

UNESP  **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LEANDRO SILVA ROSA ROCHA

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES
SENSORAS DE ZnO NANOESTRUTURADO

Guaratinguetá
2015

LEANDRO SILVA ROSA ROCHA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES
SENSORAS DE ZnO NANOESTRUTURADO**

Trabalho de Graduação apresentado ao conselho de Curso de Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de graduação em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

**Guaratinguetá
2015**

FICHA CATALOGRÁFICA

R672i Rocha, Leandro Silva Rosa
Influência da temperatura de síntese nas propriedades sensoras de ZnO nanoestruturado./ Leandro Silva Rosa Rocha– Guaratinguetá, 2015.
49 f. : il.
Bibliografia: f. 43

Trabalho de Graduação em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.
Orientador: Prof. Dr. Alexandre Zirpoli Simões

1. Nanoestruturas 2. Óxido de zinco 3. Nanotecnologia I. Título

CDU 620.1

FOLHA DE APROVAÇÃO

unesp  UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LEANDRO SILVA ROSA ROCHA

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE "GRADUADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS"


APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS.


Prof. Dr. MIGUEL ANGEL RAMIREZ GIL
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. ALEXANDRE ZIRPOLI SIMÕES
Orientador/UNESP-FEG


Pós Doutoranda MARIA GABRIELA ARAUJO RANIERI
UNESP-IQ - ARARAQUARA


Doutorando JOHAN ALEXANDER S. CORTÉS
UNESP-FEG

DADOS CURRÍCULARES
LEANDRO SILVA ROSA ROCHA

NASCIMENTO	16/06/1989 – GOIÂNIA / GO
FILIAÇÃO	Manoel de Araújo Rocha Filho Leda Maria e Silva Rocha
2007/2011	Curso de Graduação Física Biológica no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas do Campus de São José do Rio Preto da Universidade Estadual Paulista.
2012/2016	Curso de Graduação Engenharia de Materiais na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2013/2015	Curso de Pós Graduação (Mestrado) Engenharia Mecânica – Área de concentração Materiais na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.
2015/2019	Curso de Pós Graduação (Doutorado) Engenharia Mecânica – Área de Concentração Materiais na Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Campus de Guaratinguetá da Universidade Estadual Paulista.

ROCHA, L. S. R. **Influência da temperatura de síntese nas propriedades sensoras de ZnO nanoestruturado**. 2015. 49f Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2015.

RESUMO

Nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) foram obtidos pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM), em diferentes temperaturas, e depositados pela técnica de *screen-printing*, para aplicação em sensores de gás. Os produtos tiveram suas propriedades estruturais e morfológicas caracterizadas por difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopia Raman, Espectroscopia de absorção UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campos (FEG-MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HR-MET), Isotermas de Adsorção (BET) para determinação da área de superfície, além de quantificação da propriedade sensora. Os sistemas apresentaram padrões de difração de raios-x típicos da estrutura *wurtzita*, característica do ZnO, sem presença de impurezas. Segundo as micrografias de FEG-MEV, o composto obtido apresenta nanoestruturas com morfologia colunar, de base hexagonal, em temperatura de 120 °C. Estas apresentaram área de superfície (BET) superior à 120 m²/g, responsável pela elevada sensibilidade (m) ao gás ozônio. Dentre as temperaturas utilizadas para obtenção das nanoestruturas, constata-se que 120°C consiste da temperatura mais satisfatória para a síntese de ZnO, com boa propriedade sensora ao gás ozônio.

Palavras-Chave: ZnO. Hidrotermal-Microondas. Nanoestruturas. Sensores de gás.

ROCHA, L. S. R. **Influence of synthesis temperature on sensing properties of nanostructured ZnO**. 2015. 49p. Graduate Work (Graduate in Materials Engineering). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista - UNESP, Guaratinguetá, 2015.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) nanostructures were obtained by the microwave-assisted hydrothermal (MAH) method and deposited via *screen-printing* technique, for gas sensing applications. The products had their structural and morphological properties characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier-Transform Infrared (FT-IR), Raman, and UV-Vis spectroscopies, Scanning Electron Microscopy with Field Emission Gun (FEG-SEM), High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM) and adsorption isotherms (BET) for specific surface area measurements, besides measurements of gas sensing properties. The systems showed typical X-ray diffraction patterns of *wurtzite* structure, characteristic of ZnO, without impurities. According to FEG-SEM micrographs, the compound presents nanostructures with columnar morphology and a hexagonal basis, in a temperature of 120 °C. This showed specific surface area above 120 m²/g, responsible for the high sensibility (m) to ozone gas (O₃). Among the temperatures used to obtain the nanostructures, 120°C consist of the most satisfactory temperature to the synthesis of ZnO, with good sensor properties.

Keywords: ZnO. Microwave-Hydrothermal. Nanostructures. Gas sensors.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
1.1 Nanotecnologia e os sensores de gases	7
1.2 Óxido de zinco	14
1.3 Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM)	15
1.4 Deposição dos filmes por <i>screen-printing</i>	18
2. OBJETIVOS	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1 Síntese hidrotermal assistida por microondas (HAM)	19
3.2 - Métodos de caracterização	21
3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	21
3.2.2 Espectroscopia Raman	21
3.2.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis	22
3.2.4 Difração de Raios-X (DRX)	22
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)	23
3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-MET)	24
3.2.7 Isotermas de adsorção (BET)	24
3.2.8 Medidas elétricas de sensibilidade	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1 Isotermas de adsorção (BET)	26
4.2 Difração de Raios-X (DRX)	29
4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	30
4.4 Espectroscopia Raman	31
4.5 Espectroscopia UV-Vis	32
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)	33
4.7 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-MET)	36
4.8 Medidas elétricas de sensibilidade	37
5. CONCLUSÕES	40
REFERÊNCIAS	41
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	49

1. INTRODUÇÃO

1.1 Nanotecnologia e os sensores de gases

A nanotecnologia, termo cunhado por Norio Taniguchi [1] em 1957, é resultado da manipulação da matéria em escala nanométrica, a qual está compreendida entre 0,1 e 100 nanômetros (nm). Tratando-se da nanoescala, observam-se novos aspectos não presentes na macroescala, gerando importantes mudanças de comportamento, não apenas pela ordem de magnitude da redução de tamanho, mas também por fenômenos intrínsecos, observados ou que se tornam predominantes e que não necessariamente eram previsíveis no mundo macro.

