

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Aureo Murador Filho

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO/TiO₂
NANOESTRUTURADO**

Bauru

2012

Aureo Murador Filho

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO/TiO₂
NANOESTRUTURADO**

Trabalho de Dissertação apresentado à
Universidade Estadual Paulista – curso de
Mestrado, como requisito à obtenção do
título de Mestre em Ciência e Tecnologia de
Materiais sob a orientação da Professora
Doutora Dayse Iara dos Santos.

Bauru

2012

Murador Filho, Aureo.

Síntese e caracterização de ZnO/TiO₂ nanoestruturado
Aureo Murador Filho, 2012.
131 f.

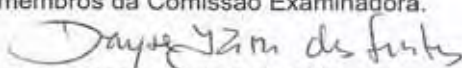
Orientadora: Dayse Iara dos Santos.

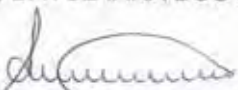
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012.

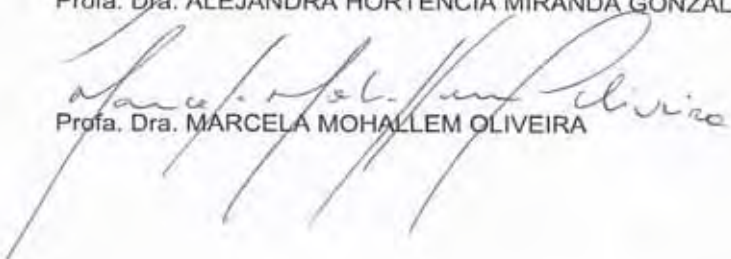
1. Método Poliol. 2. Óxido de zinco. 3. Dióxido de
titânio. 4. Anatase. 5. Nanoestruturas. 6. Compósito. 7.
Células fotossensíveis. I. Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE AUREO MURADOR FILHO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de outubro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ do(a) Laboratório de Ensaios de Biomateriais em Odontologia / Universidade Anhanguera-UNIBAN, Profa. Dra. MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA do(a) Departamento Acadêmico de Química e Biologia / Universidade Tecnológica Federal do Paraná, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de AUREO MURADOR FILHO, intitulado "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZnO/TiO₂ NANOESTRUTURADO". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Profa. Dra. DAYSE IARA DOS SANTOS


Profa. Dra. ALEJANDRA HORTENCIA MIRANDA GONZÁLEZ


Profa. Dra. MARCELA MOHALLEM OLIVEIRA

Dedico este trabalho aos meus pais Aureo e Dalva, minha irmã Heidy e minha noiva Rowani.

AGRADECIMENTOS

Pelo desenvolvimento deste trabalho agradeço:

- Primeiramente a Deus e a Nossa Senhora Aparecida pela fé que vos dedico.
- A minha família pela oportunidade de estudar, sendo sempre meu alicerce em todos os momentos bons e difíceis de minha vida.
- A minha noiva pela paciência, companheirismo, apoio e, sobretudo a todo o incentivo nesta minha jornada.
- A minha orientadora Professora Doutora Dayse Iara dos Santos por sua atenção e acolhimento como seu orientado. Pela doação e envolvimento ímpar nesta dissertação, especialmente pelo seu caráter, dedicação, paciência, respeito, carinho e amizade, sempre me norteando para que pudesse desenvolver da melhor maneira possível este trabalho e sem os quais nada teria conseguido.
- Aos amigos de laboratório: Anne, Marcos, Nelson, Olair, Francienni, Natacha e Joelma, pois todos marcaram de uma maneira especial todo este caminho trilhado.
- Aos amigos José Roberto, Larissa, Melânia, Bruna e Pedro Henrique pela colaboração durante este trabalho.
- Ao Prof^o. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho pela utilização do equipamento de espectroscopia infravermelho.
- Ao Prof^o. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff e a Prof^a. Dr^a. Lúgia de Oliveira Ruggiero pela utilização dos equipamentos de espectroscopia UV/VIS.

- Ao Profº. Dr. Américo Sheitiro Tabata pela utilização do equipamento de espectroscopia Raman.
- A Profª. Drª. Margarida Juri Saeki pela utilização do equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura e pelas medidas de BET.
- A Profª. Drª. Dayse Iara dos Santos pela utilização do Difratorômetro de Raios X e pelas medidas térmicas TG/DTA.
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

“Não estamos atrás de novidades. Estamos atrás de descobertas. Não somos profissionais do espanto. Para achar água, é preciso descer terra adentro, encharcar-se no lodo. Mas há os que preferem olhar para os céus e esperar pelas chuvas.”

Oduvaldo Viana Filho

RESUMO

O campo dos nanomateriais tem se expandido enormemente nas últimas décadas principalmente devido às suas propriedades especiais. As experiências descritas na literatura em grande gama de aplicações mostram propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e outras, extremamente aperfeiçoadas com relação aos sistemas macroscópicos. A ciência e tecnologia trabalham atualmente com inúmeras técnicas químicas para a obtenção de óxidos e dentre elas destaca-se o Método Poliol por ser vantajoso e adequado na preparação de nanopartículas com variadas morfologias, dimensões e cristalinidade. Entretanto, poucos estudos foram realizados sobre a síntese e a caracterização de compósitos com o propósito de investigar as propriedades resultantes da possível sinergia obtida a partir da interação entre dois óxidos nanoestruturados. Este trabalho teve como objetivo a síntese e a caracterização de compósito nanoestruturado formado de dois óxidos multifuncionais: o óxido de zinco e o dióxido de titânio. Para a síntese foram utilizados o acetato de zinco dihidratado e o isopropóxido de titânio para a obtenção do ZnO e do TiO₂, respectivamente. O compósito foi obtido pelo Método Poliol a partir da interrupção momentânea da síntese dos óxidos isolados seguido da mistura das soluções. O compósito, assim como os óxidos sintetizados isoladamente, foram caracterizados por difração de raios X (DRX), análises térmicas (TG/DTA), medidas de adsorção de gás nitrogênio (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção de luz na região do ultravioleta, visível e infravermelho, espectroscopia Raman. O compósito formado pelo Método Poliol apresentou o ZnO na forma aglomerado, porém nanoestruturado, e o TiO₂ após tratamento térmico de 400°C. Foi verificada ainda a presença de resíduos orgânicos nos materiais como sintetizados e glicolato de titânio como intermediário na reação do dióxido de titânio. Nas comparações de comportamento óptico, o compósito como sintetizado formado por ZnO e glicolato de titânio foi o que demonstrou melhor absorção de radiação eletromagnética.

Palavras chave: Método Poliol, óxido de zinco, dióxido de titânio, anatase, nanoestruturas, compósito.

ABSTRACT

The field of nanomaterials has expanded greatly in recent decades mainly due to its special properties. The experiments described in the literature in a wide variety of applications show electrical properties, magnetic, optical and others, extremely improved properties with respect to macroscopic systems. Science e technology are currently working with numerous chemical techniques to achieve oxides and them stands out the Polyol Method to be advantageous and appropriate in the preparation of nanoparticles with various morphologies, size and crystallinity. However, few studies have been done on the synthesis and characterization of composites in order to investigate the resultants properties from possible synergy obtained from the interaction between two nanostructured oxides. This work aimed to the synthesis and characterization nanostructured composites formed by two multifunctional oxides, zinc oxide and titanium dioxide. For the synthesis were used zinc acetate dihydrate and titanium isopropoxide to obtain the ZnO and TiO₂, respectively. The composite was obtained by Polyol from the interruption of the synthesis of single oxides followed by mixing the solutions. The composite, as well as oxides separately synthesized, were characterized by X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTA), measurements of nitrogen gas adsorption (BET), scanning electron microscopy (SEM), UV-VIS and IR absorption spectroscopy and Raman spectroscopy. The composite obtained by the Polyol Method presented ZnO as agglomerate, however nanostructured, and TiO₂ after heat treatment of 400°C. It was also verified the presence of organic waste in the materials as synthesized and titanium glycolate as an intermediate in the reaction of titanium dioxide. A comparison of optical behavior, as synthesized composite formed by ZnO and titanium glycolate, has been the demonstrated that better absorption of electromagnetic radiation.

Key words: Polyol Method, zinc oxide, titanium dioxide, anatase, nanostructures, composite.

Lista de Figuras

Figura 1: Utilização das principais fontes de energia no mundo.(INTERNATIONAL ENERGY AGENCY apud COSTA, 2011).	18
Figura 2: Polimorfos anatase, rutila e bruquita, respectivamente.(http://www.geocities-.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html).	20
Figura 3: Estrutura hexagonal tipo Wurtzita para ZnO. (http://www.geocities-.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html).	22
Figura 4: Lei de Bragg. (CALLISTER, 2008).	33
Figura 5: Equipamento de termogravimetria. (http://www.analisestermicas.Com.br/UFG/minicursoUFG.pdf).	36
Figura 6: Curva de DTA ilustrando um evento exotérmico e um endotérmicos.(http://www.analisestermicas.com.br/UFG/minicursoUFG.pdf).	38
Figura 7: Tipos de Isotermas de Adsorção de Gás. (PORPINO, 2009).	40
Figura 8: Tipos de curvas de histerese (SING <i>et al.</i> apud PAIM, 2007).	41
Figura 9: Principais instrumentos de um microscópio eletrônico de varredura.(http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/microscopio/microscopia-eletronica-de-varredura.php).	46
Figura 10: Diagrama de um espectrofotômetro Raman. (LOPES, 2005).	48
Figura 11: Espectro Raman para amostra de ZnO. (REDDY <i>et al.</i> , 2011)	49
Figura 12: Esquema geral de espalhamento da luz. (de FARIA, 1997)	52
Figura 13: Diagrama de um espectrofotômetro com transformada de Fourier. (VIVAS, 2007).	53
Figura 14: Espectro infravermelho para (a) glicolato de titânio, (b) TiO ₂ anatase, (c) e (d) TiO ₂ rutilo. (LI, <i>et al.</i> , 2009).	54
Figura 15: Esquema básico de um espectrofotômetro (RISSER <i>et al.</i> apud VIVAS, 2007).	58
Figura 16: Fluxograma de síntese para obtenção do ZnO e TiO ₂ pelo Método Poliol.	62
Figura 17: Fluxograma de síntese para obtenção do compósito ZnO-TiO ₂ pelo Método Poliol.	64

Figura 18: Difratoograma do ZnO preparado pelo processo Poliol.	66
Figura 19: Difratoograma do glicolato de titânio obtido pelo processo Poliol.	66
Figura 20: Difratoograma da amostra de TiO ₂ anatase obtido pelo processo Poliol.	67
Figura 21: Difratoograma do compósito P0 sintetizado por Poliol.	68
Figura 22: Difratoograma do compósito P200 sintetizado por Poliol.	68
Figura 23: Difratoograma do compósito P300 sintetizado por Poliol.	69
Figura 24: Difratoograma do compósito P400 sintetizado por Poliol.	69
Figura 25: Difratoograma do compósito P600 sintetizado por Poliol.	70
Figura 26: Difratoograma do compósito P850 sintetizado por Poliol.	71
Figura 27: Difratoograma do compósito P1000 sintetizado por Poliol.	71
Figura 28: Complexo do tipo cadeia formado pelo etilenoglicol e titânio (JIANG <i>et al.</i> , 2004).	72
Figura 29: Curvas TG/DTA do compósito como sintetizado.	76
Figura 30: Curvas TG/DTA do compósito P400.	77
Figura 31: Curvas de histerese para ZnO, TiO ₂ anatase e compósitos P0 e P400.	78
Figura 32: Curvas de distribuição de tamanho de poros dos materiais obtidos pelo Método Poliol.	80
Figura 33: Micrografia da amostra de ZnO para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.	83
Figura 34: Micrografia da amostra de glicolato de titânio para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.	84
Figura 35: Micrografia da amostra de TiO ₂ anatase para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.	85
Figura 36: Micrografia da amostra do compósito P0 para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.	86
Figura 37: Micrografia da amostra do compósito P400 para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.	87

Figura 38: Espectro Raman para o glicolato de titânio. (PRYIA <i>et al.</i> , 2009).	89
Figura 39: Espectro Raman para o ZnO, glicolato de titânio e compósito P0 obtidos pelo Método Poliol.	90
Figura 40: Espectro Raman para o ZnO, TiO ₂ anatase e compósito P400 obtidos pelo Método Poliol.	91
Figura 41: Espectro infravermelho para o ZnO obtido do Método Poliol.	95
Figura 42: Espectro infravermelho para o glicolato de titânio obtido do método poliol.	95
Figura 43: Espectro infravermelho para TiO ₂ anatase obtido do Método Poliol.	96
Figura 44: Espectro infravermelho para o compósito P0 obtido do Método Poliol.	96
Figura 45: Espectro infravermelho para o compósito P400 obtido do Método Poliol.	97
Figura 46: Espectro de absorção UV-VIS para amostras de ZnO, glicolato de titânio e anatase.	100
Figura 47: Espectro de absorbância UV/VIS para pós de ZnO obtidos pelos solventes (a) etilenoglicol, (b) dietilenoglicol e (c) tetraetilenoglicol. (CHIENG <i>et al.</i> , 2012).	101
Figura 48: Espectro de absorbância UV/VIS para amostras de ZnO com diferentes morfologias. (DAKHLAOUI <i>et al.</i> , 2009).	102
Figura 49: Espectro de absorbância UV/VIS para o TiO ₂ com tempos de aquecimento em (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 6 h, (e) 12 h e (f) 24 h. (UEKAWA <i>et al.</i> , 2012).	103
Figura 50: Espectro UV-VIS para amostras de anatase tratadas a (a) 200°C, (b) 250°C e (c) 300°C. (SHIRKE <i>et al.</i> , 2011).	104
Figura 51: Espectro de absorção UV-VIS para amostras dos compósitos poliol tratados entre 200 a 1000°C, e o compósito como sintetizado P0.	105
Figura 52: Espectro de absorção UV-VIS obtido para o ZnO, glicolato de titânio, a fase anatase, e para os compósitos P0 e P400.	107
Figura 53: Espectro de absorbância para ZnO, TiO ₂ e compósitos ZnO/TiO ₂ . (IRIMPAN <i>et al.</i> , 2008a).	108

Figura 54: Espectro UV/VIS e <i>gap</i> óptico do ZnO, glicolato de titânio e TiO ₂ anatase obtidos pelo Método Poliol.	109
Figura 55: Espectro UV/VIS e o <i>gap</i> óptico dos compósitos P0 e P400.	110
Figura 56: Espectro UV/VIS e o <i>gap</i> óptico do compósito P0 a P1000.	111
Figura 57: Espectro infravermelho do ZnO como sintetizado e tratado a 200°C.	113
Figura 58: Espectro UV/VIS para o ZnO como sintetizado e tratado a 200°C.	114
Figura 59: Espectro infravermelho de anatase tratada a 400°C por 30 min e por 4 h.	115
Figura 60: Difractograma para anatase tratada a 400°C por 4 horas.	115
Figura 61: Espectro UV/VIS para anatase tratada a 400°C por 30 min e por 4 h.	116
Figura 62: Espectro infravermelho para o compósito P400 e após mais 4 h a 400°C.	117
Figura 63: Espectro UV/VIS para o compósito P400 e após 4 h a 400°C.	117

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação de poros segundo seu diâmetro. (TEIXEIRA <i>et al.</i> , 2001).	44
Tabela 2: Parâmetros de rede do ZnO e TiO ₂ fornecidos pelas fichas cristalográficas.	73
Tabela 3: Valores de tamanho médio de cristalito para os materiais sintetizados.	74
Tabela 4: Volume de poros, área superficial e distribuição de tamanho dos poros.	80
Tabela 5: Frequência de ativos Raman para o ZnO obtido por Poliol.	92
Tabela 6: Frequência de ativos Raman para o TiO ₂ anatase obtido por Poliol.	92
Tabela 7: Bandas de absorção infravermelho para os materiais obtidos pelo Método Poliol.	98
Tabela 8: Valores de <i>gap</i> encontrados para as amostras sintetizadas.	111

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	Dióxido de titânio	20
2.2	Óxido de zinco	21
2.3	Compósito ZnO-TiO ₂	23
2.4	Síntese via Método Poliol	24
3.	OBJETIVO	31
4.	TECNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
4.1	Difração de raios X	32
4.2	Método do Pó	33
4.3	Análises térmicas	34
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	35
4.3.2	Análise Térmica Diferencial (DTA)	37
4.4	Caracterização por adsorção de gás	38
4.4.1	Isotermas de adsorção	39
4.4.2	Histereses das isotermas	41
4.4.3	Determinação de área superficial	42
4.4.4	Distribuição de tamanho de poros	43
4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.6	Espectroscopia Raman	47
4.6.1	Espalhamento Raman	50

4.7	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	52
4.7.1	Lei de Hooke	55
4.8	Espectroscopia de absorção na região ultravioleta e visível	57
4.8.1	Lei de Beer-Lambert	59
5.	EXPERIMENTAL	61
5.1	Síntese do ZnO e TiO ₂ pelo Método Poliol	61
5.2	Síntese do Compósito ZnO-TiO ₂ pelo Método Poliol	63
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	65
6.1	Difratometria de raios X	65
6.2	Análises térmicas (TG/DTA) dos compósitos	75
6.3	Medidas de adsorção de nitrogênio (N ₂)	78
6.4	Análises de MEV	81
6.5	Medidas de espectroscopia Raman	88
6.6	Medidas de espectroscopia Infravermelho	93
6.7	Medidas de espectroscopia de absorção UV-VIS	99
6.8	Influências do tratamento térmico na absorção infravermelho e UV/VIS	112
7.	CONCLUSÃO	118
	TRABALHOS FUTUROS	120
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121
	ANEXO 1 – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS	129

1 INTRODUÇÃO

Embora Richard Feynman, em 1959, tenha, em seu discurso na Sociedade Americana de Física, evocado as possibilidades da nanotecnologia em 1960, somente cerca de 20 anos depois a comunidade científica inicia o desbravamento desta tecnologia que consiste na manipulação, fabricação e aplicação de nanoestruturas.

Na área de nanomateriais, o desenvolvimento se iniciou com a síntese de nanotubos de carbono seguido da preparação de outros metais elementares e óxidos, sendo o entendimento de seus fenômenos e propriedades relacionadas à Física e à Química Quânticas.

As pesquisas que perseguem novas alternativas de geração de energia para um crescimento sustentável e limpo indicam que nanoestruturas cerâmicas e poliméricas desempenham importantes funções semicondutoras em células fotovoltaicas e sensibilizadas por corantes, ambas fundamentadas na absorção da radiação solar. Estes dispositivos geradores de energia não emitem gases e nem produzem ruídos, podendo ser adaptados em qualquer edificação sem a necessidade da disponibilidade de novas áreas. (WEHR, 2011).

Particularmente o território brasileiro é submetido a altos índices de incidência de energia solar, embora a sua matriz energética se concentre em centrais hidrelétricas, cujas construções implicam em destruição de enormes biomas terrestres. Apenas nas regiões norte e nordeste predominam a utilização de células fotovoltaicas, porém apenas focada para atender comunidades isoladas desprovidas de rede elétrica. (ANEEL, 2010).

A troca e disseminação de outra matriz geradora de energia, tal como as células fotovoltaicas está, entretanto, condicionada ao desenvolvimento de uma tecnologia nacional de geração de energia limpa que seja eficiente e economicamente competitiva em todo mundo. (DE GOUVELLO *et al.*, 2003).

Nas últimas décadas a demanda energética mundial e as emissões de CO₂ por combustíveis fósseis praticamente dobraram, de 4.676 para 8.428 Mtep (milhões de tonelada equivalente de petróleo) e 15.643 para 29.381, no período de 1973 a

2008, respectivamente. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2010 apud COSTA, 2011).

Atualmente divulga-se que a radiação solar incidente na Terra corresponde a 10.000 vezes a energia consumida pela população mundial. Sendo assim, a exposição de células solares tendo 10% de eficiência, sobre 0,1% da superfície da Terra satisfaria perfeitamente as necessidades desta população. (GRATZEL, 2001).

A Figura 1.1 exibe as principais fontes de energia utilizadas atualmente em escala mundial.

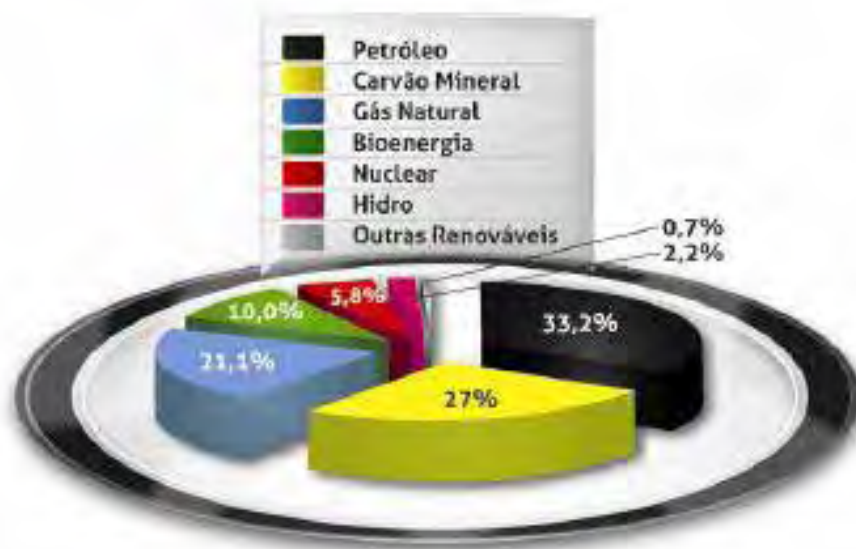


Figura 1.1: Utilização global das principais fontes de energia. (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY apud COSTA, 2011).

Além do fator poluidor, deve-se ainda considerar a escassez das fontes energéticas não renováveis, as quais estarão sujeitas à extinção em médio prazo. As fontes renováveis como a energia eólica, energia maremotriz, biomassa, biogás, biodiesel e, sobretudo a energia solar, devem ser mais exploradas visto a insuficiência energética que viveremos em breve.

Entre os óxidos multifuncionais mais estudados pode-se destacar o dióxido de titânio e o óxido de zinco que figuram como peças chaves no desenvolvimento de dispositivos para novas aplicações tecnológicas.

Ao longo das últimas décadas foram desenvolvidas diversas técnicas químicas e físicas para a obtenção destes óxidos com propriedades intrínsecas potencializadas.

A Redução Carbotérmica é um desses métodos e se utiliza da evaporação de óxidos misturados a algum tipo de carbono (grafite, nanotubos de carbono, negro de acetileno) para proporcionar um melhor crescimento do material ao longo da síntese que ocorre num forno tubular com temperatura e atmosfera controladas. (SAMSONOV, 1973).

A Síntese Hidrotermal também figura como umas das técnicas muito empregadas pela comunidade científica por ser um método para dissolver e recrystalizar compostos, através de reações heterogêneas onde se utiliza água como solvente submetida à alta pressão e temperatura. (KATAOKA, 2011).

Utiliza-se ainda a síntese por Co-precipitação onde o material é obtido pela precipitação de uma espécie inicialmente solúvel na solução. (PANDURANGAPPA, *et al.*, 2010).

O método de Precursores Poliméricos, mais conhecido como Pechini, também é muito estudado pela possibilidade de obtenção de cerâmicas através de tratamentos térmicos em uma resina polimérica obtida por seguidas reações de poliesterificação de um complexo metálico quelato. (COSTA *et al.*, 2007).

Outras importantes técnicas utilizadas na preparação de nanomaterias são o Processo Sol-gel e o Método Poliol. Ambas baseadas em reações sucessivas de hidrólise e policondensação.

Todas estas técnicas têm sido utilizadas na preparação de compostos que são de difícil obtenção por processos convencionais ou para produzir materiais com propriedades diferenciadas.

Este trabalho visou sintetizar, através do Método Poliol, o compósito ZnO-TiO₂ nanoestruturado para comparar as propriedades de absorção eletromagnética com os seus óxidos isolados.

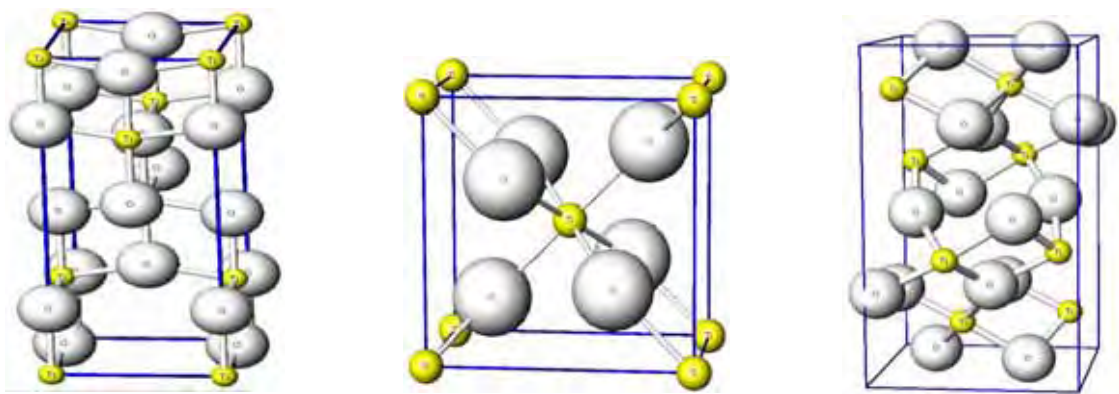
2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Dióxido de titânio

O TiO_2 é um óxido semicondutor do tipo n com um *band gap* de 3,2 eV, possui propriedades ópticas, dielétricas e catalíticas interessantes, adequada para várias aplicações tais como, pigmentos, células solares, fotocatalisadores e fotocondutividade, devido à sua superfície química interessante. (TRIPATHY *et al.*, 2009) (UEKAWA *et al.*, 2003).

Este óxido tem sido considerado útil para numerosas aplicações devido a grande variedade de morfologias, tamanhos e possibilidades de crescimento em planos cristalinos dependendo do processo de obtenção. (YU *et al.*, 2007). Este pode ser sintetizado através de vários métodos como Sol-gel, Processo Hidrotermal, Evaporação Térmica, Deposição Térmica, Hidrólise Oxidativa Anódica e Poliol. (LI *et al.*, 2009).

O dióxido de titânio possui três polimorfos (Figura 2.1) que são conhecidos por anatase, rutila e bruquita. Os dois primeiros possuem estrutura cristalina tetragonal e a outra ortorrômbica. As fases anatase e bruquita podem se transformar em rutila (forma termodinamicamente mais estável) por serem metaestáveis. (SHIN *et al.*, 2005 apud VIANA, 2011).



Figuras 2.1: Polimorfos anatase, rutila e bruquita, respectivamente.
(http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html).

Nestas estruturas cada íon titânio é envolvido por um octaedro distorcido de oxigênio. Pós cristalinos da fase anatase mostram maior atividade fotocatalítica que a fase rutila. Entretanto, para a catálise de decomposição de gases como H_2S , a fase rutila apresentou melhor desempenho. Tais propriedades estão diretamente relacionadas com a forma cristalina deste material. (VIANA NETO, 2006).

A eficiência do TiO_2 em dispositivos tais como sensores de gás e baterias de íon lítio está também relacionada diretamente com a estrutura cristalina, assim como às condições da superfície, ao tamanho e distribuição da porosidade. (XU *et al.*, 2001).

BERSANI *et al.*, (1998) cita que além de uma sensibilidade à umidade e oxigênio, o dióxido de titânio é um material com promissoras propriedades catalíticas e uma alta constante dielétrica, além de ser utilizado em várias aplicações, como por exemplo, capacitores ultrafinos.

O dióxido de titânio é um oxidante forte, com baixa toxicidade, resistência à alta corrosão e com interessantes propriedades fotoquímicas. É amplamente utilizado para degradação e mineralização completa de substâncias tóxicas poluentes no meio ambiente, tendo como diferencial seu baixo custo. (WANG *et al.*, 2009).

2.2 Óxido de zinco

Também classificado como um semicondutor do tipo n, o ZnO é um material de enorme interesse científico e tecnológico que há muitos anos vem se tornando aplicável nas mais diversas áreas. Possui um valor de *band gap* de 3,37 eV e uma estrutura hexagonal cristalina tipo wurtzita, sugerindo um arranjo típico tetraédrico formado por ligações covalentes e hibridização sp^3 (Figura 2.2).

Quando em nanoescala, o óxido de zinco apresenta efeitos de impurezas e defeitos nativos que se tornam muito mais comuns do que normalmente se encontra neste material. Fato este especialmente ligado à alta razão superfície-volume, sendo os defeitos de superfície os responsáveis pelo diferencial nas propriedades óptico-eletrônicas. (LIN *et al.*, 2007).

Nanocristais de ZnO possuem grande energia de éxcitons (60 meV) e transições eletrônicas especiais que são de grande interesse para a área da nanotecnologia. Este material possui altas atividades ópticas, luminescentes e suas propriedades elétricas podem ser alteradas com processos de dopagem. (CAMPOS, 2006) (DANTAS, 2008).

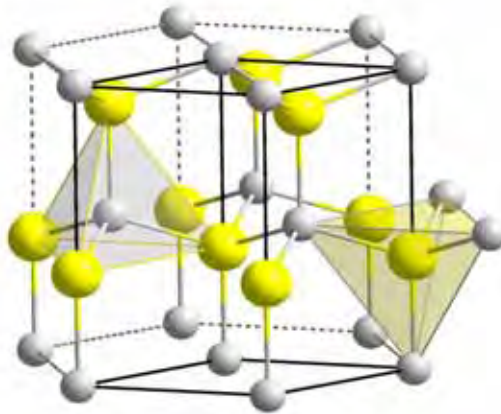


Figura 2.2: Estrutura hexagonal tipo Wurtzita para ZnO.
(http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html).

O ZnO é um material atrativo para dispositivos eletrônicos em nanoescala devido a mobilidade eletrônica relativamente alta em sua larga banda, além de poder ser dopado e atuar tanto como semicondutor do tipo n como do tipo p. (COSTA, 2011).

É um material versátil, com aplicações eletrônicas, ópticas, farmacêuticas e cosméticas, tendo destaque como emissor e detector de UV. Este tem sido utilizado também em sensores químicos, células solares e processos de fotocatalise. (HOSONO *et al.*, 2004) (KRISHNAN *et al.*, 2005) (DAKHLAOUI *et al.*, 2009).

Nanoestruturas de ZnO têm sido consideradas ainda para aplicações em dispositivos óptico-eletrônicos de baixa voltagem e de curto comprimento de onda (368 nm) e, até mesmo em dispositivos spintrônicos (dispositivos que exploram o sentido do giro dos elétrons). (ALIM *et al.*, 2005).

Entretanto, para se obter óxidos com propriedades interessantes para novos dispositivos deve-se controlar a estrutura e microestrutura (qualidade de superfície, forma e tamanho) do material. (DAKHLAOUI *et al.*, 2009).

Diferentes métodos de síntese foram criados para desenvolver novos materiais, incluindo a técnica Sol-gel, Síntese de Microemulsão, Decomposição Termal de Compostos Orgânicos, Sonoquímica, Síntese de Microondas Assistida, Precipitação Direta, Método Poliol, entre outras mais. (HONG *et al.*, 2006).

Vantagens como baixo custo, não toxicidade e estabilidade, também tornam o ZnO um óxido semicondutor muito promissor. (IRIMPAN *et al.*, 2008b).

2.3 Compósito ZnO-TiO₂

Um material multicomponente que apresenta propriedades intrínsecas modificadas em relação a seus componentes individuais é chamado de compósito. (KIRK-OTHEMER, 2000 apud VIANA, 2011).

Quando um dos componentes desse material possui dimensões nano e apresenta propriedades modificadas devido à esta escala de tamanhos, é chamado nanocompósito. Quando sua matriz é um óxido cerâmico, recebe o nome de CMC (compósito matriz-cerâmico). (KIRK-OTHEMER, 2000 apud VIANA, 2011).

Alguns estudos para ampliar a eficiência catalítica destes óxidos têm sido realizados com o emprego de dopagens de diversos tipos de ânions (N, S, Cl, e Br) ou cátions (Gd, V, Cu, Sn, Fe, Cr, Co, Mo etc.), sendo alguns bem sucedidos. Estas dopagens são testadas para reduzir o *gap* de energia e aumentar a absorção na luz visível. (WANG *et al.*, 2009).

Entretanto, alguns destes dopantes podem formar níveis isolados dentro do *gap* de energia, capturar elétrons e levar à efeitos adversos nas propriedades fotocatalíticas. Outra estratégia de aperfeiçoamento destas propriedades é o aumento da eficiência de separação dos elétrons dos buracos, de maneira a minimizar sua recombinação. Os elétrons e buracos formados durante a fotoexcitação do TiO₂ recombinaem muito rápido (aproximadamente 10ns), o que faz com que somente uma fração destes portadores de carga sejam úteis para a

fotoreação. Quando o dióxido de titânio é misturado com outro semicondutor cuja banda de condução está em um potencial menor, os elétrons presentes na banda de condução deste podem ser transferidos para o segundo semicondutor e a taxa de recombinação decresce. (SASIKALA *et al.*, 2009).

Um estudo da combinação do TiO_2 com o SnO_2 foi feito por Sasikala *et al.* (2009). De acordo com este estudo, óxidos mistos possuem melhor atividade comparados ao TiO_2 puro sintetizado pelo mesmo método. Porém, a atividade decresce para proporções de SnO_2 muito altas.

A redução do *gap* para compósitos óxidos também pode ocorrer graças ao deslocamento da parte superior da banda de valência e da parte inferior da banda de condução devido a um aumento da concentração dos portadores de carga resultando em uma melhor interação portador-portador e por possíveis distorções na rede cristalina. (IRIMPAN *et al.*, 2008a).

Nos últimos tempos, numerosos estudos têm tido como foco os sistemas desordenados, pois propriedades ópticas interessantes são observadas em casos em que nanopartículas são incorporadas a uma matriz amorfa. Este efeito importante ocorre em sistemas de *gap* grande como o ZnO. (GOLDENBLUM *et al.*, 2006).

2.4 Síntese via Método Poliol

Há alguns anos, pesquisas indicaram que a obtenção de compostos inorgânicos (metais, hidróxidos e óxidos) são obtidos com facilidade através do Método Poliol devido as inúmeras propriedades dos poliálcoois.

O método consiste na dissolução de sais precursores em meio alcoólico sob refluxo numa dada temperatura. Devido à alta polaridade, os polióis, agem como solventes para o precursor inorgânico e em seguida quando atingem o ponto de ebulição, agem como meio de crescimento para as partículas. (FELDMANN, 2005).

Neste processo, poliol é o termo geral referido aos poliálcoois com alta temperatura de ebulição e capacidade de dissolver sais inorgânicos. (ALBONETTI *et al.*, 2007).

A rota Poliol tem sido amplamente aplicada devido ao potencial redutor dos poliálcoois. O solvente industrial popular etilenoglicol (EG), é o mais simples poliol e tem sido largamente empregado como agente redutor para síntese de metais e semicondutores nanoestruturados. (JUNWU *et al.*, 2007).

Outros autores relatam a preferência pelo dietilenoglicol dentre os polióis, por sua capacidade de produzir formas uniformes e pela distribuição estreita do tamanho das partículas. (IRIMPAN *et al.*, 2008a).

Estudos anteriores demonstraram que o Método Poliol é vantajoso e adequado na preparação de óxidos com partículas esféricas de 30-250 nm e os materiais obtidos ao final do refluxo seguido da lavagem são em geral altamente cristalinos. Em alguns casos sua cristalinidade é alcançada após aquecimento em temperatura relativamente baixa. Nesta via ainda é possível controlar e orientar o tamanho da partícula resultante. (FELDMANN, 2000).

Experimentos revelaram que o tamanho do cristal e sua morfologia estão diretamente relacionados com a temperatura de reação e o tipo de precursor metálico. (ALTINÇEKIÇ *et al.*, 2008). Outros fatores que influenciam o produto final são a atmosfera, a presença de compostos de proteção (além das moléculas de poliol), a quantidade de água presente na solução, a utilização de um agente de redução extra ou de um agente passivante e a temperatura de aquecimento durante o refluxo (COUTO *et al.*, 2007).

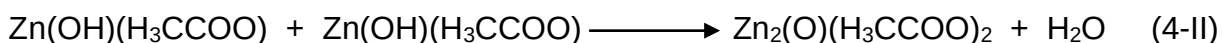
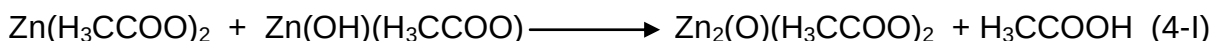
Partículas metálicas com morfologia e tamanhos controlados são formadas pela ausência de água no sistema, ocorrendo redução do precursor. As equações (1) e (2) descrevem o processo:



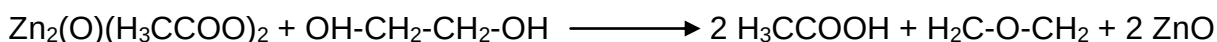
Neste processo, o etilenoglicol forma um aldeído (etanal) que por sua vez reage com um íon do sal precursor dissociado, produzindo assim outro composto de grupamento funcional cetona, o elemento metálico e liberando dois íons H^+ .

A presença de água resulta numa reação de hidrólise, formando óxidos por meio de polimerização inorgânica. A razão de água presente no processo influi na taxa das principais reações químicas, promovendo uma concorrência entre elas.

Especificamente no caso do precursor metálico acetato de zinco dihidratado observa-se que o processo de hidrólise e condensação ocorre conforme as equações (3) e (4) (LEE *et al.*, 2008).



A reação de hidrólise entre o acetato de zinco e a molécula de água inicialmente produz o composto hidróxiacetato de zinco como intermediário. Na sequência a reação de condensação pode ocorrer entre a espécie hidrolisada e o acetato de zinco ou somente entre dois compostos da espécie hidrolisada, resultando no composto óxiacetato de zinco. O processo de nucleação do ZnO ocorre após sucessivas reações de hidrólise e condensação e abaixo é apresentada um esquema reacional que talvez possa ilustrar esse processo.



O óxiacetato de zinco formado reagiria com as moléculas de etilenoglicol formando ácido acético, epóxi-etano (que é um precursor em sínteses para a produção de etilenoglicol) e por fim o óxido de zinco.

Em 2006, Wang *et al.* sintetizaram partículas esféricas de ZnO através do aquecimento de acetato de zinco dihidratado e dietilenoglicol a 160°C por 1 hora. Após o resfriamento da solução ocorreu precipitação e o material foi separado por

centrifugação, lavado com etanol e seco a 100°C. As partículas de ZnO como sintetizadas foram recozidas em diferentes temperaturas em ar por 2 horas. Resultados desse estudo com teste de fotoluminescência mostraram diferentes emissões de luz pelas partículas do óxido que variavam de acordo com a temperatura de recozimento. Em altas temperaturas observou-se emissão de luz amarela (950°C) e a temperaturas mais baixas (500°C) luz verde, atribuindo-se essas emissões a transição de elétrons fotoexcitados da banda de condução para buracos.

