

UNESP-UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Campus de Araraquara

Programa de Pós-graduação em Química

**FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE
NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO VIA
SOL-GEL**

Bruno Leonardo Caetano

Tese de Doutorado

2010

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
Docteur de L'Université Paris Sud 11

Specialité: Chimie

Par

Bruno Leonardo Caetano

FORMATION ET CROISSANCE DE NANOPARTICULES D'OXYDE DE ZINC VIA SOL-GEL

Soutenance prévue le 19 Octobre 2010 devant le jury composé de :

Professeur Alain MICHALOWIZ	Rapporteur
Professeur Valérie BRIOIS	Directeur de thèse
Professeur Dimas Roberto VOLLET	Examineur
Professeur Pedro de OLIVEIRA	Président
Professeur Valmor Roberto MASTELARO	Rapporteur
Professuer Sandra Helena PULCINELLI	Directeur de thèse

Bruno Leonardo Caetano

FORMAÇÃO E CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO VIA SOL-GEL

Tese desenvolvida em regime de co-tutela, apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, e a Universidade de Paris Sud 11 Faculté des Sciences d'Orsay, para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli
Orientador: Profa. Dra. Valérie Briois
Co-orientador: Celso Valentim Santilli

Araraquara

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

C128f Caetano, Bruno Leonardo
Formação e crescimento de nanopartículas de óxido de zinco via sol-gel / Bruno Leonardo Caetano. – Araraquara : [s.n], 2010
131 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química ; Université de Paris Sud 11

Orientador: Sandra Helena Pulcinelli
Orientador: Valérie Briois
Co-orientador: Celso Valentim Santilli

1. Físico-química. 2. Óxido de zinco. 3. Reações de formação e crescimento. 4. UV-Vis. 5. SAXS. 6. EXAFS.
I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

BRUNO LEONARDO CAETANO

Tese de Doutorado nos termos da Convenção de Co-Tutela com a Université de Paris Sud XI - França, apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 19 de outubro de 2010.

BANCA EXAMINADORA

Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli (Orientadora)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Valérie Briois (Orientadora)
Université de Paris Sud XI / França



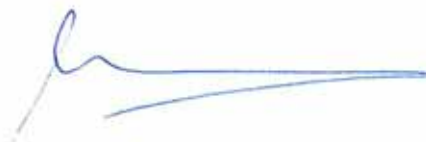
Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Instituto de Física de São Carlos – USP, São Carlos



Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet
Instituto de Geociências e Ciências Exatas / UNESP / Rio Claro



Prof. Dr. Alain Michalowicz
Université Paris Est / França



Prof. Dr. Pedro de Oliveira
Université de Paris Sud XI / França



DADOS CURRICULARES

Nome: Bruno Leonardo Caetano

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Franca, SP

RG.: 30.635.170-5 SSP/SP

CIC: 222882638-30

Endereço: Av. Alberto Toloi, 185 apartamento 42 Bloco 5

Quitandinha – Araraquara/SP 14800 – 105

Endereço Profissional: Rua Francisco Degni, s/n

Instituto de Química, UNESP, Campus Araraquara.

Departamento de Físico-Química

Caixa Postal 14800-900, Araraquara, SP

Email: caetanobruno@yahoo.com.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2000-2003: Graduação em Licenciatura em Química. Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca.

2004-2006: Mestrado em Ciências Universidade de Franca, UNIFRAN, Franca.

Defesa da Dissertação 2006. Título: *Aluminossilicato de cobalto preparado pelo processo sol-gel não hidrolítico.*

Palavras-chave: *cobalto; aluminossilicato; catalisador, sol-gel não hidrolítico.*

Orientador: Katia Jorge Ciuffi.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS:

1) CAETANO, B. L., SANTILLI, C. V., PULCINELLI, S. H., Florian Meneau, Valérie Briois **In-situ and Simultaneous The Formation of ZnO Nanoparticles by UV-vis/SAXS/XAFS**, 2010. (Simpósio)

2) CAETANO, B. L., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V., Valérie Briois **SAXS and Uv-Vis studies of ZnO nanoparticles genesis**, 2009. (Congresso)

3) CAETANO, B. L., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. **SAXS study of formation and growth of ZnO and Zn-HDS nanoparticles**, 2008 (Congresso).

4) CAETANO, B. L., PULCINELLI, S. H., SANTILLI, C. V. **Time resolved SAXS study of the ZnO nanoparticles**, 2007. (Congresso).

5) CIUFFI, K. J., CAETANO, B. L., ROCHA, L. A., MOLINA, E. F., ROCHA, Z., RICCI, G., LIMA, O. J., CALEFI, P. S., NASSAR, E. J., MELLO, C. **Aluminossilicatos de cobalto preparados pelo processo sol-gel não-hidrolítico**, 2006. (Congresso).

PUBLICAÇÕES

1) ANDRADE, L ; BIZAIA, N ; **CAETANO, B. L.** ; SILVA, M ; CUNHA, W ; FILHO, A ; CALEFI, P ; NASSAR, E ; BASTOS, J ; CIUFFI, K . Synthesis of hinokinin by oxidation of cubebin catalyzed by biomimetic metalloporphyrin catalytic systems. Catalysis Communications (Print), v. 10, p. 669-672, 2009

2) **CAETANO, B. L.**; ROCHA, L. A.; MOLINA, E. F.; ROCHA, Z.; RICCI, G. ; CALEFI, P.S.; LIMA, O. J. ; MELLO, C.; NASSAR, E. J.; CIUFFI, K.J. COBALT ALUMINUM SILICATE COMPLEXES PREPARED BY NON-HIDROLYTIC SOL-GEL ROUTE AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN HYDROCARBON OXIDATION. Applied Catalysis. A, General, v. 311, p. 122-134, 2006.

3) LEOD, T. C. O. M. ; GUEDES, D. F. C. ; LELO, M. R. ; ROCHA, R. A. ; **CAETANO, B. L.** ; CIUFFI, K. J.; ASSIS, M, D. Catalytic Activity of Jacobsen Catalyst Encapsulated in ar Alumina Matrix by the Sol-Gel Process. Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical, v. 259, p. 319-327, 2006.

4) MAMEDE, L. C.; **CAETANO, B. L.**; ROCHA, L. A.; MOLINA, E. F; CESTARI, A. ; KFOURI, C. ; CIUFFI, K. J.; CALEFI, P. S; MELLO, C.; NASSAR, E. J.; CUNHA, W. R. Comportamento térmico de alguns fármacos e medicamentos. Revista de Ciências Farmacêutica Básica e Aplicada, v. 27, p. 151-155, 2006.

5) PAPACIDERO, A. T. ; ROCHA, L. A.; **CAETANO, B. L.** ; MOLINA, E. F.; SACCO, H. C.; NASSAR, E. J.; MARTINELLI, Y.; MELLO, C.; NAKAGAGKI, S.; CIUFFI, K. J.

Preparation and characterization of spherical silica-porphyrin catalysts obtained by the sol-gel methodology. Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects, v. 275, p. 27-35, 2005.

IDIOMAS

Português: Língua materna.

Francês: Fala, Lê, Escreve.

Inglês: Boas noções.

Espanhol: boas noções.

Agradecimentos

À Deus por toda proteção;

À meus pais por me darem a educação e por toda confiança depositada em mim, por aceitarem a minha ausência, ao meu irmão Mateus pelo constante apoio. Aos meus sobrinhos pelo: “brinca comigo Tio” nos finais de semana quando fui pra Franca.

As minhas orientadoras professoras Dra. Sandra Helena Pulcinelli e Valérie Briois pela confiança, pela paciência, pela busca científica e pelo apoio durante estes 4 anos de trabalho. Ao professor Dr. Celso Santilli pelas discussões e pela paciência que sempre me mostrou o caminho a ser seguido.

Em especial gostaria de agradecer algumas pessoas que contribuíram de forma decisiva nesta Tese. Ao Dr. Florian Meneau pela intensa busca do entendimento das curvas de SAXS que foi essencial para a beleza desse trabalho, sempre me apoiando e motivando para a conclusão. Ao Dr. Peter Hammer, pelo constante apoio e a disposição de ajudar. A Dr. Roberto Bertholdo pelas discussões. A Dra. e amiga Renata Kaminski fundamental em varias etapas deste trabalho.

À CAPES e a COFECUB pelo suporte financeiro. Ao Instituto de Química da UNESP de Araraquara em especial ao grupo de físico-química de materiais pelo suporte. Ao laboratório de luz síncrotron (LNLS) que possibilitou algumas medidas de SAXS. Ao Laboratório de luz síncrotron SOLEIL pelo suporte durante o estagio na França, em especial os laboratórios de química, e as linhas de luz SAMBA e SWING que permitiram a realização dos experimentos contribuindo para a beleza do trabalho.

Ao grupo de físico-química de materiais, mesmo os que eu não tive a oportunidade de trabalhar diretamente: Vanessa, Leandro, Nalva, Renata Lins, Hudson, Marlon, Aline, Flavia, Vítor, Shayene, pelas conversas e discussões sobre o trabalho e também pelos momentos de descontração e toda a amizade.

Aos funcionários do IQ-UNESP e Síncrotron SOLEIL pela ajuda em diversas etapas deste trabalho.

A cidade universitária em especial a casa do Brasil e da Dinamarca que proporcionaram a estadia e suporte durante o estagio na França e a todos os companheiros da Casa do Brasil e Dinamarca: Flavia, Sergio, Tonho, Lucas, Rodrigo, Alexandra, Sara, Priscila, Alcides Bradock, Danilo, Carol, Vera, Cristiano, Angelo, Raquel, Bo, Maja, Fabrice Jean-Paschal, Mads, Aurelie e Ditte.

Aos meus amigos de Franca e Araraquara Cavalim, Carlão, Digão, André, Pit, Carol, Le, Moisés Rick, Glenda, Carol, Dani, Giseli, Dani, Rodolfo, João, Stefan, Dilton, Braguini, Zorba, Paulinho, Vlad. Todo o pessoal da republica Ararapuca Moleza, Luizinho Bradock, Alan...

Aos meus grandes amigos Renata, Marco, Catarina, André, Marina, Eduardo, Bruno, Guga Ga, Rondon e Aline que me proporcionaram momentos maravilhosos, ótimas conversas e risadas e sempre me ajudaram nos momentos em que eu precisei, e como ajudaram... Vocês são como meus irmãos e espero sempre continuar perto de vocês.

A Universidade Franca pelo constante apoio e principalmente a minha ex-orientadora Dra. Kátia Ciuffi pela motivação.

A Eloísa, por todo o amor e companheirismo, o que fez tornar a parte final da Tese um pouco mais agradável. E toda a sua família, Cida, Mariele, Juliana, Sarah, Eduardo... pela compreensão pelo fato de que eu não pude viajar para Londrina no feriado de 7 setembro, pois tinha que entregar a Tese, e me ajudaram pelo Skype.

A todos os amigos que fiz, não só no IQ, mas em Araraquara e na França e que agora me faltam à memória.

.

Resumo

Nos últimos anos a síntese de nanopartículas (diâmetro entre 1 e 20 nm) despertou grande interesse dos pesquisadores porque elas possuem propriedades eletrônicas, luminescentes, catalíticas, de conversão de energia e optoeletrônicas diferenciadas da sua estrutura macrocristalina correspondente, "bulk". Nanopartículas semicondutoras também apresentam uma mudança nas propriedades eletrônicas em relação ao "bulk". A observação de aumento do "band-gap" com a diminuição do tamanho da partícula constitui um dos aspectos mais estudados em nanopartículas semicondutoras, pois permite alterar as propriedades químicas e eletrônicas de um material simplesmente controlando o tamanho das partículas. Esta idéia surgiu no início dos anos 1980 quando Brus et colaboradores observaram soluções de cores distintas formadas pela mesma substância. Entre os semicondutores que apresentam esta propriedade destaca-se o óxido de zinco. Além disso, a diversidade morfológica deste óxido é superior a de qualquer outro nanomaterial inorgânico sintético atraindo muitos interesses, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Materiais com diferentes morfologias foram obtidos e relatados na literatura nos últimos anos; esta diversidade vem expandindo-se rapidamente e tornando-se uma grande frente de investigação em nanotecnologia. Como as propriedades do ZnO são fortemente dependentes de sua estrutura e morfologia, elas são classificadas segundo o tamanho, orientação e densidade de cristal. Estas características estruturais que determinam o desenvolvimento de metodologias de síntese controlada de ZnO, são indispensáveis para explorar seu potencial como material nanoestruturado. Entretanto, os fatores que condicionam a formação dessas nanoestruturas não estão bem estabelecidos na literatura, pois na maioria das publicações os processos de agregação e crescimento são negligenciados. Os pesquisadores caracterizam somente o material final não levando em consideração os mecanismos de formação e crescimento dessas nanoestruturas. Com base nestes argumentos, esta Tese foca os processos envolvidos nas etapas de formação de nanopartículas de ZnO durante a síntese via sol-gel. O precursor utilizado nas reações de formação e crescimento das nanopartículas de ZnO; foi aquele proposto por Spanhel e Anderson derivado do acetato de zinco, hidrolisado por diferentes bases LiOH, NaOH e KOH. As reações foram acompanhadas *in-situ*, por espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), que permitiu identificar a formação, o crescimento e determinar o tamanho das nanopartículas de ZnO (UV-Vis). A evolução nanoestrutural foi acompanhada por espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), enquanto a evolução da estrutura local foi avaliada por medidas de absorção de raios X

(EXAFS), que permitiu identificar e quantificar partículas de ZnO formadas nos diferentes intervalos de tempo. Finalmente, os mecanismos envolvidos em cada etapa da reação de hidrólise do acetato de zinco podem ser discriminados como seguem: *i)* nucleação e crescimento, *ii)* crescimento de agregados densos, *iii)* crescimento de agregados fractais (DLCCA), *iv)* precipitação secundária de óxido de zinco (DLLCA).

palavras-chave: óxido de zinco, reações de formação e crescimento, UV-Vis, SAXS e EXAFS.

Résumé

Ces dernières années, la synthèse de nanoparticules (diamètre compris entre 1 et 20 nm) a fortement retenu l'attention des chercheurs, car elles ont des propriétés électroniques, luminescentes, catalytiques, de conversion de l'énergie et optoélectroniques bien différentes de celles de la structure massique. Les nanoparticules semi-conductrices présentent également une modification des propriétés électroniques par rapport au volume. L'observation de l'augmentation de la bande interdite avec la diminution de la taille des particules est l'un des sujets les plus étudiés dans le domaine des nanoparticules semi-conductrices. En effet elle permet de changer les propriétés chimiques et électroniques d'un matériau en contrôlant simplement la taille des particules. L'idée est apparue dans les années 1980 lorsque Brus et ses collègues ont trouvé des solutions de nanoparticules de différentes couleurs formées par la même substance. Parmi les semi-conducteurs qui présentent cette propriété, il y a l'oxyde zinc tout particulièrement. La diversité morphologique de l'oxyde de zinc (ZnO) est supérieure à tout autre nanomatériau synthétique ou inorganique. Des nanoparticules de ZnO de différentes morphologies ont été obtenues et rapportées dans la littérature ces dernières années, cette diversité est en pleine expansion et devient un enjeu majeur de la recherche en nanotechnologie. Comme les propriétés de ZnO sont fortement dépendantes de la structure et de la morphologie, elles sont classées selon la taille, l'orientation et la densité du cristal. Ces caractéristiques structurelles influent sur le développement de nouvelles méthodes de synthèse permettant de contrôler la croissance de ZnO. Cependant, les facteurs qui influencent la formation de ces nanostructures ne sont pas bien établies dans la littérature, car dans la plupart des publications sur la croissance, les processus d'agréations sont négligés ; seul le matériau final est caractérisé, ne prenant pas en compte les mécanismes de formation et de croissance de ces nanostructures. Sur la base de ces arguments, cette thèse se concentre sur les processus impliqués dans les étapes de formation des nanoparticules de ZnO lors de la synthèse par voie sol-gel. Les précurseurs utilisés dans les réactions de formation et de croissance des nanoparticules de ZnO, sont similaires à ceux proposés par Spanhel et Anderson, ce sont des dérivés de l'acétate de zinc. Les bases LiOH, NaOH et KOH ont été utilisées pour étudier l'influence sur la formation des nanoparticules. Les réactions ont été suivies par spectroscopie *in situ* dans l'ultraviolet-visible (UV-Vis), qui est un puissant outil d'analyse permettant d'identifier la formation, la croissance et également de déterminer la taille des nanoparticules de ZnO. L'évolution nanostructurale a été suivie par des études de diffusion des rayons X aux petites angles (SAXS), tandis que l'évolution de la structure locale a été étudiée par des

mesures d'absorption de rayons X (EXAFS), qui nous a permis d'identifier et de quantifier les particules de ZnO formées à différents intervalles de temps. Finalement, les mécanismes qui contrôlent chaque pas de la réaction de l'hydrolyse de l'acétate de zinc ont été discriminés comme: *i)* nucleation et croissance, *ii)* croissance des agrégées denses, *iii)* croissance des agrégées fractales (DLCCA), *iv)* reprecipitation secondaires de la phase oxyde de zinc (DLCCA).

mot clés: oxyde de zinc, réactions de formation et de croissance, UV-Vis, SAXS et EXAFS.

Abstract

In recent years, the synthesis of nanoparticles (diameter between 1 and 20 nm) has strongly attracted the attention of researchers due to their electronic, luminescent, optoelectronic and catalytic properties varying significantly with particle size. The study of increasing band gap with decreasing particle size is one of the most studied in the field of semiconductor nanoparticles. In fact it can change the chemical and electronic properties of a material by simply controlling the particle size. The idea emerged in the 1980's when Brus and his colleagues have found solutions of nanoparticles of different colors formed by the same substance. Among the semiconductors that exhibit this property, there are the chalcogenides of cadmium and zinc oxide in particular. The morphological diversity of zinc oxide (ZnO) is superior to any other synthetic or inorganic nanomaterials. ZnO nanoparticles of different morphologies have been obtained and reported in the literature in recent years; this diversity is growing and becoming a major issue of research in nanotechnology. Since the properties of ZnO are strongly dependent on the structure and morphology, they are classified by size, orientation and density of the crystal. These structural characteristics affect the development of new synthetic methods for controlling the growth of ZnO. However, the factors that influence the formation of these nanostructures are not well established in the literature, because in most publications on growth, aggregation processes are neglected and only the final material is characterised. Based on these arguments, this thesis focuses on the processes involved in the different steps of formation of ZnO nanoparticles by sol-gel synthesis. The precursors used in the reactions of formation and growth of ZnO nanoparticles are similar to those proposed by Spanhel and Anderson, they are derived from zinc acetate. The bases LiOH, NaOH and KOH were used to study their influence on the formation of the nanoparticles. The reactions were followed by in situ spectroscopy in the ultraviolet-visible (UV-Vis), which is a powerful analytical tool to identify the formation, growth and also determine the size of ZnO nanoparticles. The nano-structural evolution has been followed by studies of Small Angle X-ray Scattering (SAXS), while the evolution of the local structure has been studied by means of Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS), which enabled us to identify and quantify the ZnO particles formed at different time intervals. Moreover, the mechanisms that control each step of the hydrolysis reaction were discriminated as follows: *i)* nucleation and growth, *ii)* growth of dense aggregates, *iii)* growth of fractal aggregates, *iv)* secondary reprecipitation of the zinc oxide phase.

keywords: zinc oxyde, formation and growth reactions, UV-Vis, SAXS and EXAFS

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I-Introdução

I.1. Introdução	1
I.2. Propriedades e aplicações do ZnO	3
I.3. Nanopartículas	5
I.4. Processo sol-gel	6
I.5. O Processo sol-gel na preparação de nanopartículas de ZnO	8
I.6. Mecanismos de crescimento de nanopartículas de ZnO	13
I.7. Influência dos cátions das bases LiOH, NaOH e KOH	19

CAPÍTULO II-Experimental

II.1. Considerações iniciais do Capítulo	23
II.2. Preparação do precursor	24
II.3. Preparação das bases	25
II.4. Caracterização <i>in-situ</i> dos processos de formação e crescimento das nanopartículas de ZnO	25
II.4.1. Ultravioleta-visível (UV-Vis)	25
II.4.2. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	30
II.4.3. Absorção de raios X (EXAFS) e (Quick-EXAFS)	31
II.4.4. Acoplamento de técnicas UV-Vis/ SAXS, UV-Vis/EXAFS, UV-Vis/Quick-EXAFS	33
II.5. Obtenção e caracterização dos pós	35
II.5.1. Difração de raios X	36
II.5.2. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)	36

CAPÍTULO III-Influência da base LiOH no estudo da reação de formação e crescimento de nanopartículas de óxido de zinco

III.1. Considerações iniciais do Capítulo	37
---	----

III.2. Introdução	37
III.3. Influência da base LiOH no estudo da cinética de formação e crescimento	39
III.4. Conclusões Parciais	56

CAPÍTULO IV-Influência da base NaOH no estudo da reação de formação e crescimento de nanopartículas de óxido de zinco

IV.1. Considerações iniciais do Capítulo	59
IV.2. Influência da base NaOH no estudo da cinética de formação e crescimento	60
IV.3. Conclusões Parciais	76

CAPÍTULO V-Influência da base KOH no estudo da reação de formação e crescimento de nanopartículas de óxido de zinco

V.1. Considerações iniciais do Capítulo	78
V.2. Influência da base KOH no estudo da cinética de formação e crescimento	79
V.3. Modelo Proposto para a Formação do ZnO	99
V.3.1. Nucleação e crescimento ($t < 5$ min)	99
V.3.2. Crescimento de Agregados Densos “ <i>junção orientada</i> ” ($5\text{min} < t < 100$ min)	99
V.3.3. Crescimento de Agregados Fractais “ <i>DLCCA</i> ” ($100 < t < 300$ min)	100
V.3.4. Precipitação Secundária da Fase Óxido “ <i>DLCCA</i> ”	100

CAPÍTULO VI- Estudo dos pós obtidos durante as etapas de formação e crescimento de nanopartículas de óxido de zinco

VI.1. Considerações iniciais do Capítulo	102
VI.2. Caracterização dos pós obtidos em diferentes tempos reacionais	103

CONCLUSÕES FINAIS	111
-------------------------	-----

APÊNDICE - EXAFS: Fundamentos básicos e tratamento de dados

A.1. EXAFS	112
A.2. Oscilações EXAFS - Fenômeno Físico	115
A.4. Fórmula Padrão EXAFS	117
A.5. Análise dos espectros experimentais de EXAFS	118
A.6. Subtração da pré-borda	119
A.7. Escolha do E_0	120
A.8. Subtração da absorção atômica $\mu_1(E)$	121
A.9. Cálculo da transformada de Fourier e filtro	122
A.10. Combinação Linear	124
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 126

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura I.1. Variação no comprimento de onda da aresta de absorção óptica com a concentração da suspensão coloidal [4]	2
Figura I.2. Representação das estruturas alotrópicas do ZnO [8]	3
Figura I.3. Evidência da coordenação tetraédrica na estrutura wurtzita [9]	4
Figura I.4. Microscopia eletrônica de transmissão: a) após 10 minutos de reação b) envelhecido por 5 dias [4]	9
Figura I.5. a) Espectros EXAFS na borda K do Zn dos precipitados obtidos utilizando LiOH, $r = 0.1$ em diferentes temperaturas e dos compostos padrões: ZnO, $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zn-HDS) (b) Transformadas de Fourier (TF) correspondente aos espectros EXAFS [20].....	11
Figura I.6. Curva de intensidade em função do vetor de espalhamento, SAXS, (escala log-log) para um nanocoloide de ZnO (2M) composto de nanocristais de 6 nm [11]	15
Figura I.7. Construção Iterativa: princípio dos quatro primeiros níveis de hierarquia auto-similar de tetraedros com base na proposta de Sierpinski ($k = 1$: iniciador); tentativa aplicada a um possível cenário durante a nucleação primária e eventos de crescimento do precursor oxi-acetato derivando em nanocolóides de ZnO. A estequiometria correspondente e os tamanhos do "cluster" intermediário também estão incluídos [11].....	16
Figura I.8. Evolução temporal do raio médio das partículas de ZnO calculados a partir do modelo proposto por Brus para dados de espectroscopia óptica [22]	18

CAPÍTULO II

Figura II.1. Esquema de preparação do óxi-acetato de zinco segundo a metodologia original proposta por Spanhel	24
Figura II.2. Sistema para monitoramento <i>in situ</i> utilizando UV-Vis (Laboratório de Química Synchrotron SOLEIL)	27
Figura II.3. Fluxograma das etapas de obtenção de nanopartículas de ZnO	29
Figura II.4. Porta amostras utilizado nas medidas simultâneas	34

Figura II.5. Foto da montagem experimental na linha SAMBA, Laboratório Synchrotron SOLEIL, para monitoramento <i>in situ</i> durante medidas acopladas UV-Vis / EXAFS ou Quick-EXAFS. A mesma montagem foi utilizada na linha de luz SWING para as medidas acopladas UV-Vis / SAXS.....	35
--	----

CAPÍTULO III

Figura III.1. Esquema para determinar o corte do comprimento de onda para o calculo do Eg a partir do espectro de absorção na região de UV-Vis utilizando o método proposto por Nedeljkovic [51].	39
--	----

Figura III.2. Evolução temporal <i>in-situ</i> da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando LiOH , $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$; curvas selecionadas: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 520 minutos. O insert mostra as curvas obtidas em 1 e 520 minutos de reação. Esquema na parte inferior da figura ilustra a diminuição do “Eg” com o aumento das partículas	40
---	----

Figura III.3. Evolução temporal <i>in-situ</i> da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$, a) primeira hora de reação; intervalo entre cada espectro 3,5 segundos; b) Curvas selecionadas durante os 10 primeiros minutos de reação	41
---	----

Figura III.4. Evolução temporal da energia da banda proibida e do tamanho das partículas de ZnO obtidos a partir dos espectros experimentais apresentados nas Figuras III.1 e III. 2 respectivamente: a) durante 600 minutos de reação b) durante a primeira hora de reação usando modo de aquisição rápido	42
--	----

Figura III.5. Evolução temporal <i>in situ</i> da intensidade espalhada, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, q , durante os primeiros 50 min de reação (LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$)	44
--	----

Figura III.6. Evolução temporal <i>in-situ</i> da intensidade espalhada, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, q , durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$; curvas selecionadas: 1, 25 e 50 minutos: ajustadas segundo a equação proposta por Beaucage; curvas experimentais (símbolos) e calculadas (linha contínua)	46
---	----

Figura III.7. Evolução temporal do R_g e G , parâmetros obtidos utilizando o modelo proposto por Beaucage a partir das curvas experimentais apresentadas na Figura (III.5)	47
---	----

Figura III.8. Evolução temporal dos espectros de EXAFS coletados na borda K do Zn durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$	50
---	----

Figura III.9. Evolução temporal da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS coletados na borda K do Zn durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ a 40°C	50
---	----

Figura III.10. Evolução temporal do raio das nanopartículas (dados obtidos a partir dos espectros UV-Vis da Fig. III.2), e da proporção de ZnO formado e de precursor consumido (determinado a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS)	51
Figura III.11. Evolução temporal <i>in-situ</i> dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, medidas durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	53
Figura III.12. Evolução temporal <i>in-situ</i> da transformada de Fourier (TF) dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zinco, medidas durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	53
Figura III.13. Evolução da proporção de ZnO formado e de precursor consumido, determinada a partir da combinação linear dos espectros de Quick-EXAFS do precursor e do ZnO	55
Figura III. 14. Evolução temporal dos principais resultados obtidos durante formação das nanopartículas de ZnO utilizando LiOH como hidrolisante: raio (Q-dots, UV-Vis), raio de giro (SAXS) e a porcentagem de ZnO e precursor (EXAFS)	56

CAPÍTULO IV

Figura IV.1. Evolução temporal <i>in-situ</i> da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$; curvas selecionadas: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400 minutos. O insert mostra as curvas obtidas em 1, 500 e 1400 min de reação	61
Figura IV.2. Evolução temporal <i>in-situ</i> da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$; a) primeira hora de reação; intervalo entre espectros 3,5 s; b) curvas selecionadas durante os primeiros 10 minutos de reação.....	62
Figura IV.3. Evolução temporal da energia da banda proibida e do tamanho das partículas de ZnO obtidos a partir dos espectros experimentais apresentados nas Figuras IV.1 e IV.2: a) durante os 1400 min de reação b) durante a primeira hora de reação (aquisição rápida).....	63
Figura IV.4. Evolução temporal <i>in-situ</i> da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , durante reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$	64
Figura IV.5. Evolução temporal <i>in-situ</i> da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; curvas experimentais (símbolos) selecionadas: 1, 25 e 50 minutos, ajustadas (linha contínua) segundo a equação (III.5)	65
Figura IV.6. Evolução temporal do R_g e de G , parâmetros obtidos utilizando o modelo proposto por Beaucage, a partir das curvas experimentais apresentadas na Figura IV.4	66

Figura IV.7. Evolução temporal <i>in-situ</i> dos espectros EXAFS na borda K do Zn medidos durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$	69
Figura IV.8. Evolução temporal <i>in-situ</i> da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS na borda K do Zn, medidos durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$, e $T = 40^{\circ}\text{C}$	69
Figura IV.9. Evolução temporal do raio das nanopartículas (dados obtidos a partir dos espectros UV-Vis da Fig. IV.1) e da proporção de ZnO formado e de precursor consumido (determinado a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS)	71
Figura IV.10. Evolução temporal <i>in-situ</i> dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, medidas durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$	73
Figura IV.11. Evolução temporal <i>in-situ</i> da transformada de Fourier (TF) dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, medidas durante a reação utilizando NaOH $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$	73
Figura IV.12. Evolução da proporção de ZnO formado determinada a partir da combinação linear dos espectros de Quick-EXAFS do precursor e do ZnO.	74
Figura IV. 13. Evolução temporal dos principais resultados obtidos durante formação das nanopartículas de ZnO utilizando NaOH como hidrolisante: o raio (Q-dot, UV-Vis), o raio de giro (SAXS) e a porcentagem de ZnO (EXAFS).	75

CAPÍTULO V

Figura V.1. Evolução temporal <i>in-situ</i> da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$; a) curvas selecionadas: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 min. b) curvas 1, 500 e 700 min de reação	79
Figura V.2. Evolução temporal <i>in-situ</i> da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$; a) primeira hora de reação; intervalo entre cada espectro 3,5 s, b) curvas selecionadas durante os primeiros 10 min de reação	80
Figura V.3. Evolução temporal da energia da banda proibida e do tamanho das partículas de ZnO obtidos a partir dos espectros experimentais apresentados nas	

Figuras V.2 e V.3, respectivamente: a) durante 500 min de reação, modo de coleta tradicional b) durante a primeira hora de reação, modo de coleta rápido 81

Figura V.4. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , medidas durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40$ °C 82

Figura V.5. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40$ °C; curvas experimentais (símbolos) selecionadas: 1, 25 e 50 min, ajustadas (linha contínua) segundo a equação (III.5). 83

Figura V.6. Evolução temporal do R_g e de G , parâmetros obtidos a partir da aplicação do modelo de Beaucage para as curvas experimentais apresentadas na Figura V.4..... 84

Figura V.7. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q ; curvas selecionadas medidas durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40$ °C. Insert curvas coletadas após 1, 100, 300 e 625 minutos de reação 86

Figura V.8. Evolução temporal *in-situ* da intensidade de espalhamento, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , medidas durante os primeiros 300 minutos de reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40$ °C 87

Figura V.9. Intensidade de espalhamento, $I(0)$, em função do raio de giro, R_g , parâmetros obtidos a partir da Equação de Guinier apresentados na Figura V.8..... 88

Figura V.10. Evolução temporal do raio determinado por Uv-Vis, e do R_g determinado por SAXS. A curva preta representa a diferença entre os dois tamanhos 89

Figura V.11. Curvas de SAXS, $I(q)$ x q , coletadas após 100, 125 e 350 minutos de reação; a curva rosa é resultado da combinação linear 7,5% de população A, 92,75% de população B. 91

Figura V.12. Fração das populações obtidas pela combinação linear das curvas de SAXS entre 100 e 350 minutos 91

Figura V.13. Curva de SAXS medida após 600 min de reação evidenciando o ajuste linear nas regiões de Porod e fractal..... 92

Figura V.14. Evolução temporal *in-situ* dos espectros de EXAFS coletados na borda K do Zn durante a reação utilizando KOH..... 93

Figura V.15. Evolução temporal <i>in-situ</i> da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS medidos durante a reação utilizando KOH	93
Figura V.16. Evolução temporal <i>in-situ</i> do raio e da absorbância em 520 nm (extraído da Fig. V.1) e da proporção de precursor consumido e de ZnO formado, determinada a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS do precursor e do ZnO	95
Figura V.17. Evolução temporal <i>in-situ</i> dos espectros Quick-EXAFS na borda K do Zn medidos durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$	97
Figura V.18. Evolução temporal <i>in-situ</i> da transformada de Fourier (TF) dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, medidos durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$	97
Figura V.19. Evolução da proporção de ZnO formado, determinada a partir da combinação linear dos espectros de Quick-EXAFS do precursor e do ZnO	98
Figura V.20. Proposta de evolução estrutural nos diferentes intervalos de tempo acoplada à evolução temporal dos principais resultados obtidos durante formação das nanopartículas de ZnO utilizando KOH como hidrolisante, razão de hidrólise $r = 0,5$ a 40°C : o raio (Q-dot) e a absorbância total em 520 nm (UV-Vis), o raio de giro (SAXS) e a porcentagem de ZnO formado (EXAFS).....	101

CAPÍTULO VI

Figura VI.1 Difrátogramas de raios-X.	103
Figura VI.2. Espectro de XPS para o ZnO comercial e para as amostras sintetizadas com LiOH, NaOH e KOH.....	105
Figura VI.3. Alíquotas recuperadas em diferentes intervalos de tempo utilizando LiOH como hidrolisante. a) UV-Vis da reação; b) TF dos pós recuperados.....	107
Figura VI.4. Alíquotas recuperadas em diferentes intervalos de tempo utilizando NaOH como hidrolisante. a) UV-Vis da reação; b) TF dos pós recuperados.....	107
Figura VI.5. Alíquotas recuperadas em diferentes intervalos de tempo utilizando KOH como hidrolisante. a) UV-Vis da reação; b) TF dos pós recuperados	108
Figura VI.6. Evolução temporal do tamanho das partículas de ZnO obtidos a partir dos espectros experimentais <i>in-</i> e <i>ex-situ</i> ; reações utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$	109

APÊNDICE

Figura A.1 Esquema de uma experiência de absorção de raios X em transmissão.....	113
Figura A.2. Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios X, exemplo de um espectro da borda K do zinco.	115
Figura A.3. Difusão da onda no caso de um átomo isolado [60]..	116
Figura A.4. Difusão da onda pelo átomos vizinhos [60].	116
Figura A.5. Difusão simples e difusão múltipla e simples	117
Figura A.6. Extração do espectro EXAFS.	119
Figura A.7. Subtração da pré-borda.	120
Figura A.8. Derivada do espectro de absorção (escolha do E_0).	121
Figura A.9. Subtração da absorção atômica.	122
Figura A.10. Espectro EXAFS.	123
Figura A.11. Transformada de Fourier (TF) obtido a partir do espectro de EXAFS.....	123
Figura A.12. Espectro de absorção de EXAFS utilizado como modelo para realização da combinação linear utilizando o programa Athena.	124
Figura A.13. Combinação linear	125

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela I.1. Mobilidade iônica e hidratação para os íons de metais alcalinos [48].....	21
--	----

CAPÍTULO III

Tabela III.1. Comparação entre os valores de tamanho de partícula (nm) obtidos a partir dos espectros experimentais de UV-Vis e SAXS para a reação utilizando LiOH, $r=0,5$ e $T=40^{\circ}\text{C}$	48
---	----

CAPÍTULO IV

Tabela IV.1. Comparação entre os valores de tamanho de partícula (nm) obtidos a partir dos espectros experimentais de UV-Vis e SAXS para a reação utilizando NaOH, $r=0,5$ e $T=40^{\circ}\text{C}$	67
--	----

CAPÍTULO V

Tabela V.1. Comparação entre os valores de tamanho de partícula (nm) obtidos a partir dos espectros experimentais de UV-Vis e SAXS para a reação utilizando KOH, $r=0,5$ e $T=40^{\circ}\text{C}$	84
--	----

CAPÍTULO VI

Tabela VI.1. Tamanho médio dos cristalitos	104
Tabela VI.2. Raio de partícula (nm) obtido a partir dos espectros experimentais no UV-Vis, para cada alíquota recuperada da reação e seu respectivo tempo de coleta.....	106

CAPÍTULO I

Introdução

Capítulo I

I. Introdução

Nos últimos anos a síntese de nanopartículas (diâmetro entre 1 e 20 nm) despertou grande interesse dos pesquisadores porque elas possuem propriedades eletrônicas, luminescentes, catalíticas, de conversão de energia e optoeletrônicas diferenciadas da sua estrutura macrocristalina correspondente, “bulk”. Com a diminuição do tamanho das partículas ocorre um aumento na quantidade de átomos na superfície (em relação ao material macrocristalino) que desempenham um papel importante nas propriedades do material. Nanopartículas semicondutoras também apresentam uma mudança nas propriedades eletrônicas em relação ao “bulk”. A observação de aumento do “band-gap” com a diminuição do tamanho da partícula constitui um dos aspectos mais estudados em nanopartículas semicondutoras, pois permite alterar as propriedades químicas e eletrônicas de um material simplesmente controlando o tamanho das partículas [1].

Esta idéia surgiu no início dos anos 1980 quando Brus et.al observaram soluções de cores distintas formadas pela mesma substância. Na realidade, estas nanopartículas são nanocristais semicondutores tão pequenos que podem ser considerados sem dimensão, e que absorvem fótons antes de reemití-los com diferentes comprimentos de onda. O comprimento de onda da luz emitida pode ser variado trocando o tamanho do nanocristal, de forma que quanto menor o tamanho da nanopartícula, maior será a largura da banda proibida no semicondutor, e, portanto maior a energia da luz emitida [2, 3]. Entre os semicondutores que apresentam esta propriedade estão as ligas de selênio-cádmio e de telúrio cádmio, o sulfeto de zinco e particularmente o óxido de zinco [1].

A Figura I.1 mostra um exemplo de mudanças de propriedades eletrônicas de nanopartículas de ZnO de acordo com a mudança no tamanho das partículas do material, cuja origem está relacionada à formação de excitons. O comprimento de onda da luz emitida por estas nanopartículas será dependente do seu tamanho [4]; conforme as partículas crescem o comprimento de onda da aresta de absorção aumenta até atingir o valor observado para partículas macrocristalinas.

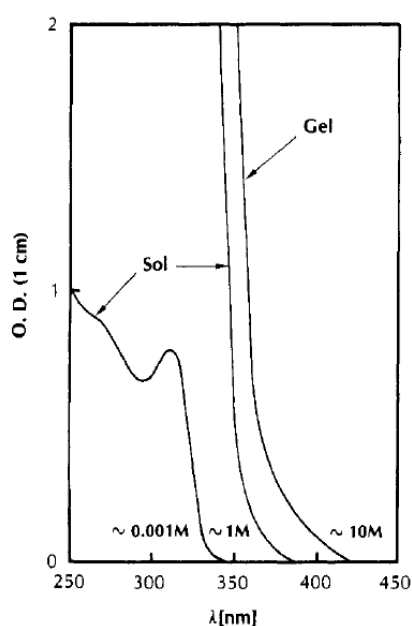


Figura I.1. Variação no comprimento de onda da aresta de absorção óptica com a concentração da suspensão coloidal [4].

Além disso, a diversidade morfológica do óxido de zinco é superior a de qualquer outro nanomaterial inorgânico sintético [5-6] atraindo muitos interesses, tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico. Materiais com diferentes morfologias foram obtidos e relatados na literatura nos últimos anos; a diversidade morfológica (nanoparedes, nanohastes, nanofios, nanocones, etc.) vem se expandindo rapidamente e tornando-se uma grande frente de investigação em nanotecnologia. Como as propriedades de ZnO são fortemente dependentes de sua estrutura e morfologia, elas são classificadas segundo o tamanho, orientação e densidade de cristal. Estas características estruturais que determinam o

desenvolvimento de metodologias de síntese controlada de ZnO, são indispensáveis para explorar seu potencial como material nanoestruturado [7].

Entretanto, os fatores que condicionam a formação dessas nanoestruturas não estão bem estabelecidos na literatura, pois na maioria das publicações os processos de agregação e crescimento são negligenciados, e os pesquisadores caracterizam somente os pós finais, não levando em consideração os mecanismos de formação e crescimento dessas nanoestruturas.

Com base nestes argumentos, neste trabalho pretende-se seguir os processos envolvidos nas etapas de formação de nanopartículas de ZnO durante a síntese via sol-gel. Ênfase será dada aos fenômenos associados à agregação e crescimento das “partículas primárias” em função de diferentes parâmetros de síntese. Os tópicos fundamentais relacionados ao tema central da tese serão tratados a seguir.

I.2. Propriedades e aplicações do ZnO

O ZnO pertence à classe dos compostos semicondutores de banda larga da família II-VI, que se cristaliza com diferentes estruturas: sal-gema, esfalerita e wurtzita (Figura I.2).

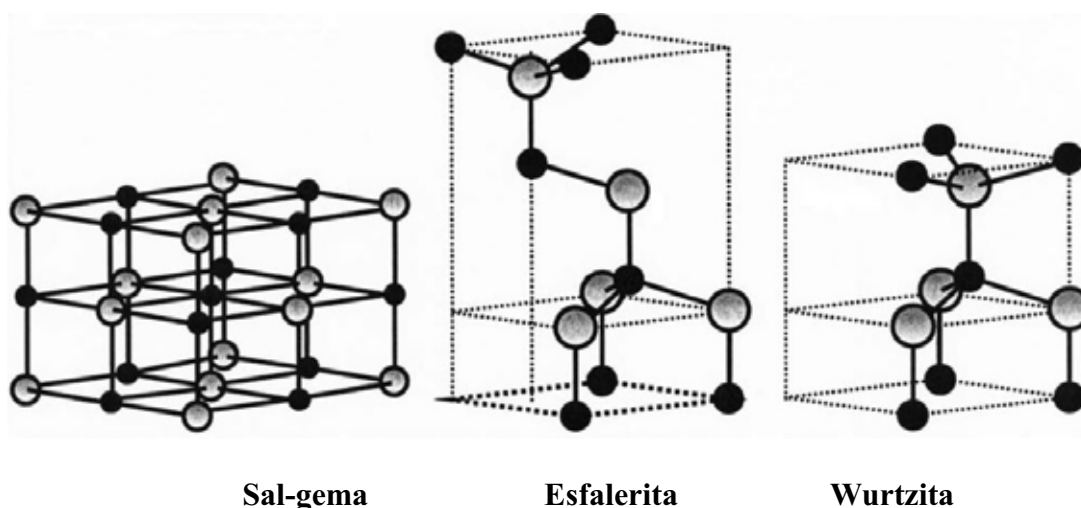


Figura I.2. Representação das estruturas alotrópicas do ZnO [8].

A fase termodinamicamente estável em condições ambientes é a wurtzita, grupo espacial $P6_3mc$ com parâmetros de rede $a = 0,3296$ nm e $c = 0,5206$ nm [8]. Nesta estrutura o oxigênio forma um empilhamento hexagonal compacto, e o zinco ocupa a metade dos sítios tetraédricos (Figura I.3), de forma que a estrutura resultante é pouco compacta; todas as posições octaédricas e metade dos sítios tetraédricos não estão ocupados, de modo que é fácil a incorporação de impurezas ou dopantes na rede cristalina deste óxido [9].