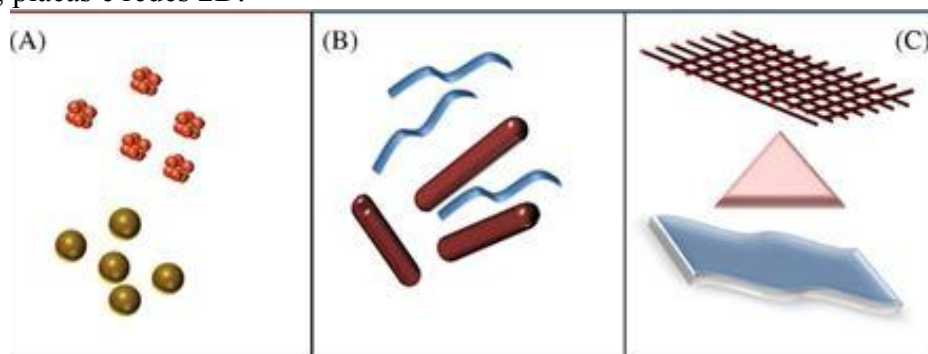
Dois aspectos, das forças eletrostáticas, que se tornam relevantes na nanotecnologia são as forças de *Van der Waals* e o movimento *Browniano*, em detrimento da influência da atração gravitacional, que combinados podem resultar na formação de aglomerados [2]. Como a maioria dos materiais é anisotrópica, sua distribuição não uniforme de cargas gera campos elétricos assimétricos, permitindo a atração ou repulsão de outras espécies. O movimento *browniano* ocorre em moléculas ou partículas cuja influência da gravidade é desprezível, fazendo com que não permaneçam estáticas.

Quando comparado às macroestruturas, maiores proporções de átomos ou moléculas constituintes encontram-se na superfície dos nanomateriais, levando a uma área superficial elevada, a qual pode influenciar em sua reatividade, dureza, bem como nas propriedades optoeletrônicas, magnéticas e catalíticas. O movimento restrito de elétrons, buracos, éxcitons, fônons e plasmons, com relação à forma física do material caracterizam-se como a razão para a mudança nas propriedades de nanosistemas típicos, tal como a alteração de cor devido ao confinamento eletrônico e consequente mudança nos níveis eletrônicos. Adicionalmente aos fatores supracitados, observam-se os efeitos induzidos pela miniaturização dos materiais, em escala nanométrica, os quais são: efeitos de tamanho, relacionados à quantização dos níveis eletrônicos, e os efeitos induzidos pelo aumento da área superficial, os quais provocam significativo aumento em sua reatividade [3]. Uma área de superfície elevada fornece numerosos sítios atômicos para adsorção de moléculas, tornando as nanoestruturas materiais atrativos para sensoriamento de gás.

No caso de materiais isotrópicos, zero dimensionais (0D), devido ao confinamento dos elétrons ser semelhante nas três dimensões, as propriedades serão as mesmas independentemente da direção, e aprimorá-las torna-se mais difícil se comparado à materiais que apresentam propriedades físico-químicas anisotrópicas, sendo classificados como

nanoestruturas unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D) [4], as quais podem ser observadas na Figura 1.

Figura 1 - Vários tipos de nanomateriais. (A) esferas e clusters 0D; (B) nanofibras e fios 1D; (C) filmes, placas e redes 2D.



Fonte : (Referência [1]).

Tais nanoestruturas podem ser sintetizadas por diversas técnicas, tais como métodos químicos [5], deposição física ou química de vapor [6-8], etc. Métodos químicos tem se mostrado bastante atraentes por gerarem custos relativamente baixos, devido à utilização de temperaturas pouco elevadas, além de serem compatíveis com substratos orgânicos flexíveis e não necessitarem de partículas metálicas como catalisadores. Estes ainda apresentam uma variedade de parâmetros que podem ser alterados para controlar de forma eficaz a morfologia e as propriedades do produto final [9,10].

Em 1994, a IUPAC (Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) publicou um artigo com uma série de recomendações a cerca da terminologia, preparação e caracterização de nanoestruturas 2D. Denomina-se filme fino uma fina camada de um dado material produzido sobre uma base sólida, denominado substrato. Contudo não é a espessura de um filme que o define, mas sim a microestrutura resultante, juntamente com a sua aplicação.

Normalmente as propriedades do material na forma de filme diferem substancialmente das propriedades do mesmo material na sua forma de “bulk”. As propriedades dos filmes são altamente dependentes dos materiais envolvidos, da viscosidade da resina, do processo de deposição, número de camadas, tratamento térmico, deve-se levar em consideração também as interações entre a interface do substrato e do material a ser depositado.

Em 1952, Brattain e Bardeen relataram pela primeira vez um sensor de gás baseado em dispositivo semiconductor de germânio, o qual interagiu com diversos fluidos, apresentando resposta ótima para o gás ozônio, o qual é utilizado em diversas aplicações tecnológicas, tais como na indústria alimentícia, no tratamento de água potável, na medicina,

etc [11]. Anos mais tarde, em 1962, Seiyama preparou filmes de óxido de zinco (ZnO) por evaporação térmica e verificou que este respondia como sensor para os gases tolueno, éter etílico, álcool etílico, benzeno, propano e dióxido de carbono [12]. Hoje, muitos estudos sobre tal material estão em andamento, visando melhorar o desempenho dos dispositivos comerciais de sensores de óxidos semicondutores, ampliando a sensibilidade à outros gases, tais como ozônio e monóxido de carbono.