Lee *et al.* (2008) descreveram a preparação de ZnO pela utilização de polivinilpirrolidona dissolvida em etilenoglicol, o que evita aglomeração das partículas. Esta solução, misturada ao acetato de zinco dihidratado e água deionizada a temperatura ambiente, foi submetida a um reator equipado com condensador de refluxo em temperatura de 180°C. Após a obtenção de uma solução de aspecto leitoso, o processo de remoção das partículas segue com centrifugações e lavagens com metanol. O mesmo processo de refluxo foi repetido, entretanto adicionando água ao acetato de zinco em ebulição através de uma seringa com taxa de 1 ml/s. A caracterização das amostras em ambos processos revelou nanoestruturas com diferentes formas em virtude da adição de água, taxa de hidratação e concentração do acetato, bem como afetaram diretamente a taxa de hidrólise e condensação do meio.

Em um estudo sobre atividade catalítica, Hong *et al.* (2006), demonstraram a possibilidade da obtenção de ZnO nanométrico através da dissolução de acetato de zinco dihidratado, carbonato de amônia em água e polietilenoglicol. A mistura foi agitada e seu precipitado lavado, filtrado em água e etanol, sendo logo após seco sob vácuo. Na sequência dividiu-se o precipitado em duas partes, sendo uma moída e calcinada a 450°C e a outra misturada a 1-butanol, seca e também calcinada. As nanopartículas obtidas dos dois processos foram recobertas com uma sílica fina amorfa e os autores concluíram que isso poderia aumentar a dispersão e reduzir a aglomeração das partículas, entretanto o revestimento reduziu significativamente a atividade fotocatalítica em relação ao óxido isolado.

Pós nanoestruturados de óxido de zinco foram sintetizados por Dakhlaoui *et al.* (2009) através da dissolução de acetato de zinco dihidratado, hidróxido ou acetato de sódio trihidratado em água destilada e poliol (dietilenoglicol, etilenoglicol ou polietilenoglicol). A solução foi aquecida por 4 horas sob agitação mecânica e o

precipitado obtido foi centrifugado, lavado com etanol e acetona várias vezes e seco sob vácuo. Com as medidas de DRX, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, os autores puderam evidenciar uma diversidade morfológica obtida pelo processo poliol, além de boa cristalinidade, boa dispersão e ausência de aglomeração macroscópica.

Em 2009, Wang *et al.* estudaram a formação de nanocristais de óxido de titânio na forma anatase com dopagem de níquel. A síntese foi feita com dietilenoglicol, tetraisopropóxido de titânio, cloreto de níquel e água deionizada num condensador de refluxo por tempo determinado. Após secagem do precipitado separado por centrifugação, os autores observaram um material ultrafino com estrutura porosa de 2-5 nm numa cadeia Ti-O-Ni. Este estudo demonstrou uma eficiente dopagem e o material apresentou uma maior área superficial, redução em seu *gap* e consequentemente uma maior atividade fotocatalítica quando comparado com o óxido isolado.

Amostras de TiO₂ foram preparadas por Mohamed *et al.* (2008) em condições hidrotermais com o emprego de polióis como xilitol, glicose e sorbitol, dissolvidos em água destilada, tetracloreto de titânio e acetilacetona. Também realizaram a síntese de óxido de titânio-vanádio através da dissolução de meta-vanadato de amônio em solução aquosa de ácido oxálico junto aos mesmos polióis e tetracloreto de titânio. Em ambos os estudos as soluções obtidas receberam tratamento térmico em autoclaves e o material obtido foi em seguida seco. A síntese proporcionou principalmente a obtenção desses materiais com estrutura micro-mesoporosa e ampla ordenação molecular através da cristalização hidrotermal dos polióis.

Em seus estudos com óxidos mistos TiO₂-SnO₂, Sasikala *et al.* (2009) sintetizaram pelo Método Poliol modificado TiO₂ puro, onde titânio metálico foi dissolvido em HCl e submetido a evaporação para maior concentração. A solução obtida foi misturada a etilenoglicol e submetida a refluxo na temperatura de 100°C. Em seguida se adicionou uréia e a temperatura foi elevada a 180°C para obter a precipitação de Ti³⁺. O precipitado foi lavado com acetona, álcool etílico e depois seco em forno a 100°C seguido de calcinação em ar a 500°C. O estudo mostrou que o SnO₂ altamente disperso em nanopartículas de TiO₂ e catalisadores como Pd, pode proporcionar uma melhor atividade catalítica para geração de hidrogênio.

Uekawa *et al.* (2003) pesquisaram a formação de um gel de TiO₂ contendo partículas de anatase e/ou rutila utilizando o processo poliol. Os pesquisadores

prepararam uma solução com H_2O_2 e tetraisopropóxido de titânio que se tornou marrom clara pela formação do composto peróxido-Ti. Uma solução de diluição formada pelos polióis etilenoglicol, glicerina, eritritol e d-manitol foi preparada e adicionada à solução que foi aquecida por 24 horas. O gel formado no aquecimento foi removido com água destilada e seco. Neste trabalho concluiu-se que a concentração da solução diluída de poliol contribui para uma maior área superficial específica e que a utilização de d-manitol em baixas concentrações prejudicava a estrutura e a superfície do TiO_2 .

Li *et al.* (2009) sintetizaram TiO_2 (anatase e rutila) através do aquecimento a 400°C de glicolato de titânio em ar e em outro momento no vácuo. O material foi obtido pelo aquecimento de uma mistura de butóxido de titânio e etilenoglicol a 170°C por 2 horas. Após resfriamento, formou-se um floculado branco que foi centrifugado e lavado com água deionizada e etanol, formando um precipitado que foi seco, para então receber o tratamento térmico. O processo de crescimento e automontagem das microestruturas de TiO_2 se deve principalmente ao processo de desidratação e carbonização de grupos orgânicos do glicolato de titânio no vácuo.

Nanopartículas de TiO_2 nas fases anatase e rutila foram sintetizadas por Tripathy *et al.* (2009) via Método Poliol, através de uma mistura com proporções definidas de isopropóxido de titânio, acetona e etilenoglicol. Uma emulsão branca foi conseguida após vigorosa agitação e reservada por 24 horas. Água deionizada foi adicionada como agente hidrolisante gerando uma lenta precipitação na solução, que foi então filtrada a vácuo e seca a 80°C . Sinterizações de 300 a 1000°C revelaram as fases citadas, que mostraram grandes áreas superficiais e atividade catalítica, com maior eficiência para a fase anatase.

Irimpan *et al.* (2008a) produziram nanocompósitos de ZnO-TiO_2 através de síntese química coloidal, na qual foram misturados quantidades específicas de colóides de ZnO e TiO_2 . Diferentemente do TiO_2 que foi sintetizado por hidrólise, o ZnO foi obtido pelo método modificado de precipitação por poliol. Este método consistiu em dois processos de hidrólise, sendo o primeiro entre acetato de zinco dihidratado e dietilenoglicol sob aquecimento até 120°C . A solução obtida foi centrifugada e seu sobrenadante foi decantado e reservado. A segunda reação de hidrólise foi feita nas mesmas características da anterior, entretanto próximo da temperatura de 120°C , o sobrenadante reservado foi adicionado e mantido sob agitação por 1 hora para que se formasse um colóide monodisperso estável de ZnO .

Caracterizações das propriedades ópticas e espectrais concluíram que o nanocompósito ZnO-TiO₂ é um material potencial para emissão de luz em dispositivos ópticos não-lineares.

A justificativa deste trabalho se baseou principalmente na possibilidade de se criar novos materiais, como nanocompósitos que exibam propriedades diferenciadas daquelas observadas em seus constituintes isolados, a fim de testá-los futuramente como alternativas em tecnologias de vanguarda como células fotovoltaicas e fotocatalise.

3 Objetivos do trabalho

O trabalho aqui apresentado visou sintetizar através do Método Poliol o compósito ZnO/TiO₂ nanoestruturado e caracterizá-lo estruturalmente quanto às propriedades ópticas relevantes para a sua utilização em geração de energia. O estudo foi realizado visando o menor custo de obtenção do compósito e por isso concentrou as análises nos materiais como sintetizados ou tratados termicamente em baixas temperaturas.

4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.1. Difração de raios X

Com uma ordem de 10^{-10} m, os raios X são radiações eletromagnéticas que podem ser produzidas de quatro maneiras: por exposição de uma substância a um feixe primário de raios X para gerar um feixe secundário de fluorescência de raios X, uso de fonte radioativa que pelo processo de decaimento gera raios X, uma fonte de radiação síncrotron e o bombardeio de um alvo metálico com um feixe de elétrons de alta energia que é comumente usado na difratometria. (SKOOG *et al.*, 2009).

Quando os raios X atingem alguma amostra, ocorre sua interação com os elétrons deste material, ocasionando um espalhamento que pode ter interferências construtivas ou destrutivas, dependendo de algumas particularidades que são regidas pela lei de Bragg.

Incidindo sobre a superfície de um determinado cristal sob um ângulo θ , os raios X são parte espalhados e parte não-espalhados pelos átomos de superfície. A parte não-espalhada segue passando pelas camadas subsequentes do cristal, ou seja, pelos seus centros de espalhamentos que caracterizados pelos seus espaçamentos interplanares regularmente ordenados, geram um efeito cumulativo conhecido como difração de raios X. (SKOOG *et al.*, 2009).

Regida pela Lei de Bragg, equação (1), as condições para que ocorra a difração devem respeitar os seguintes aspectos: o tamanho do espaçamento interplanar entre átomos do cristal deve ser aproximadamente de mesmo comprimento de onda da radiação incidente e este espaçamento interplanar deve pertencer a um arranjo geométrico periodicamente ordenado. (SKOOG *et al.*, 2009).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (1)$$

Onde n é um valor inteiro, λ é o tamanho do comprimento de onda do feixe incidente, d é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência da radiação.

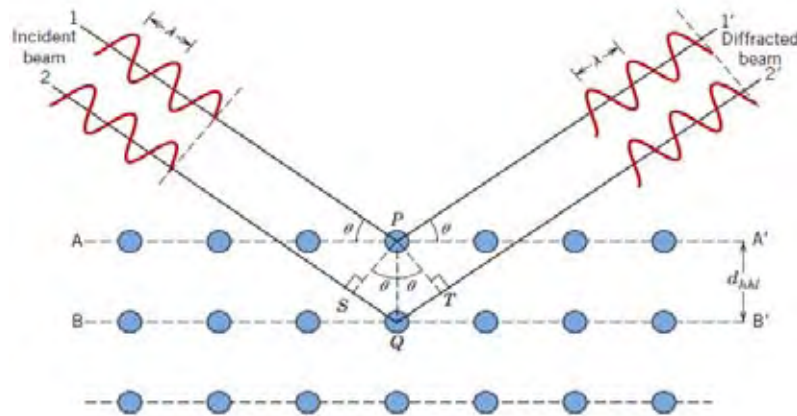


Figura 4.1: Lei de Bragg. (CALLISTER, 2008).

4.2 Método do Pó

Nas análises por difração de raios X, utilizando-se da técnica do pó, evidentemente as amostras deverão estar reduzida a um pó muito fino ou grãos soltos consolidados microscopicamente e então colocados num suporte adequado para receber a incidência de um feixe de raios X monocromático. (CULLITY *et al.*, 2001).

A técnica consiste da análise de um grande número de pequenos e aleatórios cristais orientados em seus respectivos planos, sendo que, esse número de cristalitos deve ser suficientemente grande para dar uma orientação difrativa e criar um padrão de difração. (WILL, 2006).

Criada por Debye, Paul Scherrer e Albert Hull para identificar amostras de uma substância sólida, o método do pó se vale da comparação das linhas de difração com padrões de difração de bancos de dados.

Existem algumas dificuldades e limitações com a difração de pó que podem ser relacionadas com o colapso do espaço tridimensional recíproco do cristalito individual no unidimensional do eixo 2θ , tendo como efeitos resultantes:

sobreposição de picos de difração devido a simetria, sobreposição accidental devido a baixa resolução do experimento, dificuldade em definir o background com precisão e distribuição não aleatória dos cristais na amostra, conhecida como orientação preferencial. (WILL, 2006).

Pode-se também estimar o tamanho médio do cristalito através de uma análise simples de seu difratograma de pó, usando um cálculo de largura a meia altura dos picos correspondentes, utilizando a equação de Scherrer (2):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito em angstroms (Å), K é uma constante relacionada à forma da partícula (esféricas K = 0,9), λ é o comprimento de onda da radiação (Å) e β é a largura a meia altura do pico (radianos).

As análises foram feitas em um difratômetro de raios X RIGAKU DMAX-PC pertencente ao laboratório multiusuário do DF-FC, UNESP Campus Bauru, em temperatura ambiente (~22°C), utilizando fenda para pó, voltagem de 40 kV e corrente no filamento de 20 mA. A radiação usada foi a linha $K\alpha_1$ do cobre, com comprimento de onda 1,5406 Å, e um passo de 0,02 graus, velocidade angular do feixe de raios X de 2 graus/min no modo contínuo e intervalo angular de (2 θ), medindo o intervalo de 10-80 graus. Em seguida os resultados foram convertidos para o formato TXT e plotados utilizando o programa Origin 6.0.

4.3 Análises térmicas

Existem várias técnicas de análise térmicas comumente utilizadas nos meios científicos e todas com o objetivo principal de medir as propriedades físicas de uma substância ou de seus produtos de reação através das variáveis tempo e

temperatura. Estas propriedades podem ser massa, temperatura, entalpia, dimensão, características dinâmicas ou outras.

As mais utilizadas são a Análise Termogravimétrica (TGA), a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Além da variação de peso, análises térmicas por TGA comumente estão acompanhadas por processos de absorção e liberação de energia que são medidos concomitantemente pelas técnicas de DTA e DSC. (MENDHAM *et al.*, 2002).

As análises por DTA e DSC se distinguem porque a primeira é qualitativa e as diferenças de temperaturas são registradas, já a segunda é quantitativa e são medidas as diferenças de energia. Ambas podem ter interferências consideráveis em suas curvas por questões instrumentais como forma, tamanho e atmosfera do forno, sensibilidade do mecanismo de registro, localização do termopar, material do porta amostra, dentre outros. E também por questões pertinentes as características da amostra como tamanho e quantidade, cristalinidade, densidade de empacotamento, condutividade térmica, expansão e compressão, etc. (SKOOG *et al.*, 2009). Neste trabalho foram utilizadas as análises TGA e DTA, que são detalhadas abaixo.

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica analítica de caráter quantitativo, onde a variação da massa da amostra é medida em função do tempo ou temperatura. (GABBOTT, 2008).

A técnica consiste em depositar a amostra sobre uma micro balança sensível (termobalança) contida dentro de um forno com atmosfera controlada, podendo ser submetida a uma taxa de aquecimento constante (medição dinâmica), manter a temperatura constante (medição isotérmica) ou submeter a programas de temperatura não-linear (SCTA) e verificar a variação de sua massa, que é registrada e plotada através de um gráfico de massa ou porcentagem de massa em função do tempo, chamado de termograma ou curva de decomposição química. O termopar,

que indica a variação da temperatura, é colocado próximo à amostra objeto de análise. (SKOOG *et al.*, 2009) (GABBOTT, 2008).

As termobalanças utilizam faixas de 1 a 100 mg e fornecem informações quantitativas das perdas de massa com variações muito pequenas podendo chegar até 0,1 µg. Os fornos geralmente trabalham com taxas de aquecimento de 0,1°C/min a 100°C/min e podem aquecer desde a temperatura ambiente até 1600°C. Um procedimento comum nestas análises térmicas é purgar o forno com gás nitrogênio ou argônio para precaver a oxidação da amostra. Mudanças na atmosfera são muito importantes, pois desenvolvem um papel que pode ser oxidativo, reativo ou inerte. (SKOOG, 2009) (GABBOTT, 2008).

Os suportes (cadinhos) onde são depositadas as amostras geralmente são feitos de platina, alumínio ou alumina, com preferências para o primeiro por ser inerte e de fácil limpeza. Um software característico controla todas as informações e operações nestes tipos de equipamentos, desde a tara do cadinho, pesagem, bem como o aquecimento e resfriamento, deixando todo o processo automático. (SKOOG *et al.*, 2009). Abaixo é ilustrado pela figura 4.2 um aparelho de termogravimetria segundo seus principais componentes.

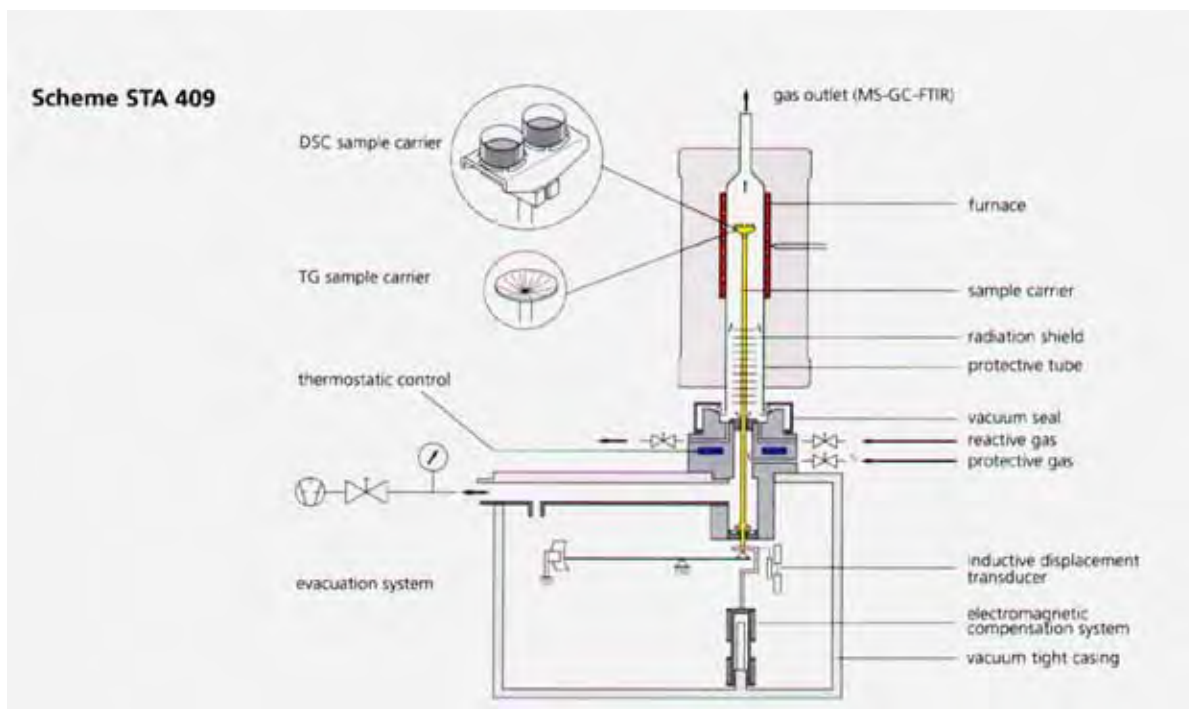


Figura 4.2: Equipamento de análise térmica diferencial e gravimétrica. (Manual – STA 409C Netzsch – TG/DTA e DSC/TGA).

Diferentes fatores podem influenciar na perda, bem como no ganho de massa em determinada amostra, e dentre muitos aspectos possíveis, podemos destacar: evaporação de constituintes voláteis, dessorção e adsorção de gases, oxidação de metais, decomposição oxidativa de substâncias orgânicas, reações química heterogêneas, etc. (GABBOTT, 2008).

4.3.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

Diferentemente da termogravimetria, a técnica de análise térmica diferencial (DTA) é qualitativa e se vale principalmente da comparação da amostra em questão com um material inerte de referência (geralmente α -alumina, carvão de silício ou pérolas de vidro), seguindo padrões de aquecimento ou resfriamento lineares em relação ao tempo. (MENDHAM *et al.*, 2002) (SKOOG *et al.*, 2009).

Nesta análise podemos observar as reações químicas ou alterações físicas que são impostas à amostra segundo processos de caráter endotérmico ou exotérmico que podem nos indicar características particulares de sua natureza através da forma e área de seus picos, como cristalinidade, processos de fusão e vaporização, reações de desidratação, reações de natureza oxidativa, polimerização, reações catalíticas, etc. (MENDHAM *et al.*, 2002) (SKOOG *et al.*, 2009).

Nos termogramas de DTA (Figura 4.3) podem ser observados picos máximos resultantes de processos endotérmicos e picos mínimos provenientes de processos exotérmicos, porém quando não há alteração química ou física, não existe diferença de temperatura entre a amostra e a referência neste período de tempo. (MENDHAM *et al.*, 2002) (SKOOG *et al.*, 2009).

Tanto a amostra quanto a referência são colocados em cadinhos de alumínio, situados acima dos termopares que produzem uma tensão de saída que é enviada a um computador que controla a corrente do forno para que a temperatura aumente linearmente. Esses sistemas trabalham com circulação de gás inerte como o nitrogênio, ou reativo como oxigênio ou ar. (SKOOG *et al.*, 2009).

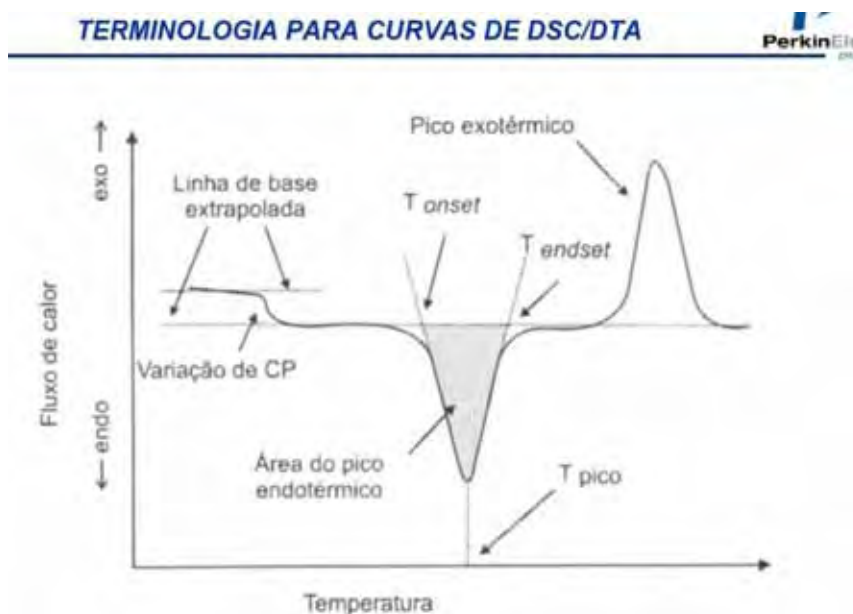


Figura 4.3: Esquema de eventos térmicos e suas terminologias. (Catálogo – Perkin Elmer).

As análises térmicas foram realizadas no laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados do DF-FC, UNESP, Campus Bauru, no equipamento multiusuário STA 409 da NETZSCH sob aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura entre 50 e 1000°C . Ao longo do aquecimento foi utilizado fluxo de nitrogênio de 50 ml/min na câmara da balança e fluxo de ar sintético de 40 ml/min sobre o cadinho da amostra em análise.

4.4 Caracterização por adsorção de gás

Pós e materiais porosos que exibem um tamanho menor que $1\ \mu\text{m}$ possuem características e propriedades muito diferentes quando comparados a um mesmo material sólido em escala macro. Isto está diretamente relacionado à área superficial e porosidade que esses materiais detêm, contribuindo para que exibam mais alta reatividade, solubilidade, adsorção, atividade catalítica. Partículas pequenas em geral também oferecem, quando compactadas, a possibilidade de sinterização em temperaturas mais baixas que aquelas de dimensões maiores que $1\ \mu\text{m}$.

Devido a essas particularidades, estes materiais possuem um número grande de átomos superficiais com ligações químicas desbalanceadas que contribuem para a formação de uma interface sólido/gás.

Podendo apresentar comportamento físico ou químico, o fenômeno da adsorção se distingue pelo fato da ocorrência ou não de fatores que interferem na estrutura ou textura do material pela fixação de moléculas de uma substância chamada adsorvato numa substância adsorvente. (ATKINS *et al.*, 2002).

Na adsorção física (fisissorção) as interações das moléculas na superfície de um sólido são de longo alcance, porém fracas (interações de Van der Waals) e não prejudicam intrinsecamente o material, podendo ser eliminadas pelo processo de dessorção quando o sólido é aquecido. Diferentemente da adsorção química (quimissorção), onde ocorre a formação de ligações químicas iônicas ou covalentes de caráter bem mais forte, devido à reação do adsorvato com átomos, radicais ou íons na superfície do material, conferindo-lhe um difícil processo de reversão. (da NÓBREGA, 2001) (ATKINS *et al.*, 2002).

4.4.1 Isotermas de adsorção

Descrevem a quantidade de gás adsorvido por um sólido através da pressão do gás em equilíbrio sobre o adsorvente a uma temperatura constante, gerando gráficos em forma de curvas. A pressão e a temperatura constantes produzem uma variação θ chamada de isoterma de adsorção. (ATKINS *et al.*, 2002).

As isotermas de adsorção (Figura 4.4) podem ser traduzidas em seis classes de curvas: do tipo I ao V, propostas por Brunauer, Emmett e Teller; e o tipo VI sugerida por Pierce, mostradas esquematicamente. (GREGG *et al.* apud PORPINO, 2009) (SMISEK *et al.* apud PORPINO, 2009).

A isoterma do tipo I representa a adsorção de uma ou algumas camadas, caracterizando sólidos com microporosidade que superam um pouco o diâmetro molecular do adsorvente. O tipo II e IV ocorrem em sólidos não porosos ou com poros de diâmetros grandes, no intervalo de mesoporos e macroporos. (da SILVA, 2005) (PORPINO, 2009).

Na isoterma do tipo III e V estão associados a interações fracas em sistemas contendo macro e mesoporos, onde as moléculas do gás adsorvido têm maior afinidade umas com as outras do que com o próprio sólido prejudicando a análise. (da SILVA, 2005) (PORPINO, 2009). E, finalmente as isotermas do tipo VI elucidam um caso raro de um sólido que possui uma superfície irregular e não porosa.

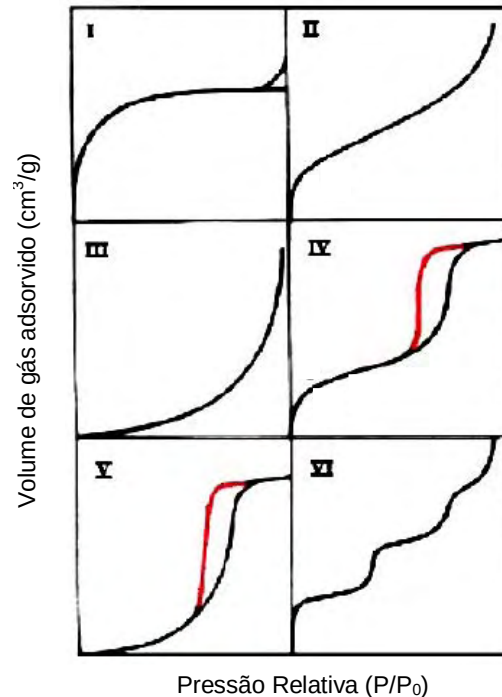


Figura 4.4: Tipos de Isotermas de Adsorção de Gás (PORPINO, 2009).

As Isotermas de adsorção podem ser quantificadas através da equação (3) que mede a quantidade de gás adsorvido em um sólido com composição e textura definidos para valores crescentes de pressão até atingir seu ponto de saturação.

$$V = f \frac{P}{P_0} T \quad (3)$$

Onde V é o volume total das moléculas adsorvidas, T é a temperatura, f é a função de P (pressão de equilíbrio) sobre P₀ (pressão de saturação do gás). A isoterma de dessorção pode ser obtida pelo P₀ através da evaporação do gás adsorvido.

4.4.2 Histereses das isotermas

O fenômeno da histerese (Figura 4.5) é constituído pela diferença entre o processo de condensação e evaporação no sistema, a qual está relacionada com a geometria de seu poro. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), a nomenclatura para os quatro tipos de histereses das isotermas são H1, H2, H3 e H4. (RODELLA, 2001).

A histerese tipo H1 pertence à sólidos de poros regulares aglomerados ou com compactação de partículas esferoidais, com tamanho e arranjo muito uniformes. Histerese tipo H2 é relativa à sólidos com distribuição de tamanho e forma de poros bem acentuados (cilíndricas com estrangulações, tipo garrafa) obtidos da gelificação de soluções e/ou suspensão coloidal. E histereses do tipo 3 e 4 são referentes a sólidos com poros bem estreitos, compressos ou formado pelo arranjo de placas que compõe o adsorvente, onde a morfologia do poro não é bem definida. (da SILVA, 2005).

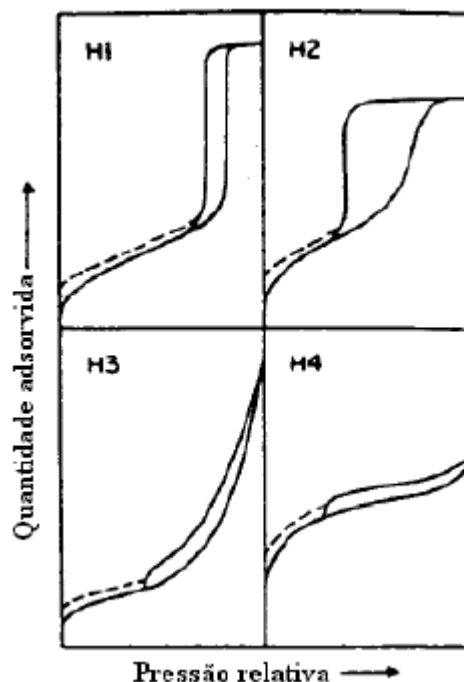


Figura 4.5: Tipos de curvas de histerese (SING *et al.* apud PAIM, 2007).

4.4.3 Determinação de área superficial

Para a determinação da área superficial específica (metros quadrados por grama do adsorvente) e o volume dos poros de um material são utilizadas as isotermas de adsorção física. Complementando a teoria de Langmuir, os químicos Brunauer, Emmelet e Teller, sugeriram um modelo para se obter a área superficial específica utilizando o volume de adsorção gasosa em um sólido sob uma pressão específica através do conceito de adsorção por multicamadas. (BOZANO, 1999) (PORPINO, 2009).

Considerando por meio desta teoria que a monocamada inicial funciona como um substrato para as demais adsorções, pois as forças ativas nas condensações dos gases favorecem a energia de ligação na adsorção de multicamadas moleculares, podemos equacionar a teoria de BET através da equação (4): (BOZANO, 1999) (PORPINO, 2009).

$$V_A = \frac{V_m C_t P}{(P_0 - P) \left[1 + (C_t - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (4)$$

Onde C_t é a constante relacionada ao tamanho do poro, P e P_0 são pressão do gás e sua pressão de saturação respectivamente, V_A é a quantidade de gás adsorvido (ml) e V_m é a quantidade de absorção na monocamada.

O valor de C , concentração da espécie adsorvente, pode ser expresso pela equação (5):

$$C = e^{\frac{q_1 - q_L}{RT}} \quad (5)$$

Onde q_1 é o calor de adsorção da primeira camada, q_L é o calor de liquefação do gás adsorvente, R a constante dos gases e T , a temperatura em Kelvin.

A equação (4) se torna válida apenas para intervalos de pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,35, pois, o modelo BET não leva em consideração a possível heterogeneidade na superfície sólida. Portanto, a forma não aproximada da equação de BET é mais aplicada para dados experimentais podendo determinar o volume da monocamada (V_m) e o C pelo coeficiente linear (a) e angular (b) da reta, segundo as expressões (6): (RODELLA, 2001) (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

$$V_m = \frac{1}{(a + b)} \quad C = \frac{a}{b} + 1 \quad (6)$$

Para a determinação da área superficial específica S_{BET} (área que mede um grama de sólido), deve-se considerar o valor de V_m pela CNTP e adsorção de nitrogênio a 77 K. Assim, estipula-se que esta área represente a superfície recoberta por uma molécula de gás multiplicado pelo número de moléculas contidas em V_m através da equação (7): (RODELLA, 2001).

$$S_{BET} = 4,35V_m \quad (7)$$

4.4.4 Distribuição do tamanho de poros

A área superficial de um sólido está relacionada com a porosidade presente neste material. A adsorção física de gases é um dos métodos mais empregados para a determinação da distribuição de tamanhos de poros. (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

O processo de adsorção gasosa se dá através de uma pressão relativa exercida que provoca a condensação de um gás, preenchendo os poros com seu

líquido, sendo que o processo inverso através da evaporação também é utilizado. Este processo está ligado ao fenômeno da condensação capilar, onde a pressão relativa P/P_0 , é exercida menor que a unidade, pois a pressão de equilíbrio sobre um menisco côncavo é menor que a pressão de saturação do vapor numa dada temperatura. (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

A condensação capilar é elucidada pela equação de Kelvin (8), que é usada para a determinação da distribuição de tamanho de poros na faixa mesoporosa: (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma M_v \cos \theta}{RT r_m}\right) \quad (8)$$

Onde P é a pressão crítica de condensação, P_0 a pressão de saturação, γ é a tensão superficial do líquido, M_v é o volume molar do adsorvato, θ é o ângulo de contato entre o sólido e a fase condensada, r_m é o raio de curvatura médio do menisco do líquido, R a constante universal dos gases e T , a temperatura absoluta.

A tabela 1 apresenta a nomenclatura dos poros segundo seus diâmetros.

Tabela 1: Classificação de poros segundo seu diâmetro (TEIXEIRA *et al.*, 2001).

Classificação dos poros	Diâmetro, Φ (Å)
Microporo	$\Phi < 20 \text{ Å}$
Mesoporo	$20 < \Phi < 500 \text{ Å}$
Macroporo	$\Phi > 500 \text{ Å}$

As amostras foram submetidas a um procedimento de limpeza à vácuo em temperatura ambiente durante 24 horas para remoção de impurezas ou água adsorvida na superfície do material e em seguida foram determinadas suas áreas superficiais por adsorção de N_2 (BET) pelo equipamento ASAP Micrometrics, modelo 2010, localizado no Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências de Botucatu, IBB, UNESP.

4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Devido a limitações de natureza óptica, a microscopia tem sua resolução restrita a apenas o comprimento de onda da luz, porém é um dos métodos clássicos mais essenciais na determinação da natureza física de um sólido. (SKOOG *et al.*, 2009).

Entre as diversas técnicas para a caracterização de superfícies, a microscopia eletrônica de varredura (MEV), é comumente usada devida a sua capacidade de fornecer imagens de morfologia externa, semelhantes aquelas observadas pelo olho humano. Suas micrografias são relativamente de alta resolução, boa profundidade e simples interpretação.

Sua instrumentação basicamente consiste num canhão de elétrons-óptico, suporte para amostras, detectores e um sistema para visualização das imagens (Figura 4.6).

A emissão pelo canhão resulta do aquecimento de um filamento de tungstênio que acelera os elétrons a uma energia de 1 a 30 keV. Estes passam por um sistema de lentes magnéticas condensadoras e objetivas que reduzem o tamanho do ponto de 2 a 10 nm ao atingir a amostra. (SKOOG *et al.*, 2009).

A varredura da amostra ocorre devido à existência de dois pares de bobinas eletromagnéticas localizadas dentro da lente objetiva que defletem o feixe pela amostra na direção x e y. O feixe movimentando-se rapidamente consegue irradiar toda a superfície da amostra e gerar elétrons e fótons que são coletados por detectores e convertidos num sinal de vídeo. (SKOOG *et al.*, 2009) (DEDAVID *et al.*, 2007).

O microscópio eletrônico produz uma gama de sinais pela interação do feixe de elétrons com um sólido e isso mostra sua grande capacidade no fornecimento de informações morfológicas e topográficas nas mais variadas superfícies. Os três principais sinais são: elétrons retroespalhados, elétrons secundários e a emissão de raios X. A interação do feixe sobre a amostra pode ocorrer sob interações elásticas, ou seja, alterando sua trajetória, mas com perda irrisória de energia ou sob interações inelásticas, onde há a transferência de parte ou de toda a energia do elétron para o sólido. A excitação do sólido produz elétrons retroespalhados,

elétrons secundários, elétrons Auger, raios X, e às vezes, fótons de comprimento de onda maiores. (SKOOG *et al.*, 2009).

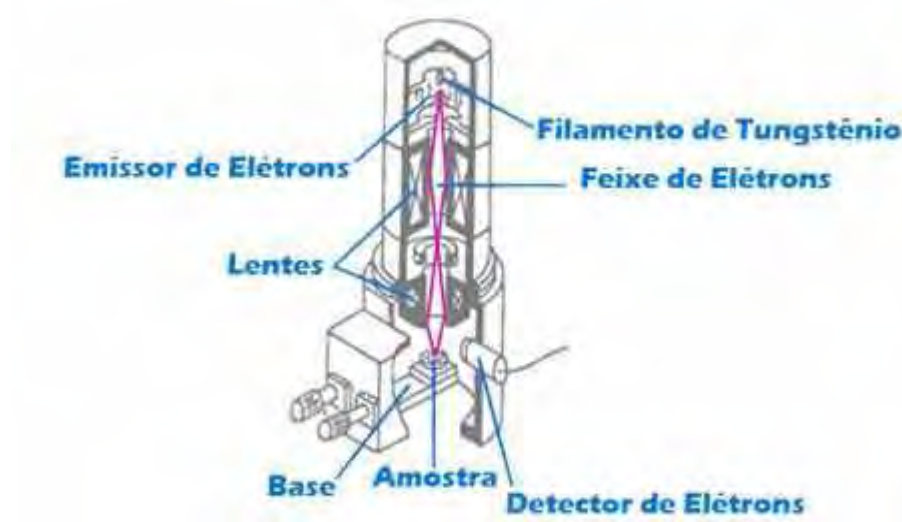


Figura 4.6: Principais instrumentos de um microscópio eletrônico de varredura. (<http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/microscopio/microscopia-eletronica-de-varredura.php>).

Embora possa obter diversificados sinais, o mais amplamente usado em MEV são os elétrons secundários, devido a sua capacidade de fornecer uma resolução espacial maior que os outros. (SKOOG *et al.*, 2009).

Os detectores dos aparelhos de microscopia coletam o sinal emitido pelas diferentes maneiras de interações entre o feixe incidente e a amostra e os transferem para uma tela de visualização e um sistema de gravação de imagens. (DEDAVID *et al.*, 2007).

Geralmente eles são constituídos de um cintilador polarizado positivamente que acelera os elétrons sobre uma área reativa e, a partir desta, transmite um sinal através de um guia de luz e um fotomultiplicador aos amplificadores de sinal e aos processadores, que por sua vez conduz para o tubo de raios catódicos. (DEDAVID *et al.*, 2007).

No caso de elétrons secundários, os detectores mais freqüentes são um sistema de cintilador fotomultiplicadora, chamado de Everhart-Thornley, que atrai os

elétrons para seu interior através de uma voltagem positiva (200 V) na grade do detector. Em seu interior, os elétrons são acelerados a aproximadamente 10 kV para um guia de luz de quartzo coberto com um material cintilador. A aceleração gera a emissão de fótons que percorrem o guia de luz até o fotomultiplicador que produz uma corrente de elétrons. Este pulso é amplificado até 10^8 vezes e produz um ponto na tela de tubos de raios catódicos CRT. (DEDAVID *et al.*, 2007).