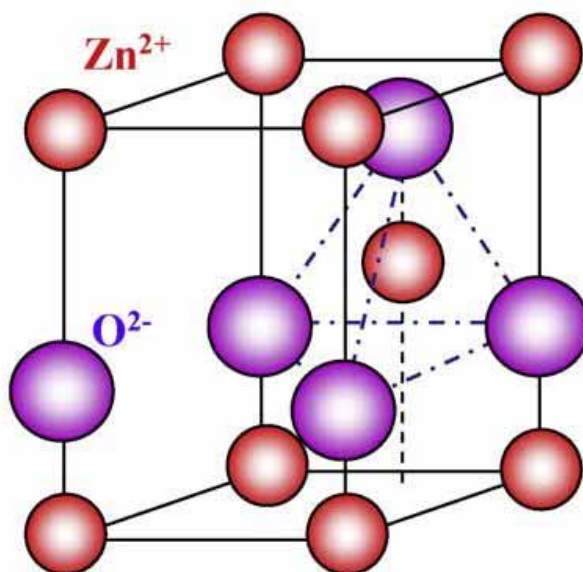


Figura I.3. Evidência da coordenação tetraédrica na estrutura wurtzita [9]

Outra característica interessante da estrutura do tipo wurtzita é a ausência de um centro de simetria no grupo espacial $P6_3mc$ de modo que o centro de gravidade das cargas positivas não coincide com o das cargas negativas, o que dá origem a um eixo polar e às propriedades piezoelétricas. Isto é, mesmo na ausência de aplicação de tensão mecânica ou elétrica, o cristal possui dois ou mais estados de orientação estável, sendo que a passagem de um estado a outro pode ocorrer pela aplicação tanto de tensão mecânica ou elétrica [8]. Além disso, a mudança na estequiometria com a pressão parcial de oxigênio causa alteração nos parâmetros de rede habituais: em baixas pressões de oxigênio, os átomos de zinco excedem o

valor estequiométrico, resultando na formação de cátions intersticiais ou vacâncias de oxigênio. Neste semicondutor de banda larga (3,3 eV) a condutividade do tipo n é resultante do excesso de cátions em posições intersticiais [10]. Estas características podem explicar certas propriedades particulares do ZnO, tais como os fenômenos de semi-condução, fotocondução, luminescência, propriedades catalíticas e químicas [4]. O ZnO é considerado um material fotônico de grande aplicabilidade para dispositivos no ultra-violeta tais como as pilhas solares e diodos, também pode ser usado na elaboração de dispositivos avançados devido a suas funções óticas (band gap elevado), e tem sido muito utilizado na fabricação de transistores de filme fino transparente, onde uma camada de proteção à exposição de luz é desnecessária, visto que transistores a base de ZnO são insensíveis à luz visível [11, 12].

I.3. Nanopartículas

Nanopartículas são formadas por átomos ou moléculas que apresentam um tamanho bastante reduzido (entre 1 a 20 nm), mas intermediário entre o átomo e o sólido estendido [1]. O estudo de nanopartículas não é simples, nem do ponto de vista experimental nem do teórico, pois o tamanho extremamente reduzido dificulta sua caracterização através das técnicas convencionais. Além disso, é importante a obtenção de amostras com distribuição de tamanho estreita, ou seja, amostras ideais [13]. A obtenção de nanopartículas com comportamento próximo ao de um sistema modelo é extremamente difícil, assim uma etapa fundamental no estudo de nanopartículas está relacionada à síntese desses materiais. Basicamente dois métodos de síntese podem ser usados para a obtenção de nanopartículas com distribuição de tamanho bem estreito:

i) Os métodos físicos conhecidos como “top-down”, que são aqueles em que se manipula o material em escala macro e através de processos físicos quebram-se as partículas

até que estas atinjam a escala nanométrica. A sonólise e a nanolitografia são exemplos deste método de preparação [14].

ii) Métodos químicos, ou “bottom-up”, que são os mais utilizados por se tratarem de métodos mais simples e que permitem um maior controle sobre o processo. Estes métodos são baseados em reações químicas e utilizam precursores moleculares ou atômicos para a obtenção das nanopartículas. Várias rotas de obtenção de nanopartículas a partir de precursores em solução foram descritas nos últimos anos [15], sendo que uma rota que se destaca na preparação de nanopartículas em solução é o processo sol-gel.

I.4. Processo sol-gel

O processo sol-gel é conhecido há mais de um século e foi empregado pela primeira vez em escala industrial pela Schott Glass em 1939. Este processo está fundamentado na idéia básica de construir uma rede sólida a partir da agregação de partículas coloidais ou da polimerização dos precursores em solução. A principal vantagem deste processo advém do fato de que cada uma das etapas da síntese, desde a preparação do precursor até o material final, pode ser quimicamente controlada. A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica, e os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. As reações químicas envolvidas neste processo são a hidrólise e a condensação [16].

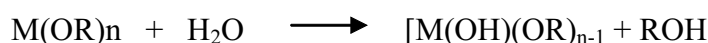
A hidrólise do precursor acarreta a formação de ligações M-OH, onde M é um metal ou semimetal. A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa, resultando na *protonação de oxo-ions aniônicos*:



ou na *desprotonação de aquo-íons catiônicos*:

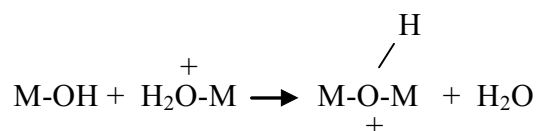


A hidroxilação de alcóxidos é realizada pela adição de água

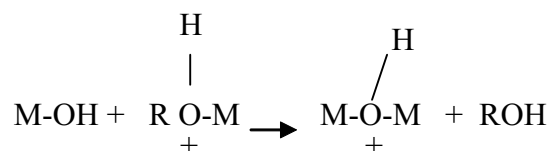


A etapa de condensação pode ser processada em ambas as rotas por *olação* ou por *oxolação*.

A condensação via *olação* envolve a reação de hidroxos ou aquo íons $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com $x < n$ correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual o nucleófilo é M-OH e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a labilidade da ligação M-OH₂, que depende do tamanho, eletronegatividade e a configuração eletrônica do metal, M, determina a cinética de *olação*, que geralmente é bastante lenta.

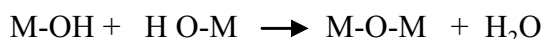


Olação

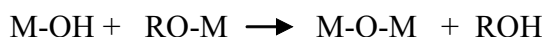


A condensação via *oxolação* é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal, envolvendo a reação de íons oxo-hidroxo $[MO_x(OH)_{n-x}]^{(n+x-z)}$. Quando

a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso, grupos não são removidos, a espécie condensada é formada rapidamente e ocorre a eliminação de um grupo de saída (H_2O ou ROH). Estas etapas podem ser catalisadas por ácidos ou bases, o que torna a cinética de oxidação fortemente dependente do pH [17].



oxidação



I.5. O processo sol-gel na preparação de nanopartículas de ZnO

Como já relatado anteriormente, nanopartículas de ZnO apresentam propriedades eletrônicas diferenciadas de seu cristal macrocristalino, sendo que o fenômeno de confinamento quântico dependente do tamanho das nanopartículas de ZnO é extremamente importante. A utilização do processo sol-gel na preparação de nanopartículas de ZnO com efeito de confinamento quântico atingiu um ápice no início da década de 90 com o estabelecimento da rota de síntese proposta por Spanhel e Anderson [4], que consiste basicamente em três etapas:

- i) Preparação do precursor;
- ii) Hidrólise deste precursor para formar uma suspensão coloidal;
- iii) Concentração da suspensão coloidal para formar o sol final.

Os resultados obtidos neste trabalho pioneiro mostrou, a partir da análise da suspensão coloidal por microscopia eletrônica de transmissão, a presença de partículas de ZnO de aproximadamente 3,5 nm, que após 5 dias de envelhecimento praticamente dobram de tamanho (Figura I.4). O crescimento das nanopartículas é favorecido pela concentração da

suspensão originando “cristais” e, conseqüentemente, alterando a banda de absorção óptica do material (vide Fig. I.1) [4].

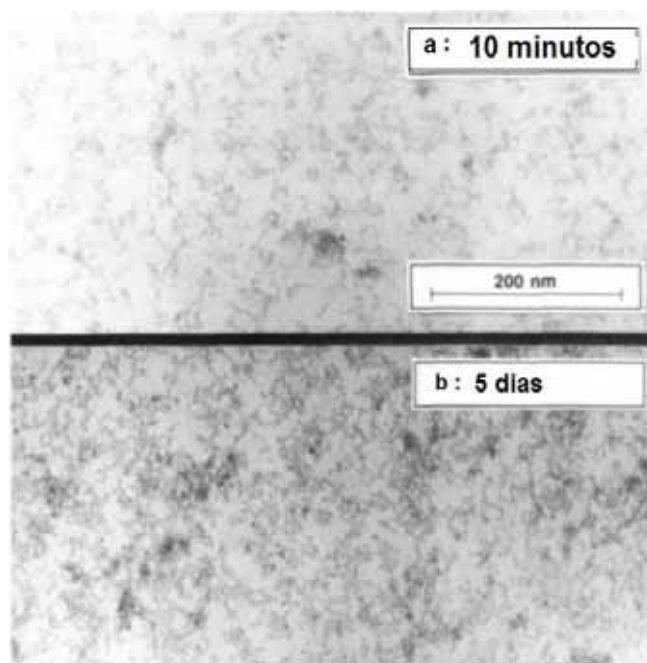


Figura I.4. Microscopia eletrônica de transmissão: a) após 10 minutos de reação b) envelhecido por cinco dias [4].

Outras rotas de preparação de nanopartículas de ZnO a partir de acetato de zinco foram relatadas na literatura: i) decomposição térmica direta de acetato de zinco em aminas; ii) aquecimento de acetato de zinco em álcool ou polióis sem uso de uma base [11], entretanto a rota proposta por Spanhel e Anderson se tornou a rota mais utilizada na preparação de nanopartículas de ZnO pois permite o acompanhamento das etapas de formação e crescimento [4]. A elucidação das primeiras fases de crescimento do ZnO é a chave para compreender os mecanismos que regem a formação destas nanoestruturas. Nanopartículas de ZnO exibem fluorescência e espectro de absorção óptica ao contrário de outros óxidos, sendo um sistema ideal para acompanhamento do comportamento óptico, que em combinação com outras técnicas espectroscópicas como SAXS e EXAFS se torna uma ferramenta de análise poderosa para descobrir aspectos estruturais e os mecanismos cinéticos.

O Grupo de Pesquisa de Físico-Química de Materiais coordenado pelos professores Dra. Sandra Helena Pulcinelli e Dr. Celso Valentim Santilli trabalha com materiais a base de zinco visando as mais diversas aplicações. Em tese de Doutorado realizada no período de 1997-2000, Miriam Sanae Tokumoto, estudou a estrutura de um precursor derivado do acetato de zinco e seus intermediários, e as propriedades elétricas, ópticas e estruturais de filmes de ZnO puros e dopados com In [18]. A partir dos resultados obtidos neste doutorado o grupo publicou alguns artigos. Segue abaixo um resumo dos principais :

i) “SAXS study of the kinetics of formation of ZnO colloidal suspensions”, onde se descreve a cinética de formação de nanopartículas de ZnO a partir de um precursor derivado de acetato de zinco. Os resultados mostraram que as suspensões coloidais são compostas de nanopartículas esféricas com distribuição multimodal de tamanho. O raio médio da modalidade principal é praticamente invariável, cerca de 2 nm, aumentando em quantidade com o aumento do tempo reacional. Os outros dois modos correspondem a partículas de 6 e 10 nm, sendo que as partículas maiores são formadas pela coagulação das pequenas [19].

ii) “Catalysis and Temperature Dependence on the Formation of ZnO Nanoparticles and of Zinc Acetate Derivatives Prepared by the Sol-Gel Route”, publicado em 2003 relata a natureza química e estrutural dos pós obtidos a partir do precursor derivado do acetato de zinco utilizando a rota sol-gel. Avaliou-se a influência da natureza do catalisador, da razão de hidrólise e da temperatura de síntese por medidas de DRX, EXAFS e análise térmica (TG-DTA). Os resultados mostraram que as amostras não lavadas no final da síntese são compostas por misturas de ZnO na fase wurtzita, acetato de zinco e hidroxí-acetato de zinco, denominado Zn-HDS. O principal componente dos pós não lavados é o acetato de zinco, mas a quantidade relativa dos compostos se mostrou dependentes da razão de hidrólise,

da natureza do catalisador e da temperatura de síntese. A quantidade de nanopartículas de ZnO formadas diminui com o aumento da temperatura de síntese, com a diminuição da razão de hidrólise e com a mudança de catálise ácida para básica (Figura I.5). [20].

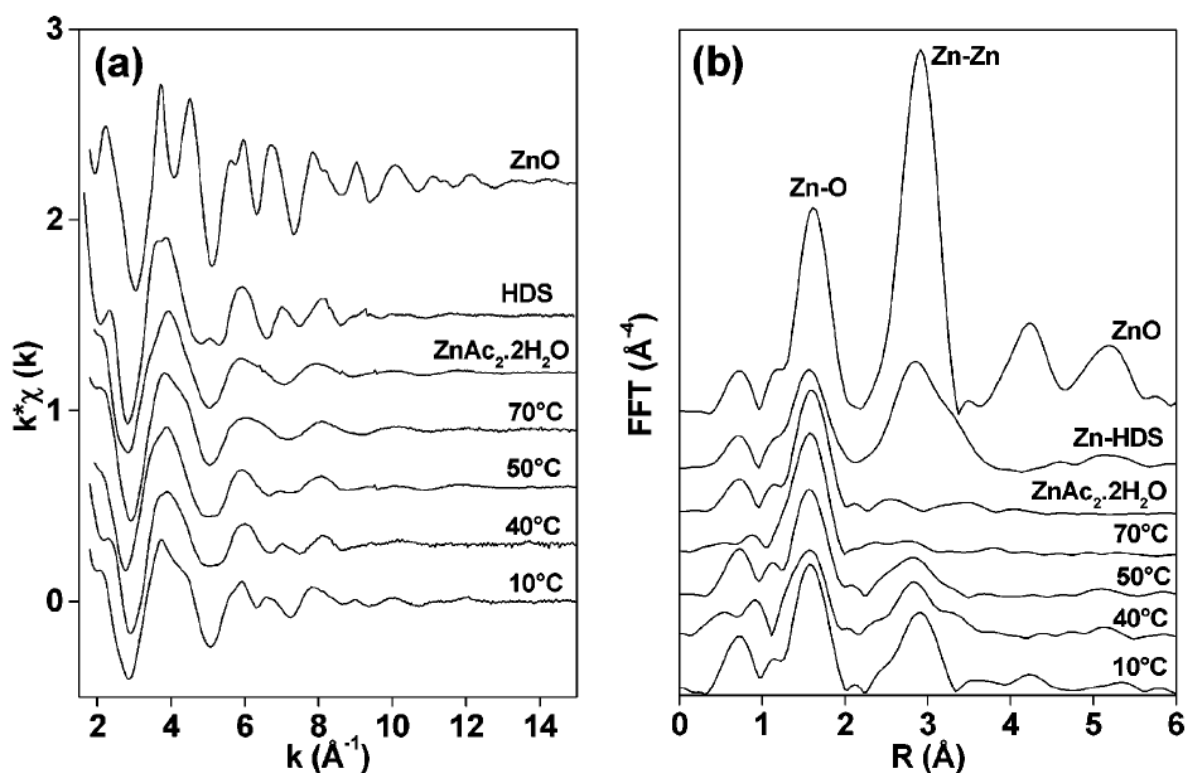


Figura I.5: **a)** Espectros EXAFS na borda K do Zn dos precipitados obtidos utilizando LiOH, $r = 0.1$ em diferentes temperaturas e dos compostos padrões: ZnO, $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Zn-HDS) **(b)** Transformadas de Fourier (TF) correspondente aos espectros EXAFS [20].

iii) “Preparation of ZnO Nanoparticles: Structural Study of the Molecular Precursor”, também publicado em 2003, relata a elucidação da estrutura do precursor derivado do acetato de zinco utilizado na síntese de nanopartículas de ZnO. Mostrou-se que a espécie precursora é formada por um tetrâmero cíclico onde os quatro cátions Zn^{2+} são coordenados tetraedricamente por um oxigênio comum e grupos acetato em ponte obtendo-se assim a seguinte fórmula molecular $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$, denominado (oxi-acetato). A semelhança entre a estrutura do precursor $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ e a da wurtzita favorece a condensação do precursor

molecular e a cristalização do ZnO. Um outro aspecto importante verificado neste trabalho é que a formação do precursor durante o refluxo da solução de $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (material de partida) em etanol é uma etapa determinante do rendimento da reação. O tempo de refluxo deve ser controlado com cuidado a fim de evitar a formação de nanopartículas de ZnO durante esta primeira etapa [21].

iv) “*in situ*” and simultaneous nanostructural and spectroscopic studies of ZnO nanoparticle and Zn-HDS formations from hydrolysis of ethanolic zinc acetate solutions induced by water”, relata a formação de nanopartículas de ZnO e Zn-HDS a partir do precursor $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$, com o objetivo principal de compreender o mecanismo de formação da suspensão coloidal de ZnO e revelar os fatores responsáveis pela formação da fase Zn-HDS nos precipitados finais. Foram realizadas, sempre que possível, medidas simultâneas e “*in situ*” de nefelometria, SAXS, UV-Vis e EXAFS das amostras em solução, hidrolisadas por H_2O com razão molar $N = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Zn}^{2+}] = 0,05$. Verificou-se que o crescimento das nanopartículas tem origem nas partículas primárias de raio de ~ 1.5 nm contidas no interior de um agregado primário de raio ~ 3.5 nm. O crescimento dos agregados secundários não está associado ao mecanismo previsto por Ostwald, podendo estar associado com alterações no equilíbrio entre as espécies de soluto induzidas pelo condicionamento superficial de partículas de Zn-HDS formada na etapa avançada da reação [22].

v) “*in situ*” UV-Vis and EXAFS studies of ZnO quantum-sized nanocrystals and Zn-HDS formations from sol–gel route”. Publicado em 2007 iniciou os esforços para desvendar os mecanismos envolvidos na formação do ZnO e do Zn-HDS. As reações foram acompanhadas isotermicamente (40, 50, 60 e 70 °C) utilizando o precursor $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ hidrolisado com LiOH ($[\text{LiOH}]/[\text{Zn}^{2+}] = 0,1$) e água ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{Zn}^{2+}] = 0,05$) por medidas “*in situ*” de turbidez, UV-Vis e EXAFS. Os resultados evidenciaram apenas a fase ZnO quando utilizou-se LiOH, enquanto a utilização de água favoreceu um crescimento rápido da fase Zn-

HDS e a formação de nanopartículas de ZnO apenas em estágio avançado da reação. Um mecanismo de dissolução/reprecipitação regido pela proporção de água/etanol foi proposto para explicar a quantidade relativa de ZnO [23].

vi) “Dynamical Study of ZnO Nanocrystal and Zn-HDS Layered Basic Zinc Acetate Formation from Sol-Gel”; deu-se continuidade ao objetivo de conhecer os mecanismos envolvidos na formação das fases ZnO e Zn-HDS. A evolução das espécies Zn em meio reacional foi monitorada “*in situ*” durante 14 h por medidas simultâneas de UV-Vis e EXAFS. Este acompanhamento espectroscópico foi inicializado logo após a adição de uma solução etanólica de hidróxido de lítio à solução precursora na razão de hidrólise ($[\text{LiOH}]/[\text{Zn}^{+2}] = 0.1$ a temperatura de 40°C. Este estudo apontou a primeira evidência direta da reação entre nanopartículas de ZnO e oxi-acetato de zinco que não reagiu para formar a fase Zn-HDS. A dissolução do ZnO e reprecipitação de Zn-HDS são induzidas pela gradual liberação da água, produzida principalmente por esterificação. Este fato foi evidenciado por cromatografia a gás acoplada à espectroscopia de massa e medidas de FT-IR [24].

Esta revisão das atividades desenvolvidas no grupo mostra claramente que um tópico muito importante deste trabalho é a compreensão dos mecanismos que regem os processos de formação e crescimento de nanopartículas de ZnO, e que conseqüentemente tornou-se um dos principais objetivos desta tese. Para complementar este interesse, vamos abordar alguns trabalhos da literatura que relatam estes mecanismos.

I.6. Mecanismos de crescimento de nanopartículas de ZnO

Depois da descoberta do efeito de confinamento quântico em nanopartículas de ZnO, a espectroscopia óptica tornou-se uma ferramenta para o estudo do tamanho destas nanopartículas que são dependentes do deslocamento da borda de absorção óptica e também

da mudança no espectro de fluorescência. A variação do tamanho do éxciton previsto para o ZnO (6 nm, $E_g = 3,37$ eV, $\lambda_{abs} = 370$ nm) permite monitorar os processos de nucleação e crescimento numa faixa de comprimento de onda no UV entre 200 e 370 nm [4, 11-12, 25-30]. Entretanto, as atribuições dos mecanismos que controlam este crescimento são bastante heterogêneas.

Trabalhos desenvolvidos no grupo do prof. Searson [31-35] sugerem que o mecanismo de crescimento de nanopartículas é dominado por difusão, processo de Ostwald, onde ocorre a dissolução de partículas pequenas, que re-precipitam em partículas maiores. Por outro lado, Mulvaney et al. [36] propõem a ocorrência de uma reação superficial limitada pelo crescimento de Ostwald, na qual a concentração das espécies do soluto é independente do tamanho das partículas. Estes autores concluíram que o processo de nucleação das partículas menores (~ 1 nm) é regido pelo crescimento de Ostwald.

Em alguns casos o surgimento de uma grande quantidade de partículas é dependente da temperatura e da composição da solução, de forma que os processos de crescimento não podem ser explicados a partir de mecanismos clássicos. Além disso, o monitoramento óptico não fornece informações adicionais sobre o destino das nanopartículas de ZnO com tamanho superior a 6 nm. Uma visão mais ampla destes processos de formação pode ser evidenciada utilizando técnicas de maior precisão, como EXAFS e SAXS.

Conforme afirmamos anteriormente, Tokumoto et al. mostrou, por SAXS, que o mecanismo de crescimento de nanopartículas de ZnO é um processo descontínuo, onde as suspensões coloidais são compostas de nanopartículas esféricas com distribuição de tamanho multimodal [19]. Estes resultados corroboram aqueles publicados anteriormente por Lorenz e colaboradores. para nanocolóides de ZnO [37]. A Figura I.6, extraída da publicação [11], evidencia a dependência linear da intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento que segue uma lei de potência. Este comportamento é característico de nanoestrutura tipo

fractal de massa, já que a inclinação da curva é dois, e nesta faixa de vetor de espalhamento corresponde a fractais de tamanho da ordem de 2 a 20 nm. Outro estudo semelhante utilizando SAXS como ferramenta na caracterização de nanopartículas de ZnS foi realizado por Vogel et al. [38]. O valor obtido para a inclinação da região linear, $D_f = 2,1$, permitiu interpretar o crescimento das redes irregulares de tetraedros tipo ZnS_4 como um processo de agregação cluster-cluster limitado pela reação (RLCCA).

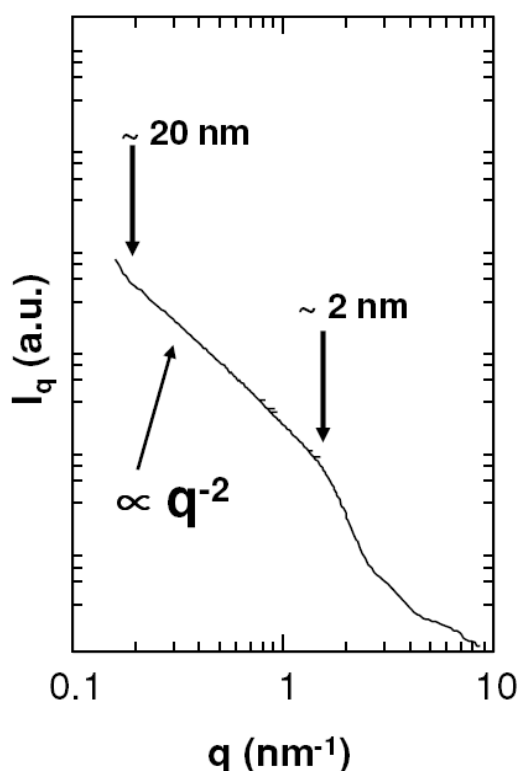


Figura I.6. Curva de intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento, SAXS, (escala log-log) para um nanocolóide de ZnO (2M) composto de nanocristais de 6 nm [11]

Por outro lado, a estrutura do precursor oxi-acetato de zinco $\text{Zn}_4\text{O}(\text{Ac})_6$ possui geometria tetraédrica, e a curva de SAXS apresentada na Figura I.6 mostra o valor de 2 para a inclinação sugerindo que o mecanismo de crescimento pode ser comparado a um crescimento de Sierpinski estritamente regular. Este modelo de crescimento é apresentado na Figura I.7.

Aplicando este modelo ao oxi-acetato para a formação de ZnO, o mecanismo sugerido é uma interação cluster-cluster com replicação do iniciador, em oposição à abordagem

clássica que divide os processos em nucleação e crescimento. Este processo de agregação prediz o aparecimento de “clusters mágicos” representados por níveis de hierarquia auto-similar: Zn_4O ($k = 0$), Zn_{10}O_4 ($k = 1$), $\text{Zn}_{34}\text{O}_{16}$ ($k = 2$), $\text{Zn}_{130}\text{O}_{64}$ ($k = 3$), etc.; as outras predições deste modelo fractal são os períodos de duplicação de tamanho e as contínuas alterações na estequiometria decorrentes da liberação de $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ durante o crescimento. Na verdade este modelo modifica ligeiramente o mecanismo clássico de Ostwald, levando em conta os processos de reorganização interfacial, e não apenas a dissolução como no mecanismo clássico, na liberação dos átomos de Zn do vértice, por exemplo, sob a forma de acetato de zinco ou hidróxi-acetato de zinco.

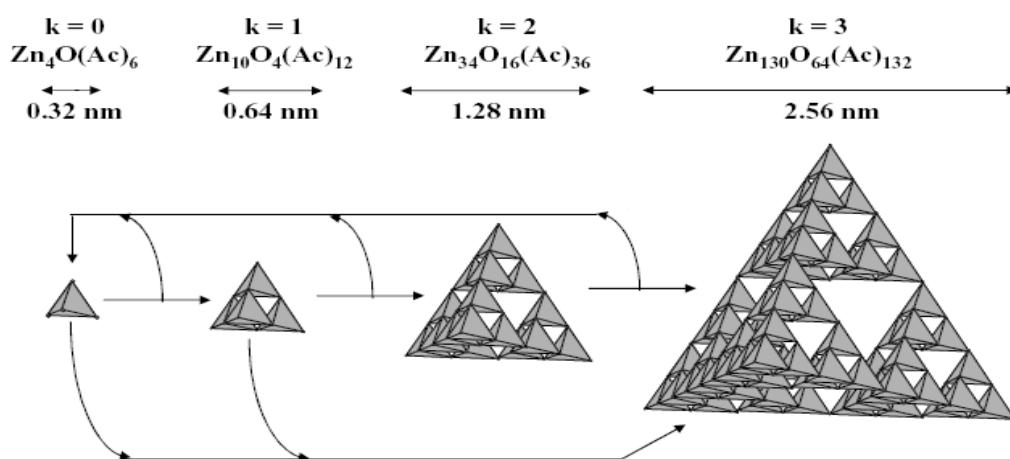


Figura I.7. Construção Iterativa: princípio dos quatro primeiros níveis de hierarquia auto-similar de tetraedros com base na proposta de Sierpinski ($k = 1$: iniciador); tentativa aplicada a um possível cenário durante a nucleação primária e eventos de crescimento do precursor oxi-acetato derivando em nanocolóides de ZnO. A estequiometria correspondente e os tamanhos do "cluster" intermediário também estão incluídos [11].

Dever ser salientado que o modelo proposto acima não é válido para todas as condições de preparação. Por exemplo, o crescimento de ZnO em solução alcoólica de perclorato de zinco contendo água libera cátions Zn^{2+} solvatados, portanto, favorece a dissolução rápida e o crescimento monômero-cluster seria o mecanismo mais plausível [11]. Existem outros trabalhos na literatura [39] que relatam o crescimento de nanopartículas de

ZnO pela adição de água e de metanol em solução de tetrahidrozincato $(\text{ZnO}_4)^{-2}$. Nestas condições o iniciador é o ZnO_4 , ao contrário do precursor formado na síntese proposta por Spanhel a partir do acetato de zinco.

Para as reações em solução, a etapa inicial de formação de partículas é concluída quando a supersaturação das espécies/reagentes se esgota e o equilíbrio é atingido, ou seja, a proporção entre as quantidades de reagentes e produtos na reação se mantem constante ao longo do tempo. Após a etapa de nucleação das partículas, o crescimento pode continuar por processos de coagulação ou agregação. A força motriz de ambos os processos é a diminuição da energia livre de superfície a volume constante, ou seja, a área de interface da partícula em solução diminui enquanto a fração em volume das partículas permanece constante [22]. No processo de crescimento clássico de Ostwald as partículas grandes crescem em detrimento das menores, que apresentam maior solubilidade. A relação entre estes processos de crescimento pode ser dada pela equação proposta por Lifshitz, Slyozov e Wagner (LSW) [40].

$$R = k t^n \quad \text{Equação (I.1)}$$

onde R é o raio médio das partículas, k a constante de velocidade; t o tempo de reação e n o expoente que depende do mecanismo de crescimento.

Valores de $n = 1$ são esperados para o crescimento controlado por fluxo hidrodinâmico, $n = 1/6$ para coagulação cluster-cluster e $n = 1/3$, para o mecanismo de difusão do soluto de LSW. Entretanto a literatura [31, 33-34, 41-42] apresenta exemplos onde os valores do expoente n apresentam um desvio considerável do valor clássico esperado de $1/3$. Por exemplo, a Figura I.8 extraída da referência [22], mostra a evolução temporal do raio médio das partículas, em escala log-log, durante a formação de partículas de ZnO a partir do precursor tetramérico $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$, $n = 1/2$. O comportamento linear observado indica que a previsão teórica especificada pela equação 1 é obedecida. Entretanto, o valor $1/2$ obtido

da regressão linear é diferente dos valores esperados para o mecanismo clássico de crescimento para colóides inorgânicos, isto é, crescimento limitado por difusão do soluto.

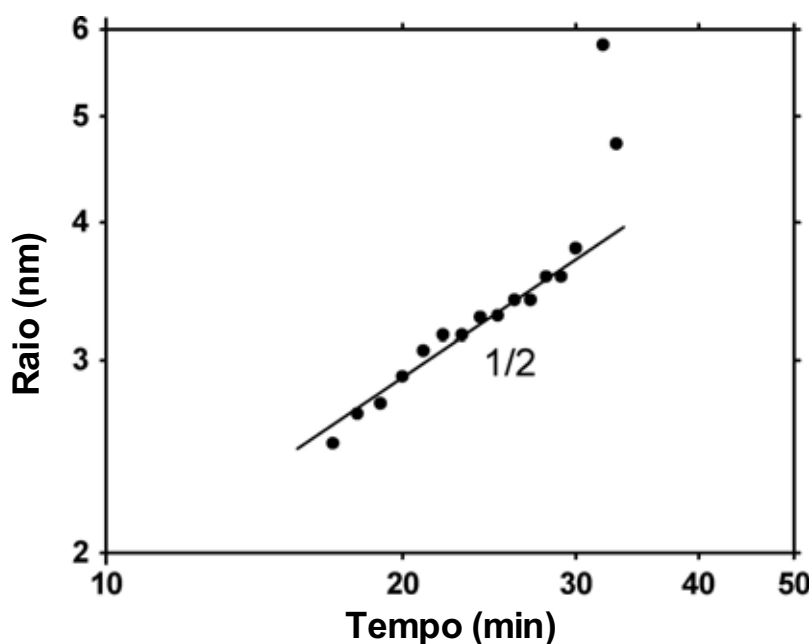


Figura I.8. Evolução temporal do raio médio das partículas de ZnO calculados a partir do modelo proposto por Brus para dados de espectroscopia óptica [22].

Por outro lado, o valor de $n = 1/3$ também é esperado para o crescimento de gotículas de líquido por coalescência [43]. Neste mecanismo, o crescimento ocorre porque duas ou mais gotículas colidem por difusão translacional para formar uma única gota. Esse processo também pode ocorrer para partículas coloidais sólidas como consequência do arranjo epitaxial entre as partículas. Estudos teóricos e experimentais [44-46] mostram que a coalescência envolve a rotação coordenada de partículas cristalinas vizinhas presentes em um agregado com orientação inicialmente aleatória, a fim de alcançar uma orientação cristalográfica comum, e favorecer a formação de um monocristal. A cinética deste processo também pode ser descrita por uma lei de potência como na equação I.1, sendo que o valor do expoente n , depende do passo limitante no processo de rotação. Moldovam et al. sugerem que o valor de $n = 1/2$ seja atribuído a um processo de rotação limitado por difusão interfacial, e sugere o mecanismo de coalescência induzida por rotação das partículas (“particles rotation

induced coalescence, “PRIC”) [47]. O crescimento epitaxial de nanopartículas de ZnO a partir de solução etanólica de acetato de zinco com adição de água, ou usando ZnBr ou $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ foi evidenciado por Hu et al. a partir de imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) [34].

No caso específico do trabalho [22], o valor encontrado para n ($\frac{1}{2}$) sugere que o crescimento das nanopartículas de ZnO segue o mecanismo de coalescência induzida por rotação das partículas, PRIC. Além disto, o raio médio das partículas calculado a partir dos espectros de UV-Vis (entre 2,5 e 4 nm) é superior ao raio (1,5 nm) encontrado a partir dos dados de SAXS. Isto indica que as nanopartículas são de fato agregados, e que o mecanismo PRIC ocorre a partir da rotação e fixação epitaxial das partículas primárias presentes no interior destes agregados. Como consequência, o tamanho médio destes agregados primários determinado por SAXS é quase invariável em função do tempo, enquanto o tamanho dos nanocristais de ZnO aumenta.

1.7. Influência dos cátions das bases LiOH, NaOH e KOH

Em seu trabalho pioneiro, Spanhel [4] utilizou o hidróxido de lítio (LiOH) como hidrolisante e obteve nanopartículas de ZnO com dimensões nanométricas que apresentam efeito de confinamento quântico. O autor relatou ainda que quando utilizou outras bases como NaOH, KOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ocorreu formação de precipitados turvos. Baseado nos conhecimentos acima relatados envolvendo a síntese de nanopartículas de ZnO neste trabalho decidiu-se investigar de forma aprofundada a influência das bases LiOH, NaOH e KOH na síntese do ZnO nanoparticulado.

As propriedades físicas e químicas dos elementos do grupo 1 da Tabela Periódica estão intimamente ligadas com sua estrutura e tamanho. Todos estes elementos são metais

alcalinos, excelentes condutores de eletricidades, moles e altamente reativos. Possuem um elétron fracamente ligado ao núcleo na camada eletrônica mais externa e geralmente formam compostos univalentes, iônicos e incolores. Os hidróxidos e óxidos destes elementos são bases muito fortes e os oxo-sais são muitos estáveis. Apesar da semelhança química, os elementos alcalinos não ocorrem juntos, principalmente por causa de diferença no tamanho de seus íons. O Na e o K são abundantes e constituem cerca de 4% em peso da crosta terrestre. Todos os elementos deste grupo apresentam um elétron de valência no orbital mais externo, o elétron de valência encontra-se bastante afastado do núcleo, podendo ser removido com facilidade, enquanto os demais elétrons estão próximos do núcleo e mais firmemente ligados. Quando os elétrons são removidos para formar íons positivos, o tamanho atômico diminui consideravelmente, pois a camada eletrônica mais externa é totalmente removida, aumentando a carga positiva relativa do núcleo, de modo que cada um dos elétrons remanescentes é atraído mais fortemente pelo núcleo. Assim, o raio do metal é sempre superior ao raio do íon, que conseqüentemente apresentará a menor densidade. Além disso, a energia necessária para remover estes elétrons mais externos não é grande, de forma que a energia de ionização diminui com o aumento do raio; entretanto, a segunda energia de ionização é sempre muito maior que a primeira, por que ela envolve a remoção de um elétron de um íon positivo menor, e não de um átomo neutro maior. Estes elementos possuem valores de eletronegatividade pequenos, favorecendo a formação de compostos predominantemente iônicos.

Os hidróxidos de sódio, NaOH, e de potássio, KOH, são denominados soda cáustica e potassa cáustica, devido a suas propriedades corrosivas, e são as bases mais fortes conhecidas em solução aquosa. A solubilidade dos hidróxidos de metais alcalinos em água a 25°C aumenta de 13 para 386g/100mL de H₂O, quando passamos do LiOH para o CsOH. Todos os sais simples se dissolvem em água, formando íons e, portanto essas soluções

conduzem corrente elétrica. Como os íons Li^+ são pequenos, seria de se esperar que as soluções de sais de Li conduzissem melhor a corrente que as soluções de mesma concentração de sais de Na, K, Rb ou Cs, pois os íons pequenos deveriam migrar mais facilmente para o catodo e conduzir melhor a corrente que os íons maiores. Entretanto a mobilidade iônica em solução segue a seqüência inversa $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ devido à hidratação dos íons em solução. Como o Li^+ é muito pequeno, ele é muito hidratado e o raio do íon hidratado será maior para os átomos com raios menores, conforme apresentado na Tabela I.

Tabela I.1 Mobilidade iônica e hidratação para os íons de metais alcalinos [48]

Íon	Mobilidade iônica a diluição infinita	Raio aprox. íon hidratado (Å)	Nº de hidratação aprox.	Parâmetros termodinâmicos de hidratação (kJ mol^{-1})		
				ΔH°	ΔS°	ΔG°
Li^+	33,5	3,40	25,3	-544	-134	-506
Na^+	43,5	2,76	16,6	-435	-100	-406
K^+	64,5	2,32	10,5	-352	-67	-330
Rb^+	67,5	2,28	10,0	-326	-54	-310
Cs^+	68	2,28	9,9	-293	-50	-276

Algumas das moléculas de água aproximam-se do íon metálico e a ele se ligam formando um complexo. Essas moléculas de água constituem a primeira camada de hidratação. O Li^+ é rodeado tetraedricamente por 4 moléculas de H_2O , pois os átomos de oxigênio utilizam o par de elétrons livres para formar ligações coordenadas com o íon metálico. Com quatro pares eletrônicos no nível de valência, a Teoria da Repulsão dos pares de elétrons da camada de valência, prevê uma estrutura tetraédrica. A mesma previsão é dada pela Teoria da Ligação de Valência, já que o orbital 2s e os três orbitais 2p formam quatro orbitais híbridos sp^3 preenchidos pelos pares eletrônicos dos átomos de oxigênio. No caso dos íons mais pesados, particularmente o Rb^+ e o Cs^+ , o número de moléculas de água aumenta

para seis. Tanto a Teoria da repulsão de elétrons na camada de valência quanto à teoria da ligação de valência prevê estrutura octaédrica. Uma segunda camada de moléculas de água aumenta o grau de hidratação dos íons, embora estas novas moléculas sejam mantidas somente por forças fracas de atração íon-dipolo. A intensidade dessas cargas é inversamente proporcional à distância, portanto a hidratação secundária diminui do Li ao Cs e explica porque o Li é o íon mais hidratado deste grupo [48].

Em síntese os elementos do grupo 1 possuem propriedades físicas e químicas diferenciadas que estão intimamente relacionadas com sua estrutura e tamanho. Portanto os hidróxidos formados a partir destes elementos possuem propriedades diferentes. Neste trabalho o LiOH, o NaOH e o KOH foram utilizados na síntese de nanopartículas de ZnO utilizando o processo sol-gel, com o objetivo de compreender a influência destes cátions no mecanismo de crescimento do ZnO a partir da hidrólise e condensação (sol-gel) de um precursor derivado de acetato de zinco. Pretende-se acompanhar "*in situ*" a formação das nanopartículas de ZnO acoplando diferentes técnicas de caracterização como espectroscopia na região do ultravioleta (UV-Vis), com técnicas que utilizam a radiação síncrotron, como espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e absorção de raios X (EXAFS).

CAPÍTULO II

Experimental

Capítulo II

II.1. Considerações iniciais do Capítulo

Neste Capítulo serão mostrados os passos experimentais utilizados nesta Tese. Abaixo segue a ordem experimental:

- i) Preparação do precursor derivado do acetato de zinco utilizado nas reações de formação e crescimento das nanopartículas de ZnO;
- ii) Preparação das bases utilizadas como hidrolisante do precursor utilizado nas reações de formação e crescimento das nanopartículas
- iii) Caracterização "*in-situ*" dos processos de formação e crescimento das nanopartículas de ZnO. Nesta etapa serão apresentadas as três técnicas utilizadas nos acompanhamentos reacionais, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), e absorção de raios-X (EXAFS). Também será mostrado o porta-amostras utilizado nos acompanhamentos individuais por UV-Vis e o procedimento para recuperar alíquotas em diferentes tempos reacionais.
- iv) Esquema experimental utilizado durante as medidas acopladas. Os resultados dos acompanhamentos reacionais obtidos a partir das medidas individuais e acopladas serão apresentados nos Capítulos III, IV e V.
- v) Caracterização dos pós obtidos. Nesta etapa serão mostradas as técnicas utilizadas para a análise dos pós. Os resultados da análise dos pós serão apresentados no Capítulo VI.

II.2. Preparação do precursor

O precursor foi preparado utilizando o método proposto por Spanhel e Anderson [4]. a partir de uma solução etanólica ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) de acetato de zinco, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Synth), mantida sob refluxo a 80°C durante 3 horas. Ao sistema foi acoplado um sistema de destilação e uma saída contendo cloreto de cálcio previamente seco e calcinado, de modo a evitar contato da solução com a umidade exterior (Figura II.1). Em seguida esta solução precursora foi resfriada a temperatura ambiente e estocada em freezer a temperatura próxima de -10°C .

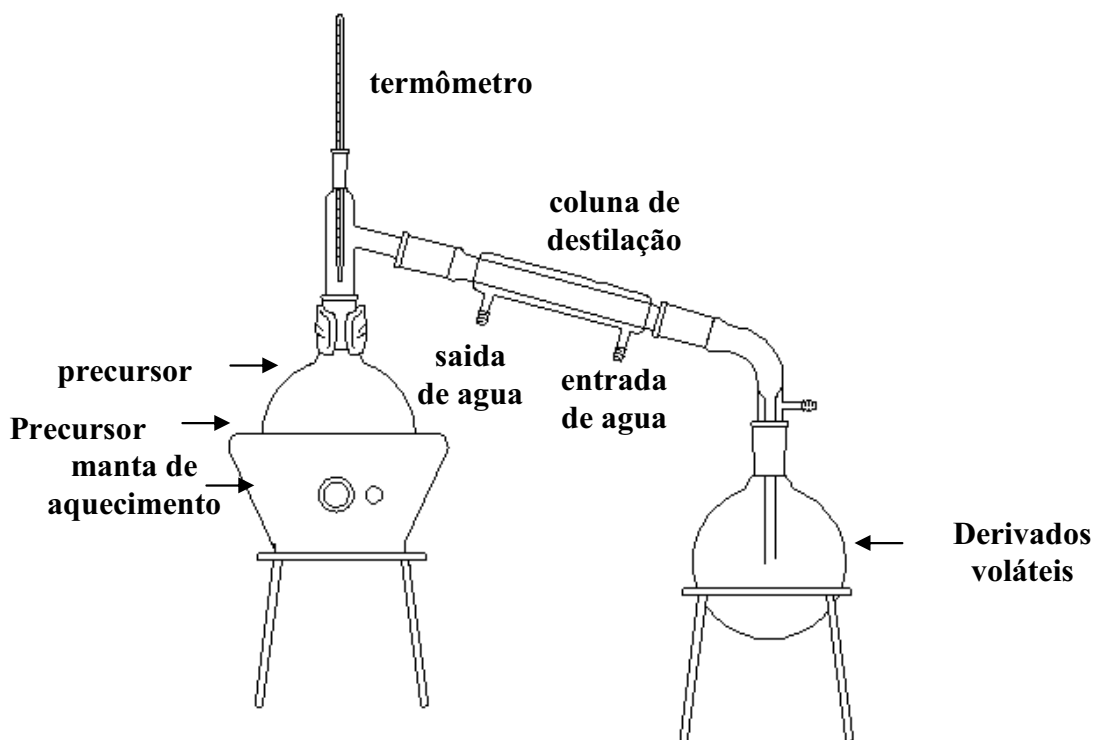


Figura II.1. Esquema de preparação do óxi-acetato de zinco segundo a metodologia original proposta por Spanhel

II.3. Preparação das bases

As bases utilizadas nas reações de hidrólise e condensação do precursor derivado do $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para a formação do ZnO foram preparadas a partir de uma solução etanólica de 0,5, 1,0, 1,5 ou 2,0 mol.L⁻¹, de LiOH, NaOH ou KOH (Prolabo) mantendo a solução sob banho ultrassom por aproximadamente 30 minutos para solubilizar a base.