Os sensores de gás existentes operam com princípios de detecção baseados em diferentes tipos de medidas. Um sensor químico de gás é constituído por um dispositivo capaz de fornecer uma variação elétrica em resposta a uma mudança na pressão parcial de gás. Usualmente é composto por duas partes que são o elemento de detecção e o transdutor. O elemento de detecção é o material capaz de modificar suas propriedades químicas em função da concentração do gás no ambiente enquanto o transdutor transforma este sinal químico em um sinal elétrico [13,14].

Um sensor de gás com alto grau de desempenho deve possuir um conjunto de características essenciais:

- Adsorção de gás reversível: Caso este critério não seja atendido, o sensor não apresentará reprodutibilidade, sendo “envenenado” após sua primeira aplicação.
- Sensibilidade alta: Interação entre o material e o gás deve ser fraca para que não haja mudanças na composição do elemento detector após dessorção do gás.
- Seletividade alta: O material deve responder, preferencialmente, para um número mínimo de gases, sendo o critério mais difícil de ser satisfeito devido à necessidade de um estudo minucioso, avaliado pelas concentrações parciais de cada gás na mistura, conferindo-se a resposta da mistura com os valores encontrados para cada gás individualmente.
- Tempo de resposta curto: Tempo necessário para atingir 90% da resposta final, com relação ao gás de interesse, quando o material opera na temperatura de maior sensibilidade. Esta porcentagem pode variar [15].
- Estabilidade e reprodutibilidade: A estabilidade em longo prazo está relacionada à estrutura e tamanho das partículas do material.

Suas aplicações estão relacionadas aos mais diversos campos da ciência, tais como na utilização em detectores de gás para alarmes domésticos, no controle da qualidade do ar em sistemas de ventilação e exaustão, no setor industrial, como ferramenta de segurança ou para controle de processos com atmosfera específica, além da utilização em bafômetros.

A vantagem dos sensores de estado sólido sobre os demais sensores está na sua miniaturização, aliada à facilidade de uso e dependência linear do sinal com a concentração, em uma larga faixa de concentrações do gás, com um mecanismo de resposta baseado na variação da condutividade elétrica do elemento detector, quando o sensor é submetido a uma diferença de potencial na presença do(s) gás(es), sendo que o valor da corrente é diretamente proporcional à concentração deste [13,14]. Por se tratar de uma reação de superfície, espera-se que o uso de materiais nanoestruturados melhore as propriedades, quando usados como sensores.

Em escala de laboratório, testes mostram que a utilização dos nanomateriais pode tornar os dispositivos mais rápidos [16], sensíveis [17] e ainda com um consumo menor de energia [18], tornando-os essenciais em uma época em que o desempenho, e principalmente o consumo de energia dos dispositivos tornaram-se parâmetros cada vez mais críticos.

O mecanismo de funcionamento desses sensores é baseado em mudanças de resistividade do material devido à interação entre os gases e as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície. O tempo de resposta dos sensores é uma função do comprimento do percurso de difusão dos gases na região entre os eletrodos e estratégias para diminuí-lo incluem o controle da estrutura dos poros e a redução das dimensões, para aumentar a área de superfície, usando métodos de fabricação de nanoestruturas ou filmes finos [19 - 24]. Filmes porosos nanoestruturados obtidos por alguns desses métodos exibem sensibilidade muito superior devido à grande área de superfície que colabora para o aumento da interação entre os gases e o material [25 – 27].

Em temperaturas usuais de operação, entre 200 e 400 °C, os elétrons podem ser excitados termicamente, e ao invés de passarem da banda de valência para a banda de condução, são rearranjados gerando oxigênio com cargas -1 ou -2, na superfície do material, modificando sua resistividade na camada superficial. A quantidade de espécies adsorvidas é diretamente proporcional à concentração do gás no ambiente de análise, respondendo proporcionalmente a uma variação na resistividade [13,14,28,29].

As medidas que avaliam a qualidade de um sensor de gás estão listadas nas equações de 1 – 5:

$$\text{sinal do detector} \quad (\text{S}): S_{\text{red}} = \frac{R_o}{R} = \frac{G}{G_o} \geq 1; S_{\text{ox}} = \frac{R}{R_o} = \frac{G_o}{G} \geq 1; \quad (1)$$

$$\text{sensibilidade} \quad (\text{m}): m_{\text{red}}(c) = -\frac{\partial R}{\partial c} = \frac{\partial G}{\partial c}; m_{\text{ox}}(c) = \frac{\partial R}{\partial c} = -\frac{\partial G}{\partial c}; \quad (2)$$

$$\text{tempo de resposta} \quad (t_{\text{resp}}): (t_{90\%}(R_{\text{gás}} - R_0)) - t_{R_0}; \quad (3)$$

$$\text{tempo de recuperação} \quad (t_{\text{rec}}): (t_{10\%}(R_{\text{gás}} - R_0)) - t_{R_{\text{gás}}} \quad (4)$$

$$\text{seletividade} \quad (\text{m}_i): m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{S_i}{S_j} \quad (5)$$

Em sensores baseados em óxidos metálicos semicondutores, a resistência do sensor (R) ou a condutância (G) são tipicamente escolhidos como a resposta do sensor. A concentração do gás (c) é geralmente especificada como sendo o estímulo do sensor.

O sinal (S) do sensor é utilizado para criar uma relação entre a resposta do sensor (R ou G) e a resposta zero (R_0 ou G_0) na ausência do estímulo. A resposta (R), por outro lado, geralmente está relacionada à resistência em uma atmosfera composta por um gás de transporte e de uma concentração definida de gás teste (analito). Para sensores baseados em óxidos semicondutores, tipo- n , são considerados dois casos: (1) gases redutores, que diminuem a resistência e (2) gases oxidantes, que aumentam a resistência.

A sensibilidade (m) descreve a mudança na resposta do sensor (R ou G) devido a uma mudança específica no estímulo c (concentração de gases). Quanto maior o valor da sensibilidade, mais significativo é a mudança na resposta do sensor (R ou G), iniciado por uma pequena mudança na concentração do gás.