As caracterizações pela técnica microscópica foram realizadas com um microscópio eletrônico de varredura da marca FEI, modelo Quanta – 200 localizado no Centro de Microscopia da UNESP, campus Botucatu. Uma pequena quantidade de cada uma das amostras foi dispersas em álcool e levada ao banho de ultrassom por 5 minutos. Em seguida, uma gota de cada dispersão foi espalhada sobre os porta-amostra (“stems”) do MEV. Não foi necessária a deposição de camada condutora.

4.6 Espectroscopia Raman

Todas as técnicas espectroscópicas se valem do processo onde a amostra em seu estado fundamental, ou seja, estado de menor energia, interage com a radiação eletromagnética e algumas espécies do analito sofrem uma transição para um estado de maior energia ou estado excitado. É possível então obter informações sobre o analito decorrente dessa absorção de energia.

A espectroscopia Raman utiliza como instrumentação básica uma fonte de laser, um sistema de iluminação da amostra e um espectrômetro apropriado (Figura 4.7).

Geralmente as fontes utilizadas são um laser, mais comumente de íon argônio que trabalham numa faixa de 488 ou 514,5 nm. Os lasers são requeridos devido as suas altas intensidades que proporcionam um espalhamento Raman com intensidade satisfatória. (SKOOG *et al.*, 2009).

No sistema de iluminação a manipulação é simples e a focalização da fonte de laser ocorre numa área pequena da amostra. No caso de amostras sólidas, elas

são previamente trituradas a um pó fino (não necessariamente) e então colocadas numa pequena cavidade ou capilar para análise. (SKOOG *et al.*, 2009).

Comumente são usados microscópios ópticos convencionais para focalizar o feixe incidente na amostra e também para coletar a radiação espalhada por ela, trabalhando-se em áreas de até 1 μm . (de FARIA, 1997).

Os espectrômetros Raman modernos têm substituído os monocromadores com saída de um único comprimento e os espectrógrafos com arranjo de detectores, por dispositivos de transferência de carga, como os CCD (dispositivos de carga acoplada). Em geral o CCD possui um detector multicanal com filtros passa-banda e rejeição de banda de alta qualidade, que proporcionam a exclusão da radiação espúria. (SKOOG *et al.*, 2009).

A utilização de filtros holográficos (filtros notch), também se faz pertinente e depende efetivamente do ângulo de incidência da radiação, atuando inicialmente como um espelho refletor da radiação incidente. No caminho de volta, o ângulo da radiação espalhada é diferente e eles atuam então como um filtro, rejeitando a radiação Rayleigh quase que total. (LOPES, 2005).

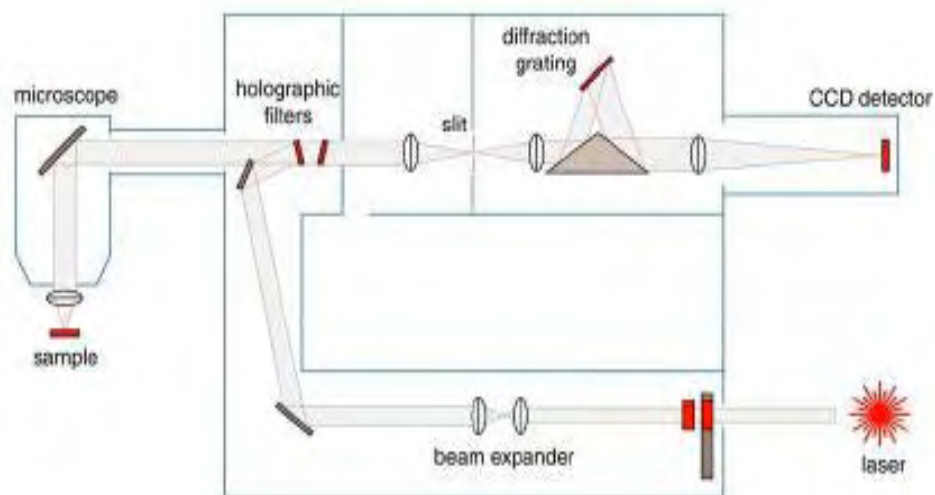


Figura 4.7: Diagrama de um espectrofotômetro Raman. (LOPES, 2005).

Os picos Raman são plotados em espectros de intensidade por número de ondas (Figura 4.8) que são basicamente a “impressão digital” do material, permitindo sua identificação inequívoca. (de FARIA, 1997).

A espectroscopia Raman é uma ferramenta muito importante para análises qualitativas e quantitativas no estudo dos materiais de maneira geral e também de semicondutores, pois suas ligações entre metal e oxigênio são sensíveis em seu espectro. Também pode ser aplicada em amostras cerâmicas, bulk de cristais e filmes finos. A natureza da medida se vale do espalhamento inelástico da luz pela matéria quando essa é irradiada com uma luz monocromática, fazendo a correlação entre as propriedades do feixe de luz incidente com o feixe de luz espalhado. (CARDONA, 1990) (CARRASCO, 2005) (LOPES, 2005).

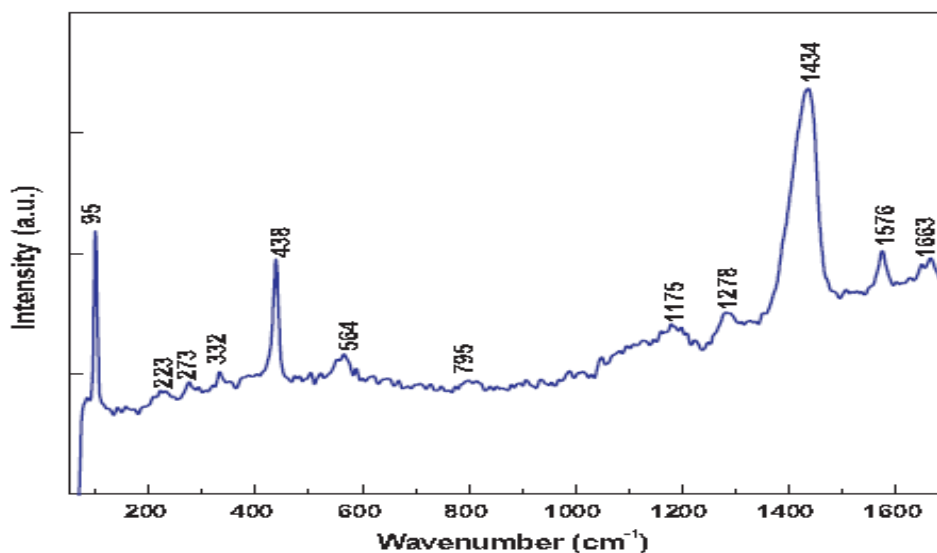


Figura 4.8: Espectro Raman para amostra de ZnO. (REDDY *et al.*, 2011).

Embora com grandes similaridades com a técnica de espectroscopia infravermelho, os grupos ativos de ambas as técnicas se diferem, tornando-as ferramentas que se complementam. Além disso, os sinais Raman são vistos na região do visível ou infravermelho próximo. (SKOOG *et al.*, 2009).

4.6.1 Espalhamento Raman

A radiação eletromagnética pode interagir em níveis moleculares com a matéria, sob processos de absorção ou espalhamento. Quando a interação ocorre num meio de inhomogeneidade estática (defeitos), ocorre um espalhamento de luz elástico, conhecido como espalhamento Rayleigh. Se outrora o meio tiver uma inhomogeneidade dinâmica (flutuações da densidade de carga devido à presença de excitações elementares), o espalhamento da luz é inelástico e conhecido como espalhamento Raman. (CARRASCO, 2005).

O material recebe a irradiação de luz monocromática de energia $h\nu_{ex}$, e como o comprimento de onda da excitação é distante de uma banda de absorção, a excitação é considerado um estado virtual de energia. Uma molécula em estado fundamental pode absorver um fóton de energia $h\nu_{ex}$ e reemitir-lo com energia $h(\nu_{ex} - \nu_v)$. O campo elétrico E desta radiação pode ser representado pela equação (9): (SKOOG *et al.*, 2009).

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (9)$$

Onde E_0 é a amplitude da onda. O momento dipolo m ocorre quando o campo elétrico da radiação interage com uma nuvem eletrônica da ligação do analito e é dado pela equação (10): (SKOOG *et al.*, 2009).

$$m = \alpha E = \alpha E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) \quad (10)$$

Onde α é uma constante de proporcionalidade chamada polarizabilidade da ligação.

No fenômeno do espalhamento, elétrons situados ao redor da ligação de uma molécula produzem uma distorção momentânea, seguida de uma reemissão de radiação quando a ligação retorna ao seu estado normal. Quando estão distorcidas, as moléculas ficam temporariamente polarizadas, ou seja, num estado de dipolo induzido, que é desfeito na relaxação e na reemissão. (SKOOG *et al.*, 2009).

A polarizabilidade α varia em função da distância entre os núcleos, segundo a equação (11): (SKOOG *et al.*, 2009).

$$\alpha = \alpha_0 + (r - r_{eq}) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \quad (11)$$

Onde α_0 é a polarizabilidade da ligação na distância internuclear de equilíbrio r_{eq} , e r é a separação internuclear em qualquer instante.

A energia com que átomos estão vibrando numa determinada área e a frequência de vibração está diretamente relacionada com a diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada. Isto permite descobrir acerca da geometria molecular da amostra, espécies químicas presentes, etc. (de FARIA, 1997).

O espalhamento Raman (Figura 4.9) pode ser Stokes, ou seja, quando a molécula em estado fundamental colide com um fóton de energia $h\nu_0$, passando para um estado intermediário e em seguida, decaindo para um estado vibracionalmente excitado de energia e_v (o fóton espalhado, $h\nu_0 - e_v$, terá energia menor que o incidente). O espalhamento pode ser Rayleigh, quando ao se colidir com o fóton, a molécula volta ao seu nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência. Ou o espalhamento é anti-Stokes, onde o fóton colide com a molécula já num estado excitado e essa decai para seu estado fundamental. A diferença será dada ao fóton, que é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$. (SKOOG *et al.*, 2009) (CARDONA, 1999).

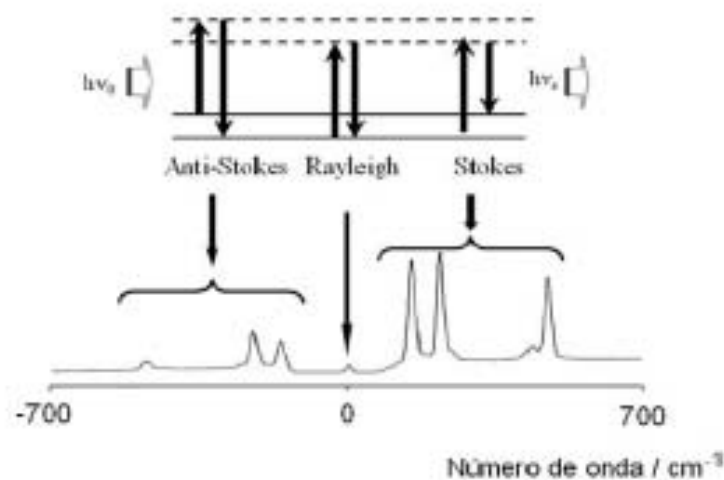


Figura 4.9: Esquema geral de espalhamento da luz. (de FARIA, 1997).

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um espectrofotômetro Jobin Yvon modelo T64000, localizado no Laboratório de Caracterização Óptica do DF-FC, UNESP Campus Bauru, equipado com um detector por câmara CCD sem polarização (sistema back scattering) e um microscópio com 1800 gr/mm de resolução com lentes objetivas de 500x. Um laser de argônio foi utilizado como fonte excitadora na linha de 488 nm e potência de 10 mW.

4.7 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Basicamente o sistema óptico para a espectroscopia no infravermelho FTIR (Infrared Fourier Tranformed) é um interferômetro de Michelson (Figura 4.10). Ele consiste numa fonte de radiação na região do infravermelho, um divisor de feixes, espelhos e fotodetectores. (VIVAS, 2007).

Nos aparelhos modernos é utilizado como fonte um sólido inerte que é aquecido eletricamente a temperaturas entre 1500 e 2200 K, como a fonte de Nernst constituída de óxido de terras raras, produzindo radiação contínua semelhante a um corpo negro. (SKOOG *et al.*, 2009).

São utilizados em suas medidas transdutores IR (do inglês Infrared), como os fotocondutivos, que são utilizados amplamente em aparelhos FTIR e consistem num filme semicondutor depositado numa superfície não condutora e selada num invólucro sob vácuo para proteger o semicondutor da atmosfera. Havendo a absorção de radiação por estes materiais, elétrons não condutores da camada de valência são promovidos para um estado condutor de maior energia, diminuindo sua resistência elétrica. (SKOOG *et al.*, 2009).

O interferômetro de Michelson é utilizado e tem por finalidade dividir o feixe de radiação em dois feixes com aproximadamente a mesma potência e então novamente refleti-los (um deles por um espelho fixo e o outro por um móvel) em direção ao divisor de feixes. Quando são recombinados, ocorre um processo de interferência, que dependerá da diferença das distâncias percorridas pelos dois feixes. À medida que o caminho óptico varia, a intensidade da interferência também varia. (VIVAS, 2007).

Após passar pelo sistema óptico a radiação incide na amostra e a luz que é transmitida pelo material é focalizada por um detector, onde é convertida num sinal digital. É produzido um interferograma, que é um diagrama da intensidade da radiação em função da diferença do caminho óptico, podendo assim o espectro infravermelho ser obtido pela transformada de Fourier do interferograma. (VIVAS, 2007).

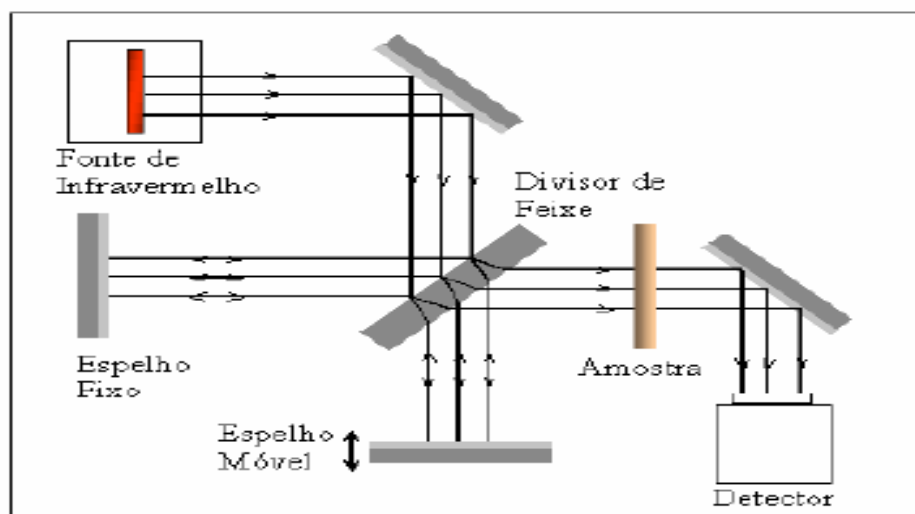


Figura 4.10: Diagrama de um espectrofotômetro com transformada de Fourier. (VIVAS, 2007).

Os espectros infravermelhos (Figura 4.11) são constituídos de bandas que em muitas vezes se sobrepõem, pois a cada mudança de níveis de energia vibracional há uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. A posição das bandas no espectro é apresentada por intensidade versus número de ondas, com esta unidade em centímetro inverso (cm^{-1}).

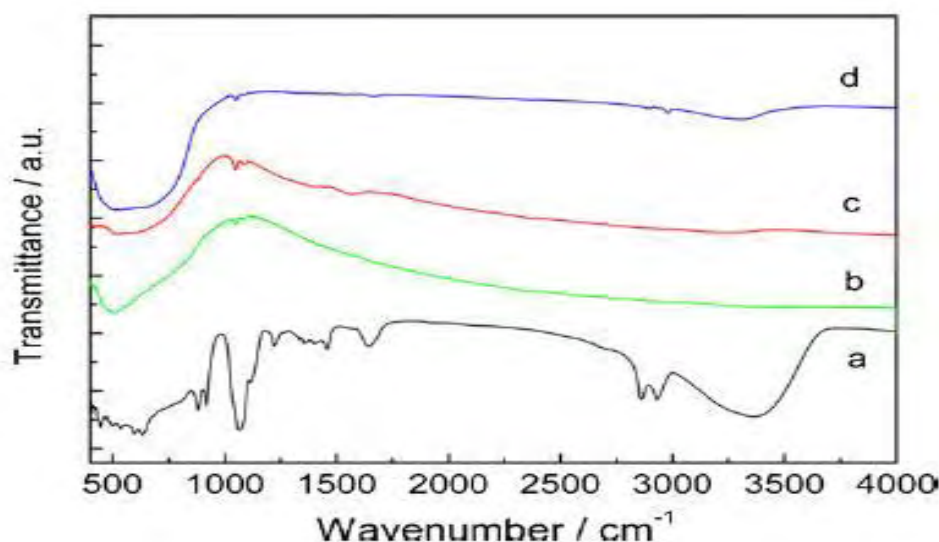


Figura 4.11: Espectro infravermelho para (a) glicolato de titânio, (b) TiO_2 anatase, (c) e (d) TiO_2 rutila. (LI et al., 2009).

A técnica de espectroscopia no infravermelho proporciona identificar grupos funcionais na estrutura orgânica pela interação da radiação eletromagnética com seus átomos ou moléculas. As moléculas orgânicas são formadas por ligações covalentes, com movimentos axiais e angulares quantizados que absorvem a radiação infravermelho fazendo com que os átomos dos compostos vibrem em maior amplitude ao redor das ligações.

Diferentemente da radiação ultravioleta e visível onde ocorrem transições eletrônicas em níveis de energia, a radiação infravermelho é limitada, e só é absorvida por uma molécula quando essa sofre uma variação em seu momento de dipolo realizando movimentos vibracionais ou rotacionais. Desse modo o campo

elétrico da radiação interage com a molécula fazendo com que ela obtenha variações na amplitude de seus movimentos. (SKOOG *et al.*, 2009).

Um caso particular envolve moléculas de espécies homonucleares (O₂, N₂ ou Cl₂) que não absorvem radiação infravermelho, pois em seus movimentos de vibração ou rotação, não há variação em seu momento de dipolo. (SKOOG *et al.*, 2009).

4.7.1 Lei de Hooke

Numa análise IR, as transições rotacionais e vibracionais de uma molécula são quantizadas e para a maioria delas, essa diferença de energia entre os estados quânticos correspondem à região do infravermelho médio (4000 a 200 cm⁻¹). (SKOOG *et al.*, 2009).

Previsto pela Lei de Hooke, a força de restauração de uma mola é proporcional ao deslocamento da mola de sua posição de repouso, e medida pela constante de força k , segundo a equação (12). (PAIM, 2007).

$$\text{Força} = -kx(\text{deslocamento}) \quad (12)$$

Tanto para moléculas diatômicas quanto para moléculas grandes com muitos centros de vibrações, oscilações são observadas em virtude de seus movimentos rotacionais e vibracionais. Essas vibrações podem ser do tipo estiramento ou deformação. As vibrações moleculares são aproximadas pelo modelo do Oscilador Harmônico Simples (OHS) e sua frequência pode ser dada segunda a Lei de Hooke pela equação (13). (VIVAS, 2007).

$$v = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (13)$$

Onde c é a constante de velocidade da luz, k é a constante de força da ligação química $\mu = m_1 \cdot m_2 / m_1 + m_2$ é a massa reduzida do sistema (m_1 e m_2 são as massas dos átomos envolvidos na ligação química).

As vibrações tipo estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo de ligação entre dois átomos, já as vibrações do tipo deformação são relativas a uma variação no ângulo das ligações e se dividem em quatro tipos: deformação simétrica no plano (*“scissoring”*, em inglês), deformação assimétrica no plano (*“rocking”*, em inglês), deformação simétrica fora do plano (*“wagging”*, em inglês) e deformação assimétrica fora do plano (*“twisting”*, em inglês). (SKOOG *et al.*, 2009).

Para análise em amostras sólidas, a maioria dos compostos orgânicos possuem bandas de absorção na região do IR-médio e sendo assim, não se obter picos que se sobreponham é quase impossível. Quando se trabalha com amostras difíceis de manipular, como sólido de solubilidade limitada, filmes finos, pastas, adesivos e pós, a técnica é empregada junto do modo ATR (Reflectância total atenuada), que atenua a radiação penetrante, também chamada evanescente, que não é excluída no processo de reflexão e pode penetrar uma pequena distância dentro da amostra antes de ser refletida. A profundidade de penetração d_p é dada pela equação (14). (SKOOG *et al.*, 2009).

$$d_p = \frac{\lambda}{\left\{ 2\pi n_1 \left[\sin^2(\theta) - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\}} \quad (14)$$

Onde n_1 é o índice de refração (ATR), n_2 o índice de refração da amostra, θ o ângulo de incidência e λ o comprimento de onda da radiação.

As medidas foram realizadas na região espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} em um espectrofotômetro Bruker modelo Vertex 70, localizado no Laboratório de Materiais Eletrônicos do DF-FC, UNESP Campus Bauru. As análises foram feitas no modo ATR (Reflectância Total Atenuada) com janelas de KBr utilizando os pós integralmente sem qualquer procedimento prévio.

4.8 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

Atualmente existem inúmeros modelos de espectrofotômetros no mercado dos mais variados preços e atendendo às mais diversas necessidades e alguns foram projetados para cobrir a região do ultravioleta e do visível, que se estende de 185 até 800 nm.

O espectrofotômetro consiste num aparelho para análise instrumental de caráter quali e quantitativo de espécies químicas através do uso da radiação eletromagnética combinada a determinados componentes ópticos. A natureza da medida ocorre pela atenuação de energia eletromagnética proveniente de uma fonte ideal, devido à absorvância de espécies químicas presentes na amostra.

O espectrofotômetro UV/VIS (Figura 4.12) possui cinco partes elementares que constituem o instrumento: uma fonte de energia radiante, um seletor de comprimento de onda, um recipiente de amostra, um detector de radiação e um dispositivo eletrônico para mensurar os resultados obtidos. (SKOOG *et al.*, 2009).

As fontes são lâmpadas constituídas de um elemento químico específico que deve emitir radiação contínua de maneira eficiente e contínua, sendo as mais empregadas na faixa do UV/VIS as de tungstênio e deutério por abrangerem uma faixa de 190 a 2500 nm, operando a 2900K. (SKOOG *et al.*, 2009).

Na espectroscopia, os monocromadores selecionam uma faixa estreita de comprimento de onda através de uma rede de difração composta de muitas

ranhuras, que dispersam a radiação de diferentes comprimentos de onda de acordo com o ângulo de reflexão

Os porta amostras comumente usados são as cubetas de quartzo ou sílica fundida, entretanto também são usadas as de vidro e de plástico pelo seu baixo custo. É importante que o material utilizado para a cubeta porta amostra seja transparente ao comprimento de onda utilizado, dependendo assim da região espectral em análise, pois cubetas porta amostra de vidro silicato não são utilizadas em análises ultravioleta, devido a sua absorção de comprimentos de ondas nesta região, sendo mais úteis, neste caso, as cubetas de quartzo. (SKOOG *et al.*, 2009).

Os detectores são dispositivos que indicam a existência de algum fenômeno físico, pois ao receber a incidência de radiação UV/VIS sobre uma superfície fotossensível carregada negativamente, emite elétrons que se deslocam através do vácuo em direção a um eletrodo carregado positivamente (coletor) que gera uma corrente elétrica proporcional a intensidade da radiação. (HARRIS, 2008).

Nos espectrofotômetros atuais usa-se como dispositivo eletrônico mensurador um computador acoplado ao aparelho que converte os sinais elétricos do detector em números e gráficos de absorbância por comprimento de onda, chamados espectrogramas.

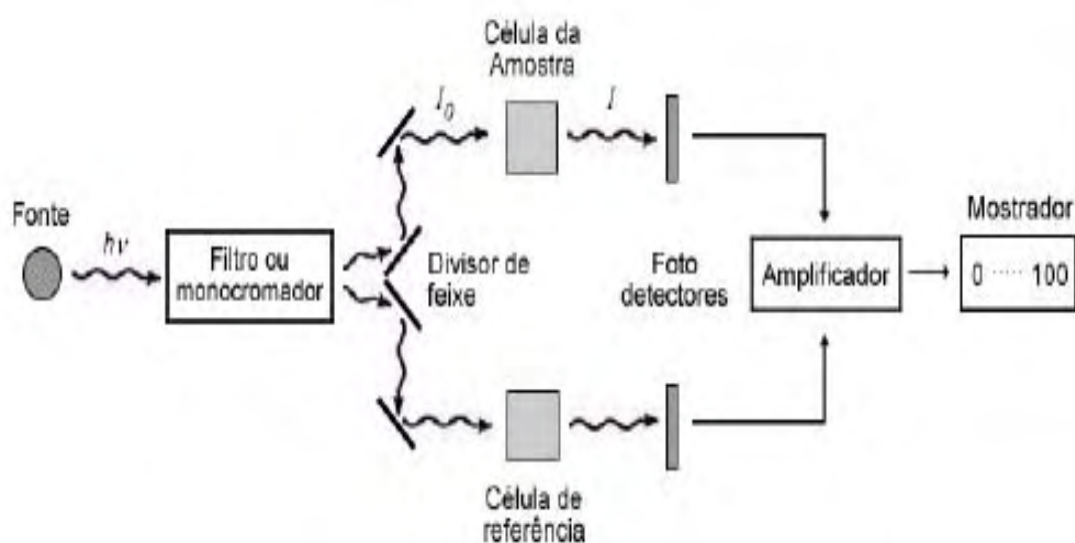


Figura 4.12: Esquema básico de um espectrofotômetro (RISSER *et al.* apud VIVAS, 2007).

4.8.1 Lei de Beer-Lambert

A lei de Beer relaciona a quantidade de radiação eletromagnética que é transmitida pela quantidade absorvida em função do tamanho do caminho óptico e a concentração do analito, onde a absorvância é diretamente proporcional a concentração da espécie química.

Tida como o coração da química analítica, a Lei de Beer-Lambert, equação (15), diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção. (SKOOG *et al.*, 2009).

$$A = \sum bc \quad (15)$$

Onde A se refere à absorvância, b o tamanho do caminho óptico (cm), c a concentração (mol/L) e $\sum$ a absortividade molar.

A lei de Beer-Lambert falha em alguns aspectos, dentre os quais podemos destacar:

- Luz incidente policromática.
- Altas concentrações das espécies absorventes (limitação física).
- Espécies absorventes sofrendo ionização, dissociação ou associação (limitação química).

Numa análise de espectrofotometria, um composto deve absorver luz e essa absorção deve ser distinguível daquela devida a presença de outras substâncias na amostra. (HARRIS, 2008).

A intensidade da absorção pode ser elucidada através da equação de transmitância (16) definida como:

$$T = \frac{P}{P_0} 100 \quad (16)$$

Onde P_0 se refere à radiação incidente na amostra e P a radiação que emerge da amostra. Ou pode ser apresentada em escala logarítmica pela equação (17):

$$A = -\text{Log}T \quad (17)$$

Onde A é a absorbância e T a transmitância, com valores entre 0 e 1. De acordo com o arranjo e número de elétrons nas moléculas ou íons absorventes, ocorrerá a absorção na região do espectro ultravioleta e visível, sendo que compostos com duplas ligações ou duplas ligações conjugadas, tendem a absorver fortemente nesta região com grandes comprimentos de onda.

As medidas de absorção de radiação ultravioleta e visível foram feitas por meio de um Espectrofotômetro de absorção na região do ultravioleta e visível, modelo Shimadzu UVmini-1240, localizado no Laboratório de Novos Materiais e Dispositivos do DF-FC, UNESP Campus Bauru. Para as análises foram utilizadas como fontes, lâmpadas de halogênio e deutério para a região espectral de 190 a 800 nm, monocromador com correção de desvio para brilho côncavo e grades holográficas e detector de fotodiodo de silicone. Os pós foram previamente dispersos na água em cubetas de quartzo de 5 mm de espessura (caminho óptico) através de banho de ultrassom por 5 minutos.

5 EXPERIMENTAL

5.1 Síntese do ZnO e TiO₂ pelo Método Poliol

A obtenção do ZnO pelo Método Poliol foi feita utilizando como precursor metálico um sal de zinco, $\text{Zn}(\text{H}_3\text{CCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, acetato de zinco dihidratado (ECIBRA, 99-99.5%) em meio ao poliálcool $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, etilenoglicol (SYNTH, P.A).

Inicialmente foi preparada a solução de etilenoglicol contendo o precursor metálico, a qual foi submetida a refluxo por 4 horas sob agitação magnética e em temperatura de ebulição (198°C). Em seguida a solução leitosa foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, diluída com acetona e centrifugada com seguidas lavagens de acetona. Com a retirada do sobrenadante, o precipitado foi seco em estufa a 110°C por 4 horas. O procedimento para a obtenção do ZnO por este método é ilustrado no fluxograma da Figura 5.1. Este procedimento foi baseado em experimentos anteriores feitos neste mesmo laboratório.

A obtenção do TiO₂ pelo Método Poliol foi feita utilizando como precursor metálico o alcoóxido de titânio, $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$, isopropóxido de titânio (ALFA AESAR, 97%) em meio ao poliálcool $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, etilenoglicol (SYNTH, P.A).

Inicialmente foi preparada a solução de etilenoglicol contendo o precursor metálico, a qual foi submetida a refluxo por 2 horas sob agitação magnética e em temperatura de ebulição. Em seguida a solução leitosa foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, diluída com acetona e centrifugada com seguidas lavagens de acetona. Com a retirada do sobrenadante, o precipitado foi seco em estufa a 110°C por 4 horas e teve como produto $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2$, glicolato de titânio. A seguir, o material foi submetido a tratamento térmico de 400°C em ar por 30 minutos, obtendo-se assim a fase anatase.

O procedimento para a obtenção do TiO₂ por este método é ilustrado no fluxograma da Figura 5.1. As condições da síntese foram baseadas em experimentos anteriores realizadas neste laboratório.

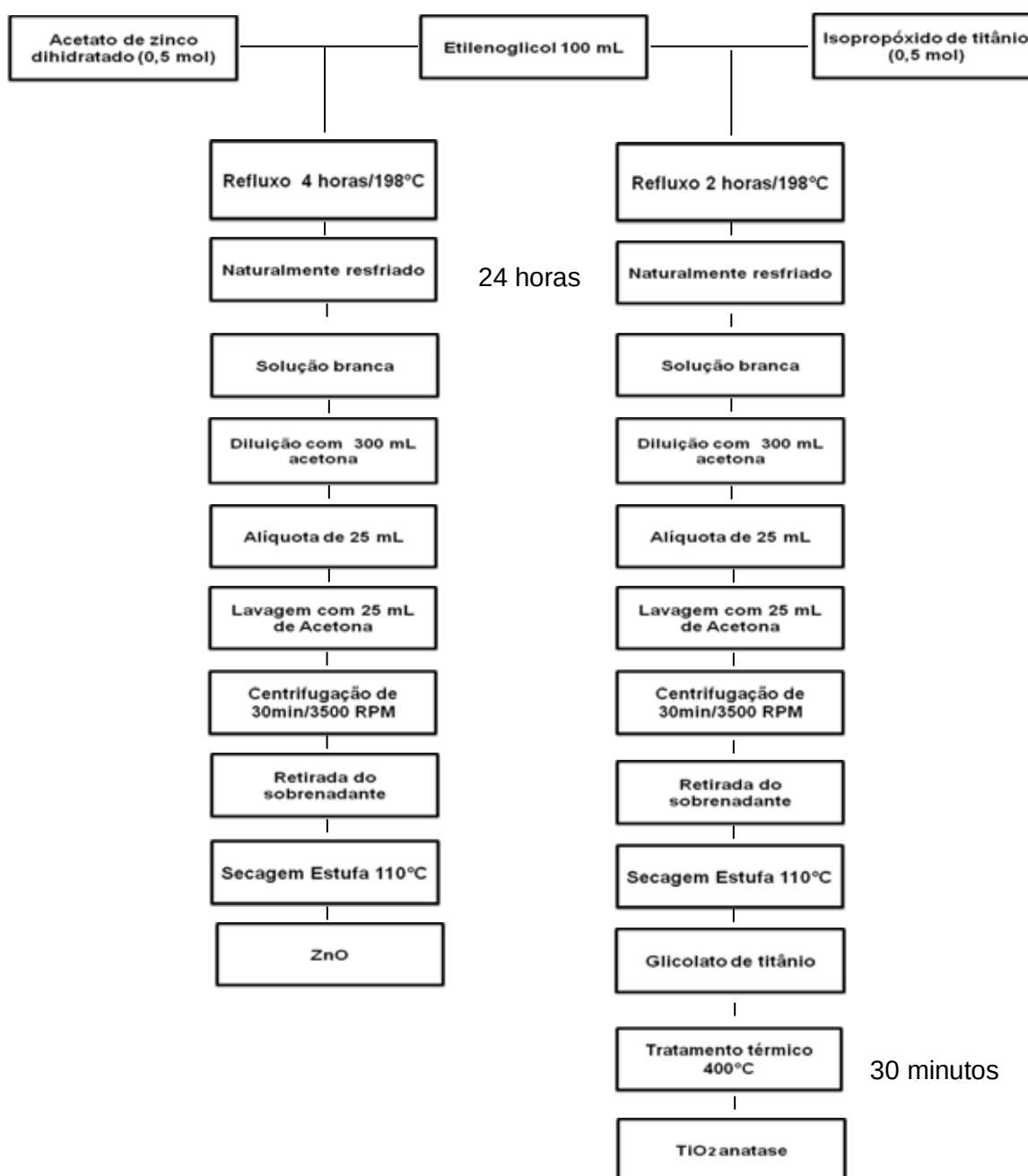


Figura 5.1: Fluxograma de síntese para obtenção do ZnO e TiO₂ anatase pelo Método Poliol.

5.2 Síntese do Compósito ZnO-TiO₂ pelo Método Poliol

Na síntese do compósito utilizaram-se os mesmos precursores citados anteriormente e sua síntese consistiu na mistura das duas soluções após algumas horas de refluxo sob as mesmas condições utilizadas para a síntese de cada óxido.

Primeiramente preparou-se separadamente cada uma das soluções de etilenoglicol com o precursor metálico. A primeira, contendo acetato de zinco dihidratado permaneceu em refluxo por 3 horas antes da mistura. E a outra, contendo isopropóxido de titânio, ficou em refluxo por uma hora. Estas foram misturadas ainda sob aquecimento, vertendo a solução de zinco na solução de titânio. A mistura resultante foi mantida em refluxo por mais 1 hora. Em seguida, a solução leitosa, semelhantemente ao procedimento anterior, foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente, diluída com acetona e centrifugada. Com a retirada do sobrenadante, o precipitado foi seco em estufa a 110°C por 4 horas. Posteriormente, o pó obtido recebeu tratamento térmico a 400°C por 30 minutos em ar para observação quanto a possíveis mudanças de fases ou de microestrutura dos materiais. O procedimento para a obtenção do compósito por este método é ilustrado no fluxograma da Figura 5.2.



Figura 5.2: Fluxograma de síntese para obtenção do compósito ZnO-TiO₂ pelo Método Poliol.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Serão abordados neste capítulo os resultados das sínteses empregadas e as caracterizações físicas e ópticas dos materiais, discutindo suas propriedades com relação a possíveis variantes que possam ocorrer quando estes fazem parte ou não de compósito.

Os materiais ZnO, glicolato de titânio e TiO₂ anatase obtido pelo tratamento do glicolato a 400°C por 30 minutos, serão mencionados como tal, porém os compósitos, para melhor compreensão, serão denotados por siglas, sendo assim, serão referidos a partir deste capítulo como P0, P200, P400, P600, P850 e P1000 (P se referindo ao Método Poliol, seguido da temperatura de tratamento térmico a que foi submetido em atmosfera de ar, e seguido de 0 quando trata-se do pó como sintetizado).

6.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos materiais ZnO, glicolato de titânio e TiO₂ sintetizados pelo Método Poliol e tratados termicamente estão apresentados nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3, respectivamente. Também são discutidos os meios reacionais das sínteses e as características dos materiais obtidos.

Os difratogramas dos materiais obtidos pelo Método Poliol são coerentes quanto à posição de seus picos e respectivas intensidades relativas quando comparados com as fichas cristalográficas (PDF 3-888) e (PDF 4-477) ilustradas pelo programa CRYSTALLOGRAPHICA SEARCH-MATCH, Version 2, e apresentadas nas Figuras A1 e A2 no ANEXO 1. A indexação dos picos das Figuras 6.1 e 6.3 indicou a presença da fase de estrutura hexagonal do ZnO chamada wurtzita, e da fase de estrutura tetragonal, do TiO₂, respectivamente. O difratograma da Figura 6.2, obtido para o glicolato de titânio, está condizente com o difratograma encontrado na literatura (KRASIL'NIKOV *et al.*, 2008) para este material, apresentado também no ANEXO 1 (Figura A3).

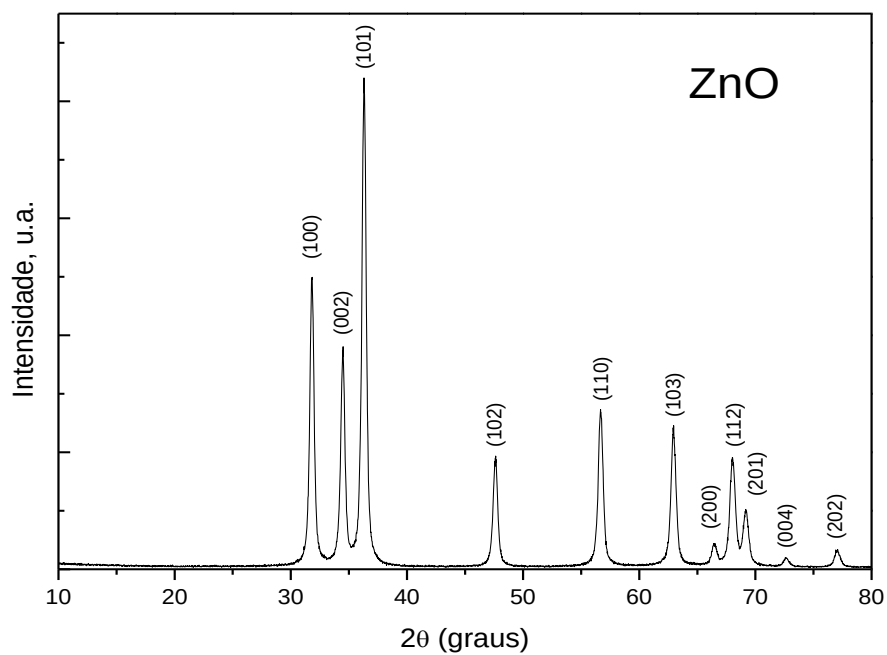


Figura 6.1: Difratoograma do ZnO preparado pelo processo Poliol.