II.4. Caracterização *in-situ* dos processos de formação e crescimento das nanopartículas de ZnO.

O estudo reacional de formação e crescimento do ZnO foi acompanhado *in-situ* por medidas de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS), e absorção de raios-X (EXAFS). Algumas cinéticas foram realizadas simultaneamente, isto é, UV-Vis/SAXS, UV-Vis/EXAFS e UV-Vis/Quick-EXAFS com intuito de aprofundar o conhecimento dos fenômenos envolvidos e melhorar a interpretação dos resultados.

II.4.1. Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As medidas espectroscópicas na região do UV-Vis foram realizadas no Soleil-França utilizando um espectrofotômetro Varian modelo Cary 50 equipado com uma fibra óptica e com uma sonda de imersão com 2 mm de caminho óptico. Os acompanhamentos por UV-Vis foram realizados de forma individual e acoplada com SAXS, EXAFS ou Quick-EXAFS.

O intervalo de comprimento de ondas utilizado, independentemente do acoplamento entre espectroscopias (UV-Vis/SAXS ou UV-Vis/EXAFS), variou entre 240 e 540 nm e a velocidade de varredura foi fixada em 600 nm min^{-1} , permitindo o registro de um espectro completo em 30 segundos. Para as medidas rápidas (UV-Vis/Quick-EXAFS) a velocidade de varredura foi fixada em 9000 nm min^{-1} permitindo registrar um espectro completo a cada 3,5 segundos. Estas medidas, realizadas de maneira rápida, foram identificadas a seguir como modo de coleta rápido. Elas foram realizadas para otimizar a relação entre os resultados obtidos na região do UV-Vis e os espectros de Quick-EXAFS. Os acompanhamentos por UV-Vis foram realizados em diferentes porta-amostras. As primeiras medidas foram realizadas usando o sistema apresentado na Figura II.2. Neste sistema adaptado foram estabelecidos alguns passos para preservar a reprodutibilidade das medidas:

- i) adicionar uma quantidade pré-estabelecida de solução precursora recentemente preparada no porta-amostras juntamente com uma barra magnética;
- ii) ligar o sistema de agitação e aquecimento para permitir o controle destes parâmetros durante toda a reação;
- iii) realizar duas varreduras da sonda;
- iv) emergir a sonda na solução precursora;
- v) aguardar a solução precursora atingir a temperatura escolhida, e verificar a sua estabilidade;
- vi) realizar 5 varreduras utilizando apenas o precursor, antes da adição da base;
- vii) com o auxílio de uma pipeta, adicionar a solução etanólica da base em quantidade pré-estabelecida através de um orifício na tampa do porta-amostras, seguido do início imediato das medidas de absorbância. Notar que o tempo de acompanhamento variou de acordo com cada reação, e será especificado para cada reação a ser apresentada nos capítulos de resultados e discussão

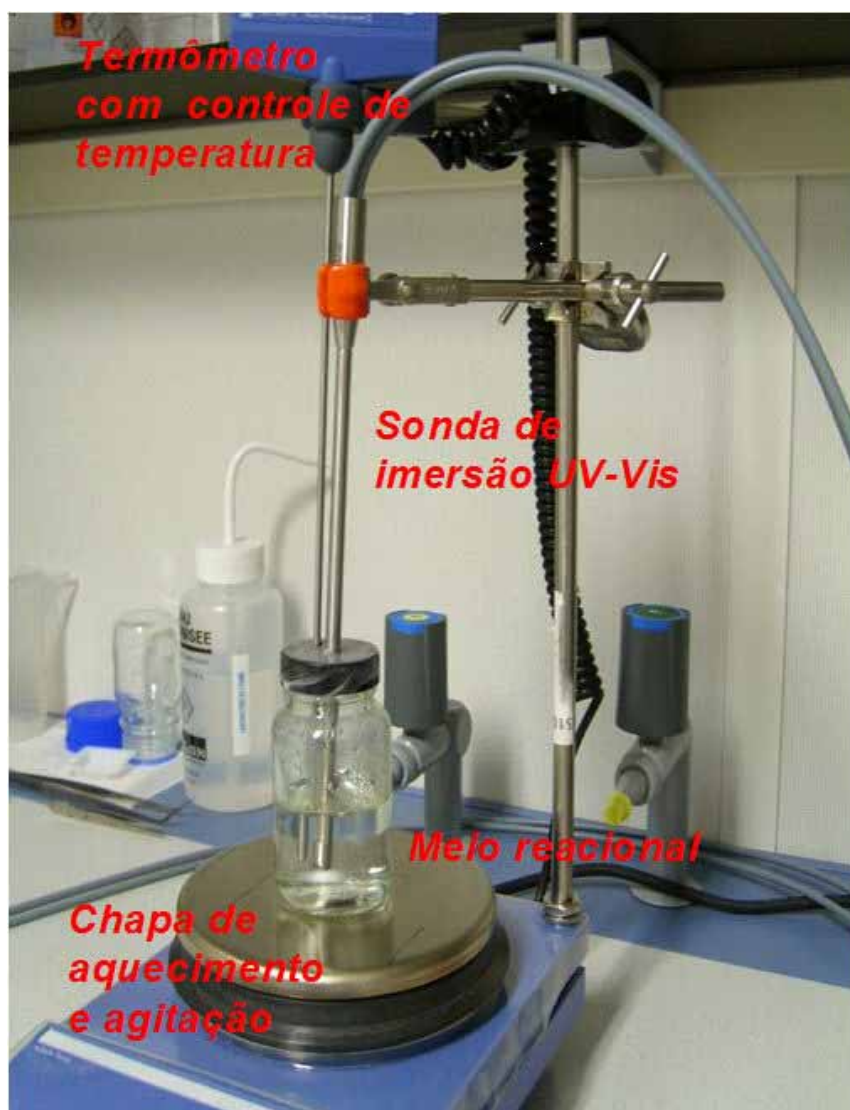


Figura II.2: Sistema para monitoramento *in situ* dos espectros na região do UV-Vis. (Laboratório de Química, Synchrotron SOLEIL)

Abaixo apresentamos um exemplo do cálculo da quantidade de precursor e base utilizada para cada medida, mantendo a notação convencional para massa (M) e volume (V).

Precursor

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,1 \times 45 = M_2 \times 50$$

$$M_2 = 0,09$$

$$r = (\text{OH}^-)/(\text{Zn}^{+2})$$

$\Rightarrow$

Base

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,5 \times 5 = M_2 \times 50$$

$$M_2 = 0,05$$

$$r = 0.55$$

Desta forma, os parâmetros utilizados nos acompanhamentos reacionais foram os seguintes:

- Razão de hidrólise: $r = (\text{OH}^-)/(\text{Zn}^{+2}) = 0,5$
- Temperatura de síntese: $T = 40^\circ\text{C}$
- Volume do precursor (0,1M): $V = 45 \text{ mL}$
- Volume da base (0,5 M): $V = 5 \text{ mL}$

O sistema mostrado na Figura II.2 também foi utilizado para recuperar diferentes alíquotas de suspensão coloidal em diferentes tempos reacionais, representativas de diferentes tamanhos de partículas. Seguiu-se o procedimento descrito por Meulenkamp [26]. Alíquotas de volume constante (10 mL), e conseqüentemente razão de hidrólise constante, foram recuperadas do meio reacional em intervalos de tempo diferentes, com o auxílio de uma pipeta através de um orifício na tampa do frasco. A estas alíquotas, reservadas em tubos de ensaio, foi adicionado heptano na proporção heptano: suspensão coloidal: 4: 1. Após centrifugação (8000 rpm por 5 minutos) o sobrenadante foi separado e o precipitado armazenado em dessecador, sob vácuo. A Figura II.3 mostra um fluxograma com as etapas de obtenção dos pós de ZnO [26]. Este procedimento foi adotado para as 3 bases.

É importante ressaltar que a espectroscopia no UV-Vis foi utilizada como ferramenta imprescindível em cinco partes importantes deste trabalho:

- i) Identificação da formação de nanopartículas de ZnO logo após adição da base;
- ii) Determinação do tamanho das nanopartículas utilizando o modelo proposto por Brus, que utiliza a energia da banda proibida calculada a partir do comprimento de onda crítico observado nos espectros experimentais (detalhes no Capítulo III);
- iii) Otimização das condições para o acompanhamento simultâneo com medidas de SAXS e de EXAFS ou Quick EXAFS;
- iv) Recuperação de alíquotas com partículas de tamanhos distintos, isto é, em diferentes tempos reacionais;

v) Utilização como “ponte” para relacionar os resultados de espectroscopias resolvidas no tempo em outros intervalos de tamanho, isto é, SAXS (nanoestrutura) e EXAFS (estrutura local).

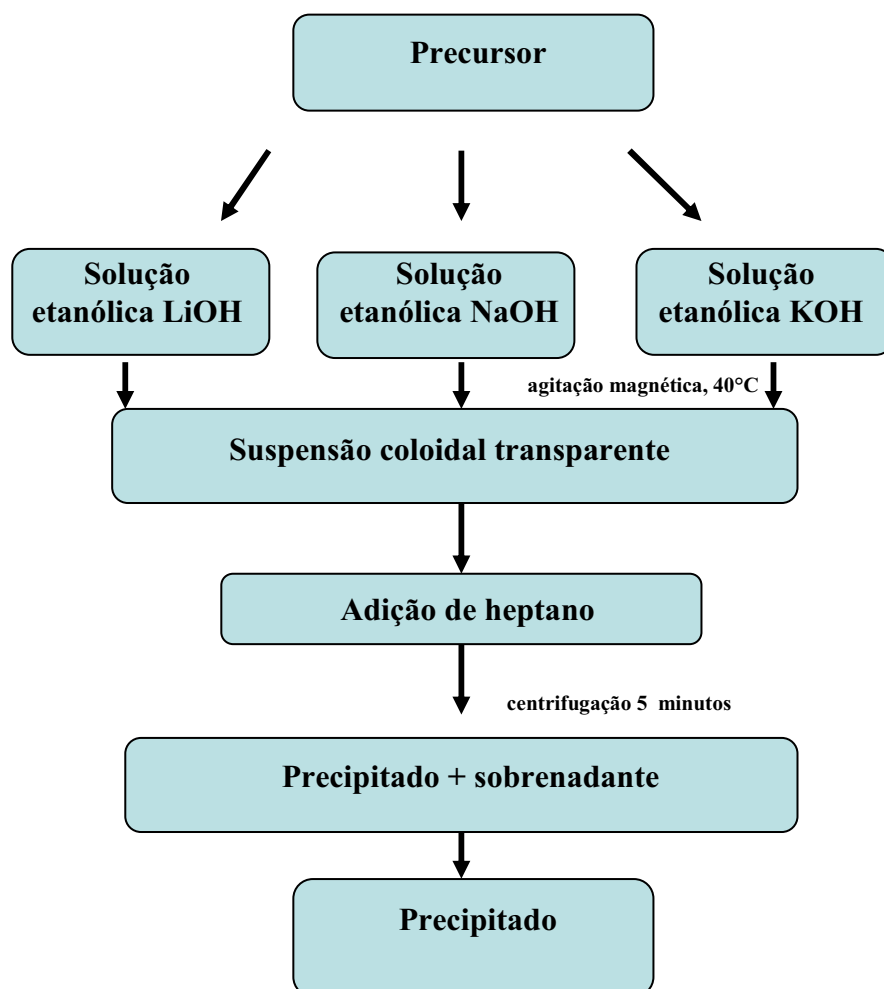


Figura II.3: Fluxograma das etapas de obtenção de nanopartículas de ZnO.

II.4.2. Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas em momentos distintos, em laboratórios diferentes: no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Brasil) e no Laboratório de Luz Síncrotron (Soleil-França).

A linha de SAXS no LNLS é equipada com um monocromador ($\lambda = 1,488 \text{ \AA}$), duas câmaras de ionização, um detector vertical localizado a cerca de 1,8 m da amostra (a distância foi modificada de acordo com o dia em que a medida foi realizada) e um analisador multicanal para registrar a intensidade espalhada, $I(q)$, em função do módulo de espalhamento, q . O espalhamento parasita das fendas e do ar foi subtraído da intensidade total espalhada. Cada espectro foi coletado por 60 segundos. As reações foram realizadas em um porta-amostras especial para líquidos termostatizado a 40°C e acompanhadas durante 50 minutos.

A linha SWING (Small and Wide Angle X-Ray Scattering) no laboratório Soleil, apresenta maior flexibilidade de distância amostra-detector, e conseqüentemente permite discriminar os tamanhos de partículas; a distância amostra-detector utilizada foi de 2,3 m, permitindo variar o vetor de espalhamento (q) entre 0,003 e $0,38 \text{ \AA}^{-1}$. A energia utilizada foi de 7,7 keV. O espalhamento parasita das fendas e do ar foi subtraído da intensidade total espalhada. Cada espectro foi coletado por 30 segundos e a reação acompanhada durante 625 minutos. Utilizou-se um porta-amostras especial para líquidos, que foi inserido em um banho termostatizado fixado sobre um agitador magnético. As medidas simultâneas de SAXS e UV-Vis foram realizadas a 40°C . As medidas iniciaram-se imediatamente após a adição da base à solução precursora. As curvas resultantes foram normalizadas levando em consideração o decaimento natural da intensidade da radiação

síncrotron, a sensibilidade do detector e a transmitância da amostra. Foram realizadas medidas preliminares para a otimização deste sistema, cuja foto está mostrada na Figura II.4.

II.4.3. Absorção de raios X (EXAFS) e Quick-EXAFS

Os espectros de absorção de raios X foram coletados na estação experimental SAMBA (Spectroscopies Applied to Materials Based on Absorption) do anel de armazenamento do SOLEIL Synchrotron (Saint Aubin, France) [49].

A linha é equipada com espelhos revestidos com 50 nm de Pd com curvatura cilíndrica utilizados para colimar o feixe sobre o monocromador óptico e focar o feixe na amostra. Os espelhos foram regulados para os experimentos com uma incidência de 4 mrad. A estação SAMBA é equipada com dois monocromadores em série. O primeiro é um duplo cristal (Si (111), que permite a focalização sagital no nosso caso), que permite trabalhar com um feixe focalizado na amostra (tipicamente 300 microns x 200 μ m), enquanto o segundo monocromador utiliza um “channel cut” para as medidas de aquisição rápida (Quick-EXAFS). Estes dois monocromadores neste trabalho foram utilizados de acordo com os estudos a serem realizados. Para a caracterização dos produtos sólidos da reação e para o acompanhamento da cinética durante várias horas o monocromador utilizado foi o de focalização sagital. No ultimo caso, foi utilizado o método de aquisição chamado rápido.

Os espectros foram registrados na borda K do Zn (9659 eV), entre 9600 e 10300 eV, passo de 2 eV, tempo de acumulação de aproximadamente 0,68 s, resultando em um espectro completo a cada 4 minutos, aproximadamente. Os dados foram registrados no modo de transmissão utilizando câmaras de ionização preenchidas com uma mistura de gases N₂/He. Para todas as reações, independentemente da base usada como hidrolisante, os parâmetros temperatura e razão de hidrólise foram mantidos inalterados: T = 40°C, r = 0,5. O tempo de acompanhamento reacional variou de acordo com o tempo de feixe disponível. Para a reação

utilizando LiOH o tempo de acompanhamento foi de aproximadamente 600 minutos. Quando se utilizou NaOH, a reação foi acompanhada durante aproximadamente 1400 minutos e no caso do KOH, a reação foi acompanhada durante aproximadamente 740 minutos. As medidas de absorção de raios X foram realizadas simultaneamente com as medidas de absorbância na região do UV-Vis, utilizando-se o mesmo porta-amostras especial para líquidos termostatizado a 40°C, utilizado durante as medidas de SAXS na linha SWING (Figura II.4). As medidas iniciaram-se imediatamente após a adição da base à solução precursora.

As medidas nos sólidos foram realizadas com um modo padrão de aquisição após a borda de absorção até 15 Å⁻¹. A instalação recente do monocromador Quick-EXAFS, em maio de 2009, na linha SAMBA nos permitiu caracterizar as reações durante a primeira hora de reação com uma resolução temporal mais fina. O “channel cut” utilizado foi o de Si (111).

As medidas de Quick-EXAFS também foram realizadas no Soleil, na linha de luz SAMBA. Os espectros foram coletados entre 9520 e 10700 eV, com duração de 10 segundos com um passo médio de 0.4 eV. Foram acompanhadas 3 reações utilizando amostras hidrolisadas com LiOH, NaOH e KOH, com razão de hidrólise $r = 0,5$, a temperatura de 40°C durante 60 minutos. Concomitantemente a estas medidas as reações foram acompanhadas por medidas no UV-Vis. Para as amostras na forma de pó, foram confeccionadas pastilhas a partir da dispersão do material a ser analisado em amido.

A redução e subsequente tratamento dos dados, independentemente da forma da amostra, foi realizada utilizando o programa Athena [50]. Primeiramente escolheu-se a energia da borda de absorção, E_0 , obtida a partir da derivada do espectro de absorção de uma folha de zinco utilizada como referência e gravada simultaneamente com os dados. Em seguida procedeu-se a subtração da pré-borda, com a ajuda de uma extrapolação linear, e o efeito da absorção atômica, utilizando um “auto background”. A transformada de Fourier do

sinal EXAFS foi calculada entre 3,2 e 13,7 Å⁻¹ usando uma janela de Kaiser-Bessel com um $dk = 3$.

Visando separar e quantificar as etapas de formação e de crescimento das nanopartículas de ZnO os espectros experimentais de EXAFS foram simulados a partir da combinação linear dos espectros do precursor e do espectro de nanopartículas de ZnO utilizando uma rotina disponível no programa Athena [50]. A faixa de energia utilizada para o fit foi de -50 eV antes da borda de absorção até +800 eV após a borda. Detalhes da extração das oscilações EXAFS e da simulação por combinação linear estão apresentadas no Apêndice.

II.4.4. Acoplamento de técnicas UV-Vis/ SAXS, UV-Vis/EXAFS, UV-Vis/Quick-EXAFS

O monitoramento simultâneo utilizando espectroscopias distintas permitiu relacionar fenômenos observados em regiões de tamanho distintas e aprofundar a interpretação dos resultados estruturais. De fato, neste trabalho a espectroscopia na região do UV-Vis foi utilizada como ponte entre os dados de SAXS e de EXAFS, que descrevem a nanoestrutura e a estrutura local, respectivamente. A Figura II.4 mostra um esquema do porta-amostras utilizado nas medidas simultâneas: UV-Vis/ SAXS, UV-Vis/EXAFS e UV-Vis/Quick-EXAFS. Nesta montagem experimental o porta-amostras é colocado no interior de um suporte metálico com entrada e saída de água proveniente de um banho termostatizado. A temperatura do banho foi mantida a 46°C, para manter a temperatura no interior do porta amostras a 40° (± 0,5°C) durante todo a reação. Estes parâmetros foram determinados em testes preliminares. O suporte do porta amostras foi fixado em um agitador magnético; o controle da velocidade de rotação foi possível pois a barra magnética foi inserida em uma pequena cavidade na superfície do porta-amostras. A sonda de imersão para coleta dos espectros na região do UV-Vis foi imersa diretamente na solução precursora.

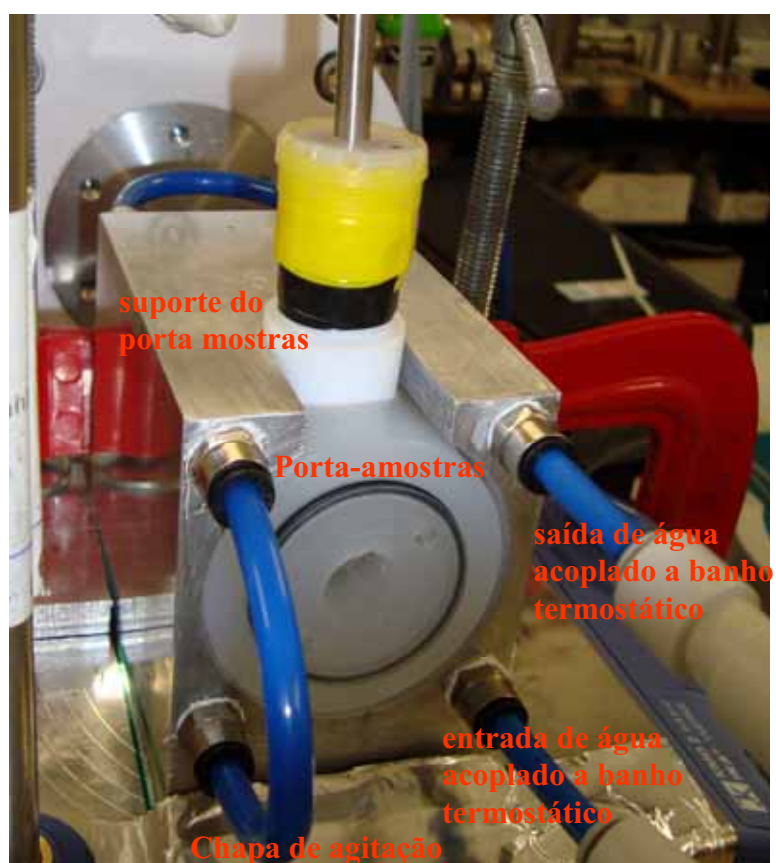


Figura II.4: Porta amostras utilizado nas medidas simultâneas.

A Figura II.5 mostra uma vista geral/ global da montagem experimental para o monitoramento *in situ* utilizando as diferentes técnicas espectroscópicas, UV-Vis /EXAFS ou Quick-EXAFS e UV-Vis / SAXS.

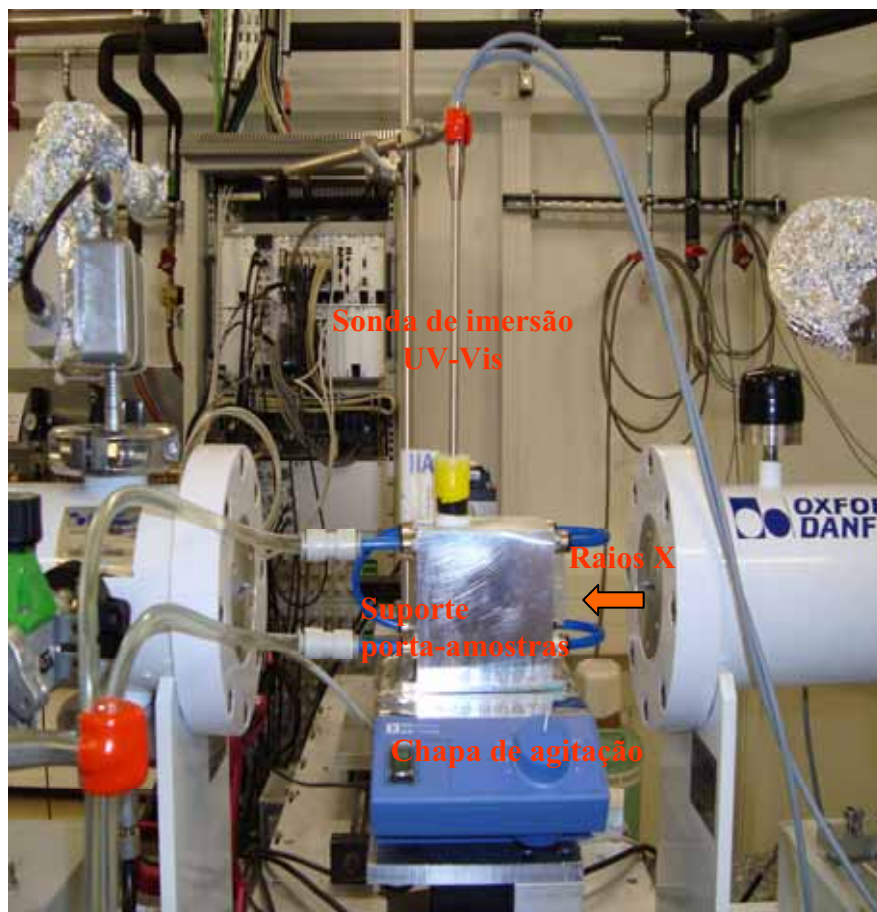


Figura II.5: Foto da montagem experimental na linha SAMBA, Laboratório Synchrotron SOLEIL, para monitoramento *in situ* durante medidas acopladas UV-Vis / EXAFS ou Quick-EXAFS. A mesma montagem foi utilizada na linha de luz SWING para as medidas acopladas UV-Vis / SAXS.

II.5. Obtenção e caracterização dos pós.

Os pós resultantes das reações foram obtidos de duas formas:

i) Recuperando alíquotas em diferentes tempos reacionais utilizando a metodologia proposta por Meulenkamp (descrita em II.4.1), obteve-se nanopartículas de ZnO de diferentes tamanhos. Esta metodologia também foi utilizada para recuperar as amostras sólidas no final da reação quando não houve formação de precipitado [26].

ii) No final da reação quando houve formação de precipitado; neste caso utilizou-se o procedimento convencional, centrifugação seguida de separação do sobrenadante.

Os pós obtidos, independentemente da metodologia de preparação, foram caracterizados, por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios X (XPS) e Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS); algumas observações extras sobre estas técnicas seguem.

II.5.1. Difração de raios X

As medidas de difração de raios X foram realizadas utilizando-se um equipamento Siemens D-5000, radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromatizada por cristal de grafite. Os difratogramas foram coletados entre 4 e 70° com passo de 0,05° e tempo de exposição por passo de 1s.

II.5.2. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)

A análise por XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro (UNI-SPECS UHV) para analisar a estrutura química e verificar as alterações na composição química da superfície das amostras tratadas. A linha $\text{Mg K}\alpha$ foi usada ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) e a energia de passo do analisador para espectros de alta resolução foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de caroço C 1s, O 1s, Zn 2p e do espectro Auger Zn KLL foi subtraído utilizando o método de Shirley. As energias de ligação dos espectros foram corrigidas usando a componente de hidrocarbonetos fixada em 285,0 eV. A composição da camada superficial (~3 nm) foi determinada pelas proporções das áreas relativas dos picos corrigidas pelos fatores de sensibilidade dos elementos correspondentes. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas e Lorentzianas. A largura à meia altura variou entre 1,6 e 2,1 eV e o erro da posição dos picos foi de $\pm 0,1 \text{ eV}$.

CAPÍTULO III

**Influência da base LiOH no estudo da
reação de formação e crescimento de
nanopartículas de óxido de zinco**

Capítulo III

III.1. Considerações iniciais do Capítulo

Neste capítulo serão apresentados os resultados envolvendo a influência da natureza da base LiOH nos processos de formação e crescimento de nanopartículas de ZnO. A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) mostrou-se uma ferramenta de análise poderosa permitindo identificar a formação, o crescimento e determinar o tamanho das nanopartículas de ZnO. A evolução nanoestrutural durante a reação de formação foi acompanhada por medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS), enquanto a evolução da estrutura local foi avaliada por medidas de absorção de raios X (EXAFS), que permitiu identificar e quantificar partículas de ZnO formadas nos diferentes intervalos de tempo.

III.2. Introdução

Os espectros de absorção do ZnO na região do UV-Vis apresentam um pico típico em torno de 300 nm, característico da presença de nanopartículas com tamanho da ordem de 2 nm [24]. A determinação do tamanho destas nanopartículas a partir dos dados espectroscópicos no UV-Vis foi realizada com o auxílio da relação proposta por Brus [3] onde a energia de confinamento do primeiro estado eletrônico excitado pode ser aproximada pela Equação (III.1) para pontos quânticos (quantum dots; Qdots):

$$E_g = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1.8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0.124e^3}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right)^{-1}$$

Equação (III.1)

onde:

E_g = gap de energia da partícula (bulk) = 3,4 eV

$\hbar = h/2\pi$, h = constante de Planck = $6,626 \times 10^{-34}$ J·s

r = raio da partícula

e = carga do elétron = $1,602 \times 10^{-19}$ C

ϵ_0 = permissividade do espaço livre = $8,854 \times 10^{-14}$ F

ϵ = permissividade relativa = 3,7.

m_0 = massa do elétron livre = $9,110 \times 10^{-31}$ kg

m_e^* = massa efetiva do elétron = 0,24

m_h^* = massa efetiva do buraco = 0,45 [22].

De fato, o tamanho das nanopartículas (quantum-dots) é calculado utilizando a Equação (III.1) a partir da determinação do comprimento de onda (λ) limite (“cut-off”, λ_c) relacionando a energia da banda proibida (“band gap”, E_g) através da relação $E_g = hc / \lambda_c$, onde h é a constante de Planck e c a velocidade da luz. O método utilizado para determinação do comprimento de onda limite foi proposto por Nedeljkovic a partir da intersecção da tangente ao pico excitônico cortando o eixo do comprimento de onda conforme apresentado na Figura III.1 [51].

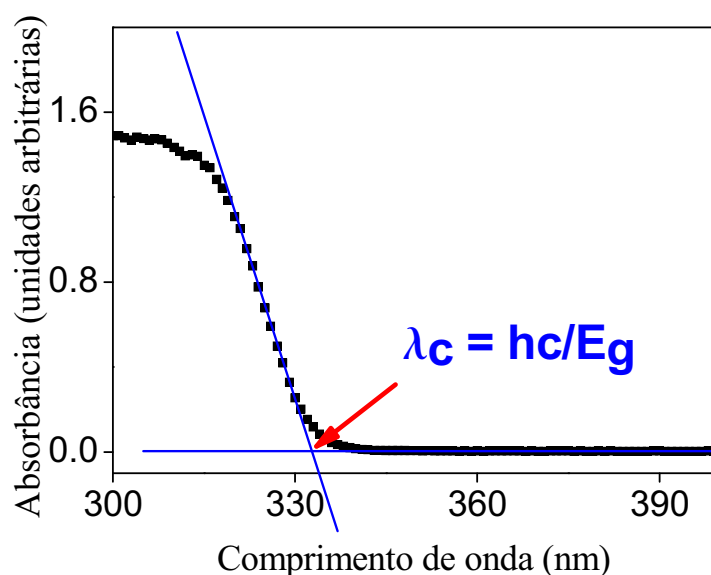


Figura III.1: Esquema para determinar o corte do comprimento de onda para o cálculo do E_g a partir do espectro de absorção na região de UV-Vis utilizando o método proposto por Nedeljkovic [51].

III.3 Influência da base LiOH no estudo da cinética de formação e crescimento

A Figura III.2 apresenta uma seleção de espectros de absorção no UV-Vis coletados durante a formação das nanopartículas de ZnO utilizando LiOH como hidrolisante, razão de hidrólise $r = 0,5$ a 40°C juntamente com um esquema na parte inferior que ilustra a diminuição do “ E_g ” com o aumento das partículas. Observa-se um deslocamento contínuo no comprimento de onda para a região do vermelho durante toda a reação. Até 20 minutos (4 primeiros espectros apresentados) a evolução é rápida, ocorre um aumento de intensidade do pico excitônico característico da presença de nanopartículas de ZnO, que se desloca para a região do vermelho. A banda característica da presença de nanopartículas de ZnO fica evidente no insert da Figura III.2, que mostra o primeiro e o último espectro coletado. No início da reação o pico em torno de 306 nm é característico da

presença de nanopartículas e seu deslocamento para ~ 334 nm após 520 minutos evidencia o crescimento destas nanopartículas [24].

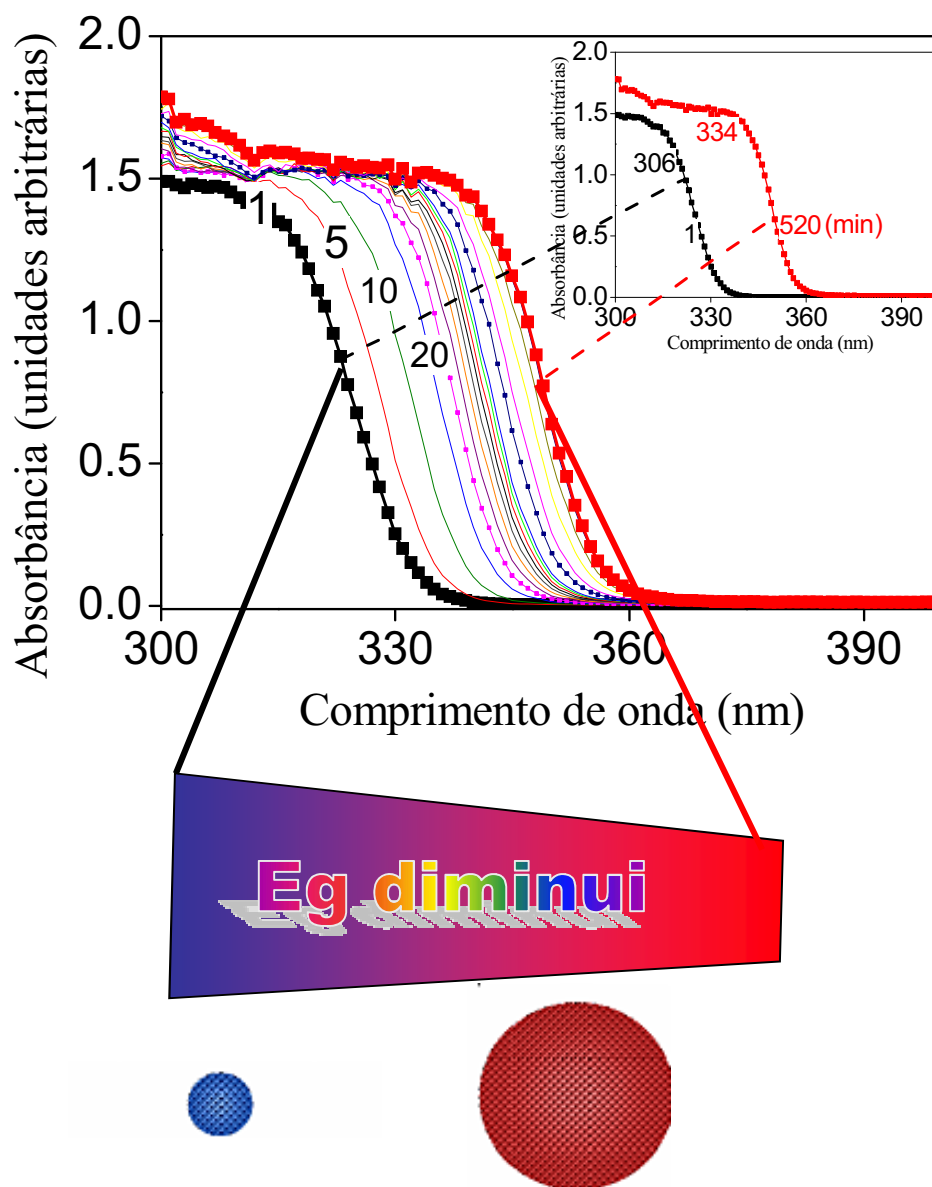


Figura III.2 Evolução temporal *in-situ* da absorvância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando LiOH , $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$; curvas selecionadas: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 520 minutos. O insert mostra as curvas obtidas em 1 e 520 minutos de reação. Esquema na parte inferior da figura ilustra a diminuição do “Eg” com o aumento das partículas

Como a formação de nanopartículas é muito rápida no início, a primeira hora de reação foi acompanhada utilizando-se um sistema de injeção automática da base e cada espectro foi medido num intervalo de 3,5 segundos. A Figura III.3 apresenta a evolução destes espectros de absorção no UV-Vis com 1 hora de reação (Fig. III.3-a) e uma seleção dos primeiros 10 minutos (Fig. III.3-b), durante o processo de formação das nanopartículas de ZnO. As medidas obtidas com modo de aquisição rápida permitiram verificar que ao adicionar a base ocorre a formação instantânea de nanopartículas de ZnO, o pico excitônico desloca-se e intensifica-se rapidamente, até aproximadamente 170 segundos de reação como pode ser evidenciado na Fig. III.3-b. A partir deste tempo ocorre apenas o deslocamento do pico para a região do vermelho, sugerindo o início de uma etapa de equilíbrio [24].

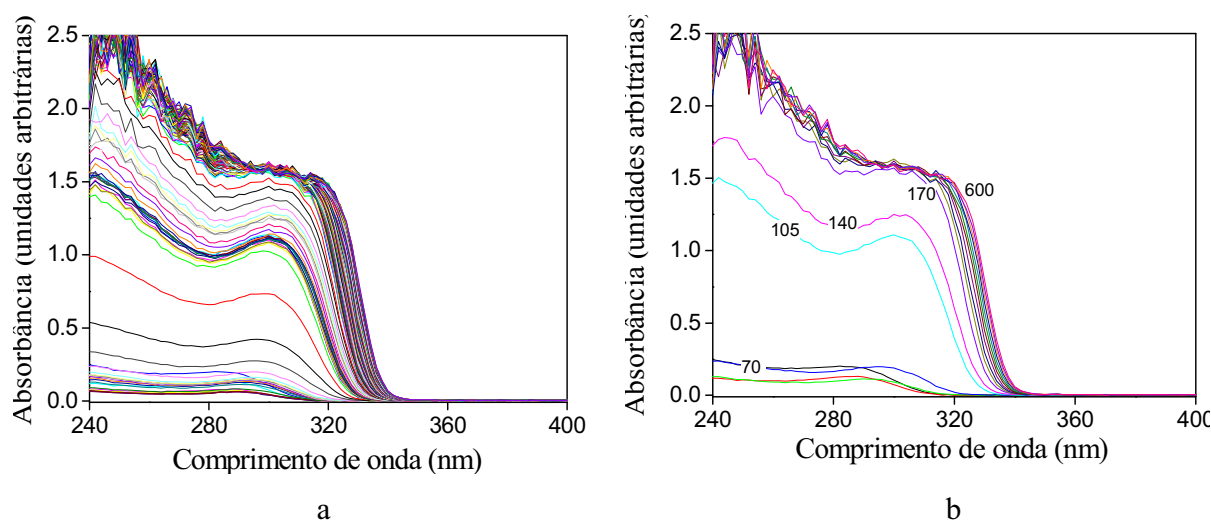


Figura III.3 Evolução temporal *in-situ* da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$: a) primeira hora de reação; intervalo entre cada espectro 3,5 segundos; b) curvas selecionadas durante os 10 primeiros minutos de reação.

Utilizando-se o método proposto por Nedeljkovic [51] determinou-se o comprimento de onda limite, λ_c , para os diferentes intervalos de tempo, e conseqüentemente a energia, $E_g = hc / \lambda_c$, e o raio das nanopartículas para cada valor de E_g utilizando o modelo proposto por Brus [2]. A Figura III.4 apresenta a evolução temporal destes dois parâmetros, energia da banda proibida e tamanho das partículas, durante os 600 minutos (Fig. III.4-a), modo tradicional de aquisição dos espectros, e durante a primeira hora, modo de aquisição rápida (Fig. III.4-b), de reação.

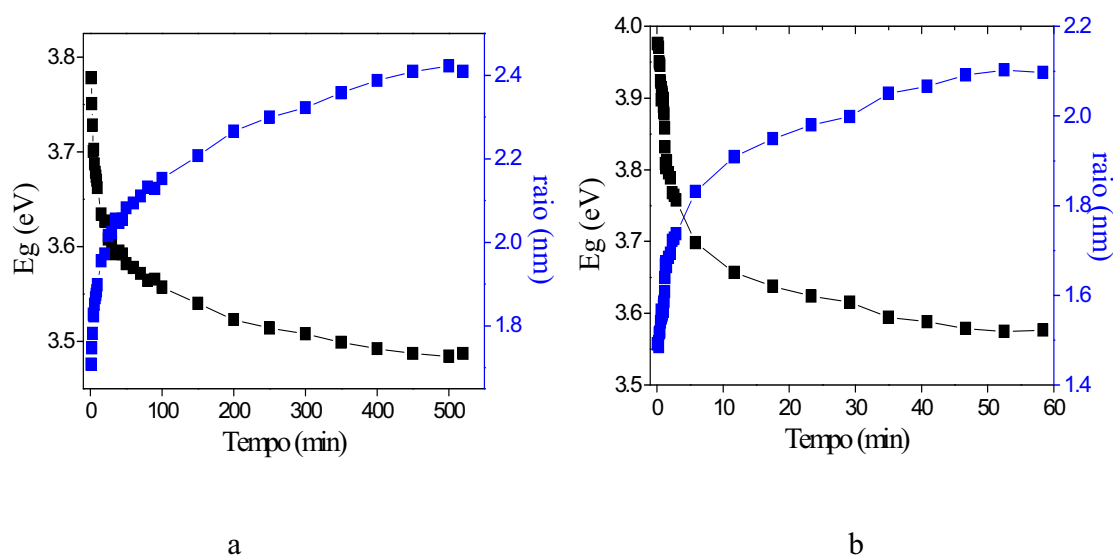


Figura III.4. Evolução temporal da energia da banda proibida e do tamanho das partículas de ZnO obtidos a partir dos espectros experimentais apresentados nas Figuras III.2 e III.3, respectivamente: a) durante os 600 minutos de reação b) durante a primeira hora de reação usando modo de aquisição rápido.

Estes resultados mostram claramente que o tamanho das nanopartículas aumenta com o tempo reacional; verifica-se uma variação maior na etapa inicial, enquanto para tempos maiores a taxa de crescimento é menor. A taxa de crescimento, calculada a partir da tangente à curva de tamanho, varia de 1,71 para 1,89 nm do primeiro para o décimo minuto de reação. Conforme a Equação (III.1), a energia da banda proibida é inversamente

proporcional ao quadrado do raio das partículas. Entretanto, como tanto o método de adição de base quanto o tempo de aquisição aplicados foram diferentes, os valores de raio e R_g da partícula não apresentam uma correlação simples. Do ponto de vista qualitativo, o aumento abrupto do tamanho das partículas no início da reação pode ser atribuído a alta taxa de OH^- na mistura reacional derivado da base utilizada na síntese, o que favorece a formação de grande quantidade de nanopartículas de ZnO. Em seguida ocorre um aumento contínuo do raio das partículas, que pode ser atribuído a uma etapa de equilíbrio, em que não existe a formação de novas partículas somente o crescimento das partículas formadas na etapa inicial.

