₄O(CH₃CO₂)₆], fonte de cobre [Cu(NO₃)₂·2,5H₂O] na quantidade de 1% de cobre em relação a quantidade de zinco e pelo catalisador [LiOH], sendo que este padrão foi utilizado para a nomenclatura de todas as amostras.

Estes compostos de cobre (acetato e nitrato) foram escolhidos porque o acetato é um ião comum à reação de partida (acetato de zinco) e o nitrato apresenta água em suas moléculas, sendo estes fatores de influência na síntese de ZnO.

No fluxograma da Figura 4.1 estão apresentados a quantidade de cobre presente em cada amostra (0,10%; 0,25%; 0,50%; 0,75%; 1,00%), a fase que foi

analisada (suspensão, pó) e as técnicas experimentais utilizadas nas medidas realizadas em cada uma destas fases.

Figura 4.1 - Fluxograma esquemático das etapas experimentais realizadas com as amostras de ZnO dopadas cobre.



Fonte: Elaborada pelo autor.

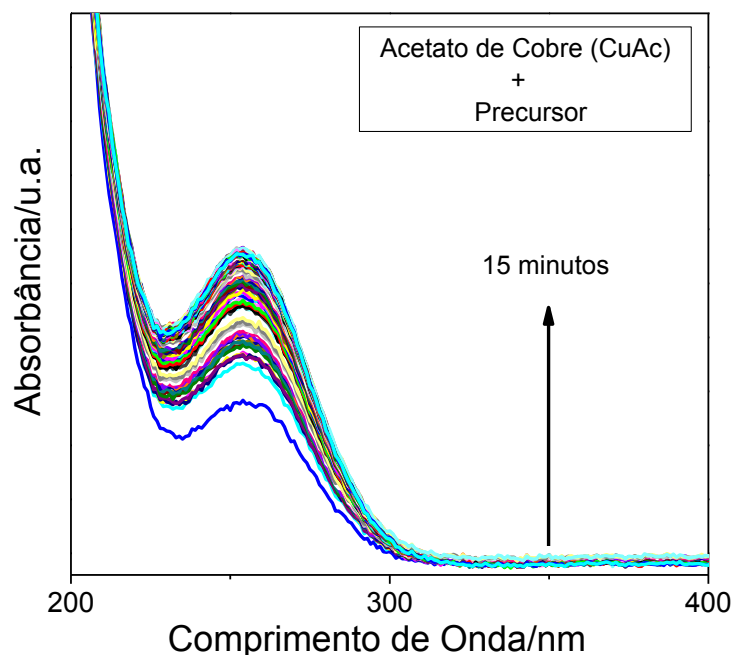
4.3 - Resultados e Discussão

4.3.1 - Preparação e Caracterização de ZnO dopado com cobre a partir de acetato de cobre(II) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$

Primeiramente foram analisadas a interação do dopante (acetato de cobre(II) monohidratado) com o precursor (oxiacetato de zinco), sem que o catalisador (LiOH) fosse acrescentado no meio reacional.

A Figura 4.2 apresenta a evolução dos espectros na região do UV-visível (faixa espectral de 200 nm a 400 nm) para a reação entre acetato de cobre (II) e o precursor, sem catalisador, simulando a reação ZnO-CuAc-1%. É possível observar uma banda de absorção em 250 nm, característica do acetato de cobre (II), que aumenta de intensidade conforme o acetato de cobre (II) se solubiliza na solução precursora; após 15 minutos esse aumento é estabilizado e os espectros começam a se sobrepor sem que ocorram alterações significativas com o tempo. Na região de 225-200 nm ocorre um aumento intenso da absorbância que é característico do precursor, o oxiacetato de zinco.

Figura 4.2 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do acetato de cobre (II) e o precursor.



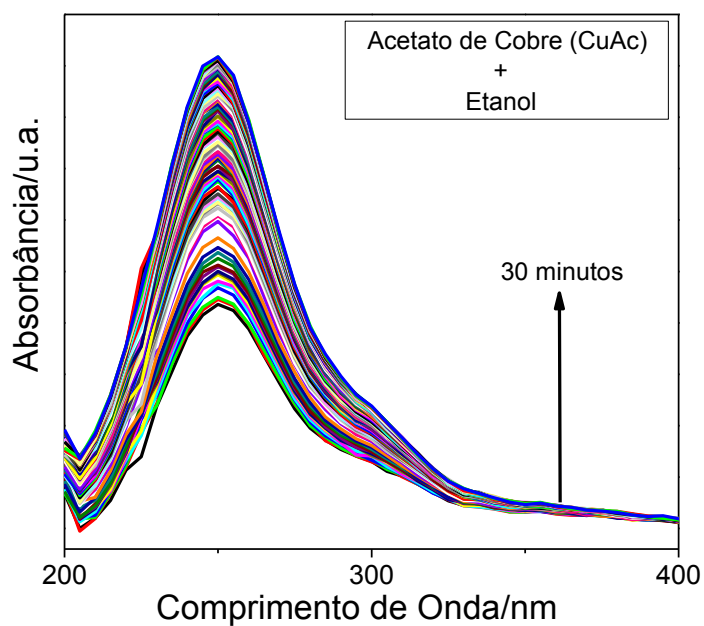
Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.3 mostra a evolução temporal da solubilização de acetato de cobre (II) em etanol puro. Diferentemente da reação anterior entre o precursor e o acetato de cobre (II), a intensidade da banda em 250 nm aumenta continuamente até que todo o acetato de cobre (II) esteja solubilizado e a reação atinja a estabilidade, o que ocorre em torno de 30 minutos, ou seja, a solubilização do acetato de cobre (II) em etanol demora o dobro do tempo para atingir a estabilidade do que na solução do precursor. Conforme o esperado não ocorre nenhuma alteração nos espectros na região 200-220 nm.

Os espectros coletados na região espectral de 200 nm a 500 nm após a adição de catalisador (LiOH) à solução de acetato de cobre (II) em etanol estão mostrados na Figura 4.4

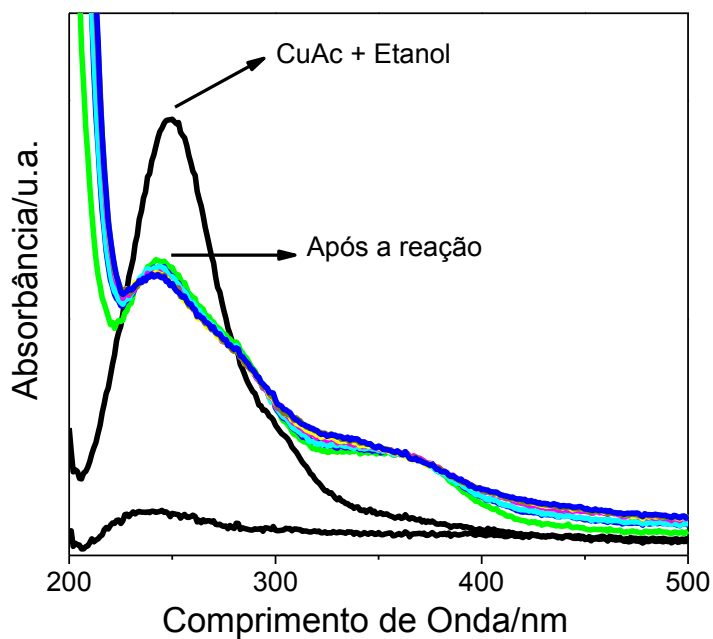
É possível observar que ocorre uma diminuição na intensidade da banda de absorção em 250 nm, característica do acetato de cobre (II) monohidratado, e que aparece uma banda na região de 350 nm e outra na região de 215 nm, indicando que a solução reage com o catalisador LiOH.

Figura 4.3 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações de acetato de cobre (II) com etanol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

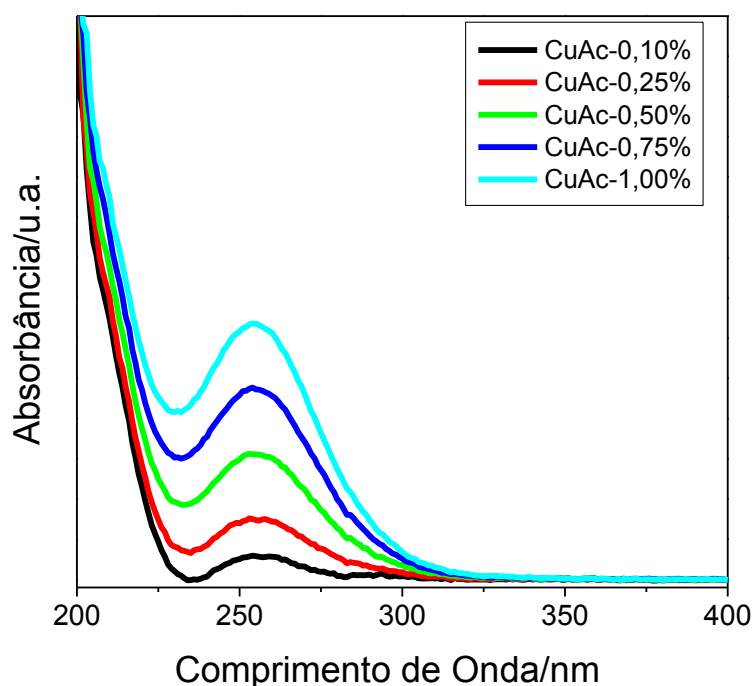
Figura 4.4 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do dopante acetato de cobre (II) com etanol e LiOH.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.5 apresenta os espectros da solução precursora após a adição de acetato de cobre (II) monohidratado (vide tabela 4.1). Verifica-se que a banda na região espectral de 250 nm aumenta com o aumento da concentração de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ em solução, o que é esperado nos resultados de espectroscopia de absorbância no UV-visível.

Figura 4.5 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do precursor com o acetato de cobre (II) em diferentes concentrações.



Fonte: Elaborada pelo autor.

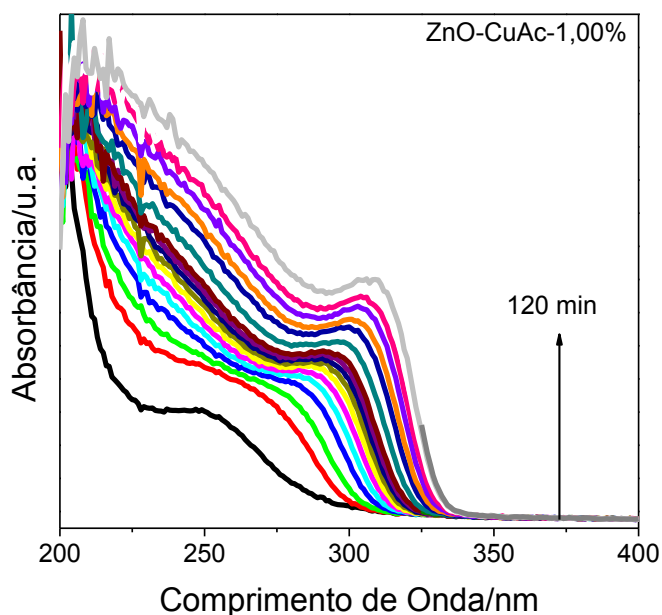
Nas soluções (precursor + dopante) mostradas na Figura 4.5 foram adicionados 10 mL do catalisador LiOH, e todas elas foram analisadas separadamente. As reações para obtenção de ZnO dopado com cobre foram monitoradas por espectroscopia de absorbância no UV-visível na região espectral entre 200 e 400 nm e por 120 minutos, a Figura 4.6 apresenta a evolução temporal dos espectros. Para exemplificar o procedimento de análise utilizaremos a reação ZnO-CuAc-1,00% mostrada na Figura 4.6(a).

Os espectros foram coletados a cada 5 segundos, e para montar essa figura foram selecionados espectros obtidos a cada 2 minutos nos primeiros 20 minutos da reação, e a cada 10 minutos nos 100 minutos restantes.

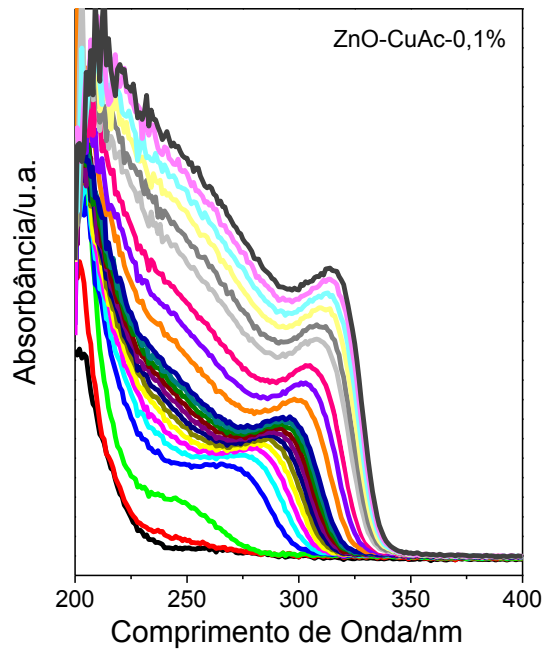
É possível observar que inicialmente obtemos apenas a banda em 250 nm, já discutida na Figura 4.2, e que sua intensidade aumenta enquanto a posição do máximo desloca-se para a região de maiores comprimentos de onda em função do tempo de reação. O deslocamento para a região de 310 nm indica que ocorre crescimento das partículas, enquanto o aumento da intensidade da absorbância evidencia o aumento da concentração do material estudado. Note que não observamos para estas reações a banda em 350 nm existente na reação entre etanol, dopante e catalizador relatada na Figura 4.4. Este comportamento é similar ao observado para a síntese do ZnO puro, discutido na Figura 3.5(b), o que sugere que o meio reacional tende para a formação de óxido de zinco dopado com cobre, sem a formação de outras espécies. Ressaltamos aqui que o deslocamento é da banda de ZnO em formação apesar de parecer que é banda do acetato de cobre já que elas ocupam a mesma região do espectro.

Os espectros das outras reações para formação de ZnO-CuAc-0,10%, ZnO-CuAc-0,25%, ZnO-CuAc-0,50% e ZnO-CuAc-0,75% estão mostrados nas Figuras 4.6: (b), (c), (d) e (e) respectivamente. Todas exibem um comportamento similar ao observado durante a reação para formação de ZnO-CuAc-1,00%.

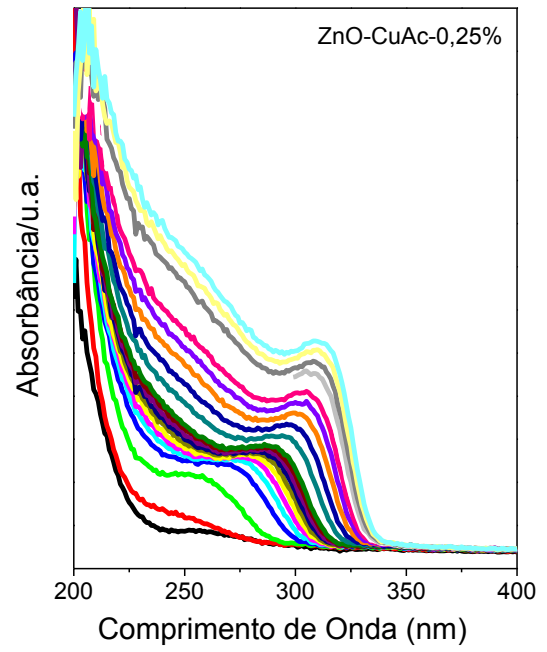
Figura 4.6 - Evolução dos espectros de absorbância da suspensão coloidal de ZnO dopado com acetato de cobre (II) em função do tempo de reação por 120 minutos; (a) ZnO-CuAc-1,00%; (b) ZnO-CuAc-0,10%; (c) ZnO-CuAc-0,25%; (d) ZnO-CuAc-0,50%; (e) ZnO-CuAc-0,75%;



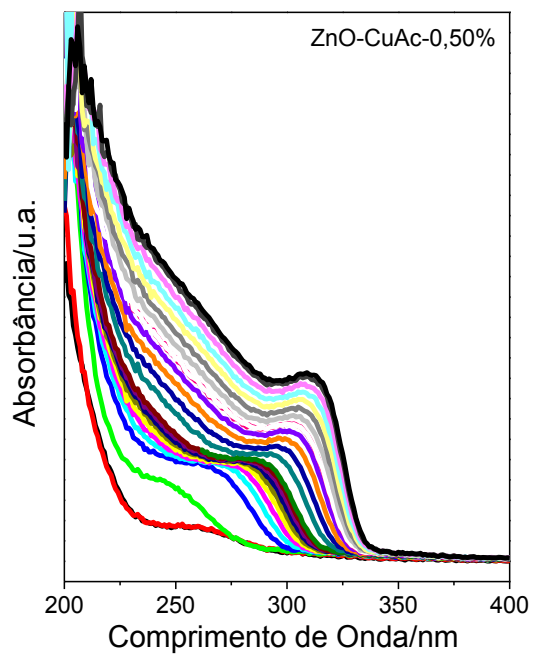
(a)



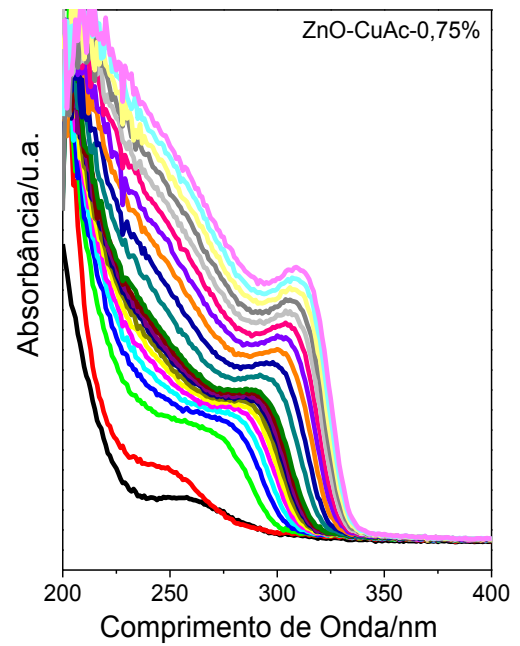
(b)



(c)



(d)



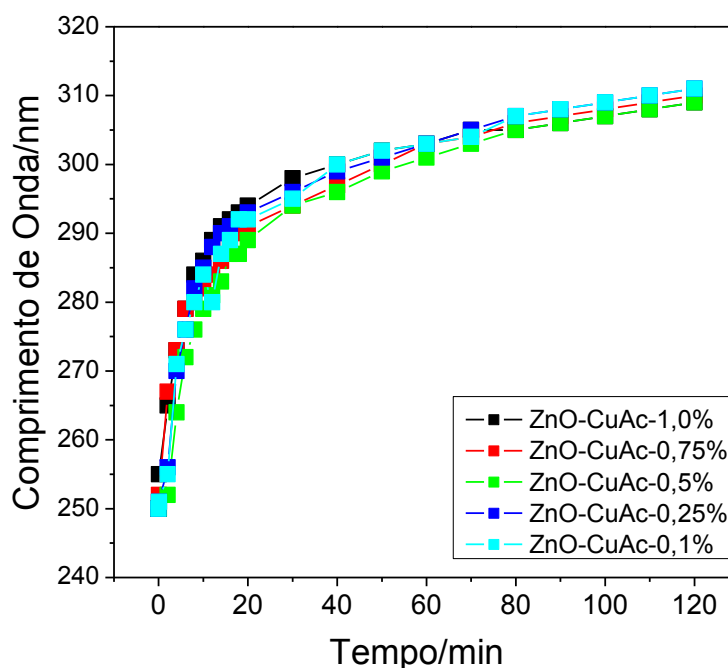
(e)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A evolução do máximo da banda de absorção em função do tempo para as curvas selecionadas na Figura 4.6 está apresentada na Figura 4.7, admitindo-se como ponto inicial o comprimento de onda 250 nm, referente a reação do precursor com acetato de cobre(II) no tempo de 0 minutos, ou seja, antes da adição do catalisador da reação, o LiOH.

Para todas as reações observa-se uma rápida evolução dos espectros nos primeiros 20 minutos de reação, isto é, o máximo da banda de absorção desloca-se de seu ponto inicial em 250 nm para valores próximos a 290 nm, valores correspondentes a partículas com tamanho médio de 2,0 nanômetros. Nos 100 minutos restantes a evolução é de 290 para para 310 nm, o que significa um crescimento das nanopartículas para 2,5 nanômetros em média, bastante similar ao comportamento do ZnO puro. O calculo do tamanho das nanopartículas de ZnO dopado com cobre foi realizado com a mesma metodologia utilizada para as de ZnO não dopado.

Figura 4.7- Evolução do máximo da banda de absorção no tempo de 120 minutos para todas as reações.