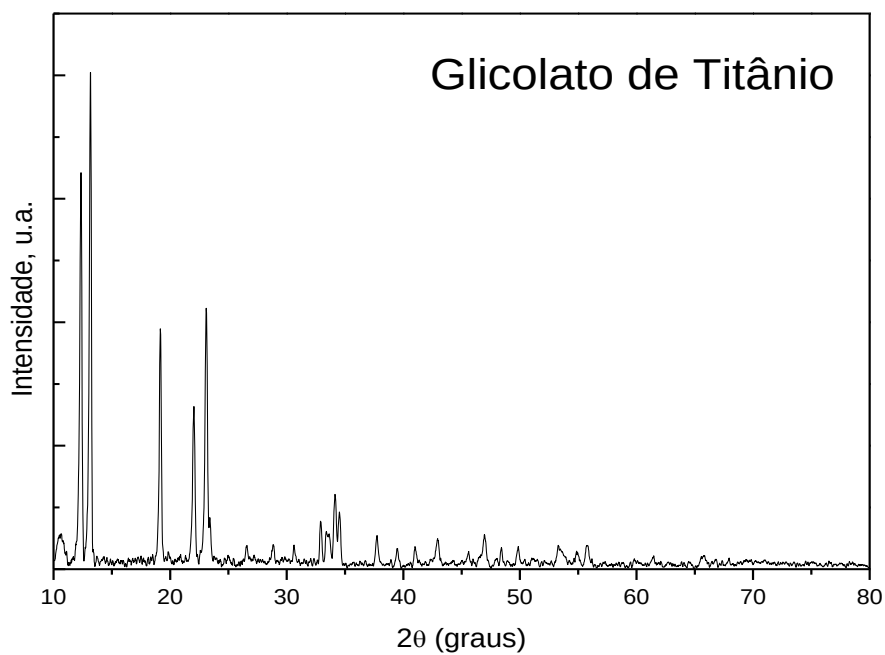


Figura 6.2: Difratoograma do glicolato de titânio obtido pelo processo Poliol.

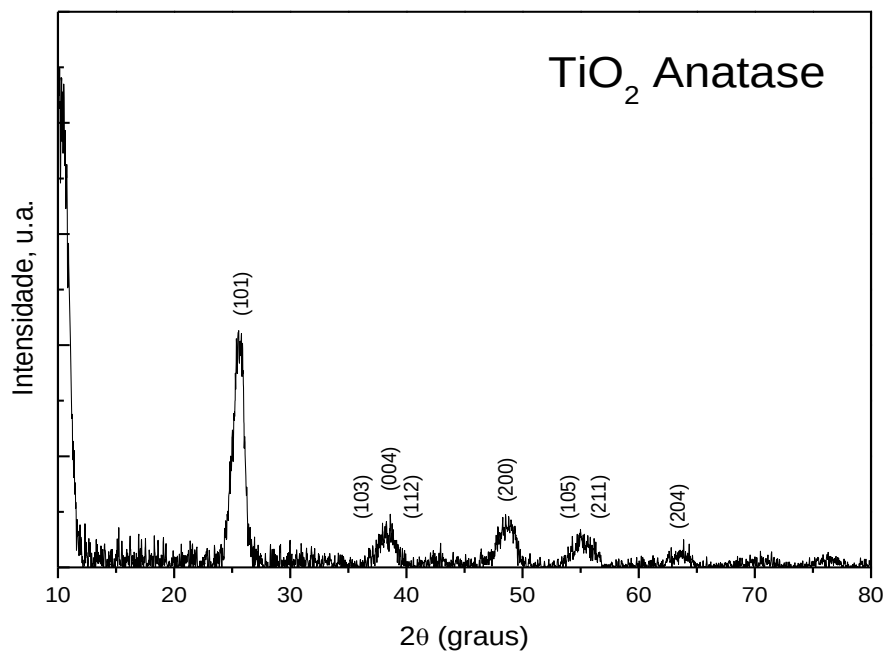


Figura 6.3: Difratoograma da amostra de TiO₂ anatase obtido pelo processo Poliol.

É observado no difratograma da fase anatase um pico característico em aproximadamente 10° que pode estar relacionado à glicolato de titânio ainda presente no material pelo fato do tratamento térmico de 400°C aplicado ainda ser insuficiente para completar a transformação para a fase anatase.

Na Figura 6.4, o difratograma do compósito P0 sintetizado pelo método poliol deixa evidente que apenas o ZnO é obtido diretamente como óxido no procedimento utilizado. A outra fase cristalina alcançada é o glicolato de titânio, cuja formação pode estar relacionada ao fator de alcalinidade da mistura reacional inicial. (WANG *et al.*, 1999).

O compósito também foi tratado a 200°C (P200) com a finalidade de acompanhar a evolução do glicolato com relação à temperatura. O difratograma da Figura 6.5 demonstra uma diminuição na contagem do cristal de glicolato de titânio em comparação ao compósito P0, podendo justificar o início de formação do óxido amorfo, como citado por Jiang *et al.* (2004). Elevando-se a temperatura a 300°C para a formação do compósito P300 (Figura 6.6), não é mais observada a presença de cristais referentes ao glicolato de titânio e a transformação para óxido amorfo pode estar concluída, uma vez que o difratograma apresentado ilustra apenas a

presença de ZnO hexagonal. Todavia, no compósito P400 (Figura 6.7), obtido após o material sofrer a decomposição e a carbonização parcial dos compostos, observou-se o início da formação do polimorfo anatase coexistindo com o óxido de zinco. (KRASIL'NIKOV *et al.*, 2008).

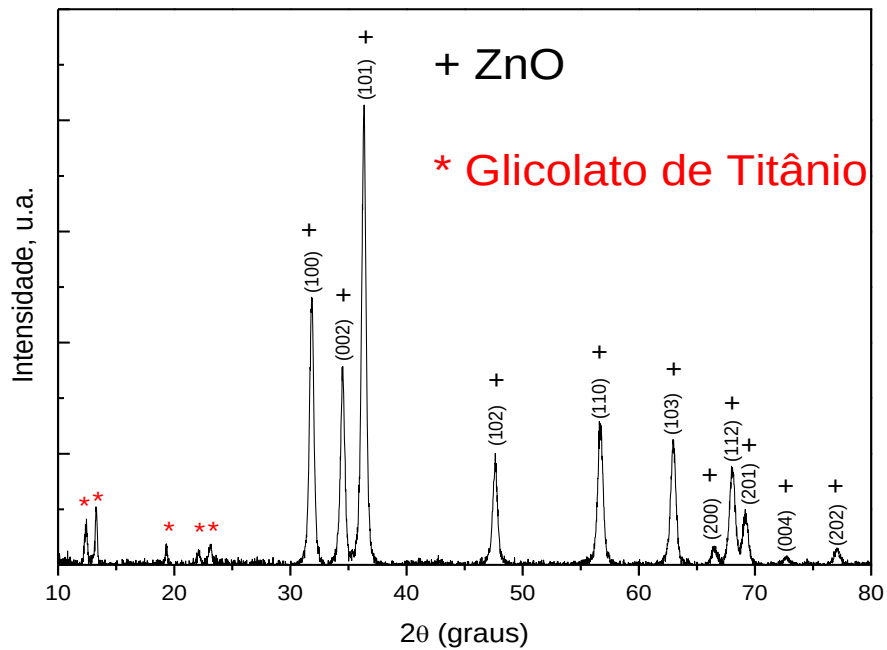


Figura 6.4: Difratoograma do compósito P0 sintetizado por Poliol.

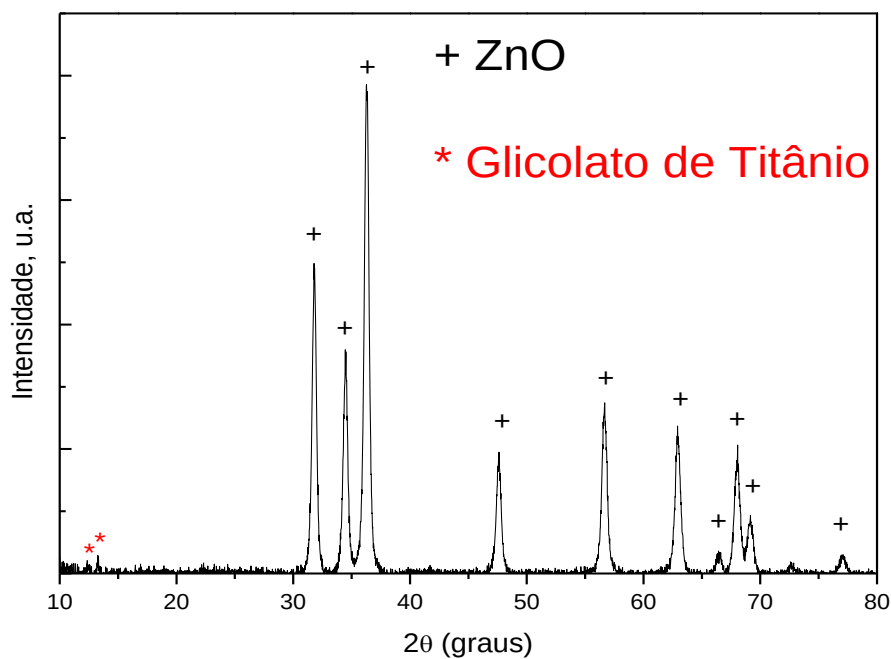


Figura 6.5: Difratoograma do compósito P200 sintetizado por Poliol.

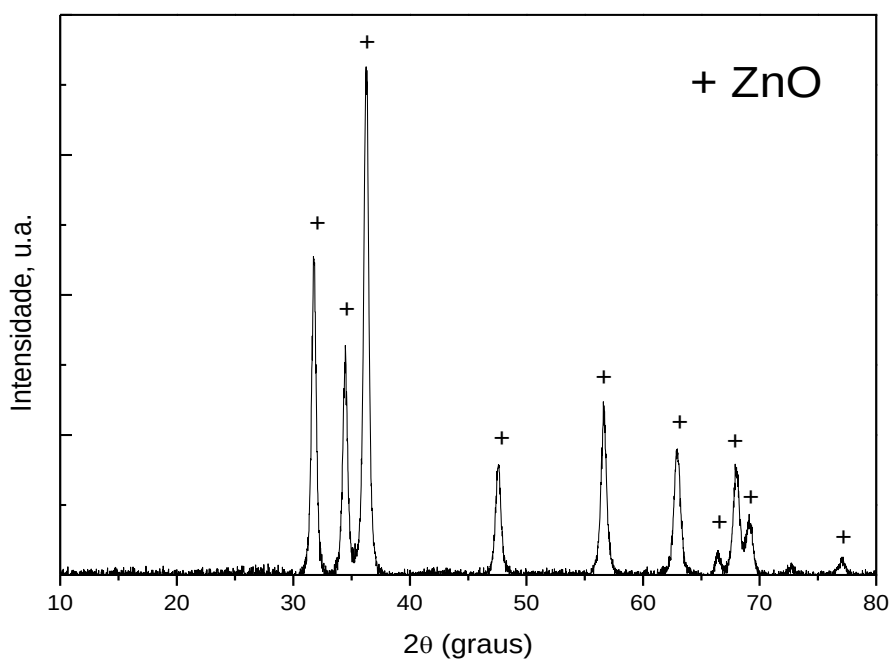


Figura 6.6: Difratoograma do compósito P300 sintetizado por Poliol.

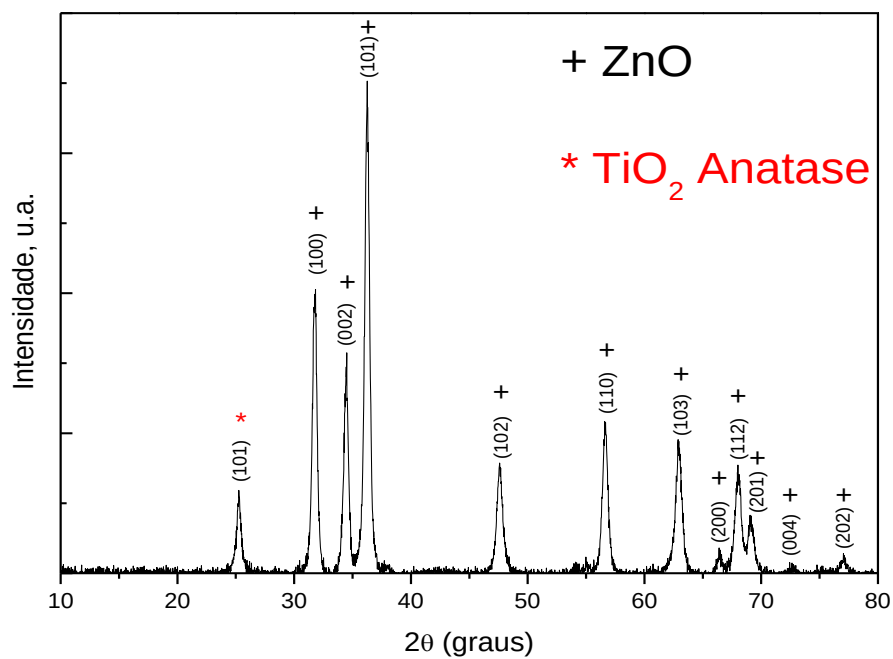


Figura 6.7: Difratoograma do compósito P400 sintetizado por Poliol.

Na Figura 6.8, 6.9 e 6.10, são mostrados os difratogramas dos compósitos P600, P850 e P1000 que ilustram o surgimento de fases cristalinas posteriores aos tratamentos térmicos recebidos. Os difratogramas são coerentes quando comparados com suas fichas cristalográficas (PDF 4-551), (PDF 26-1500) e (PDF 25-1164), ilustrados nas Figuras A4, A5 e A6 do ANEXO 1. Os picos encontrados são característicos das fases cristalinas de TiO_2 rutila, do metatitanato de zinco e do ortotitanato de zinco, coexistindo com TiO_2 anatase e com o ZnO .

No compósito P600, além de uma maior cristalização da fase anatase, observada pelo seu maior número de picos no difratograma, ocorre, como resalta Mohammadi *et al.* (2010), uma reação em estado sólido a altas temperaturas característica de sistemas ZnO-TiO_2 , com a formação de ZnTiO_3 (metatitanato de zinco) e Zn_2TiO_4 (ortotitanato de zinco). Um pico muito pouco pronunciado em torno de 27° pode mostrar um início de cristalização da fase rutila.

O difratograma do compósito P850 mostra um avanço na cristalização da fase rutila pelo surgimento de mais picos relacionados a esse polimorfo. A fase anatase não foi identificada entre os picos presentes.

Por fim, o difratograma do compósito P1000 indica a presença de ZnO e ratifica a conversão total do ZnTiO_3 em rutila e Zn_2TiO_4 , o qual se apresenta como fase dominante no material quando submetido até esta temperatura.

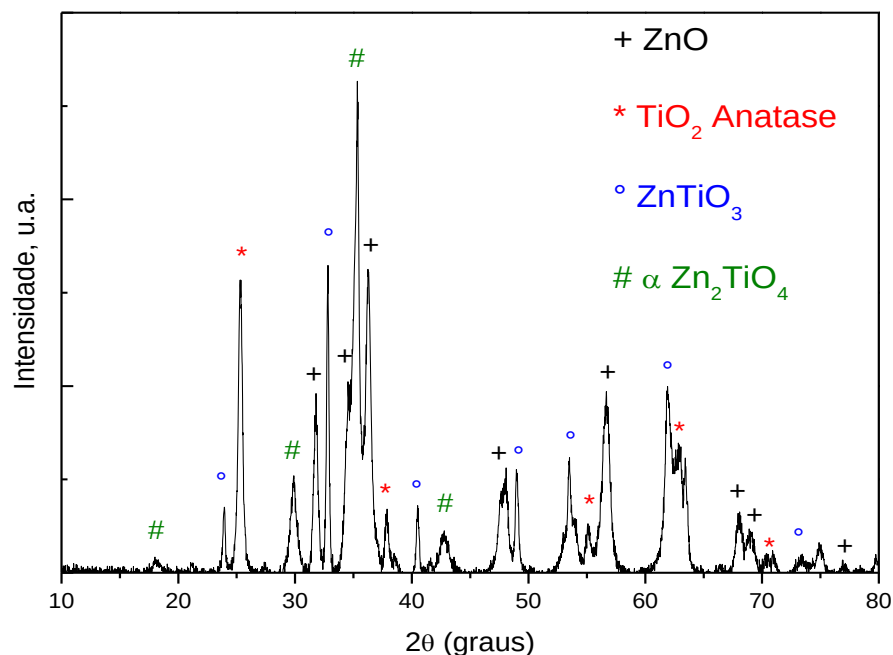


Figura 6.8: Difratograma do compósito P600 sintetizado por Poliol.

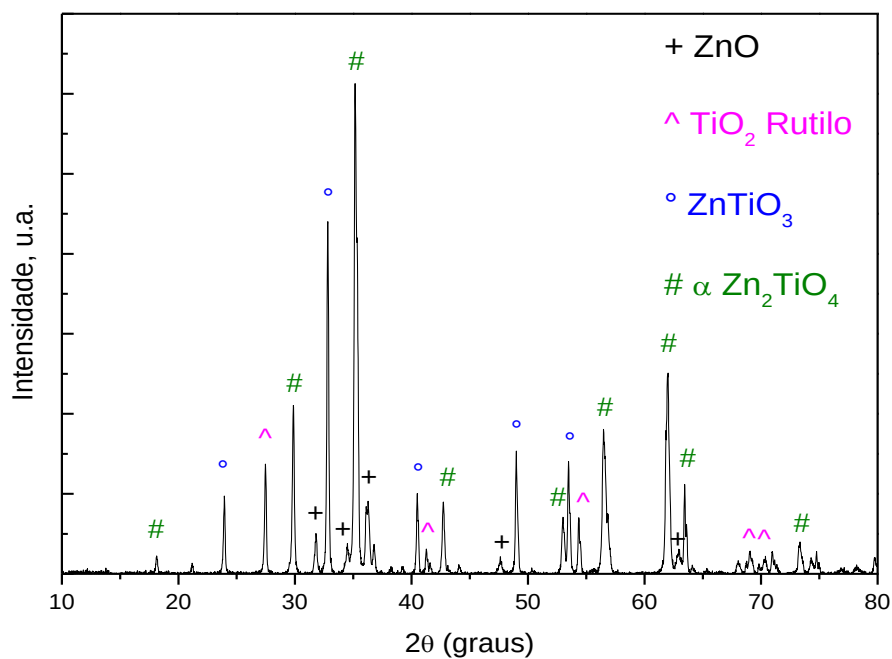


Figura 6.9: Difratoograma do compósito P850 sintetizado por Poliol.

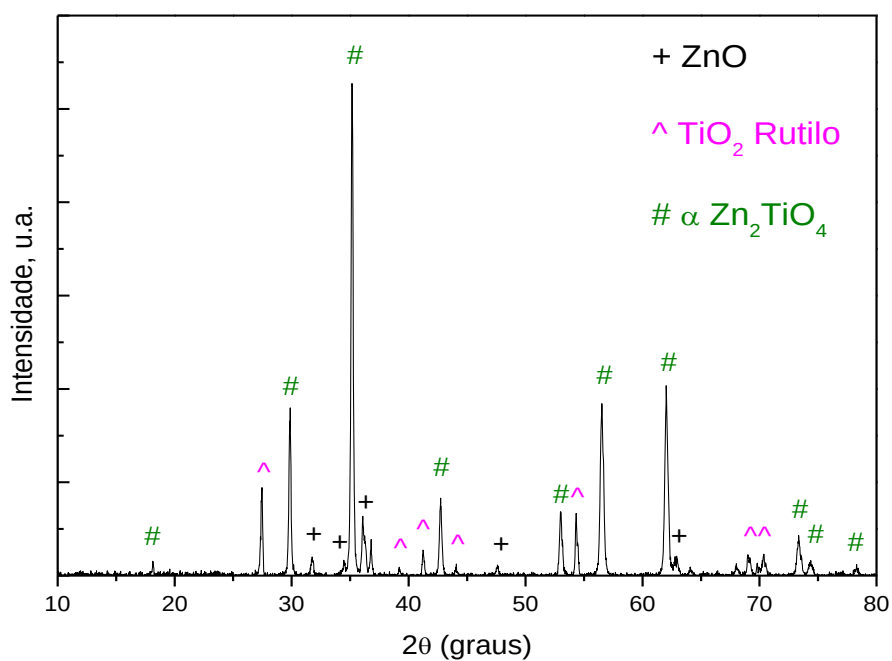


Figura 6.10: Difratoograma do compósito P1000 sintetizado por Poliol.

Com relação à formação direta do óxido de zinco, Lee *et al.* (2008) propõe que a nucleação do ZnO ocorre devido a polimerização inorgânica através de sucessivas reações de hidrólise e policondensação como demonstrados pelas reações (3), (4-I) e (4-II) no item 2.4. As ligações do acetato de zinco dihidratado são rompidas por hidrolisação, resultando como intermediário o composto $\text{Zn}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})$. Em seguida a reação de condensação pode se processar pela reação da espécie hidrolisada com o acetato de zinco, ou apenas entre os compostos hidrolisados.

Segundo Jiang *et al.* (2004), a obtenção do glicolato de titânio como intermediário na formação do dióxido de titânio, se dá pela ligação glicol do poliálcool etilenoglicol com os cátions metálicos do precursor, formando um complexo do tipo cadeia. Estas cadeias são formadas pela facilidade do etilenoglicol se agregar em nanoestruturas dentro de um meio isotrópico (propriedades físicas independem da direção). Uma vez formada, a reação de hidrólise não consegue romper este composto devido à força de suas ligações, porém quando submetido à um tratamento térmico ideal, ocorre a formação do óxido metálico, com composição e estrutura de fases controláveis.

A Figura 6.11 abaixo ilustra um mecanismo de crescimento plausível proposto por Jiang *et al.* (2004), para ilustrar este complexo linear formado pelo etilenoglicol e o titânio.

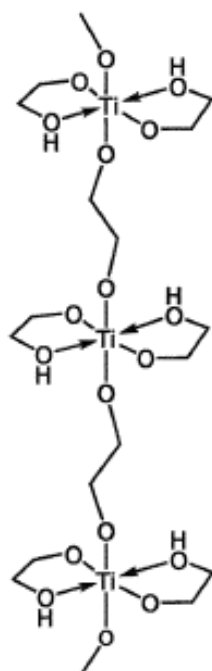


Figura 6.11: Complexo tipo cadeia formado pelo etilenoglicol e titânio (JIANG *et al.*, 2004).

Pela análise dos difratogramas obtidos após o tratamento térmico, constata-se que as transformações de fases polimórficas do TiO_2 ocorrem a medida que o tratamento térmico ideal é empregado e em todos os casos, coexistem com o ZnO de estrutura wurtzita.

O compósito P0, observado após o procedimento de refluxo e lavagem, é formado por ZnO e glicolato de titânio, porém a medida que o tratamento térmico é aplicado e a temperatura é elevada, verifica-se que o glicolato de titânio é convertido gradualmente em óxido de titânio ainda amorfo até a transformação total para a fase anatase, como cita Jiang *et al.* (2004).

Abaixo, na Tabela 2, são apresentados os parâmetros cristalográficos de rede do ZnO (wurtzita) e do TiO_2 (tetragonal) de acordo com suas fichas cristalográficas.

Tabela 2: Parâmetros de rede do ZnO e TiO_2 fornecidos pelas fichas cristalográficas.

Material	Sistema Cristalino	Grupo Pontual	Parâmetros de Rede (Å)
ZnO	Hexagonal	P63mc	a = 3,2489 c = 5,2062
TiO_2	Tetragonal	I41/amd	a = 3,73 c = 9,37

Utilizando o cálculo de largura a meia altura (equação de Scherrer) apresentada no item 4.2, foram feitas estimativas dos tamanhos médios de cristalitos. Na Tabela 3 são comparados os respectivos valores de tamanho médio dos cristalitos levando em conta seus picos de maior intensidade. Observa-se que os cristalitos do óxido de zinco praticamente não se alteram em tamanho após o tratamento a 400°C.

Tabela 3: Valores de tamanho médio de cristalito para os materiais sintetizados.

Material Sintetizado	Tamanho médio do cristalito (nm)
ZnO	21,7
Glicolato de titânio	69,1
TiO ₂ Anatase	17,4
P0	ZnO= 23,1 glic. titânio= 57,8
P400	ZnO= 24,8 TiO ₂ = 15,2

6.2 Análises térmicas (TG/DTA) dos compósitos

As medidas simultâneas de termogravimetria e análise térmica diferencial foram feitas com cada composto isolado e com os compósitos após sua secagem em estufa a 110°C. A massa do material analisado foi mantida em aproximadamente 50 mg e os resultados obtidos seguem apresentados.

As curvas decorrentes das análises de DTA do compósito P0, na Figura 6.12, podem ser explicadas através dos seguintes eventos descritos abaixo.

O primeiro pico endotérmico (1), em aproximadamente 120°C, é relativo à dessorção física de moléculas de água e álcool, o que corresponde à perda de massa de cerca de 6,6%. Em seguida, há a formação de dois picos exotérmicos (2) e (3), em torno de 320°C e 375°C, com perdas de cerca de 6,1 e 11,9% em massa, respectivamente. Estes correspondem, como proposto por Jiang *et al.* (2004), à degradação de grupos orgânicos residuais e também do etilenoglicol ligado quimicamente ao titânio formando o complexo. A decomposição de outros produtos intermediários como hidroxiacetato de zinco e oxiacetado de zinco também podem estar relacionados a estes eventos, como ressalta Lee *et al.* (2008). Em torno de 435°C, um outro pico exotérmico (4) começa a surgir enquanto a massa do material atravessa uma região de pouquíssima variação de massa. Nesta região espera-se ocorrer a formação da fase óxida cristalina de uma forma mais intensa promovendo maior cristalização da estrutura anatase. Na sequência, a partir de aproximadamente 570°C, ocorre a formação de mais um pico exotérmico (5) com nova perda de cerca de 5,2% em massa, que pode estar associado à decomposição e combustão de compostos residuais mais estáveis que ainda não foram eliminados. Em seguida, são observados dois eventos endotérmicos não muito pronunciados que ocorrem sem perda de massa perceptível: um pico bastante largo em temperatura logo acima de 720°C (6), que pode estar relacionado à transformação da anatase em fase rutila, e à formação de ZnTiO_3 (metatitanato de zinco) e de Zn_2TiO_4 (ortotitanato de zinco). Outro pico levemente pronunciado (7) é observado em 980°C, relativo à nova formação da fase rutila relacionada com a decomposição do ZnTiO_3 em Zn_2TiO_4 . Segundo Mohammadi *et al.* (2010) compostos cristalinos do sistema ZnO-TiO_2 são sintetizados por reação em estado sólido a temperaturas elevadas, não obstante

ZnTiO_3 romboédrico é decomposto em Zn_2TiO_4 cúbico e TiO_2 rutila em temperaturas de 945°C.

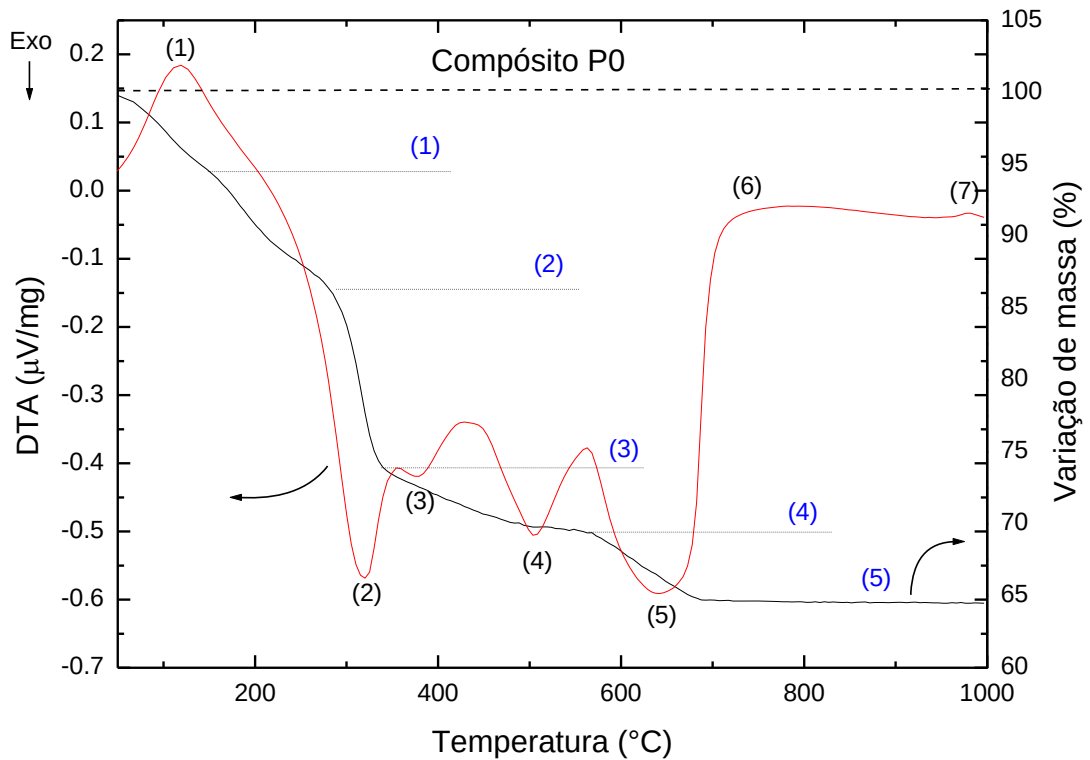


Figura 6.12: Curvas TG/DTA do compósito como sintetizado.

Foram realizadas análises também no compósito P400 com o objetivo de se entender melhor os eventos que ocorrem na transição de fase anatase-rutila, e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 6.13. Neste caso observou-se comportamento semelhante, tal como a eliminação de água observada pelo primeiro pico (1), e de outros compostos até em torno de 435°C. Eventos estes representados por uma sequência de curvas que não definem claramente as posições dos picos. Outrossim, o pico exotérmico (2), o qual foi atribuído ao avanço na cristalização do TiO_2 anatase, com máximo próximo de 500°C, também está presente neste gráfico. Contudo, o pico (3), equivalente ao pico (5) do gráfico anterior, o qual foi atribuído à decomposição e eliminação tardia de compostos de carbono, desta vez antecipa-se e sobrepõem-se ao pico (2). A perda de massa associada a este evento é cerca de 3,8%.

Para este compósito o pico (4), equivalente ao pico (6) da figura anterior, tem seu início em temperatura menor (próximo de 620°C), porém neste caso, sua intensidade é bastante maior, devido a grande quantidade de material ainda presente na análise a esta temperatura: cerca de 94% da massa inicial. Desta forma, a transição para a fase rutila e a formação de ZnTiO_3 (Metatitanato de zinco) e do Zn_2TiO_4 (Ortotitanato de zinco) são mais evidentes na curva de DTA para esta amostra.

Com relação ao alargamento do pico (4) próximo de 700°C, presente em ambas as curvas dos compósitos, diz-se ocorrer tipicamente em transições cristalinas difusas de nanopartículas com larga distribuição de tamanhos (SULLIVAN, 1959 apud VIANA, 2011).

Por fim, um pico endotérmico (5) novamente se revela em torno de 980°C, o qual se associou à decomposição completa do ZnTiO_3 em Zn_2TiO_4 e à recristalização da fase rutila.

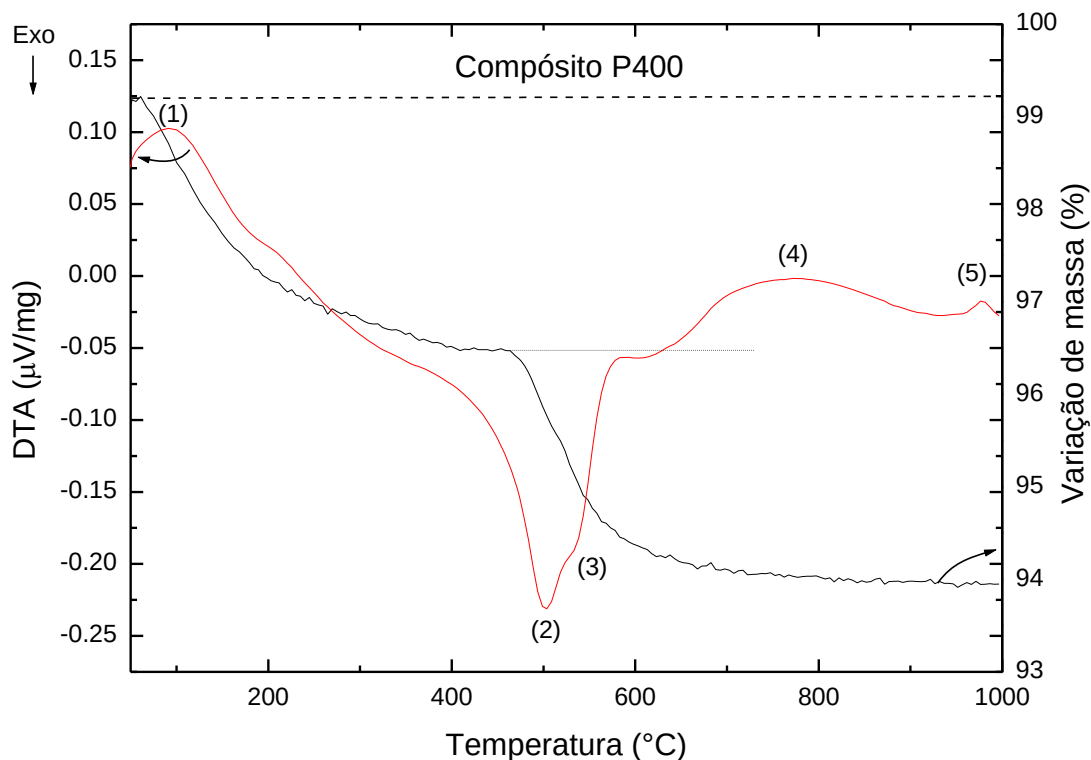


Figura 6.13: Curvas TG/DTA do compósito P400.

6.3 Medidas de adsorção de nitrogênio (N_2)

As curvas de histerese (volume de gás x pressão) encontradas para o (a) ZnO, (b) TiO_2 anatase, (c) o compósitos P0 e (d) o compósito P400, são apresentadas na Figura 6.14. Não foi possível realizar a medida para o glicolato de titânio.

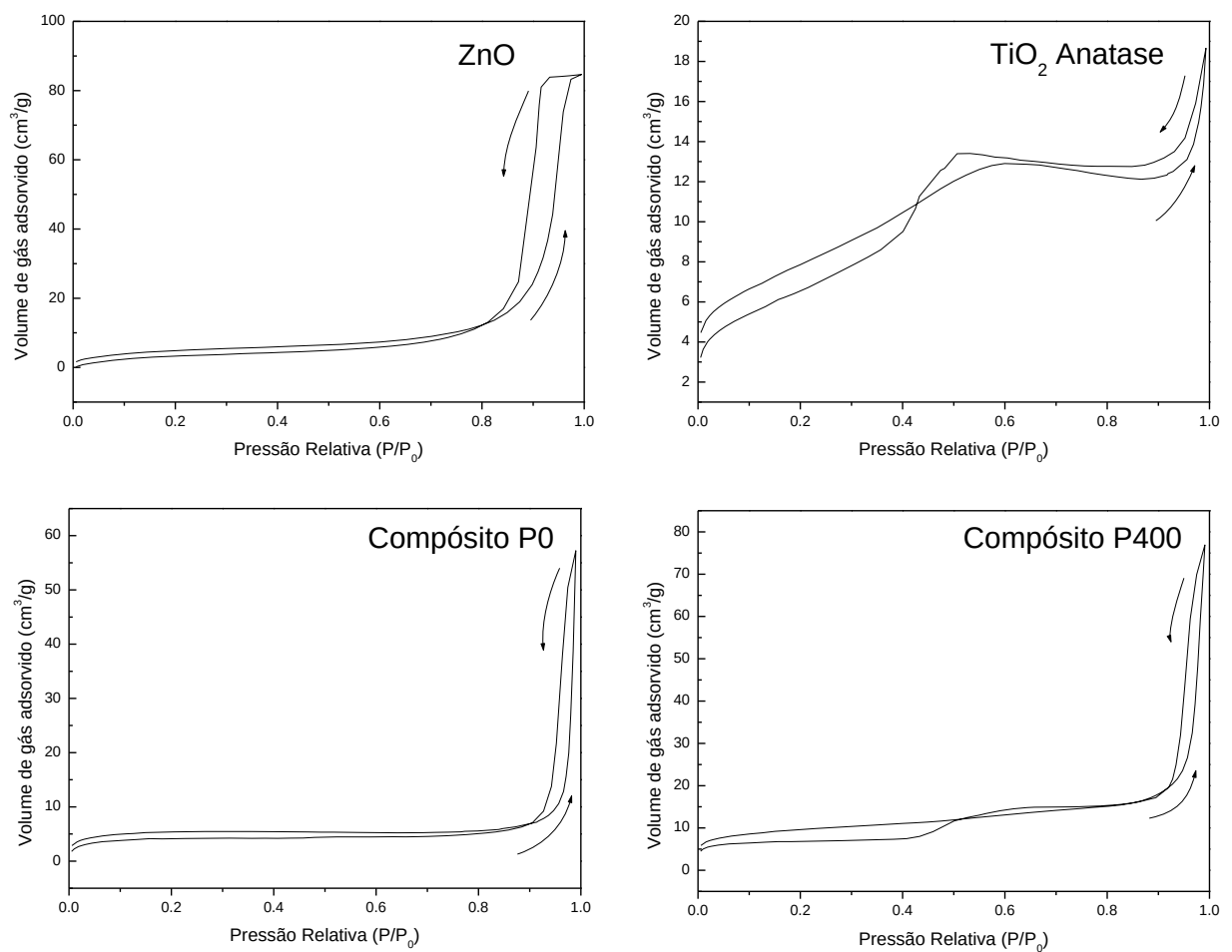


Figura 6.14: Curvas de histerese para ZnO, TiO_2 anatase e compósitos P0 e P400.

A curva 6.14(a) revelou isoterma do Tipo IV com histerese H1 para o ZnO. Este tipo de isoterma ocorre para sólidos não porosos ou com poros de diâmetros grandes, no intervalo de mesoporos ou maiores. A histerese H1 é característica de

sólido com poros regulares formados de aglomerados ou da compactação de partículas esferoidais, com tamanho e arranjo muito uniformes. Pela análise da curva 6.14(a) juntamente com a distribuição da Figura 6.15(a), pode-se inserir que este material deve ser constituído de aglomerados de partículas menores (nanopartículas), cujos mesoporos (essencialmente entre 100 e 250 Å) de tamanhos bastante regulares constituem a maior parte da área superficial de 16 m²/g, conforme mostrado na Tabela 4.

Para o caso do pó TiO₂ anatase produzido, observou-se a isoterma do Tipo II com histerese semelhante a H3 e H4. Este tipo de isoterma corresponde ao mesmo tipo de sólido observado para a isoterma IV, ou seja, com mesoporos ou macroporos. As histereses H3 e H4, por sua vez, em geral é característica de sólidos com poros estreitos, compressos ou formado pelo arranjo de placas, onde a morfologia do poro não é bem definida. Por meio da análise da curva 6.14(b) juntamente com a distribuição de poros apresentada para este material na Figura 6.15(b), concluí-se que este material tem como porosidade o espaçamento estreito (< 50 Å) entre as placas (micrométricas) de TiO₂. Esta porosidade corresponde a uma área superficial relativamente alta de 27 m²/g (Tabela 4).