Com o objetivo de compreender a estrutura nanométrica das partículas formadas a Figura III.5 apresenta as curvas experimentais de intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , em escala bilogarítmica (SAXS) coletadas em diferentes tempos da reação de hidrólise do precursor utilizando LiOH, $r=0,5$ a 40°C . Todas as curvas apresentam um comportamento linear na região de q grandes e um patamar na região de q pequenos. A intensidade espalhada por um conjunto de N partículas isoladas, como apresentada para a região de q pequenos, pode ser descrito pela lei de Guinier:

$$I(q) = I(0) \exp (-q^2 R_g^2 / 3) \quad \text{Equação (III.2)}$$

onde R_g é o raio de giração das partículas e $I(0)$ é dado pela relação entre a diferença de densidade eletrônica entre as fases, $\rho_0 - \rho_m$, número, N , e volume médio, V_0 , das partículas:

$$I(0) = N(\rho_0 - \rho_m)^2 V_0^2 \quad \text{Equação (III.3)}$$

Para valores de q grandes, as curvas de espalhamento seguem uma lei de potência:

$$I(q) = A q^{-\alpha} \quad \text{Equação (III.4)}$$

onde $A = 2\pi(\rho_0 - \rho_m)^2 S$, S é a área da interface entre a matriz e a partícula e α , um expoente que depende da suavidade da interface e da geometria das partículas [52].

O patamar na região de pequenos valores de q é característico do espalhamento por um sistema diluído de partículas, tipo gás ideal, enquanto a inclinação da região linear (~ 4) segue a lei de Porod, e é típica de partículas com superfície lisa bem definida. Com o avanço do tempo de reação a intensidade espalhada $I(q)$ aumenta na região de q pequenos e o início do patamar desloca-se para valores de vetor de espalhamento menores. Esta evolução indica que ocorre um aumento do tamanho das nanopartículas de ZnO, em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia no UV-Vis (Fig.III.3).

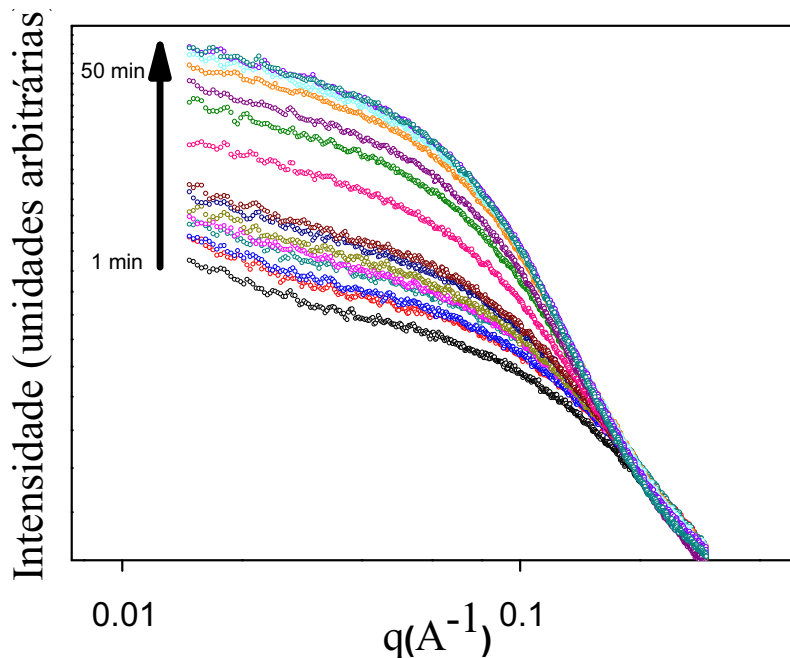


Figura III.5. Evolução temporal *in situ* da intensidade espalhada, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, q , durante os primeiros 50 min de reação (LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40$ °C).

Sistemas polidispersos diluídos, contendo nano-objetos com formas complexas diferentes apresentam curvas de intensidade espalhada que obedecem as leis de Guinier e de Porod para valores de q pequenos e grandes, respectivamente. Uma equação semi-empírica válida para a curva de espalhamento completa foi proposta por Beaucage [53]:

$$I(q) = I(0) \exp (q^2 R_g^2 / 3) + B \{1/q [\operatorname{erf} (q R_g / \sqrt{6})]^3 \}^P \quad \text{Equação (III.5)}$$

Na realidade, a Equação (III.5) combina as leis de Guinier e de Porod, a função erro erf atua como um limitador do vetor de espalhamento que minimiza a contribuição da lei de Porod dependendo do parâmetro R_g . Para objetos esféricos (nem discos achatados, nem cilindros estreitos) o expoente α (ou P na equação (III.5)) é igual a 4. É obvio que a intensidade total espalhada por um conjunto concentrado de partículas isoladas é diferente da soma das intensidades espalhadas por cada partícula; no caso particular de partículas centrossimétricas, esta intensidade total pode ser descrita pelo produto da intensidade espalhada por uma partícula isolada, $I_1(q)$, pela função de estrutura $S(q)$, que considera os efeitos de interferência entre estas partículas:

$$I(q) = I_1(q) \cdot S(q) \quad \text{Equação (III.6)}$$

A Equação (III.6) vale para um conjunto de esferas idênticas e pode ser vista como uma boa aproximação no caso de nanopartículas aproximadamente isotrópicas. Uma função de estrutura simples, $S(q)$, foi proposta por Beaucage et al. [53].

$$S(q) = 1/(1 + k \Theta) \quad \text{Equação (III.7)}$$

onde k e Θ são os fatores de empacotamento e de forma das nanopartículas, respectivamente. O fator de empacotamento descreve o grau de correlação, e portanto, mede o número de vizinhos próximos a cada partícula, e é equivalente a $8V/V_0$, onde V é o volume médio do conjunto e V_0 , o volume médio de cada esfera. A função de forma Θ depende da distância média entre as nanopartículas, d , de forma que:

$$\Theta = 3[\text{sen}(qd) - qd \cos(qd)]/[qd]^3 \quad \text{Equação (III.8)}$$

A Figura III.6 mostra o excelente acordo obtido entre as curvas experimentais (símbolos) e as calculadas (linha contínua) utilizando este modelo a partir de uma seleção das curvas experimentais mostradas na Figura III.5.

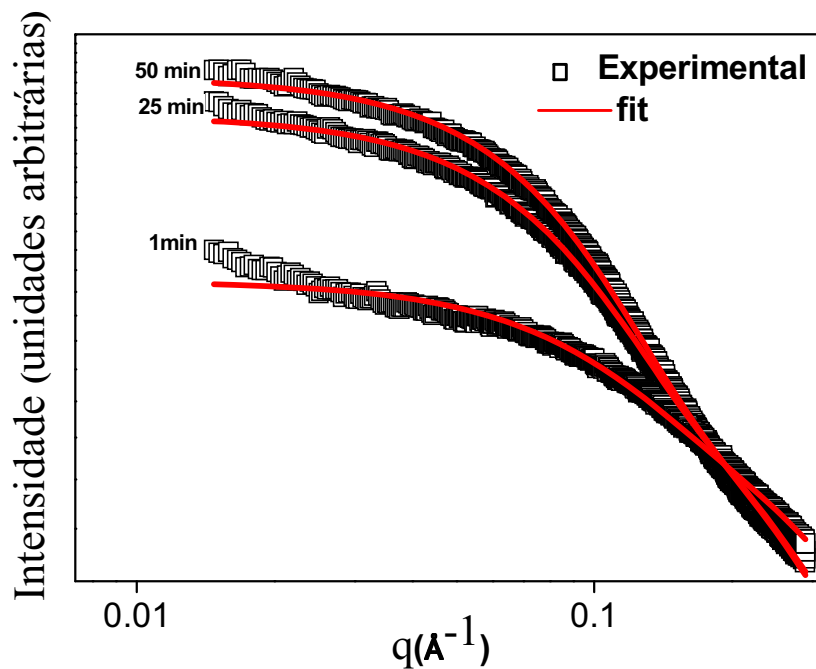


Figura III.6. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, q , durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40$ °C; curvas seleccionadas: 1, 25 e 50 minutos: ajustadas segundo a equação proposta por Beaucage; curvas experimentais (símbolos) e calculadas (linha contínua).

A Figura III.7 apresenta a evolução temporal do raio de giro, R_g , e de $I(0)$ obtidos a partir do ajuste das curvas experimentais utilizando o modelo proposto por Beaucage. Observa-se que até 20 minutos de reação ocorre um aumento do raio de giro, que variou de 1,26 para 1,71 nm. Após 20 minutos de reação observa-se o aparecimento de uma região tendendo a um patamar com uma taxa de aumento no R_g menor que na etapa anterior.

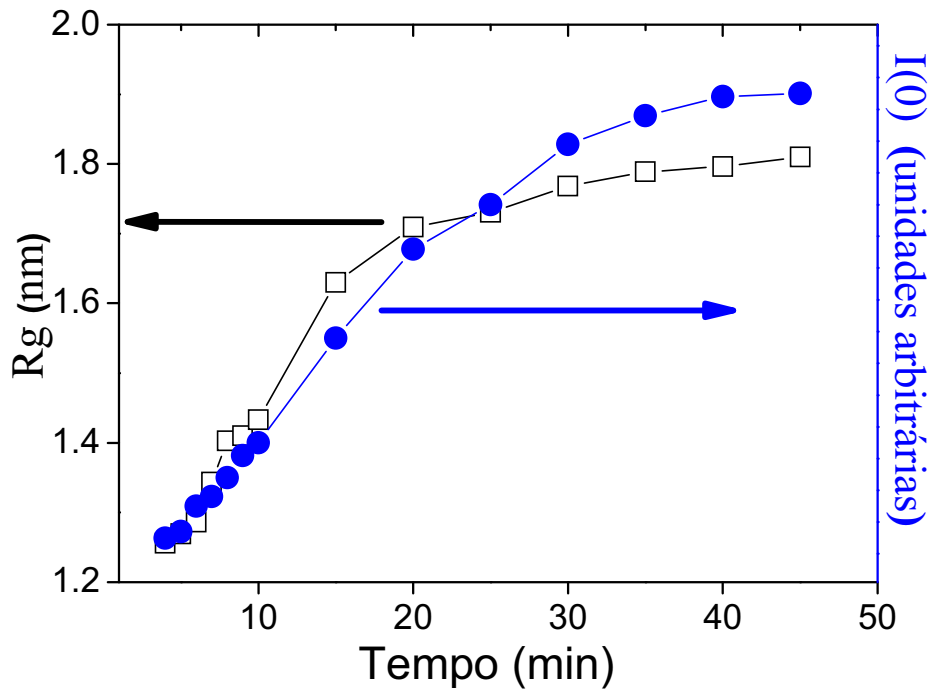


Figura III.7. Evolução temporal do R_g e $I(0)$, parâmetros obtidos utilizando o modelo proposto por Beaucage a partir das curvas experimentais apresentadas na Figura (III.5).

A tabela III.1 apresenta a evolução temporal dos raios das nanopartículas calculados a partir das curvas experimentais de UV-Vis utilizando o modelo proposto por Brus, o raio de giração obtido por SAXS utilizando o modelo proposto por Beaucage, e o raio de uma esfera equivalente calculado a partir do raio de giração. A relação entre R_g e o raio da esfera equivalente R_s é dada por:

$$R_g^2 = 3/5 R_s^2 \quad \text{Equação (III.9)}$$

De fato, os valores observados para o tamanho das partículas a partir da relação de Brus é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para o raio da esfera equivalente, obtidos a partir dos dados de SAXS até aproximadamente 10 minutos de reação. Após este período o crescimento do raio equivalente é mais rápido que o dos raios obtidos por UV-Vis, o que pode estar relacionado com a proximidade de uma etapa de equilíbrio.

Tabela III.1: Comparação entre os valores de tamanho de partícula (nm) obtidos a partir dos espectros experimentais de UV-Vis e SAXS para a reação utilizando LiOH, $r=0,5$ e $T=40^{\circ}\text{C}$.

Tempo (min)	Raio (UV-Vis)	R_g (SAXS)	R_s (esfera equivalente)
1	1,71	-----	-----
2	1,75	1,87	2,41
3	1,78	-----	-----
4	1,83	1,26	1,62
5	1,82	1,27	1,64
6	1,85	1,29	1,66
7	1,87	1,34	1,73
8	1,88	1,40	1,81
9	1,88	1,41	1,82
10	1,90	1,43	1,85
15	1,96	1,63	2,10
20	1,97	1,70	2,21
25	2,02	1,73	2,23
30	2,02	1,77	2,28
35	2,05	1,79	2,31
40	2,05	1,80	2,32
45	2,06	1,81	2,34
50	2,08	-----	-----
60	2,09	-----	-----
70	2,11	-----	-----
80	2,13	-----	-----
90	2,13	-----	-----
100	2,13	-----	-----
150	2,21	-----	-----
200	2,27	-----	-----
250	2,30	-----	-----
300	2,32	-----	-----

350	2,36	-----	-----
400	2,39	-----	-----
450	2,41	-----	-----
500	2,42	-----	-----
520	2,41	-----	-----

As Figuras III.8 e III.9 mostram curvas selecionadas da evolução dos espectros de EXAFS e suas respectivas transformadas de Fourier, TF, durante o processo de formação das nanopartículas de ZnO utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$. As medidas de EXAFS foram realizadas na borda K do Zn, simultaneamente às medidas de UV-Vis, previamente apresentadas na Figura III.2. Detalhes da espectroscopia de absorção de raios X, assim como extração e tratamento dos dados de EXAFS e suas respectivas Transformadas de Fourier estão descritos no Apêndice.

As oscilações presentes nos espectros de EXAFS apresentados na Figura III.8, entre 3 a $7\text{\AA}^{-1}$, são características da presença do precursor e/ou de ZnO. O primeiro pico da Figura III.9 ($R \cong 1,6\text{ \AA}$) pode ser atribuído ao oxigênio da primeira esfera de coordenação do Zn, enquanto o segundo ($R \cong 3\text{ \AA}$) é devido à contribuição da vizinhança Zn-Zn. A intensidade e a posição do pico relacionado aos primeiros vizinhos oxigênio permanecem aproximadamente inalteradas durante a reação, e tanto a distância quanto a intensidade são compatíveis com a presença de átomos de oxigênio tetraedricamente coordenados. De fato, tanto a estrutura do precursor quanto a estrutura da wurtzita apresenta esta coordenação tetraédrica; no precursor a distância de ligação Zn-O é ligeiramente menor ($1,94\text{ \AA}$) que na wurtzita ($1,98\text{ \AA}$). Por outro lado, um aumento na intensidade do pico centrado em $3,23\text{ \AA}$, relativo às contribuições Zn-Zn é observado. Este aumento é característico de um aumento no número de vizinhos em torno do átomo de Zn, e portanto pode ser atribuído tanto a um

aumento da quantidade de partículas de ZnO no meio reacional como ao crescimento destas partículas, em concordância com os dados de UV-Vis (Fig. III.2) e de SAXS (Fig. III.5), e conforme observado também na referência [24].

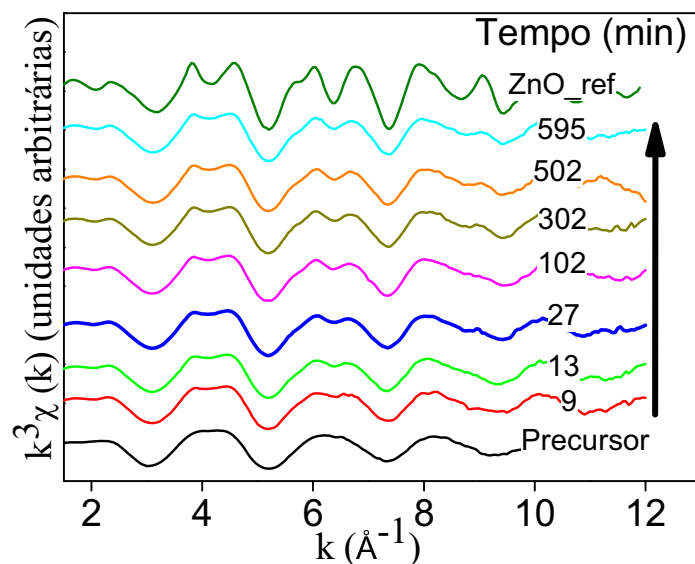


Figura III.8. Evolução temporal dos espectros de EXAFS coletados na borda K do Zn durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$.

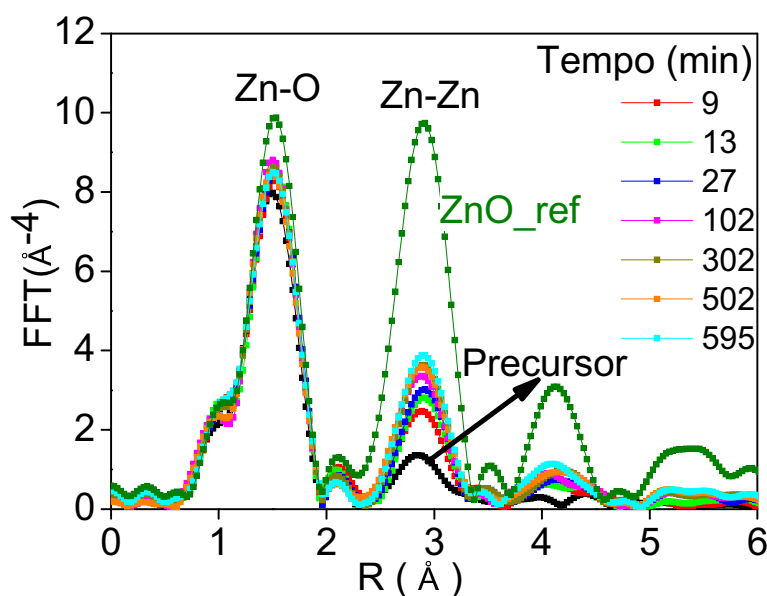


Figura III.9. Evolução temporal da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS coletados na borda K do Zn durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ a 40°C .

Visando quantificar este fenômeno os espectros experimentais de EXAFS foram simulados pela combinação linear dos espectros do precursor e do ZnO, coletados independentemente. Esta simulação permitiu calcular a quantidade de partículas de ZnO formada assim como a quantidade de precursor consumida durante os diferentes intervalos de tempo no decorrer da reação. Esta simulação está apresentada na Figura III.10 juntamente com a evolução temporal do raio determinado a partir dos espectros UV-Vis (dados extraídos da Fig. III.2). Observa-se claramente o consumo do precursor e a formação do óxido concomitante com o aumento do raio das nanopartículas. O crescimento abrupto da curva de formação do óxido é simultâneo ao decréscimo da curva de consumo do precursor em paralelo observa-se o aumento do raio das partículas.

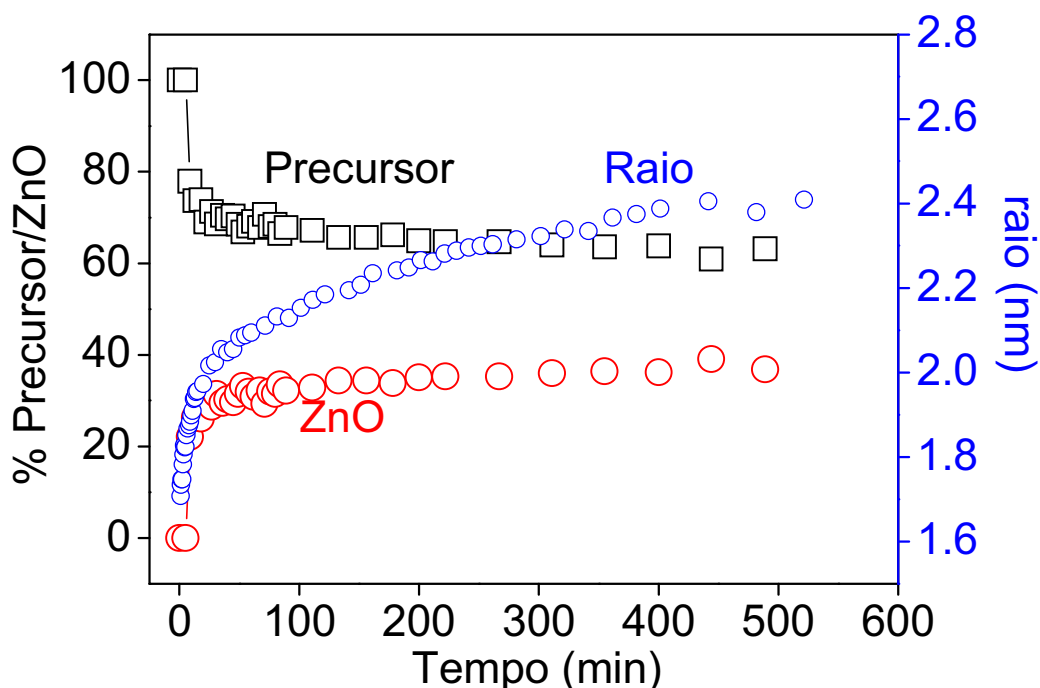


Figura III.10. Evolução temporal do raio das nanopartículas (dados obtidos a partir dos espectros UV-Vis da Fig. III.2), e da proporção de ZnO formado e de precursor consumido (determinado a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS).

Uma análise mais detalhada permite verificar um processo que pode ser dividido em 02 etapas:

i) Durante os primeiros 30 minutos de reação ocorre a formação de 30% de nanopartículas de ZnO. Comparando as curvas de formação do óxido e da evolução do raio, nota-se que o aumento no raio no início da reação ocorre ao mesmo tempo em que há formação de uma grande quantidade de nanopartículas de ZnO caracterizando um processo de nucleação e crescimento.

ii) Após 30 minutos nota-se um pequeno aumento na velocidade de formação das nanopartículas de ZnO (em torno de 4%), indicando que uma situação próxima ao equilíbrio foi atingida. O aumento no raio das nanopartículas ocorre com uma taxa menor que na etapa anterior. Após 250 minutos de reação, a taxa de formação de ZnO se torna praticamente constante, e o raio continua aumentando indicando que o estágio de equilíbrio foi atingido, neste estágio não ocorre formação de novas partículas somente o crescimento das partículas formadas na etapa anterior.

Como já foi visto a reação é muito rápida no início; com o intuito de estudar a evolução da estrutura local na etapa inicial da reação analisamos a primeira hora de reação utilizando um sistema de injeção automática da base e cada espectro foi medido em um intervalo de 10 segundos, simultaneamente com as medidas de UV-Vis apresentadas na Figura III.3. As Figuras III.11 e III.12 mostram as curvas selecionadas da evolução dos espectros de Quick-EXAFS e das TF respectivamente, referentes à borda K do zinco, durante a primeira hora de reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ a 40°C cada espectro representa a média de seis espectros.

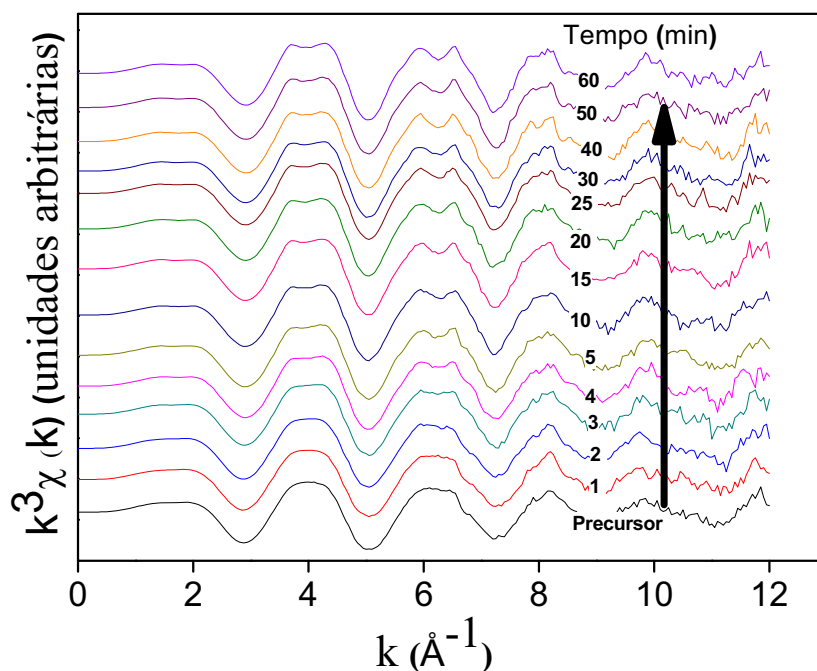


Figura III.11. Evolução temporal *in-situ* dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, medidas durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$

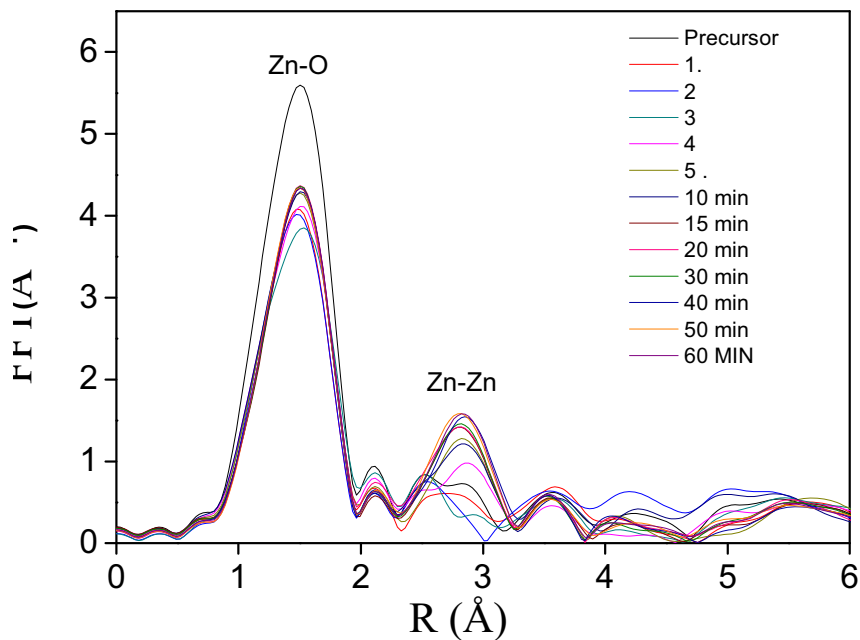


Figura III.12. Evolução temporal *in-situ* da transformada de Fourier (TF) dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zinco, medidas durante a reação utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nota-se que as oscilações de Quick-EXAFS (1 minuto ou seja a média dos seis primeiros espectros) apresentam o mesmo perfil que o do precursor, e somente a partir de 5 minutos o ombro no pico situado entre 3 e 5 $\text{\AA}^{-1}$, que é um indicativo da presença de uma quantidade significativa de ZnO, se torna evidente. A Figura III.12 apresenta as TF, mostrando a presença do pico em torno de 1,6 $\text{\AA}$, referente à ligação Zn-O, independentemente do tempo de aquisição. O segundo pico, correspondente a contribuição Zn-Zn em torno de 2,9 $\text{\AA}$, se torna evidente somente a partir de 3 minutos de reação, e então se intensifica. O aumento na intensidade do pico Zn-Zn caracteriza o aumento do número de vizinhos em torno do átomo de Zn, evidenciando o crescimento das nanopartículas de ZnO. Este resultado corrobora aqueles obtidos por espectroscopia no UV-Vis apresentados na Figura III.3-b, onde se observa que a partir de 170 segundos o pico característico da presença das nanopartículas de ZnO não intensifica-se, mas sofre um deslocamento para a região de maiores comprimentos de onda.

De forma semelhante à simulação realizada para as medidas de EXAFS convencional, os espectros experimentais de Quick-EXAFS foram simulados a partir da combinação linear dos espectros do precursor e do ZnO. Esta simulação permitiu calcular a quantidade de partículas de ZnO formadas nos diferentes intervalos de tempo, assim como a quantidade de precursor consumido. A Figura III.13 mostra a evolução temporal da proporção de nanopartículas de ZnO formada em detrimento do precursor utilizado na síntese, calculadas a partir da simulação dos espectros de Quick-EXAFS. De forma semelhante ao observado no método convencional, podemos verificar claramente o consumo do precursor e a formação do óxido.

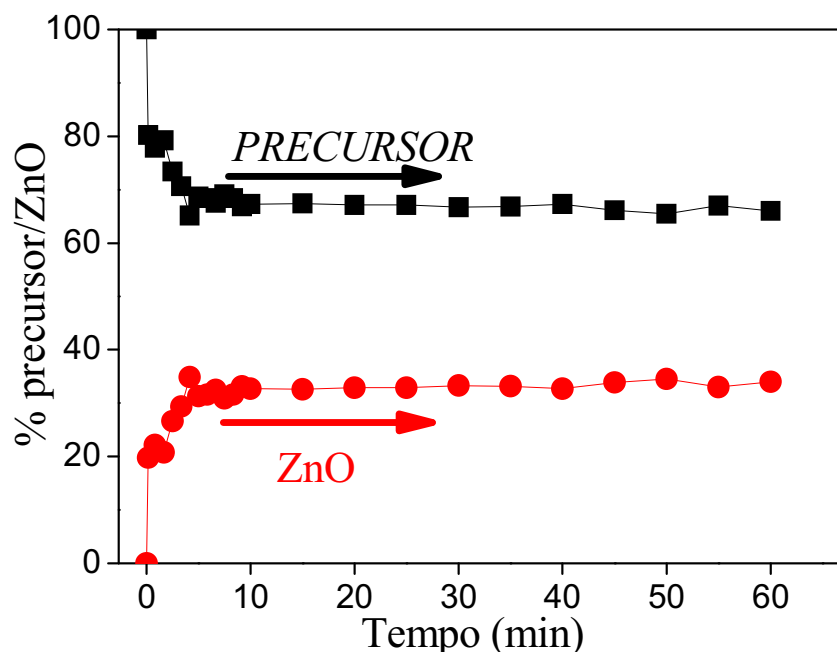


Figura III.13. Evolução da proporção de ZnO formado e de precursor consumido, determinada a partir da combinação linear dos espectros de Quick-EXAFS do precursor e do ZnO

A figura III.14 resume os principais resultados obtidos durante a reação de hidrólise para a formação das nanopartículas de ZnO utilizando LiOH usando as três diferentes técnicas espectroscópicas: raio do Q-dot determinados a partir da espectroscopia UV-Vis, raio de giro determinado a partir das curvas de SAXS e a evolução da fração de ZnO determinado a partir de EXAFS.

Como observação inicial podemos notar que o R_g obtidos por SAXS é da mesma ordem de grandeza do tamanho dos Qdots (UV-Vis), sendo indicativo que não houve a formação de agregados, mas a formação de uma grande quantidade de partículas de ZnO. Este fato fica evidente com o aumento abrupto da curva que descreve a fração de ZnO formados até 30 minutos (~30% de nanopartículas de ZnO). Entre 30 e 250 minutos ocorre um pequeno aumento na velocidade de formação das nanopartículas de ZnO (em torno de 4%), indicando que uma situação próxima ao equilíbrio foi atingida. Este conjunto de

resultados indicou que nesta etapa ocorre a formação de baixa quantidade de nanopartículas de ZnO. Após 250 minutos a taxa de formação de ZnO se torna praticamente constante, indicando que um estágio de equilíbrio foi atingido. Esta simulação permitiu verificar a formação de ~38% de nanopartículas de ZnO após ~550 minutos de reação

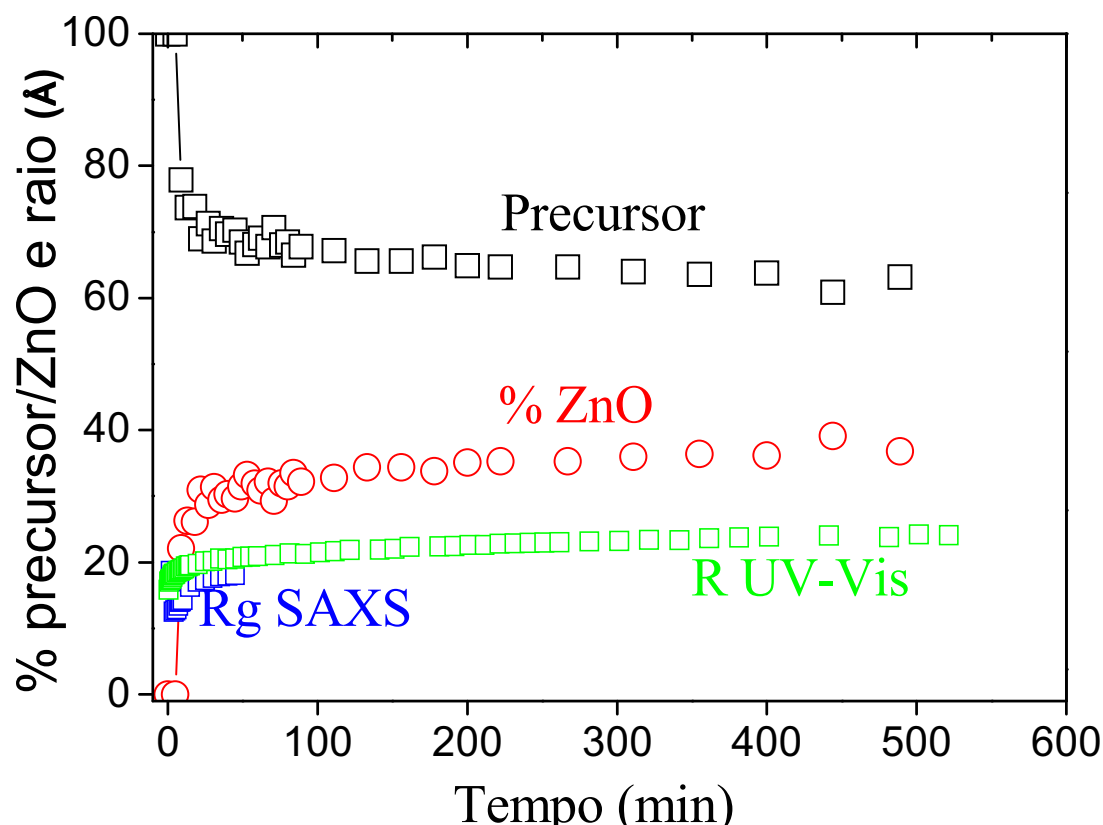


Figura III.14. Evolução temporal dos principais resultados obtidos durante formação das nanopartículas de ZnO utilizando LiOH como hidrolisante: raio (Q-dots, UV-Vis), raio de giro (SAXS) e a porcentagem de ZnO e precursor (EXAFS).

III.4. Conclusões Parciais.

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) evidenciou a formação e crescimento de nanopartículas ZnO; verificou-se um crescimento maior na etapa inicial da reação. Este aumento abrupto do tamanho das partículas no início

da reação foi atribuído a alta taxa de OH^- na mistura reacional derivado da base, o que favoreceu a formação de uma grande quantidade de nanopartículas de ZnO. Na etapa seguinte verificou-se que ocorre um aumento contínuo do raio das partículas, que pode ser atribuído a uma etapa de equilíbrio, em que não existe a formação de novas partículas somente o crescimento das partículas formadas na etapa inicial.

A estrutura nanométrica das nanopartículas foi avaliada por espalhamento de raios X a baixo ângulo, (SAXS). As curvas são características de sistemas monodispersos de partículas isotrópicas. A evolução temporal do raio de giro, R_g , e de $I(0)$, obtidos a partir do ajuste das curvas experimentais utilizando o modelo proposto por Beaucage, mostrou que até 20 minutos de reação ocorre um aumento do raio de giro, que variou de 1,26 para 1,71 nm. Após 20 minutos de reação observou-se o aparecimento de uma região tendendo a um patamar com uma taxa de aumento no R_g menor que na etapa anterior. A partir dos valores do raio de giração obtidos por SAXS foi possível calcular os raios da esfera equivalente. Até 10 minutos de reação verificou-se que o tamanho das nanopartículas obtidos por UV-Vis é da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para o raio da esfera equivalente. Após este período o crescimento do raio equivalente é mais rápido que o dos raios obtidos por UV-Vis, o que pode estar relacionado com proximidade de uma etapa de equilíbrio.

Os espectros de EXAFS evidenciaram que intensidade e a posição do pico relacionado aos primeiros vizinhos oxigênio permaneceram aproximadamente inalteradas durante a reação, e tanto a distância quanto a intensidade são compatíveis com a presença de átomos de oxigênio tetraedricamente coordenados, características comum às estruturas do precursor e da wurtzita. O aumento da intensidade em 3,23 Å, relativo às contribuições Zn-Zn é observado caracterizando um aumento no número de vizinhos em torno do átomo

de Zn, e portanto pode ser atribuído tanto a um aumento da quantidade de partículas de ZnO no meio reacional como ao crescimento destas partículas, em concordância com os resultados de UV-Vis e de SAXS.

O acompanhamento reacional permitiu dividir a reação em duas etapas:

i) até 30 minutos de reação ocorre a formação de ~30% de ZnO e as partículas crescem caracterizando uma etapa de nucleação e crescimento.

ii) de 30 a 250 min a reação atinge um estágio próximo ao equilíbrio e após 250 min. até o final do acompanhamento (~550 min) a reação atinge um estágio de equilíbrio onde não ocorre a formação de novas partículas somente crescimento.

CAPÍTULO IV

**Influência da base NaOH no estudo da
reação de formação e crescimento de
nanopartículas de óxido de zinco**

Capítulo IV

IV.1. Considerações iniciais do Capítulo

Neste capítulo serão apresentados os resultados envolvendo a influência da base NaOH nos processos de formação e crescimento de nanopartículas de ZnO; foram utilizadas as mesmas ferramentas de análise mostradas no Capítulo III.

IV.2 Influência da base NaOH no estudo da cinética de formação e crescimento

A Figura IV.1 apresenta uma seleção dos espectros de absorção no UV-Vis coletados durante a formação das nanopartículas de ZnO utilizando NaOH como hidrolisante, razão de hidrólise $r = 0,5$ a 40°C . De forma análoga a quando se utilizou LiOH (resultados apresentados no Capítulo anterior) pode-se observar um deslocamento contínuo no comprimento de onda para a região do vermelho durante toda a reação. Até 20 minutos (4 primeiros espectros apresentados) a evolução é rápida e ocorre um aumento de intensidade do pico excitônico característico da presença de nanopartículas de ZnO, que desloca-se para a região de comprimentos de onda maiores. A banda característica da presença de nanopartículas de ZnO fica evidente no insert da Figura IV.1, que mostra os espectros coletados em 1, 500 e 1400 minutos. No início da reação o pico em torno de 307 nm é característico da presença de nanopartículas e seu deslocamento para 342 e 345 nm, após 500 e 1400 minutos, respectivamente, evidencia o crescimento destas nanopartículas. Este efeito foi observado no Capítulo anterior e relatado anteriormente na referência [24].

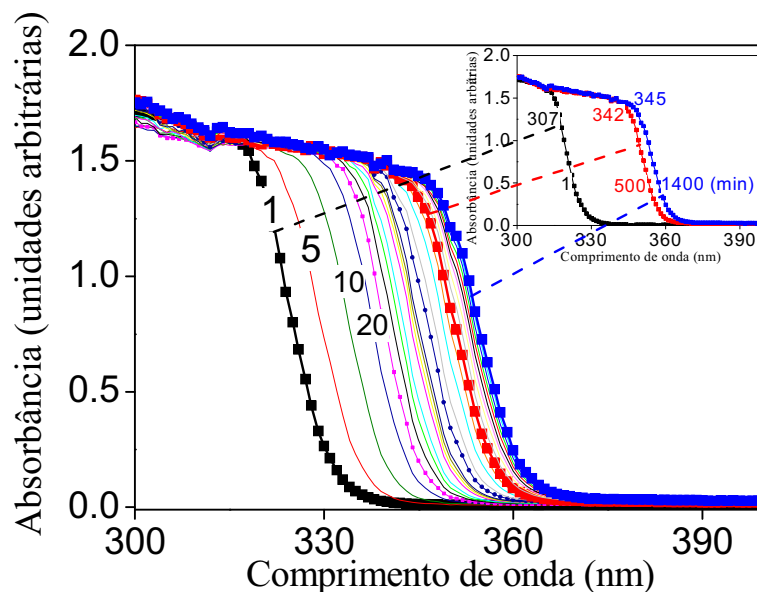


Figura IV.1. Evolução temporal *in-situ* da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$; curvas selecionadas: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1300 e 1400 minutos. O insert mostra as curvas obtidas em 1, 500 e 1400 min de reação.

Como já visto quando se utilizou o LiOH como hidrolisante, ocorre a formação de uma grande quantidade de nanopartículas no início da reação hidrolisada com o NaOH. Assim, esta reação também foi acompanhada durante a primeira hora utilizando um sistema de injeção automática da base e cada espectro foi medido em um intervalo de 3,5 segundos. A Figura IV.2 apresenta a evolução destes espectros de absorção no UV-Vis com 1 hora de reação (Fig. IV.2-a) e uma seleção dos primeiros 10 minutos (Fig. IV.2-b). Assim como para o LiOH, as medidas obtidas com modo de aquisição rápida permitiram verificar que ao adicionar o NaOH ocorre a formação instantânea de nanopartículas de ZnO: o pico excitônico desloca-se e intensifica-se rapidamente até aproximadamente 105 segundos de reação, como pode ser evidenciado na Fig. IV.2-b. A partir deste tempo ocorre apenas o

deslocamento deste pico para a região do vermelho, sugerindo o início de uma etapa de equilíbrio.

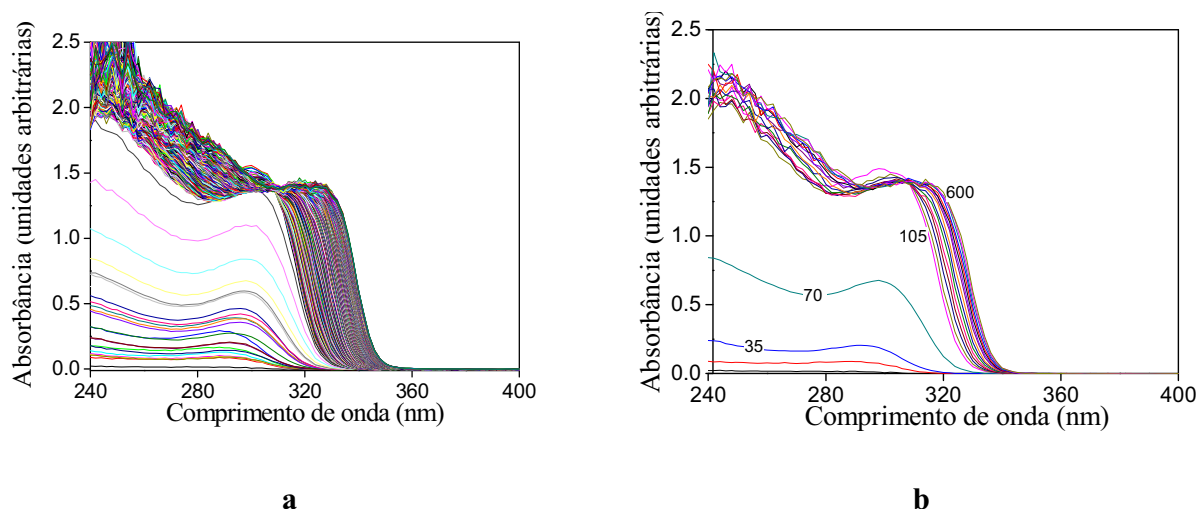


Figura IV.2. Evolução temporal *in-situ* da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$; a) primeira hora de reação; intervalo entre espectros 3,5 s; b) curvas selecionadas durante os primeiros 10 minutos de reação.

A Figura IV.3 apresenta a evolução temporal da energia da banda proibida, E_g , e do tamanho das partículas, durante 1400 min de coleta no modo de aquisição tradicional (Fig. IV.3-a) e durante a primeira hora de coleta no modo de aquisição rápida (Fig. IV.3-b) dos espectros na região do UV-Vis (Fig. IV.2). O cálculo destes parâmetros foi efetuado usando as equações apresentadas na Introdução do Capítulo III.