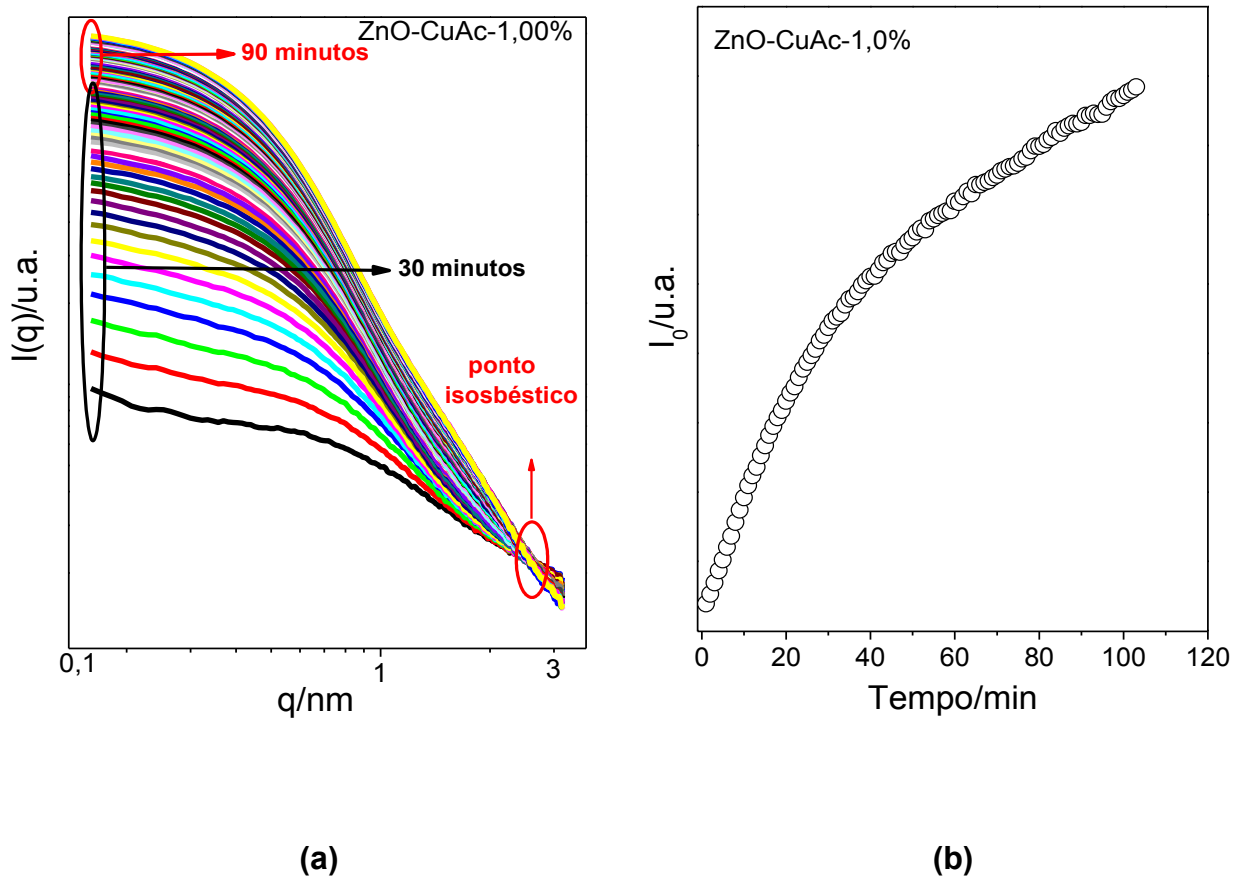


Fonte: Elaborada pelo autor.

A síntese de óxido de zinco dopado com cobre a partir de acetato de cobre (II) também foi acompanhada por SAXS, como mostrado na Figura 4.8. Para o acompanhamento cinético da reação de formação e crescimento de ZnO dopado com cobre, a suspensão coloidal foi injetada no porta-amostras logo após a adição de LiOH à solução contendo o precursor e o dopante, e o monitoramento foi realizado por 120 minutos, sendo feita a aquisição de um espectro por minuto.

A figura 4.8 agrupa a evolução temporal da intensidade de radiação X espalhada a baixos ângulos $I(q)$ em função da distância de correlação (q), para a amostra ZnO-CuAc-1,00% desde o acréscimo do catalisador, chamado de tempo 0, até 120 minutos, assim como a evolução da intensidade do máximo de espalhamento em q_0 , $I_0(q_0)$.

Figura 4.8- (a) Evolução das curvas de SAXS obtidas para a amostra ZnO-CuAc-1,00% em 120 minutos de reação (b) evolução da intensidade de I_0 em q_0 a partir das curvas SAXS.



Fonte: Elaborada pelo autor.

É possível observar uma rápida evolução das curvas de espalhamento nos primeiros 30 minutos de reação, seguida de aumento mais lento nos 90 minutos restantes. Estas curvas apresentam um comportamento similar ao das curvas para o ZnO puro na região de Guinier, ou seja, a intensidade aumenta durante todo o tempo da reação indicando o crescimento de partículas.

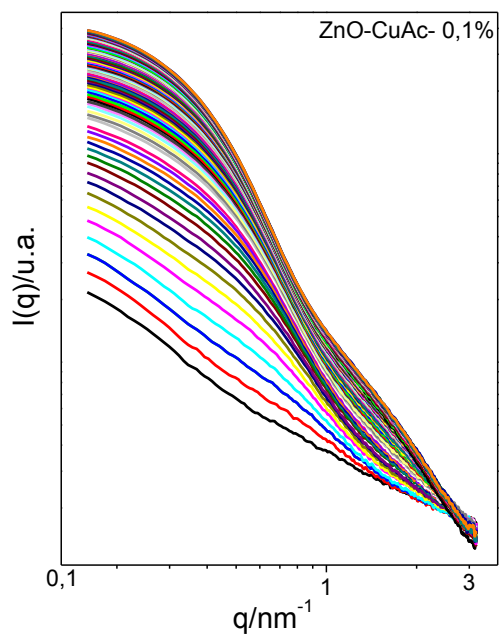
Na região de altos valores de q (região de Porod) as curvas apresentam um aumento na inclinação que ocorre durante todo o tempo de reação, diferentemente do que ocorre para ZnO puro, onde após 30 minutos as curvas começam a se sobrepor umas as outras até o final da reação. Esse aumento tanto em pequenos quanto em elevados valores de q é indicativo de que partículas estão se formando e crescendo simultaneamente durante ZnO dopado também se observa o aparecimento de um ponto isobéstico, indicado na figura em $q = 2,7 \text{ nm}^{-1}$, indicando que espécies primárias estejam se transformando em espécies maiores.

A evolução de $I_0(q)$ x tempo (Fig. 4.8 (b)) mostra um aumento na intensidade de espalhamento durante todo o tempo de reação sendo que próximo à 30 minutos este aumento fica menos intenso.

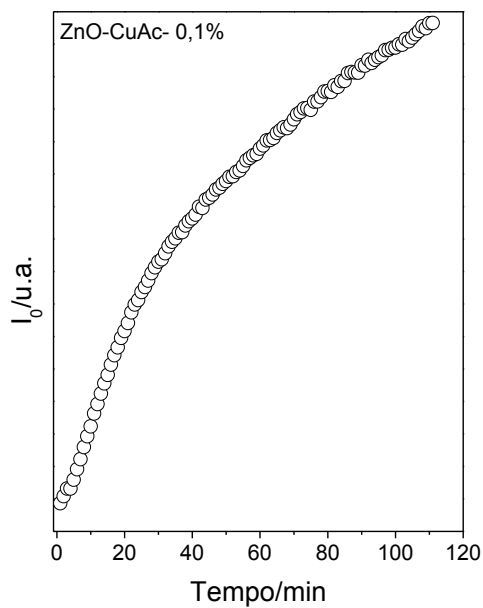
Os estudos de SAXS para as reações de formação do óxido de zinco contendo diferentes concentrações de acetato de zinco, ZnO-CuAc-0,10%, ZnO-CuAc-0,25%, ZnO-CuAc-0,50% e ZnO-CuAc-0,75% estão mostrados na Figura 4.9: (a), (c), (e) e (g) apresenta a evolução de $I(q)$ x q em função do tempo de reação, enquanto (b), (d), (f) e (h) mostram a evolução de $I_0(q)$ x tempo respectivamente. Todas exibem um comportamento similar ao da reação para a formação de ZnO-CuAc-1,00%, ou seja:

- aumento rápido de $I(q)$ até 30 minutos e lento nos 90 minutos restantes;
- $I(q)$ aumenta por todo o tempo;
- aumento no valor da inclinação na região de Porod;
- presença de ponto isobéstico;

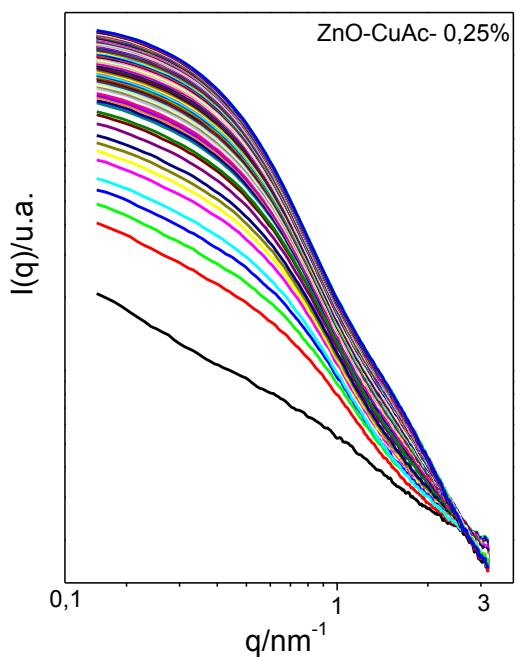
Figura 4.9 - Evolução das curvas de SAXS (a), (c), (e) e (g); evolução da intensidade I_0 em q_0 (b), (d), (f) e (h) para as outras quantidades de dopantes indicados nas Figuras.



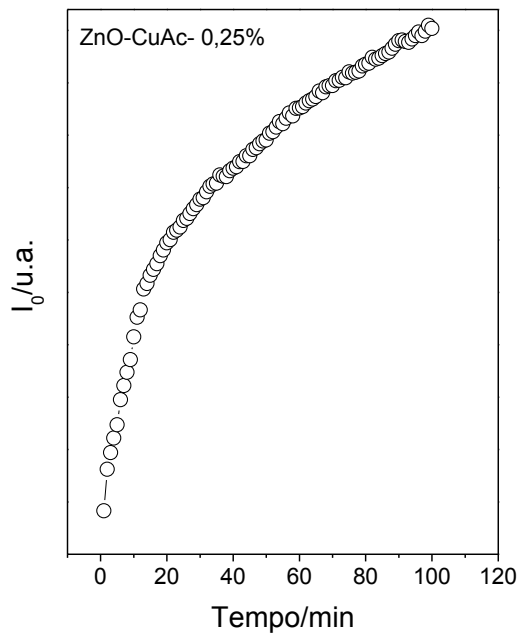
(a)



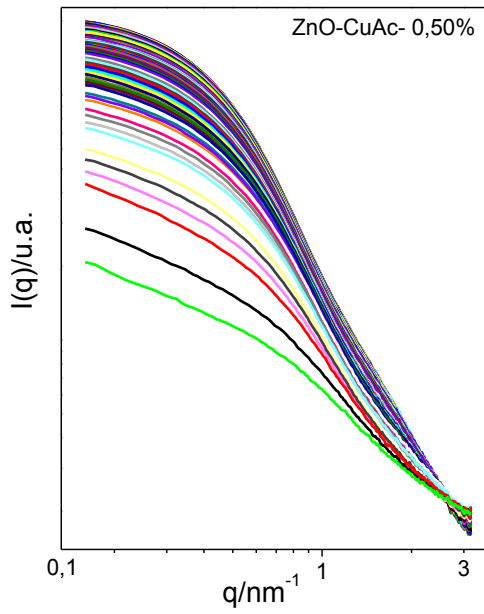
(b)



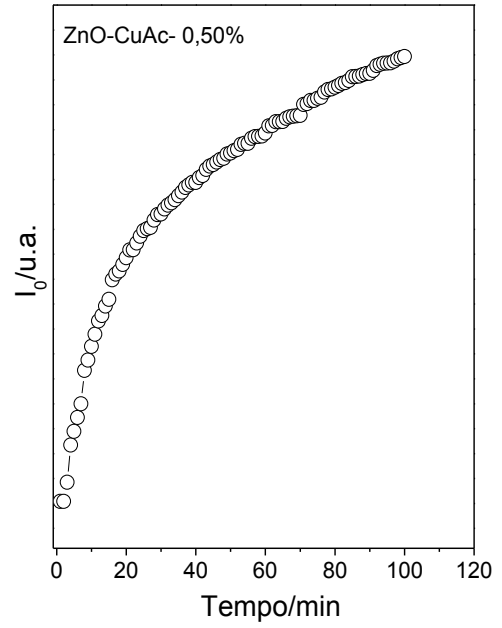
(c)



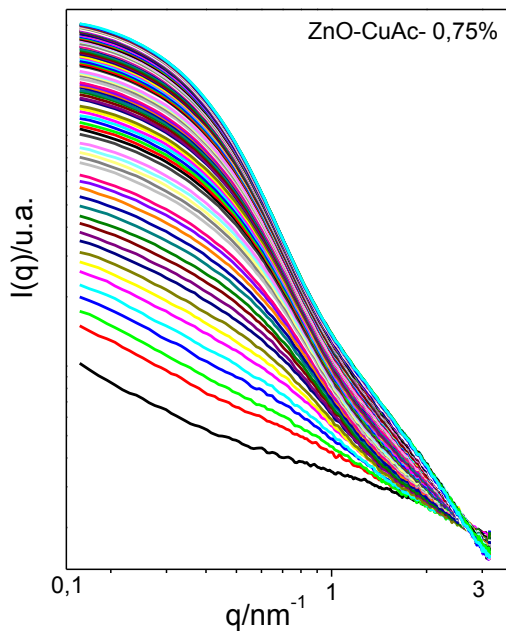
(d)



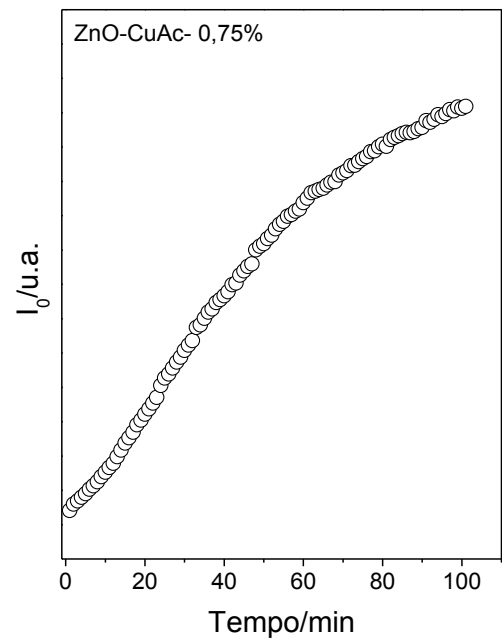
(e)



(f)



(g)



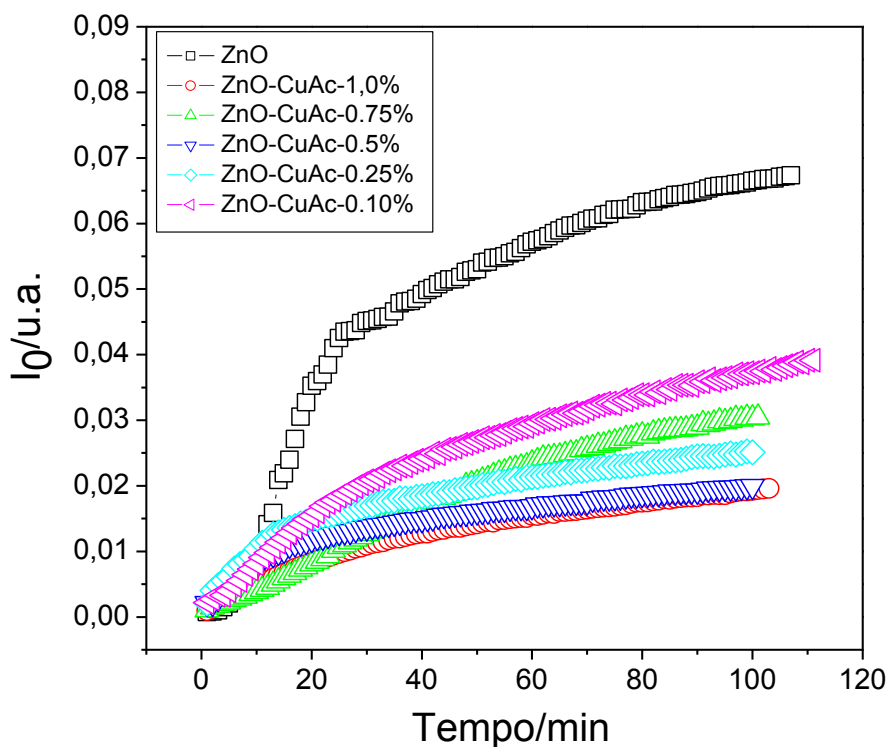
(h)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.10 mostra a comparação da evolução da intensidade inicial $I_0(q)$ x tempo (t), para todas as amostras de ZnO dopado e ZnO puro. É bastante evidente a diferença de intensidade observada para o ZnO puro em relação às amostras dopadas; nas amostras dopadas a intensidade I_0 varia de 0,0 para 0,035 na amostra com menor quantidade de dopante (ZnO-CuAc-0,1%), e de 0,0 para 0,015 na amostra de ZnO-CuAc-1,0%, que é aquela contendo maior concentração de dopante.

Quando comparados com a amostra de ZnO sem dopante é possível observar que a presença de dopantes causa uma diminuição na intensidade de espalhamento, e que esta diminuição é dependente do aumento na concentração de dopante. Como já foi dito, a intensidade do espalhamento é função do número de objetos espalhadores e do tamanho desses objetos, ou seja, a presença da solução de dopante leva a uma inibição no processo de crescimento das nanopartículas de ZnO.

Figura 4.10 - Comparação na evolução temporal da intensidade inicial I_0 x tempo, para todas as amostras de ZnO dopado e ZnO puro.

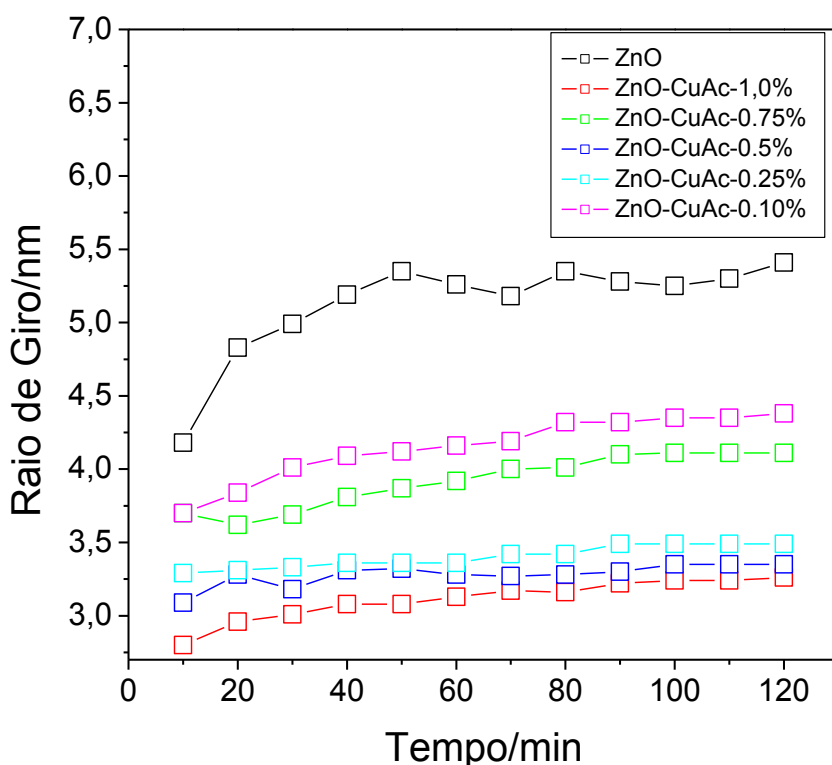


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.11 apresenta a evolução temporal do raio de giro ($R_g \times$ tempo). Há uma pequena variação no tamanho do raio de giro (R_G) das partículas dopadas conforme o tempo de reação aumenta, mas em geral, o comportamento da evolução do raio de giro para as amostras contendo diferentes concentrações de dopante é similar ao discutido anteriormente para o ZnO puro. Assim pode-se propor que neste caso também ocorre agregação de clusters fractais por *coarsening*, o que mantém a estrutura global dos aglomerados inalterada.

A contribuição residual no aumento da intensidade observado na Figura 4.11 deve ser decorrente do aumento do número de partículas, como pode ser observado também por UV-visível (vide Fig. 4.6). Os valores do raio de giro foram calculados apenas para os espectros obtidos após 10 minutos de reação.

Figura 4.11 - Evolução temporal do raio de giro para as amostras de ZnO dopado e ZnO puro.