Os compósitos P0 e P400, semelhantemente ao TiO₂, apresentam isotermas próximas do Tipo II, predominando a histerese H3/H4. Entretanto, nestes casos observou-se uma distribuição bimodal de tamanhos de poros, conforme mostram as Figuras 6.15(c) e (d), que correspondem a poros na faixa abaixo de 50 Å e acima de 200 Å (até 500 Å), chamados mesoporos. Este comportamento é consistente com a soma dos dois tipos de estrutura encontrados para os óxidos nas medidas anteriores. A área superficial destes compósitos tendem a corresponder predominantemente à área superficial do ZnO no caso do material não tratado termicamente (P0), e essencialmente à área superficial das placas de TiO₂ quando tratado a 400 °C (P400). No caso do P0, a estrutura do ZnO se encontra acompanhada da estrutura do glicolato de titânio, o qual apresentou uma baixa porosidade e uma área insuficiente para realização da análise.

Estas análises serão reforçadas pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas no próximo item.

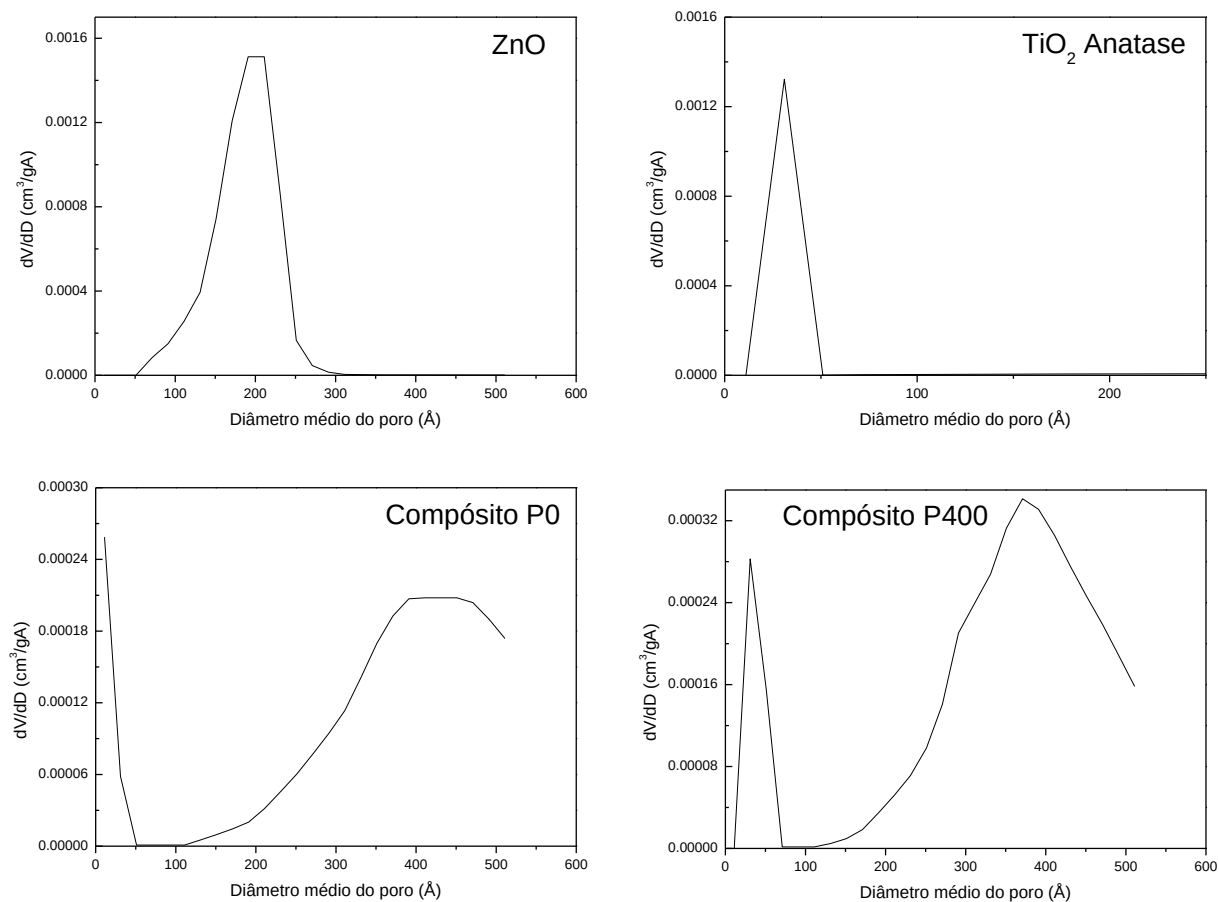


Figura 6.15: Curvas de distribuição de tamanho de poros dos materiais obtidos pelo Método Poliol.

Tabela 4: Volume de poros, área superficial e distribuição de tamanho de poros.

Materiais Sintetizados	Volume máximo de gás adsorvido (cm^3/g)	Área Superficial BET (m^2/g)	Distribuição de poros ($\text{\AA}$)
ZnO	85	16	100-250
TiO ₂ anatase	18	27	< 50
Compósito P0	55	18	<50 e 200-500
Compósito P400	75	33	<70 e 200-500

6.4 Análises de MEV

Em seguida são apresentadas as micrografias das amostras de ZnO, glicolato de titânio, TiO₂ anatase, compósitos P0 e P400 preparadas conforme descrito no item 5.

Na Figura 6.16 (a) e (b) é observado um aglomerado que pode pertencer a nanopartículas de ZnO. Não foi possível mensurar as estruturas menores, porém é possível notar que os aglomerados são formados de partículas submicrométricas.

Em 2008, Lee *et al.* em seus estudos acerca do Método Poliol observou a formação de partículas de ZnO em forma de hastes quando havia a presença de água na solução precursora antes de seu aquecimento. Entretanto quando a água era adicionada na solução precursora já quente, a morfologia observada foi de partículas relativamente esféricas e ligeiramente alongadas.

A micrografia do glicolato de titânio, Figura 6.17 (a) e (b), revelou a formação de nanopartículas de cristais crescidos em planos preferenciais (placas).

Em 2008, Krasil'nikov *et al.* sintetizaram glicolato de titânio através do precursor hidróxido de titânio em solução com diversas concentrações de etilenoglicol. De acordo com os resultados obtidos pela microscopia, todas as amostras sintetizadas foram formadas por cristais estendidos com dimensões lineares que diminuía com o aumento da concentração de etilenoglicol.

A análise de MEV para TiO₂ anatase mostrado na Figura 6.18 (a) e (b), foi coerente com a incompleta conversão do glicolato de titânio em dióxido de titânio. As microestruturas maiores observadas são similares as do glicolato, entretanto verificam-se também partículas menores que podem corresponder ao óxido já formado.

Em 2009, Li *et al.* prepararam através do Método Poliol uma mistura de butóxido de titânio e etilenoglicol para a formação de TiO₂ através do tratamento térmico no ar e no vácuo de glicolato de titânio. Resultados de MEV revelaram a formação de uma microestrutura em forma de hastes para o glicolato. Porém após um tratamento térmico de 400°C houve a transformação para o dióxido de titânio com a formação de um auto-arranjo destas hastes semelhantes a uma estrutura tida como “crisântemos”.

Na micrografia da Figura 6.19 (a) e (b), nota-se que o compósito P0 pode ser formado pelas nanopartículas de ZnO depositadas sobre as placas de glicolato de titânio. Após tratamento térmico de 400°C em ar, a micrografia do compósito P400 ilustrado na Figura 6.20 (a) e (b) mostra uma microestrutura que compreende aquelas verificadas para TiO₂ anatase em conversão incompleta e nanopartículas de ZnO.

Os materiais provenientes do Método Poliol são fortemente influenciados pelas suas variáveis de síntese, como quantidade de água presente na solução, adição de um agente redutor, adição de um agente passivante, temperatura, presença de íons OH⁻, tipo de precursor metálico e o controle da hidrólise. Todos estes fatores contribuem para mudanças significativas da microestrutura do material final, promovendo uma estrutura diferenciada para os compósitos assim produzidos.

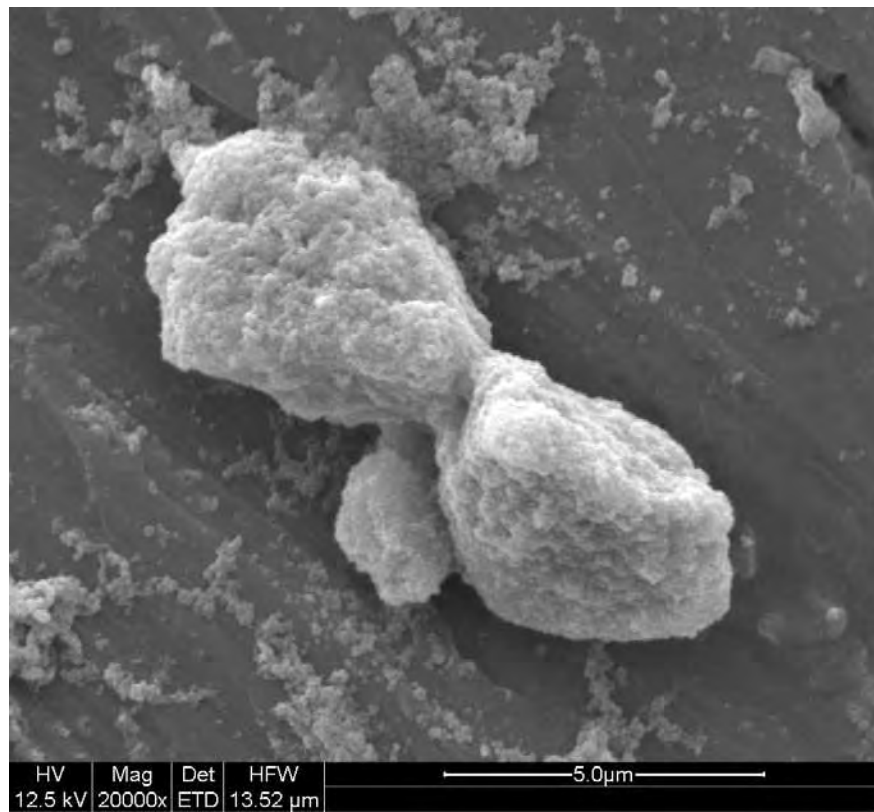
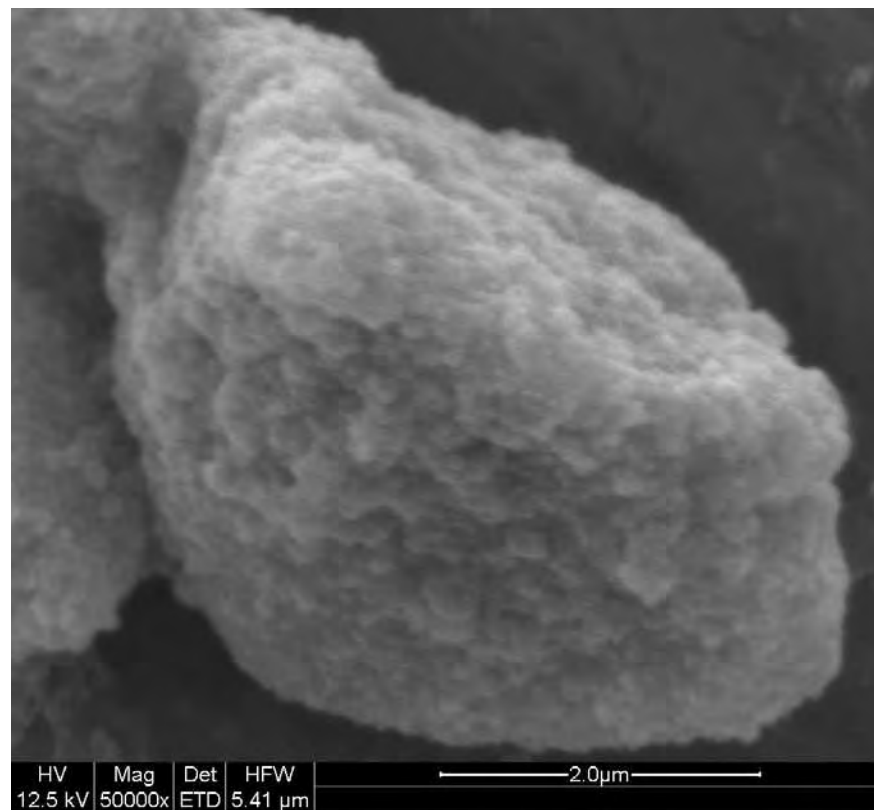
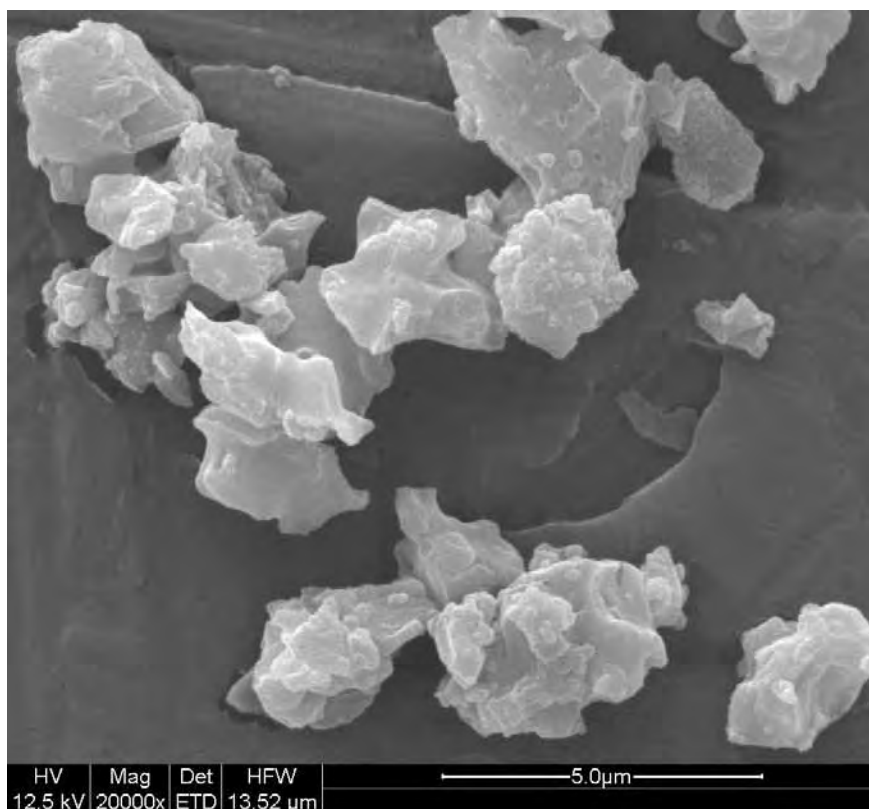
(a)**(b)**

Figura 6.16: Micrografia da amostra de ZnO para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.

(a)



(b)

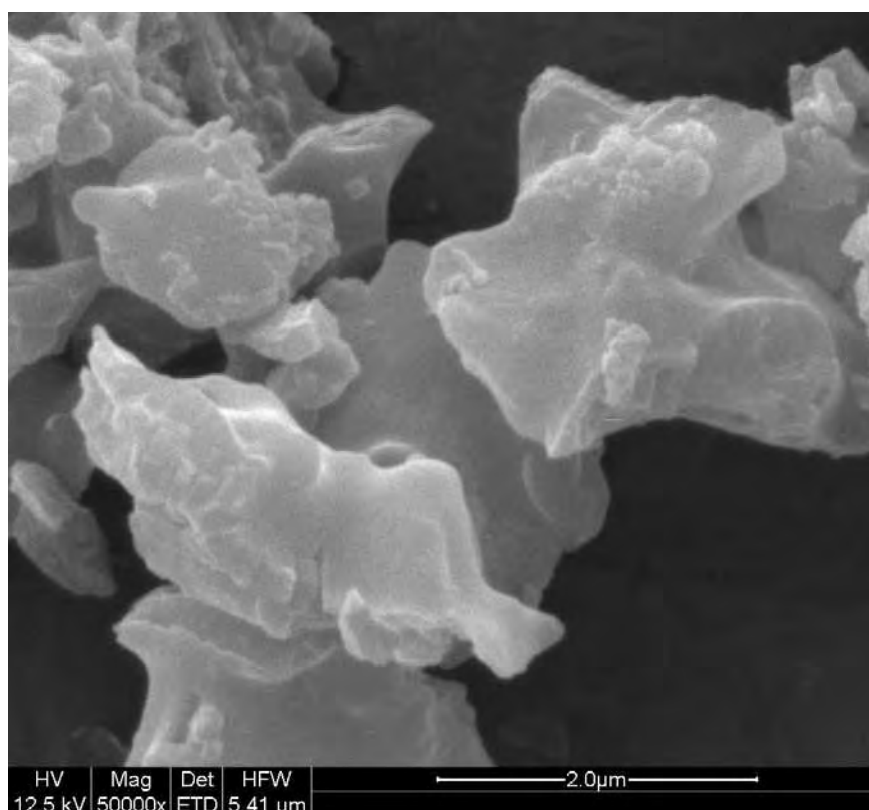


Figura 6.17: Micrografia da amostra de glicolato de titânio para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.

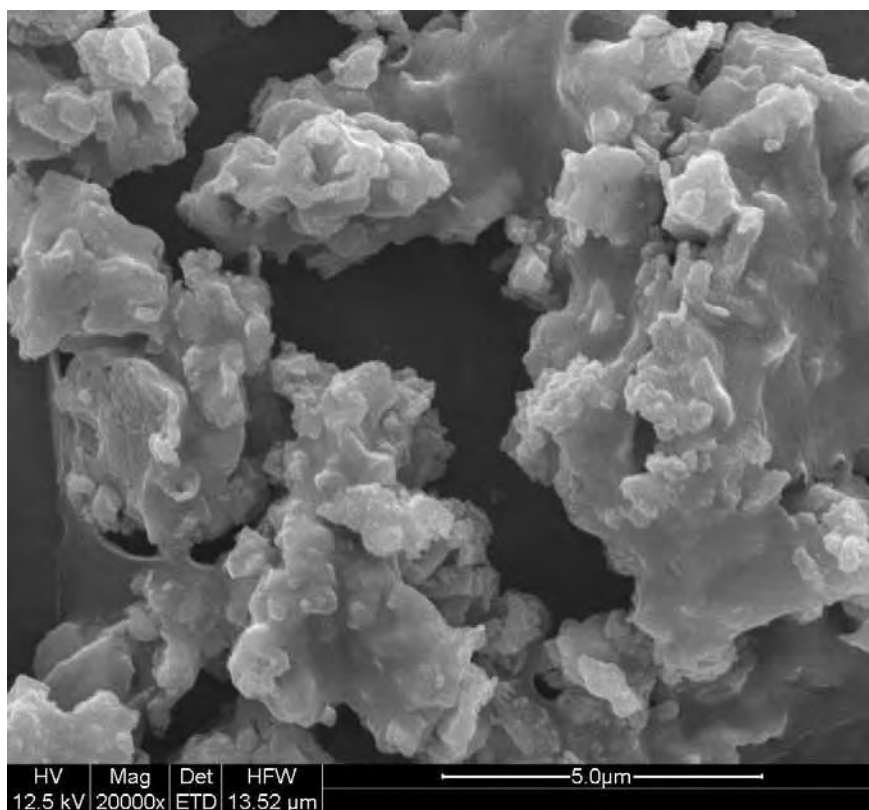
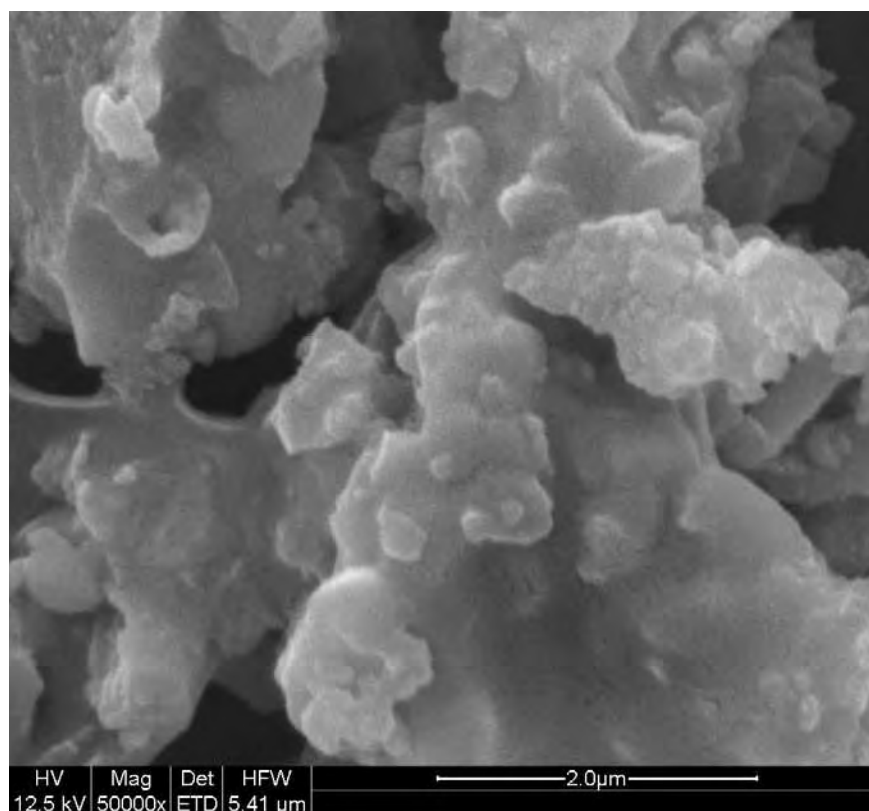
(a)**(b)**

Figura 6.18: Micrografia da amostra de TiO_2 anatase para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.

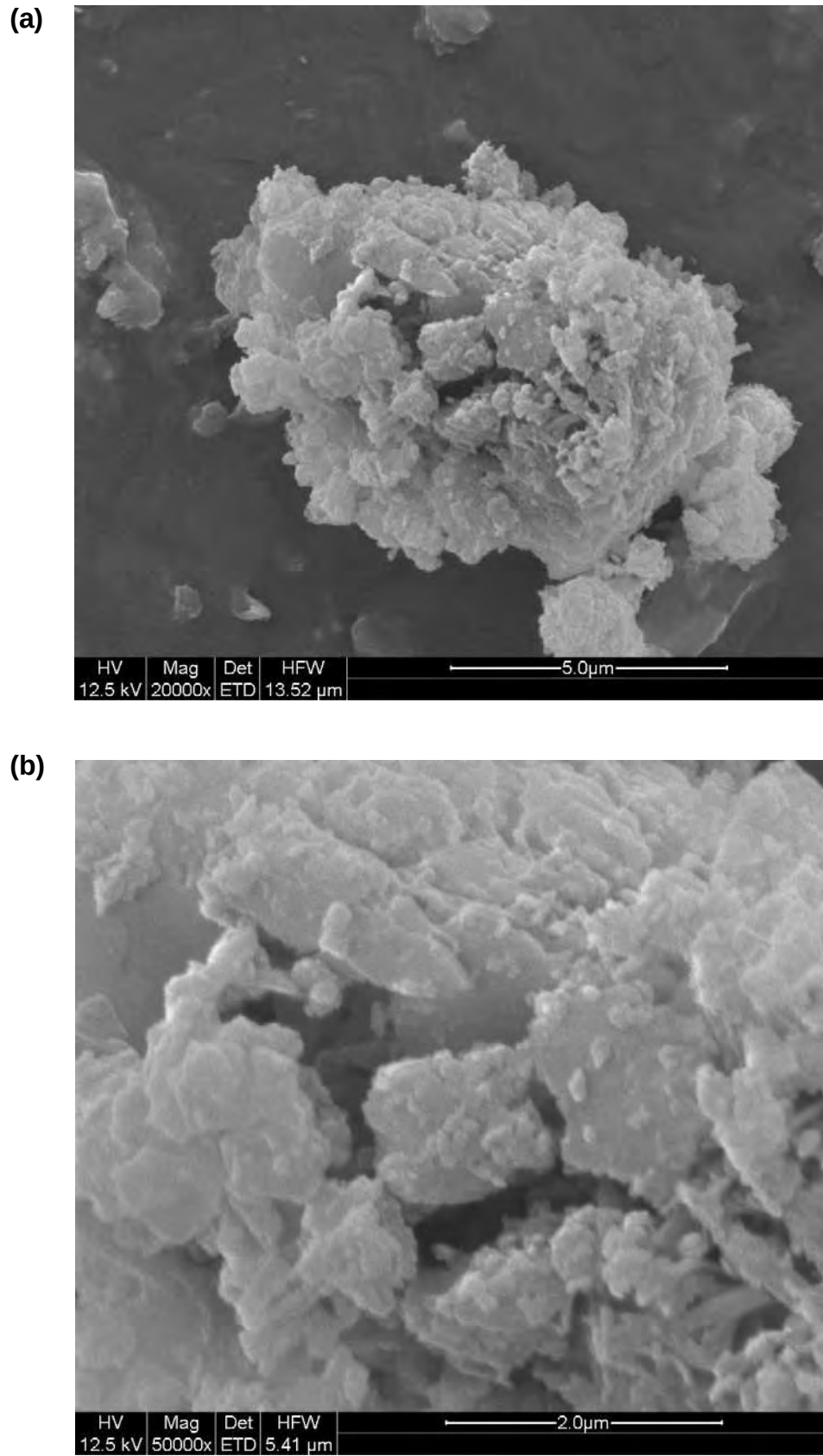


Figura 6.19: Micrografia da amostra do compósito P0 para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.

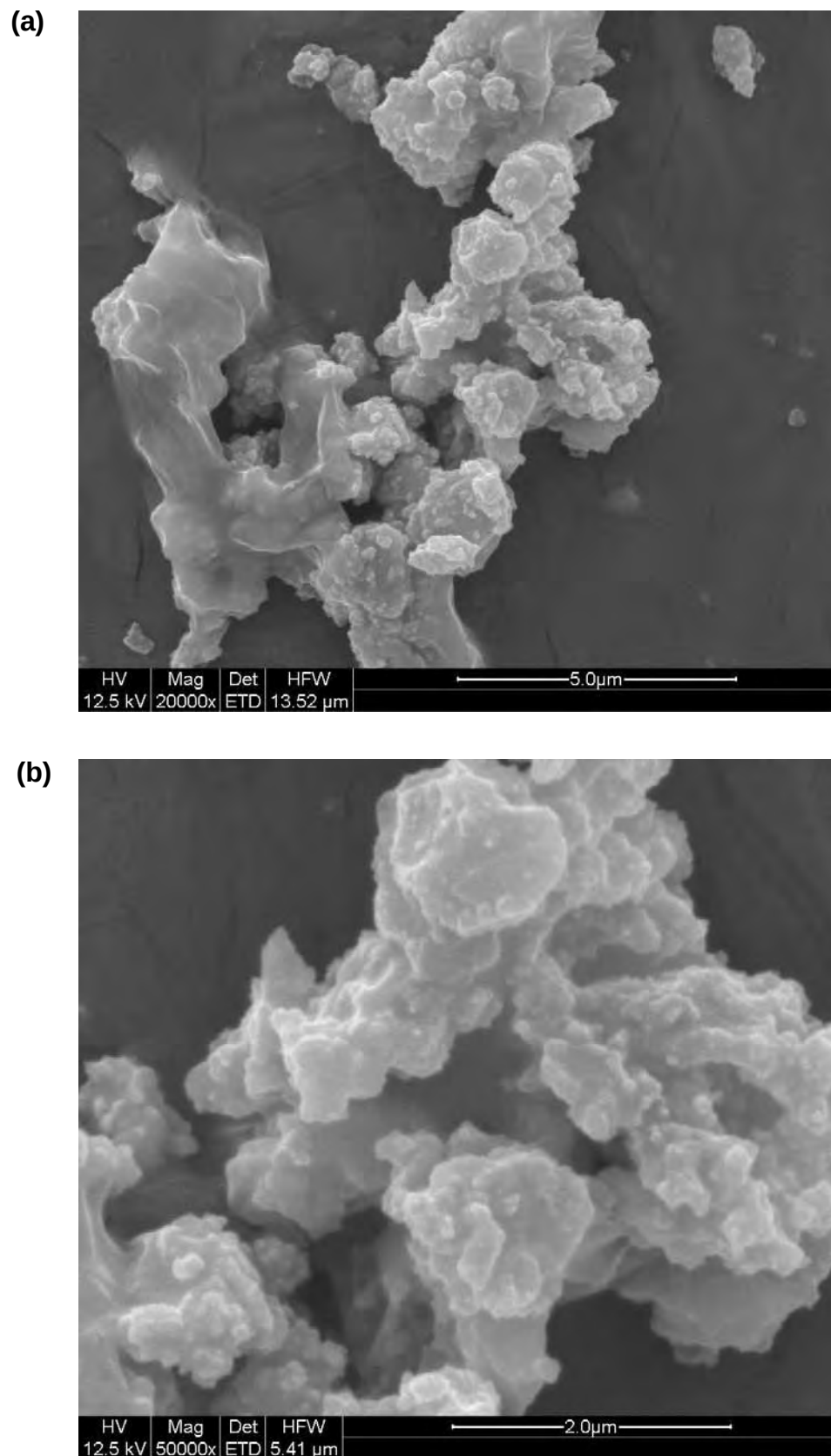


Figura 6.20: Micrografia da amostra do compósito P400 para (a) 20.000 x e (b) 50.000 x.

6.5 Medidas de espectroscopia Raman

De acordo com Decremps *et al.* (2002), ZnO wurtzita (hexagonal) pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 com duas unidades de fórmulas por célula unitária, onde todos seus átomos ocupam os sítios 2b de simetria C_{3v} , com os seguintes modos ativos Raman ($A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$).

KHAN, (2010) cita que A_1 e E_1 são modos polares de fônons, que se dividem em ópticos transversais (A_{1T} e E_{1T}) e ópticos longitudinais (A_{1L} e E_{1L}) e E_2 consiste em dois modos de fônons de fraca e alta frequência (E_{2L} e E_{2H}). Segundo Decremps *et al.* (2002), os modos de silêncio B_1 (fraco) e B_1 (alto), têm sido calculados em 260 e 540 cm^{-1} embora não observados nos resultados obtidos.

O espectro do ZnO preparado pelo processo Poliol, Figura 6.22(a), foi obtido na região de 100 a 1000 cm^{-1} e é constituído pelas bandas 101, 339, 388 e 437 cm^{-1} , características da fase ZnO de estrutura wurtzita. A banda em 101 cm^{-1} é conhecida como E_{2L} , já em 339 cm^{-1} tem-se os modos Raman de segunda ordem, proveniente da zona limite de fônons $3E_{2H} - E_{2L}$ e a banda em 388 cm^{-1} chamada de A_{1T} . (KHAN, 2010) (MCGUIRE *et al.*, 2002).

A banda principal e dominante que ocorre em 437 cm^{-1} , é chamada de E_{2H} , confirmando que o ZnO possui estrutura wurtzita hexagonal de boa cristalinidade. Bandas que aparecem acima de 800 cm^{-1} são atribuídas a modos Raman de segunda ordem. Em 221 cm^{-1} há uma banda bem pronunciada que pode ser atribuída à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura. (Khan *et al.*, 2010) (MCGUIRE *et al.*, 2002).

O espectro do glicolato de titânio foi obtido na região de 100 a 3000 cm^{-1} e é representado pela Figura 6.22(b). De acordo com Priya *et al.* (2009), as bandas em 606,2 e 644,1 cm^{-1} são atribuídas à vibrações de alongamento da ligação Ti-O e as bandas situadas em 1033, 1091 e 1116 cm^{-1} se deve ao alongamento da ligação Ti-O-C característica do etilenoglicol ligado ao titânio. O espectro encontrado por Priya *et al.* (2009) é observado na figura 6.21.

Como ressaltado anteriormente por McGuire *et al.* (2002), a banda intensa em aproximadamente 221 cm^{-1} pode estar relacionada a presença de vacâncias de oxigênio na estrutura.

O espectro Raman do TiO_2 anatase obtido na região de 100 a 1000 cm^{-1} é apresentado na Figura 6.23(b).

A estrutura do TiO_2 anatase pertence ao grupo espacial D_{4h}^{19} , possui quatro unidades de fórmulas por célula unitária e seis modos ativos Raman ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), que são representados pelas bandas em 143, 395, 515 e 638 cm^{-1} , característicos das vibrações da estrutura. (BERSANI *et al.*, 1998). Segundo Xu *et al.* (2001), a banda mais intensa, representada pelo modo Raman ativo mais forte, ocorre em 146 cm^{-1} decorrente da extensão da vibração da estrutura anatase.

Priya *et al.* (2009) e Georgescu, (2011) nas caracterizações Raman relacionados à TiO_2 anatase, ressaltaram que o alargamento e o deslocamento das bandas são decorrentes da dimensão nanoscópica da partícula. Georgescu, (2011), ainda ressaltou que as modificações espectrais podem estar associadas a confinamento de fônons, acoplamento de fônons, tensão média, defeitos e temperatura, podendo afetar drasticamente as características dos resultados Raman.

O espectro Raman do compósito P0 e P400, Figura 6.22 (c) e 6.23 (c) respectivamente, apresentaram as principais bandas observadas no ZnO, TiO_2 anatase e glicolato de titânio isolados. A diminuição de ruídos observados quando são comparados os espectros do compósito P0 e P400, se deve ao tratamento térmico aplicado que gera uma maior cristalinidade no material ocasionando uma melhor orientação nos centros de emissão dos modos ativos Raman.

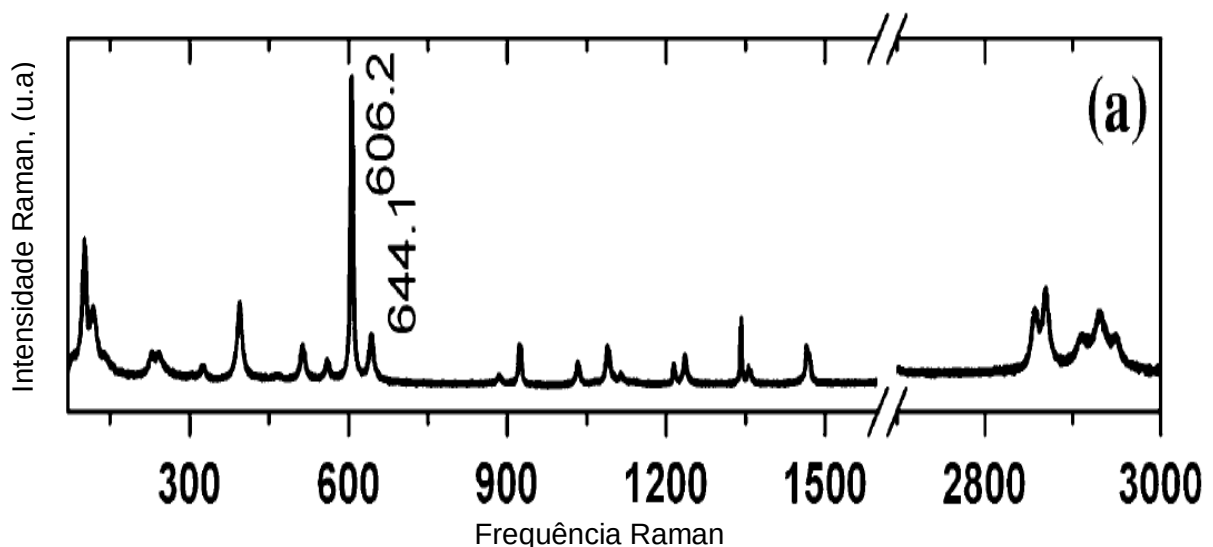


Figura 6.21: Espectro Raman para o glicolato de titânio. (PRIYA *et al.*, 2009)

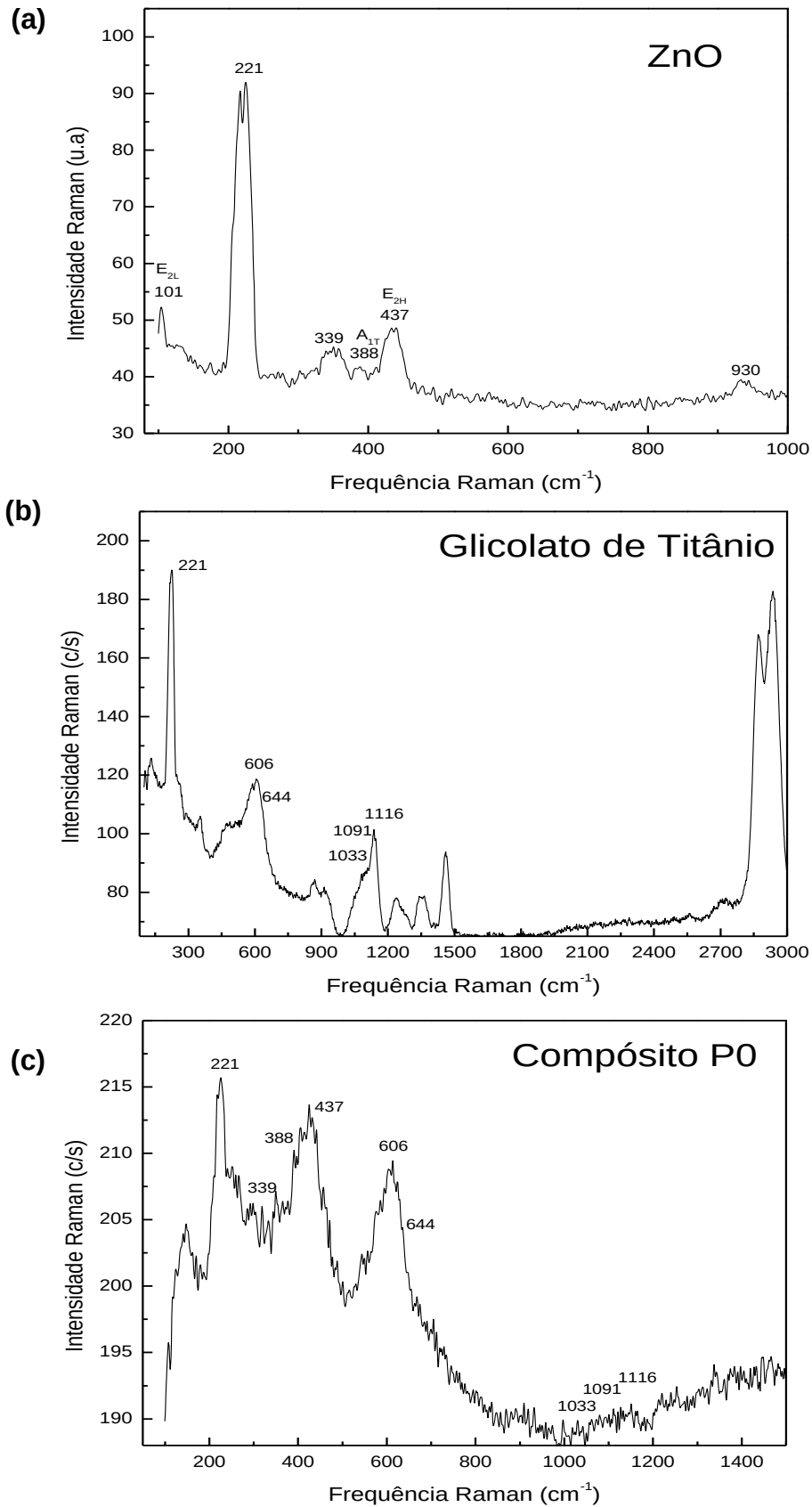


Figura 6.22: Espectro Raman para o ZnO, glicolato de titânio e compósito P0 obtido pelo Método Poliol.