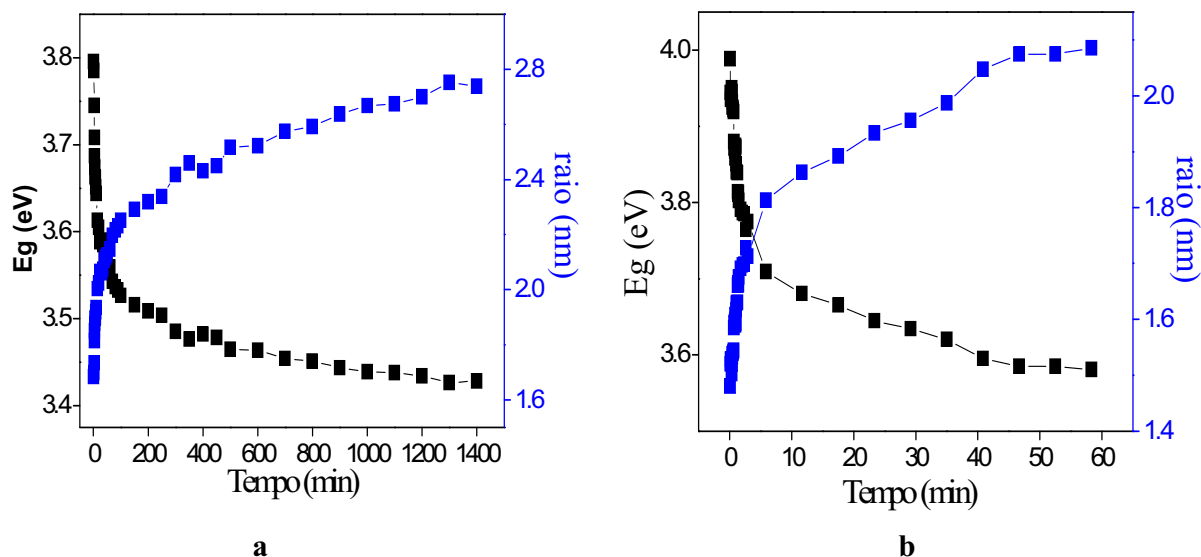


Figura IV.3. Evolução temporal da energia da banda proibida e do tamanho das partículas de ZnO obtidos a partir dos espectros experimentais apresentados nas Figuras IV.1 e IV.2: a) durante os 1400 min de reação b) durante a primeira hora de reação (aquisição rápida).

Estes resultados mostram que o tamanho das nanopartículas aumenta com o tempo reacional, e de modo similar ao observado para a reação hidrolisada com LiOH verifica-se uma variação maior na etapa inicial. A taxa de crescimento calculada a partir da tangente a curva de tamanho, variou de 1,7 para 1,9 nm durante os primeiros dez minutos de reação (Fig IV.3-a). Conforme a Equação (III.1) apresentada no Capítulo anterior, a energia da banda proibida é inversamente proporcional ao quadrado do raio das partículas, entretanto como tanto o método de adição da base quanto o tempo de aquisição aplicados foram diferentes, os valores de E_g e do raio da partícula não são coincidentes nas Figuras IV.3-a) e b), e não apresentam uma correlação simples. O aumento abrupto do tamanho das partículas no início da reação também pode ser atribuído a alta taxa de OH^- (derivado do NaOH utilizado na reação) na mistura reacional, que favorece a formação de grande quantidade de nanopartículas de ZnO. Na etapa seguinte (após a primeira hora de reação) ocorre um aumento contínuo do raio das partículas, que pode ser atribuído a um estado de

equilíbrio, onde o crescimento das partículas formadas na etapa inicial é predominante em relação à formação de novas partículas.

A Figura IV.4 apresenta as curvas experimentais de intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , em escala bilogarítmica (SAXS) coletadas em diferentes tempos durante a formação das nanopartículas de ZnO utilizando NaOH, $r = 0,5$ a 40°C . Todas as curvas apresentam um comportamento linear na região de q grandes e um patamar na região de q pequenos. Vimos que o patamar na região de pequenos valores de q é característico de espalhamento por um sistema diluído de partículas, enquanto a inclinação da região linear (~ 4) é típica de partículas com superfície lisa e bem definida. Com o avanço do tempo de reação a intensidade espalhada $I(q)$ aumenta na região de q pequeno e o início do patamar desloca-se para valores de vetor de espalhamento (q) menores. Esta evolução indica que ocorre um aumento do tamanho das nanopartículas de ZnO em concordância com os resultados obtidos por espectroscopia no UV-Vis.

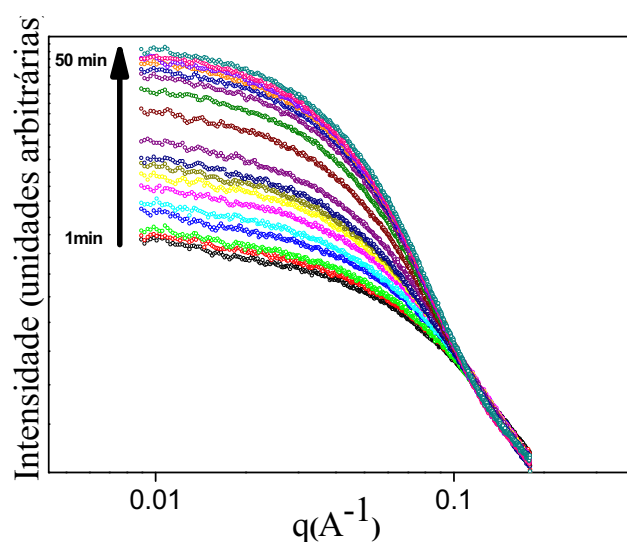


Figura IV.4. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , durante reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$.

As curvas experimentais mostradas na Figura IV.4 foram ajustadas usando o modelo proposto por Beaucage et al (Equação III.5), e 03 curvas representativas do excelente acordo entre as curvas experimentais (símbolos) e as calculadas (linha contínua) estão apresentadas na Figura IV.5.

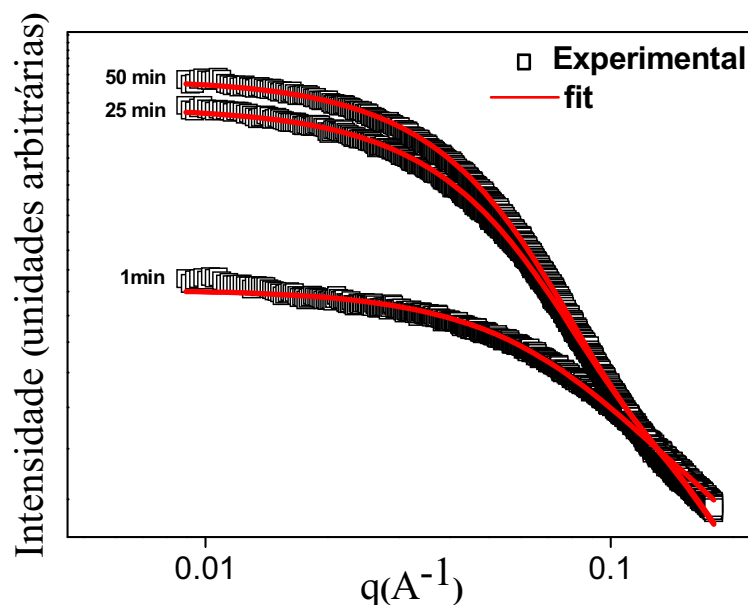


Figura IV.5. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; curvas experimentais (símbolos) selecionadas: 1, 25 e 50 minutos, ajustadas (linha contínua) segundo a equação (III.5).

A Figura IV.6 apresenta a evolução temporal do raio de giração, R_g , e do fator $I(0)$ obtidos a partir do ajuste das curvas experimentais utilizando o modelo proposto por Beaucage. Observa-se que até 20 minutos de reação ocorre um aumento rápido do raio de giro, que varia de 1,77 a 2,82 nm. Estes valores são maiores que os obtidos quando da utilização de LiOH como hidrolisante (1,26 a 1,71 nm). Após 20 minutos de reação observa-se o aparecimento de um patamar com pequeno aumento no R_g das partículas.

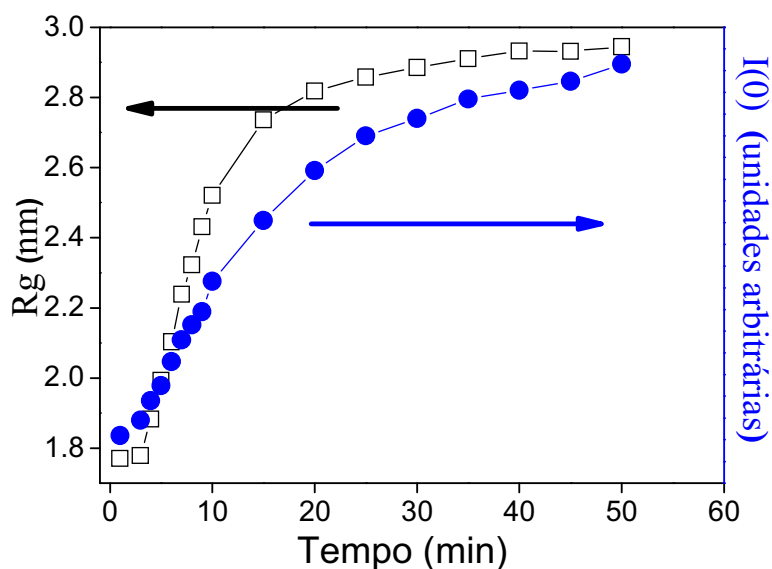


Figura IV.6. Evolução temporal do R_g e de $I(0)$, parâmetros obtidos utilizando o modelo proposto por Beaucage, a partir das curvas experimentais apresentadas na Figura IV.4.

A tabela IV.1 apresenta a evolução temporal dos raios das nanopartículas calculados a partir das curvas experimentais de UV-Vis utilizando o modelo proposto por Brus, do raio de giração obtido por SAXS utilizando o modelo proposto por Beaucage, e o raio de uma esfera equivalente calculado a partir do raio de giração. A relação entre R_g e o raio da esfera equivalente foi obtido utilizando a equação (III.9).

Verificou-se que o tamanho das partículas a partir dos dados de UV-Vis é sempre menor que o raio de uma esfera equivalente, sendo que a partir de 20 minutos o raio de uma esfera equivalente por SAXS é próximo ao dobro do raio obtido por UV-Vis. Este comportamento caracteriza um mecanismo de crescimento diferente daquele observado quando foi utilizado LiOH como hidrolisante.

Tabela IV.1. Comparação entre os valores de raio de partícula (nm) obtidos a partir dos espectros experimentais de UV-Vis e SAXS para a reação utilizando NaOH, $r = 0.5$ e $T = 40^\circ\text{C}$.

Tempo (min)	Raio (UV-Vis)	R_g (SAXS)	R_s (esfera equivalente)
1	1,68	1,77	2,28
2	1,70	1,76	2,27
3	1,73	1,78	2,30
4	1,81	1,88	2,43
5	1,85	1,99	2,57
6	1,88	2,10	2,72
7	1,90	2,24	2,89
8	1,90	2,32	2,99
9	1,92	2,43	3,14
10	1,94	2,52	3,25
15	2,00	2,74	3,53
20	2,02	2,82	3,64
25	2,07	2,86	3,69
30	2,06	2,88	3,72
35	2,07	2,91	3,76
40	2,10	2,93	3,79
45	2,12	2,93	3,78
50	2,13	2,94	3,80
60	2,15	--	--
70	2,20	--	--
80	2,22	--	--
90	2,23	--	--
100	2,25	--	--
150	2,29	--	--
200	2,32	--	--

250	2,34	--	--
300	2,42	--	--
350	2,46	--	--
400	2,43	--	--
450	2,45	--	--
500	2,52	--	--
600	2,52	--	--
700	2,58	--	--
800	2,59	--	--
900	2,64	--	--
1000	2,67	--	--
1100	2,67	--	--
1200	2,70	--	--
1300	2,75	--	--

A espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) também foi utilizada para avaliar a estrutura local durante a formação das nanopartículas de ZnO a partir da hidrólise com NaOH. As figuras IV.7 e IV.8 mostram curvas selecionadas da evolução dos espectros de EXAFS e das TF, respectivamente, durante o processo de formação das nanopartículas de ZnO utilizando NaOH, $r = 0.5$ a 40°C ; as medidas de EXAFS foram realizadas na borda K do Zn, simultaneamente às medidas de UV-Vis previamente apresentadas na Figura IV.1.

As oscilações (Fig. IV.7) características da estrutura do ZnO são observadas na faixa de 3 a $7 \text{ \AA}^{-1}$, e as respectivas TF (Fig. IV.8) mostram os dois picos principais esperados: o primeiro, em torno de $1,6 \text{ \AA}$, referente a ligação Zn-O permanece praticamente invariável em posição e intensidade, devido a coordenação tetraédrica do Zn, tanto no precursor como no ZnO, com distância de ligação de aproximadamente $1,94$ e $1,98 \text{ \AA}$, respectivamente. O segundo pico, centrado em $2,9 \text{ \AA}$, reflete a vizinhança Zn-Zn e aumenta

de intensidade com o decorrer do tempo reacional. Este comportamento é similar ao observado para a reação utilizando LiOH como hidrolisante, e indica um aumento de quantidade ou de tamanho de partículas de ZnO no meio reacional, em concordância com os dados de UV-Vis e SAXS previamente apresentados.

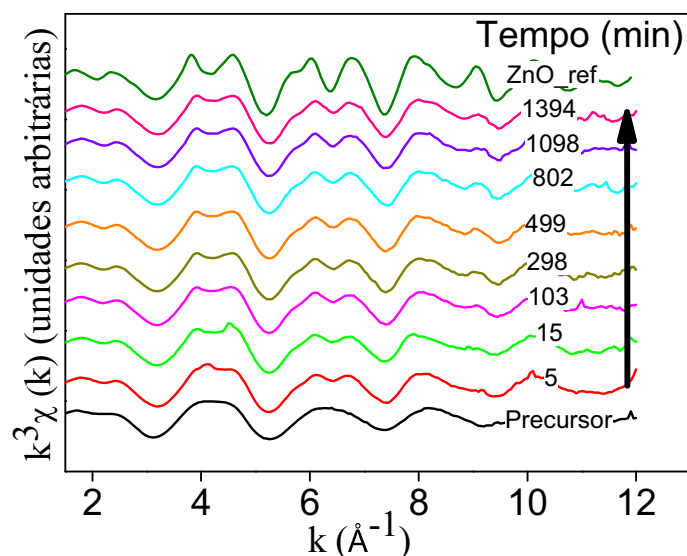


Figura IV.7. Evolução temporal *in-situ* dos espectros EXAFS na borda K do Zn medidos durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$.

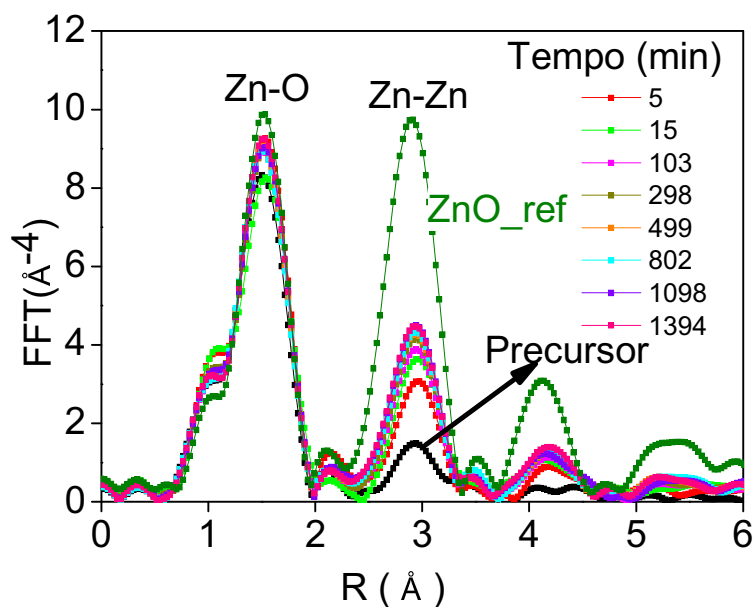


Figura IV.8: Evolução temporal *in-situ* da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS na borda K do Zn, medidos durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$, e $T = 40^{\circ}\text{C}$

A estrutura local das fases presentes foi verificada de forma conclusiva a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS do precursor e do ZnO. Esta simulação permitiu calcular a quantidade de partículas de ZnO formadas nos diferentes intervalos de tempo, além de permitir diferenciar as etapas de formação e de crescimento.

Com o objetivo de compreender melhor os fenômenos que regem as etapas de formação e crescimento para a reação utilizando NaOH, considerando a similaridade com o tratamento de dados apresentado para a reação usando o LiOH, e o fato de que as medidas de espectroscopia no UV-Vis e EXAFS foram realizadas de forma simultânea, a Figura IV.9 agrupa a evolução temporal do raio, obtido a partir dos espectros UV-Vis apresentados na Figura IV.1, e da porcentagem de precursor e de fase ZnO formada calculadas utilizando simulação a partir dos espectros de EXAFS. Assim como no caso do LiOH ocorre o consumo do precursor e a formação do óxido com a evolução do tempo reacional. Observa-se a formação de 40% de nanopartículas de ZnO durante os primeiros 30 minutos de reação. A partir deste tempo, até aproximadamente 1400 minutos de reação, apenas um pequeno aumento na velocidade de formação das nanopartículas de ZnO é observado, resultando em um acréscimo de apenas 10% de fase óxido adicional.

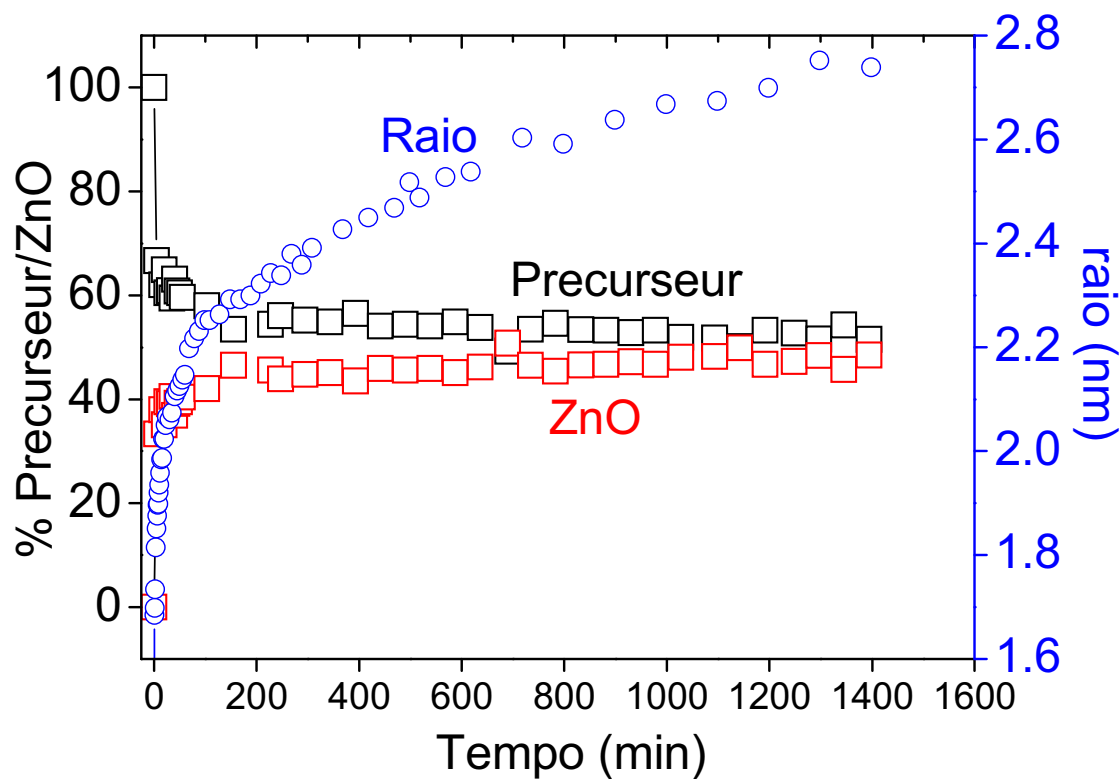


Figura IV.9. Evolução temporal do raio das nanopartículas (dados obtidos a partir dos espectros UV-Vis da Fig. IV.1), e da proporção de ZnO formado e de precursor consumido (determinada a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS).

Uma análise mais detalhada permite verificar um processo que pode ser dividido em 02 etapas: i) durante os primeiros 30 minutos de reação ocorre a formação de 40% de nanopartículas de ZnO. Comparando as curvas de formação do óxido e da evolução do raio obtido a partir do UV-Vis nota-se que ocorre um aumento abrupto no raio no início da reação ao mesmo tempo em que ocorre a formação de uma grande quantidade de nanopartículas de ZnO, caracterizando uma etapa de nucleação e crescimento; ii) em uma segunda etapa, entre 30 minutos e o fim do acompanhamento (~ 1400 minutos), ocorre um pequeno aumento na velocidade de formação das nanopartículas de ZnO (em torno de 6%),

indicando que uma situação próxima ao equilíbrio foi atingida. O aumento do raio ocorre com uma taxa menor que na etapa anterior, em concordância com os dados de EXAFS. Este conjunto de resultados indica que nesta etapa ocorre formação de poucas nanopartículas de ZnO, mas ocorre o crescimento destas partículas.

A formação de grande quantidade de partículas condicionou a investigação da estrutura local por Quick-EXAFS durante a primeira hora, utilizando um sistema de injeção automática de base. Os espectros Quick-EXAFS foram coletados a cada 10 segundos, cada espectro apresentado representa a média de seis espectros, estas medidas foram realizadas simultaneamente com medidas de UV-Vis (Fig. IV.2). As Figuras IV.10 e IV.11 mostram a evolução dos espectros de Quick-EXAFS e das TF, respectivamente, referentes a borda K do Zn, durante a hidrólise utilizando NaOH, $r = 0,5$ a 40°C . Nota-se que as oscilações de Quick EXAFS apresentam perfil idêntico ao do precursor, e somente a partir de 5 minutos o ombro no pico situado entre 3 e $5 \text{ \AA}^{-1}$ se torna evidente, indicando a presença de uma quantidade significativa de ZnO. Nas TF nota-se a presença do pico em torno de $1,6 \text{ \AA}$, referente a interação Zn-O independentemente do tempo de aquisição. O segundo pico, correspondente à contribuição Zn–Zn em torno de $2,9 \text{ \AA}$, se torna evidente após 4 minutos e intensifica-se. O aumento na intensidade deste pico caracteriza o aumento do número de vizinhos em torno do átomo de Zn evidenciando o crescimento das nanopartículas em concordância com os dados de UV-Vis apresentados na Fig. IV.2-b, onde observa-se que a partir de 105 segundos o pico característico da presença das nanopartículas de ZnO não intensifica-se, somente desloca-se.

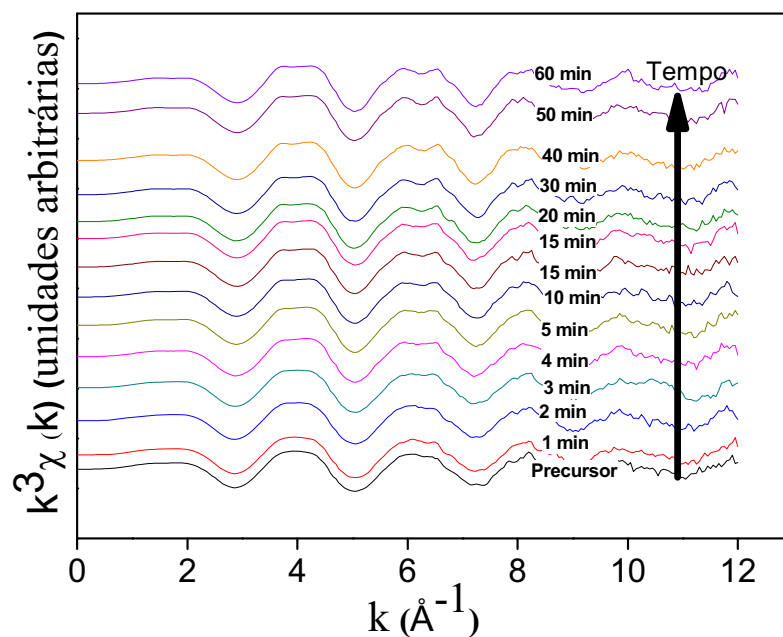


Figura IV.10. Evolução temporal *in-situ* dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, medidas durante a reação utilizando NaOH, $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$

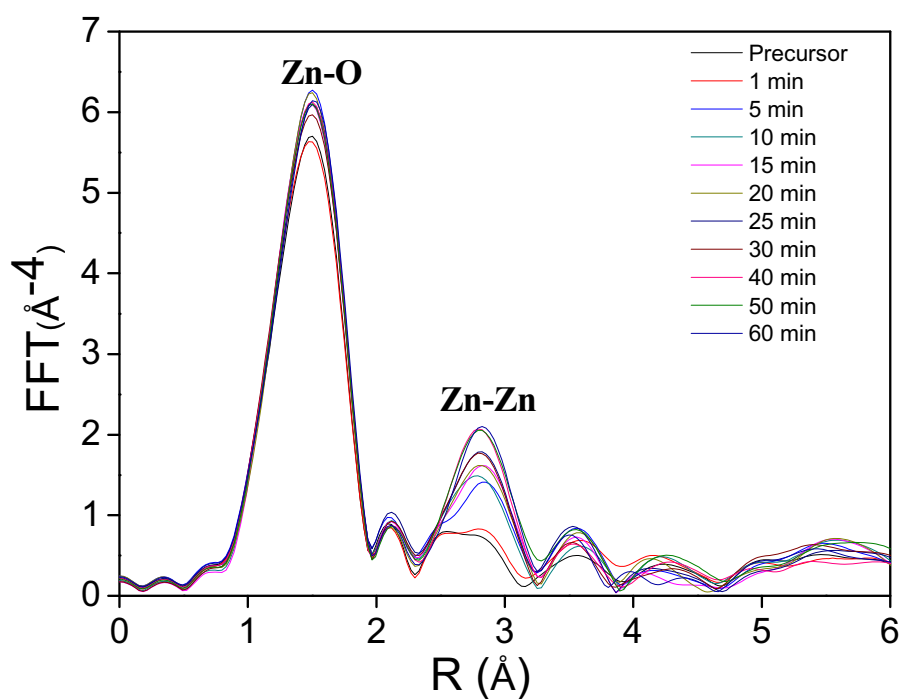


Figura IV.11. Evolução temporal *in-situ* da transformada de Fourier (TF) dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, medidas durante a reação utilizando NaOH $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$.

De forma semelhante à simulação realizada para as medidas de EXAFS convencional os espectros experimentais de Quick-EXAFS foram descritos pela combinação linear dos espectros do precursor e do ZnO. Esta simulação permitiu calcular a quantidade de partículas de ZnO formadas nos diferentes intervalos de tempo. A Figura IV.12 mostra a evolução temporal da proporção de nanopartículas de ZnO formadas a partir do precursor utilizado na síntese, calculado por simulação a partir dos espectros de Quick-EXAFS. De forma semelhante ao método convencional podemos observar claramente o consumo do precursor e a formação do óxido

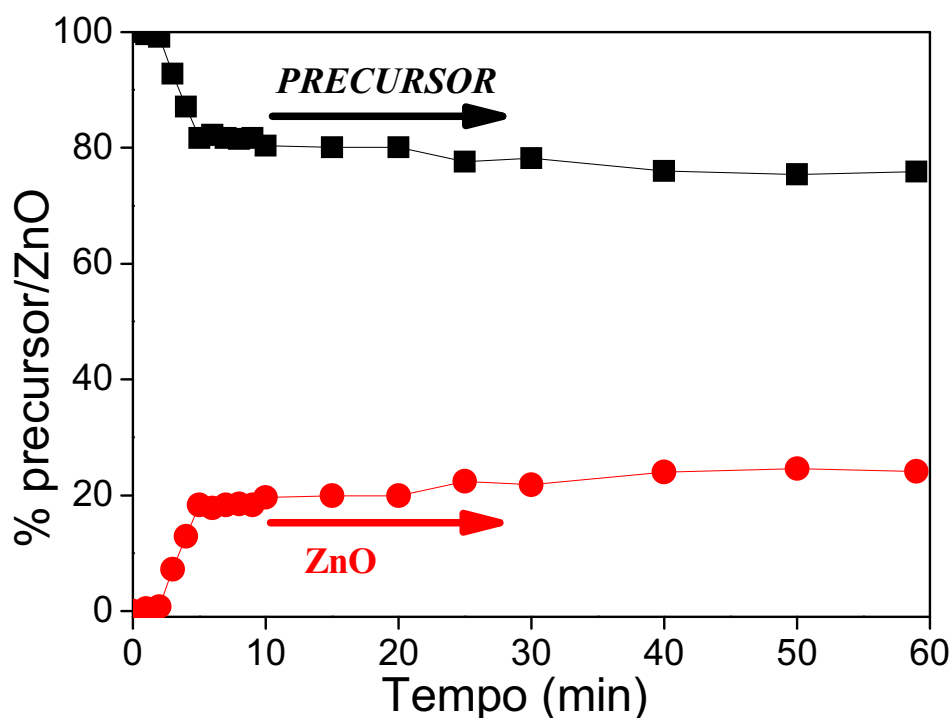


Figura IV.12. Evolução da proporção de ZnO formado determinada a partir da combinação linear dos espectros de Quick-EXAFS do precursor e do ZnO.

A figura IV.13 resume os principais resultados obtidos durante formação das nanopartículas de ZnO utilizando NaOH como hidrolisante, usando as três diferentes técnicas espectroscópicas: raio (Q-dots) determinados a partir da espectroscopia no UV-Vis,

raio de giro determinado a partir de SAXS e evolução da fração de ZnO determinado a partir de EXAFS.

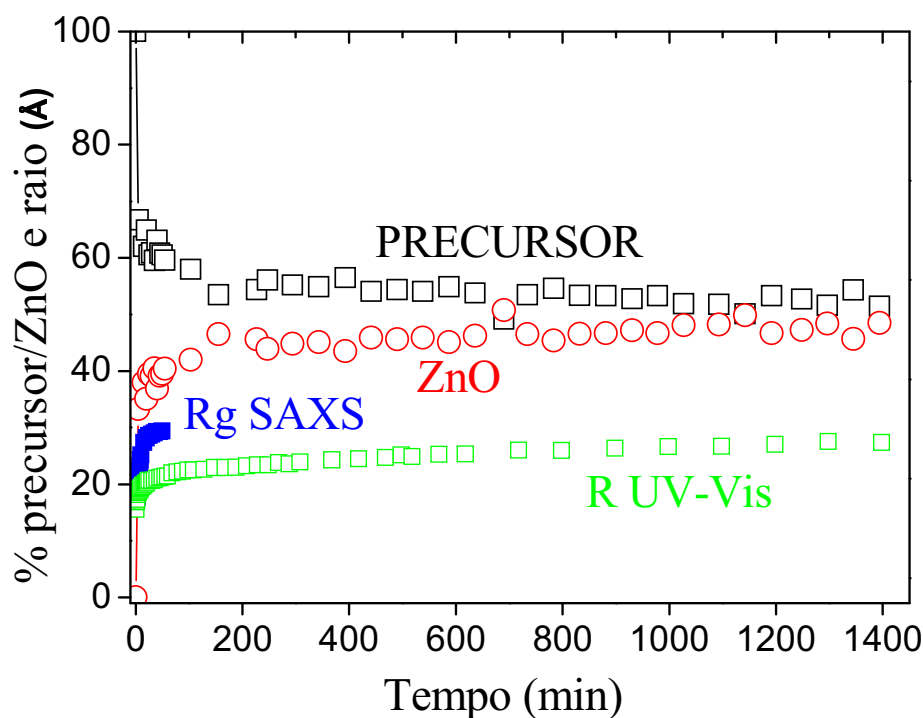


Figura IV.13. Evolução temporal dos principais resultados obtidos durante formação das nanopartículas de ZnO utilizando NaOH como hidrolisante: o raio (Q-dot, UV-Vis), o raio de giro (SAXS) e a porcentagem de ZnO (EXAFS).

Como observação inicial podemos notar que o R_g obtido por SAXS após 5 minutos de reação é maior que aquele obtido por UV-Vis (Q-dots) indicando a formação de agregados. Nota-se a formação de uma grande quantidade de partículas de ZnO como pode ser visto a partir do aumento abrupto da curva que descreve a fração de ZnO formado até 30 minutos (~40% de nanopartículas de ZnO), paralelamente ocorre o aumento do raio caracterizando uma etapa de nucleação e crescimento respectivamente. Em uma segunda etapa, entre 30 minutos e o fim do acompanhamento (~1400 min), verificou-se um pequeno aumento na velocidade de formação das nanopartículas de ZnO (em torno de 6%),

indicando que uma situação próxima ao equilíbrio foi atingida. O aumento do raio ocorre com uma taxa menor que na etapa anterior, em concordância com os dados de EXAFS. Este conjunto de resultados indica que nesta etapa ocorre a formação de uma pequena quantidade de nanopartículas de ZnO, mas ocorre o crescimento destas partículas.

IV.3 Conclusões Parciais

De maneira analoga ao Capítulo III onde estudamos a influência do LiOH nos processos de formação e crescimento de nanopartículas de ZnO, neste Capítulo foram utilizadas as mesmas ferramentas de análise e evidenciamos fenômenos muito semelhantes. Verificou-se um crescimento maior na etapa inicial da reação. Este aumento abrupto do tamanho das partículas no início foi atribuído a alta taxa de OH^- na mistura reacional o que favoreceu a formação de uma grande quantidade de nanopartículas de ZnO. Na etapa seguinte verificou-se que ocorre um aumento contínuo do raio das partículas, que pode ser atribuído a uma etapa de equilíbrio, em que não existe a formação de novas partículas somente o crescimento das partículas formadas na etapa inicial.

A evolução temporal do raio de giro, R_g , e de $I(0)$ obtidos a partir do ajuste das curvas experimentais de SAXS mostrou que o aumento no valor do raio de giro (1,77 a 2,82 nm) é maior que o obtido quando o LiOH foi utilizado como hidrolisante (1,26 a 1,71 nm). O tamanho das partículas calculado a partir dos dados de UV-Vis é sempre menor que o raio de uma esfera equivalente calculado a partir dos dados de SAXS. A partir de 20 minutos o raio equivalente da esfera (SAXS) é próximo ao dobro do raio obtido por UV-Vis, indicando claramente que um mecanismo de crescimento diferente ocorre quando o NaOH é usado no lugar do LiOH como hidrolizante.

O acompanhamento reacional a partir das diferentes análises permitiu dividir a reação em duas etapas:

i) durante os primeiros 30 minutos de reação ocorre formação de 42% de nanopartículas de ZnO e ocorre o crescimento das nanopartículas caracterizando uma ;

ii) em uma segunda etapa, entre 30 e ~1400 min de reação, ocorre um pequeno aumento na velocidade de formação das nanopartículas de ZnO (em torno de 6%), indicando que uma situação próxima ao equilíbrio foi atingida. Este conjunto de resultados indica que nesta etapa ocorre formação de poucas nanopartículas de ZnO, mas ocorre o crescimento. Este resultado corrobora a observação de que no caso do NaOH as partículas crescem mais do que quando o LiOH é usado como hidrolisante. Esta observação é consistente com a proposição de outro mecanismo de crescimento como já indicado nos resultados de SAXS.

CAPÍTULO V

**Influência da base KOH no estudo da
reação de formação e crescimento de
nanopartículas de óxido de zinco**

Capítulo V

V.1. Considerações iniciais do Capítulo

Neste capítulo serão apresentados os resultados envolvendo a influência da base KOH nos processos de formação e crescimento de nanopartículas de ZnO; foram utilizadas as mesmas ferramentas de análise mostradas nos Capítulos III e IV.

V.2 Influência da base KOH no estudo da cinética de formação e crescimento

A Figura V.1-a apresenta uma seleção de espectros de absorção na região do UV-Vis coletados durante a formação das nanopartículas de ZnO utilizando KOH como hidrolisante. A Figura V.1-b mostra os espectros coletados após 1, 500 e 700 minutos de reação. Observa-se claramente um deslocamento contínuo do comprimento de onda para a região do vermelho durante toda a reação. Até 10 minutos (3 primeiros espectros apresentados Fig. V.1-a) a evolução é rápida, ocorre um aumento de intensidade e um deslocamento simultâneo do pico excitônico característico da presença de nanopartículas de ZnO. A banda característica da presença de nanopartículas de ZnO fica evidente na figura V.1-b. No início da reação o pico característico está localizado em torno de 307 nm e após 500 min desloca-se para ~345 nm. A partir de 500 min observa-se um aumento da absorbância em comprimentos de onda superiores a 370 nm, o que é característico da presença de partículas grandes ou aglomerados que espalham a luz visível. Este comportamento é diferente do observado quando utilizou-se LiOH ou NaOH, cujos resultados foram apresentados nos capítulos anteriores.

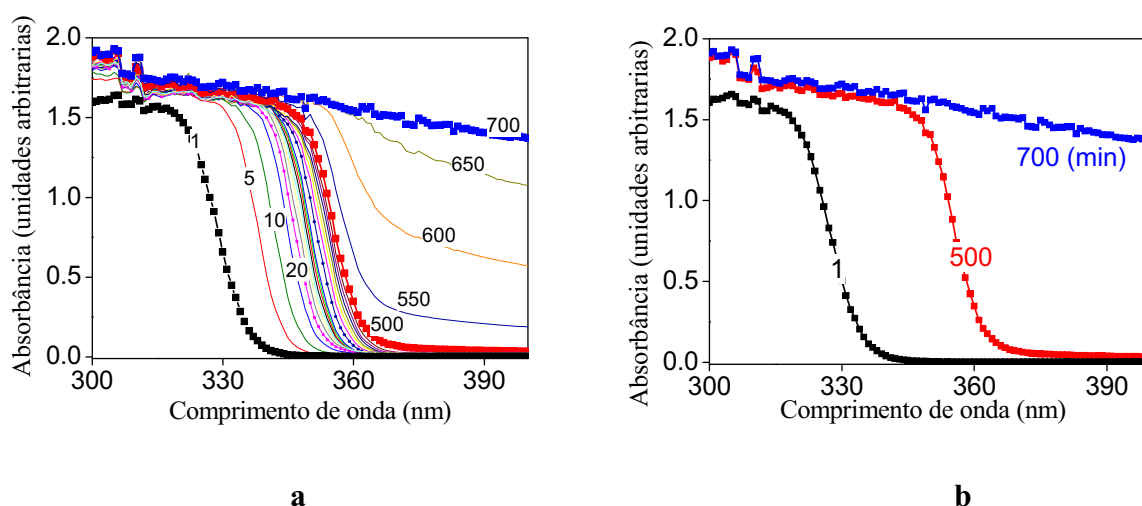


Figura V.1. Evolução temporal *in-situ* da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$; **a)** curvas selecionadas: 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 300, 400, 500, 600 e 700 min. **b)** curvas selecionadas: 1, 500 e 700 min. de reação.

De forma analoga àquela observada quando utilizou-se LiOH e NaOH como hidrolisante ocorre a formação de uma grande quantidade de nanopartículas no início da reação, de forma que a primeira hora de reação foi acompanhada utilizando-se o sistema de injeção automática da base e cada espectro foi medido num intervalo de 3,5 segundos. A Figura V.2 apresenta a evolução destes espectros de absorção no UV-Vis durante a primeira hora (Fig. V.2-a) e durante os primeiros 10 minutos (Fig. V.2-b) de reação. As medidas obtidas com modo de aquisição rápida permitiram verificar que ao adicionar o KOH ocorre a formação instantânea de nanopartículas de ZnO, o pico excitônico desloca-se e intensifica-se rapidamente, até 210 segundos de reação (Fig. V.2-b). A partir deste tempo ocorre apenas o deslocamento deste pico para a região do vermelho, sugerindo o início de uma etapa de equilíbrio. Este efeito foi observado independentemente da base escolhida (Cap. II e IV) ou da adição de água [24].

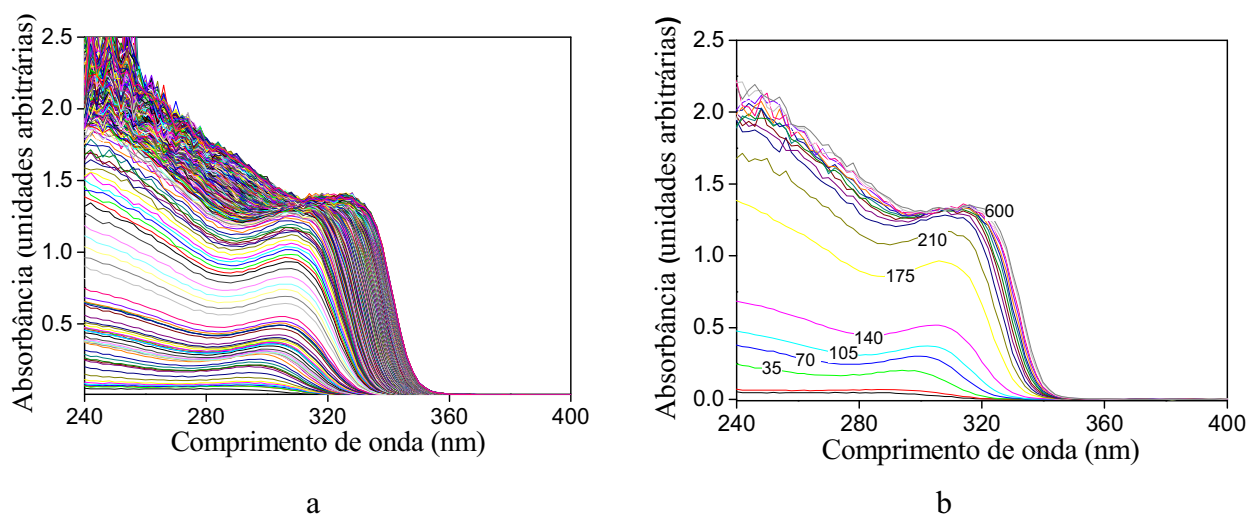


Figura V.2. Evolução temporal *in-situ* da absorbância em função do comprimento de onda durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$; a) primeira hora de reação; intervalo entre cada espectro 3,5 s, b) curvas selecionadas durante os primeiros 10 min de reação.

A Figura V.3. apresenta a evolução temporal da energia da banda proibida, $E_g = hc/\lambda_c$, e do tamanho das partículas durante aproximadamente 500 minutos (Fig. V.3-a; modo de aquisição normal) e durante a primeira hora (Fig. V.3-b; método de aquisição rápida)

de reação. Estes parâmetros foram determinados a partir da medida do comprimento de onda limite, λ_c , nos espectros de absorvância no UV-Vis, utilizando-se as equações apresentadas na Introdução do Capítulo III.

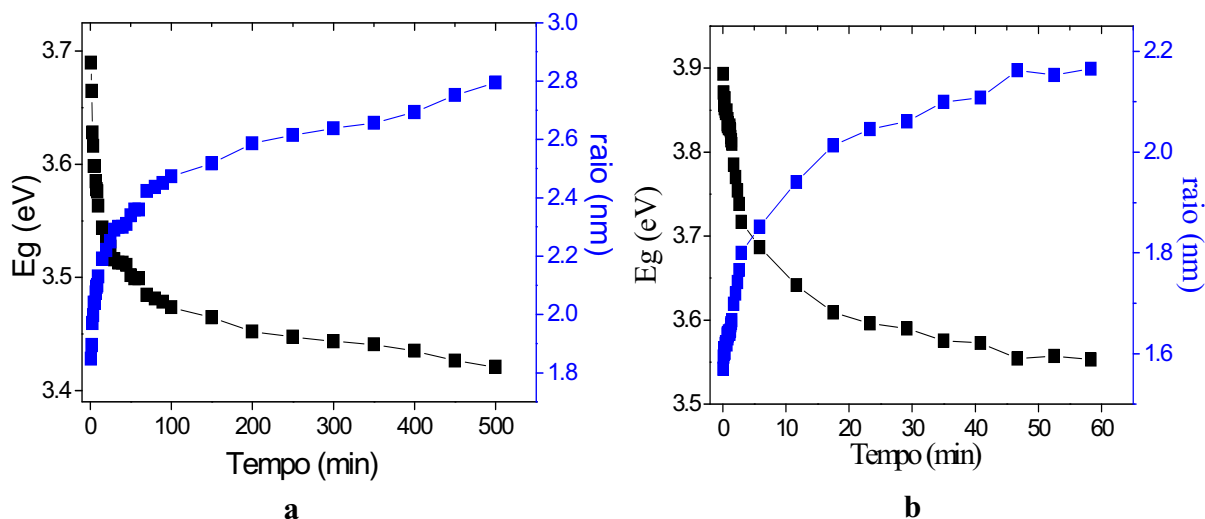


Figura V.3. Evolução temporal da energia da banda proibida e do tamanho das partículas de ZnO obtidos a partir dos espectros experimentais apresentados nas Figuras V.2 e V.3, respectivamente: a) durante 500 min de reação, modo de coleta tradicional b) durante a primeira hora de reação, modo de coleta rápido.