Dois medidas são normalmente utilizadas para medir a velocidade de resposta do sensor. O primeiro é chamado tempo de resposta (t_{resp}) que se refere ao tempo necessário para chegar a 90% de uma resposta estável do sensor (patamar), após um aumento gradual do estímulo (gás). Portanto, ele mede o tempo mínimo necessário para uma medida de estímulo. A segunda medida é o tempo de recuperação (t_{rec}) ou tempo de decaimento, que se refere ao tempo que o sensor necessita para a resposta do sensor retomar a zero (R_0) após a remoção do estímulo, ou seja, o tempo que o sensor precisa para recuperar o efeito do estímulo precedente. No caso de um sensor semicondutor óxido metálico, a velocidade da resposta do sensor de gás será determinada pela progressão da interação do gás, que ocorre na superfície do óxido. Assim, quando um estado de equilíbrio na superfície do semicondutor for alcançado, a resposta do sensor atinge o seu valor de equilíbrio. Com isso, a velocidade da resposta do sensor depende muito das reais condições que a medida será executada, tais como

a temperatura de operação T , a umidade relativa do ambiente (UR), as concentrações do gás (c) e o estado da mistura dos gases.

Os sensores de gás são normalmente sensíveis a mais de um estímulo e geralmente apresentam sensibilidades cruzadas. A seletividade é uma medida para avaliar a especificidade de um sensor, comparando os efeitos de diferentes gases em um sensor.

Watson e colaboradores [30] propuseram um modelo que descrevesse o princípio de transdução em óxidos semicondutores. O modelo está fundamentalmente baseado na reação entre as diferentes espécies de oxigênio adsorvido na superfície do semicondutor e o gás que entra em contato com esta superfície.

Sob condições ambientais, a camada de óxido adsorve oxigênio, removendo assim elétrons da sua banda de condução, de acordo com a equação 6.



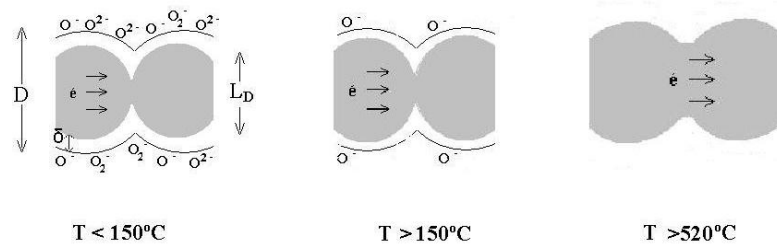
A introdução de uma substância gasosa (R) (agente redutor) inicia a difusão dentro do semicondutor, seguido de reação com oxigênio da superfície, o qual libera os elétrons aprisionados, de acordo com a equação 7.



Os elétrons liberados voltam à banda de condução do semicondutor modificando sua condutividade elétrica. Isto é, quando o sensor é aquecido a altas temperaturas, em torno de 400°C , sem a presença de oxigênio, elétrons livres fluem facilmente através das fronteiras de grãos do óxido de zinco. Em ar limpo, o oxigênio, o qual captura elétrons livres por eletroafinidade, é adsorvido sobre a superfície do ZnO formando uma barreira de potencial, a qual restringe o fluxo de elétrons causando aumento da resistência.

Ao ser exposto à atmosfera contendo gases redutores (gases combustíveis, CO, etc), a superfície do óxido de zinco adsorve estas moléculas causando oxidação. Isto diminui a barreira de potencial permitindo o fluxo de elétrons mais facilmente, diminuindo deste modo a resistência elétrica do sensor, para semicondutores tipo n . Para semicondutores tipo p é esperado um aumento na resistividade elétrica quando moléculas redutoras se combinam com os íons oxigênio na superfície. A região onde o movimento dos portadores de carga está perturbado por estes centros, pode ser expressa pela camada de Debye (δ), observada na Fig. 2 [31-42].

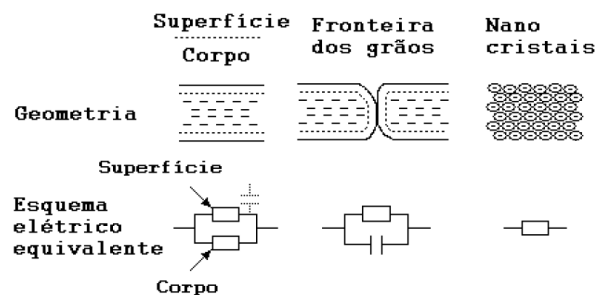
Figura 2 - Esquema de formação da camada de Debye nas partículas de óxidos semicondutores do tipo *n*. As espécies O^- são liberadas somente a temperaturas maiores do que 520°C .



Fonte: (Bibliografia consultada [1]).

A baixa conectividade entre as partículas dificulta o transporte de cargas pelo material, além dos contornos de grãos, os quais constituem barreiras de potencial dificultando a passagem da corrente elétrica pelo material sensor. Materiais em *bulk* apresentam duas resistências, a superficial e a resistência no corpo do material, além de que, na região de fronteira entre os grãos, os elétrons encontram dificuldade para a passagem ao outro grão, constituindo uma barreira de potencial na qual os elétrons tem que transpor. No caso de nanoestruturas (0D), o material assume somente as propriedades de superfície e apresenta uma única resistência, além de apresentar maior área superficial o que possibilita maior adsorção de espécies de oxigênio na superfície do sensor, tornando-o mais sensível e minimizando a diferença de condutividade entre a superfície e corpo do material, exemplificado na Figura 3 [13,14, 28-35].

Figura 3 - Influência do tamanho de partícula na condutividade.



Fonte: (Bibliografia consultada [1]).