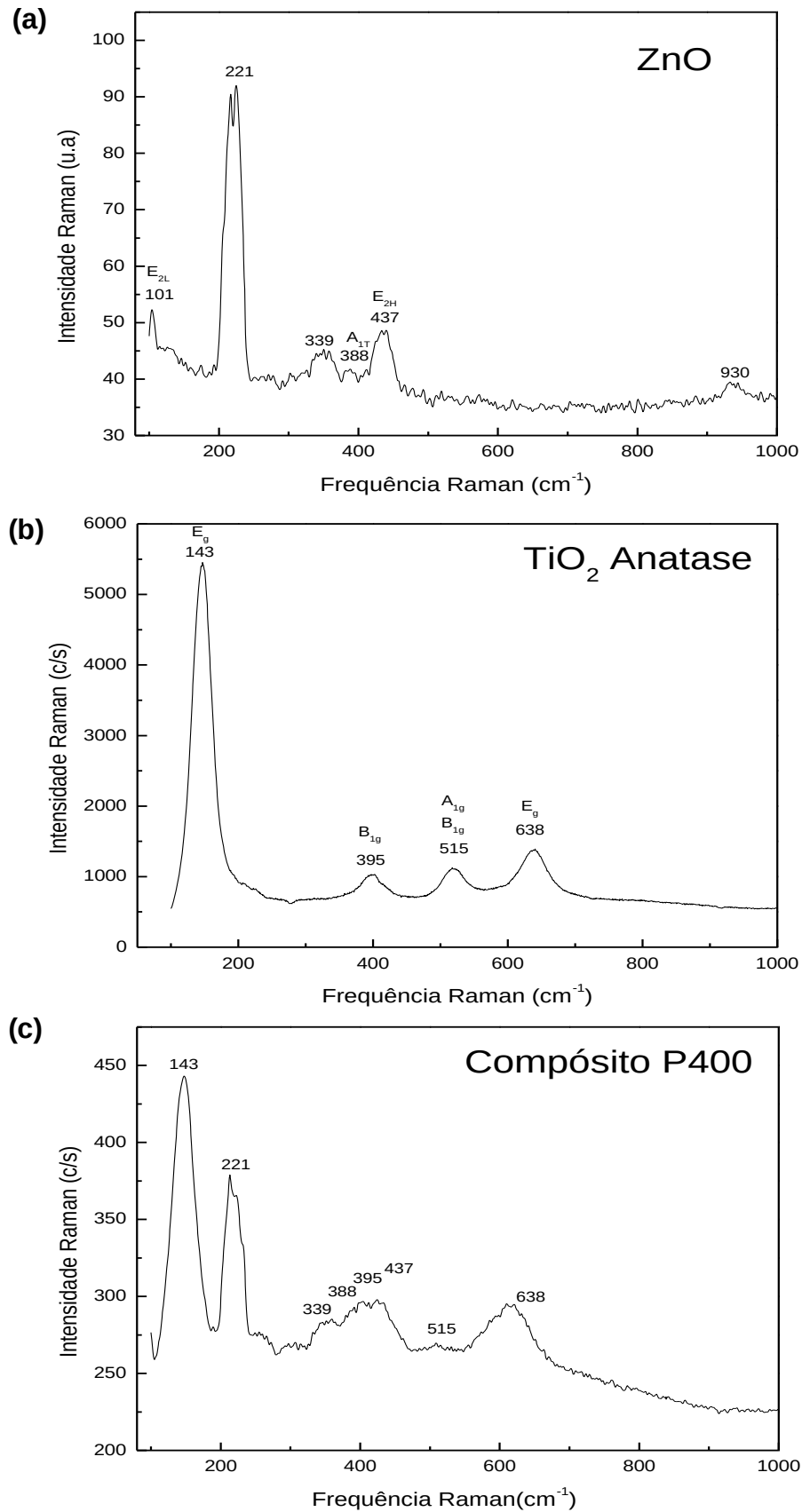


Figura 6.23: Espectro Raman para o ZnO, TiO₂ anatase e compósito P400 obtido pelo Método Poliol.

As tabelas 5 e 6 apresentam as principais simetrias encontradas para o óxido de zinco e para o dióxido de titânio respectivamente.

Tabela 5: Frequência de modos ativos Raman para o ZnO obtido pelo Método Poliol.

Simetria	Frequência Raman (cm^{-1})
E_{2L}	101
Modos Raman de segunda ordem	339
A_{1T}	388
E_{2H}	437

Tabela 6: Frequência de modos ativos Raman para o TiO_2 anatase obtido pelo Método Poliol.

Simetria	Frequência Raman (cm^{-1})
E_0	143
B_{10}	395
A_{10}	515
B_{10}	515
E_0	638

6.6 Medidas de espectroscopia Infravermelho

O espectro infravermelho do ZnO, do glicolato de titânio, do TiO₂ anatase e dos compósitos P0 e P400 obtidos pelo Método Poliol são mostrados pelas figuras 6.24, 6.25, 6.26, 6.27 e 6.28, respectivamente.

Nos materiais como sintetizados (ZnO, glicolato de titânio e compósito P0) é possível observar por volta de 3400 e 3300 cm⁻¹ uma larga banda referente a ligações H-O-H de moléculas de água nas amostras já que estas foram sintetizadas em meio aquoso. Segundo Nakamoto (1986), esta banda é devida à vibrações de alongamento O-H e à vibrações de flexão de ligações H-O-H pertencentes a moléculas de água. Também foram observadas bandas em aproximadamente 2927 e 2865 cm⁻¹ referente a compostos orgânicos que não reagiram no meio, tal como etilenoglicol que não reagiu totalmente com seus precursores metálicos, seja ele acetato de zinco ou isopropóxido de titânio. Essas bandas podem ser características do poliálcool segundo estiramentos simétricos e assimétricos de suas ligações C-H e O-H. (KRISHNAN *et al.*, 1966) (WANG *et al.*, 1999). Isto se reflete diretamente no aparecimento de bandas nas regiões de 1650, 1550 e 1465 cm⁻¹ que podem pertencer a ligações (CH₂-O-, C-OH, CH-OH e C-H) existentes nas moléculas de glicolato de titânio, etilenoglicol, precursores metálicos que não reagiram totalmente no meio e a compostos orgânicos termicamente mais estáveis como hidróxiacetato de zinco e óxiacetato de zinco. (KRISHNAN *et al.*, 1966) (SKOOG, *et al.*, 2009) (WANG *et al.*, 1999) (MOHAMMADI *et al.*, 2008) (KRASIL'NIKOV *et al.*, 2008).

Em 1410 cm⁻¹ há a ocorrência de uma banda para o espectro de ZnO que pode estar condicionada a vibrações no plano de flexão das ligações C-O-H de etilenoglicol e a presença de hidróxiacetato de zinco e óxiacetato de zinco residual. Uma banda na região de 1350 cm⁻¹ é observada em todos os espectros e pode ser atribuída a ligações C-H. (KRISHNAN *et al.*, 1966) (MACHADO *et al.*, 2011).

Nas regiões de 1220 e 1135 cm⁻¹ ocorrem bandas para glicolato de titânio e compósito P0, relacionadas a ligações C-O e ligações C-O-Ti respectivamente, pertencentes ao etilenoglicol e a grupamentos funcionais do isopropóxido ligadas ao titânio. Para os mesmos materiais, bandas em aproximadamente 1086 e 1042 cm⁻¹ são notadas podendo ser atribuídas também a vibrações de estiramento C-C-O do

poliálcool. (SKOOG *et al.*, 2009) (WANG *et al.*, 1999) O surgimento de bandas relacionadas a estiramentos de ligações C-C, por exemplo, alcoóis alifáticos como etilenoglicol, por volta de 892 e 770 cm^{-1} foram coincidentemente observadas para amostras de ZnO, glicolato de titânio e compósito P0 já que estes materiais possuem grande quantidades de compostos orgânicos residuais. (KRISHNAN *et al.*, 1966).

Para os materiais que receberam tratamento térmico subsequente (TiO_2 e compósito P400), foram observadas bandas de absorção que podem ser atribuídas, em ambos os casos, a presença de glicolato de titânio que não se transformou totalmente em TiO_2 anatase. Nas regiões de 1650, 1550 e 1350 cm^{-1} algumas bandas de absorção podem ser vistas segundo ligações existentes no glicolato de titânio ($\text{CH}_2\text{-O-}$ e C-H) e também a hidróxiacetato de zinco e óxiacetato de zinco no caso do compósito P400.

Quanto as bandas das ligações Zn-O e Ti-O, essas foram observadas nas amostras de ZnO e TiO_2 respectivamente, bem como ambas foram identificadas no compósito P400. Já no compósito P0, a ligação Ti-O deve estar condicionada a presença de glicolato de titânio. A banda em 437 cm^{-1} , segundo Zou *et al.* (2011), é conferida a alongamentos característicos da ligação Zn-O. Phonthammachai *et al.* (2002), cita que a banda característica das ligações Ti-O se encontra em 619 cm^{-1} .

Todas as medidas de espectroscopia no infravermelho mostraram bandas nas regiões de 2110, 2318 e 2000 cm^{-1} que se deve a estiramentos característicos das ligações da molécula de CO_2 , uma vez que todas as análises foram realizadas sob atmosfera controlada. (GERAKINES *et al.*, 1995). Entretanto, Lotus *et al.* (2011), observou estas mesmas bandas em seus estudos recentes para a obtenção de um compósito formado por nanofibras de ZnO- TiO_2 .

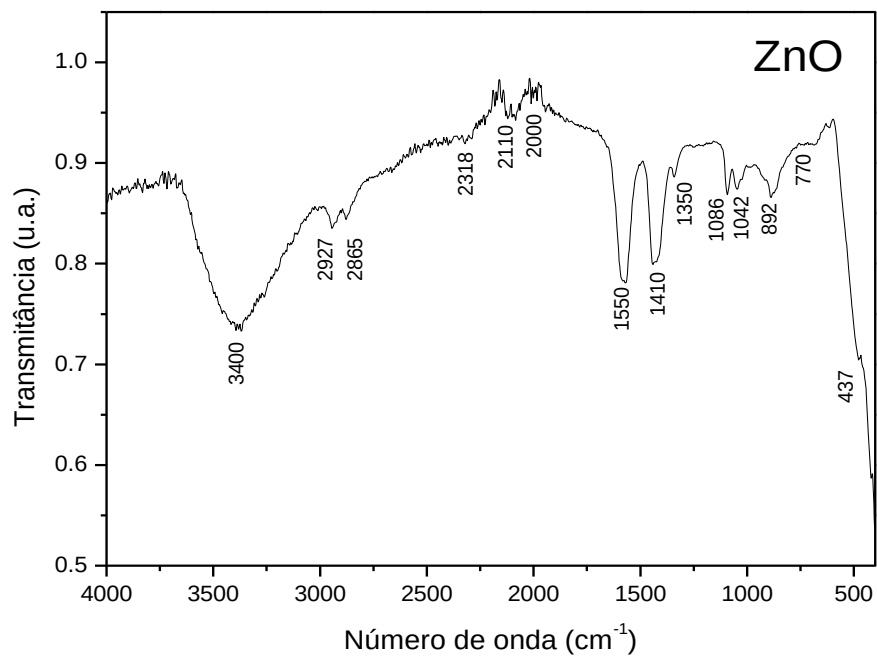


Figura 6.24: Espectro infravermelho para o ZnO obtido do Método Poliol.

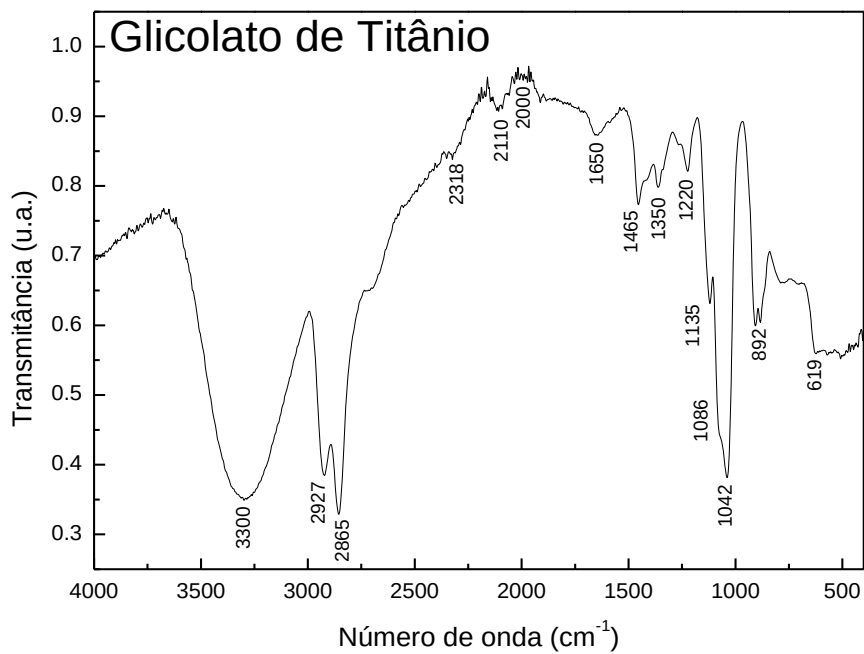


Figura 6.25: Espectro infravermelho para o glicolato de titânio obtido do Método Poliol.

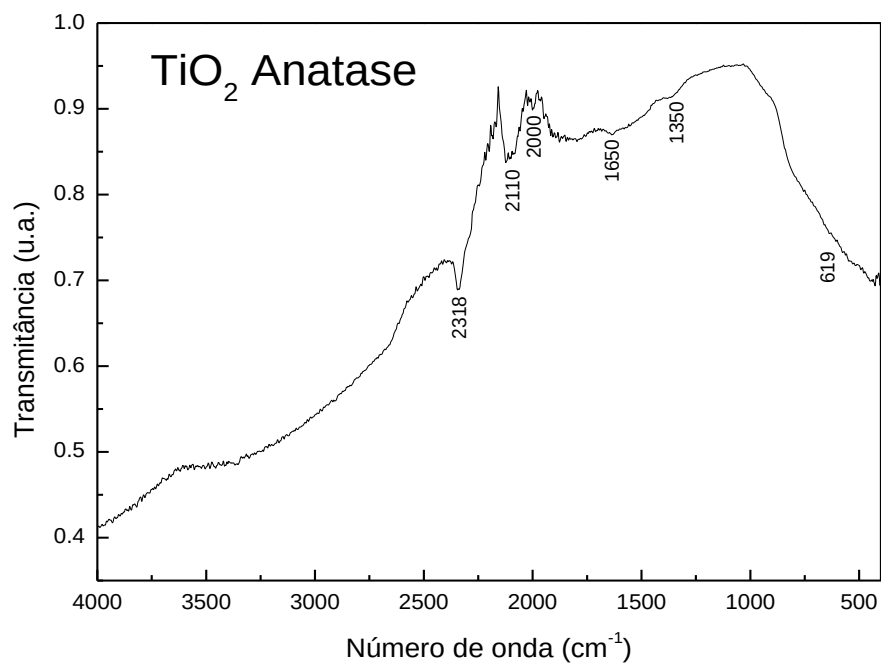


Figura 6.26: Espectro infravermelho para TiO_2 anatase obtida do Método Poliol.

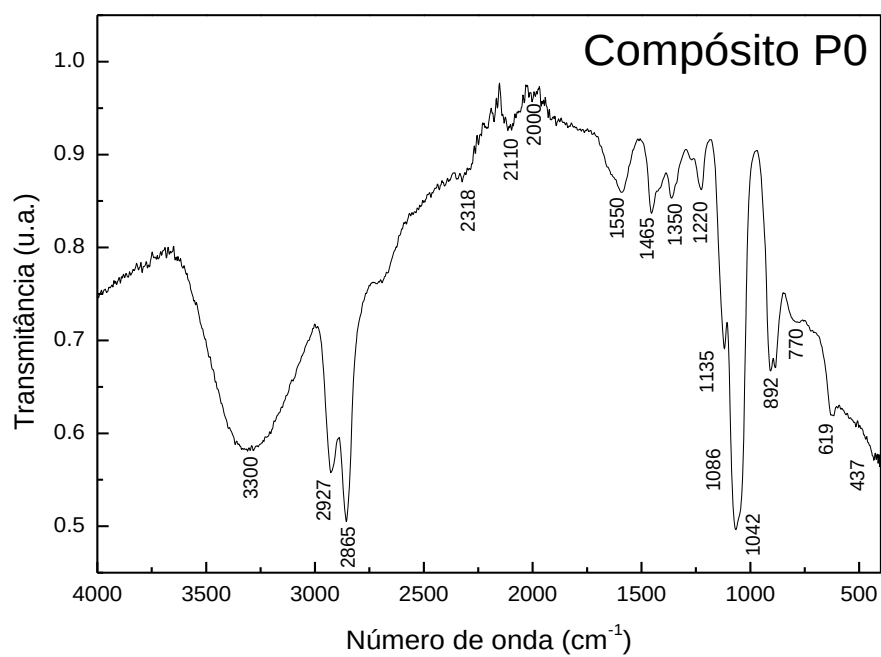


Figura 6.27: Espectro infravermelho para o compósito P0 obtido do Método Poliol.

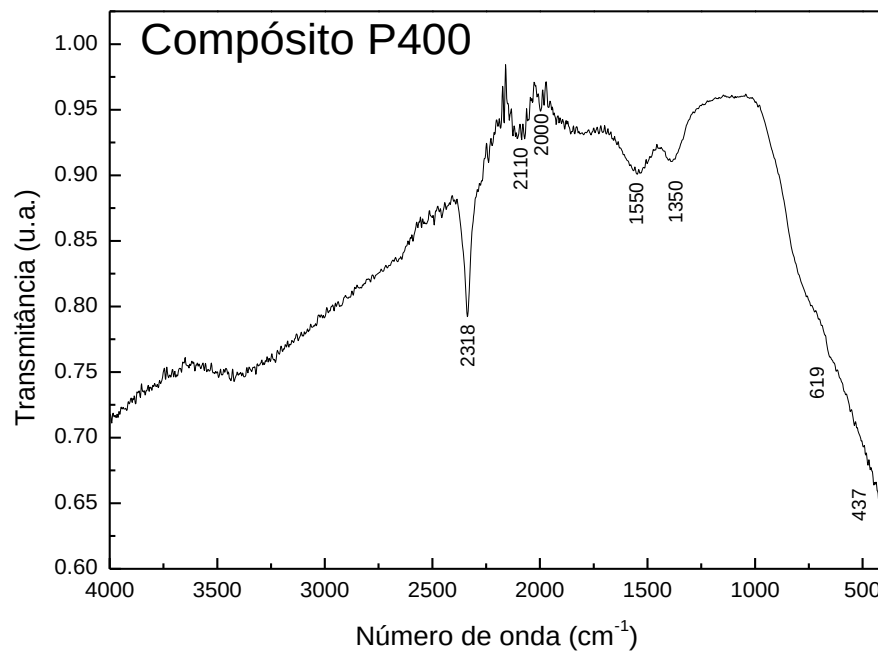


Figura 6.28: Espectro infravermelho para o compósito P400 obtido do Método Poliol.

Para melhor compreensão das bandas de absorção obtidas na região do infravermelho para cada material, os principais resultados são dispostos a seguir na Tabela 7.

Tabela 7: Bandas de absorção infravermelho para os materiais obtidos pelo método poliol.

Bandas de absorção I.V (cm^{-1})	Atribuição	ZnO	TiO ₂	glicolato	P0	P400
3400 – 3300	O-H, H-O-H	X		X	X	
2927	C-H	X		X	X	
2865	C-H			X	X	
2318 - 2110 – 2000	CO ₂	X	X	X	X	X
1650	CH, C=O, CH-OH, CH ₂ -OH, CH ₂ -O-		X	X		
1550	CH, C=O, CH-OH, CH ₂ -OH, CH ₂ -O-	X			X	X
1465	CH, C=O, CH-OH, CH ₂ -OH, CH ₂ -O-			X	X	
1410	C-O-H	X				
1350	CH, C=O, CH-OH, CH ₂ -OH, CH ₂ -O-	X	X	X	X	X
1220	C-O, C-O-Ti			X	X	
1135	C-O, C-O-Ti			X	X	
1086	C-C-O			X	X	
1042	C-C-O			X	X	
892	C-C			X	X	
770	C-C	X			X	
619	Ti-O		X	X	X	X
437	Zn-O	X			X	X

6.7 Medidas de espectroscopia de absorção UV-VIS

Abaixo são apresentados de forma comparativa os gráficos de absorbância obtidos na região do ultravioleta e do visível para cada um dos materiais sintetizados separadamente e o compósito antes e após tratamento térmico.

A Figura 6.29 (a) mostra o espectro de cada um dos materiais preparados pelo Método Poliol segundo sua absorbância e suas bandas de absorção. Particularmente a banda localizada na região ultravioleta, em aproximadamente 372 nm, é característica do óxido de zinco puro, pois, segundo Chieng *et al.* (2012), suas bandas de absorção situam-se entre 360 a 380 nm. Além disso, Shen *et al.* (2010), associou a absorção eletromagnética de pós de ZnO a bandas localizadas entre 327 e 373 nm. Quanto à elevada absorbância nesta região, esta pode estar ligada a grande área superficial das nanopartículas em relação ao seu volume e ao seu alto número de defeitos em sua superfície como ligações desbalanceadas, regiões de desordem e absorção de impurezas, apresentando assim uma banda de absorção forte e ampla. (PANDURANGAPPA *et al.*, 2010) (ANDELMAN *et al.*, 2005).

As demais bandas em 442, 465 e 634 nm, Figura 6.29 (b), são comumente observadas em materiais óxidos, devido à presença de possíveis defeitos na superfície e na estrutura interna com regiões de desordem ou com adsorção de impurezas. Ainda sobre a presença destas bandas no óxido de zinco, de acordo com Mikhailov *et al.* (2010), estas podem ocorrer quando um elétron recombina com uma vacância de oxigênio V_o , ou V_o^+ , ou com um buraco em uma banda de valência. Entretanto, devido a variedade de interpretações e de resultados experimentais discordantes, é possível que estas bandas sejam causadas por diferentes tipos de defeitos cuja natureza não é ainda esclarecida apesar do grande número de trabalhos publicados nesta área.

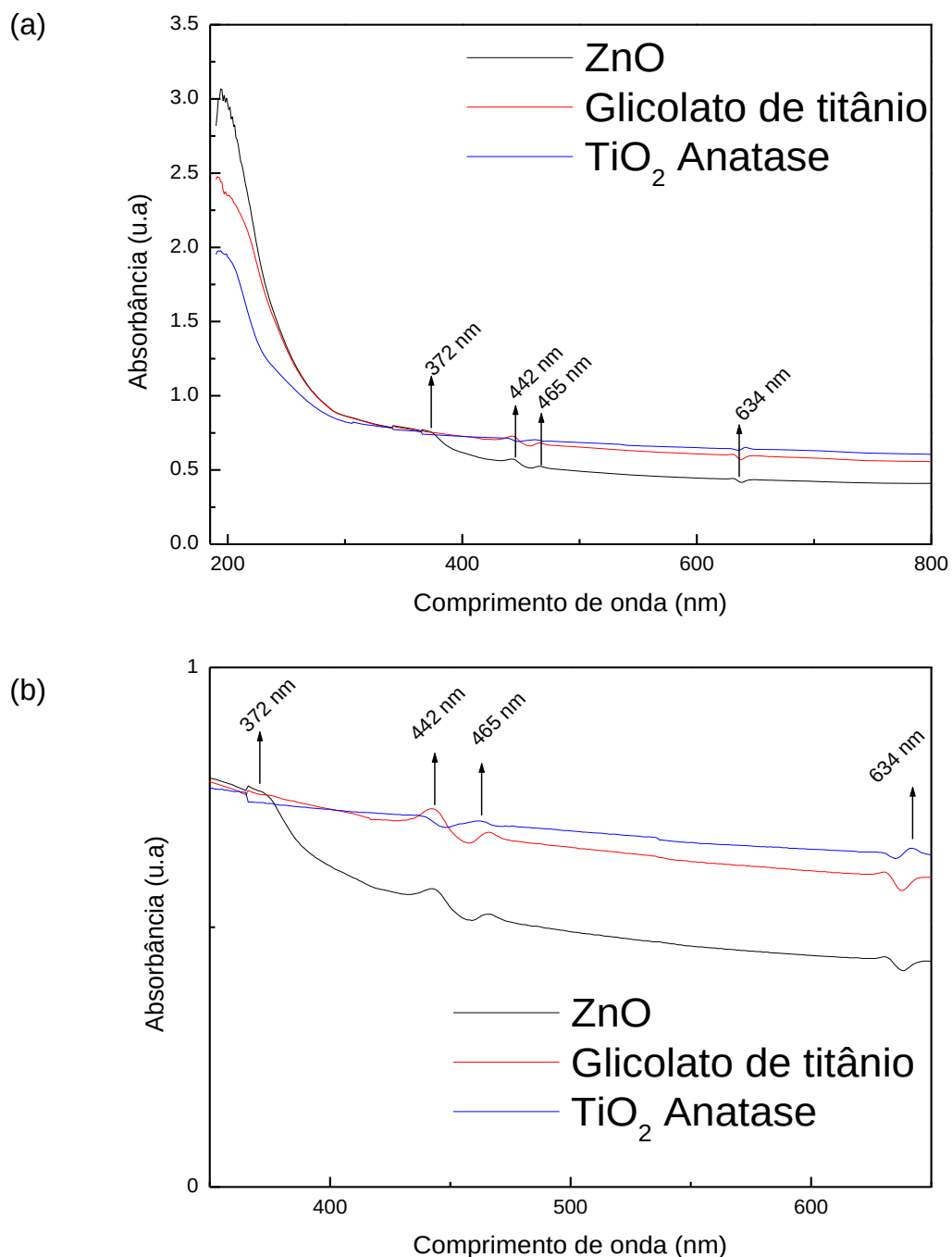


Figura 6.29: Absorção UV-VIS para amostras de ZnO, glicolato de titânio e anatase.

Com estudos para a formação de nanopartículas de ZnO através do Método Poliol, Chieng *et al.* (2012) testaram três poliólcoois para o refluxo com acetato de zinco dihidratado. Os pós formados foram caracterizados por espectroscopia UV/VIS (Figura 6.30) e apresentaram diferentes absorbâncias na região UV/VIS concluindo que a escolha do poliol interfere na morfologia final do ZnO e que o tamanho das

nanopartículas influenciam na intensidade da absorção, sendo que esse tamanho está ligado ao comprimento da cadeia glicol do poliol escolhido.

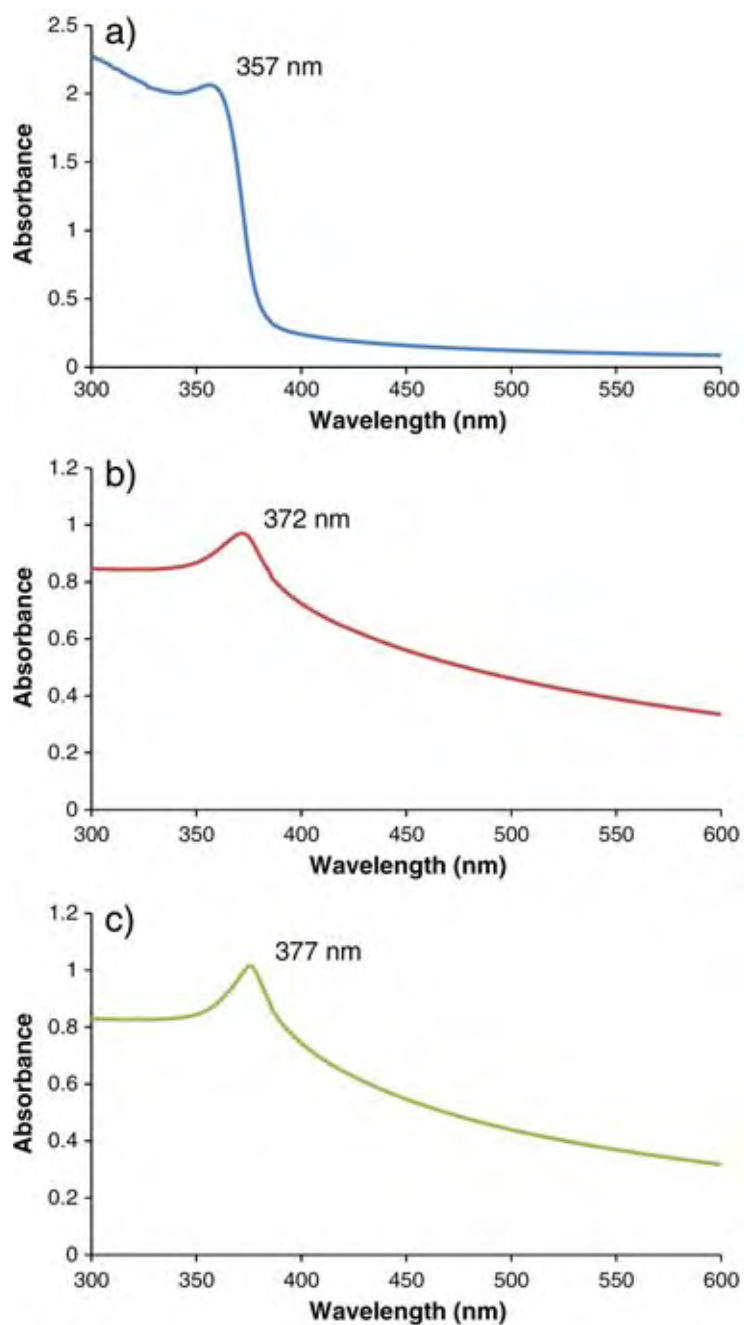


Figura 6.30: Espectro de absorbância UV/VIS dos pós de ZnO obtidos com os solventes (a) etilenoglicol, (b) dietilenoglicol e (c) tetraetilenoglicol. (CHIENG *et al.*, 2012).

Pós nanoestruturados de óxido de zinco com morfologias variadas foram sintetizados por Dakhlaoui *et al.* (2009) pelo Método Poliol e submetidos a medidas de espectroscopia UV/VIS. Neste caso observou-se que a absorbância na região entre 350 e 450 nm era função do tamanho e da forma da partícula. Na Figura 6.31 são mostradas essas curvas e a denominação Zn₂₂, Zn₂₃, Zn₂₈ e Zn₃₀ representa uma nomenclatura estabelecida pelo autor para identificar a morfologia das amostras.

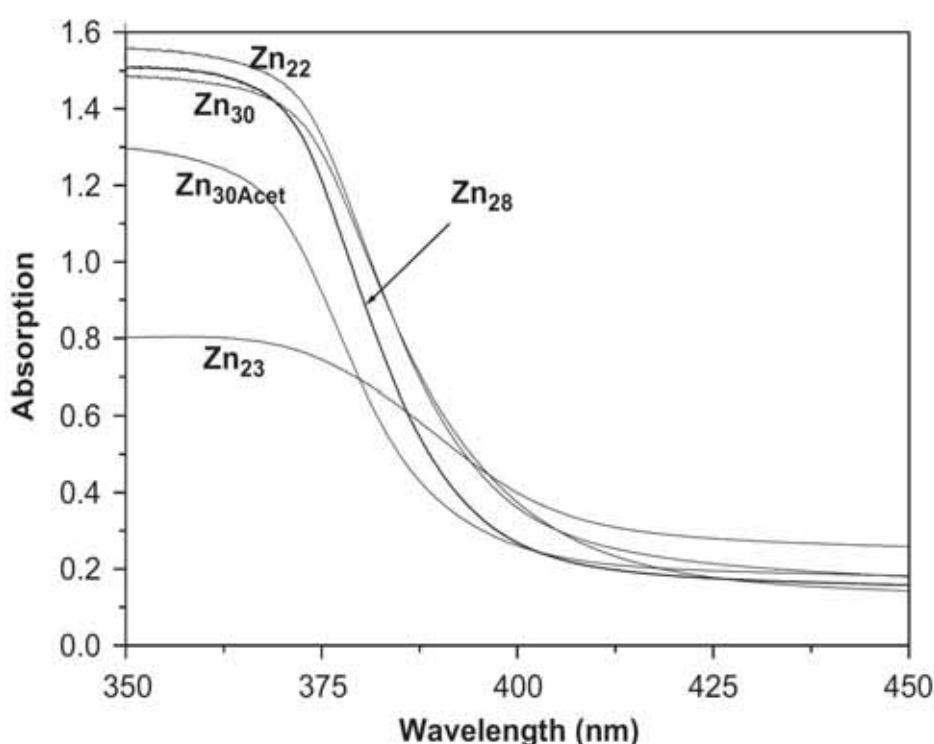


Figura 6.31: Espectro de absorbância UV/VIS para amostras de ZnO com diferentes morfologias. (DAKHLAOUI *et al.*, 2009).

Com relação à nanopartículas de dióxido de titânio, estas foram sintetizadas por Uekawa *et al.* em 2012 usando uma solução de etilenoglicol, tetraisopropóxido de titânio e amônia. O comportamento óptico do material de acordo com seus tempos de aquecimento em temperatura de 95°C e em atmosfera de ar foi verificado por espectroscopia UV/VIS e notou-se que o tempo de residência no aquecimento prejudicou a absorção na região do visível e melhorou no ultravioleta (Figura 6.32), e

segundo a pesquisa isto deve a transição na transferência de carga entre os íons O^{2-} e Ti^{4+} do óxido e a uma maior transparência apresentada pelos materiais na região do visível.

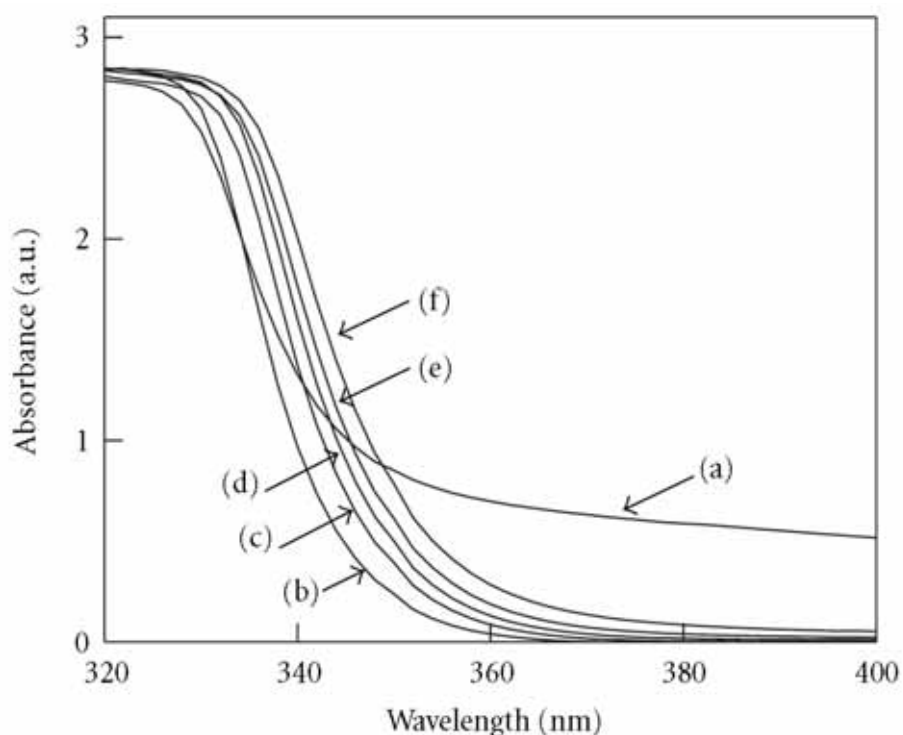


Figura 6.32: Espectro de absorbância UV/VIS para o TiO_2 com tempos de aquecimento em (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 3 h, (d) 6 h, (e) 12 h e (f) 24 h. (UEKAWA *et al.*, 2012).

Por meio do método sol-gel assistido por microondas, Shirke *et al.* (2011) sintetizaram nanopartículas de TiO_2 anatase utilizando tetraisopropóxido de titânio, propilenoglicol e amônia. Após obter um precipitado seco de TiO_2 , este foi tratado termicamente a 200, 250 e 300°C por 3 horas em um forno mufla. As curvas de absorbância obtidas para estas amostras identificadas com a fase anatase são mostradas na Figura 6.33. O conjunto de amostras analisadas mostrou elevada absorção ultravioleta a partir de 390 nm e baixa absorção na região do visível.

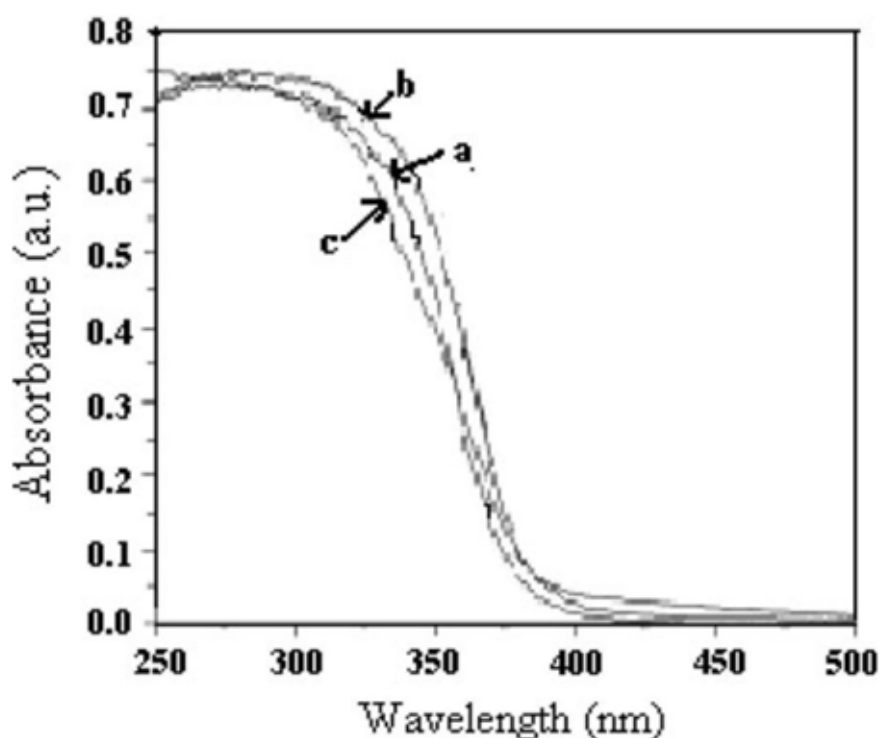


Figura 6.33: Espectro UV-VIS para amostras de anatase tratadas a (a) 200°C, (b) 250°C e (c) 300°C. (SHIRKE *et al.*, 2011).