Estes resultados mostram que o tamanho das nanopartículas aumenta com o tempo reacional de forma análoga à observada para as outras bases utilizadas como hidrolisante; nota-se uma variação maior na etapa inicial, enquanto para tempos maiores a taxa de crescimento é menor. O aumento abrupto no tamanho das partículas no início da reação também pode ser atribuído à alta taxa de OH^- na mistura reacional derivada da base utilizada na síntese, o que favorece a formação de grande quantidade de nanopartículas de ZnO. Na etapa seguinte ocorre um aumento lento do raio das partículas, que pode ser atribuído a uma etapa de equilíbrio em que não existe a formação de novas partículas somente o crescimento daquelas formadas na etapa inicial. O espalhamento da luz observado para tempos de reação mais avançados é compatível com esta proposição.

A Figura V.4 apresenta as curvas experimentais de intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo $I(q)$ em função do vetor de espalhamento q em escala bilogaritmica (SAXS) coletadas em diferentes tempos de reação de formação das nanopartículas de ZnO utilizando KOH, $r = 0,5$ a 40°C . De maneira semelhante às duas reações mostradas anteriormente (LiOH e NaOH) nota-se que todas as curvas apresentam um comportamento linear na região de q grandes, com inclinação ~ 4 , e um patamar na região de q pequenos, comportamento este característico de sistemas diluídos de partículas com superfície lisa e bem definida. Com o avanço da reação a intensidade espalhada $I(q)$ aumenta na região de q pequenos e o início do patamar desloca-se para valores de vetor de espalhamento (q) menores. Esta evolução indica que ocorre um aumento do tamanho das partículas em concordância com os dados de UV-Vis.

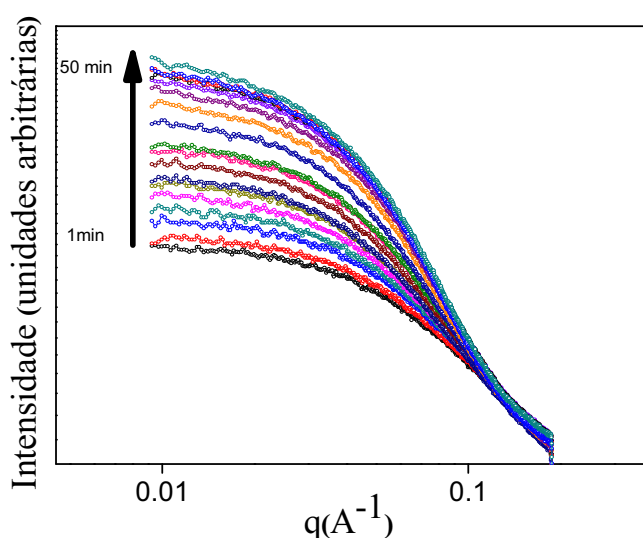


Figura V.4. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , medidas durante a reação utilizando KOH, $r=0,5$ e $T=40^\circ\text{C}$.

As curvas experimentais mostradas na Figura anterior podem ser ajustadas usando a Equação III.5. Uma seleção destas curvas é apresentada na Figura V.5, que mostra o excelente acordo entre as curvas experimentais (símbolos) e as calculadas (linha contínua) utilizando este modelo.

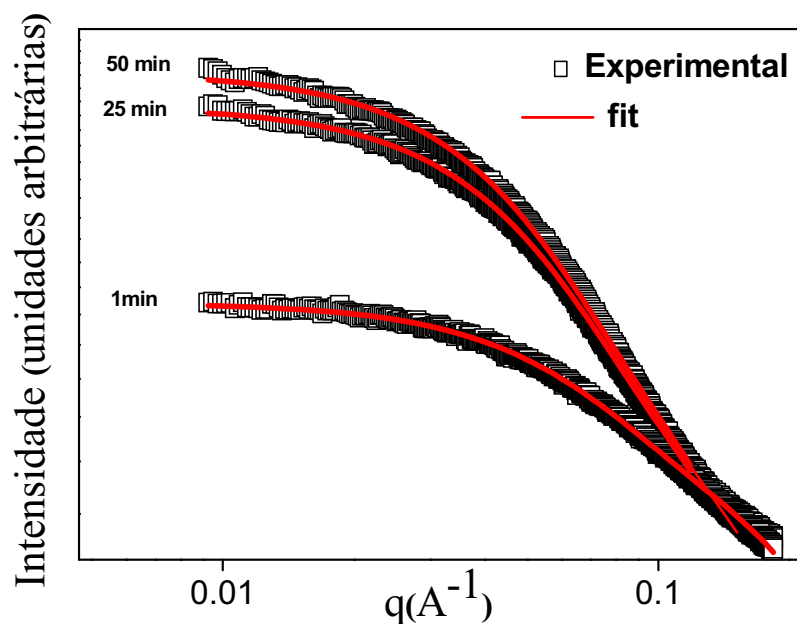


Figura V.5. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , durante a reação utilizando KOH, $r= 0,5$ e $T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$; curvas experimentais (símbolos) selecionadas: 1, 25 e 50 min, ajustadas (linha contínua) segundo a equação (III.5).

A Figura V.6 apresenta a evolução temporal do $I(0)$ e do R_g obtidos pelo ajuste utilizando o modelo proposto por Beaucage [53]. Observa-se que até 15 minutos de reação ocorre um aumento no raio das nanopartículas (1,79 a 2,78 nm) no intervalo de crescimento similar ao observado quando utilizou-se NaOH (1,77 a 2,74 nm), mas em um intervalo de crescimento muito superior ao observado quando utilizou-se LiOH (1,26 a 1,63 nm). Após 15 minutos observa-se o aparecimento de um patamar com um pequeno aumento no R_g das partículas.

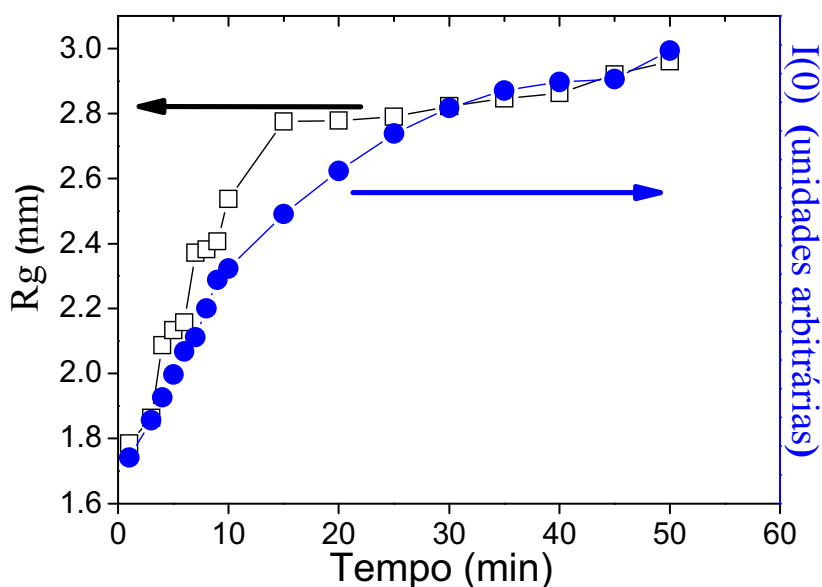


Figura V.6. Evolução temporal do R_g e de $I(0)$, parâmetros obtidos a partir da aplicação do modelo de Beaucage para as curvas experimentais apresentadas na Figura V.4.

A tabela V.1 apresenta a evolução temporal dos raios das nanopartículas calculados a partir das curvas experimentais de UV-Vis apresentadas na Figura V.1 utilizando o modelo proposto por Brus, o raio obtido por SAXS utilizando o modelo proposto por Beaucage, e o raio de uma esfera equivalente calculado a partir do raio de giração utilizando a Equação (III.9). Verificou-se que o tamanho das partículas obtidos a partir dos dados de UV-Vis é sempre menor que o raio de uma esfera equivalente, sendo que a partir de 20 minutos o raio de uma esfera equivalente (SAXS) é próximo ao dobro do raio obtido por UV-Vis.

Tabela V.1. Comparação entre os valores de raio de partícula (nm) obtidos a partir dos espectros experimentais de UV-Vis e SAXS para a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$.

Tempo (min)	Raio (UV-Vis)	R_g (SAXS)	R_s (esfera equivalente)
1	1,85	1,79	2,30
2	1,89	1,80	2,33
3	1,97	1,86	2,41
4	1,99	2,09	2,69

5	2,04	2,13	2,75
6	2,04	2,16	2,79
7	2,07	2,37	3,06
8	2,09	2,38	3,07
9	2,10	2,41	3,11
10	2,13	2,54	3,23
15	2,19	2,78	3,58
20	2,22	2,78	3,59
25	2,25	2,79	3,60
30	2,29	2,82	3,64
35	2,30	2,85	3,67
40	2,30	2,86	3,70
45	2,31	2,92	3,77
50	2,34	2,97	3,82
55	2,36	--	--
60	2,36	--	--
70	2,42	--	--
80	2,44	--	--
90	2,45	--	--
100	2,47	--	--
150	2,52	--	--
200	2,59	--	--
250	2,61	--	--
300	2,64	--	--
350	2,66	--	--
400	2,69	--	--
450	2,75	--	--
500	2,79	--	--

Os dados apresentados mostram incontestavelmente que, independentemente da base utilizada, a principal mudança ocorre durante os primeiros minutos da reação. Entretanto, as medidas de absorbância na região do UV-Vis (Fig. V.1) evidenciou a formação de

agregados a partir de 500 minutos. Devido a este comportamento e ao tempo de feixe disponível para a realização das medidas de SAXS no SOLEIL, o KOH foi selecionado como base de escolha para acompanhar a evolução nanoestrutural (SAXS e UV-Vis simultâneos) durante os processos de formação e crescimento das partículas de ZnO em um intervalo de tempo de reação maior.

A Figura V.7 apresenta uma seleção das curvas experimentais de intensidade de espalhamento de raios X a baixo ângulo $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , em escala bilogaritmica (SAXS) coletadas em diferentes tempos de reação de formação de nanopartículas de ZnO utilizando KOH, com tempo de reação, superior a 600 minutos. O insert da Fig. V.7 apresenta curvas coletadas após 1, 100, 300 e 625 minutos de reação.

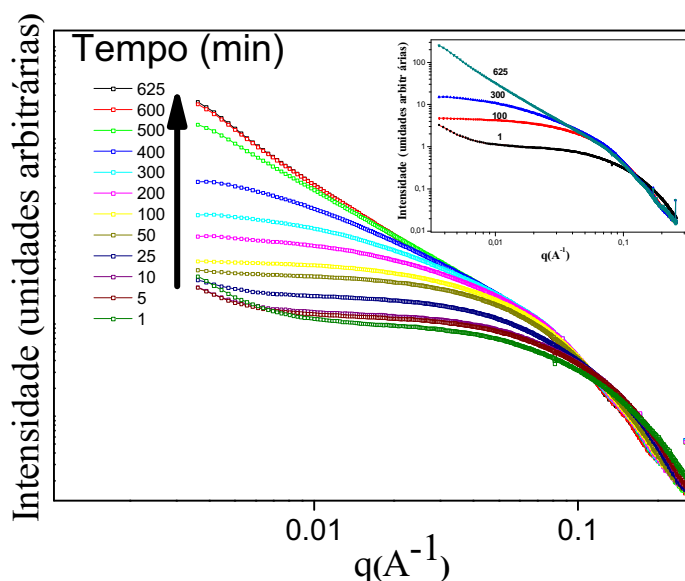


Figura V.7. Evolução temporal *in-situ* da intensidade espalhada, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q ; curvas selecionadas medidas durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Insert curvas coletadas após 1, 100, 300 e 625 minutos de reação.

Uma observação superficial das curvas apresentadas na Figura V.7 mostra uma mudança drástica no perfil das curvas de SAXS com o aumento do tempo reacional. Nos primeiros minutos de reação observa-se, para baixos valores de q , um patamar característico de um sistema diluído de partículas na região de Guinier. Esta característica muda com o

decorrer da reação e verifica-se que a região de Guinier desloca-se para valores cada vez menores de q até desaparecer. O espectro passa a apresentar então duas regiões com dependência linear, sendo que em valores pequenos de q observa-se um regime fractal. Para analisar cada região independentemente, a Figura V.8 apresenta a evolução temporal de $I(q)$ x q medidas durante os primeiros 300 minutos de reação.

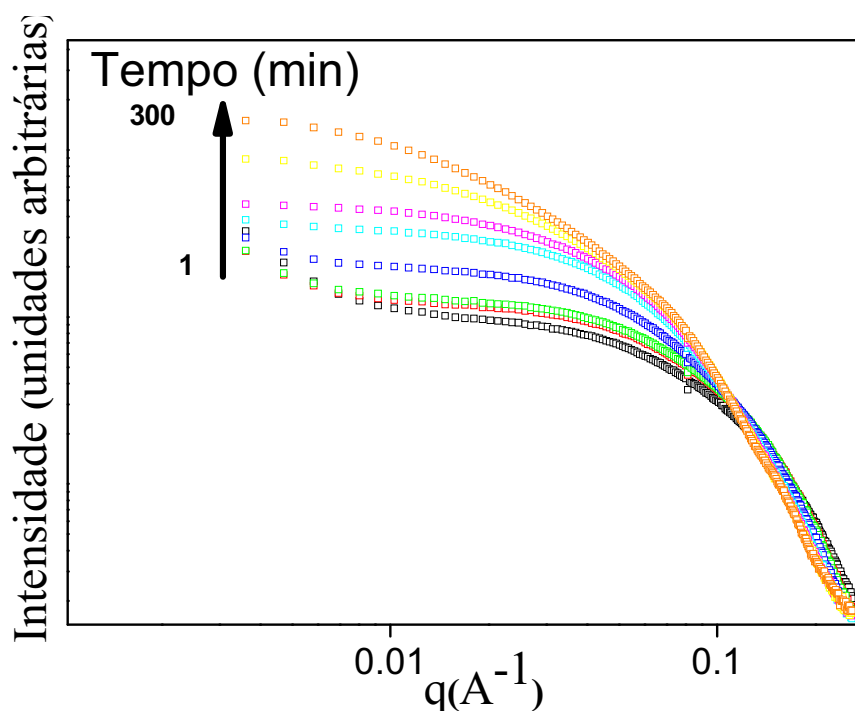


Figura V.8. Evolução temporal *in-situ* da intensidade de espalhamento, $I(q)$, em função do vetor de espalhamento, q , medidas durante os primeiros 300 minutos de reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A partir destas curvas experimentais, que são características de agregados fractais isolados (sistema diluído) calculou-se o raio de giro médio dos agregados (R_g), utilizando-se a Equação III.2 na região de Guinier, e a intensidade espalhada ($I(0)$) pelas nanopartículas, que é proporcional ao raio de giro médio dos agregados elevado a um expoente característico da dimensão (D) dos objetos espalhadores ($I(o) \propto R_g^D$). A evolução temporal destes dois parâmetros está apresentada na Figura V.9. em escala bilogarítmica. A curva apresenta duas regiões lineares distintas: na primeira etapa, aproximadamente nos

primeiros cinco minutos de reação, ocorre um aumento abrupto no R_g da nanopartículas que pode estar associado a nucleação, em seguida observa-se uma diminuição na inclinação da curva, indicando uma taxa de crescimento menor que no início; a partir de 100 minutos nota-se um novo aumento na inclinação da curva, característico de um novo regime de crescimento. Os valores da taxa de crescimento podem ser associados aos mecanismos propostos na literatura para este fenômeno, que foram apresentados no Capítulo I. Até 100 minutos a curva apresenta uma inclinação aproximadamente igual a 3, característica do crescimento de objetos euclidianos enquanto o crescimento de agregados fractais fica claramente evidenciado pelo valor da inclinação de aproximadamente 1,6, entre 100 e 300 minutos de reação, geralmente atribuído a um processo de agregação cluster-cluster.

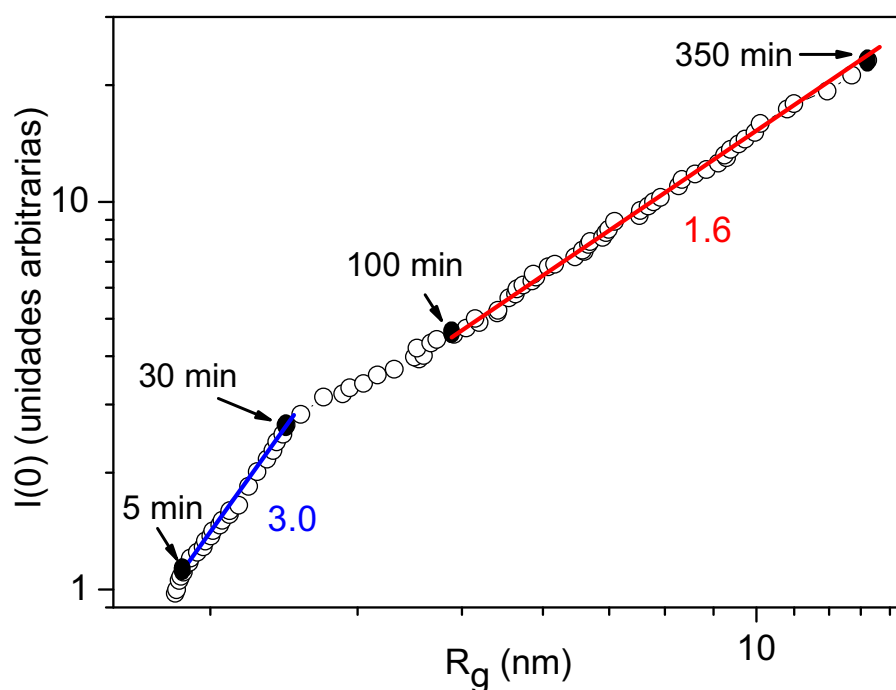


Figura V.9. Intensidade de espalhamento, $I(0)$, em função do raio de giro, R_g , parâmetros obtidos a partir das curvas de SAXS até 300 min. utilizando a equação de Guinier.

A Figura V.10, compara a evolução temporal dos tamanhos de partículas obtidos por SAXS (R_{SAXS}) e a partir dos espectros coletados na região do UV-Vis (R_{UV-Vis} , $Q-dot$). Observa-se que as partículas sensíveis a observação no UV-Vis crescem até atingir aproximadamente 3 nm, enquanto para aquelas sensíveis ao espalhamento de raios X o crescimento ocorre com taxa superior. Esta diferença entre os tamanhos e taxa de crescimento indicam que as partículas observadas por SAXS são, de fato, agregados formados pelas partículas menores evidenciadas no UV-Vis, que podemos chamar de “quantum dots”, $Q-dots$. A relação entre R_{SAXS} e R_{UV-Vis} aumenta com o tempo, indicando que o número de agregados formados por $Q-dots$ também aumenta.

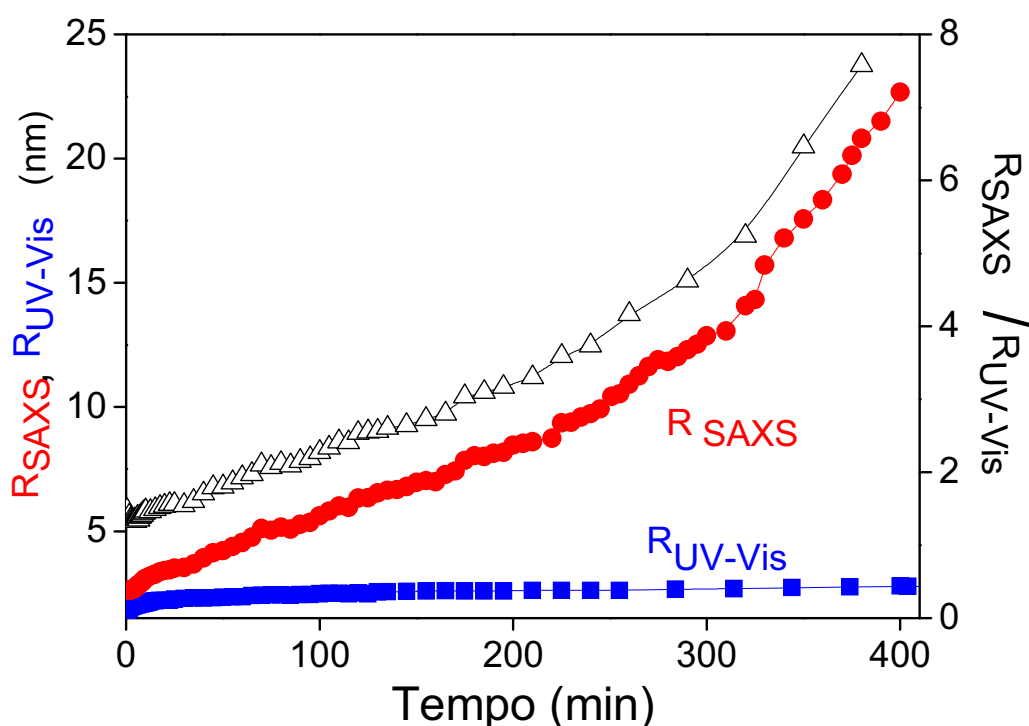


Figura V.10. Evolução temporal do raio determinado por Uv-Vis, e do raio determinado por SAXS. A curva preta representa a diferença entre os dois tamanhos.

Vimos que na região entre 100 e 300 minutos o crescimento de agregados fractais é claramente evidenciado pelo valor da inclinação de aproximadamente 1,6 (vide Fig. V.9).

Este resultado está de acordo com os raios apresentados na Figura V.10 onde nota-se uma diferença maior entre R_{SAXS} e o raio obtido por UV-Vis (R_{UV-Vis}) com a evolução da reação, caracterizando o crescimento de agregados fractais. Uma análise criteriosa das curvas neste intervalo de tempo permitiu verificar que as curvas de SAXS (vide Fig. V.8) cruzam-se em um único ponto. Este ponto de cruzamento entre as curvas, denominado “isobestic point”, foi atribuído a presença de 2 populações distintas de partículas uma crescendo em detrimento da outra. A partir desta observação, tratou-se de determinar, a partir da combinação linear entre as curvas neste intervalo, a evolução temporal de cada população. Utilizamos a curva de 100 minutos como 100% de População A, e a curva de 350 minutos como 100% de População B. Curvas intermediárias a este tempo foram combinadas linearmente obtendo-se assim a fração em volume de cada população. A Figura V.11 mostra como foram realizadas estas análises para a curva a 125 minutos, que resultou na fração 0,925 de População A e 0,075 de População B. A combinação linear foi realizada para diferentes tempos neste intervalo, e a evolução temporal do número de partículas de cada população está apresentada na Figura V.12. Esta propriedade confirmou o processo acima mencionado de agregação cluster cluster que ocorre nesta etapa, mostrando o crescimento do número de partículas maiores (população B) em detrimento das menores (população A).

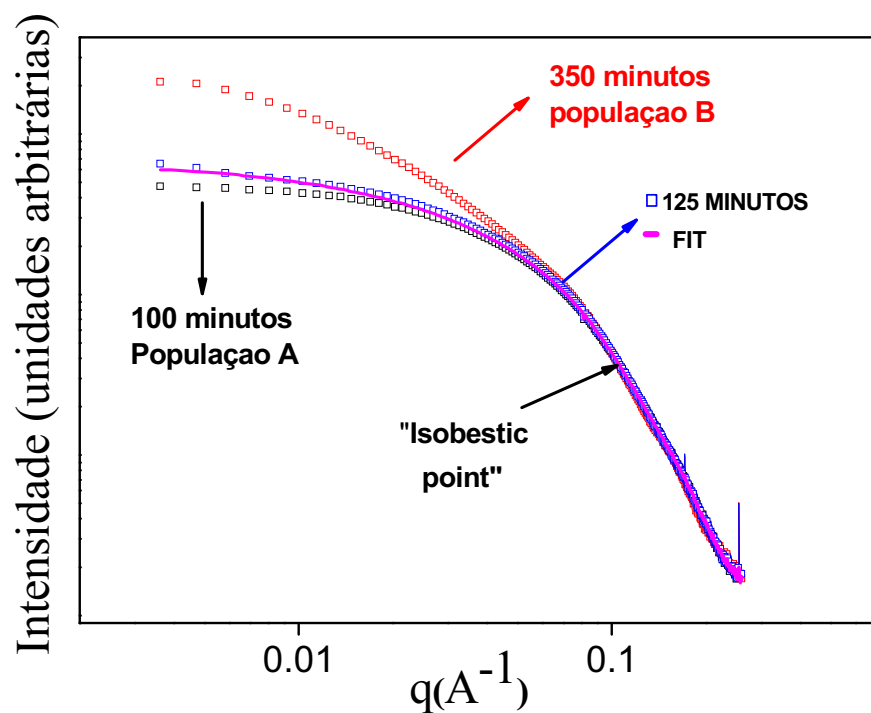


Figura V.11 Curvas de SAXS, $I(q)$ x q , coletadas após 100, 125 e 350 minutos de reação; a curva rosa é resultado da combinação linear 7,5% de população A, 92,75% de população B.

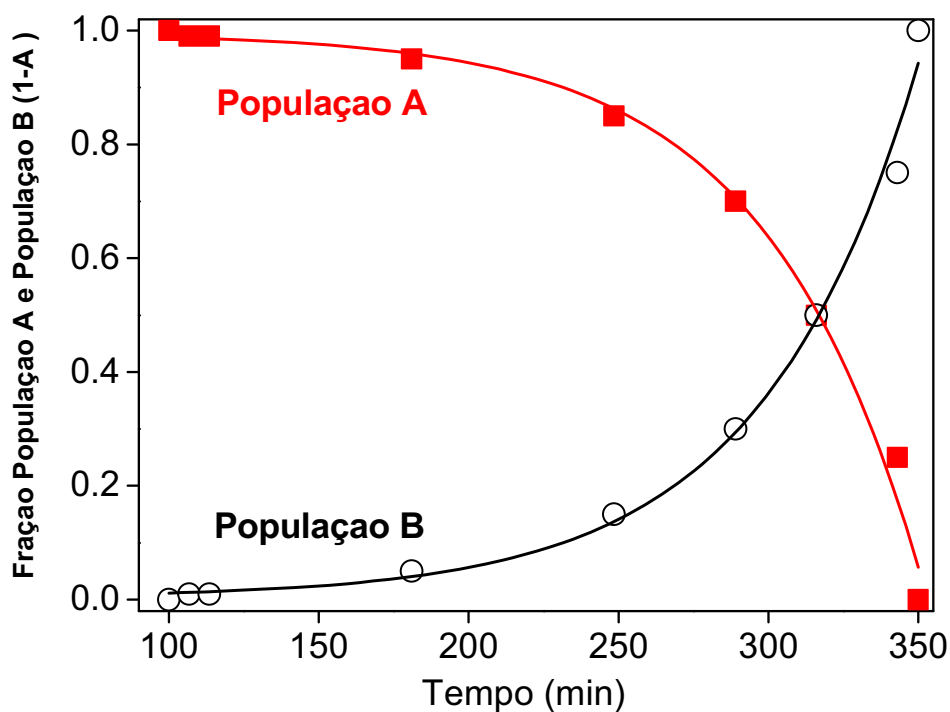


Figura V.12. Fração das populações obtidas pela combinação linear das curvas de SAXS entre 100 e 350 minutos.

Todas as curvas de SAXS coletadas após 350 minutos de reação mostram duas regiões lineares (vide. Fig V.7). Na região de valores de q intermediários esta linearidade pode ser descrita pela relação, $I(q) \propto q^{-D}$, sendo D a dimensão fractal. Esta dependência pode ser vista claramente por exemplo, para a curva coletada em 600 min de reação mostrada na Figura V.13. O cruzamento entre as regiões de Porod e fractal indica o tamanho da partícula primária ($\sim 13\text{\AA}$) que gera o agregado fractal. Além disso, o valor da inclinação na região fractal (1,76) é próximo ao esperado para um processo de agregação cluster-cluster limitado por difusão.

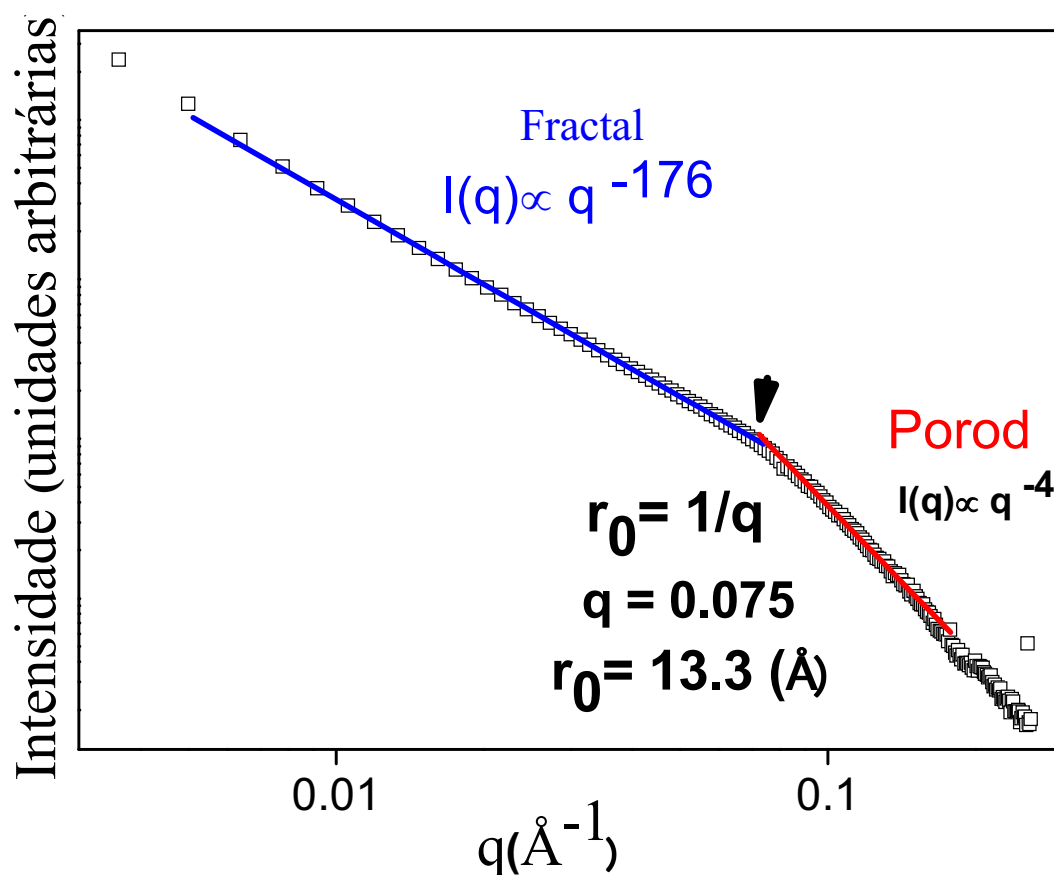


Figura V.13. Curva de SAXS medida após 600 min de reação evidenciando o ajuste linear nas regiões de Porod e fractal.

Assim como para as outras bases utilizadas neste trabalho analisamos a influência do KOH através de espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS) durante a formação de

nanopartículas de ZnO. As Figuras V.14 e V.15 mostram a evolução dos espectros de EXAFS e das suas respectivas TF, coletados na borda K do Zn, simultaneamente aos medidos na região do UV-Vis, que foram apresentadas na Figura V.1.

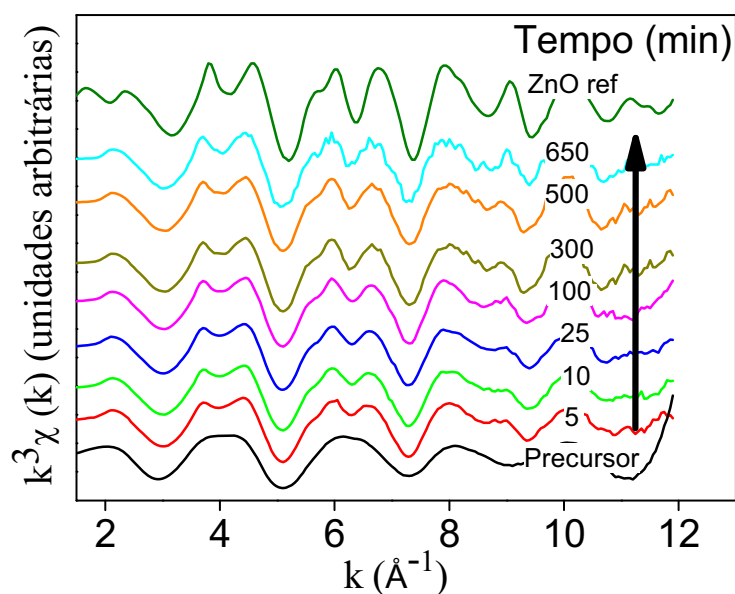


Figura V.14. Evolução temporal *in-situ* dos espectros de EXAFS coletados na borda K do Zn durante a reação utilizando KOH.

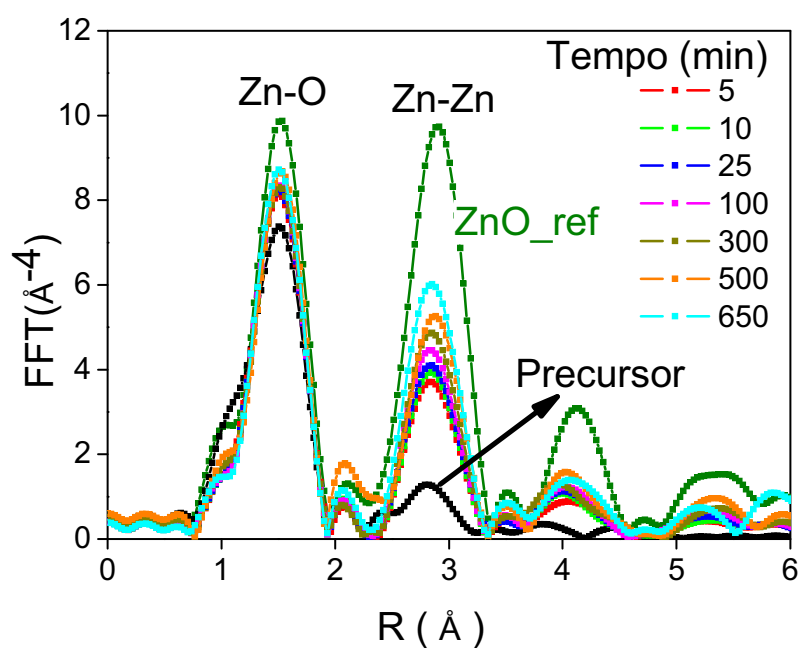


Figura V.15. Evolução temporal *in-situ* da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS medidos durante a reação utilizando KOH.

As oscilações nos espectros de EXAFS apresentados na Figura V.14 mostram, desde o primeiro espectro (5 min) uma estrutura semelhante à referência de ZnO na faixa de 3 a 7 Å⁻¹. As TF (Fig. V.15) mostram os dois picos principais anteriormente observados: o primeiro pico está relacionado à primeira esfera de coordenação do zinco pelo oxigênio, e o segundo corresponde a contribuição Zn – Zn. Observa-se, da mesma forma que para as outras bases, o aumento na intensidade do pico Zn-Zn caracterizando o aumento do número de vizinhos em torno do átomo de Zn e o consequente crescimento das nanopartículas de ZnO em concordância com os dados de UV-Vis e de SAXS.

O mesmo procedimento utilizado para determinar a quantidade de ZnO formado durante a reação foi realizado e a Figura V.16 apresenta os resultados da fração de ZnO formado e de precursor consumido, obtidos dos espectros experimentais de EXAFS simulados a partir da combinação linear dos espectros do precursor e do ZnO. Assim como foi realizado para as reações utilizando LiOH e NaOH como hidrolisante, a reação utilizando KOH foi acompanhada simultaneamente por medidas no UV-Vis. As medidas no UV-Vis (não mostradas) foram idênticas as apresentadas na Figura V.1, coletadas simultaneamente com as medidas de SAXS. A Figura V.16 mostra a evolução temporal da absorvância em 520 nm e do raio obtidos a partir dos espectros de UV-Vis e da proporção de partículas de ZnO formadas e de precursor consumido, calculada por simulação a partir dos espectros de EXAFS do precursor e do óxido.

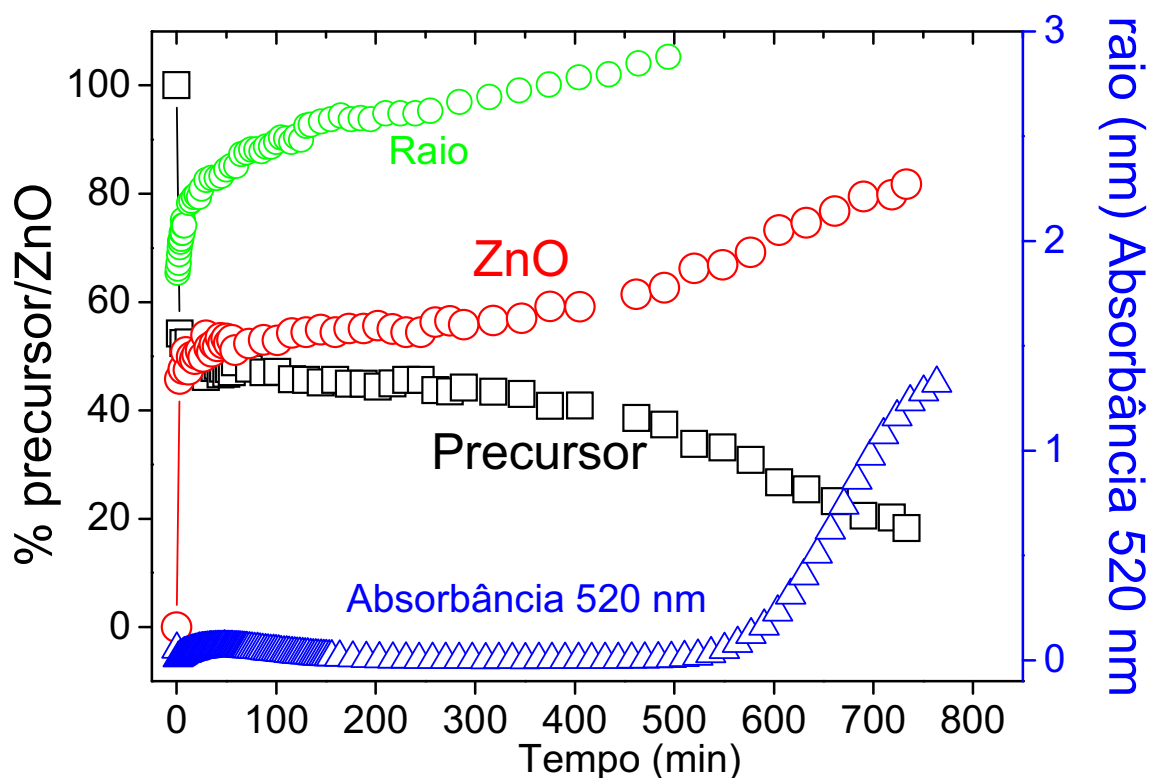


Figura V.16. Evolução temporal *in-situ* do raio e da absorbância em 520 nm (extraído da Fig. V.1) e da proporção de precursor consumido e de ZnO formado, determinada a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS do precursor e do ZnO.

A primeira observação interessante é o rendimento desta reação; quando utilizou-se KOH, durante os primeiros 50 minutos ocorre a formação de 55% de nanopartículas de ZnO. Em uma segunda etapa, entre 50 e 400 minutos, ocorre um pequeno aumento na velocidade de formação das nanopartículas de ZnO (em torno de 6%), e após 400 minutos verifica-se um novo aumento na velocidade de formação de ZnO (25%). Comparando com a evolução dos dados obtidos por UV-Vis, um aumento abrupto na intensidade de absorção e no raio durante a etapa inicial, sugerindo que a elevada concentração de OH^- em solução no início da reação favorece a formação de uma grande quantidade de nanopartículas de ZnO e o crescimento destas partículas. Numa segunda etapa observa-se estabilidade na absorbância em 520 nm em concordância com os dados de EXAFS, e o aumento no raio ocorre com uma taxa menor. No

estágio mais avançado, após 500 minutos de reação, observa-se um aumento abrupto na intensidade de absorção em concordância com a formação de aproximadamente 82% de ZnO observada por EXAFS.

De forma analoga às outras bases, a evolução da estrutura local na primeira hora de reação foi acompanhada simultaneamente por UV-Vis (Fig. V.2) e Quick-EXAFS. As Figuras V.17 e V.18 mostram a evolução dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, e de suas respectivas TF, durante a hidrólise utilizando KOH, $r = 0,5$ a 40°C . As oscilações EXAFS (Fig.V.17) nos minutos iniciais apresentam perfil semelhante ao do precursor e somente depois de 5 minutos o ombro no pico situado entre 3 e $5 \text{ \AA}^{-1}$ se torna evidente, indicando a presença de quantidade significativa de ZnO. As respectivas TF (Fig. V.18) mostram o pico em torno de $1,6 \text{ \AA}$, referente a ligação Zn-O, independentemente do tempo de aquisição; o pico em torno de $2,9 \text{ \AA}$, característico da vizinhança Zn-Zn, se torna evidente somente a partir de 5 minutos. Observa-se também um aumento da intensidade deste pico com o aumento do tempo reacional, caracterizando a formação e crescimento das nanopartículas de ZnO. Estes dados estão em concordância com os resultados obtidos no UV-Vis (Fig. V.2-b), onde verificou-se que a partir de 210 segundos o pico característico da presença de nanopartículas de ZnO não mais se intensifica, apenas desloca-se para a região do vermelho indicando que a partir deste tempo a reação atinge uma etapa de equilíbrio.