O controle da microestrutura e da morfologia das nanoestruturas de ZnO é de extrema importância para aplicações em dispositivos biológicos, ópticos e eletrônicos, sendo afetada

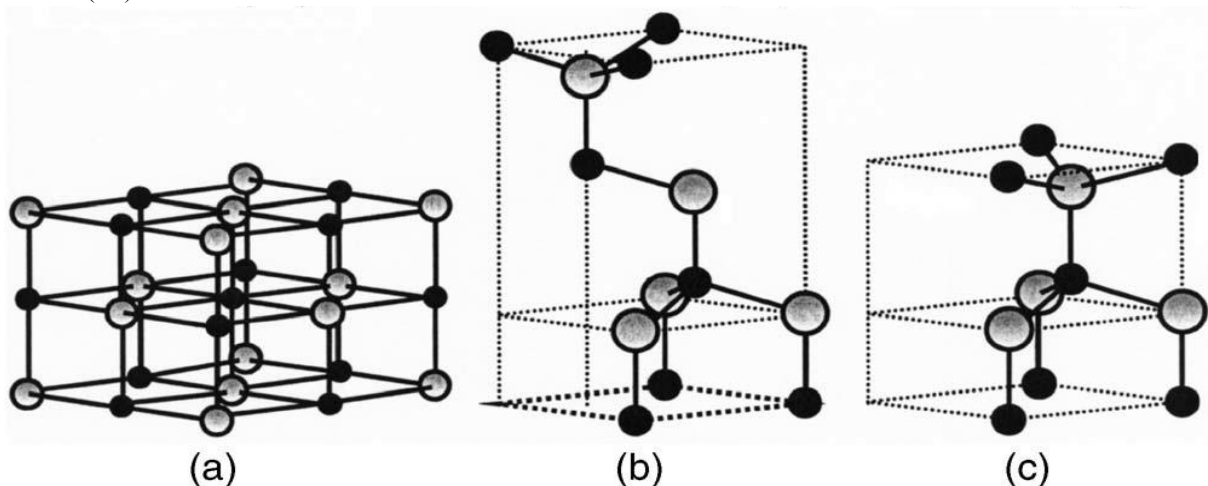
por diversos parâmetros, tais como tempo e temperatura de reação [43], reforçando a tríplice aliança estrutura-processamento-propriedade.

1.2 Óxido de zinco

O composto inorgânico óxido de zinco, de estequiometria ZnO , consiste de um importante material multifuncional com diversas aplicações tais como células solares [44,45], catalisadores [46,47], sensores de gás [48,49], etc. Sua forma mineral pode ser encontrada na natureza, sendo conhecida como *Zincita*.

Várias de suas aplicações são devido às propriedades químicas, de superfície e microestruturais específicas, possibilitando a formação de três polimorfos: blenda de zinco cúbica, *rocksalt* (sal de gema) e a *wurtzita*, termodinamicamente estável, com estrutura cristalina hexagonal, a qual por ser descrita como um número de planos alternados compostos de ânions oxigênio e cátions zinco, intersticiais, coordenados tetraedricamente, posicionados de forma alternada ao longo do eixo c [50], observados na Figura 4. A estrutura *rocksalt* é somente observada sob pressões relativamente elevadas, até 20 GPa [51].

Figura 4 - Estruturas (a) sal de gema, (b) blenda de Zn e (c) wurtzita, compostas de Oxigênio (O), em preto, e zinco (Zn).

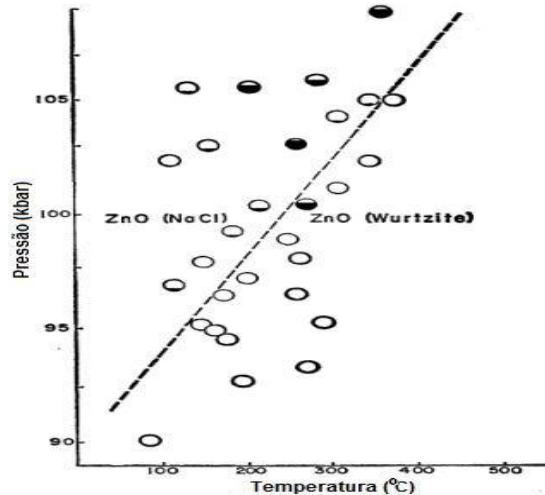


Fonte: (Referência [50]).

Apresenta semicondutividade tipo- n , devido às vacâncias de oxigênio ($V_{O}^{\cdot\cdot}$), produzidas durante a síntese, e os átomos de Zn, intersticiais (Zn_i), comportarem-se como doadores de elétrons à banda de condução, possuindo diversas propriedades favoráveis, tais como boa transparência na região do visível, alta mobilidade de elétrons, luminescência à temperatura ambiente, propriedade sensora, etc.

O diagrama de equilíbrio de pressão em função da temperatura pode ser observado na Figura 5, o qual possibilita visualizar as transformações de fase entre as estruturas *wurtzita* e *rocksalt*.

Figura 5 - Diagrama de fase (PxT) das estruturas wurtzita e rocksalt.



Fonte: (Referência [52]).

O óxido de zinco com estrutura *wurtzita* tem *band-gap* da ordem de 3,37 eV e energia de ligação do éxciton de 60 meV, em temperatura ambiente, tornando-o um bom candidato para lasers UV, além de excelente estabilidade térmica e química, tendo portanto aplicações nas mais diversas áreas.

1.3 Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas (HAM)

A cristalização hidrotérmica consiste de um interessante processo para obtenção de nanoestruturas com baixa temperatura de síntese. O rápido aumento da temperatura e pressão durante o processo pode acelerar partículas sólidas, provocando colisões entre estas e conseqüentemente sua fusão, através do aumento da temperatura do meio. Portanto, efeitos de micro-ondas não contribuem para a polarização de partículas [53-55].

Outro mecanismo que auxilia no aquecimento corresponde à condução iônica por micro-ondas, a qual faz com que íons em solução adquiram energia cinética, refletida no aumento da amplitude vibracional das partículas, gerando colisões, responsáveis por converter a energia cinética em energia térmica. Como a concentração de íons aumenta em solução, mais colisões ocorrem, fazendo com que a solução aqueça mais rapidamente [56].