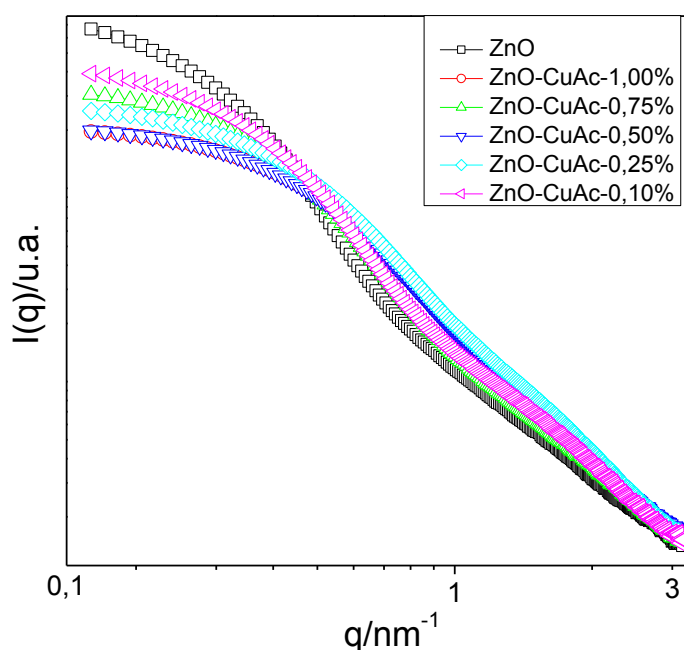


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.12 estão plotados as últimas curvas, ou seja, a curva referente ao tempo de 120 minutos para todas as amostras, inclusive para o ZnO puro. As curvas

são similares em valores altos de q (1-3 nm), diferindo com relação a intensidade de espalhamento na região de baixos valores de q (0,1-0,4 nm), devido ao tamanho e número de partículas formadas. Na região intermediária de q (0,4-1 nm) ocorre uma variação na forma das curvas de SAXS presente para o ZnO puro e também em algumas das amostras do ZnO dopado, e que praticamente inexistente para a amostra ZnO-CuAc-1,00% e em ZnO-CuAc-0,25%.

Figura 4.12 - Curvas das amostras de ZnO puro e ZnO dopado com acetato de cobre (II) aos 120 minutos de reação.



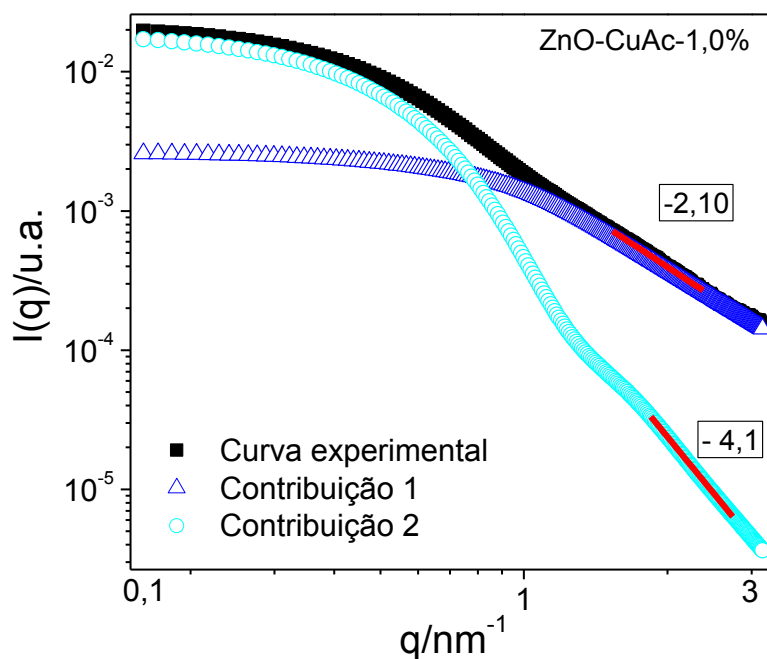
Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença desta alteração na região intermediária de q foi o que motivou o estudo de decomposição para a amostra de ZnO puro e através dele pode-se constatar que a curva experimental de SAXS era composta por uma contribuição das estruturas fractais e por uma contribuição de partículas com superfícies bem definidas. Na Figura 4.13 é mostrada a curva experimental da amostra ZnO-CuAc-1,00% aos 120 minutos de reação e a decomposição desta curva em 2 contribuições. À contribuição 1 pode-se ajustar uma reta com inclinação (-2,10) na região de Porod, que corresponde ao valor teórico para o mecanismo RLCA.

A contribuição 2 fita bem a região de Guinier para um modelo de esferas com distribuição de tamanho log normal, a inclinação da reta (- 4) na região de Porod

(altos valores de q) indica a formação de estruturas com superfície externa lisa e bem definida.

Figura 4.13 - Tratamentos da curva de SAXS da amostra ZnO-CuAc-1,00% utilizando software SASFit para o tempo de 120 minutos de reação.

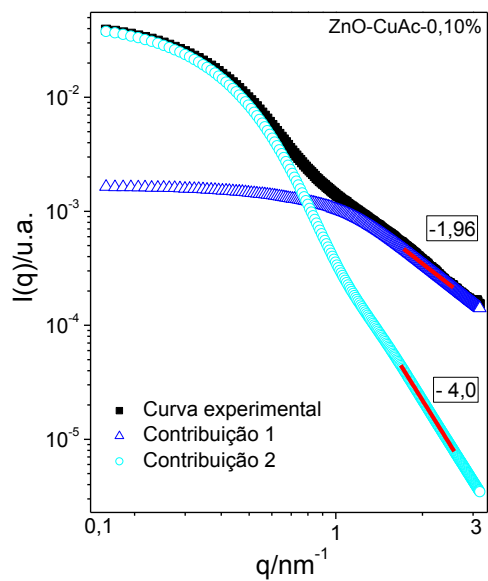


Fonte: Elaborada pelo autor.

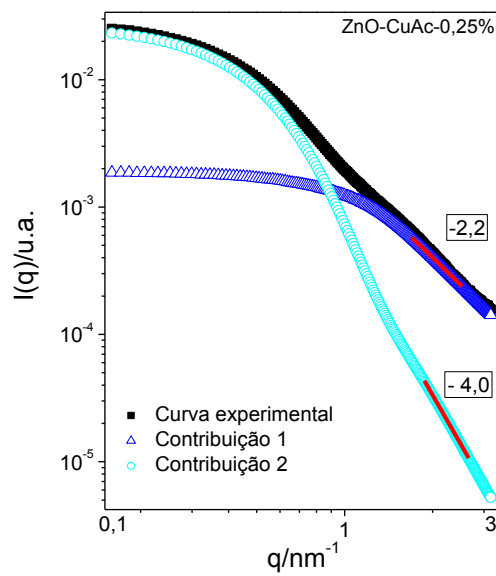
A decomposição dos espectros para as outras reações de formação de ZnO-CuAc-0,10%, ZnO-CuAc-0,25%, ZnO-CuAc-0,50% e ZnO-CuAc-0,75% estão mostrados nas Figuras 4.14: (a), (b), (c) e (d) respectivamente. Todas exibem um comportamento similar ao da reação para formação de ZnO-CuAc-1,00%, ou seja, apresentam duas contribuições sendo que a contribuição 1 apresenta uma ligeira alteração na inclinação do ajuste quando comparado com ZnO não dopado, mas aproxima-se do valor característico para o mecanismo RLCA.

O ajuste das curvas para a contribuição 2 para todas as amostras apresenta comportamento semelhante ao do ZnO sem dopante.

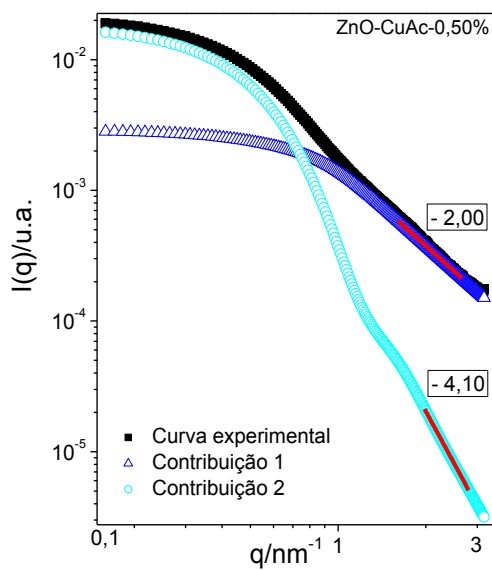
Figura 4.14 - Tratamentos da curva de SAXS para as amostras contendo a quantidade de dopante indicada nas Figuras.



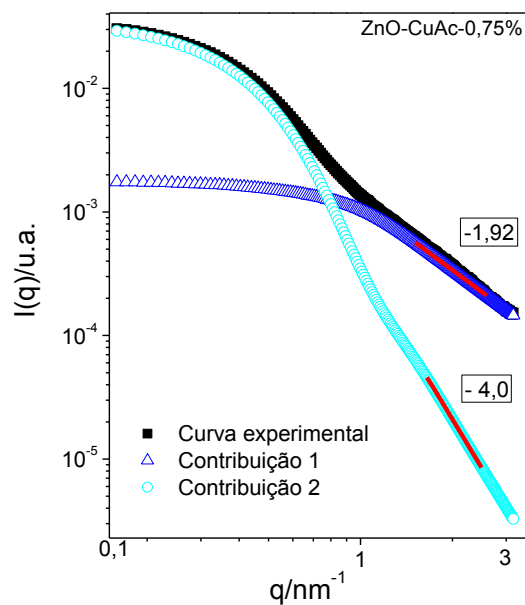
(a)



(b)



(c)

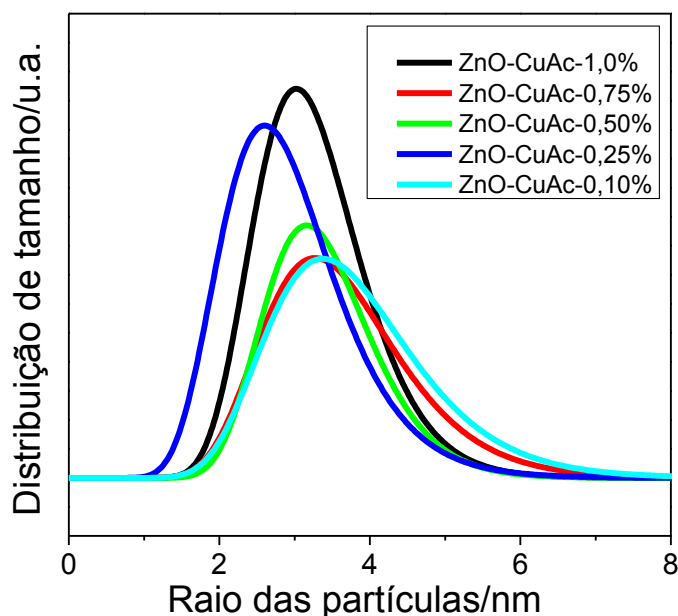


(d)

Fonte: Elaborada pelo autor.

As curvas de SAXS permitem ainda obter a distribuição de tamanho das partículas durante a evolução do tempo de reação. Estas curvas estão apresentadas na Figura 4.15, que mostra a distribuição de tamanho em função do raio das partículas para as amostras de ZnO dopadas com acetato de cobre (II) monohidratado $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, obtidas a partir das curvas de SAXS coletadas aos 120 minutos.

Figura 4.15 - Distribuição de tamanho ZnO-CuAc para todas amostras obtidas a partir da curvas experimentais aos 120 minutos de reação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

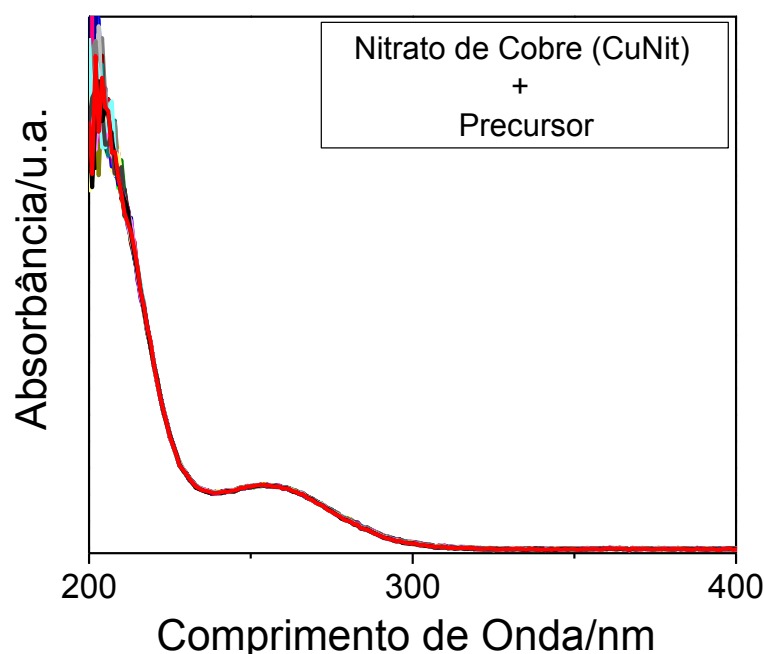
Para estas amostras a distribuição de tamanho é ligeiramente diferente quando se altera a quantidade de dopante já que o crescimento parece ser limitado pela reação, modificando os mecanismos envolvidos na formação e crescimento das partículas. O tamanho médio das partículas gira em torno de 3 nanômetros, o que está de acordo como o raio de giro observado na Figura 4.11.

Pode-se concluir que a presença de acetato de cobre (II) influencia nos mecanismos de formação e crescimento de ZnO causando uma inibição destes processos e, conseqüentemente, obtêm-se partículas menores do que na ausência deste dopante.

4.3.2 - Preparação e Caracterização de ZnO dopado com cobre a partir de nitrato de cobre (II) $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$

A Figura 4.16 apresenta a evolução dos espectros (faixa espectral de 200 nm a 400 nm) para a reação entre nitrato de cobre (II) e o precursor, simulando a reação ZnO-CuNit-1%, sem catalisador, onde é possível observar um banda de absorção em 260 nm característica de compostos de cobre. A intensidade desta banda permanece constante durante todo o tempo analisado de 30 minutos. Na região de 225-200 nm observa-se uma banda de absorção que é característica do precursor oxiacetato de zinco.

Figura 4.16 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do dopante nitrato de cobre (II) com precursor.

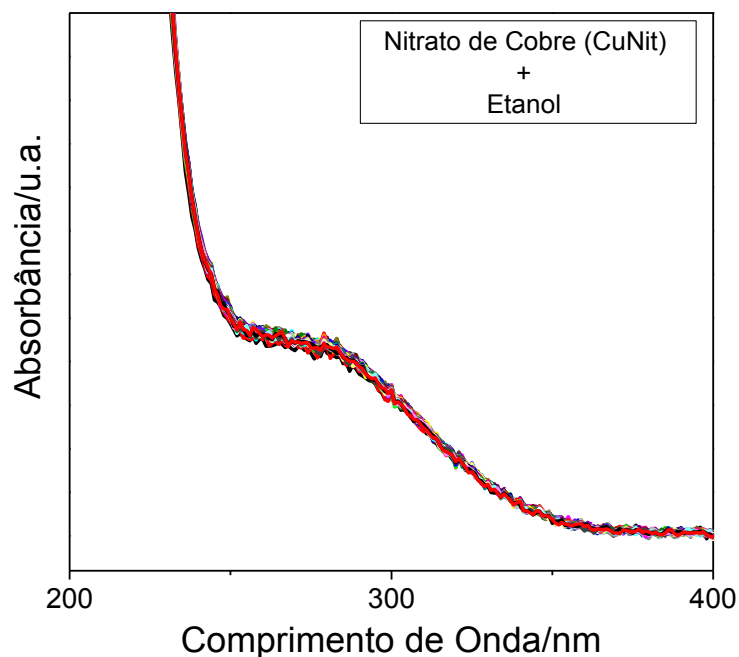


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.17 apresenta o acompanhamento da solubilização do nitrato de cobre (II) em etanol puro; observa-se a banda em 260 nm, e como nesta simulação o precursor está ausente, o aumento na intensidade de absorbância que aparece na região 225-200 nm é exclusivo da solução etanólica de nitrato de cobre (II). Constatou-se ainda que o $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$ é bastante solúvel, tanto na solução precursora como em etanol puro. Como a solubilização ocorre imediatamente após

seu acréscimo ao meio reacional os espectros obtidos se sobrepõem uns aos outros e permanecem constantes por todo o tempo de reação. Este comportamento é bastante diferente do apresentado pelo acetato de cobre (II) discutido na Figura 4.3.

Figura 4.17 - Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do dopante nitrato de cobre (II) com etanol.



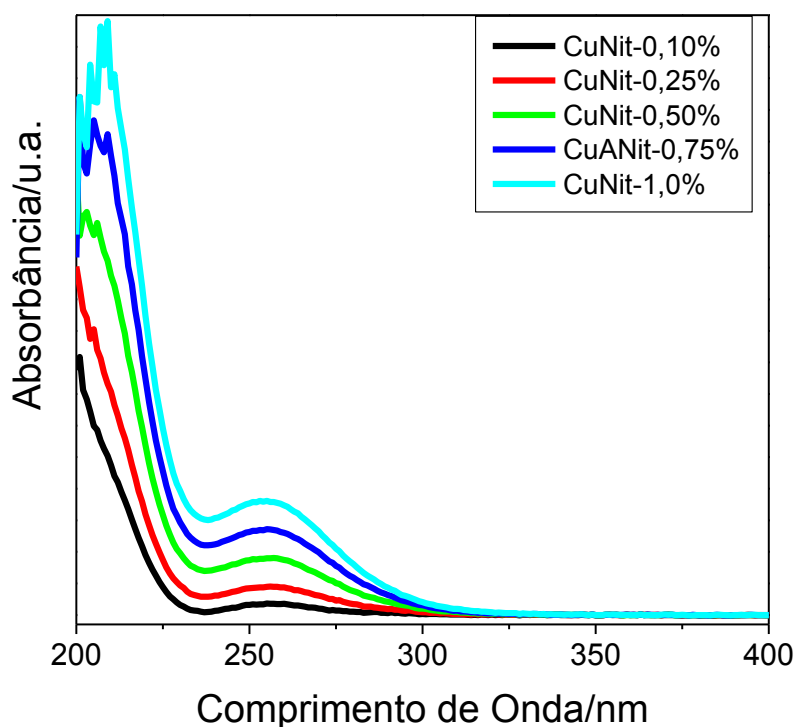
Fonte: Elaborada pelo autor.

A simulação com adição de LiOH na reação entre nitrato de cobre (II) e etanol foi testada, mas nada acontece nos espectros, sendo que após algum tempo forma-se um precipitado no meio reacional, cuja identificação foge aos objetivos deste estudo por isso os espectros foram omitidos.

Na Figura 4.18 são mostrados os espectros da solução precursora após a adição do dopante nitrato de cobre (II) e suas respectivas quantidades para a dopagem de ZnO nas proporções Cu/Zn 0,10%; 0,25%; 0,50%; 0,75%; 1,00%.

A intensidade da banda na região espectral de 260 nm aumenta com o aumento da concentração de $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$ em solução, o que é um resultado esperado para medidas de espectroscopia de absorbância no UV-visível pois a intensidade dos espectros é proporcional a concentração dos reagentes.

Figura 4.18- Espectroscopia de absorção no UV-visível para as reações do dopante nitrato de cobre (II) com precursor evidenciando as respectivas quantidades de dopante.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.19 apresenta a evolução temporal dos espectros de absorbância da suspensão coloidal contendo diferentes concentrações de nitrato de cobre (II). Assim como para o acetato de cobre (II) a evolução dos espectros de absorbância da suspensão coloidal foi acompanhada por 120 minutos. Os espectros foram coletados a cada 5 segundos, e para montar essa figura foram selecionados espectros obtidos a cada 2 minutos nos primeiros 20 minutos da reação, e a cada 10 minutos nos 100 minutos restantes.

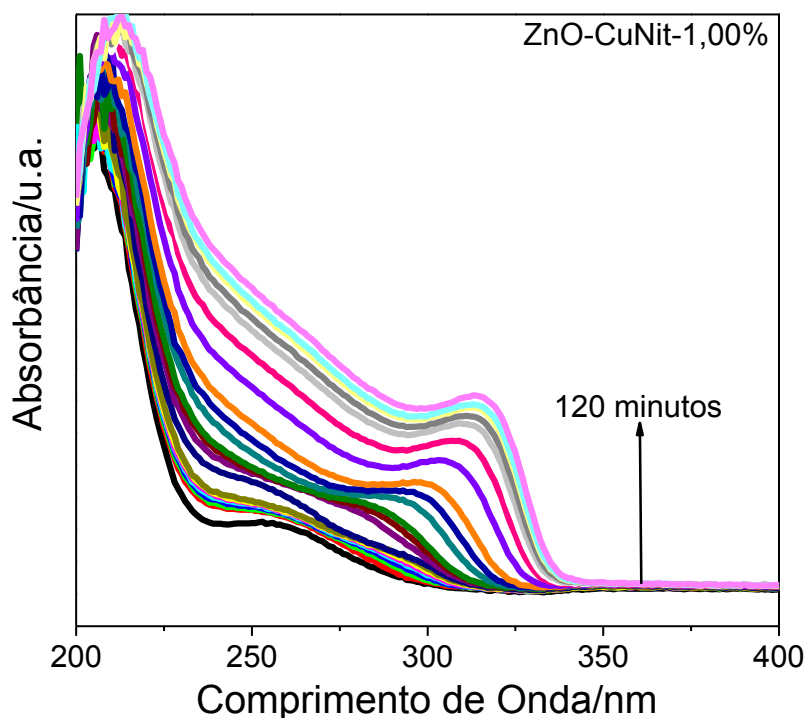
As curvas apresentam apenas a banda centrada em 260 nm, já discutida na Figura 4.17, que se desloca para a região de 310 nm indicando que ocorre crescimento das partículas. Observa-se ainda o aumento de intensidade característico do aumento da concentração do material estudado. Este comportamento também é similar ao observado para a síntese do ZnO puro, sugerindo a tendência para a formação de óxido de zinco dopado com cobre, sem a formação de outras espécies.