Na Figura 6.34 (a) é possível comparar a absorvância de todos os compósitos preparados incluindo aqueles submetidos a tratamento térmico nas temperaturas indicadas na notação. Observamos que o compósito P0, como sintetizado, obteve a maior absorvância na região ultravioleta seguido pelo compósito P200, ambos constituídos de ZnO e de glicolato de titânio ainda presente. Na sequência decrescente de absorvância apresentam-se os compósitos P400, P600, P850 e P1000. Sendo os compósitos P400 e P600 formados por ZnO e anatase, e os compósitos tratados em temperaturas mais altas formados de ZnO e outros composto (rutila, metatitanato de zinco e ortotitanato de zinco). Na região do visível, Figura 6.34 (b), há uma inversão no comportamento óptico e é observado que o compósito P200 e P600 apresentam absorção superior ao P0. Isto talvez aconteça pelo fato de a 200°C já haver a existência de TiO_2 amorfo no compósito e a 600°C a formação do polimorfo anatase já bem consolidado. Estas curvas mostram a dependência da absorvância sobre o tratamento térmico o qual, além de dar origem a outras fases não favoráveis ao comportamento óptico desejado, promove o

desaparecimento de grande parte da área superficial específica e consequentemente dos defeitos que interage a radiação eletromagnética.

Wang *et al.* (2004), ressaltou esse problema quando observou uma maior atividade fotocatalítica de TiO_2 anatase de baixa cristalinidade tratado termicamente a 400°C , do que quando tratado a 500°C , temperatura na qual o material apresenta maior ordenamento cristalográfico.

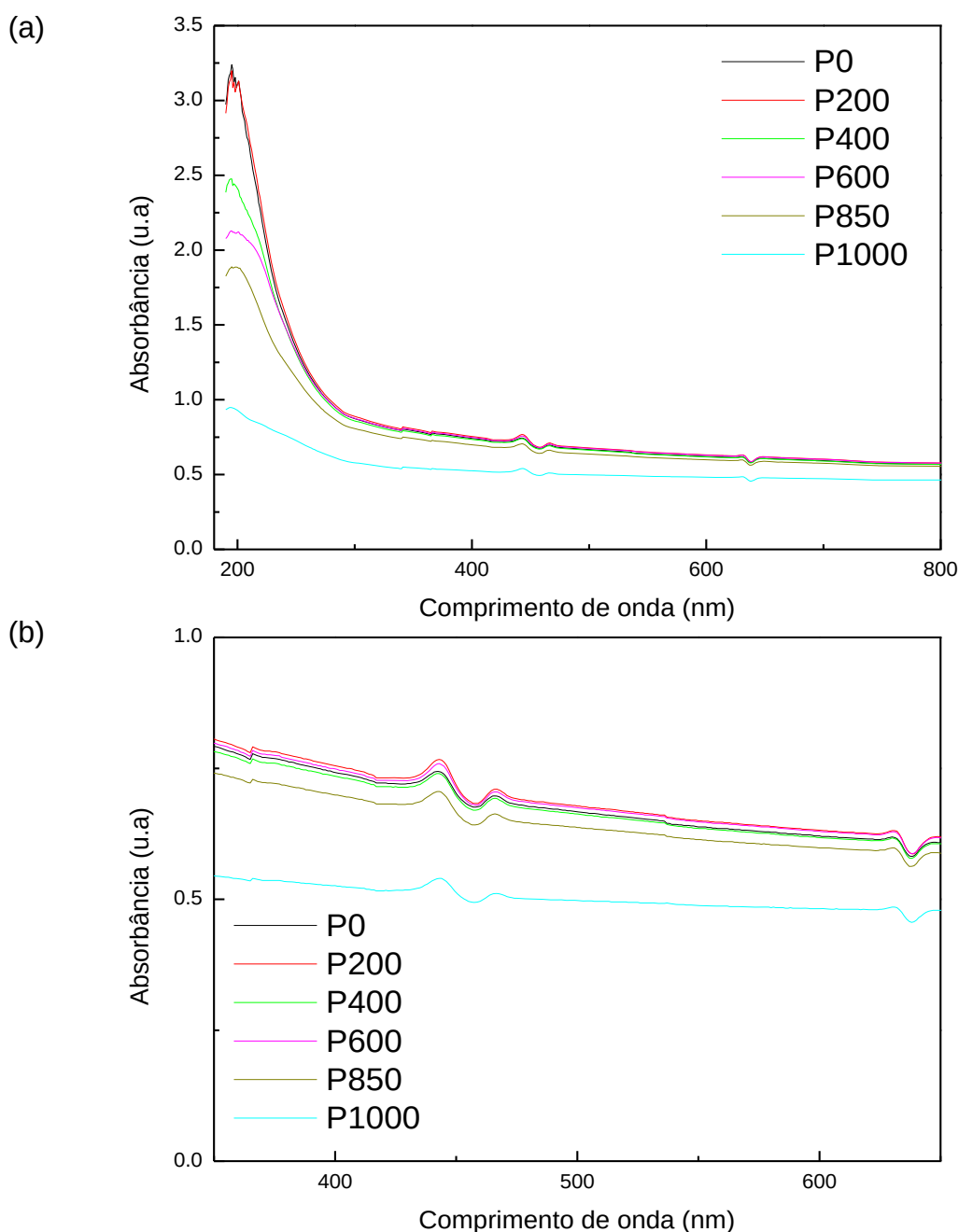


Figura 6.34: Espectro de absorção UV-VIS para amostras dos compósitos poliol tratados entre 200 a 1000°C , e o compósito como sintetizado P0.

Na Figura 6.35 (a) observam-se os espectros de absorção dos materiais analisados nas suas formas não tratadas termicamente assim como os dos compósitos P0 e P400. Com relação à máxima absorção de luz, nota-se que a maior intensidade se dá na região ultravioleta sendo ainda a banda de maior intensidade pertencente ao compósito P0, que combina as boas propriedades do ZnO na região UV com as propriedades do glicolato de titânio na região do VIS. Neste caso o compósito apresenta absorbância aperfeiçoada com relação aos materiais sintetizados separadamente - o ZnO e o glicolato de titânio. Este fato talvez esteja relacionado com as propriedades intrínsecas do glicolato, como por exemplo, sua estrutura composta de infinitas cadeias unidimensionais. (WANG *et al.*, 1999).

Fato semelhante ocorre com o compósito P400 - formado por ZnO e a fase anatase do TiO_2 - que apresentou maior absorbância na região UV que a fase anatase sintetizada separadamente.

Segundo Sasikala *et al.* (2009), quando dois semicondutores são misturados e uma banda de condução está em um potencial menor que a do outro, isto faz com que os elétrons presentes numa banda de condução possam ser transferidos para a banda de condução do segundo semicondutor e a taxa de recombinação de elétrons e buracos decresce na fotoexcitação.

Comparando os materiais nota-se que os maiores ganhos ocorreram principalmente na região do ultravioleta. Na região do visível, Figura 6.35 (b), os comportamentos ópticos observados foram bastante semelhantes, embora uma absorção um pouco mais alta tenha sido observada para os materiais compósitos baseados no óxido de titânio no lugar do glicolato.

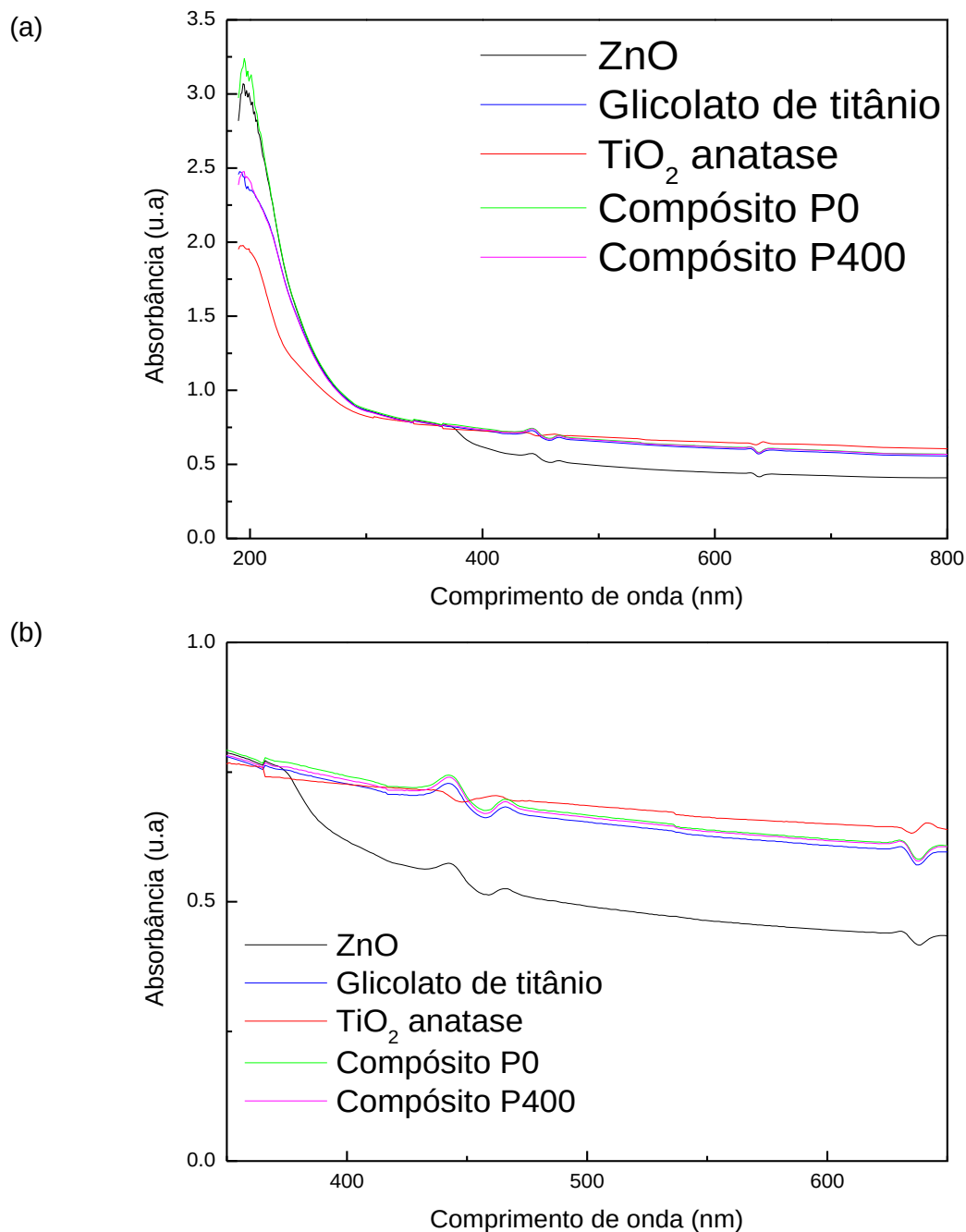


Figura 6.35: Espectro de absorção UV-VIS obtido para o ZnO, glicolato de titânio, a fase anatase, e para os compósitos P0 e P400.

Em estudo anterior feito por Irimpan *et al.* (2008a) os óxidos ZnO, TiO_2 e compósitos ZnO/ TiO_2 de diversas proporções foram sintetizados por processo químico coloidal. A análise destes materiais por espectroscopia de luz na região entre 320 e 440 nm mostrou, semelhante a este trabalho, que a absorção óptica na região do ultravioleta ocorreu com maior intensidade para o ZnO e menor

intensidade para o TiO_2 . No entanto, quando no compósito existe uma pequena fração de TiO_2 uma grande queda na absorbância é observada e, em seguida, é recuperada a medida que a proporção do dióxido cresce, conforme mostrado na Figura 6.36. Observações quanto aos *band gap* desses materiais puderam evidenciar que os compósitos apresentaram diminuição de energia com o aumento da fração de volume de dióxido de titânio junto de óxido de zinco. Tal fato pode estar relacionado também ao deslocamento da parte superior da banda de valência e da parte inferior da banda de condução e por possíveis distorções na rede cristalina.

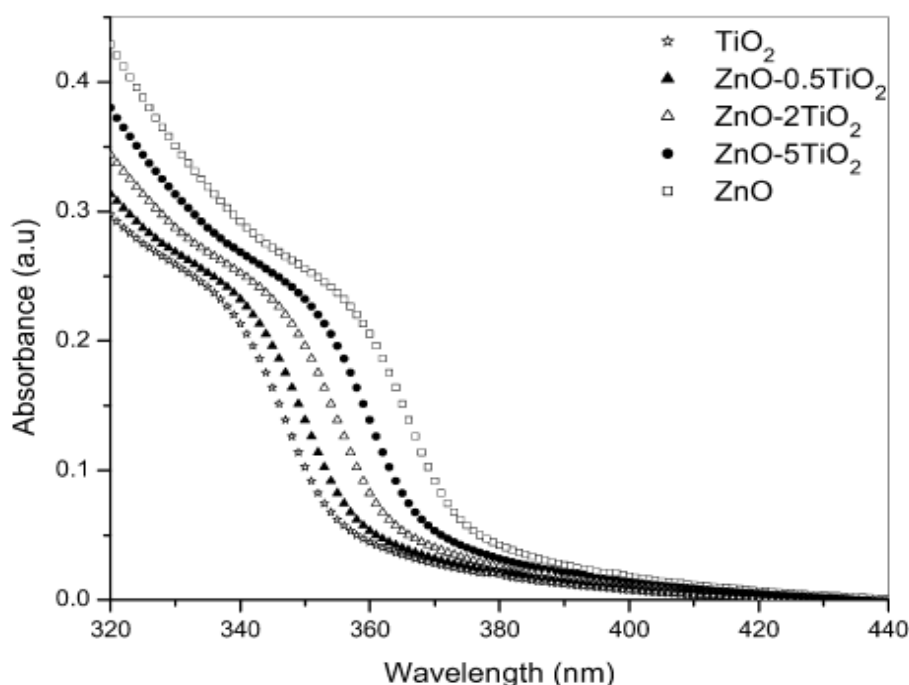


Figura 6.36: Espectro de absorbância para ZnO , TiO_2 e compósitos ZnO/TiO_2 . (IRIMPAN *et al.*, 2008a).

A análise do comportamento óptico destes materiais pode ser complementada com o cálculo da energia de *gap*. Com os dados do espectro de absorção na região do ultravioleta e visível pode-se estimar o *gap* óptico dos materiais estudados pelas equações (23) e (24). (Dutta *et al.*, 2007).

$$(ah\nu)^y = C(h\nu - E_g) \quad (23)$$

Onde α é o coeficiente linear de absorção, h é a constante de Planck, ν é a frequência do fóton, C é a constante de proporcionalidade, E_g é a energia de *gap* e y é o valor específico da transição eletrônica (1/2 para transição indireta e 2 para transição direta).

O coeficiente linear pode ser expresso pela equação (24):

$$\alpha = \frac{2.3026A}{I} \quad (24)$$

Onde A se refere à absorbância e I é a espessura da cubeta (5 mm) utilizada nestas medidas. É possível mensurar o *gap* óptico pelo gráfico de $(\alpha h\nu)^y \times h\nu$, através da extrapolação da tangente da parte linear até o eixo das abscissas, conforme mostrado nas Figuras 6.37 e 6.38.

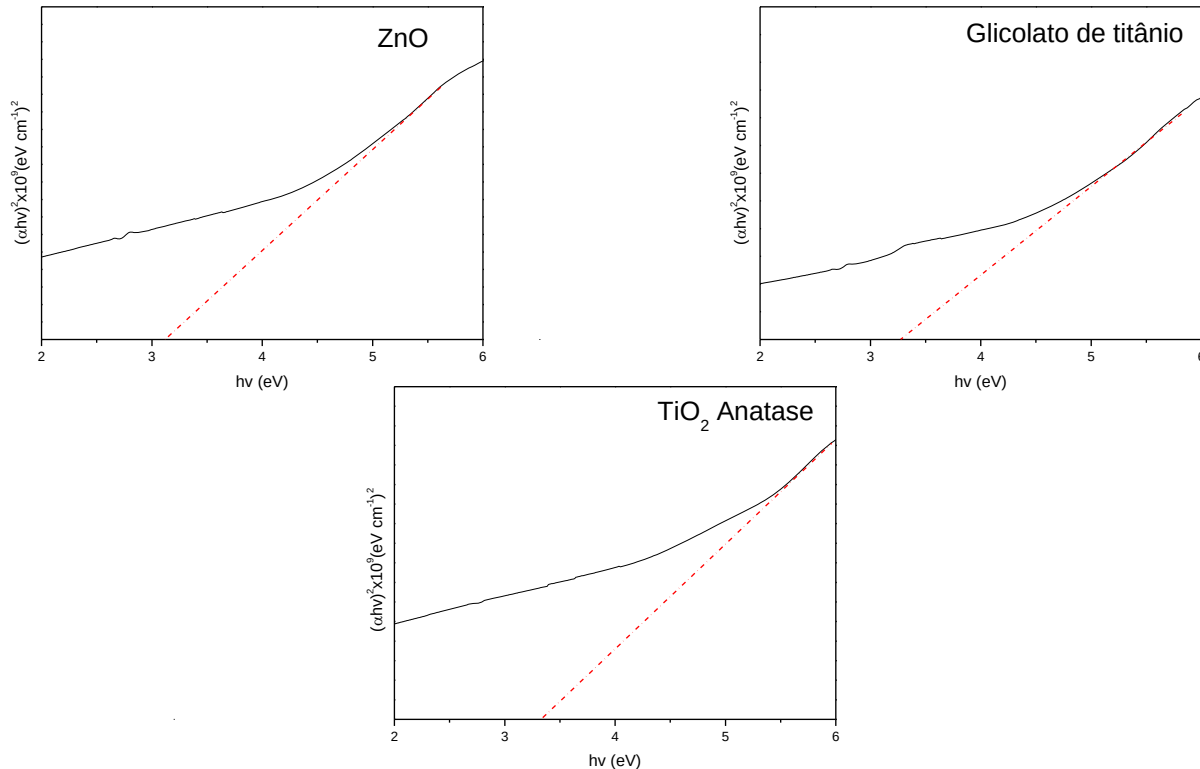


Figura 6.37: Espectro UV/VIS e *gap* óptico do ZnO, glicolato de titânio e TiO₂ anatase obtidos pelo Método Poliol.

Segundo Irimpan *et al.* (2008c), a existência de defeitos no ZnO pode induzir transições eletrônicas ocasionado a variação de seu *gap*. O autor ainda reforça que o deslocamento inferior da banda de condução e o superior da banda de valência não são os mesmo, havendo uma maior mudança para a banda de condução, uma vez que a massa efetiva do elétron é sempre muito menor que a do buraco nos semicondutores II-IV. PARK e KIM (2005) em suas pesquisas estimaram o *gap* de TiO₂ anatase e rutila, observando uma maior energia para o primeiro. Isto talvez explique a diminuição do *gap* nos compósitos onde o polimorfo rutila se fez presente.

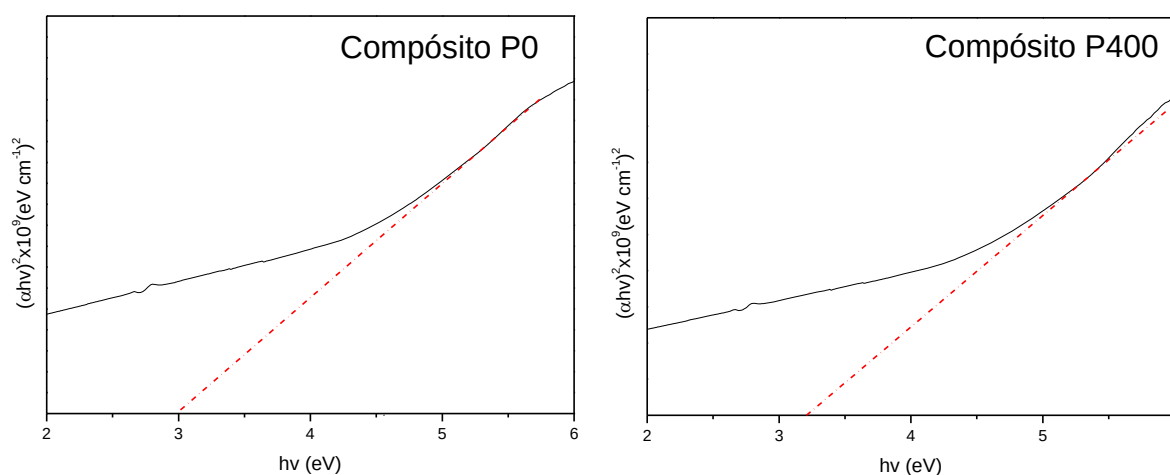


Figura 6.38: Espectro UV/VIS e o *gap* óptico dos compósitos P0 e P400.

O espectro da Figura 6.39 buscou mensurar os *gaps* ópticos para todos os compósitos, entretanto apenas para os materiais P0, P200 e P400 foram fotossensíveis, uma vez que os demais não apresentaram um *gap* que pudesse ser medido por esta técnica devido à falta de linearidade da curva. Isto talvez esteja ligado ao deslocamento da parte superior da banda de valência e da parte inferior da banda de condução por um aumento da concentração de portadores de carga que, consequentemente, reduzem o *gap* através da interação portador-portador e por possíveis distorções na rede cristalina. (IRIMPAN *et al.*, 2008a). Em estudos sobre fotocatalise em função das morfologias de nanoestruturas de TiO₂, Kataoka (2011) observou que os materiais que formavam titanatos apresentavam *gap* reduzido quando comparadas com outras estruturas, e isto estava diretamente relacionando com a área superficial das nanoestruturas.

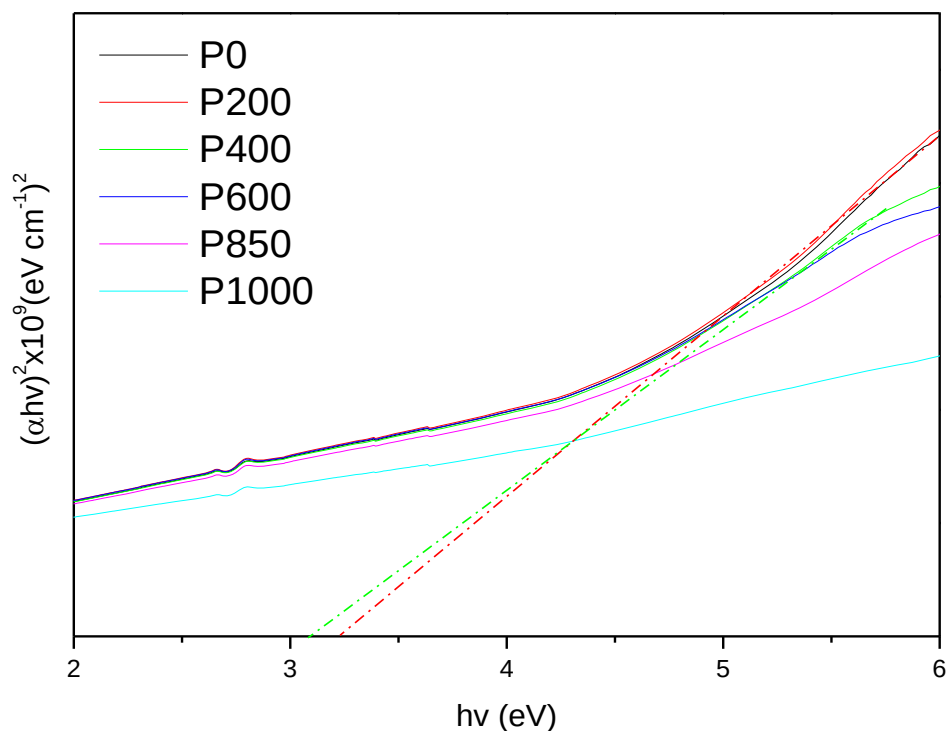


Figura 6.39: Espectro UV/VIS e o *gap* óptico do compósito P0 a P1000.

Na Tabela 8 abaixo são listados as faixas de valores dentro dos quais os *gaps* ópticos podem ser encontrados para cada um dos materiais. A faixa foi determinada pelas possíveis posições da tangente da parte linear. Os resultados estão condizentes com os observados na literatura, onde os *band gap* comumente obtidos para o ZnO e TiO₂, situam-se dentro dos valores de 3,37 e 3,2 eV, respectivamente. (LEE *et al.*, 2008) (SASIKALA *et al.*, 2009).

Tabela 8: Valores de *gap* encontrados para as amostras sintetizadas.

Amostra	Energia de <i>gap</i> (eV)
ZnO	3,0 – 3,3
Glicolato de Titânio	3,2 – 3,4
TiO ₂ anatase	3,3 – 3,5
Compósito P0	3,0 – 3,2
Compósito P400	3,2 – 3,4

6.8 Influências do tratamento térmico na absorção infravermelho e UV/VIS

Para avaliar a presença de compostos orgânicos residuais e sua possível influência nas propriedades ópticas dos pós caracterizados realizou-se a análise por espectroscopia óptica também de pós tratados termicamente por um período mais prolongado que o já testado de 30 min. No caso do material classificado como TiO_2 anatase e do compósito P400 os pós foram submetidos a 400 °C em ar por 4 horas. E para a amostra classificada como ZnO foi aplicado um tratamento térmico semelhante porém a 200 °C visto que o cristal neste caso está presente desde a precipitação. Estas temperaturas foram consideradas suficientes para a decomposição do glicolato de titânio e a eliminação do etilenoglicol residual presentes nos respectivos materiais em questão. Na Figura 6.40 é mostrado o espectro infravermelho para o pó nominado ZnO - como sintetizado - e o mesmo pó após tratamento térmico. Nestes observa-se que as bandas de absorção nas regiões de 2927, 2865, 1086, 1042, 892 e 770 cm^{-1} - que pertencem ao etilenoglicol residual - são praticamente removidas com o aquecimento. Entretanto as bandas nas regiões de 1550 e 1410 cm^{-1} se mantêm e indicam ainda haver compostos com carbono que se decompõem em temperaturas mais altas, como o hidróxiacetato e o óxiacetato de zinco que são produtos intermediários nas reações de hidrólise e condensação para a formação do ZnO pelo Método Poliol. A decomposição desses compostos deve ocorrer somente em torno de 540 a 570°C como observado nas curvas de análise térmica no item 6.2, Figura 6.12.

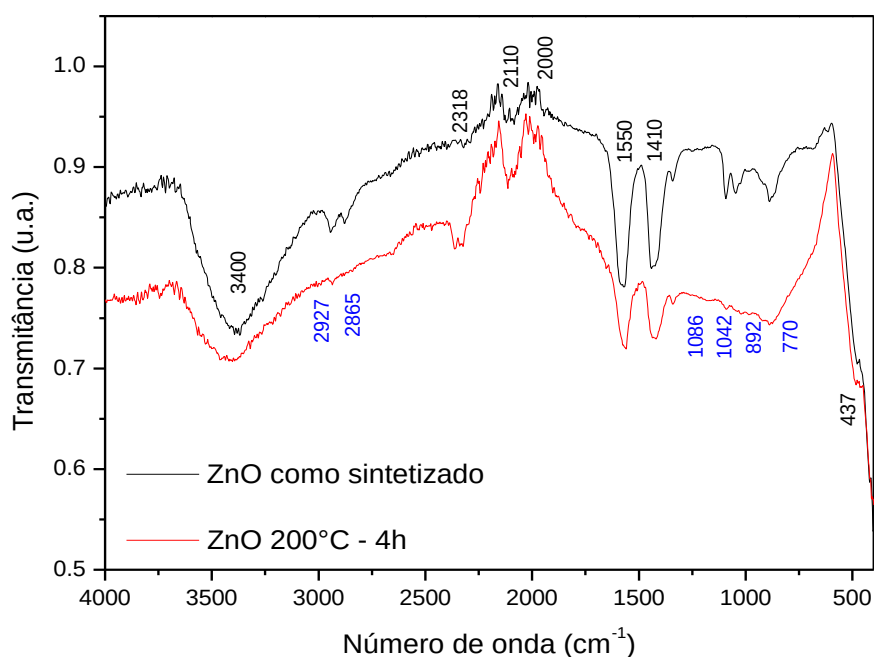


Figura 6.40: Espectro infravermelho do ZnO como sintetizado e tratado a 200°C.

Considerando que o etilenoglicol tenha sido totalmente removido com a aplicação do tratamento térmico no pó ZnO, ao observar a Figura 6.41 é possível concluir que a sua presença influencia e contribui para a absorção óptica na região do ultravioleta. Além disto, o aquecimento talvez produza um avanço na cristalização do óxido proporcionando uma diminuição dos defeitos cristalinos que podem atuar no comportamento óptico.

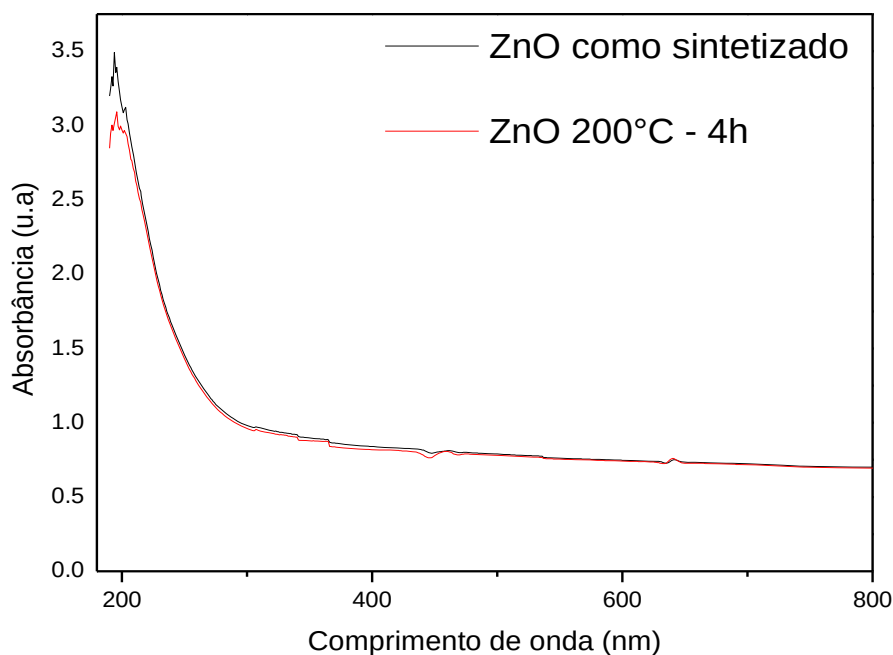


Figura 6.41: Espectro UV/VIS para ZnO como sintetizado e tratado a 200°C.

A Figura 6.42 ilustra os espectros infravermelho dos pós TiO_2 anatase tratados a 400 °C por 30 min, como inicialmente feito neste trabalho, e tratada por 4h. Não houve alteração significativa com o tratamento prolongado. As bandas de absorção nas regiões de 1650 e 1350 cm^{-1} relacionadas à presença de glicolato de titânio residual se mantiveram, deixando evidente que a conversão total do glicolato em anatase só ocorrerá em uma temperatura superior a 400°C.

Entretanto, a difração de raios X, na Figura 6.43, indicou a remoção dos picos atribuídos ao glicolato que foram observados anteriormente em torno de 10°. Certamente a espectroscopia de absorção de luz oferece um grau de detecção maior que aquele da difração de raios X.

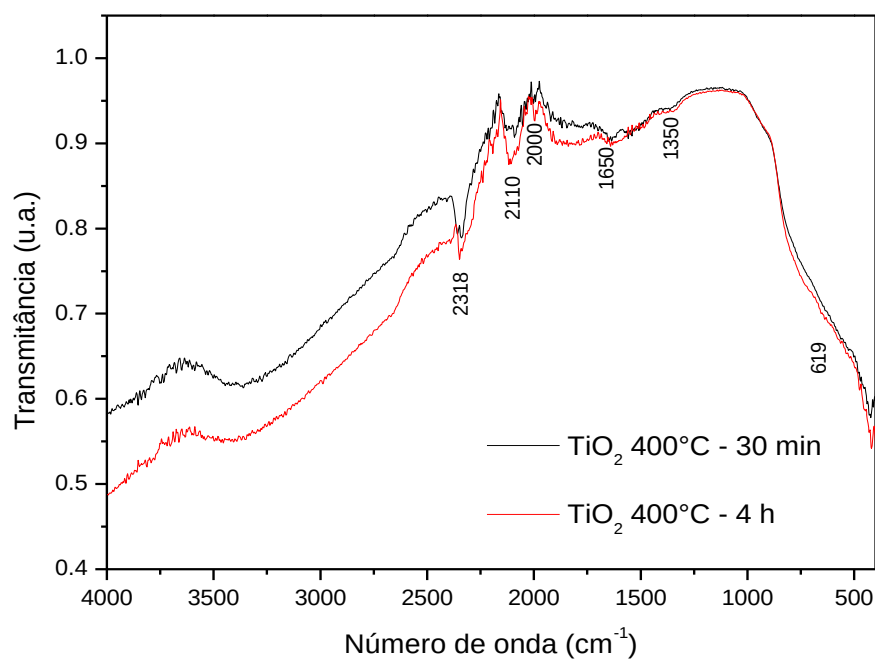


Figura 6.42: Espectro infravermelho da anatase tratada a 400°C por 30 min e por 4 h.

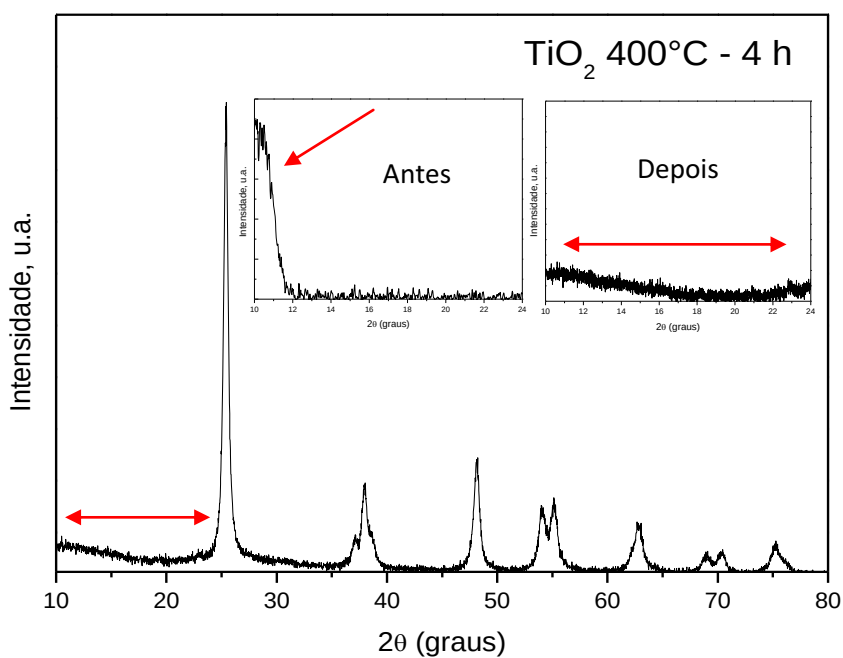


Figura 6.43: Difratoograma para anatase tratada a 400°C por 4 horas.

Contudo, a medida da absorbância nestes materiais (Figura 6.44) mostrou um leve aumento na região do visível e uma leve queda na absorção do ultravioleta para o pó de anatase após o tratamento prolongado. Esse comportamento pode estar relacionado com o aumento dos cristais da fase de anatase ao longo do tempo de tratamento.

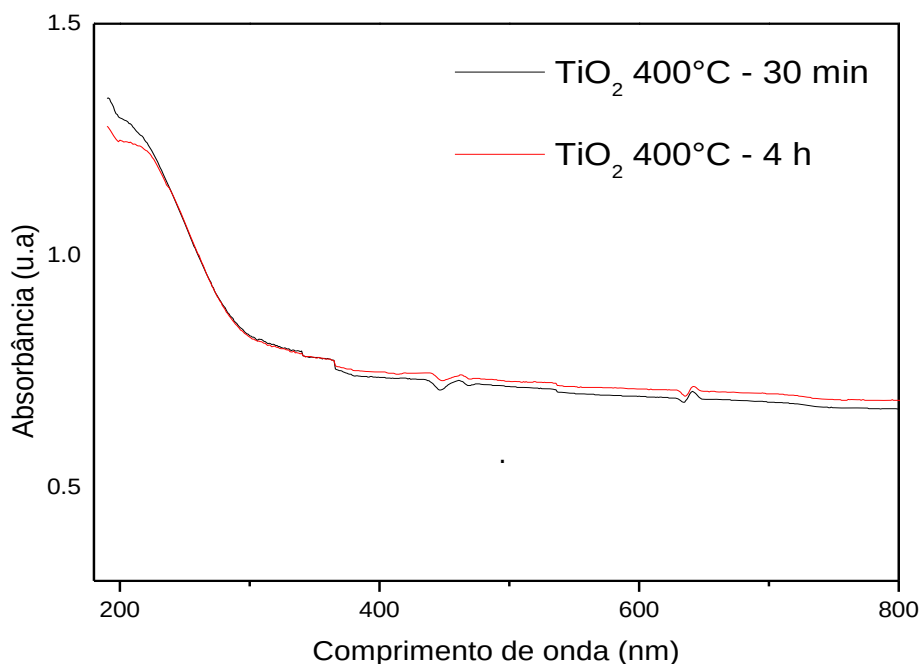


Figura 6.44: Espectro UV/VIS para anatase tratada a 400°C por 30 min e por 4 h.

Os resultados de espectroscopia infravermelho para o compósito P400 (Figura 6.45) não mostram alterações na absorbância após o tratamento prolongado. As bandas nas regiões de 1350 e 1550 cm^{-1} que devem estar associadas à presença de glicolato de titânio não convertido em TiO_2 e aos compostos hidróxiacetato de zinco e óxiacetato de zinco ainda estão presentes no material.

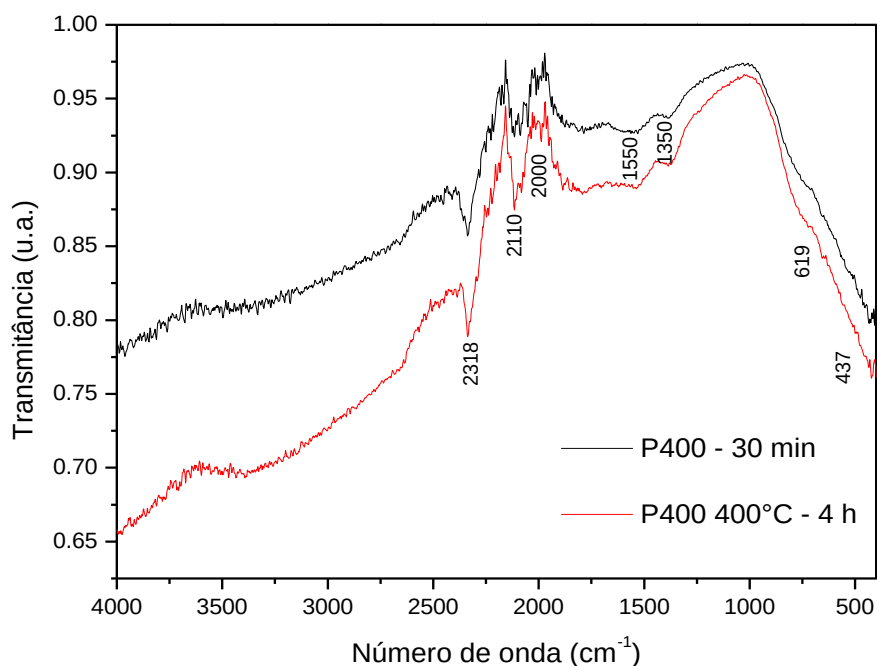


Figura 6.45: Espectro infravermelho para o compósito P400 e após mais 4 h a 400 °C.