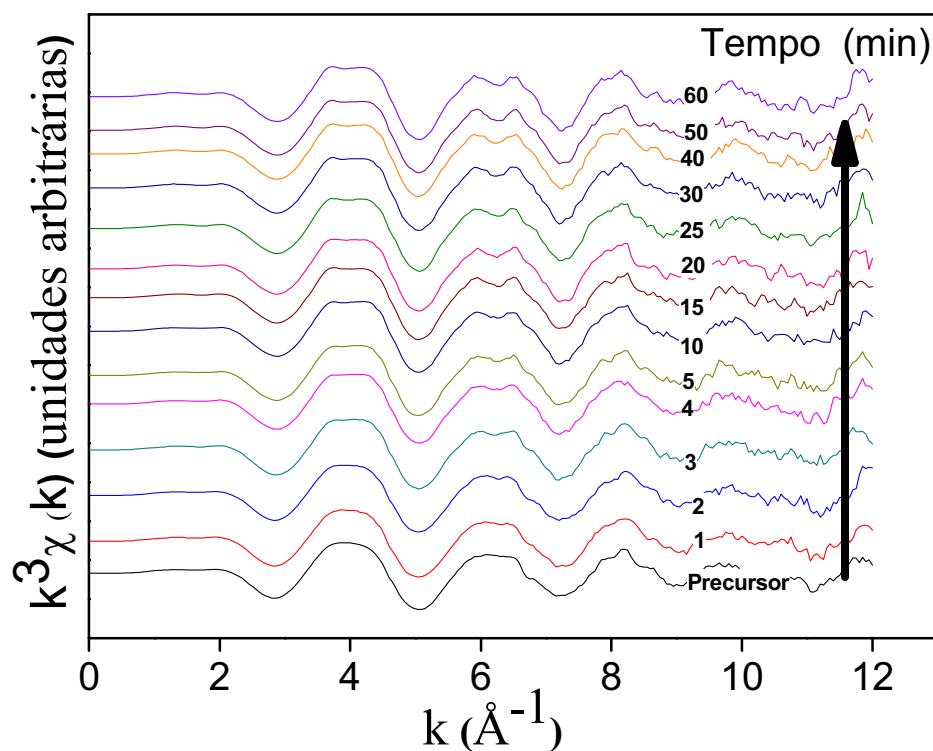


Figura V.17. Evolução temporal *in-situ* dos espectros Quick-EXAFS na borda K do Zn medidos durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$.

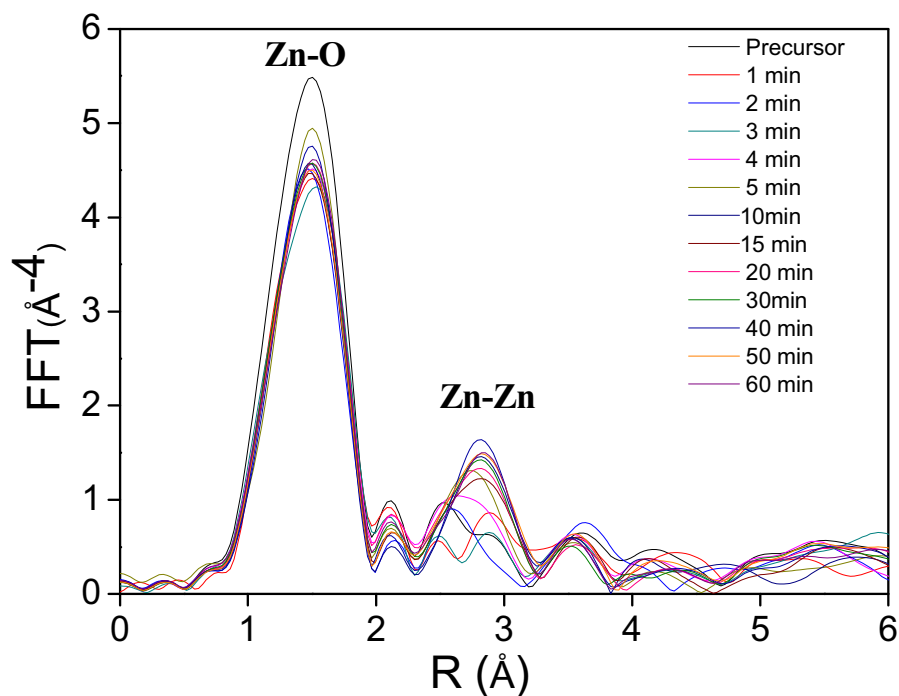


Figura V.18. Evolução temporal *in-situ* da transformada de Fourier (TF) dos espectros de Quick-EXAFS na borda K do Zn, medidos durante a reação utilizando KOH, $r = 0,5$ e $T = 40^{\circ}\text{C}$.

De forma semelhante à simulação realizada para as medidas de EXAFS convencional os espectros experimentais de Quick-EXAFS foram descritos pela combinação linear dos espectros do precursor e do ZnO. Esta simulação permitiu calcular tanto a quantidade de precursor consumido na reação quanto a quantidade de partículas de ZnO formadas nos diferentes intervalos de tempo. A Figura V.19 apresenta os resultados obtidos por esta simulação. Em concordância com o método convencional podemos observar claramente a formação do ZnO e o consumo do precursor.

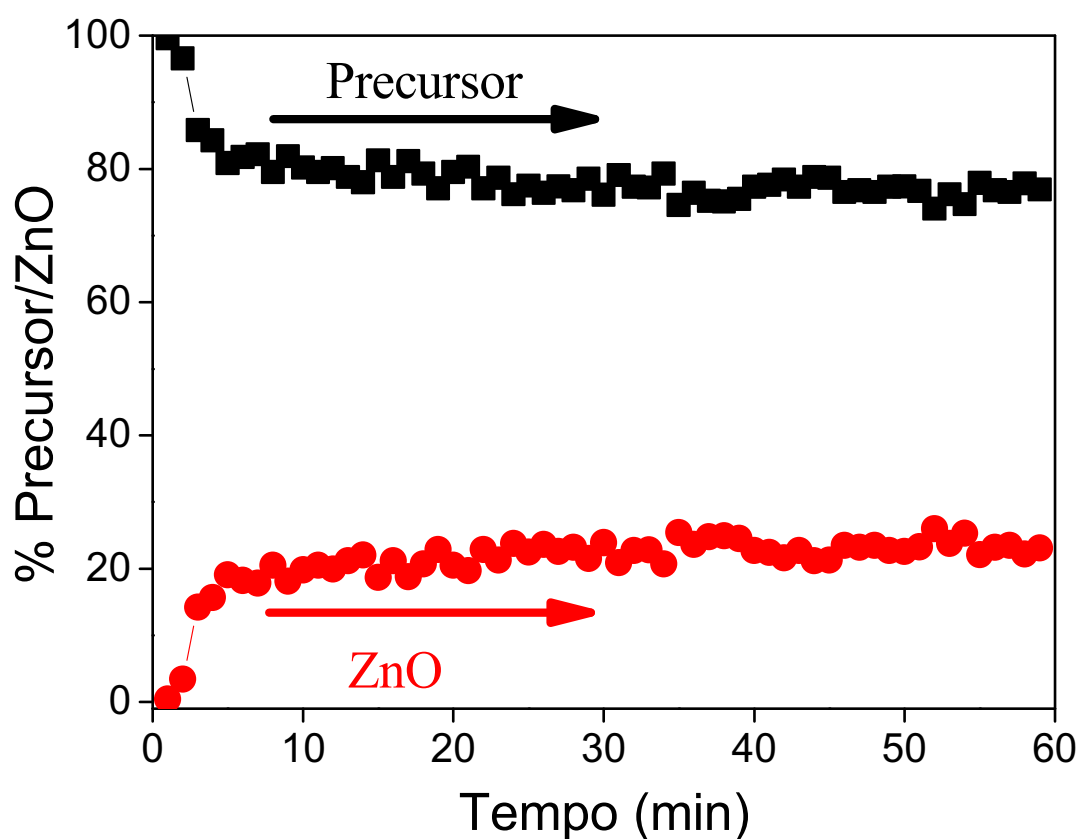


Figura V.19. Evolução da proporção de ZnO formado, determinada a partir da combinação linear dos espectros de Quick-EXAFS do precursor e do ZnO.

V.3 Modelo Proposto para a Formação do ZnO

Considerando o conjunto de resultados obtidos especificamente para as amostras preparadas a partir da hidrólise do acetato de zinco com KOH, os mecanismos envolvidos em cada etapa da reação podem ser discriminados como segue: nucleação, crescimento de agregados densos, crescimento de agregados fractais e precipitação secundária de óxido.

V.3.1 Nucleação e crescimento ($t < 5 \text{ min}$)

Durante os primeiros 5 minutos de reação a fração de ZnO calculada por simulação dos espectros EXAFS aumenta muito ($\approx 40\%$ de óxido) enquanto o tamanho determinado a partir dos dados de UV-Vis cresce (entre 17,7 e 21 Å). Por outro lado, o raio de Guinier permanece constante ($\approx 20 \text{ Å}$), enquanto a intensidade espalhada $I(0)$ apresenta um forte crescimento neste período, indicando que o número de partículas de ZnO aumenta. Este conjunto de resultados indica que o equilíbrio entre o Zn(II) no ZnO e o Zn(II) na solução precursora ainda não foi estabelecido favorecendo uma etapa de nucleação de novas partículas de ZnO.

V.3.2 Crescimento de Agregados Densos “*junção orientada*” ($5\text{min} < t < 100 \text{ min}$)

No intervalo $5\text{min} < t < 100 \text{ min}$, observa-se um aumento no tamanho das partículas determinado por UV-Vis assim como na fração de ZnO formado (EXAFS). Nesta região deve haver ocorrência simultânea dos processos de nucleação e crescimento dos núcleos, ou das nanopartículas (*Qdots*). De fato, neste período a diferença entre os tamanhos determinados por SAXS e por UV-Vis aumenta continuamente, indicando que ocorre a formação progressiva de agregados de nanopartículas. Além disto, o processo de crescimento identificado neste

período a partir da dependência entre a intensidade espalhada e o raio de giro das partículas mostrou uma inclinação da ordem de 3, característico da formação de objetos densos por um processo de agregação cluster-cluster.

V.3.3 Crescimento de Agregados Fractais “DLCCA” ($100 \text{ min} < t < 300 \text{ min}$)

O intervalo $100\text{min} < t < 300\text{min}$ parece corresponder a uma região de equilíbrio químico, onde não ocorre nucleação, apenas crescimento. De fato, a absorbância no UV-Vis (520 nm) permanece aproximadamente constante, indicando um pequeno aumento no tamanho das partículas em suspensão. A fração de ZnO (EXAFS) permanece constante e não ocorre a formação de novos núcleos. Portanto, nesta região deve ocorrer um processo de crescimento puro. De fato, a inclinação da curva $I(0)$ vs R_g é próxima a 1,7, que corresponde a um mecanismo de crescimento de agregados fractais esperado para um processo de agregação cluster-cluster envolvendo níveis hierárquicos ou polidispersos.

Além disto, as curvas de SAXS cruzam-se em um único ponto e a fração de ZnO formado (EXAFS) permanece constante e da ordem de 50%. Este cruzamento das curvas de SAXS foi atribuído a presença de 2 populações distintas de nanopartículas, uma crescendo em detrimento da outra confirmando o processo de agregação mencionado acima.

V.3.4 Precipitação Secundária da Fase Óxido “DLCCA”

Quando a conversão da população de partículas é concluída o equilíbrio químico é rompido. Esta ruptura ocorre devido a mudança na concentração de água, causada pela reação de esterificação, e ficou caracterizada pelo crescimento da fração de ZnO formado (EXAFS/UV-Vis). Além disto, a intensidade espalhada (SAXS) aumenta dramaticamente, a região de Guinier desloca-se para valores de vetor de espalhamento cada vez menores até desaparecer, e o perfil de espalhamento transforma-se em duas regiões lineares. Este período

deve corresponder simultaneamente a nucleação de nanopartículas de ZnO que se agregam massivamente para formar estruturas fractais maiores.

O mecanismo proposto pode ser sumariado na Figura V.20. A análise mais aprofundada foi realizada para esta base, mas os resultados são compatíveis com aqueles obtidos para a reação utilizando NaOH, de modo que podemos generalizar esta proposta para a reação de formação do óxido de zinco a partir da hidrólise do acetato.

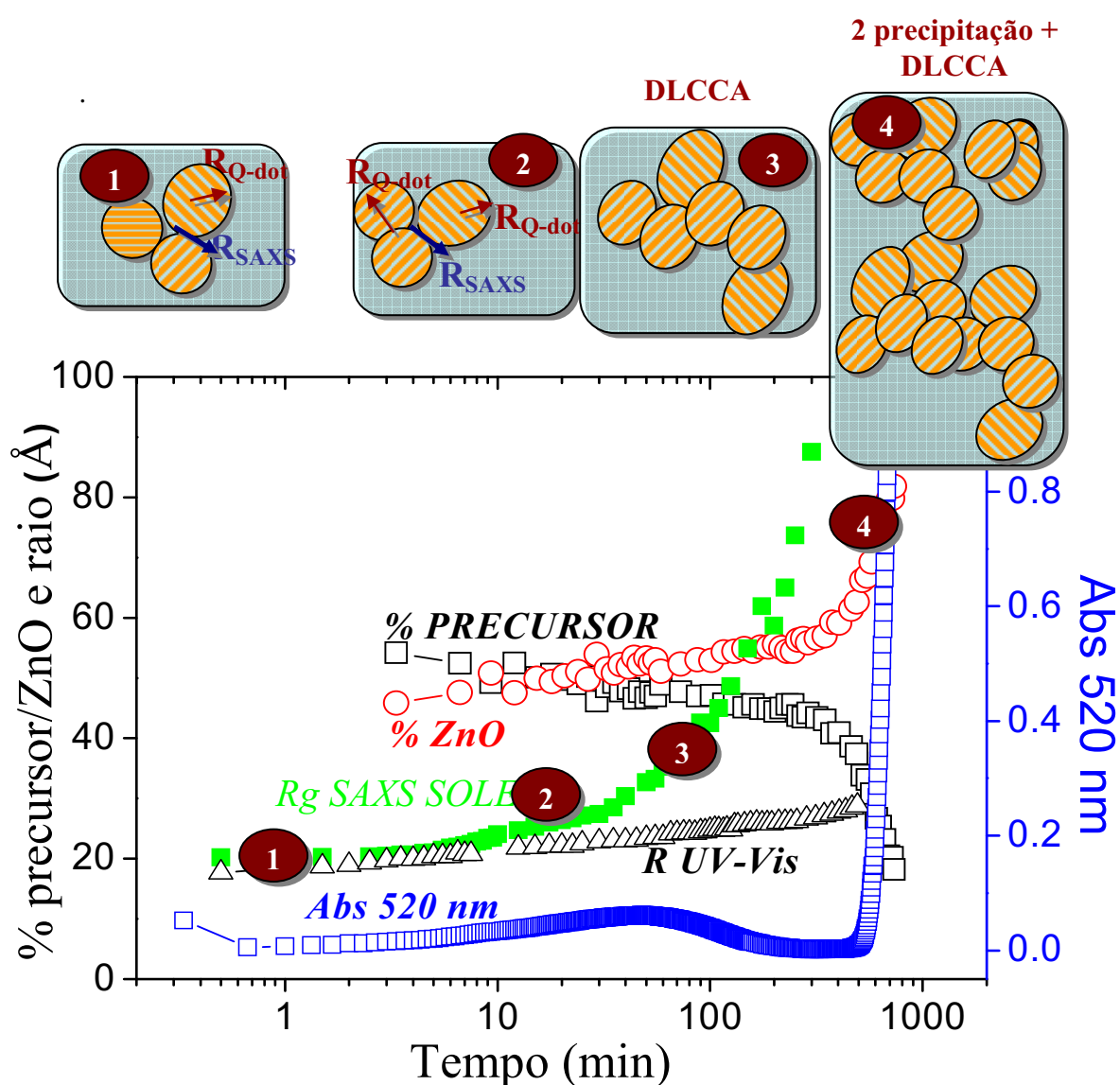


Figura V.20. Proposta de evolução estrutural nos diferentes intervalos de tempo acoplada à evolução temporal dos principais resultados obtidos durante formação das nanopartículas de ZnO utilizando KOH como hidrolisante, razão de hidrólise $r = 0,5$ a 40°C : o raio (Q-dot) e a absorvância total em 520 nm (UV-Vis), o raio de giro (SAXS) e a porcentagem de ZnO formado (EXAFS).

CAPÍTULO VI

**Estudo dos pós obtidos durante as etapas de
formação e crescimento de nanopartículas
de óxido de zinco**

Capítulo VI

VI.1. Considerações iniciais do Capítulo

Neste capítulo serão apresentados os resultados envolvendo a influência da natureza da base LiOH, NaOH e KOH nos pós obtidos durante as diferentes etapas de formação e crescimento de nanopartículas de ZnO.

A difração de raios X (XRPD) e a espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X (XPS) foram usadas na identificação das fases formadas, com o objetivo de verificar se os cátions utilizados nas reações estão presentes na estrutura final dos pós. As alíquotas recuperadas em diferentes tempos reacionais, obtidas da interrupção das reações segundo o procedimento experimental descrito no Capítulo II, foram analisadas por espectroscopia UV-Vis e EXAFS, de forma a determinar o tamanho das partículas em cada uma das fases identificadas.

VI.2 Caracterização dos pós obtidos em diferentes tempos reacionais

A Figura VI.1 agrupa os difratogramas de raios X do óxido de zinco comercial e das amostras recuperadas no final de cada processo de síntese, segundo a notação:

ZnO aldrich: ZnO comercial (óxido de zinco, Sigma Aldrich, pureza 99.99%); **ZnO**

LiOH: alíquota recuperada ao final da reação (2980 min) utilizando LiOH (0,5M 40°C);

ZnO NaOH: alíquota recuperada ao final da reação (1434 min) utilizando NaOH (0,5M 40°C); **ZnO KOH:** alíquota recuperada ao final da reação (1536 min) utilizando KOH

(0,5M 40°C).

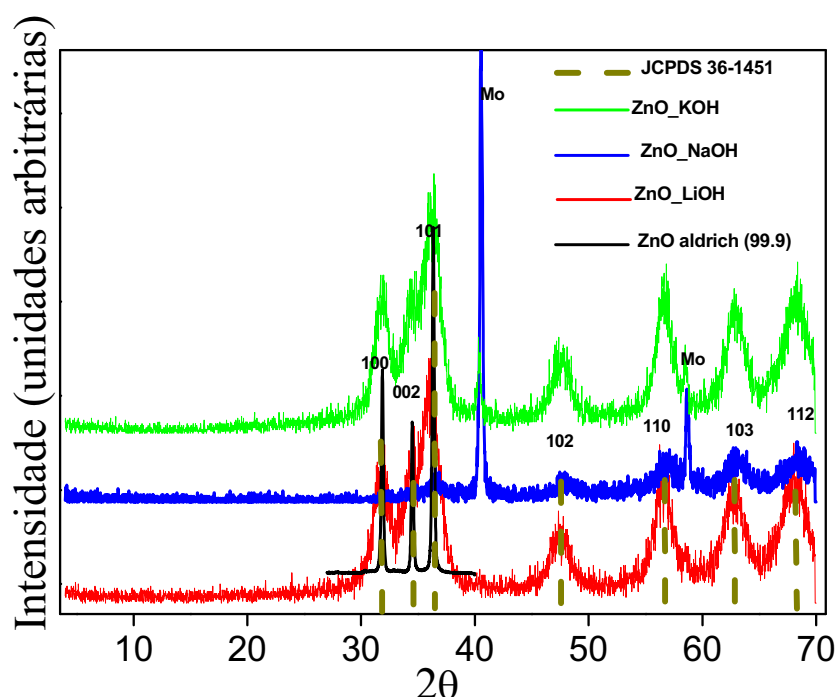


Figura VI.1. Difratogramas de raios-X

Independentemente da base utilizada na reação todos os difratogramas de raios X são característicos do óxido de zinco com estrutura hexagonal do tipo wurtzita, cuja indexação no JCPDS file nº 36-1451 está representada pelas barras na Figura VI.1. Esta estrutura apresenta picos característicos em $2\theta = 31,80; 34,47; 36,29; 47,60; 56,54, 62,94$ e $67,96$ correspondente aos planos de difração (1 0 0), (0 0 2), (1 0 1), (1 0 2), (1 1 0), (103) e

(112), respectivamente [18]. Os picos observados em $2\theta = 40, 45, 58,60$ são característicos de molibdênio metálico, material do porta-amostras também utilizado nas análises por XPS. Observa-se que os picos são bastante alargados, indicando que os cristalitos presentes são pequenos. O tamanho dos cristalitos (D) em cada direção cristalográfica pode ser avaliado utilizando a fórmula proposta por Scherrer [54], isto é, a partir da medida da largura a meia altura do pico de difração em radianos, β :

$$D = 0.89 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad \text{Equação (VI.1)}$$

onde K é o fator de forma e assume o valor de 0,89; λ é o comprimento de onda da radiação utilizada experimentalmente e θ é o ângulo de difração de Bragg. O tamanho médio dos cristalitos foi calculado para a orientação cristalográfica principal do ZnO na fase wurtzita: $2\theta = 36,29$; plano (1 0 1) e está apresentado na Tabela VI.1 para cada uma das alíquotas recuperadas no final da reação.

Tabela VI.1: Tamanho médio dos cristalitos obtidos a partir dos difratogramas de raios X

Amostras	ZnO LiOH	ZnO NaOH	ZnO KOH
Tamanho médio dos cristalitos (nm)	4.1	8.5	4.6

Verifica-se claramente que o cátion das bases exerceu uma influência no tamanho dos cristalitos. As amostras recuperadas das reações hidrolisadas com LiOH e ou KOH apresentaram tamanho de cristalito próximos, enquanto para a amostra preparada com NaOH o tamanho do cristalito praticamente dobrou. Este resultado mostra inequivocamente que a fase formada no final da reação é o ZnO, entretanto a presença de resíduos ou de outras fases a base do cátion da bases hidrolisantes não pode ser descartada, considerando-se a resolução da DRX. de resíduos

Como descrito anteriormente, as mesmas amostras foram submetidas a análises por XPS. A Figura VI.2 apresenta o espectro total de XPS para estas amostras.

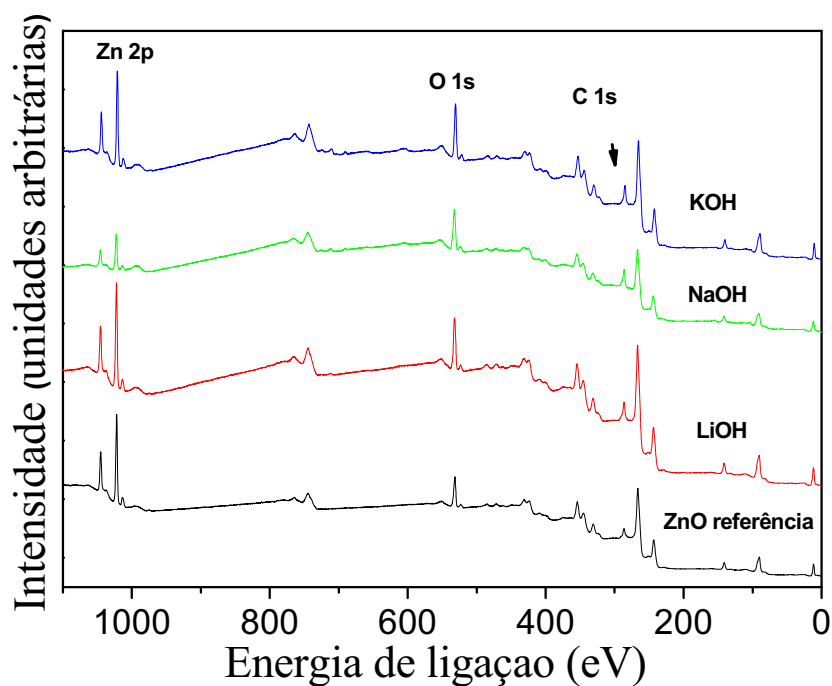


Figura VI.2. Espectro de XPS para o ZnO comercial e para as amostras sintetizadas com LiOH, NaOH e KOH.

Observa-se que, independentemente da base utilizada, os espectros destas amostras são característicos do ZnO pois os picos aparecem na mesma posição que o ZnO comercial utilizado como padrão, confirmando os resultados de DRX. A contribuição esperada para as amostras contendo LiOH, NaOH ou KOH residual seria caracterizada por picos em 55,5; 1071,4 e 294 eV, para o Li; Na e K, respectivamente [55]. Estes resultados permitiram concluir que as bases atuaram como catalisadores da reação, já que não se encontram presentes na estrutura final do óxido.

O tamanho das nanopátículas de ZnO presentes em cada etapa da reação foi determinada por espectroscopia na região do UV-Vis: alíquotas foram recuperadas em diferentes tempos reacionais e o tamanho das nanopátículas, ou pontos quânticos de ZnO (*Qdots*) com diferentes tamanhos, presentes foi determinado. A Tabela VI.2 agrupa os valores do tamanho determinado para cada alíquota recuperada (em solução) e o respectivo

tempo de reação. Estes valores foram usados como referência para a simulação a partir dos espectros de EXAFS, como mostrado nos Capítulos III, IV e V.

Tabela VI.2: Raio de partícula (nm) obtido a partir dos espectros experimentais no UV-Vis, para cada alíquota recuperada da reação e seu respectivo tempo de coleta

Amostra	Tempo (min)	Raio (UV-Vis)
LiOH-ali1	3	1,67
LiOH-ali2	40	2,03
LiOH-ali3	1800	2,74
LiOH-ali4	2700	2,97
LiOH-ali5	2880	3,01
NaOH-ali1	3	1, 72
NaOH-ali2	40	2,03
NaOH-ali3	400	2,45
NaOH-ali4	1430	-----
NaOH-ali5	1870	-----
KOH-ali1	3	1,74
KOH-ali2	35	2,04
KOH-ali3	400	2,51
KOH-ali4	1800	-----
KOH-ali5	2700	-----

As mesmas alíquotas recuperadas nos diferentes intervalos de tempo foram analisadas por espectroscopia de absorção de raios X (EXAFS). As Figuras VI.3, VI.4 e a VI.5 mostram os espectros de absorção no UV-Vis das diferentes alíquotas (solução), assim como as respectivas transformadas de Fourier dos espectros de EXAFS dos pós extraídos a partir das diferentes bases, LiOH, NaOH e KOH, respectivamente.

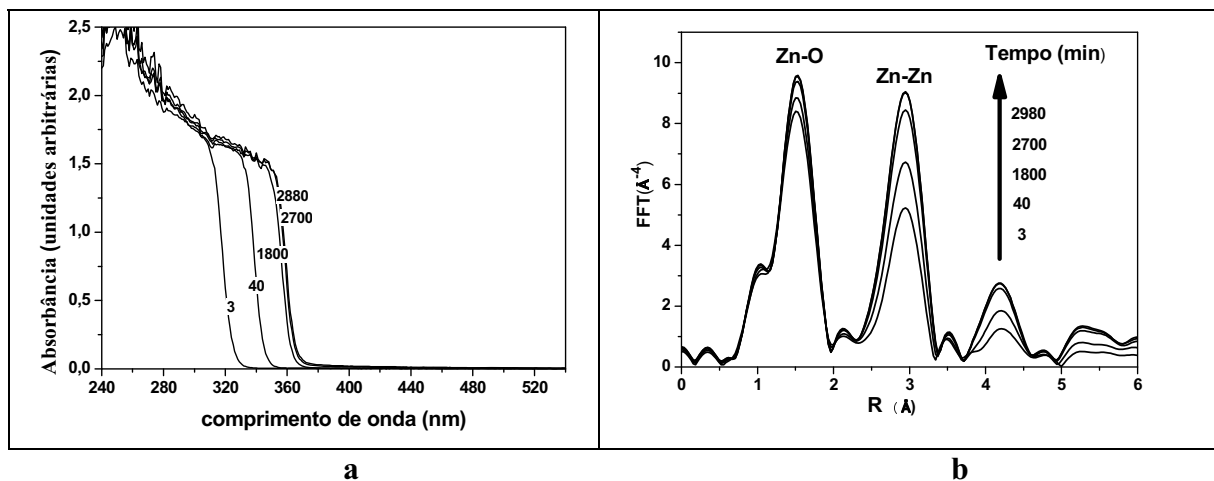


Figura VI.3. Aliquotas recuperadas em diferentes intervalos de tempo utilizando LiOH como hidrolisante. **a)** UV-Vis da reação; **b)** TF dos pós recuperados.

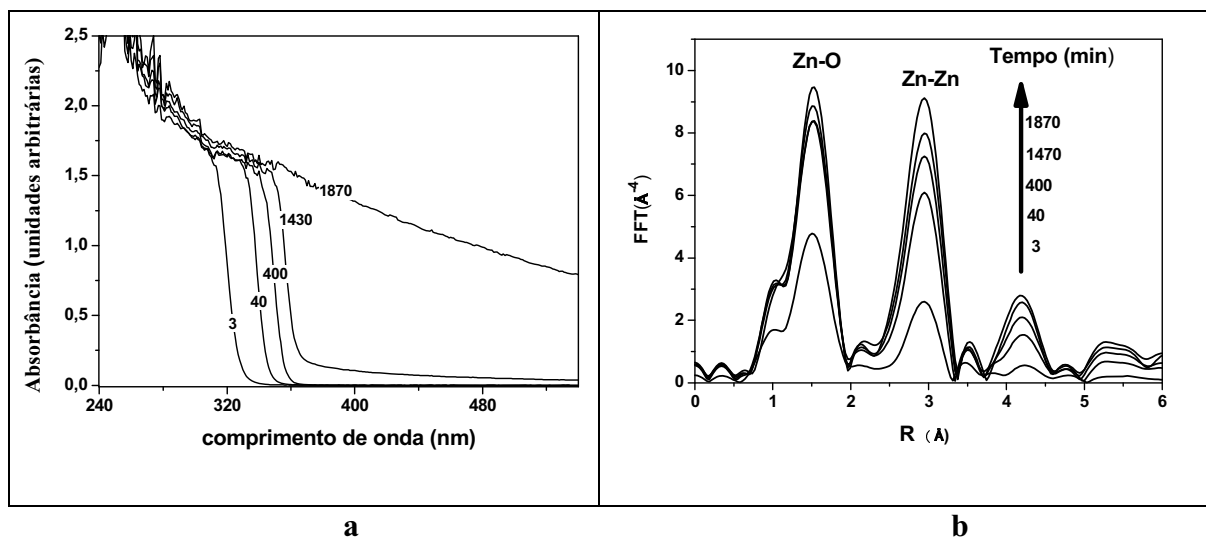


Figura VI.4. Aliquotas recuperadas em diferentes intervalos de tempo utilizando NaOH como hidrolisante. **a)** UV-Vis da reação; **b)** TF dos pós recuperados.

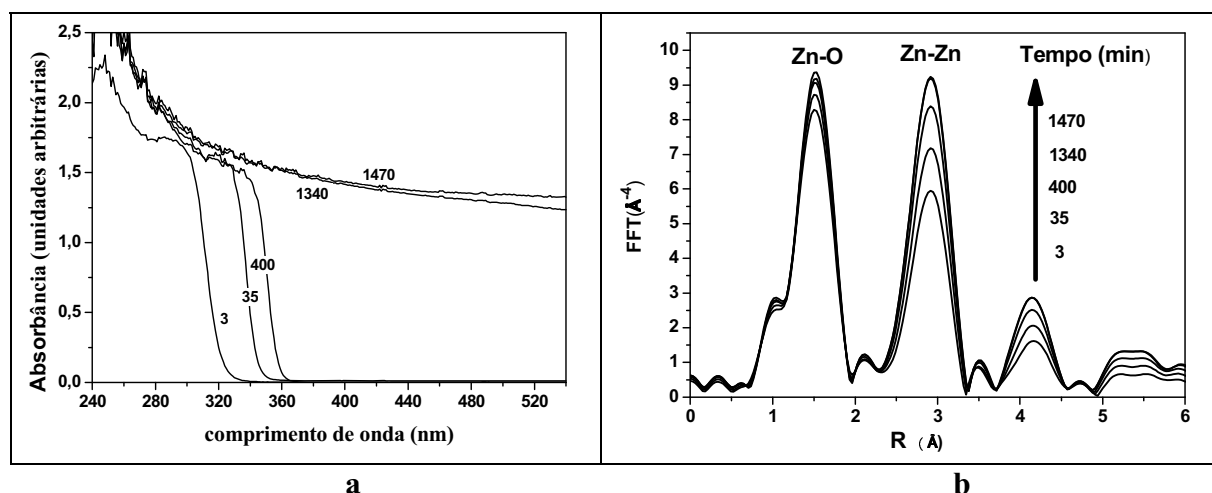


Figura VI.5. Aliquotas recuperadas em diferentes intervalos de tempo utilizando KOH como hidrolisante. **a)** UV-Vis da reação; **b)** TF dos pós recuperados.

Independentemente da base utilizada, verificou-se a presença de ZnO em solução, devido a presença do pico excitônico em $\sim 307\text{nm}$ (início da reação) característico da presença de nanopartículas de ZnO, seguido pelo crescimento destas partículas caracterizado pelo deslocamento do pico no UV-Vis para a região do vermelho com o aumento do tempo no qual se recuperou a aliquota.

As TF dos espectros EXAFS mostram as duas contribuições características do átomo de Zn na estrutura do ZnO: a primeira esfera de coordenação relacionada a contribuição dos átomos de oxigênio, e a segunda à contribuição Zn-Zn. Como já discutimos, o aumento da contribuição Zn-Zn com o tempo de reação é característico de um aumento da fração de nanopartículas de ZnO e /ou da formação de agregados de ZnO (*Qdots*). A fração de ZnO presente em cada amostra foi determinada a partir da simulação dos espectros EXAFS usando uma Combinação Linear dos espectros do precursor e do ZnO. Os resultados obtidos foram usados como referência para as simulações apresentadas nos capítulos anteriores.

Como vimos no Capítulo V, a análise simultânea possibilitou elucidar os mecanismos que regem as etapas de nucleação e crescimento de nanopartículas de ZnO a partir de um precursor derivado de acetato de zinco, temperatura de 40°C e razão de hidrólise de 0,5 entre o Zn^{+2} e o OH^- . Este mecanismo foi comprovado para a hidrólise com KOH, mas é compatível com os resultados obtidos para as amostras preparadas utilizando LiOH e NaOH. Se compararmos a evolução do tamanho determinado por UV-Vis para a reação hidrolisada com LiOH acompanhada simultaneamente por EXAFS até 500 minutos (Fig. III.2) e a evolução dos valores de tamanho obtidos para as alíquotas recuperadas nos diferentes tempos de reação a tendência é a mesma. Entretanto, no estudo *ex-situ* a reação foi acompanhada por um tempo superior, conforme mostra a Figura VI. 6, que compara a evolução do tamanho determinado *ex-situ* com o determinado *in-situ* (Fig. III.4-a).

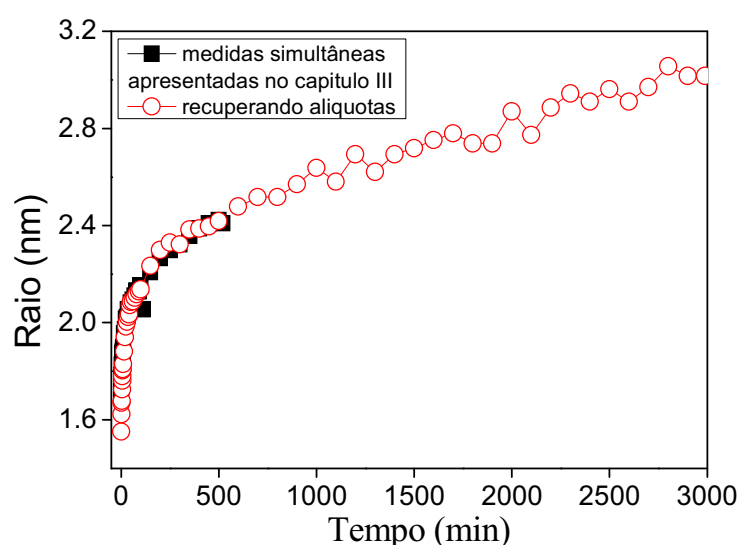


Figura VI.6. Evolução temporal do tamanho das partículas de ZnO obtidos a partir dos espectros experimentais *in-* e *ex-situ*; reações utilizando LiOH, $r = 0,5$ e $T = 40^\circ\text{C}$.

Observa-se que quando um tempo maior de reação (~ 2880 min, *ex-situ*) foi acompanhado a dependência do tamanho com o tempo segue a mesma tendência, indicando que a reação é reproduzível. Além disso, com o aumento do tempo de reação, em algum momento o equilíbrio químico poderá ser rompido devido a mudança na concentração de

água, o que levaria a uma precipitação secundária da fase óxido, assim como observado na 4ª etapa do mecanismo apresentado no Capítulo V para o KOH. No caso da reação utilizando NaOH, reação acompanhada simultaneamente com UV-Vis e EXAFS, verificamos que até 1400 minutos a reação permaneceu em equilíbrio (dados apresentados no Capítulo IV). Quando esta mesma reação foi acompanhada por um tempo maior *ex-situ* (Figura VI.4) nota-se que a aliquota recuperada em 1430 minutos apresenta um aumento na absorbância a comprimentos de onda maiores que 370 nm, característico da presença de agregados, possivelmente fractais como no caso KOH, cuja formação foi atribuída a mudança na concentração de água derivada da reação de esterificação. De fato, para o caso do KOH (Figura VI.5-a) a 3ª aliquota (~400 min) não espalha a luz indicando que as nanopartículas ainda se encontram no 3º estágio da reação (crescimento de agregados fractais), mas na 4ª alíquota o espectro UV-Vis (Figura VI.5-a) é característico de espalhamento por agregados maiores, cuja estrutura fractal foi confirmada anteriormente (Cap. V). Estas observações evidenciam a reprodutibilidade das reações e validam o modelo proposto independentemente da base usada como hidrolisante.

CONCLUSÕES FINAIS

O acompanhamento simultâneo da reação de hidrólise do acetato de zinco por UV-Vis/EXAFS ou Quick-EXAFS e UV-Vis/SAXS possibilitou elucidar as etapas do mecanismo que rege a formação do óxido de zinco, independentemente da base utilizada: nucleação, crescimento de agregados densos, crescimento de agregados fractais e precipitação secundária de óxido.

O acompanhamento desta reação por espectroscopia na região do ultravioleta-visível, devido a presença do pico excitônico, permitiu determinar o tamanho das nanopartículas (Qdots) e evidenciar a formação de agregados após 500 minutos de reação quando o KOH foi utilizado como hidrolisante. A formação de ZnO foi confirmada por medidas de absorção de raios X (EXAFS) devido a presença das oscilações características associadas às distâncias de ligação no óxido de zinco. Além disso, foi possível simular a fração de partículas de ZnO formadas durante a reação contribuindo para a elucidação dos mecanismos que regem cada etapa. O espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) permitiu determinar o raio de giro dos agregados formados, e no caso particular da hidrólise com KOH, onde o acompanhamento da reação foi mais prolongado, compreender as etapas envolvidas no mecanismo de formação e crescimento deste óxido.

REFERÊNCIAS

- 1 TRINDADE, T.; BRIEN, P. O.; PICKETT, N. L. Nanocrystalline semiconductors: synthesis, properties, and perspectives. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 3843-3858, May 2001.
- 2 BRUS, L. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited. electronic state. **J. Chem. Phys.**, v. 80, p. 4403- 4409, May 1984.
- 3 BRUS, L. Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. **J. Phys. Chem.**, v. 90, p. 2555-2560, Dec. 1986.
- 4 SPANHEL, L.; ANDERSON, M. A. Semiconductor clusters in the sol-gel process: quantized aggregation, gelation, and crystal growth in concentrated ZnO colloids. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 113, p. 2826-2833, Apr. 1991.
- 5 PACHAURI, V.; SUBRAMANIAM, C.; PRADEEP, T. Novel ZnO nanostructures over gold and silver nanoparticle assemblies. **Chem. Phys. Lett.**, v. 423, p. 240-246, Apr. 2006.
- 6 PARK, J. W.; KIM, J. K.; SUH, K. Y. Fabrication of zinc oxide nanostructures using solvent-assisted capillary lithography. **Nanotechnology**, v. 17, p. 2631-2635, Apr. 2006.
- 7 CHO, S.; JUNG, S. H.; LEE, K. H. Morphology-controlled growth of ZnO nanostructures using microwave irradiation: from basic to complex structures. **J. Phys. Chem. C.**, v. 112, p. 12769-12776, 2008.
- 8 ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOC, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **J. Appl. Phys.**, v. 98, p. 041301/1- 041301/103, Aug. 2005.
- 9 WANG, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. **Mat. Sci. Eng.**, v. 64, p. 33-71, Mar. 2009.
- 10 CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors: a status review. **Thin Solid Films**, v. 102, p. 1-46, Apr. 1983.
- 11 SPANHEL, L. Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: a survey. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 39, p. 7-24, June 2006.

- 12 TOKUMOTO, M. S.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Preparation of ZnO nanoparticles: structural study of the molecular precursor. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 26, p. 547-551, Jan. 2003.
- 13 POOLE, C. P. Jr.; OWENS, F. J. **Introduction to nanotechnology**. Hoboken: J. Wiley, 2003.
- 14 OZIN, G. A. Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions. **Adv. Mater.**, v. 4, p. 612-649, Jan. 1992.
- 15 FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. do C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicacao em catalise. **Quim. Nova**, v. 32, p. 1860-1870, 2009.
- 16 HITSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. Processo sol-gel uma visão físico-química. **Quim. Nova**, v. 18, p. 171-180, 1995.
- 17 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science-the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- 18 TOKUMOTO, M. S. **Estudo estrutural dos precursores, intermediários e colóides derivados do acetato de zinco e propriedades elétricas, óticas e estruturais dos filmes de óxido de zinco dopados com Índio**. 2000. 195 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara; Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, Universidade de Limoges, Limoges, 2000.
- 19 TOKUMOTO, M. S.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; CRAIEVICH, A. F. SAXS study of the kinetics of formation of ZnO colloidal suspensions. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 247, p. 176-182, June 1999.
- 20 TOKUMOTO, M. S.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V.; BRIOIS, V. Catalysis and temperature dependence on the formation of ZnO nanoparticles and of zinc acetate derivatives prepared by the sol-gel route. **J. Phys. Chem. B.**, v. 107, p. 568-574, Jan. 2003.
- 21 TOKUMOTO, M. S.; BRIOIS, V.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Preparation of ZnO nanoparticles: structural study of the molecular precursor. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 26, p. 547-551, 2003.

- 22 BRIOIS, V.; GIORGETTI, C.; DARTYGE, E.; BAUDELET, F.; TOKUMOTO, M. S.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. *In situ* and simultaneous nanostructural and spectroscopic studies of ZnO nanoparticle and Zn-HDS formations from hydrolysis of ethanolic zinc acetate solutions induced by water. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 39, p. 25-36, May 2006.
- 23 SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H.; TOKUMOTO, M. S.; BRIOIS, V. *In situ* UV-Vis and EXAFS studies of ZnO quantum-sized nanocrystals and Zn-HDS formations from sol-gel route. **J. Eur. Cer. Soc.**, v. 27, p. 3691-3695, 2007.
- 24 BRIOIS, V.; GIORGETTI, C.; BAUDELET, F.; BLANCHANDIN, S.; TOKUMOTO, M. S.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Dynamical study of ZnO nanocrystal and Zn-HDS layered basic zinc acetate formation from sol-gel route. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 3253-3258, Feb. 2007.
- 25 BAHNEMANN, D. W.; KORMANN, C.; HOFFMANN, M. R. Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study. **J. Phys. Chem.**, v. 91, p. 3789-3798, 1987.
- 26 MEULENKAMP, E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. **J. Phys. Chem. B.**, v. 102, p. 5566-5572, June 1998.
- 27 BONANNI, M.; SPANHEL, L.; LERCH, M.; FUGLEIN, E.; MULLER, G.; JERMANN, F. Conversion of colloidal ZnO-WO₃ heteroaggregates into strongly blue luminescing ZnWO₄ xerogels and films. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 304-310, 1998.
- 28 KUNKELY, H.; VOGLER, A. Absorption and emission spectrum of [Zn₄O(acetate)₈]. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, v. 17, p. 1204-1207, 1990.
- 29 PTATSCHEK, V.; SCHMIDT, T.; LERCH, M.; MULLER, G.; SPANHEL, L.; EMMERLING, A.; FRICKE, J.; FOITZIK, A. H.; LANGER, E. Quantized aggregation phenomena in II-VI-semiconductor colloids. **Berichte der Bunsen-Gesellschaft**, v. 102, n. 1 p. 85-95, 1998.
- 30 SCHMIDT, T.; SPANHEL, L.; MULLER, G.; KERKEL, K.; FORCHEL, A. Activation of 154 nm Er³⁺ fluorescence in concentrated II-VI semiconductor cluster environments. **Chem. Mater.**, v. 10, p. 65-71, 1998.