A evolução temporal do máximo da banda de absorção das curvas

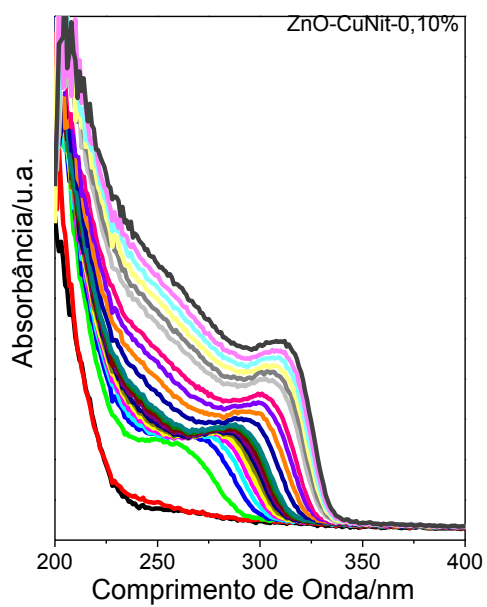
selecionadas na Figura 4.19 está apresentada na Figura 4.20, admitindo-se como ponto inicial o comprimento de onda 260 nm, referente a reação do precursor com nitrato de cobre (II) no tempo de 0 minutos, ou seja, antes da adição do catalisador da reação, o LiOH. Enfatizamos que há uma sobreposição entre as bandas de absorção do ZnO em formação e da solução precursora com dopante, ambas tem como característica a região em torno de 260 nm do espectro, por isso é adotado este ponto como inicial para a formação e o crescimento de ZnO-Cu.

Independentemente da concentração de nitrato de cobre (II) nas amostras observa-se uma rápida evolução dos espectros nos primeiros 20 minutos de reação, isto é, o máximo da banda de absorção desloca-se de 260 nm para valores próximos a 290 nm, valores correspondentes a partículas com tamanho médio de 2,0 nanômetros, nos 100 minutos restantes o máximo desloca-se para 310 nm, indicando um crescimento das nanopartículas para 2,5 nm. Este comportamento é similar ao comportamento do ZnO puro e ao ZnO dopado com acetato de cobre.

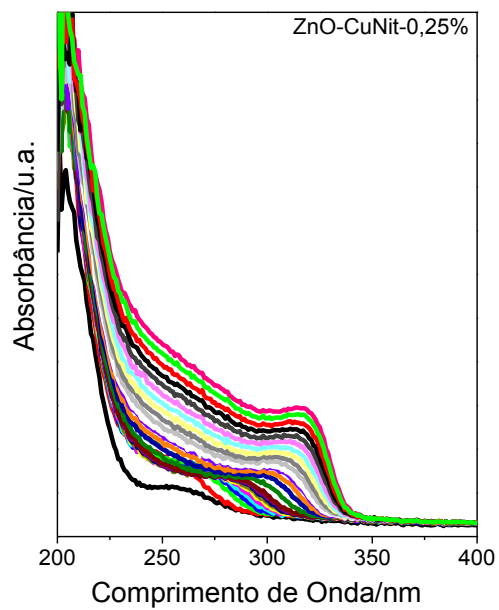
Figura 4.19 - Evolução temporal dos espectros de absorbância da suspensão coloidal de ZnO dopado com nitrato de cobre (II): (a) ZnO-CuNit-1%; (b) ZnO-CuNit-0,10%; (c) ZnO-CuNit-0,25%; (d) ZnO-CuNit-0,50%; (e) ZnO-CuNit-0,75%;



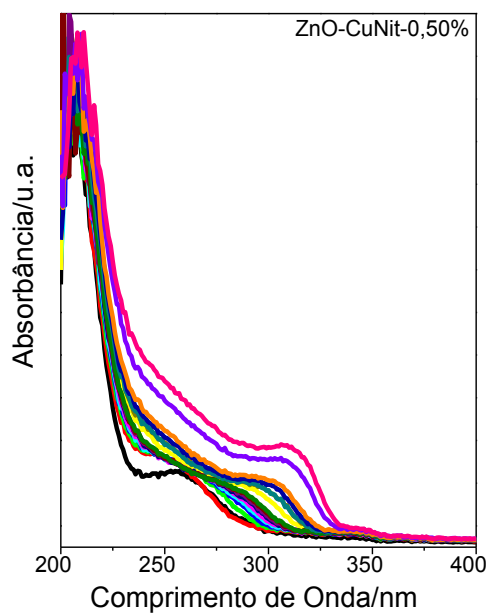
(a)



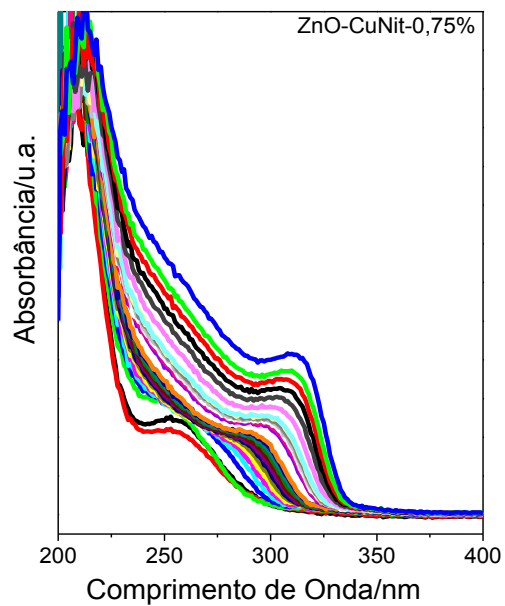
(b)



(c)



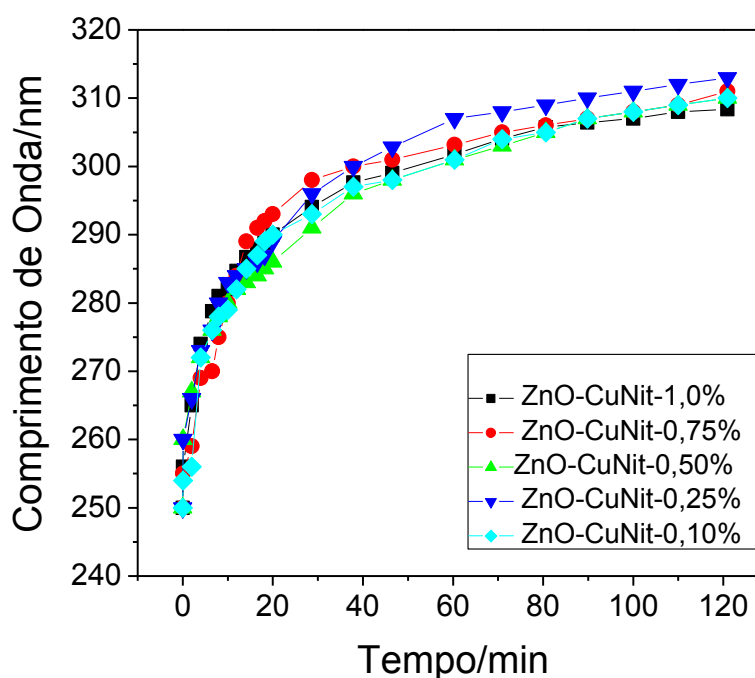
(d)



(e)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.20 - Evolução temporal do máximo da banda de absorção no tempo de 120 minutos para todas as reações.



Fonte: Elaborada pelo autor.

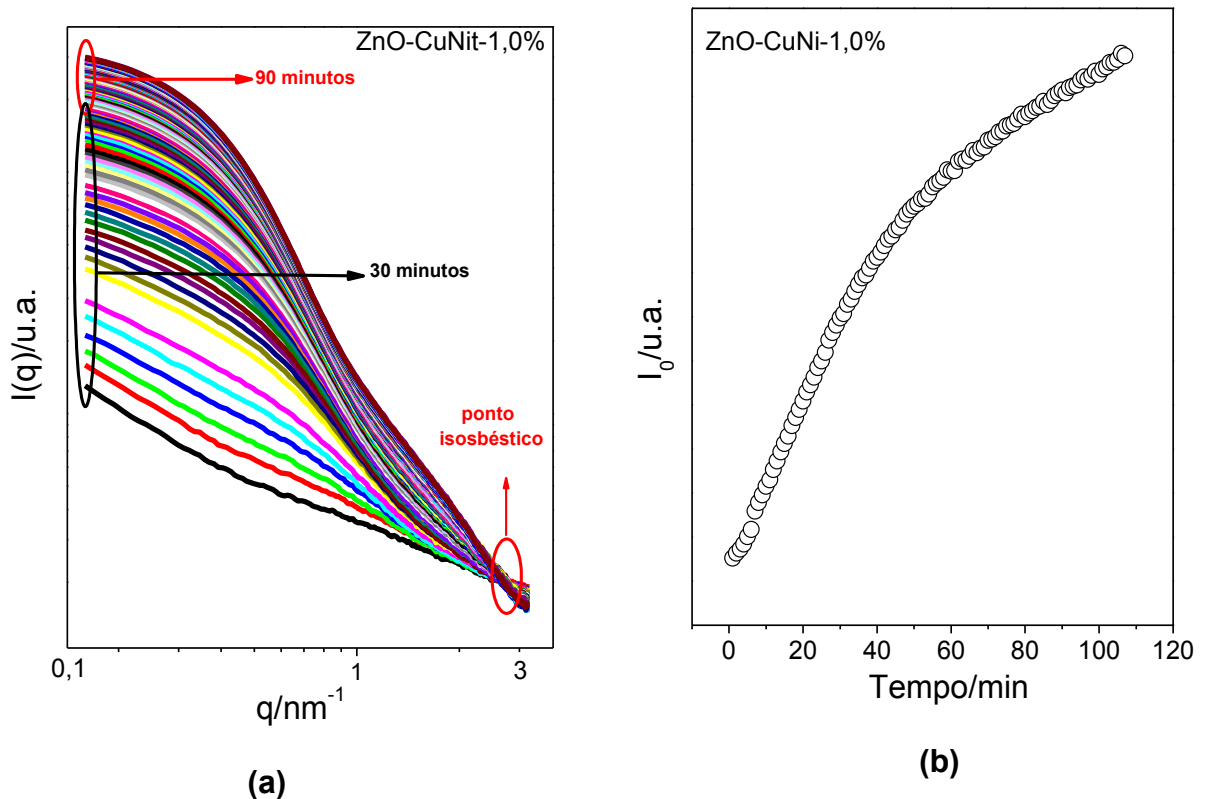
A síntese de óxido de zinco dopado com cobre a partir de nitrato de cobre (II) também foi acompanhada por SAXS, como mostrado na Figura 4.21, que apresenta a evolução temporal de $I(q) \times q$, assim como a evolução do valor I_0 em q_0 , para a amostra contendo 1% de nitrato de cobre (II).

Observa-se uma rápida evolução das curvas de espalhamento nos primeiros 30 minutos de reação, seguida de aumento mais lento nos 90 minutos restantes. Estas curvas apresentam um comportamento similar ao das curvas para o ZnO puro na região de Guinier, ou seja, a intensidade aumenta durante todo o tempo da reação indicando que as partículas crescem. Na região de altos valores de q (região de Porod) o ajuste das curvas também apresenta um aumento na inclinação durante todo o tempo de reação, diferentemente do que ocorre para ZnO puro. Esse aumento tanto em pequenos quanto em altos valores de q é indicativo de que partículas estão se formando e crescendo simultaneamente durante os 120 minutos de reação acompanhados.

Observa-se ainda o aparecimento de um ponto isobéstico, indicando que espécies primárias estejam se transformando em espécies maiores. A evolução de I_0

x tempo (Fig. 4.21(b)), também evidencia um aumento na intensidade de espalhamento durante todo o tempo de reação, sendo que próximo à 30 minutos este aumento fica menos intenso.

Figura 4.21- (a) Evolução das curvas de SAXS obtidas para o ZnO dopado com cobre em 120 minutos, para a amostra ZnO-CuNi-1%; (b) evolução da intensidade I_0 em q_0 .

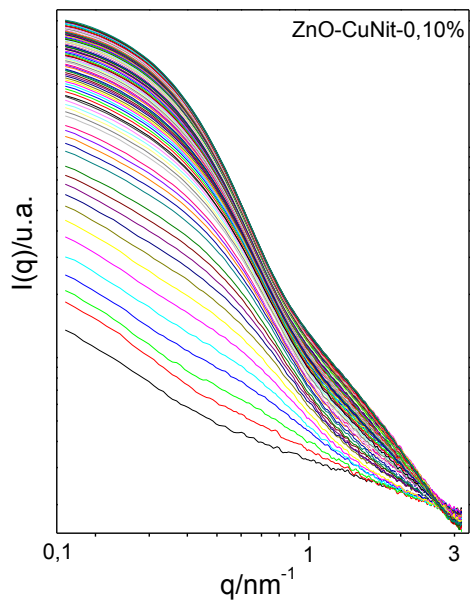


Fonte: Elaborada pelo autor.

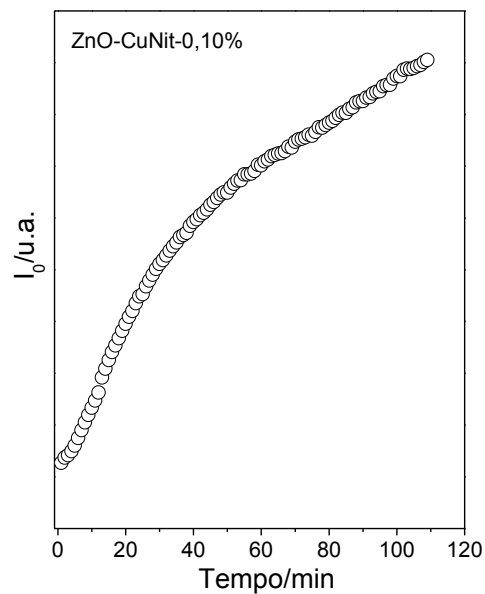
As curvas de SAXS para as amostras referentes às reações de formação de óxido de zinco dopado com diferentes concentrações de nitrato de cobre (II) assim como a evolução temporal da intensidade de radiação espalhada $I(q) \times (q)$ estão mostradas na Figura. 4.22. Observa-se um comportamento similar ao discutido para a reação para formação de ZnO-CuNit-1,00%, ou seja:

- rápido aumento de $I(q)$ até 30 minutos e lento nos 90 minutos restantes;
- $I(q)$ aumenta por todo o tempo;
- aumento no valor da inclinação na região de Porod;
- presença de ponto isobéstico;

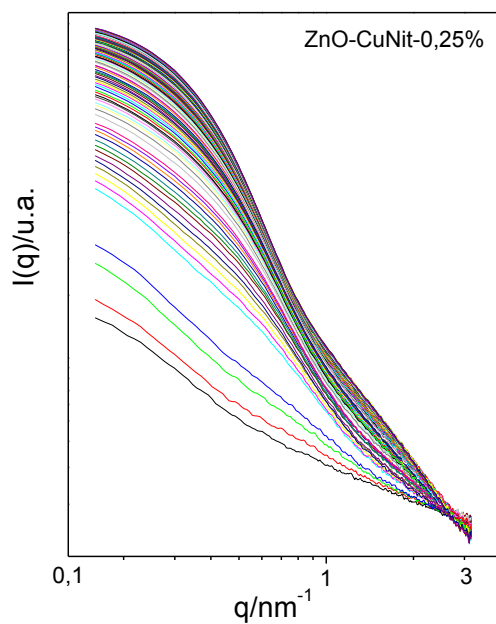
Figura 4.22 - Evolução das curvas de SAXS (a), (c), (e) e (g); evolução da intensidade I_0 em q_0 (b), (d), (f) e (h) para as outras quantidades de dopantes indicados nas Figuras.



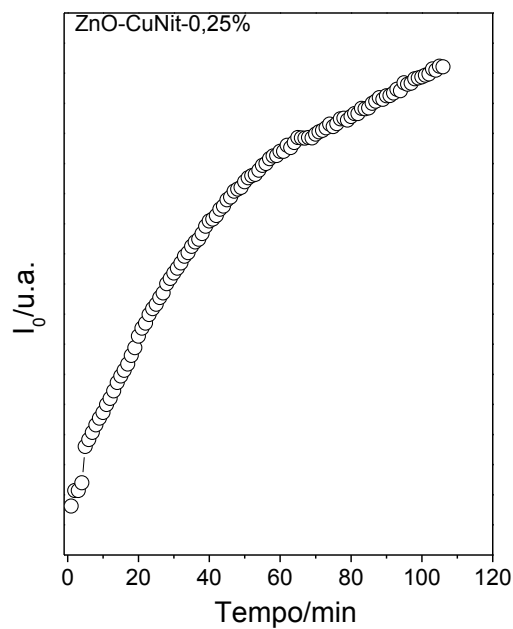
(a)



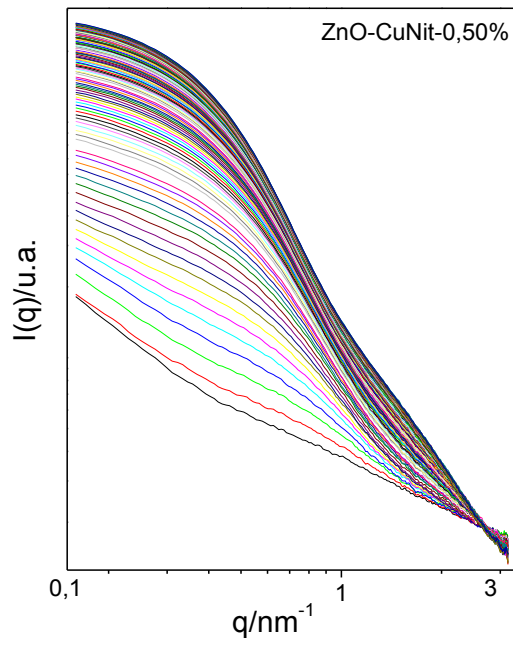
(b)



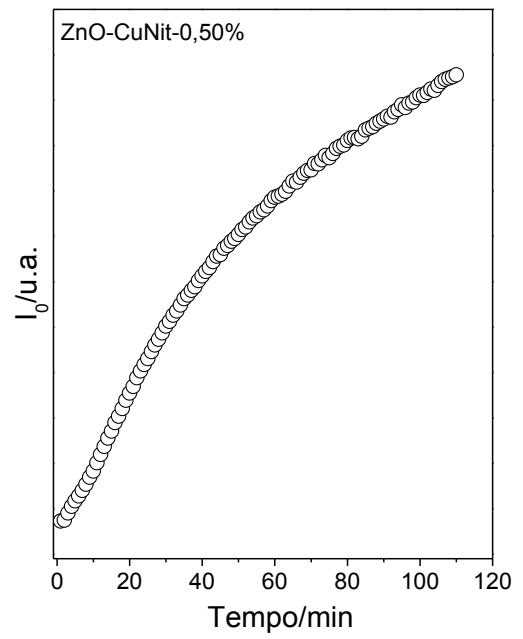
(c)



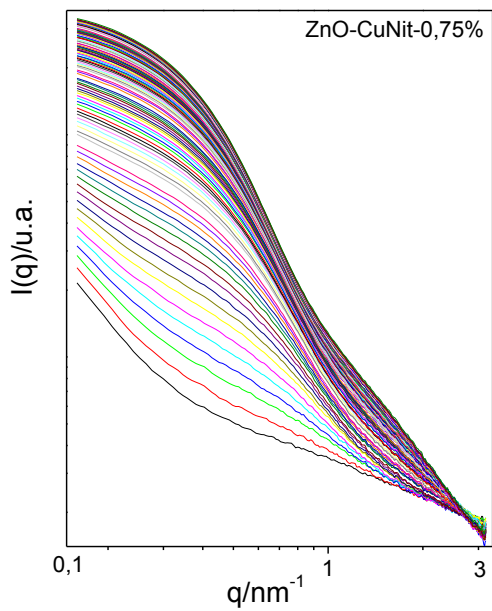
(d)



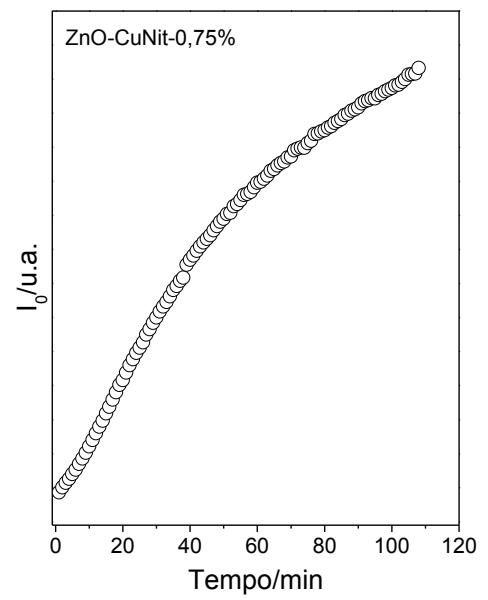
(e)



(f)



(g)

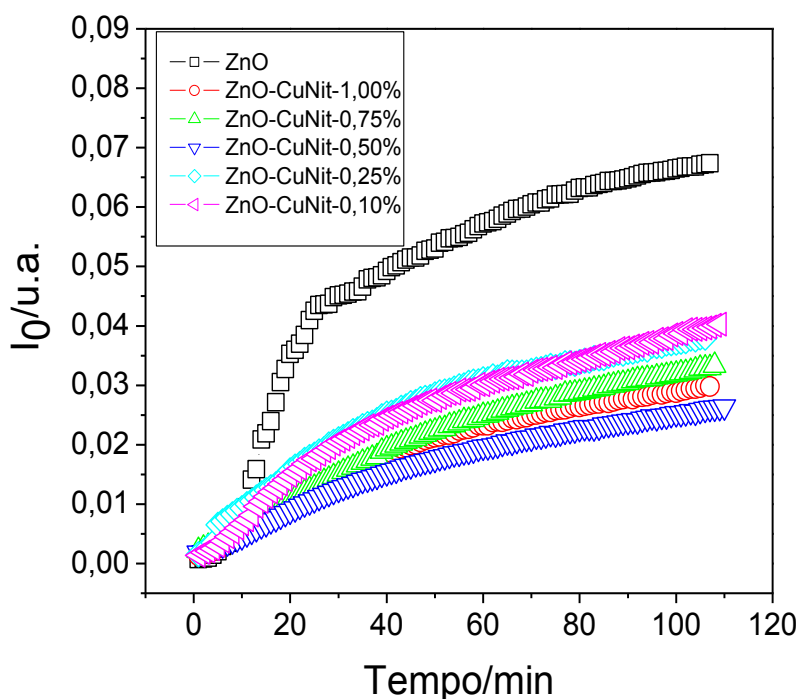


(h)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 4.23 agrupa a evolução da intensidade inicial (I_0) x tempo (t). De forma semelhante ao observado para as amostras dopadas com acetato de cobre (II), os resultados (diminuição na intensidade de espalhamento com a presença de dopante) evidenciam que a presença de dopante inibi o processo de crescimento das nanopartículas de ZnO e o aumento na quantidade de dopante inibe ainda mais este crescimento. A evolução temporal do raio de giro (Figura 4.24) mostra uma pequena variação no tamanho das partículas, o que permite propor que, independentemente da natureza do ânion (nitrato ou acetato) usado para promover a dopagem das nanopartículas de óxido de zinco com cobre, há uma tendência predominante de formar partículas cujo crescimento é lento e limitado.