Os resultados comparativos de absorção apresentados na Figura 6.46 mostram uma grande queda tanto na região do visível quanto na do ultravioleta. Estes dados evidenciam mais uma vez a influência negativa do tratamento prolongado durante o qual os compostos orgânicos residuais são eliminados e ocorre um avanço na cristalização das fases deste material.

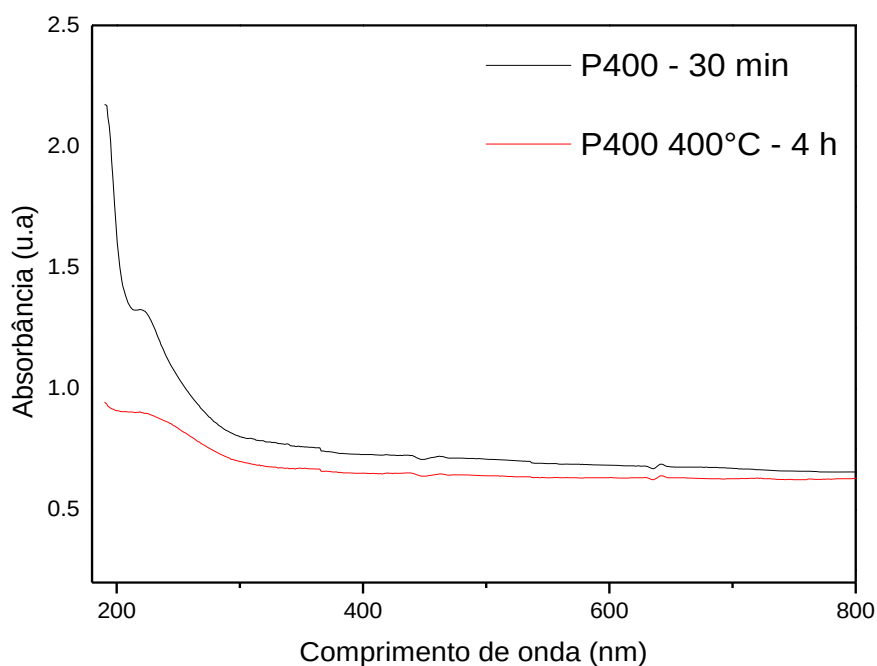


Figura 6.46: Espectro UV/VIS para o compósito P400 e após 4 h a 400 °C.

7 CONCLUSÃO

O compósito nanoestruturado de zinco-titânio foi obtido pelo processo poliol combinando as soluções precursoras de ambos os metais e mantendo o refluxo por cerca de 1h. O compósito ZnO-glicolato de titânio é obtido diretamente a partir do resfriamento, lavagem e centrifugação da suspensão, enquanto o compósito ZnO-TiO₂ anatase é obtido com tratamento adicional de 30 min a 400°C. Este fato é semelhante ao observado quando a preparação dos óxidos é feita separadamente através do mesmo método e condições idênticas. A microestrutura das partículas dos compósitos também correspondeu ao obtido – por BET e microscopia eletrônica de varredura - em preparação isolada de cada óxido. Ou seja, as nanopartículas de ZnO se dispersam ao redor de uma estrutura de placas de comprimento microscópico do glicolato ou do dióxido de titânio.

As análises térmicas complementadas pela difração de raios X esclareceram a evolução do compósito ao longo do aquecimento até 1000 °C. A conversão do glicolato para a fase anatase é alcançada com aquecimento próximo a 400 °C, enquanto a transformação para a fase rutila é iniciada em torno de 600 °C. Em temperaturas mais altas o ZnO e o TiO₂ interagem numa reação sólido-sólido formando metatitanato de zinco e em seguida o ortotitanato de zinco.

A presença de compostos de carbono e das fases desejadas foram comprovadas pela análise conjunta de espectroscopia Raman e de absorção de infravermelho. Nos espectros Raman foi possível encontrar os modos ativos do ZnO, do glicolato de titânio e da fase anatase do TiO₂ confirmando a formação destes materiais. As bandas de absorção do infravermelho permitiu identificar e comparar principalmente a existência de compostos orgânicos residuais nas amostras e a conversão incompleta do glicolato de titânio para a fase anatase do TiO₂.

As propriedades ópticas dos materiais preparados foram avaliadas por espectroscopia UV/VIS. O compósito P0 apresentou o mais alto nível de absorbância na região ultravioleta, o que se mostra consistente com o resultado obtido para o pó ZnO potencializado pelo glicolato de titânio presente no material. Na região da radiação visível a fase anatase do TiO₂ apresentou a maior

absorbância mesmo comparado com os compósitos. Porém, a presença do glicolato de titânio no pó P0 garantiu um nível relativamente alto de absorção nesta região. Este equilíbrio não foi observado para o caso do compósito P400, o qual apresentou o maior nível de absorção na região do visível e o menor na região da radiação ultravioleta.

Os estudos de espectroscopia óptica revelaram ainda que a presença de compostos orgânicos residuais nos materiais analisados podem interferir positivamente na absorção de radiação ultravioleta, sem contudo assegurar uma maior absorção na região do visível.

Os compósitos submetidos a temperaturas acima de 400 °C mostraram queda significativa da absorção óptica, mas, sobretudo na região do ultravioleta, atribuída a presença da fase rutila, e aos compostos metatitanato de zinco e ortotitanato de zinco.

Os dados obtidos sobre a influência do glicolato de titânio nas propriedades do compósito são de grande importância no estudo de sua aplicação como absorvedor em células fotovoltaicas, assunto ainda não explorado na literatura.

Trabalhos futuros

Testes em células fotossensitivas serão realizados nestes óxidos e compósitos para avaliar sua aplicabilidade nestes dispositivos, atuando como uma alternativa para geração de energia sustentável e limpa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Disponível: <http://www.aneel.gov.br>. Acesso em abril de 2012.

ALBONETTI, S.; BALDI, G.; BARZANTI, A.; COSTA, A. L.; MENGOU, J. E.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Chlorinated organics total oxidation over V₂O₅/TiO₂ catalysts prepared by polyol-mediated synthesis, **Applied Catalysis A: General**, vol. 325, p. 309-315, 2007.

ALDELMAN, T.; GONG, Y.; POLKING, M.; YIN, M.; KUSKOVSKY, I.; NEUMARK, G.; O'BRIEN, S. Morphological control and photoluminescence of zinc oxide nanocrystals, **Journal of Physics and Chemistry B**, vol. 109, p. 14314-14318, 2005.

ALIM, K. A.; FONOBEROV, A.; SHAMSA, M.; BALANDIN, A. A. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals, **Journal of Applied Physics**, vol. 97, p. 124313-1 – 124313-5, 2005.

ALTINÇEKİÇ, T. G.; BOZ, I. Influence of synthesis conditions on particle morphology of nanosized Cu/ZnO powder by polyol method, **Materials Science Bulletin**, vol. 31, p. 619-624, 2008.

ATKINS, P.; De Paula, J. **Físico-Química**, sétima edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.

BERSANI, D.; LOTTICI, P. P.; DING, X. Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO₂ nanocrystals, **Applied Physics Letters**, vol. 72, p. 73-75, 1998.

BOZANO, D. F.; LOBO, F. T. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais: Teoria e aplicações das isothermas de adsorção**, UNESP, Faculdade de Ciências Agrônômicas, 1999.

CALLISTER, Jr. W. D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**, sétima edição, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CAMPOS, L. C. **Crescimento de nanofios semicondutores de óxido de zinco por deposição química na fase vapor**, Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2006.

CARDONA, M. High T_c superconductors: An introduction and Raman spectroscopy, **Journal of the Less-Common**, vol. 164 & 165, p. 989-993, 1990.

CARDONA, M. Raman scattering in high T_c superconductors: phonons, electrons, and electron-phonon interaction, **Physica C**, vol. 317 & 318, p. 30-54, 1999.

CARRASCO, V. E. E. **Estudo por espectroscopia Raman de efeitos de localização das excitações elementares em superredes e em ligas dopadas**, Tese de doutorado em física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2005.

CHEMEXPLORE INDEX PAGE. Disponível:

<http://www.chemexplore.net/antifluorites.htm>. Acesso em julho de 2011.

CHIENG, B. W.; LOO, Y. Y. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method, **Materials Letters**, 2012, doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.004.

COSTA, A. C. F. M.; RAMALHO, M. A. F.; NEIVA, L. S.; ALVES-Jr, S.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, vol. 2.3, p. 14-19, 2007.

COSTA, S. V. **Construção de células solares sensibilizadas por corante a partir de nanoestruturas de ZnO obtidas por método hidrotermal**, Dissertação de mestrado em energia, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo, 2011.

COUTO, G. G.; KLEIN, J.J.; SCHREINER, W. H.; MOSCA, D. H.; O LIVEIRA, A. J. A.; ZARBIN, A. J. G. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 311, p. 461-468, 2007.

CULLITY, B. D.; STOCK S. R. **Elements of X-ray Diffraction**, New Jersey: Prentice Hall, 2001.

DA NÓBREGA, G, A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2001.

DA SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil**, Dissertação de mestrado em tecnologia ambiental e recursos hídricos, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

DAKHLAOUI, A.; JENDOUBI, M.; SMIRI, L. S.; KANAEV, A.; JOUINI, N. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology, **Journal of Crystal Growth**, vol. 311, p. 3989-3996, 2009.

DANTAS, N. O. **A influência da pressão e da temperatura na emissão de luz do ZnO**, Dissertação de mestrado em física, Universidade Federal do Sergipe, São Cristóvão, Sergipe, 2008.

De FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman, **Química Nova**, vol. 20, p. 319, 1997.

De GOUVELLO, C.; MAIGNE, Y. **Eletrificação rural descentralizada. Uma oportunidade para a humanidade, técnicas para o planeta – CRESES – CEPEL**, Rio de Janeiro, 2003.

DECREMPS, F.; PELLICER-PORRES, J.; SAITTA, A. M.; CHERVIN, J. C.; POLIAN, A. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO, **Physical Review B**, vol. 65, p. 092101-1 – 092101-4, 2002.

DEDAVID, B. A.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007.

DUTTA, S.; CHATTOPADHYAY, S.; SUTRADHAR, M.; SARKAR, A.; CHAKRABARTI, M.; SANYAL, D.; JANA, D. Defects and the optical absorption in nanocrystalline ZnO, **Journal of Physics: Condensed Matter**, Vol. 19, p. 236218, 2007.

FELDMANN, C. Polyol Mediated Synthesis of oxide particle suspensions and their application, **Scripta Materialia**, vol. 44, p. 2193-2196, 2000.

FELDMANN, C. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials, **Solid State Science**, vol. 7, p. 868-873, 2005.

GABBOTT, P. **Principles and application of thermal analysis**, Iowa: Blackwell Publishing, 2008.

GEOCITIES YAHOO JAPAN. Disponível:
http://www.geocities.jp/ohba_lab_ob_page/structure6.html. Acesso em julho de 2011.

GEORGESCU, D. **The study of some TiO₂ aerogels**, PhD Thesis Summary, Babes-Bolyai University, Cluj-Napoca, Romania, 2011.

GERAKINES, P. A.; SCHUTTE, W. A.; GREENBERG, J. M.; DISHOECK, E. F. The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures, **Astronomy and Astrophysics**, p. 1-17, 2005.

GOLDENBLUM, A.; MARIAN, A. B.; TEODORESCU, V. Optical properties of ZnO nanocrystallites embedded in a gold-oxide matrix, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, vol. 8, p. 2129-2132, 2006.

GRATZEL, M. Photoelectrochemical cells. **Nature**, vol.414, p. 338-343, 2001.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**, sétima edição, Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HONG, R.; PAN, T.; QIAN, J.; LI, H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles, **Chemical Engineering Journal**, vol. 119, p. 71-81, 2006.

HOSONO, E.; KIMURA, T.; IMAI, H. Non-basic solution routes to prepare ZnO nanoparticles, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 29, p.71-79, 2004.

IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Luminescence tuning and enhanced nonlinear optical properties of nanocomposites

of ZnO-TiO₂, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 324, p. 99-104, 2008.
(a)

IRIMPAN, L.; KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Nonlinear optical characteristics of nanocomposites of ZnO-TiO₂-SiO₂, **Optical Materials**, vol. 31, p. 361-365, 2008. (b)

IRIMPAN, L.; DEEPHY, A.; KRISHNAM, B.; KUKREJA, L. M.; NAMPOORI, V. P. N.; RADHAKRISHNAN, P. Effect of self assembly on the nonlinear optical characteristics of ZnO thin films, **Optics Communications**, vol. 281, p. 2938-2943, 2008. (c)

JIANG, X.; WANG, Y.; HERRICKS, T.; XIA, Y. Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires, **Journal of Materials Chemistry**, vol. 14, p. 695-703, 2004.

JUNWU, Z.; HONGBO, L.; XIAOHENG, L.; XIN, W.; XUJIE, Y.; LUDE, L. A Convenient Method for Preparing Shape-controlled ZnO Nanocrystals in a Polyol/Water Mixture System without Surfactants, **Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science Edition**, vol. 24, p. 30-33, 2007.

KATAOKA, F. P. **Estudo da eficiência fotocatalítica em função da morfologia de nanoestruturas de TiO₂ sintetizadas pelo método Hidrotérmico**, Dissertação de mestrado em ciência e tecnologia de materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2011.

KHAN, A. Raman spectroscopic study of the ZnO nanostructures, **Journal of the Pakistan Materials Society**, vol. 4, p. 5-9, 2010.

KLIDER, K. C. C. S. **Preparação e caracterização de materiais orgânicos com potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos**, Dissertação de mestrado em química aplicada, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, Paraná, 2010.

KRASIL'NIKOV, V. N.; SHTIN, A. P.; GYRDASOVA, O. I.; POLYAKOV, E. V.; SHVEIKIN, G. P. Synthesis and properties of titanium glycolate Ti(OCH₂CH₂O)₂, **Russian Journal of Inorganic Chemistry**, vol. 53, p. 1065-1069, 2008.

KRISHNAN, B.; NAMPOORI, V. P. N. Screen printed nanosized ZnO thick film, **Materials Science Bulletin**, vol. 28, p. 239-242, 2005.

KRISHNAN, K.; KRISHNAN, R. S. Raman and infrared spectra of ethylene glycol, **The Bangalore Press**, vol. 397-66, p. 112-120, 1966.

LEE, S.; JEONG, S.; KIM, D.; HWANG, S.; JEON, M.; MOON, J. ZnO nanoparticles with controlled shapes and sizes prepared using a simple polyol synthesis, **Superlattices and Microstructures**, vol. 43, p. 330-339, 2008.

Li, Q.; LIU, B.; LI, Y.; LIU, R.; LI, X.; LI, D. Ethylene glycol-mediated synthesis of nanoporous anatase TiO₂ rods and rutile TiO₂ self-assembly chrysanthemums, **Journal of Alloy and Compounds**, vol. 471, p. 477-480, 2009.

LIN, H. Y.; CHOU, Y. Y.; CHENG, C. L.; CHEN, Y. F. Giant enhancement of band edge emission based on ZnO/TiO₂ nanocomposites, **Optics Express**, vol. 15, p. 13832-13837, 2007.

LOPES, F. N. **Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I – Pinturas rupestres**, Dissertação de mestrado em química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

LOTUS, A. F.; TACASTACAS, S. N.; PINTI, M. J.; BRITTON, L. A.; STOJILOVIC, N.; RAMSIER, R. D.; CHASE, G. G. Fabrication e characterization of TiO₂-ZnO composite nanofibers, **Physica E**, vol. 43, p. 857-861, 2011.

MACHADO, J. K. de F. B.; MARÇAL, A. L.; de LIMA, O. J.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos (ormosil) obtidos por Sol-gel com potencial uso como filtro solar, **Química Nova**, vol. 34, p. 945-949, 2011.

MANUAL - STA 409C NETZSCH TG/DTA E DSC/TGA.

MCGUIRE, K.; PAN, Z. W.; WANG, Z. L.; MILKIE, D.; MENÉNDEZ, J.; RAO, A. M. Raman studies of semiconducting oxide nanobelts, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 2, p. 1-4, 2002.

MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M, J. **Vogel Análise química quantitativa**, sexta edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MIKHAILOV, M.M.; NESHCHIMENKO, V. V.; CHUNDON, L. Comparative analysis of emission and absorption spectra of zinc oxide powders, **Journal of Surface Investigation, X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, vol. 5, p. 775-779, 2011.

MOHAMED, M. M.; BAYOUMY, W. A.; KHAIRY, M.; MOUSA, M. A. Structural features and photocatalytic behavior of titania and titania supported vanadia synthesized by polyol functionalized materials, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 109, p. 445-457, 2008.

MOHAMMADI, M. R.; FRAY, D, J. Low temperature nanostructured zinc titanate by an aqueous particulate sol–gel route: Optimisation of heat treatment condition based on Zn:Ti molar ratio, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 30, p. 947-961, 2010.

MOHAMMADI, M. R.; FRAY, D. J.; MOHAMMADI, A. Sol–gel nanostructured titanium dioxide: Controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 112, p. 392-402, 2008.

NAKAMOTO, K. **Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds**, quarta edição, New York: John Wiley & Son, 1986.

PAIM, L. L. **Preparação, caracterização e aplicação de materiais nanoestruturados suportados em sílica gel**, Dissertação de mestrado em ciência dos materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, São Paulo, 2007.

PANDURANGAPPA, C.; LAKSHMINARASAPPA, B. N.; NAGABHUSHANA, B. M. Synthesis and characterization of CaF_2 nanocrystals, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 489, p. 592-595, 2010.

PARK, Y. R. e KIM, K. J. Structural and optical properties of rutile and anatase TiO_2 thin films: Effects of Co doping, **Thin Solid Films**, v. 484, p. 34– 38, 2005.

PATROCÍNIO, A. O. T. e IHA, N. Y. M. Em busca da sustentabilidade: células solares sensibilizadas por extratos naturais, **Química Nova**, vol. 33, p. 574-578, 2010.

PHONTHAMMACHAI, N.; CHAIRASSAMEEWONG, T.; GULARI, E.; JAMIESON, A. M.; WONGKASEMJIT, S. Oxide one pot synthesis of a novel titanium glycolate and its pyrolysis, **Journal of Metals, Materials and Minerals**, vol. 12, p. 23-28, 2002.

PORPINO, K. K. P. **Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo Ucides Cordatus**, Dissertação de mestrado em química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Paraíba, 2009.

PRIYA, S.; ROBICHAUD, J.; MÉTHOD, M. C.; BALAJI, S.; EHRMAN, J. M.; SU, B. L.; DJAOUED, Y. Transformation of microporous titanium glycolate nanorods into mesoporous anatase titania nanorods by hot water treatment, **Journal Of Materials Science**, vol. 44, p. 6470-6483, 2009.

REDDY, A. J.; KOKILA, M. K.; NAGABHUSHANA, H.; RAO, J. L.; SHIVAKUMARA, C.; NAGABHUSHANA, B. M.; CHAKRADHAR, R. P. S. Combustion synthesis, characterization and Raman studies of ZnO nanopowders, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 81, p. 53-58, 2011.

RODELLA, C. B. **Preparação e caracterização de catalisadores de V_2O_5 suportados em TiO_2** , Tese de doutorado em ciência e engenharia de materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2001.

SAMSONOV, G. V. The oxide handbook, **Plenum Press London**, 1973.

SASIKALA, R.; SHIROLE, A.; SUDARSAN, V.; SAKUNTALA, T.; SUDAKAR, C.; NAIK, R.; BHARADWAJ, S. R. Highly dispersed phase of SnO_2 on TiO_2 nanoparticles synthesized by polyol-mediated route: Photocatalytic activity for hydrogen generation, **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 34, p. 3621-3630, 2009.

SHEN, X.; ZHAI, Y.; ZHANG, Y. Preparation e characterization of ultrafine zinc oxide powder by hydrothermal method, **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, vol. 20, p. 236-239, 2010.

SHIRKE, B. S.; KORAKE, P.V.; HANKARE, P. P.; BAMANE, S. R.; GARADKAR, K. M. Synthesis and characterization of pure anatase TiO₂ nanoparticles, **Journal Of Materials Science: Materials in electronic**, vol. 22, p. 821-824, 2011.

SKOOG, D. A.; HOLLER F. J.; CROUNCH S. R. **Princípios de análise instrumental**, Porto Alegre: Bookman, 2009.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno, **Química Nova**, vol. 24, p. 808-818, 2001.

TRIPATHY, S. K.; SAHOO, T.; MOHAPATRA, M.; ANAND, S.; YU, Y. Polyol-assisted synthesis of TiO₂ nanoparticles in a semi-aqueous solvent, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 70, p. 147-152, 2009.

UEKAWA, N.; ENDO, N.; ISHII, K.; KOJIMA, T.; KAKEGAWA, K. Characterization of titanium oxide nanoparticles obtained by hydrolysis reaction of ethylene glycol solution of alkoxide, **Journal of Nanotechnology**, vol. 2012, article ID 102361, 8 pages, 2012.

UEKAWA, N.; SUZUKI, M.; OHMIYA, T.; MORI, F.; WU, Y. J.; KAKEGAWA, K. Synthesis of rutile and anatase TiO₂ nanoparticles from Ti-peroxy compound aqueous solution with polyols, **Journal of Materials Research**, vol. 18, p. 797-803, 2003.

VIANA NETO, B. C. **Propriedades estruturais e vibracionais de nanocristais de TiO₂ dispersos em matriz vítrea porosa**, Dissertação de mestrado em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2006.

VIANA, M. M. **Estudo de filmes finos e materiais particulados de TiO₂ e de Ag/TiO₂ produzidos pelo processo Sol-gel**, Tese de doutorado em Ciências-Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, 2011.

VIVAS, M. G. **Utilização da espectroscopia de ressonância de plásmon de superfície na investigação das propriedades hemo compatíveis do dendrímero pamam**, Dissertação de mestrado em ciência dos materiais para engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Minas Gerais, 2007.

WANG, D.; YU, R.; CHEN, Y.; KUMADA, N.; KINOMURA, N.; TAKANO, M. Photocatalysis property of needle-like TiO₂ prepared from a novel titanium glycolate precursor, **Solid State Ionics**, vol. 172, p. 101-104, 2004.

WANG, D.; YU, R.; KUMADA, N.; KINOMURA, N. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel one-dimensional titanium glycolate complex single crystal: Ti(OCH₂CH₂O)₂, **Chemistry of Materials**, vol. 11, p. 2008-2012, 1999.

WANG, Y.; ZHANG, L.; LI, S.; JENA, P. Polyol-mediated synthesis of ultrafine TiO₂ nanocrystals and tailored physiochemical properties by Ni doping, **Journal of Physics and Chemistry C**, vol. 113, p. 9210-9217, 2009.

WANG, Z.; LIN, C.; LIU, X.; LI, G.; LUO, Y.; QUAN, Z.; XIANG, H.; LIN, J. Tunable Photoluminescent and Cathodoluminescent Properties of ZnO and ZnO:Zn Phosphors, **Journal Of Physical Chemistry B**, vol. 110, p. 9469-9476, 2006.

WEHR, G. **Desenvolvimento e comparação de células solares N^+PN^+ e N^+PP^+ em silício multicristalino**, Tese de doutorado em engenharia e tecnologia de materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

WILL, G. **Powder Diffraction: The Rietveld Method and the two-stage method**, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

XU, C. Y.; ZHANG, P. X.; YAN, L. Blue shift of Raman peak from coated TiO_2 nanoparticles, **Journal of Raman Spectroscopy**, vol. 32, p. 862-865, 2001.

YU, H. K.; EUN, T. H.; Yi, G.; YANG, S. Multi-faceted titanium glycolate and titania structures from room-temperature polyol process, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 316, p. 175-182, 2007.

ZANATTA, S. C. **Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado**, Dissertação de mestrado em ciência e tecnologia de materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, São Paulo, 2009.

ZOU, W.; ZHU, J.; SUN, Y.; WANG, X. Depositing ZnO nanoparticles onto graphene in a polyol system, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 125, p. 617-620, 2011.

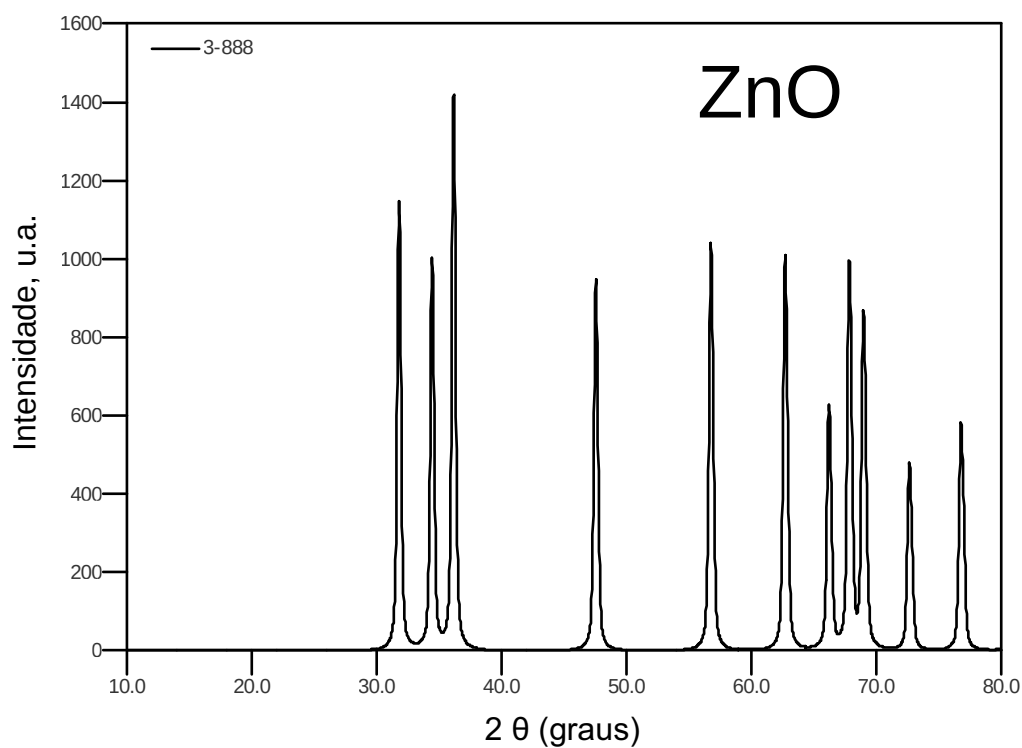
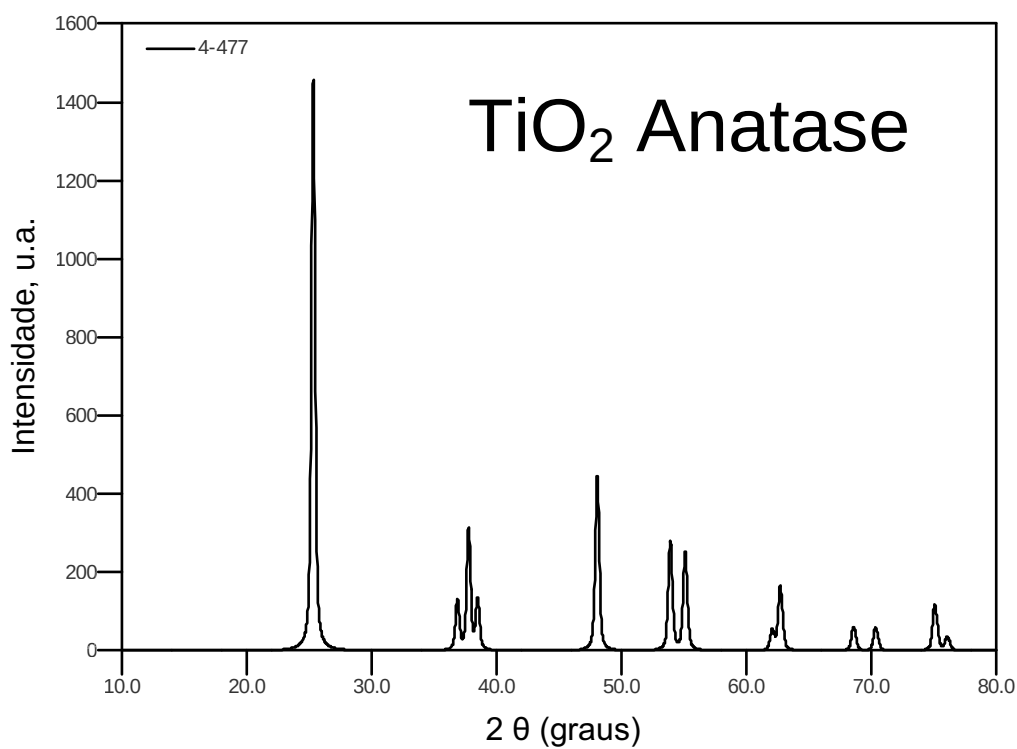
ANEXO 1

Figura A1: Ficha cristalográfica do ZnO.

Figura A2: Ficha Cristalográfica do TiO₂ anatase.

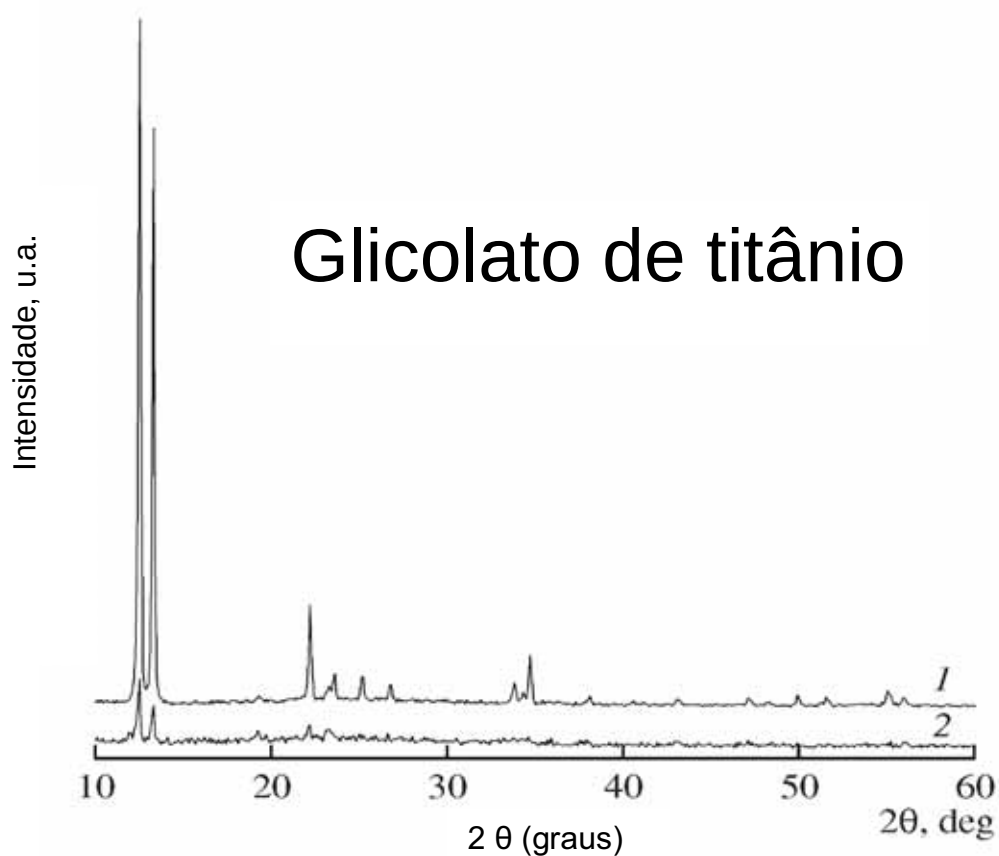
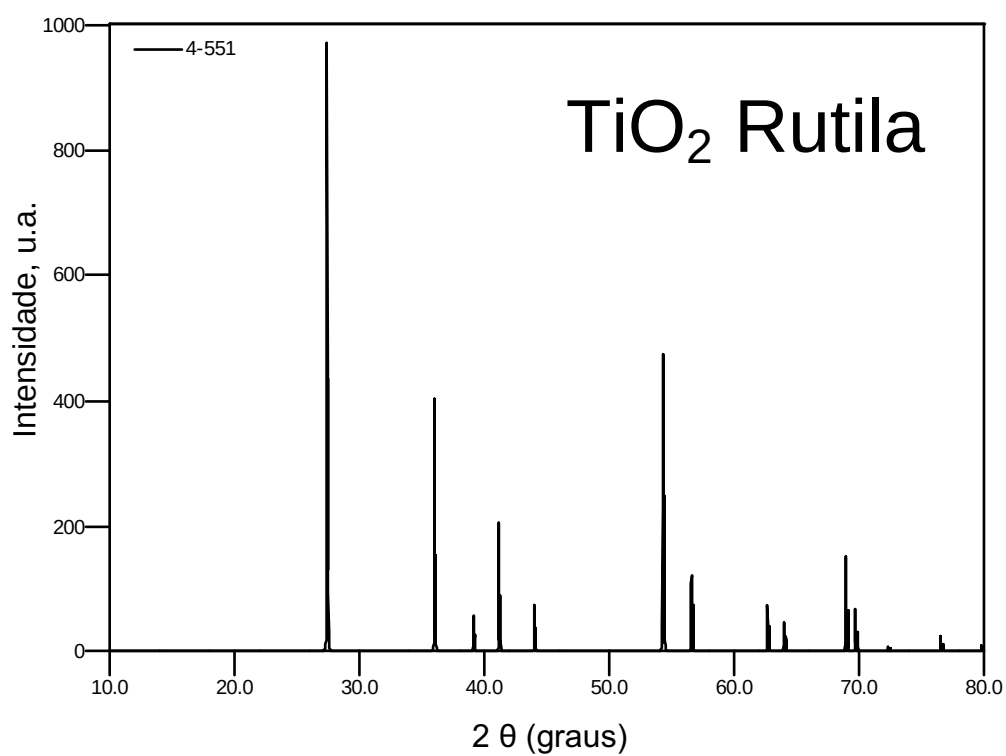


Figura A3: Difratoograma do glicolato de titânio.

Figura A4: Ficha cristalográfica do TiO₂ rutila.

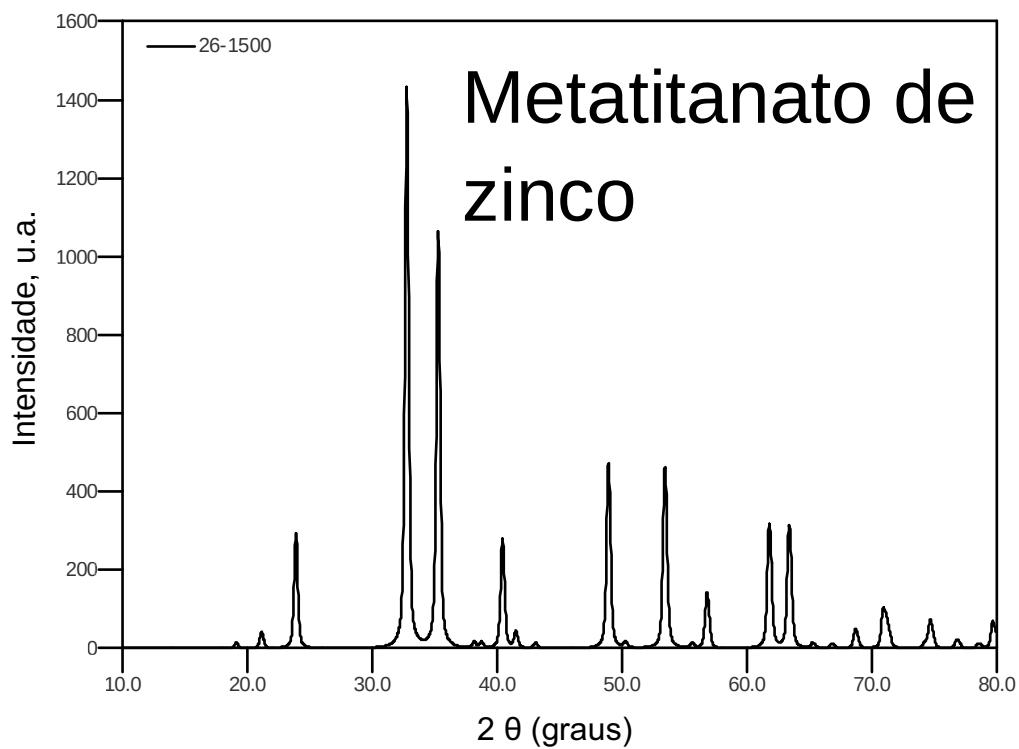


Figura A5: Ficha cristalográfica do metatitanato de zinco.

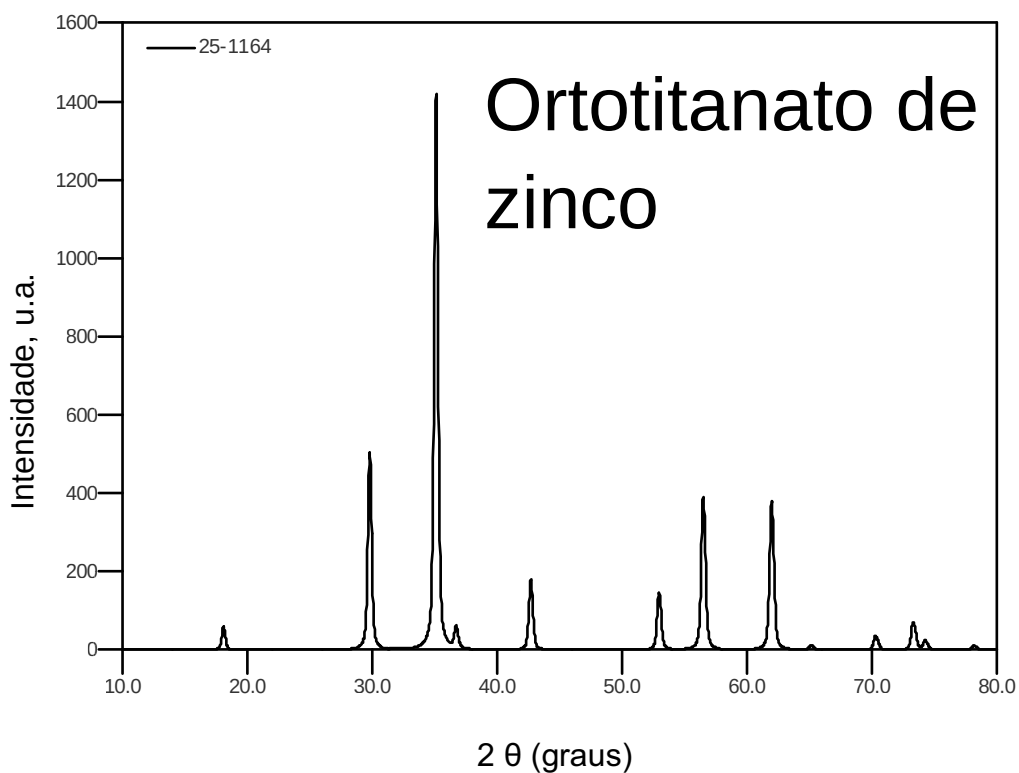


Figura A6: Ficha cristalográfica do ortotitanato de zinco.