Acredita-se que a formação de nanoestruturas pelo método hidrotermal micro-ondas passa por três etapas: (1) hidrólise alcalina, que leva à nucleação das nanoestruturas primárias, (2) fusão das nanoestruturas seguida de (3) crescimento subsequente, dando origem ao produto com suas características finais [57].

Stuerga e Gaillard [58,59] realizaram estudo das interações fundamentais entre radiação e matéria e as consequências do aquecimento por micro-ondas, concluindo que sua energia é insuficiente para quebrar ligações químicas e que a magnitude do campo elétrico gerado não induz qualquer mudança no equilíbrio químico, nem qualquer tipo de polarização. A absorção da energia eletromagnética para o aquecimento por micro-ondas produz apenas efeitos térmicos. Estudos realizados demonstraram que a capacidade de uma solução interagir e absorver energia da radiação micro-ondas é reflexo de sua permissividade. Esta propriedade depende do pH da solução e controla a profundidade de penetração da energia no sistema [60].

Em se tratando do processo de síntese destas nanoestruturas através do método hidrotermal, a formação dos núcleos dos cristais se dá quando a concentração de ZnO atinge a supersaturação, devido à desidratação dos íons $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$, os quais atuam como unidades de crescimento [61-63]. Os compostos alcalinos mais utilizados nas sínteses hidrotérmicas são KOH e NaOH. Estudos demonstraram que o agente mineralizador KOH é mais eficaz, devido ao raio do K^+ (2,27 Å) ser superior ao Na^+ (1,86 Å), diminuindo a probabilidade de incorporação no reticulado do ZnO, além da atração dos íons Na^+ pelas hidroxilas, em torno dos centros nucleadores, inibindo a formação dos cristais [64-66].

O emprego do reator de micro-ondas permite um controle preciso da temperatura de reação e da pressão dentro da câmara, uma realidade a qual, em muitos casos, não é obtida baseando-se nos princípios de aquecimento convencionais. Portanto, já que a preparação de nanoestruturas envolve rotas de processamento que demandam tempo e temperatura elevados, o rápido aquecimento das soluções precursoras obtida pela irradiação de micro-ondas provou ser particularmente útil. Em um forno de aquecimento normal, o calor atinge primeiramente a superfície do material. À medida que o aquecimento continua, a temperatura dentro da amostra aumenta gradualmente para se equiparar à temperatura superficial, atingindo desta forma o equilíbrio. No aquecimento por micro-ondas, uma inversão deste perfil é observada, fazendo com que o material se aqueça, primeiramente, por dentro. O efeito de aquecimento originado pela irradiação de micro-ondas está relacionado à interação do componente elétrico oscilante do campo eletromagnético com o sólido. Portadores livres de carga, na amostra,

interagem fortemente com o campo elétrico da radiação. Os elétrons são acelerados, mas devido à resistência contra o fluxo de corrente, causam aquecimento da amostra.

Na química de micro-ondas, um perfil de temperatura típico consiste de três fases: a fase de subida, definida como o período de tempo necessário para atingir a temperatura pré-definida, o tempo de reação, definido como o período de aquecimento por micro-ondas na temperatura desejada, e o tempo de resfriamento, o qual consiste do tempo necessário para que a temperatura retorne da temperatura de reação para a temperatura ambiente. Uma das características mais importantes da técnica de micro-ondas consiste da possibilidade de controle das dimensões da nanoestrutura simplesmente definindo um tempo de reação diferente, além da necessidade de um menor período de tempo com um nível elevado de controle sobre a estrutura e a morfologia. Além do mais, o pH da solução consiste de um parâmetro crucial para modular a estrutura das nano-colunas.

Silva, R. A. [67] obteve nanoestruturas de ZnO pelos métodos de redução carbotérmica (RC) e hidrotérmal assistido por micro-ondas. Estas apresentaram morfologias do tipo nanofios, nanobastões e tetrapés para o método de redução carbotérmica (RC) e do tipo nanoestrelas para o material obtido via rota HAM, durante 20 min de síntese, em pH 7. O material produzido apresentou boa resposta sensora aos gases Hidrogênio (H₂) e Oxigênio (O₂), além de resposta sensora à luz.

Nanoestruturas de óxido de zinco foram obtidas por Gu, *et al* [68], via rota HAM, com auxílio de agente mineralizador ureia, (NH₂)₂CO, combinada com processo de calcinação posterior. A solução precursora formada apresentava concentração de zinco [Zn²⁺] = 0,2M e o material obtido apresentou morfologia *flower-like* exibindo excelente propriedade sensora para o gás etanol, além de outros gases tais como formaldeído, metanol, ciclohexano, monóxido de carbono (CO), etc.

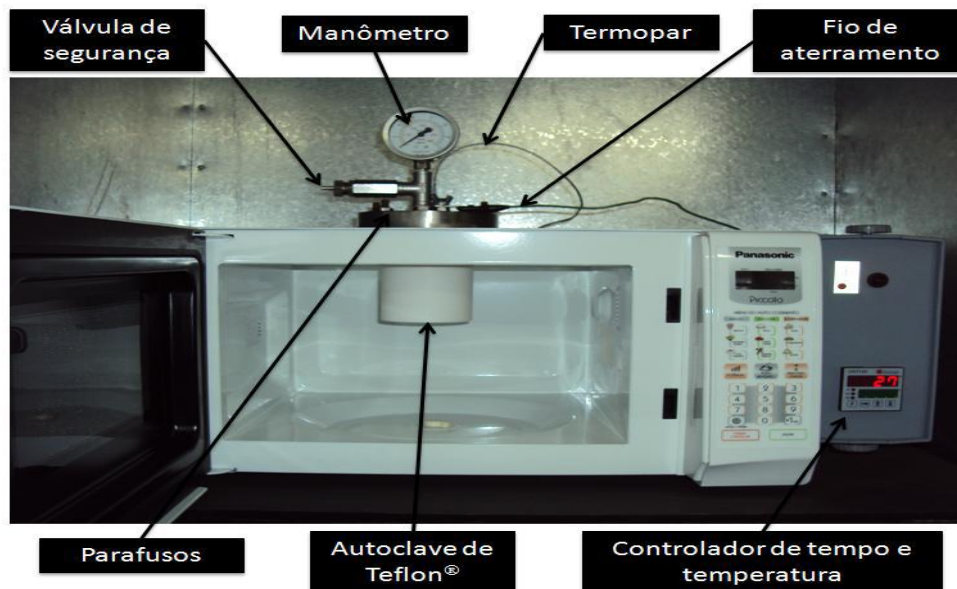
Ivanov *et al* [69] obteve microestruturas de ZnO com morfologia tubular. Estas foram sintetizadas partindo de precursor nitrato de zinco (Zn(NO₃)₂) 0.4 M, via rota hidrotérmal assistida por micro-ondas, com auxílio de agente mineralizador (NaOH 0.4 M), apresentando boa atividade fotocatalítica.