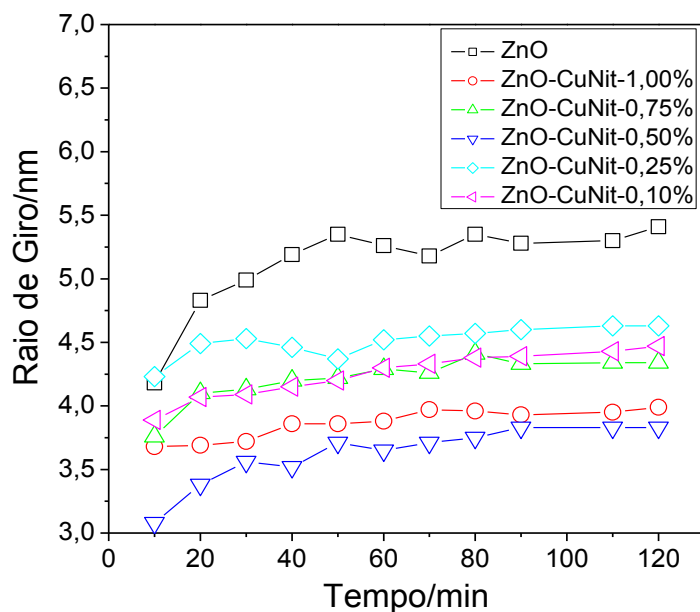
Figura 4.23 - Comparação na evolução da intensidade inicial (I_0) x tempo (t), para todas as amostras de ZnO dopado com cobre a partir de nitrato de cobre (II) e ZnO puro.



Fonte: Elaborada pelo autor.

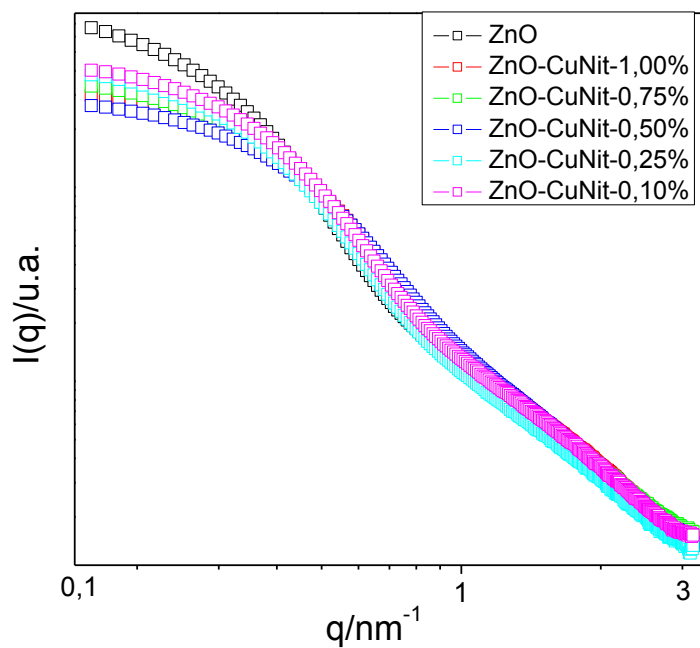
Na Figura 4.25 estão plotados as últimas curvas coletadas para todas as amostras (tempo=120 min). Todas as curvas são similares, àquelas observadas para as amostras preparadas a partir de acetato de cobre (II). Assim, o tratamento de decomposição das curvas aplicado anteriormente foi repetido.

Figura 4. 24 - Evolução do Raio de Giro obtido das curvas de SAXS para ZnO e ZnO-dopado.



Fonte: Elaborada pelo autor.

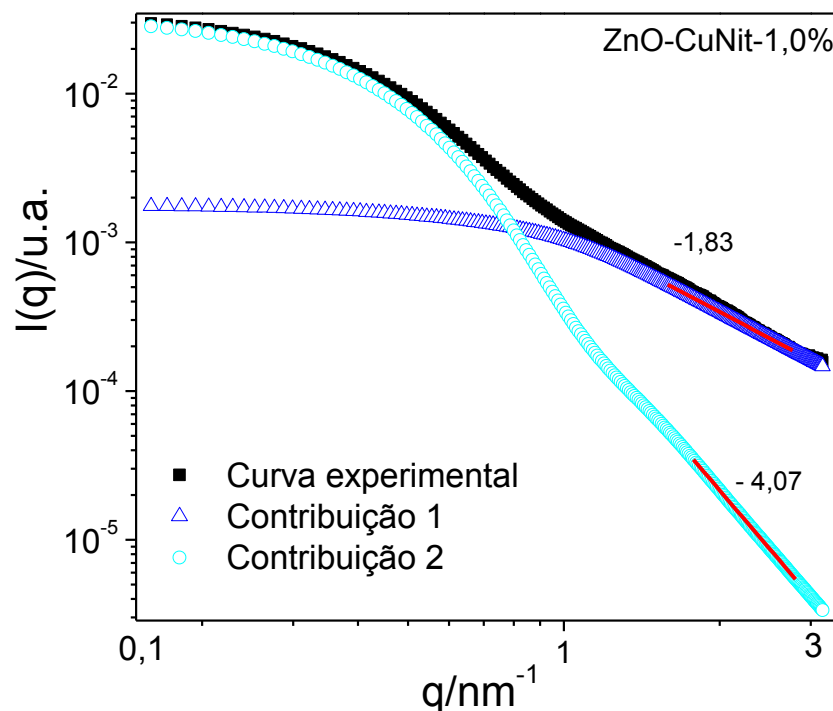
Figura 4.25 - Curvas das amostras de ZnO puro e ZnO dopado com nitrato de cobre (II) aos 120 minutos de reação.



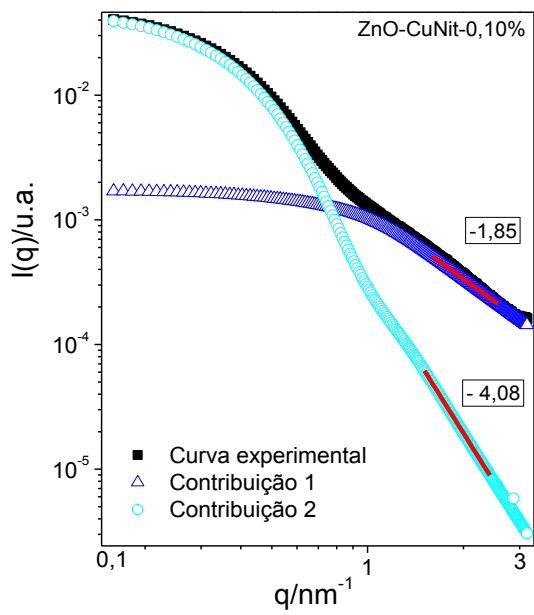
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 4.26 são mostradas as curvas experimentais de SAXS para as amostras de ZnO dopadas com diferentes concentrações de nitrato de cobre (II); a amostra contendo a maior concentração de dopante é discutida em detalhes. A Figura 4.26(a) é da amostra ZnO-CuNit-1,00% aos 120 minutos de reação e a decomposição desta curva em 2 contribuições. Desta vez, a contribuição 1 pode ser ajustada por uma reta com inclinação - 1,83 na região de Porod, é um valor muito próximo do valor teórico (- 1,8) para o mecanismo DLCA. A contribuição 2 fita bem a região de Guinier para um sistema diluído de partículas esféricas, e a inclinação da reta (- 4) na região de Porod (altos valores de q) indica a formação de estruturas com superfície externa lisa e bem definida. Comportamento similar foi observado para as outras concentrações de dopante.

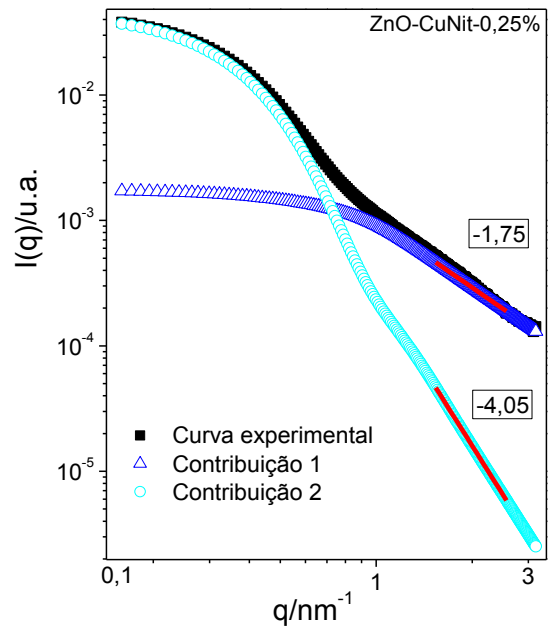
Figura 4.26 - Tratamento da curva de SAXS utilizando software SASFit para o tempo de 120 minutos de reação (a) ZnO-CuNit-1,00% (b) ZnO-CuNit-0,10%, (c) ZnO-Cu-Nit-0,25%, (d) ZnO-CuNit-0,50% e (e) ZnO-CuNit-0,75%.



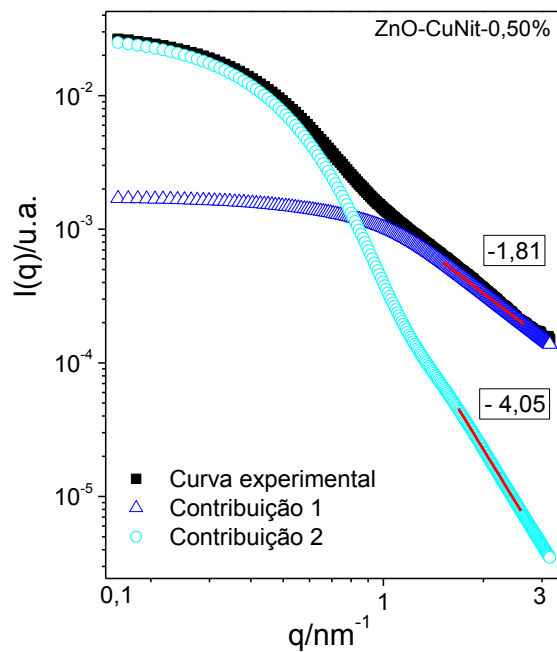
(a)



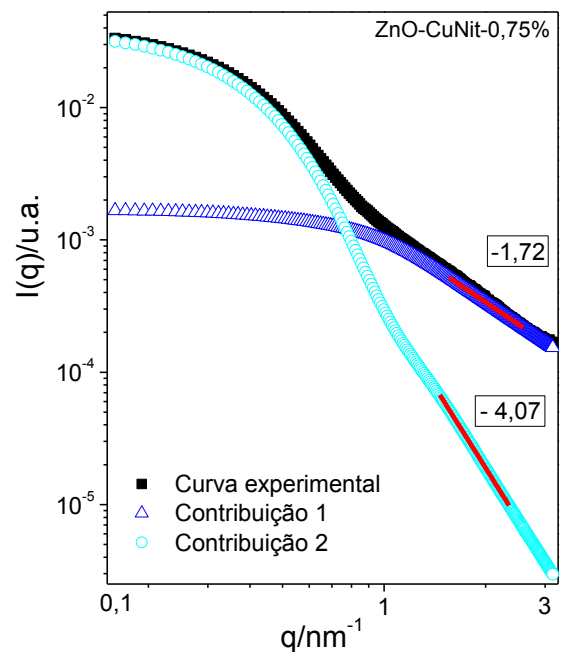
(b)



(c)



(d)

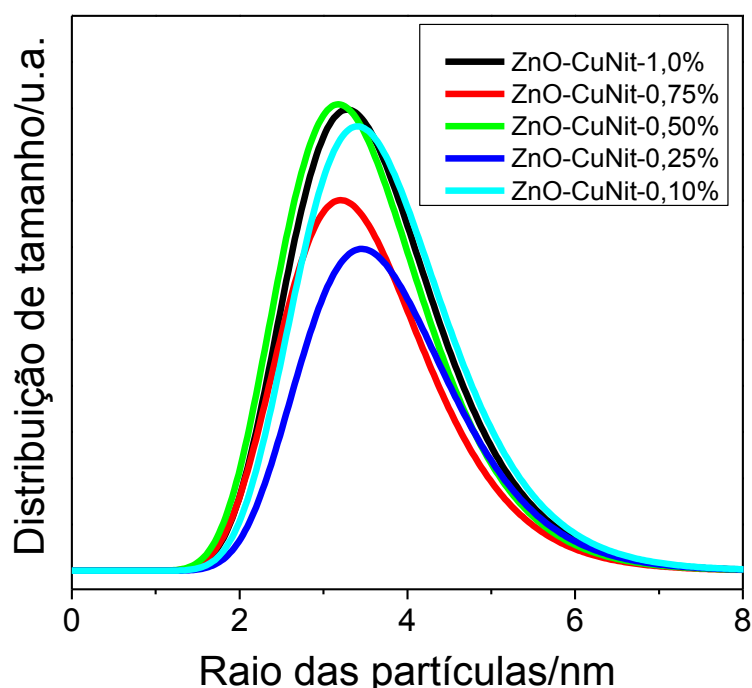


(e)

Fonte: Elaborada pelo autor.

A distribuição de tamanho das partículas foi calculada a partir das curvas de SAXS e estão apresentadas na Figura 4.27 em função do raio das partículas para as amostras de ZnO dopadas com nitrato de cobre (II) obtidas das curvas aos 120 minutos. Verifica-se uma distribuição bastante homogênea (tamanho médio~3,5 nm) compatível com os dados de raio de giro obtidos pela lei de Guinier.

Figura 4.27 - Distribuição de tamanho ZnO-CuNit para todas amostras obtidas a partir da curvas experimentais aos 120 minutos de reação.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como para o acetato de cobre (II), a presença de nitrato de cobre (II) influencia os mecanismos de formação e crescimento das nanopartículas de ZnO levando a uma inibição destes processos.

Conforme discutido nas seções anteriores a presença de dopante influencia os mecanismos de crescimento das nanopartículas de ZnO. Os resultados de dimensão fractal (D_f) obtidos experimentalmente a partir das curvas de SAXS estão apresentados na Tabela 4.3.

A diferença entre os dois mecanismos está relacionado com a energia de ativação presente no processo: para DLCA não existe uma barreira de energia de ativação que precisa ser superada para possibilitar que 2 clusters se liguem um ao

outro mediante a colisão, ao contrário do que ocorre na RLCA, em que existe uma barreira de energia de ativação a ser superada.

Quando o dopante presente é o acetato de cobre (II) monoidratado há uma tendência das partículas crescerem pelo mecanismo RLCA enquanto em presença de nitrato de cobre (II) as partículas crescem pelo mecanismo DLCA [73]. A agregação é um processo contínuo, formando clusters maiores, irregulares e auto-similares. O mecanismo DLCA geralmente ocorre mais rápido e origina agregados ramificados, enquanto o mecanismo RLCA é mais lento formando agregados mais compactos [50].

Tabela 4.3 - Comparação dos valores de D_f em função da quantidade de dopante.

| Amostra | Dimensão Fractal (D_f) | Mecanismo |
|-------------------|--|------------------|
| ZnO | 1,8 | DLCA |
| ZnO-CuAc-0,10% | 1,96 | RLCA |
| ZnO-CuAc-0,25% | 2,2 | RLCA |
| ZnO-CuAc-0,50% | 2,0 | RLCA |
| ZnO-CuAc-0,75% | 1,92 | RLCA |
| ZnO-CuAc-1,0% | 2,2 | RLCA |
| ZnO-CuNit-0,10% | 1,85 | DLCA |
| ZnO- CuNit -0,25% | 1,75 | DLCA |
| ZnO- CuNit -0,50% | 1,81 | DLCA |
| ZnO- CuNit -0,75% | 1,72 | DLCA |
| ZnO- CuNit -1,0% | 1,83 | DLCA |

Fonte: Elaborada pelo autor

Capítulo 5

Propriedades ópticas e estruturais dos pós de ZnO dopado com cobre

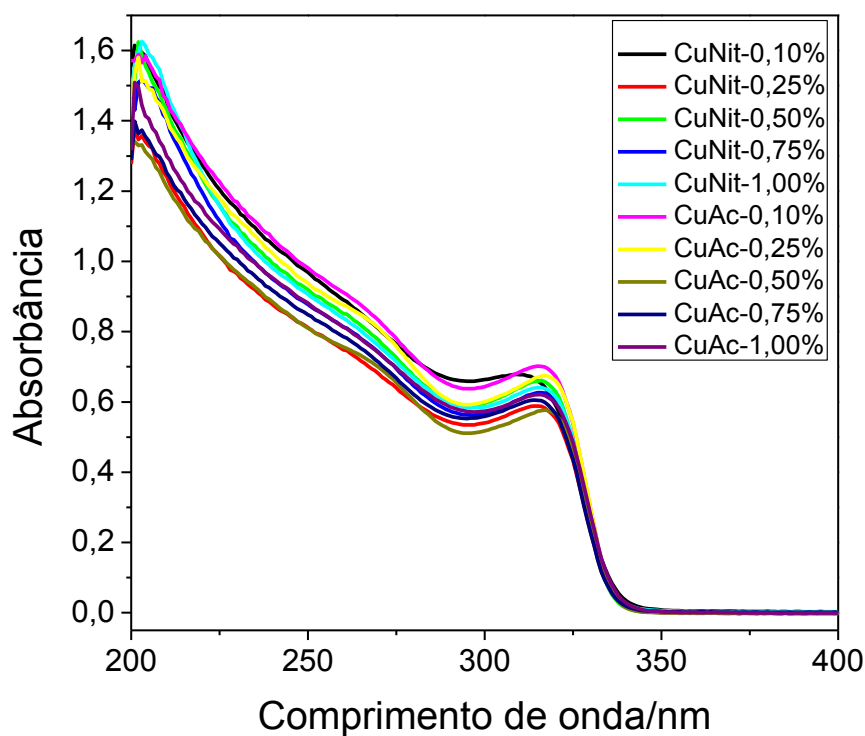
5 - PROPRIEDADES ÓTICAS E ESTRUTURAIS DOS PÓS DE ZnO DOPADO COM COBRE

O objetivo deste capítulo é fazer um estudo das nanopartículas do óxido de zinco dopadas com cobre após o envelhecimento da suspensão e dos pós obtidos a partir das mesmas. Foram analisadas a estrutura cristalina, as propriedades morfológicas além de um teste qualitativo do efeito fotocromático apresentado por este material.

5.1 - Comparação entre os pós de ZnO dopadas com cobre a partir de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$

Para tentar compreender a influência destes mecanismos no produto final foram feitas medidas de espectroscopia de absorvância no UV-visível com as amostras 3 dias após a síntese. Os espectros obtidos estão plotados na Figura 5.1.

Figura 5.1 – Espectroscopia de absorvância para todas amostras (ZnO-CuAc e ZnO-CuNit) com 3 dias de envelhecimento.