- 31 WONG, E. M.; BONEVICH, J. E.; SEARSON, P. C. Growth kinetics of nanocrystalline ZnO particles from colloidal suspensions. **J. Phys. Chem. B.**, v. 102, p. 7770-7775, 1998.
- 32 WONG, E. M.; HOERTZ, P. G.; LIANG, C. J.; SHI, B. M.; MEYER, G. J.; SEARSON, P. C. Influence of organic capping ligands on the growth kinetics of ZnO nanoparticles. **Langmuir**, v. 17, p. 8362-8367, 2001.
- 33 HU, Z.; OSKAM, G.; SEARSON, P. C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles. **J. Colloid. Interface. Sci.**, v. 263, p. 454-460, 2003.
- 34 HU, Z.; OSKAM, G.; PEN, R. L.; PESIKA, N.; SEARSON, P. C. The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles. **J. Phys. Chem. B.**, v. 107, p. 3124-3130, 2003.
- 35 PESIKA, N.; STEBE, K. J.; SEARSON, P. C. Relationship between absorbance spectra and particle size distributions for quantum-sized nanocrystals. **J. Phys. Chem. B.**, v. 107, p. 10412-10415, 2003.
- 36 WOOD, A.; GIERSIG, M.; HILGENDORFF, M.; VILAS-CAMPOS, A.; LIZ-MARZAN L. M.; MULVANEY, P. Size effects in ZnO: the cluster to quantum dot transition. **Aust. J. Chem.**, v. 56, p. 1051-1057, 2003.
37. LORENZ, C.; EMMERLING, A.; FRICKE, J.; SCHMIDT, T.; HILGENDORFF, M.; SPANHEL, L.; MULLER, G. Aerogels containing strongly photoluminescing zinc oxide nanocrystals. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 238, n. 1/2, p. 1-5, 1998.
- 38 VOGEL, W.; DHAYAGUDE, D.; CHITRA, R.; SEN, D.; MAZUMDER, S.; KULKARNI, S. K. Identification of mass fractal in chemically synthesized ZnS quantum dots. **J. Mater. Sci.**, v. 37, p. 4545-4553, 2002.
- 39 HAASE, M.; WELLER, H.; HENGLEIN, A. Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors 23. Electron storage on zinc oxide particles and size quantization. **J. Phys. Chem.**, v. 92, p. 482-487, 1988.
- 40 LIFSHITZ, L. M.; SLYOZOV, V. V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 19, p. 35-50, 1961.
- 41 HALE, P.; MADDUX, L. M.; SHAPTER, J. G.; VOELCKER, N. H.; FORD, M. J.; WACLAWIK, Z. R. Growth kinetics and modeling of ZnO nanoparticles. **J. Chem. Educ.**, v. 82, p. 775-778, May 2005.

- 42 HU, Z.; HERRERA-SANTOS, J. F.; OSKAM, G.; SEARSON, P. C. Influence of the reactant concentrations on the synthesis of ZnO nanoparticles. **J. Colloid. Interface Sci.**, v. 288, p. 313-316, 2005.
- 43 MEAKIN, P.; FAMILY, F. Scaling in the kinetics of droplet growth and coalescence: heterogeneous nucleation. **J. Phys. A.**, v. 22, p. 225-230, Mar. 1989.
- 44 PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Imperfect oriented attachment: dislocation generation in defect-free nanocrystals. **Science**, v. 281, p. 969-971, Aug. 1998.
- 45 BANFIELD, J. F.; WELCH, S. A.; ZHANG, H.; EBERT, T. T.; PENN, R. L. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. **Science**, v. 289, p. 751-754, Aug. 2000.
- 46 LEITE, E. R.; GIRALDI, T. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; BELTRAN, A.; ANDRES, J. Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature. **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, p. 1566-1568, Aug. 2003.
- 47 MOLDOVAN, D.; YAMAKOV, V.; WOLF, D.; PHILLIPOT, S. R. Scaling behavior of grain-rotation-induced grain growth. **Phys. Rev. Lett.**, v. 89, p. 206101/1- 206101/ 4, Nov. 2002.
- 48 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 2003.
- 49 BELIN, S.; BRIOIS, V.; TRAVERSE, A.; IDIR, M.; MORENO, T.; RIBBENS, M. SAMBA a new beamline at SOLEIL for x-ray absorption spectroscopy in the 4–40 keV energy range. **Phys. Scripta**, T 115, p. 980-983, Jan. 2005.
- 50 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. J. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Synchrotron Rad.**, v. 12, p. 537-541, July 2005.
- 51 NEDELIJKOVIC, J. M.; PATEL, R.; JOYCE-PRUDEN, C.; O'LEARY, N. Synthesis and optical properties of quantum-sized metal sulfide particles in aqueous solution. **J. Chem. Educ.**, v. 70, p. 342-345, 1993.
- 52 GLATTER, O.; KRATKY, O. **Small-angle scattering of x-ray**. New York: Academic Press, 1982.

53 BEAUCAGE, G.; ULIBARRI, T. A.; BLACK, E. P.; SCHAEFER, D. W. Hybrid organic-inorganic composites. In: MARK, J. E.; C. LEE, Y. C.; BIANCONI, P. A. (Ed.). **Hybrid organic-inorganic composites**. Washington, DC: American Chemical Society, 1995. Cap. 9, p. 97-111.

54 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **In X-ray diffraction procedures, for polycrystalline and amorphous materials**. New York: John Wiley & Sons, 1974. p. 687-690.

55 MOULDER, J.; STICKLE WILLIAN, F.; SOBOL, P. E.; BOMBEN, K. D. **Handbook of photoelectron spectroscopy: physical electronics**. 2nd ed. Berlin: Perkin Elmer 1992.

56 LYTTLE, F. W.; SAYERS, D. E.; STERN, E. A. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. **Phys. Rev. B**, v. 11 p. 4825-4835, 1975.

57 FEVRE, P. **Site d'adsorption, croissance e structure de films minces de cobalt sur cuivre déterminés par spectroscopie d'absorption X analysée en diffusion multiple**. 1995 . 202 f. Thèse (Doctorat en Chimie) - Faculté Scientifique d'Orsay, Université de Paris-sud, Orsay, 1995.

58 BOUVET, D. **Etude structurales de la stabilite en solution de complexes de platine anticancereux**. 2003. 152 f. Thèse (Doctorat en Physico-Chimie) - Université de Paris XII Val de Marne, Paris, 2003.

APÊNDICE

EXAFS: Fundamentos básicos e tratamento de dados

A.1. EXAFS

As oscilações EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) foram observadas pela primeira vez em 1920 por Fricke e Hertz, mas somente nos anos 1970 foram propostos a primeira formulação matemática e um método de análise das oscilações por transformada de Fourier [56]. Esta técnica teve um grande desenvolvimento nos últimos 40 anos, graças ao uso da radiação síncrotron, que fornece um fluxo de fótons X com intensidades de três ou mais ordens de grandeza superiores aos tubos de raios X convencionais, que acarretou uma diminuição no tempo de aquisição, sendo também possível abaixar os limites de concentração na detecção dos elementos químicos. A espectroscopia de absorção de raios X coloca em evidência o efeito fotoelétrico, onde a energia do fóton incidente é inteiramente cedida a um elétron do interior do átomo. [57] .

Dependendo da energia, $h\nu$, do fóton incidente, o elétron passa para um estado atômico vazio ou é ejetado no contínuo. Como o efeito fotoeletrônico é predominante no intervalo de energia dos raios X, associa-se a absorção da radiação a uma medida da intensidade do feixe incidente (I_0) e transmitido (I) pela espessura x da amostra como mostrado na (Figura A.1). Deste modo o coeficiente de absorção de raios X do material, μ , é definido como:

$$I = I_0 \exp (-\mu x) \quad \text{Equação (A.1)}$$

ou seja:

$$\mu x = \ln I_0/I \quad \text{Equação (A.2)}$$

onde μ é o coeficiente de absorção linear da amostra.

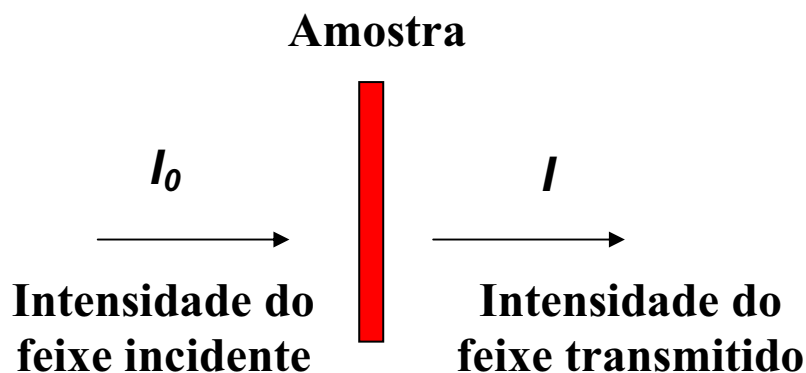


Figura A.1. Esquema de uma experiência de absorção de raios X em transmissão.

Medindo-se o coeficiente de absorção de raios X de um material em função da energia dos fótons incidentes, ao redor da energia de ligação, E_0 , dos elétrons de um átomo absorvedor, pode-se distinguir basicamente as seguintes regiões no espectro obtido: pré-borda, borda, oscilações acima da borda (Figura A.2). Estas diferentes regiões resultam do mesmo fenômeno físico; a pré borda e a borda se estendem até aproximadamente 50 eV após a aresta de absorção, e a espectroscopia nesta região é denominada XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). As oscilações EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ocorrem na região de 1000 ou 2000 eV após a borda de absorção.

A varredura de energia ($E = h\nu =$ energia do foton incidente) é efetuada na vizinhança da borda de absorção do átomo que se deseja estudar o ambiente (neste caso, o Zn):

i) Pré borda: $h\nu < E_0$, os fótons não são suficientemente energéticos para retirar um elétron da camada 1s, e não são, portanto, absorvidos (Figura A.2-b);

ii) Borda: $h\nu \cong E_0$, quando os fótons atingem uma energia igual a energia de ligação E_0 do elétron 1s, a absorção aumenta brutalmente e observa-se uma borda (borda K no caso particular de um nível 1s). Absorvendo um fóton, um átomo de um material pode passar a um estado excitado, onde um dos seus elétrons do nível 1s é ejetado para os estados eletrônicos vazios acima do nível de Fermi. As estruturas observadas próximo a borda de

absorção são dependentes da estrutura eletrônica da amostra, e geralmente, são bem complexas;

iii) acima da região de XANES, $h\nu \gg E_0$, com o aumento da energia dos fótons acima desta região, o elétron excitado (fotoelétron) é ejetado do átomo com uma energia cinética E_c :

$$E_c = h\nu - E_0 \quad \text{Equação (A.3)}$$

Para $E_0 + 50 \text{ eV} \leq E \leq E_0 + 1000 \text{ eV}$, a energia cinética do fotoelétron é alta o suficiente para que ele seja considerado como livre, ao qual pode-se associar um vetor de onda k :

$$E_c = \frac{h^2 k^2}{2m} \quad \text{Equação (A.4)}$$

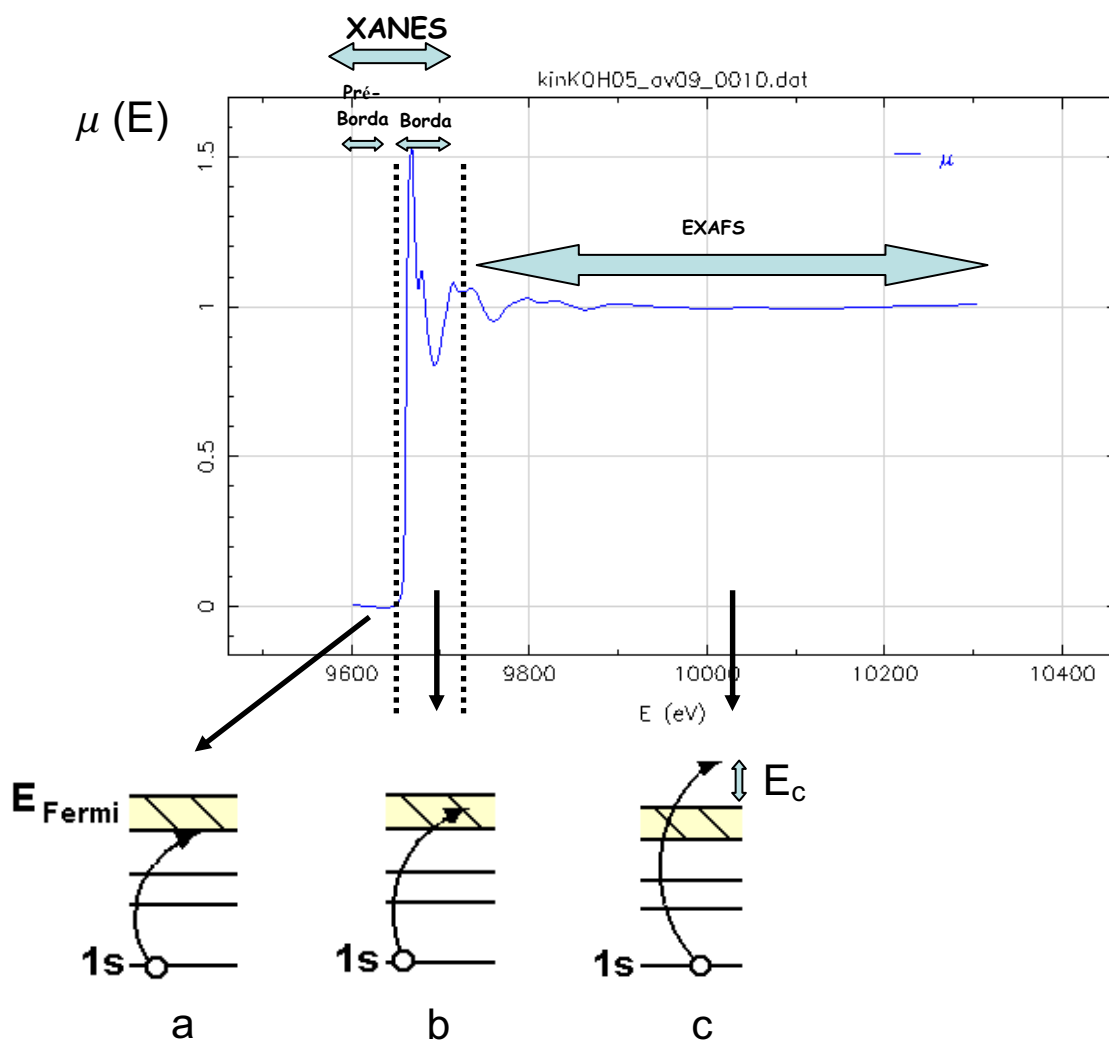


Figura A.2. Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios X, exemplo de um espectro da borda K do zinco.

A.2. Oscilações EXAFS - Fenômeno Físico

A explicação para as oscilações EXAFS se baseia na dualidade onda partícula: o fotoelétron emitido pode ser associado a uma onda que se propaga na matéria. No caso de um átomo isolado, um gás monoatômico, por exemplo, a onda não se difunde, e consequentemente o espectro de absorção não apresenta oscilações (Figura A.3).

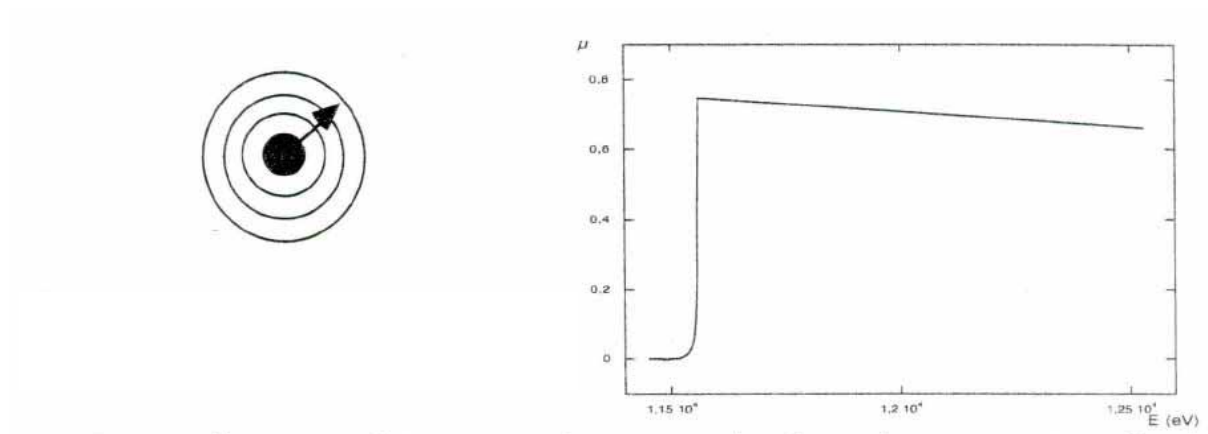


Figura A.3. Difusão da onda no caso de um átomo isolado [58].

Quando o átomo em estudo se encontra em uma molécula, ou material, a onda é difundida pelos átomos circundantes, ocorre então uma interferência entre a onda de saída do átomo central e esta mesma onda se difunde pelos átomos vizinhos. Estas interferências, as vezes construtivas as vezes destrutivas, formam as oscilações EXAFS (Figura A.4).

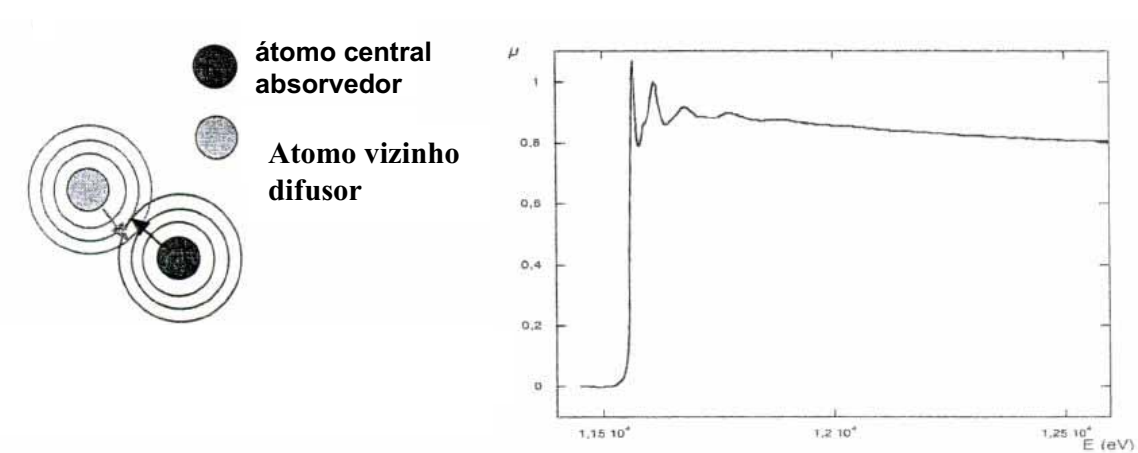


Figura A.4. Difusão da onda pelo átomos vizinhos [58].

O estudo destas oscilações fornece informações estruturais sobre a vizinhança do átomo absorvedor, como a distância de ligação, o número de coordenação da primeira esfera de coordenação, bem como as distâncias e número de átomos nas esferas de coordenação mais externa.

A.4. Formula Padrão EXAFS

As interferências observadas resultam de dois tipos de difusão, simples e múltipla. Elas são caracterizadas pela ordem, que corresponde ao número de caminhos necessários ao fotoelétron para retornar ao átomo absorvedor. No caso de difusão simples a ordem é igual a 2, enquanto para a difusão múltipla a ordem é igual ou superior a três (Figura A.5).

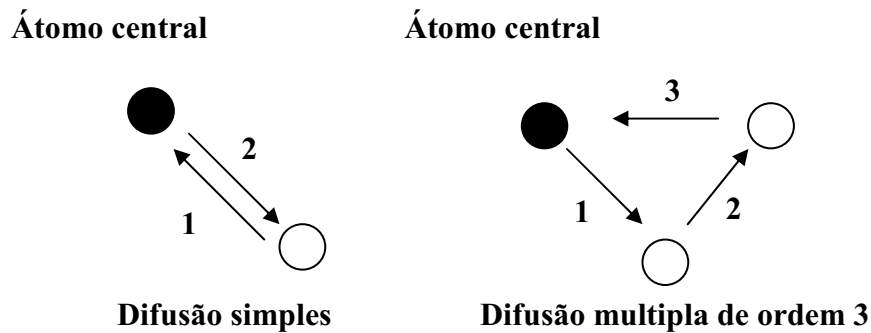


Figura A.5. Difusão simples e difusão múltipla.

A soma destas contribuições em diferentes caminhos forma a expressão das oscilações EXAFS. Esta expressão é obtida considerando as perdas inelásticas e os efeitos estáticos e dinâmicos sobre todos os caminhos. Esta expressão, que é a base de quase todas as análises, é denominada Formula padrão de EXAFS:

$$\kappa\chi(k) = -S_0^2 \sum_i \left[\frac{N_i}{R_i^2} |f_i(\pi, k, R)| e^{-2\sigma^2 k^2} e^{-2\left(\frac{R_i}{\lambda(k)}\right)} \sin(2kR_i + 2\delta_i(k) + \Psi_i(k)) \right] \quad \text{Equação (A.5)}$$

Os diferentes termos presentes na expressão EXAFS $\chi(k)$ são:

$$k = \text{vetor de onda do fotoelétron} \quad k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)} \quad \text{Equação (A.6)}$$

E_0 = energia de ionização

E = energia do foton

S_0 = termo de redução, que reflete os efeitos multieletrônicos

i = número de caminhos de difusão

N_i = número de vizinhos situados a distância R_i do átomo central

σ = fator de Debye Waller. Este termo leva em conta a atenuação do sinal devido a desordem da vizinhança do átomo absorvedor, e é resultante, em parte, da agitação térmica.

$\lambda(k)$ = livre caminho médio do fotoelétron ejetado

δ_1 = deslocamento de fase do átomo central

$\psi(k)$ = deslocamento de fase do átomo vizinho

Qualitativamente as condições de espalhamento múltiplo são mais intensas em baixos valores de vetor de onda k , e se atenuam mais rapidamente do que a difusão simples. Assim, perto da borda, a baixos valores de k , a contribuição do espalhamento múltiplo é considerável. Inversamente, quando se desloca a grandes valores de k , o elétron só sonda a vizinhança imediata do átomo absorvedor, e a difusão simples desempenha um papel importante. Por outro lado, no caso de um alinhamento de átomos, o sinal de difusão múltipla torna-se intenso sobre todo o espectro de vetor de onda, interferindo também nas oscilações EXAFS.

Nos últimos anos, os modelos teóricos são suficientemente confiáveis para determinar precisamente os parâmetros estruturais e assim permitem a aplicação desta técnica em diferentes áreas.

A.5. Análise dos espectros experimentais de EXAFS

As medidas experimentais de EXAFS permitem a obtenção da variação do coeficiente de absorção em função da energia do foton incidente. Várias etapas são necessárias para extrair as oscilações XAFS do coeficiente de absorção total. As oscilações EXAFS são calculadas de acordo com a seguinte relação:

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_1(E)}{\mu_1(E) - \mu_0(E)}$$

Equação A(7)

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção medido, $\mu_0(E)$ absorção da amostra antes da borda extrapolada sobre todo espectro e $\mu_1(E)$ absorção atômica que o átomo central teria se fosse isolado (sem oscilações XAFS).

A análise dos sinais de EXAFS, $\chi(k)$, foi realizada usando o programa de interface gráfica Athena [50]. As diferentes etapas de extração dos dados utilizando o programa Athena estão esquematizadas nas Figuras A.6 até A.9, que mostra a obtenção dos sinais de EXAFS a partir do espectro de absorção durante a formação de nanopartículas ZnO.

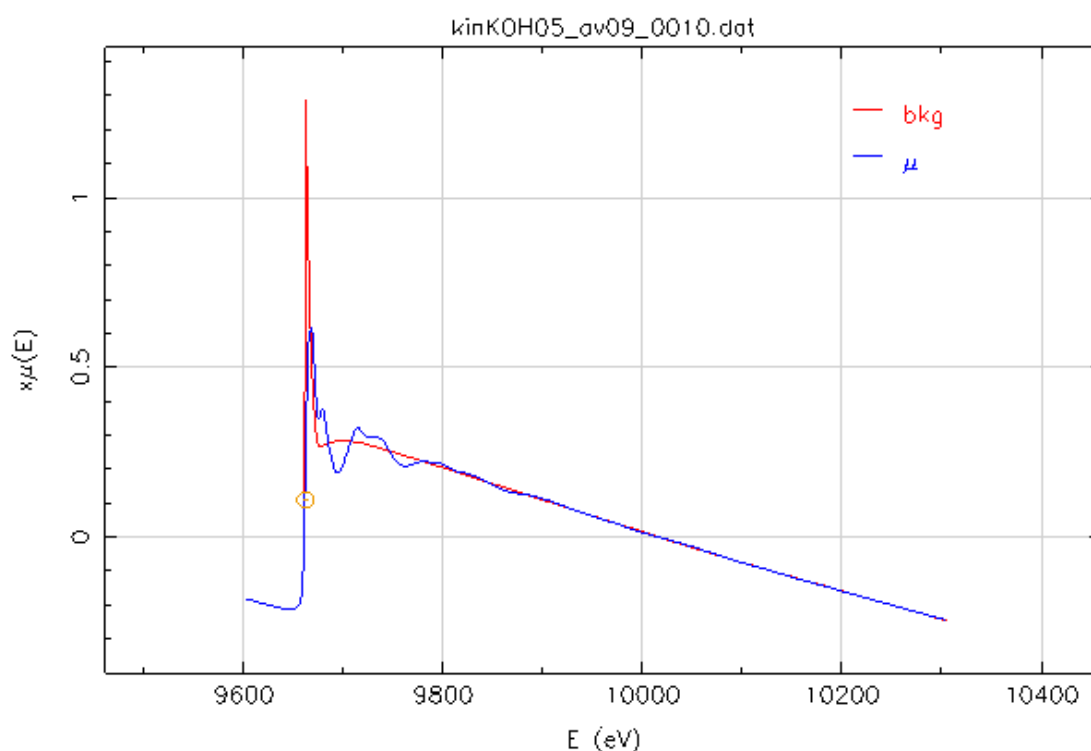


Figura A.6: Extração do espectro EXAFS.

A.6. Subtração da pré-borda

Primeiramente determina-se a absorção da matriz (μ_0) antes da borda. Para isso podemos utilizar dois métodos de aproximação:

- 1) método de Victoreen, que modeliza esta absorção por um polinômio em $1/E$

- 2) extrapolação linear, que consiste em pegar dois pontos da zona da pré-borda, e considerar uma variação linear contínua com a energia (nesta tese foi utilizada a extrapolação linear a partir de dois pontos). A Figura A.7 mostra como foi realizado este procedimento.

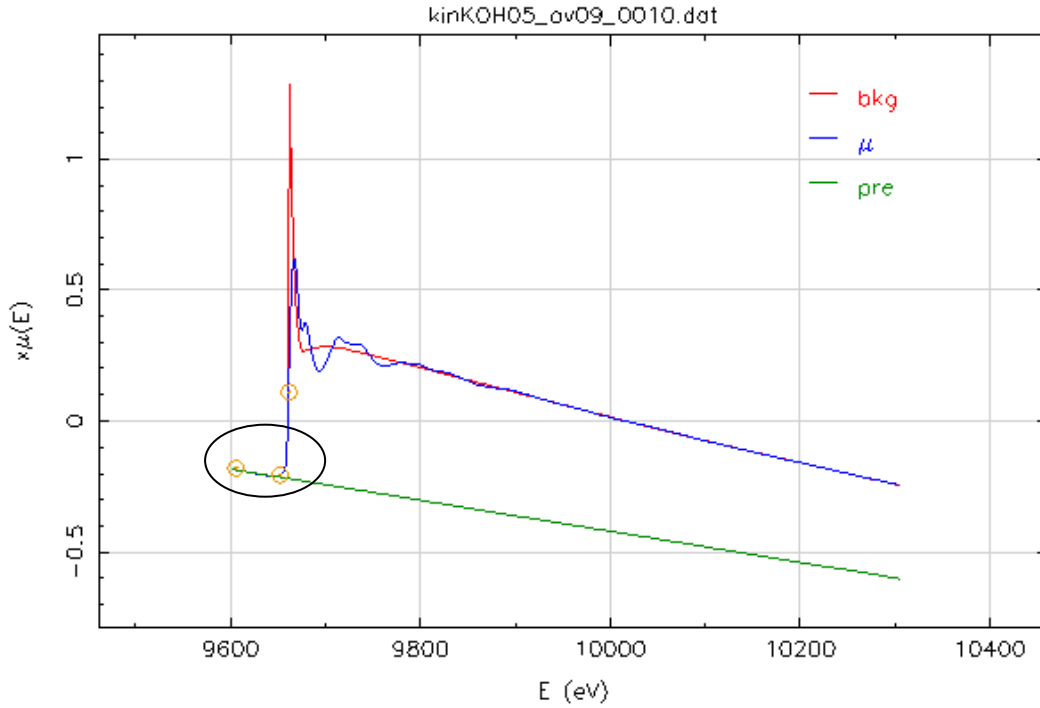


Figura A.7: Subtração da pré-borda.

A.7. Escolha do E_0

O próximo passo é definir a energia da borda de absorção. Fisicamente este parâmetro é difícil de definir, alguns autores escolhem o início da borda no ponto de inflexão ou no máximo da borda de absorção. Esta escolha é arbitrária, o importante é utilizar o mesmo valor de E_0 para todos os dados de uma mesma série. Este valor deve ser ajustado mais tarde no tratamento. Neste trabalho, o valor de E_0 foi próximo de 9661,143. Este valor foi obtido aplicando a derivada do espectro de absorção como mostrado na Figura A.8.

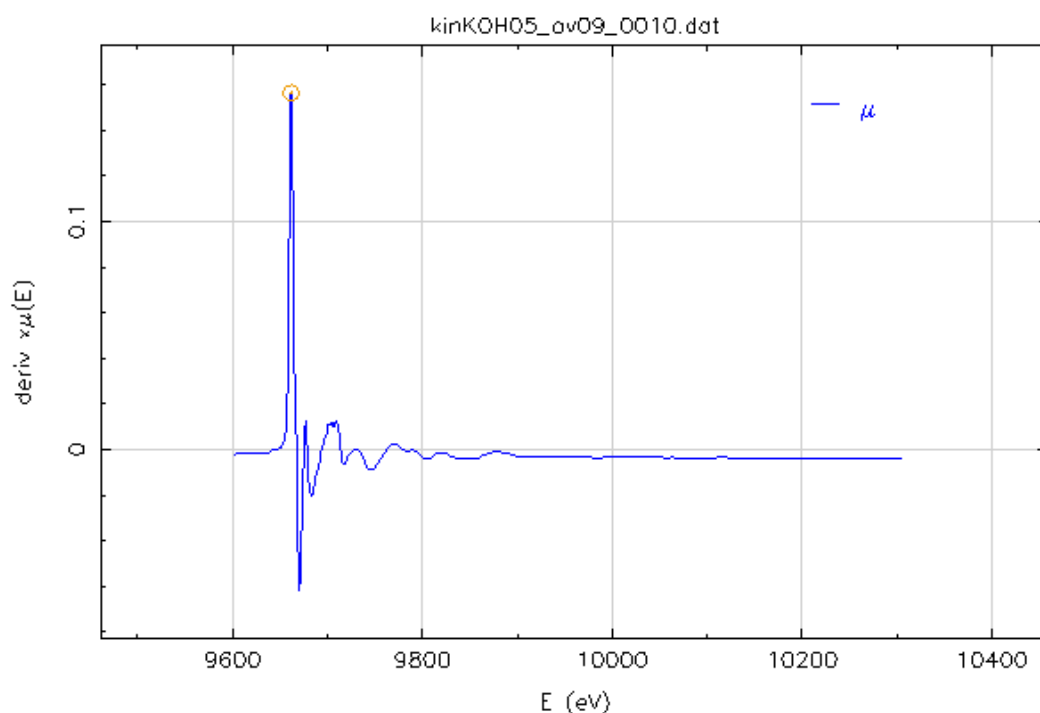


Figura A.8. Derivada do espectro de absorção (escolha do E_0).

A.8. Subtração da absorção atômica $\mu_1(E)$

Para a subtração da absorção do átomo central como se fosse isolado, a curva obtida deve apresentar as seguintes características: o eixo das abcissas deve passar pelo centro de gravidade das oscilações, e deve tender a zero na região de alta energia (Figura A.9).

Pode-se utilizar o método dos mínimos quadrados e chegar a este resultado de 3 modos:

- Utilizando um Polinômio de Grau Elevado, que pode gerar artefatos no espectro de EXAFS obtido;
- Utilizando uma “cubic spline”: o espectro é cortado em diferentes áreas em que se aplica o método polinomial, assegurando a continuidade até a primeira derivada;
- Utilizando uma “spline smoothing”: a curva subtraída é calculada tendo em conta um coeficiente de nivelamento que determina a intensidade das oscilações. Esse

fator não deve ser demasiadamente grande ou a subtração irá gerar artefatos de cálculo complementar.

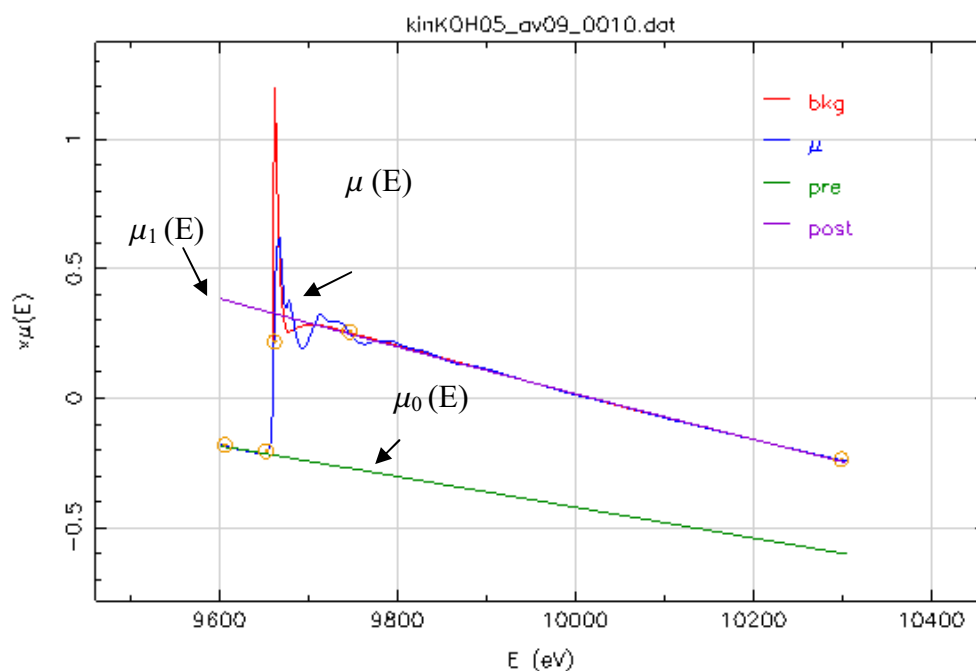


Figura A.9. Subtração da absorção atômica

A.9. Cálculo da transformada de Fourier e filtro

O espectro de EXAFS obtido após estas três etapas de extração apresenta oscilações decrescentes e simétricas em relação ao eixo das abcissas (Figura A.10). Sabe-se, a partir da fórmula-padrão das oscilações EXAFS, que os espectros podem ser modelados por uma soma de funções senoidais correspondente à difusão dos diferentes caminhos.

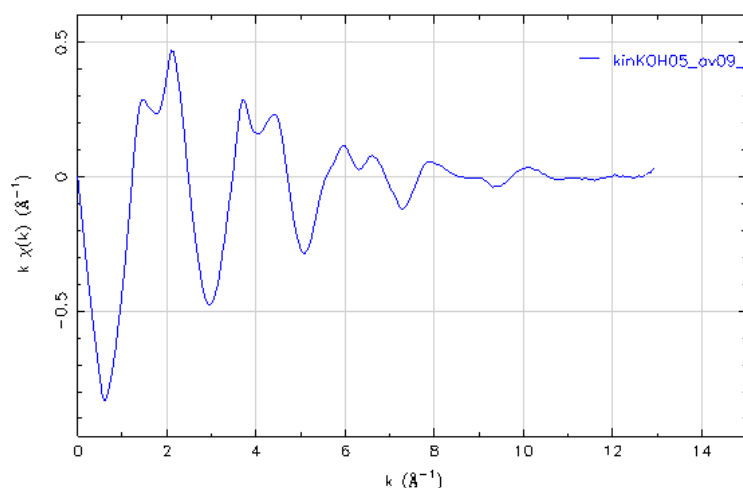


Figure A.10. Espectro EXAFS.

Calculando a transformada de Fourier (TF) do sinal (vide Fig. A.10), serão encontrados os diferentes componentes que originam as oscilações. Esta passagem do espaço de vetor de onda ao espaço de distância permite uma análise do sinal em frequência. A transformada de Fourier do espectro de EXAFS do ZnO está apresentada na Figura A.11. Esta etapa permite controlar a qualidade de extração, por exemplo: um pico notável em um valor de R inferior a $1\text{\AA}$ não tem significado físico, e pode ser devido a um erro na subtração da absorção atômica. É possível suprimir o ruído e os artefatos do espectro de EXAFS aplicando um filtro na TF. Esta etapa permite eliminar um erro sistemático que aparece na simulação.

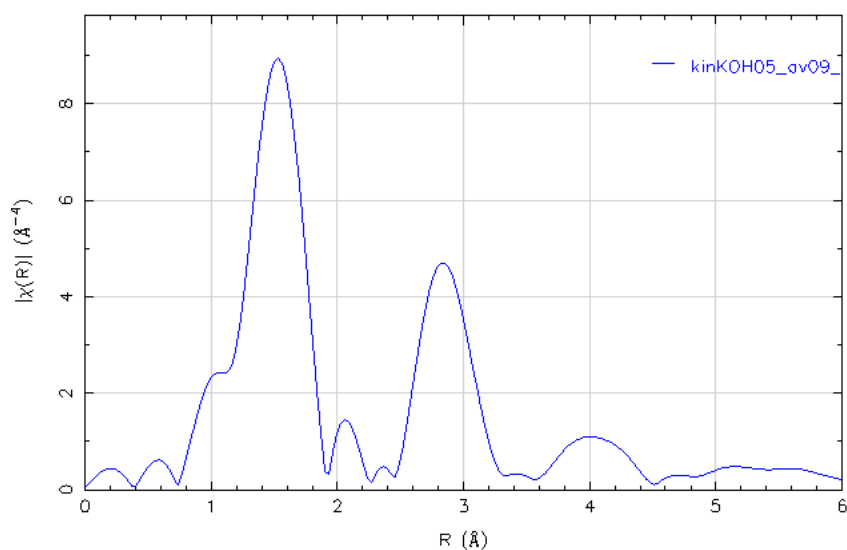


Figura A.11. Transformada de Fourier (TF) obtido a partir do espectro de EXAFS.

A.10. Combinação Linear.

O fit foi feito sob os espectros de absorção em função da Energia (eV) como mostrado na Figura A.12.

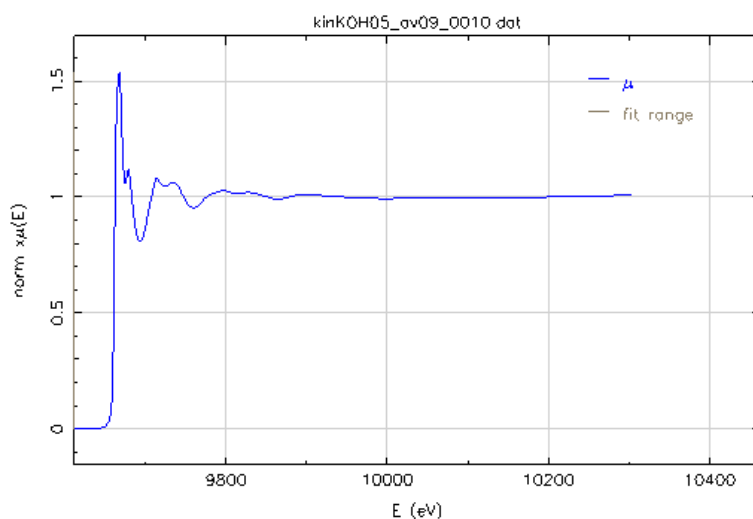


Figura A.12. Espectro de absorção de EXAFS utilizado como modelo para realização da combinação linear utilizando o programa Athena.

A Figura A.13 mostra como foram realizadas as combinações lineares para a obtenção das frações de ZnO formadas durante as reações. Os espectros de EXAFS obtidos em diferentes tempos de reação foram combinados linearmente com os padrões: precursor utilizado na reação e as aliquotas recuperadas durante as diferentes etapas da reação de formação de ZnO; assim obteve-se a fração de ZnO para as diferentes reações. Nos capítulos III, IV e V foram mostrados os resultados da fração de ZnO formada em função do tempo a partir dos espectros de EXAFS.

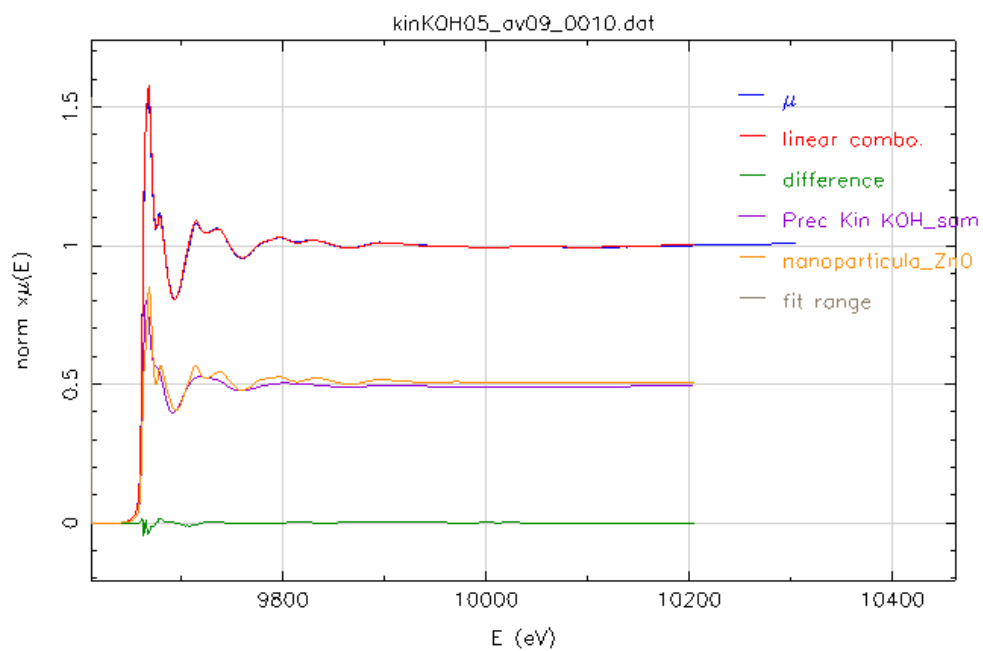


Figura A.13. Combinação linear

Parâmetros obtidos apos o fit

Fitting kinKOH05_av09_0010.dat as norm(E) from -50.000 to 800.000

Fit included 248 data points and 3 variables

R-factor = 0.000046

chi-square = 0.01022

reduced chi-square = 0.0000416

group	amount %
75: Prec Kin KOH_sum	49,2
78: nanoparticula_ZnO	50,8