Microestruturas de ZnO, com morfologia *flower-like*, foram sintetizadas via rota HAM, durante 15, 30 e 60 min, na presença de agente surfactante, CTAB, por H. Yua *et al* [70]. Com o aumento do tempo de reação, as microestruturas sofreram processo de crescimento, aumentando o comprimento de cada bastão. Com o aumento da quantidade de surfactante, de 8 mmol para 20 mmol, observou-se alteração da morfologia do produto de *flower-like* para *rod-like*.

Neste trabalho, nanoestruturas de ZnO serão obtidas via rota HAM, com auxílio de agente mineralizador hidróxido de potássio (KOH 2M), responsável pela formação de partículas bem dispersas e homogeneamente distribuídas, com tempo e temperaturas de síntese reduzidas, apresentando boa resposta sensora ao gás ozônio (O₃).

Portanto, a síntese hidrotermal por micro-ondas tem sido extensivamente utilizada como um modelo de aquecimento, na ciência dos materiais, devido às suas diversas vantagens, como alta taxa de aquecimento, baixa temperatura de reação, baixo custo, transmissão térmica homogênea, maior pureza das fases além da facilidade de operação do equipamento [71-73], o qual pode ser observado na Figura 6.

Figura 6 - Micro-ondas adaptado para síntese de materiais cerâmicos.



Fonte: (Bibliografia consultada [2])

1.4 Deposição dos filmes por *screen-printing*

Esta consiste de uma técnica amplamente empregada para impressão de dispositivos eletrônicos, tais como placas de circuitos, células solares (DSC), etc, permitindo com que um óxido metálico seja combinado com um ligante à base de celulose, além de outros aditivos, o qual pode ser impresso e então sinterizado para obtenção de filme, de óxido metálico, poroso.

Primeiramente, realiza-se limpeza dos substratos em banho de ultrassom com auxílio de detergente, álcool etílico e água deionizada, seguida de secagem posterior em chapa aquecedora [74].

Em certa quantidade apropriada de pó, adiciona-se um composto adesivo, tal como glicerina. Em seguida, realiza-se homogeneização da solução formada, com auxílio de almofariz e pistilo, e faz-se o *screen-print* desta sobre o substrato, com as trilhas impressas, o qual é então secado em estufa convencional por determinado período de tempo. Durante este estágio, a glicerina é removida e o filme formado ganha aderência ao substrato [75].

2. OBJETIVOS

- 1) Obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) por rota hidrotermal-microondas, partindo do precursor acetato de zinco dihidratado $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 2) Caracterização das propriedades estruturais e morfológicas quanto à influência dos parâmetros de síntese na pureza e cristalinidade do material.
- 3) Formulação e deposição de filmes, por técnicas de *screen-printing* para estudo comparativo entre as propriedades sensoras do material, obtidos em distintas temperaturas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Síntese hidrotermal assistida por microondas (HAM)

Solubilizou-se o precursor, acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), em 75 mL de água destilada sob agitação e aquecimento, durante 15 min, gerando uma solução de $[\text{Zn}^{2+}] = 0,5 \text{ M}$. Para ajuste de pH, utilizou-se de um agente mineralizador (hidróxido de potássio-KOH 2M), o qual apresenta maior eficácia em relação à homogeneidade e dispersão das nanoestruturas [76] até um valor 8,0, ideal para formação da fase *wurtzita* [77].

Posteriormente, a solução fora dividida em três alíquotas, as quais foram colocadas em autoclave de Teflon®, visto na Figura 7.

Figura 7 – Autoclave de Teflon com manômetro.

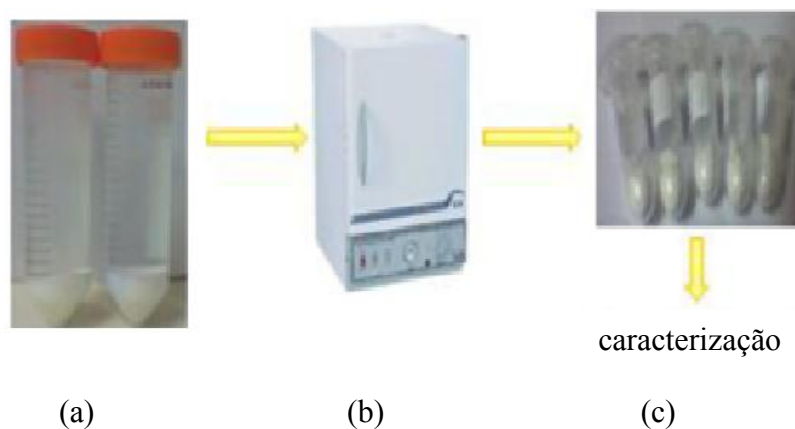


Fonte: (Autor)

Em seguida, estas foram levadas para síntese em forno hidrotermal-microondas, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, durante 8 min [78], sob três temperaturas distintas, de 100, 120 e 140°C .