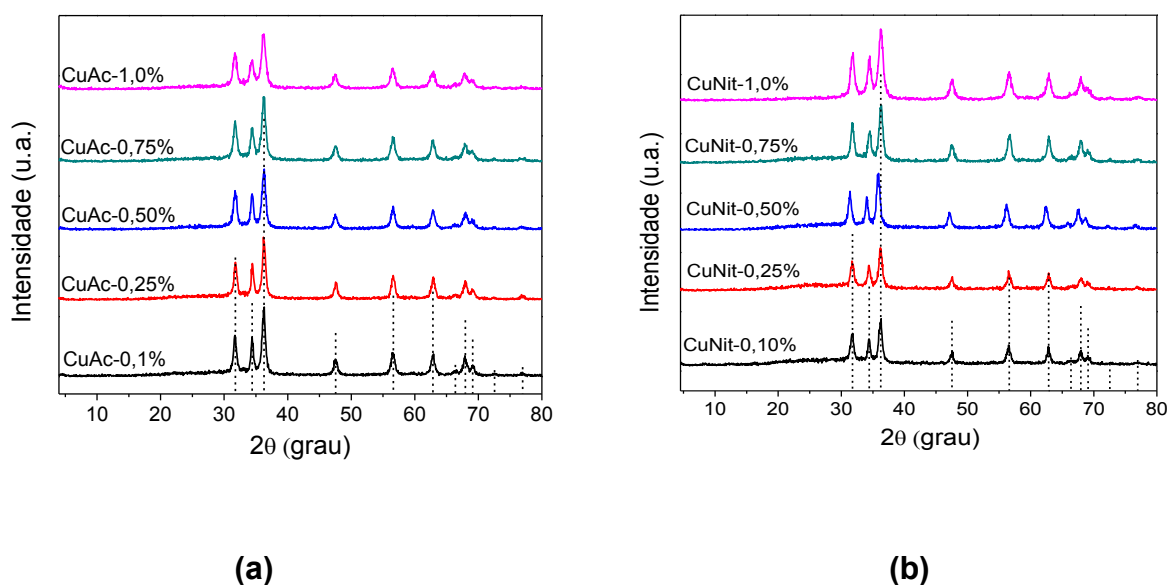
Fonte: Elaborada pelo autor.

Independentemente dos mecanismos de crescimento distintos (DLCA e RLCA) e conseqüentemente da natureza e quantidade de dopante, todas as amostras atingiram o mesmo tamanho após 03 dias de envelhecimento: começam a absorver em torno de 345 nm, com um máximo de absorbância próximo a 325 nm, que é característico de nanopartículas de ZnO com tamanho médio de 3 nm.

Uma alíquota destas amostras envelhecidas por 3 dias foi utilizada para obtenção de pó, que foi analisado por difração de raios X.

Os difratogramas obtidos para as amostras de ZnO dopado com acetato de cobre (II) estão apresentados na Figura 5.2(a) e as de ZnO dopado com nitrato de cobre (II) na Figura 5.2(b).

Figura 5.2- Difração de Raios X dos pós ZnO dopado obtidos a partir da secagem da suspensão coloidal: (a) ZnO dopado com acetato de cobre (II); (b) ZnO dopado com nitrato de cobre (II).

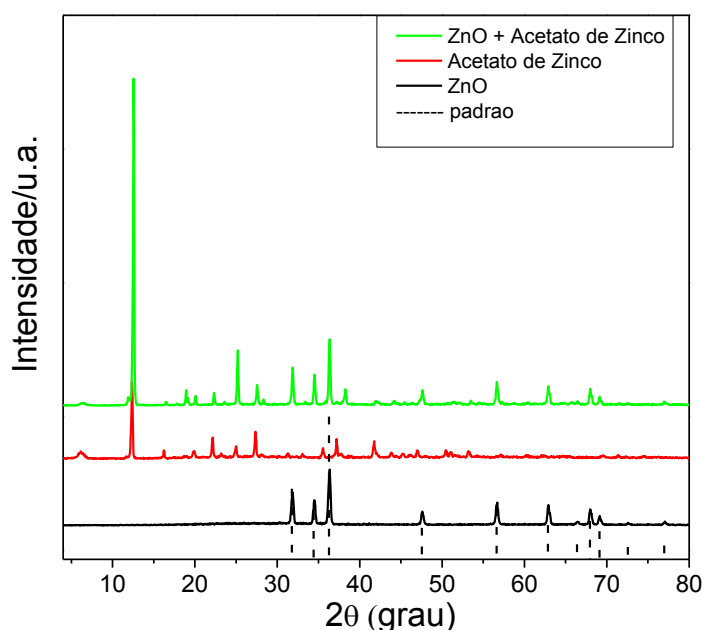


Fonte: Elaborada pelo autor.

Todos os difratogramas mostram picos bastante alargados e de baixa intensidade, indicando que os cristalitos presentes têm tamanho nanométrico e que as amostras ainda não estão bem cristalizadas. Em nenhuma das amostras apareceram padrões de difração diferentes do de óxido de zinco, portanto independente do dopante e da quantidade do mesmo, a única fase cristalina presente é a estrutura hexagonal do tipo wurtzita, cujos principais picos característicos, correspondente aos planos (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1) representados na figura pelas barras pretas, ocorrem em $2\theta = 31,80; 34,47; 36,29^\circ$; (JCPDS file 036-

1451). Em trabalho com ZnO dopado com cobre Ghosh [74] observa uma ligeira tendência decrescente no parâmetro do eixo c, sem alteração significativa no eixo a, ocasionada pela diferença de tamanho entre os ions Cu^{2+} (57 pm) e Zn^{2+} (60 pm). Os autores sugerem que a dopagem com cobre introduz defeitos intersticiais na rede cristalina, ocasionados pela ocupação de iões cobre em posições intersticiais.

Figura 5.3 - Difração de Raios X dos pós ZnO de puro, acetato de zinco e a mistura de ambos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para efeito de comparação na Figura 5.3 foram plotados os difratogramas do ZnO puro, acetato de zinco (reagente de partida) e uma mistura destes dois últimos. Como pode ser observado, acetato de zinco e óxido de zinco apresentam padrões de difração bastante distintos e característicos, além do que quando há uma mistura de fases elas ficam bastante evidentes nos difratogramas, o que confirma que a única fase presente nas amostras dopadas é a wurtzita.

A caracterização por DRX identificando as estruturas presentes como wurtzita é importante porque, como foi mencionado na introdução, esta é formada por zinco e oxigênio com geometria tetraédrica de ZnO_4 , com camadas ocupadas por átomos de zinco que se alteram com camadas ocupadas por átomos de oxigênio.

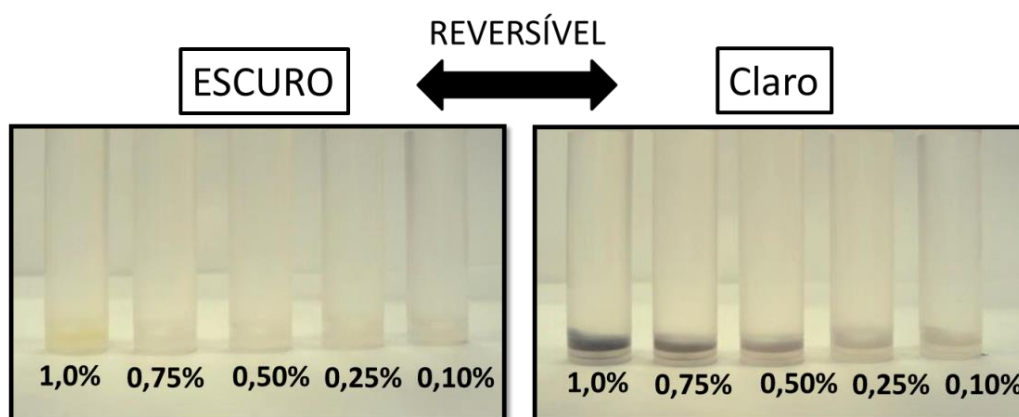
5.2 - Efeito fotocromico

Uma segunda alíquota das suspensões coloidais, às quais foi adicionado água para estimular a precipitação das partículas, foi exposta ao sol. Intrigantemente estas nanopartículas de ZnO dopadas com cobre apresentaram efeito fotocromico, que é alteração da cor quando expostas a luz solar. O efeito se mostrou reversível, ou seja, quando a suspensão é colocada no escuro o sistema retorna sua cor original conforme está indicado na Figura 5.4.

Pode-se observar ainda que a intensidade do efeito fotocromico é proporcional a quantidade de dopante. Para a amostra contendo 1% de cobre o efeito da cor é mais intenso e o tempo de retorno para a cor original mais longo do que a amostra contendo 0,50%, que apresenta comportamento semelhante quando comparada a amostra contendo 0,1%.

Materiais fotocromicos são atrativos e promissores para aplicação em diversos campos. Um dos objetivos nesta área é preparar e estudar o efeito fotocromico em materiais compósitos ou híbridos baseados em óxidos ou polioxometalatos de metais de transição. Suas propriedades não dependem apenas da natureza química de cada componente, mas também da interface e sinergia entre eles. Uma vez que a transferência de carga desempenha um papel chave no fotocromismo destes materiais, é muito importante aumentar as interações de cargas (elétrons, buracos, e prótons) entre os dois componentes. Portanto, um grande desafio é otimizar os dois componentes em uma escala molecular ou nanométrica.

Figura 5.4 - Teste qualitativo de efeito fotocromico com as amostras de ZnO-CuAc expostas ao sol.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na aplicação de fotocromismo há um problema crucial: a alteração na absorção óptica induzida por irradiação de luz degrada com o tempo. O óxido de zinco dopado com cobre é considerado um material fotossensível inorgânico promissor porque transições d-d de íons Cu^{2+} em ZnO são transições de dipolo elétrico permitidas [75]. Entretanto, há poucos dados na literatura tratando deste assunto, e embora haja uma grande discrepância entre os diferentes modelos propostos, (nenhum deles pode explicar com sucesso todos os resultados experimentais), o desempenho dos óxidos fotocromicos é determinado pelo comportamento de pares elétron-buraco opticamente excitados. Isto indica que o desempenho coloração pode ser ajustado por controlar o comportamento desses portadores de carga [76; 77; 78].

5.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

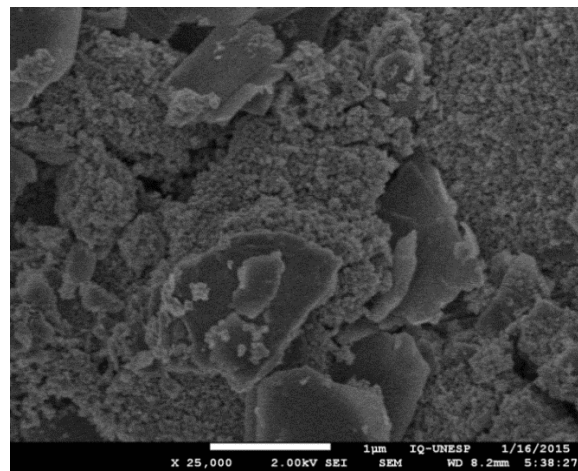
Os pós de ZnO dopados com cobre foram analisados por MEV e EDS, e os resultados estão mostrados nas Figura 5.6 e 5.7, respectivamente.

A Figura 5.6(a) foi obtida a partir da observação da amostra ZnO-CuNit-0,10% que não foi exposta ao sol. A morfologia é similar a obtida para o ZnO sintetizado pelo processo sol-gel e o material é composto por aglomerados de partículas menores (barra=100nm), compatível com os resultados obtidos por SAXS e UV-visível. As Figuras 5.6(b), (c) e (d) mostram as micrografias das amostras às quais foram acrescida água e que foram expostas ao sol para visualização do efeito fotocromico. Para estas amostras houve uma alteração de morfologia causando o aparecimento de plaquetas que coexistem com os aglomerados de partículas menores conforme mostrado na micrografia 5.6(b). As micrografias 5.6(c) (d) evidenciam regiões escolhidas que apresentam somente a morfologia de plaquetas. O comprimento destas plaquetas é de aproximadamente 1 μm (Fig. 5.6(d)) e sua espessura em torno de 20 nm. Todas as amostras analisadas por EDS acoplado ao MEV: independentemente da quantidade de cobre ou do tratamento fotocromico, apresentam um aspecto similar ao da Figura 5.7, ou seja, com picos bem definidos para o zinco e o oxigênio e um pequeno ombro junto ao zinco que pode ser atribuído ao cobre, com cautela.

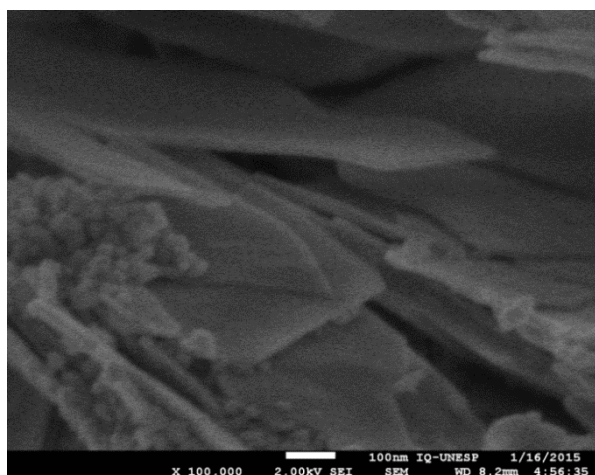
Figura 5.5 - Microscopia eletrônica de varredura dos pós de ZnO dopado com cobre sem ter sido exposto ao sol: (a) ZnO-CuNit-0,1%; amostras expostas ao sol (b) ZnO-CuNit-0,1%, (c) e (d) ZnO-CuAc-0,1%.



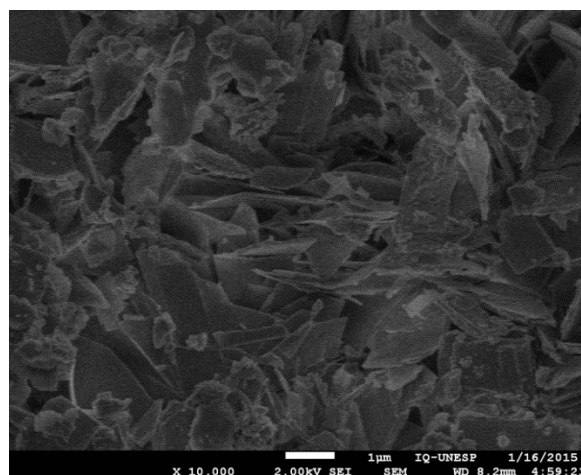
(a)



(b)

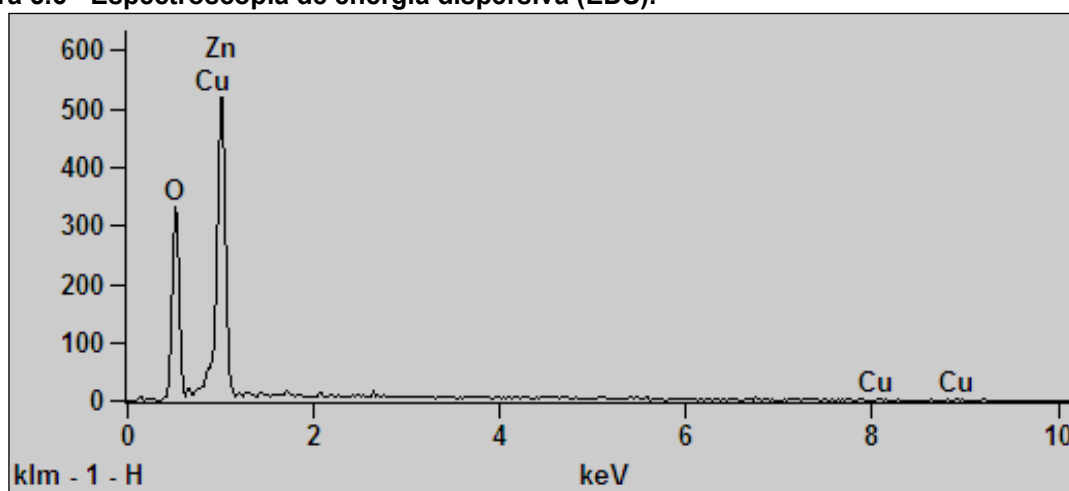


(c)



(d)

Figura 5.6 - Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).



Fonte: Elaborada pelo autor.

6 - CONCLUSÃO

Medidas in situ de espectroscopia na região do UV-visível, pH e SAXS, possibilitaram propor o mecanismo de formação e crescimento para o ZnO nos instantes iniciais da reação. A partir do ajuste dos dados teóricos e experimentais complementares foi proposta uma equação para calcular o cubo do tamanho da partícula (r^3) e, em seguida aplicar os modelos de crescimento descritos na literatura. O mecanismo proposto prevê que, durante os primeiros 30 minutos de reação sejam formadas quantum dots de ZnO, que crescem de forma agregativa, segundo o mecanismo denominado agregação orientada. É importante ressaltar que este modelo foi proposto para sistemas cristalinos, de forma que sua aplicabilidade neste caso em particular permite prever que o modelo é mais abrangente. Após 30 minutos de reação, o crescimento ocorre via *Ostwald ripening*, isto é, as partículas menores coagulam-se na superfície das maiores. A mudança de mecanismo pode estar relacionada com a diminuição na supersaturação de partículas primárias; com o crescimento da cadeia criando novos sítios ativos (grupos OH⁻), o que aumenta o número de colisões efetivas; e/ou com uma somatória destes efeitos. As medidas de SAXS mostraram a presença de partículas com tamanho médio de 5,5 nm e estruturas fractais formadas pelo mecanismo DLCA. O tamanho final das estruturas fractais, determinado usando a teoria de fractais, é da ordem de 1,58 nm. Este valor calculado para o raio de giro está de acordo, salvo as limitações dos métodos aplicados, com o raio obtido por UV-visível de 1,2 nm.

Uma nova rota de síntese para obtenção de ZnO dopado com cobre partir de duas fontes: acetato de cobre (II) e nitrato de cobre (II) foi estabelecida. Os resultados mostraram que mesmo em presença de dopante os difratogramas de raios X apresentaram somente a fase wurtzita (característica do ZnO). Os ânions acetato e nitrato inibiram a formação e o crescimento de partículas dopadas quando comparados ao ZnO puro. Além disto, o mecanismo de crescimento é dependente da natureza do dopante: quando o acetato é usado o mecanismo dominante é o RLCA, isto é, controlado pela reação, enquanto para amostras preparadas a partir do dopante nitrato o mecanismo de crescimento é controlado pela difusão (DLCA). O tamanho final determinado para as partículas dopadas foi praticamente o mesmo

independentemente da natureza e da quantidade de dopante nas amostras. O óxido de zinco dopado com cobre se mostrou um material interessante para estudos de efeito fotocromico, sendo que a quantidade de dopante influencia na intensidade e no tempo deste efeito. Outro ponto interessante foi a alteração de morfologia das amostras após os testes de fotocromismo.

REFERÊNCIAS

- 1 ÖZGÜR, Ü. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 041301/1-041301/103, 2005.
- 2 JAGADISC, C.; PEARTON, S. **Zinc oxide, bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications**. New York: Elsevier, 2006. 589 p.
- 3 WANG, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 64, n. 3/4, p. 33-71, 2009.
- 4 WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v. 7, n. 6, p. 26-33, 2004.
- 5 BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: the size dependence of the lowest excited electronic state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 80, n. 9, p. 4403-4409, 1984.
- 6 EFROS, A. L.; EFROS, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. **Soviet Physics: Semiconductors**, v. 16, n. 7, p. 772-775, 1982.
- 7 MELLO, H. A. de; De BIASI, M. A. **Introdução à física dos semicondutores**. São Paulo: Edgard Blucher, 2000. 124 p.
- 8 ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006. 965 p.
- 9 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 847 p.
- 10 TEH, C. M.; MOHAMED, A. R. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions: a review. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 5, p. 1648-1660, 2011.
- 11 REHMAN, S. et al. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2/3, p. 560-569, 2009.
- 12 DINDAR, B.; IÇLI, S. Unusual photoreactivity of zinc oxide irradiated by concentrated sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 140, n. 3, p. 263-268, 2001.
- 13 DONG, F. et al. Marked enhancement of photocatalytic activity and photochemical stability of N-doped TiO₂ nanocrystals by Fe³⁺/Fe²⁺ surface modification. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 343, n. 1, p. 200-208, 2010.
- 14 FU, M. et al. Sol-gel preparation and enhanced photocatalytic performance of Cu-doped ZnO nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 4, p. 1587-1591, 2011.

- 15 AKPAN, U. G.; HAMEED, B. H. The advancements in sol-gel method of doped-TiO₂ photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, n. 1, p. 1-11, 2010.
- 16 ANANDAN, S. et al. Photocatalytic activity of La-doped ZnO for the degradation of monocrotophos in aqueous suspension. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 266, n. 1/2, p. 149-157, 2007.
- 17 GOUVÊA, C. A. K. et al. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 40, n. 4, p. 433-440, 2000.
- 18 BAI, H.; LIU, Z.; SUN, D. D. Hierarchical ZnO/Cu "corn-like" materials with high photodegradation and antibacterial capability under visible light. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 13, p. 6205-6210, 2011.
- 19 COLÓN, G. et al. Cu-doped TiO₂ systems with improved photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 67, n. 1/2, p. 41-51, 2006.
- 20 ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933-937, 1996.
- 21 MARTINS, M. A.; TRINDADE, T. Nanomaterials and the discovery of new worlds at the chemist's bench. **Quimica Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434-1446, 2012.
- 22 EKIMOV, A. I.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in the optical spectra of semiconductor microcrystals. **Soviet Physics: Semiconductors**, v. 16, n. 7, p. 775-778, 1982.
- 23 EKIMOV, A. I.; EFROS, A. L.; ONUSHCHENKO, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. **Solid State Communications**, v. 56, n. 11, p. 921-924, 1985.
- 24 BAHNEMANN, D. W.; KORMANN, C.; HOFFMANN, M. R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study. **Journal of Physical Chemistry**, v. 91, n. 14, p. 3789-3798, 1987.
- 25 GUO, L. et al. Highly monodisperse polymer-capped ZnO nanoparticles: preparation and optical properties. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 20, p. 2901-2903, 2000.
- 26 SPANHEL, L.; ANDERSON, M. A. Semiconductor clusters in the sol-gel process - quantized aggregation, gelation, and crystal-growth in concentrated zno colloids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 113, n. 8, p. 2826-2833, 1991.
- 27 LIN, K. F. et al. Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method. **Chemical Physics Letters**, v. 409, n. 4/6, p. 208-211, 2005.
- 28 MEULENKAMP, E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 29, p. 5566-5572, 1998.

- 29 van DIJKEN, A. et al. Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects. **Journal of Luminescence**, v. 90, n. 3, p. 123-128, 2000.
- 30 TOKUMOTO, M. S. et al. Preparation of ZnO nanoparticles: structural study of the molecular precursor. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, n. 1/3, p. 547-551, 2003.
- 31 PESIKA, N. S.; STEBE, K. J.; SEARSON, P. C. Relationship between absorbance spectra and particle size distributions for quantum-sized nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 38, p. 10412-10415, 2003.
- 32 WONG, E. M.; BONEVICH, J. E.; SEARSON, P. C. Growth kinetics of quantum size ZnO particles. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 536, p. 347-352, 1999.
- 33 CAETANO, B. L. et al. In situ and simultaneous UV-vis/SAXS and UV-vis/XAFS time-resolved monitoring of ZnO quantum dots formation and growth. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 11, p. 4404-4412, 2011.
- 34 SPANHEL, L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: a survey. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 7-24, 2006.
- 35 ZHANG, L. et al. Origin of visible photoluminescence of ZnO quantum dots: defect-dependent and size-dependent. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 21, p. 9651-9658, 2010.
- 36 TOKUMOTO, M. S. et al. SAXS study of the kinetics of formation of ZnO colloidal suspensions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 247, p. 176-182, 1999.
- 37 TOKUMOTO, M. S. et al. Effect of in concentration in the starting solution on the structural and electrical properties of ZnO films prepared by the pyrosol process at 450°C. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 273, n. 1/3, p. 302-306, 2000.
- 38 TOKUMOTO, M. S. et al. Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 2, p. 568-574, 2003.
- 39 LAMER, K. V.; DINEGAR, H. R. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 11, p. 4847-4854, 1950.
- 40 FINNEY, E. E.; FINKE, R. G. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: a review emphasizing transition-metal nanoclusters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n. 2, p. 351-374, 2008.
- 41 ERDEMIR, D.; LEE, A. Y.; MYERSON, A. S. Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models. **Accounts of Chemical Research**, v. 42, n. 5, p. 621-629, 2009.

- 42 WANG, F. et al. Kinetics and mechanisms of aggregative nanocrystal growth. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 5-21, 2014.
- 43 LIFSHITZ, I. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 19, n. 1/2, p. 35-50, 1961.
- 44 PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 969-971, 1998.
- 45 SHIELDS, S. P.; RICHARDS, V. N.; BUHRO, W. E. Nucleation control of size and dispersity in aggregative nanoparticle growth. A study of the coarsening kinetics of thiolate-capped gold nanocrystals. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 10, p. 3212-3225, 2010.
- 46 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I: general theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103-1112, 1939.
- 47 AVRAMI, M. Kinetics of phase change. II: transformation-time relations for random distribution of nuclei. **The Journal of Chemical Physics**, v. 8, n. 2, p. 212-224, 1940.
- 48 SKRDLA, P. J. Roles of nucleation, denucleation, coarsening, and aggregation kinetics in nanoparticle preparations and neurological disease. **Langmuir**, v. 28, n. 10, p. 4842-4857, 2012.
- 49 SKRDLA, P. J. Use of dispersive kinetic models for nucleation and denucleation to predict steady-state nanoparticle size distributions and the role of Ostwald ripening. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 214-225, 2012.
- 50 LIN, M. Y. et al. Universality in colloid aggregation. **Nature**, v. 339, n. 6223, p. 360-362, 1989.
- 51 MANDELBROT, B. B. **The fractal geometry of nature**. New York: W. H. Freeman, 1983. 468 p.
- 52 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel: uma visão físico química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.
- 53 LORENZ, C. et al. Aerogels containing strongly photoluminescing zinc oxide nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 238, n. 1/2, p. 1-5, 1998.
- 54 VOGEL, W. et al. Identification of mass fractal in chemically synthesized ZnS quantum dots. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 21, p. 4545-4553, 2002.
- 55 KUNKELY, H.; VOGLER, A. Absorption and emission spectrum of [Zn₄O(acetate)₆]. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, n. 17, p. 1204-1205, 1990.

- 56 PTATSCHEK, V. et al. Quantized aggregation phenomena in II-VI-semiconductor colloids. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, v. 102, n. 1, p. 85-95, 1998.
- 57 SCHMIDT, T. et al. Activation of 1.54 μm Er^{3+} fluorescence in concentrated II-VI semiconductor cluster environments. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 1, p. 65-71, 1998.
- 58 BERTONCELLO, R. et al. $\text{Zn}_4\text{O}(\text{acetate})_6$, a well-tailored molecular model of ZnO. An experimental and theoretical investigation of the electronic structure of $\text{Zn}_4\text{O}(\text{acetate})_6$ and ZnO by means of UV and X-ray photoelectron spectroscopies and first principle local density molecular cluster calculations. **Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 9, p. 1558-1565, 1992.
- 59 CAETANO, B. L. et al. SAXS and UV-Vis combined to Quick-XAFS monitoring of ZnO nanoparticles formation and growth. **Phase Transitions**, v. 84, n. 8, p. 714-725, 2011.
- 60 DALMASCHIO, C. J.; RIBEIRO, C.; LEITE, E. R. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. **Nanoscale**, v. 2, n. 11, p. 2336-2345, 2010.
- 61 PENN, R. L. Kinetics of oriented aggregation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 34, p. 12707-12712, 2004.
- 62 RATKOVICH, A. S.; PENN, R. L. Controlling nanosized ZnO growth kinetics using various Zn:OH concentration ratios. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 38, p. 14098-14104, 2007.
- 63 HU, Z.; OSKAM, G.; SEARSON, P. C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 454-460, 2003.
- 64 HU, Z. et al. The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 14, p. 3124-3130, 2003.
- 65 HU, Z. et al. Synthesis of ZnO nanoparticles in 2-propanol by reaction with water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 22, p. 11209-11214, 2005.
- 66 OSKAM, G. et al. Coarsening of metal oxide nanoparticles. **Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 66, n. 1, p. 011403/1-011403/4, 2002.
- 67 WONG, E. M.; SEARSON, P. C. Kinetics of electrophoretic deposition of zinc oxide quantum particle thin films. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 8, p. 1959-1961, 1999.
- 68 WONG, E. M.; SEARSON, P. C. ZnO quantum particle thin films fabricated by electrophoretic deposition. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 20, p. 2939-2941, 1999.

69 WONG, E. M. et al. Influence of organic capping ligands on the growth kinetics of ZnO nanoparticles. **Langmuir**, v. 17, n. 26, p. 8362-8367, 2001.

70 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol gel science the physics and chemistry of sol gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.

71 CRAIEVICH, A. F. Small angle X-ray scattering by nanostructured materials. In: SAKKA, A.; ALMEIDA, R. (Ed.). **Handbook of sol-gel science and technology**. Norwell: Kluwer, 2005. v. 2, p. 161-189.

72 LIPSHTAT, A.; MEERSON, B.; SASOROV, P. V. Anomalous dynamic scaling in locally conserved coarsening of fractal clusters. **Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, v. 65, n. 5, p. 050501/1-050501/4, 2002.

73 SANDER, L. M. Diffusion-limited aggregation: a kinetic critical phenomenon? **Contemporary Physics**, v. 41, n. 4, p. 203-218, 2000.

74 GHOSH, T. et al. Effect of Cu doping in the structural, electrical, optical, and optoelectronic properties of Sol-Gel ZnO thin films. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 156, n. 4, p. 285-289, 2009.

75 HE, T.; YAO, J. Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 6, p. 810-879, 2006.

76 FAUGHNAN, B. W. Photochromism in transition-metal-doped SrTiO₃. **Physical Review B**, v. 4, n. 10, p. 3623-3636, 1971.

77 KOBAYASHI, K. et al. Mechanism of photoinduced charge transfer of Cu-doped ZnO film in strong electric field. **Japanese Journal of Applied Physics, Part 1**, v. 32, n. 9, p. 3854-3859, 1993.

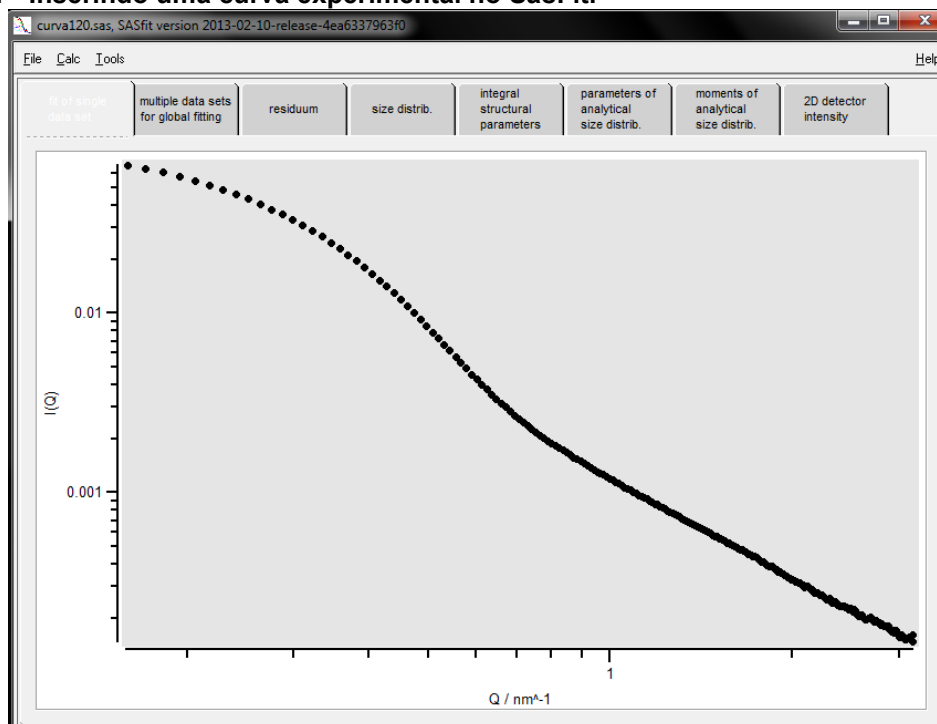
78 KOBAYASHI, K.; UDAKA, H. Photoinduced charge transfer of Cu-doped ZnO film. **Journal of Materials Science Letters**, v. 13, n. 2, p. 103-104, 1994.

APÊNDICE

Apêndice A – Procedimentos utilizados para tratamento de SAXS pelo SasFit

A primeira etapa do tratamento de dados utilizando o software Sasfit consiste em inserir as curvas experimentais de SAXS no programa, assim como na Figura A.1. Inicialmente estas curvas estão em formato *.dat*.

Figura A.1 - Inserindo uma curva experimental no SasFit.



Com a curva aberta no programa pode-se trabalhar de diversas formas:

1) Na aba *integral structural parameters* se obtém valores de Raio de Giro (R_g) e Intensidade inicial (I_0) para a região de Guinier; e valores de Dimensão Fractal (D_f) na região de Porod, fitando a curva experimental através do aumento no número de pontos utilizados até que haja um ajuste com a curva experimental. Estes passos estão indicados na Figura A.2.

Há uma segunda aba *integral structural parameters* (Figura A.3) na qual é possível obter um quadro mais completo das características de cada curva com informações como Volume de Porod (VP), Raio de Porod (RP), relação área/volume (S/V), invariante de Porod (Q), dentre outras.

Figura A.2 - Obtenção dos parâmetros de Guinier e Porod pelo SasFit.

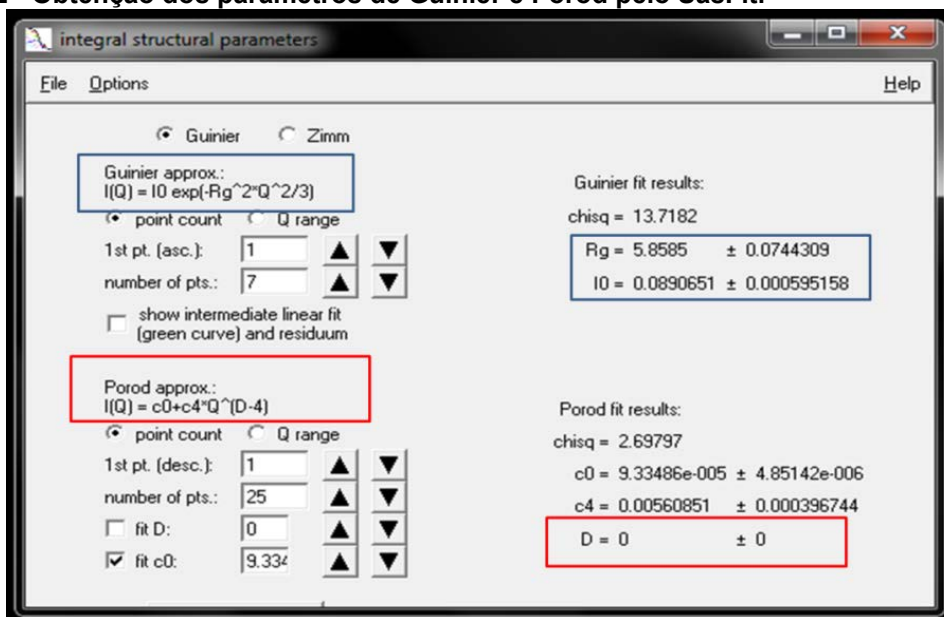
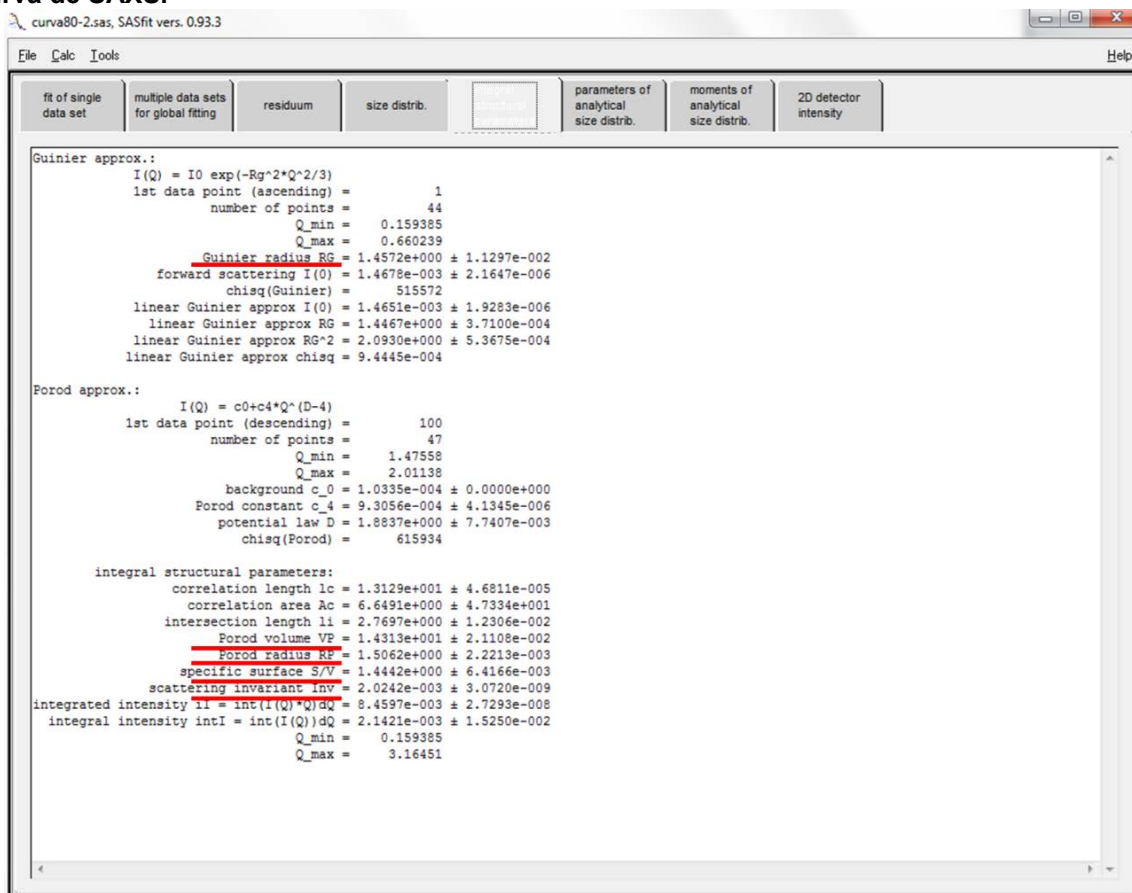
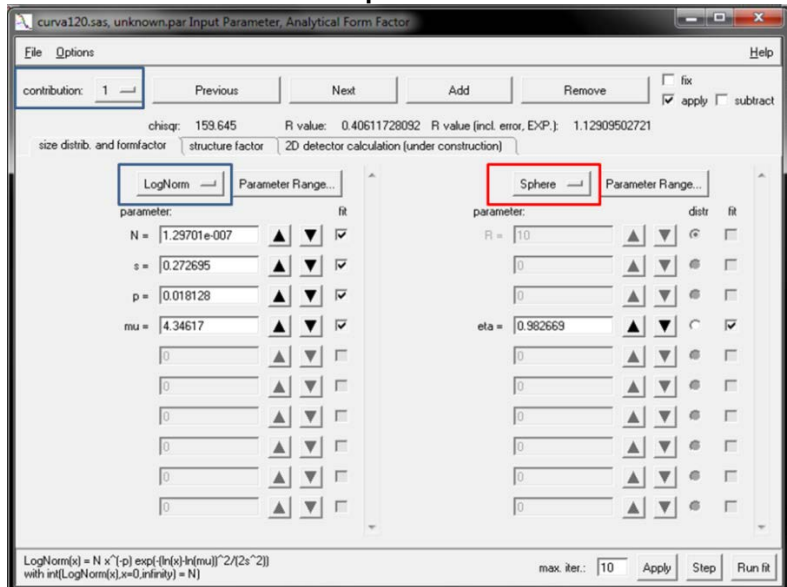


Figura A.3 - Aba integral structural parameters com algumas informações complementares da curva de SAXS.

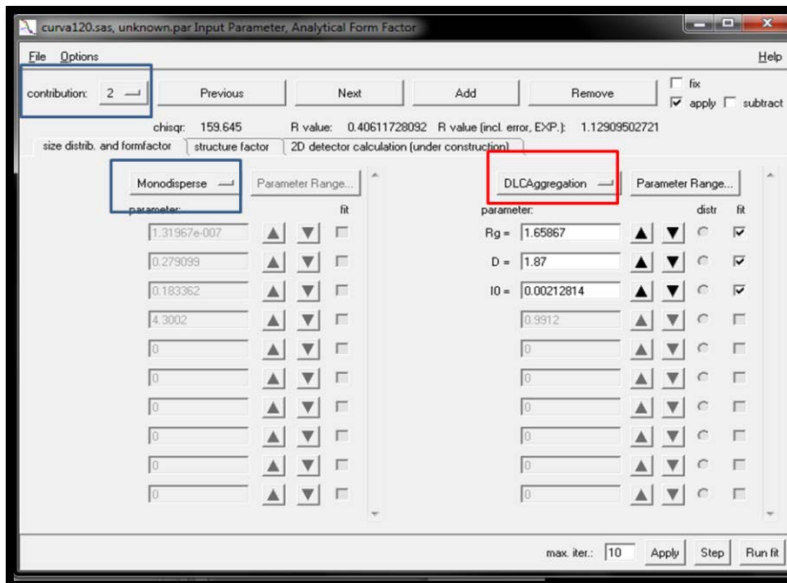


2) Fazendo o caminho “calc ---> single data set ---> fit” chega-se a aba mostrada na Figura A.4. Aqui estabelecemos algumas condições embasadas em conhecimentos prévios da amostra analisada para obter informações sobre morfologia e distribuição de tamanho. Para curva aos 120 minutos de reação inserimos uma contribuição 1 gerada por partículas esféricas e distribuição de tamanho Log normal. E uma contribuição 2 proveniente de uma agregação de clusters limitada pela difusão formada por estruturas monodispersas.

Figura A.4 - Abas mostrando os diferentes parâmetros de controle durante o ajuste de dados.



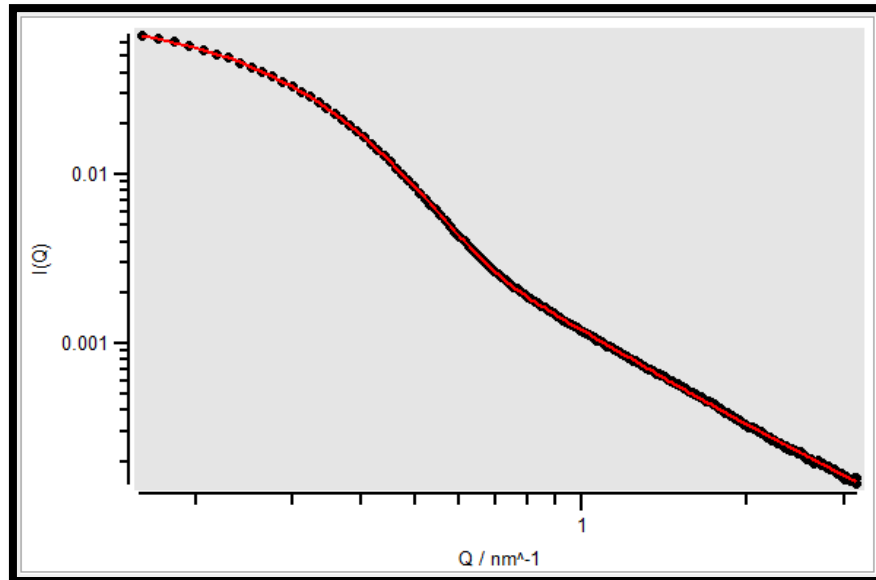
(a)



(b)

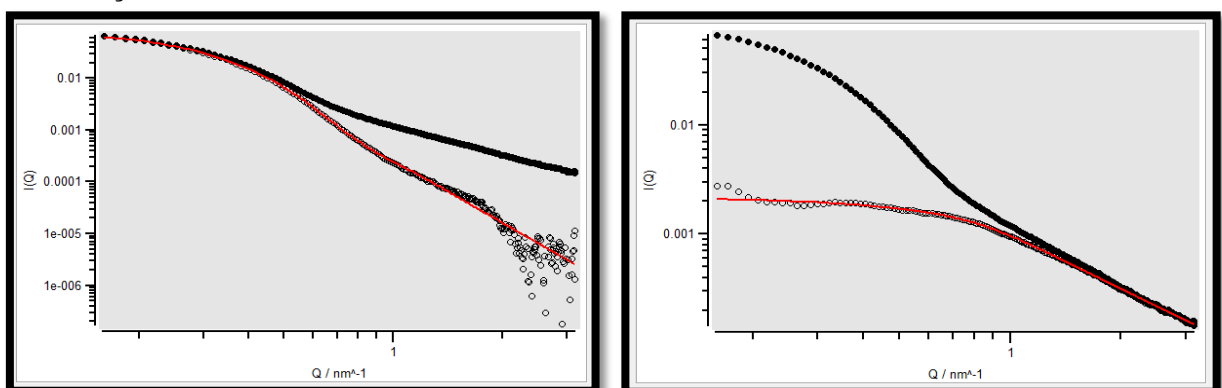
Na etapa 2 trabalha-se os dados até que se consiga um bom ajuste entre a curva experimental e a curva teórica obtida a partir das condições (contribuição 1 e 2) inseridas no programa. Na Figura A.5 é possível observar que os dados experimentais (preto) e o teórico (vermelho) tiveram uma boa concordância.

Figura A.5 - Ajuste entre os dados experimentais e teóricos.



Por fim pode-se fazer uma decomposição com as curvas, isto é separá-las subtraindo a curva experimental de uma das duas contribuições como mostrado na Figura A.6, e analisar os dados separadamente para se obter informações como tamanho, distribuição de tamanho e morfologia para cada uma delas.

Figura A.6 - Decomposição com as curvas, separando a curva teórica de uma das contribuições.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Apêndice B - Tratamentos complementares com as curvas de SAXS obtidas experimentalmente na síntese de ZnO

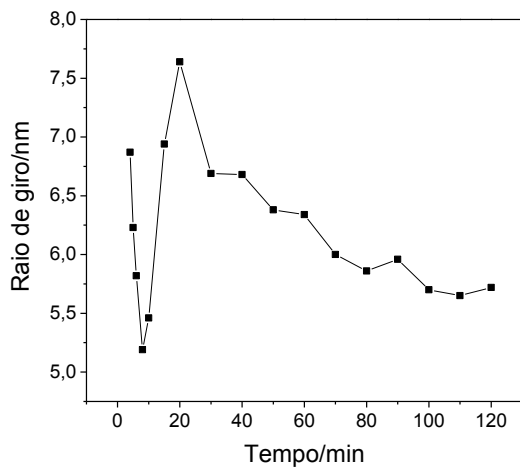
Os tratamentos mostram as tabelas e os gráficos obtidos das variações da Intensidade inicial (I_0) x tempo; raio giro (Rg) x tempo; Volume de Porod (VP) x tempo; Raio de Porod (RP) x tempo; relação Área/Volume (S/V) x tempo e invariante de Porod (Q) x tempo. Aqui é apresentado a tendência de cada uma dessas grandezas em função do tempo de reação.

Tabela B.1 - Valores obtidos da curva experimental de SAXS.

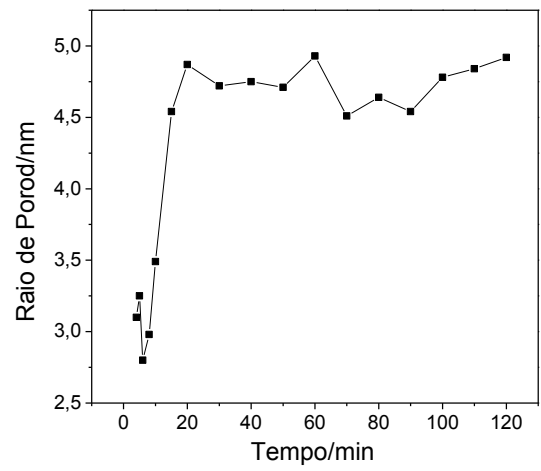
| Tempo (min) | I_0 | Rg (nm) | VP (nm) | RP (nm) | S/V nm^{-1} | Q $\times 10^{-3}$ |
|-------------|--------|---------|---------|---------|----------------------|--------------------|
| 4 | 0,0025 | 6,87 | 1,25 | 3,1 | 1,62 | 0,27 |
| 5 | 0,0036 | 6,23 | 1,44 | 3,25 | 1,71 | 0,34 |
| 6 | 0,0047 | 5,82 | 0,92 | 2,8 | 0,98 | 0,74 |
| 8 | 0,0064 | 5,19 | 1,11 | 2,98 | 1 | 0,83 |
| 10 | 0,0081 | 5,46 | 1,79 | 3,49 | 1,11 | 0,89 |
| 15 | 0,032 | 6,94 | 3,92 | 4,54 | 1,14 | 1,6 |
| 20 | 0,0565 | 7,64 | 4,84 | 4,87 | 1,07 | 2,31 |
| 30 | 0,069 | 6,69 | 4,24 | 4,72 | 1,05 | 2,86 |
| 40 | 0,071 | 6,68 | 4,51 | 4,75 | 1 | 3,05 |
| 50 | 0,072 | 6,38 | 4,4 | 4,71 | 0,97 | 3,24 |
| 60 | 0,08 | 6,34 | 5,04 | 4,93 | 1,08 | 2,8 |
| 70 | 0,083 | 6 | 3,86 | 4,51 | 0,85 | 4 |
| 80 | 0,084 | 5,86 | 4,18 | 4,64 | 0,89 | 3,75 |
| 90 | 0,0845 | 5,96 | 3,91 | 4,54 | 0,82 | 4,3 |
| 100 | 0,085 | 5,7 | 4,59 | 4,78 | 0,95 | 3,64 |
| 110 | 0,086 | 5,65 | 4,76 | 4,84 | 0,99 | 3,54 |
| 120 | 0,0865 | 5,72 | 4,98 | 4,92 | 1,01 | 3,44 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

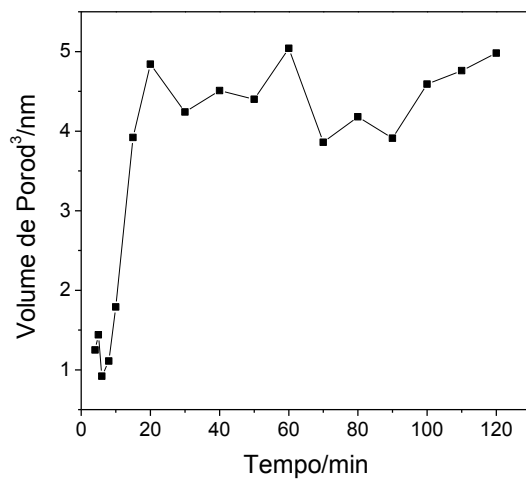
Figura B.1 - Gráficos obtidos a partir da Tabela B.1.



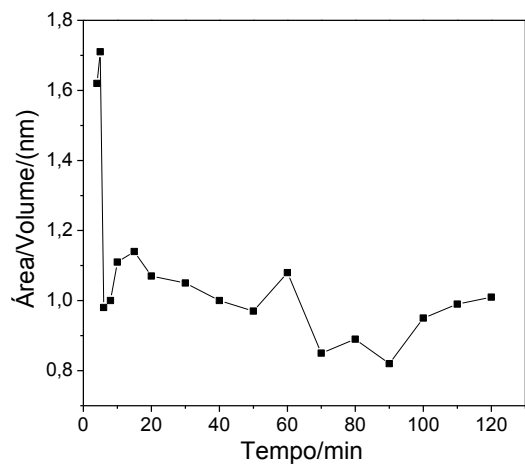
(a)



(b)



(c)



(d)

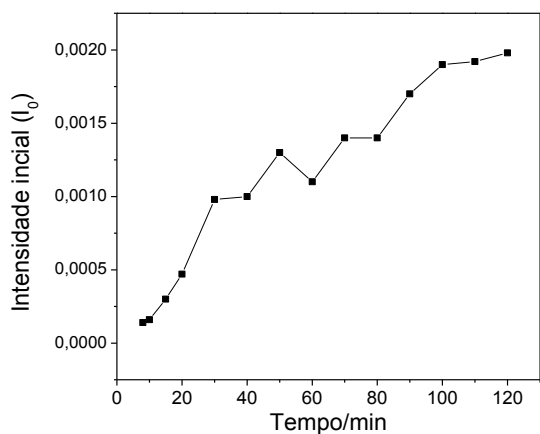
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela B.2 - Valores obtidos a partir da decomposição da curva experimental de SAXS (contribuição 1).

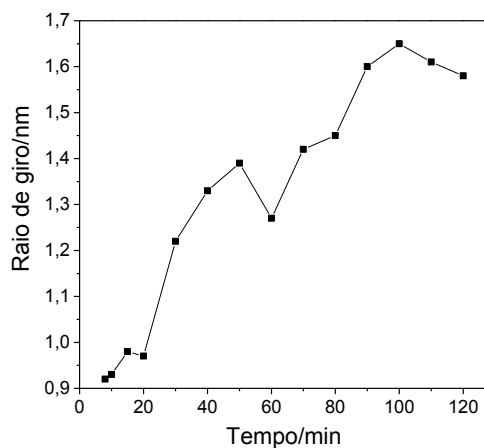
| Tempo (min) | I_0 | Rg (nm) | VP (nm) | RP (nm) | S/V nm⁻¹ | Q X10⁻³ |
|------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 8 | 1,40E-04 | 0,92 | 4,64 | 1,03 | 1,5 | 0,61 |
| 10 | 1,60E-04 | 0,93 | 4,96 | 1,05 | 1,66 | 0,65 |
| 15 | 3,00E-04 | 0,98 | 5,65 | 1,1 | 2 | 1,07 |
| 20 | 4,70E-04 | 0,97 | 6,78 | 1,74 | 2,22 | 1,37 |
| 30 | 9,80E-04 | 1,22 | 10,2 | 1,34 | 1,42 | 1,88 |
| 40 | 1,00E-03 | 1,33 | 11 | 1,38 | 1,4 | 1,89 |
| 50 | 0,0013 | 1,39 | 13,1 | 1,46 | 1,4 | 1,96 |
| 60 | 0,0011 | 1,27 | 15,8 | 1,4 | 1,43 | 1,92 |
| 70 | 0,0014 | 1,42 | 14,5 | 1,5 | 1,42 | 2,05 |
| 80 | 0,0014 | 1,45 | 14,3 | 1,5 | 1,44 | 2,02 |
| 90 | 0,0017 | 1,6 | 16,2 | 1,57 | 1,38 | 2,09 |
| 100 | 0,0019 | 1,65 | 17,7 | 1,61 | 1,42 | 2,16 |
| 110 | 0,00192 | 1,61 | 17,2 | 1,62 | 1,43 | 2,2 |
| 120 | 0,00198 | 1,58 | 17,9 | 1,62 | 1,45 | 2,17 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

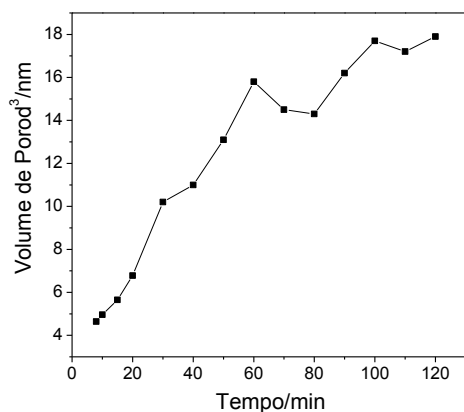
Figura B.2 - Gráficos obtidos a partir da Tabela B.2.



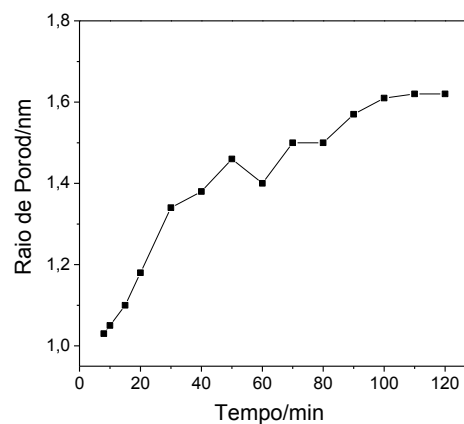
(a)



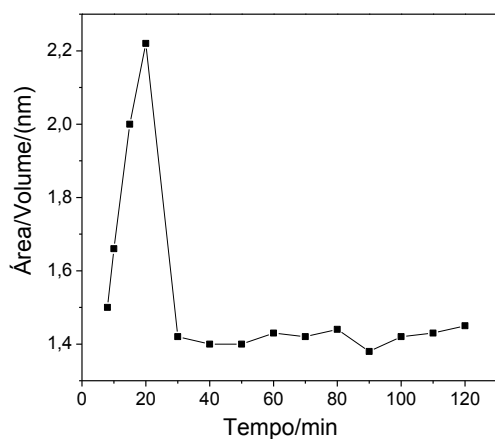
(b)



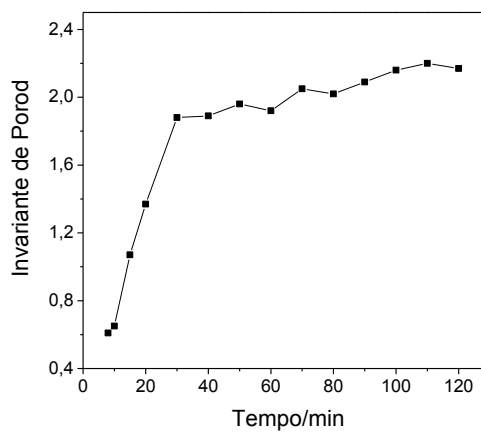
(c)



(d)



(e)



(f)

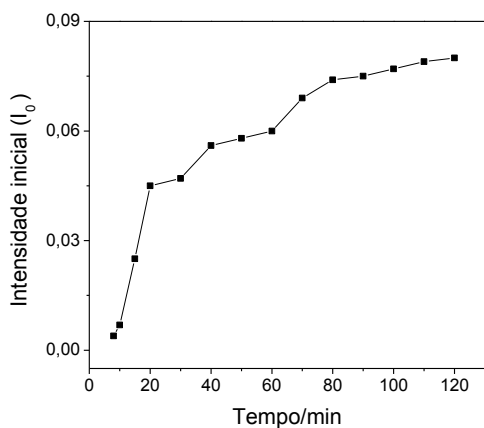
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela B.3 - Valores obtidos a partir da decomposição da curva experimental de SAXS (contribuição 2)

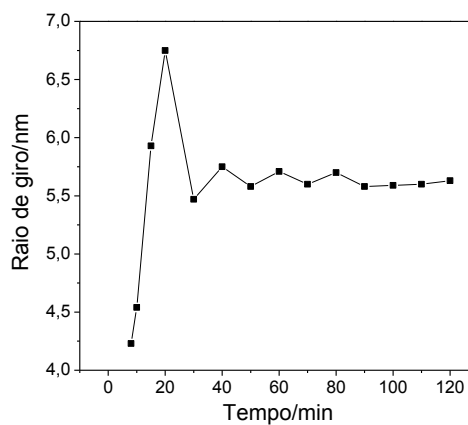
| Tempo (min) | I_0 | Rg (nm) | VP (nm) | RP (nm) | S/V nm⁻¹ | Q X10⁻³ |
|------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| 8 | 0,0039 | 4,23 | 201 | 3,63 | 1,8 | 0,38 |
| 10 | 0,0069 | 4,54 | 284 | 4,071 | 1,61 | 0,48 |
| 15 | 0,025 | 5,93 | 534 | 5,03 | 1,35 | 0,92 |
| 20 | 0,045 | 6,75 | 711 | 5,64 | 1,23 | 1,2 |
| 30 | 0,047 | 5,47 | 750 | 5,63 | 0,71 | 1,25 |
| 40 | 0,056 | 5,75 | 851 | 5,88 | 0,69 | 1,29 |
| 50 | 0,058 | 5,58 | 869 | 5,96 | 0,63 | 1,28 |
| 60 | 0,06 | 5,71 | 885 | 5,95 | 0,65 | 1,35 |
| 70 | 0,069 | 5,6 | 960 | 6,12 | 0,59 | 1,4 |
| 80 | 0,074 | 5,7 | 1010 | 6,24 | 0,56 | 1,43 |
| 90 | 0,075 | 5,58 | 1020 | 6,25 | 0,57 | 1,43 |
| 100 | 0,077 | 5,59 | 1050 | 6,31 | 0,55 | 1,45 |
| 110 | 0,079 | 5,6 | 1070 | 6,36 | 0,64 | 1,46 |
| 120 | 0,08 | 5,63 | 1080 | 6,37 | 0,54 | 1,47 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

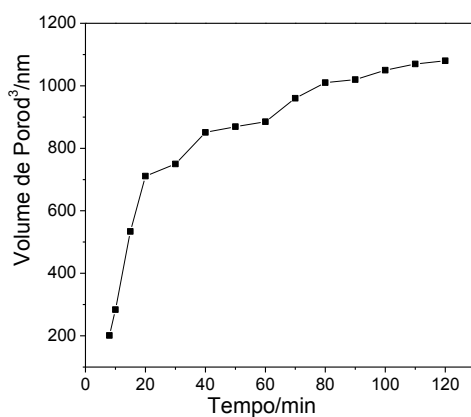
Figura B.3 - Gráficos obtidos a partir da Tabela B.3.



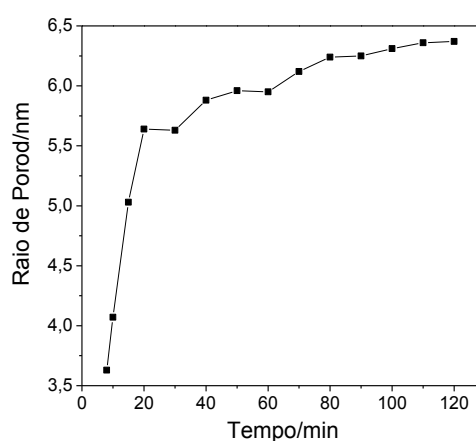
(a)



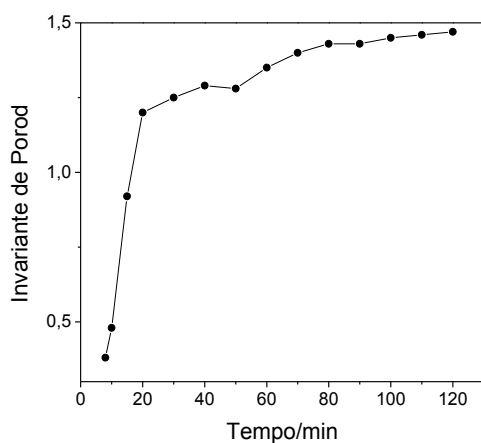
(b)



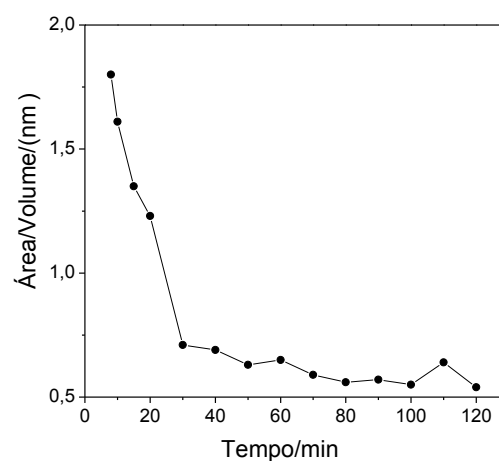
(c)



(d)



(e)



(f)

Fonte: Elaborada pelo autor.