Após resfriamento até temperatura ambiente, as soluções obtidas foram centrifugadas a duas mil rotações por minuto (2000 rpm), durante trinta minutos (30 min) e posteriormente colocadas em estufa, onde permaneceram sob temperatura de 100°C , durante vinte e quatro horas (24h), obtendo-se, por fim, o produto final desejado. Tais procedimentos podem ser observados na Figura 8.

Figura 8 – Solução obtida após centrifugação (a); Estufa utilizada para secagem (b); Pó de ZnO (c)



Fonte: (Autor)

3.2 - Métodos de caracterização

3.2.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho é utilizada na identificação de unidades estruturais encontradas nas substâncias com base nas frequências vibracionais de suas moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção de radiação eletromagnética, resultante dos movimentos de vibração dos átomos constituintes de uma molécula. No caso de sólidos, existe um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica de um composto.

Neste trabalho, a espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) foi realizada empregando um espectrômetro modelo Equinox 55 (IQ-Unesp, Araraquara) em modo de refletância difusa, operando entre 400 e 4000 cm^{-1} , em temperatura ambiente.

Quanto ao preparo das amostras, inicialmente misturou-se uma alíquota de 200 mg de cada pó de ZnO com 1,5 mg de brometo de potássio (substância opticamente transparente à λ situados na região de infravermelho, KBr). Posteriormente, foi necessário o uso de um pistilo e de um almofariz para desaglomerar e homogeneizar o tamanho das partículas desta pequena quantidade de material.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Esta consiste de uma técnica baseada no espalhamento inelástico da luz monocromática, geralmente oriunda de uma fonte laser, fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina. O espalhamento inelástico implica que a frequência do fóton na luz monocromática se altera devido à interação com a amostra. Fótons são absorvidos e então reemitidos e a frequência dos fótons reemitidos é deslocada da frequência monocromática original, gerando o efeito Raman, fornecendo informações a respeito de transições vibracionais e rotacionais. Cerca de 99,999% dos fótons incidentes do efeito Raman sofrem espalhamento elástico, do tipo Rayleigh. Este tipo de sinal não apresenta aplicações prática em caracterizações moleculares, sendo que somente em torno de 0,001% da luz incidente produz espalhamento inelástico, útil para este tipo de espectroscopia.

Este método é sensível a mudanças na ordem à média distância da estrutura cristalina, e é frequentemente utilizado para estudar a introdução de defeitos e/ou fases secundárias nos materiais.

As medidas de espectroscopia Raman das amostras foram realizadas em temperatura ambiente por meio de um espectrômetro da marca Bruker modelo RFS100 (UFSCAR), utilizando como fonte de excitação um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 100 mW.

3.2.3 Espectroscopia de absorção UV-Vis

A quantificação do band gap é extremamente importante na indústria dos nanomateriais. Este se refere à diferença de energia entre o nível mais energético da banda de valência e o nível menos energético da banda de condução, no qual elétrons podem sofrer transições após absorverem um mínimo necessário de energia, o qual está intrinsecamente relacionado à condutividade elétrica dos materiais. A partir do espectro de reflectância difusa das amostras, obtém-se a função de Kubelka-Munk, convertendo o eixo vertical (y) para $F(R_{\infty})$. A energia do band gap (E_g) para as nanoestruturas de ZnO é então determinada plotando o quadrado da função modificada em função da energia do fóton ($h\nu$) [79], em elétrons-volt (eV), conhecido por gráfico de Tauc.

Utilizou-se de um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se λ situados na faixa de 200 nm a 800 nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. Segundo o fabricante, o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99 % de refletância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2 %. Com a intenção de evitar qualquer suspeita quanto ao comportamento das curvas de UV-Vis, cada amostra passou por três medições.

3.2.4 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X são radiações eletromagnéticas que podem ser polarizadas, difratadas e refletidas. A condição para ocorrência do fenômeno de difração está relacionada às estruturas cristalinas, as quais apresentam dimensões, das células unitárias, da mesma ordem do comprimento de onda característico dos raios-X. Devido ao espaçamento interplanar d , os

raios provenientes da estrutura, em direção aos sensores, sofrem uma defasagem, responsável por gerar o fenômeno de interferência, que é construtiva segundo a equação 8:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen}\theta \quad (8)$$

Esta é a lei fundamental da cristalografia de raios-X, conhecida como Lei de Bragg, onde n corresponde aos padrões (primário, secundário, etc) de interferência, d a distancia interplanar, λ o comprimento de onda do feixe incidente e θ o ângulo de difração.

A difratometria de raios-X foi utilizada para a identificação das fases formadas no tratamento térmico das nanoestruturas obtidas por rota HAM. Utilizou-se um difratômetro de raios-X (Rigaku-DMax/2500C, Japão) com radiação Cu-K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), monocromatizada por cristal de grafite (Unesp - Instituto de Química - Araraquara), com velocidade de varredura de 0,2°/min, de 20 a 80°.

O tamanho médio de cristalito (d) fora calculado com base na equação 9, de Debye-Scherrer:

$$d = \frac{k.\lambda}{\beta.\text{cos}\theta} \quad (9)$$

Onde k é uma constante, λ o comprimento de onda da radiação, β a largura à meia altura para o plano de maior intensidade e θ o ângulo de Bragg.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)

Na microscopia por emissão de campo, um fio cristalino de tungstênio com uma extremidade pontiaguda é utilizada como fonte de elétrons. Nestes sistemas, um forte campo elétrico se forma na ponta fazendo com que os elétrons sejam arrastados em direção ao anodo. Existem três tipos de FEG, sendo elas as fontes de emissão a frio (1), as quais operam a temperatura ambiente, as fontes de emissão a quente (2), operando em temperaturas mais elevadas, reduzindo a absorção de gases na ponta além de estabilizar a emissão do feixe eletrônico, além das fontes de emissão Schotky (3).

Para análise das partículas obtidas pelo método hidrotermal-microondas, utilizou-se de um FEG-VP Zeiss Supra 35 (IQ-Unesp, Araraquara).

3.2.6 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-MET)

Esta técnica possui grande poder de resolução, atingindo a faixa atômica, além de oferecer vantagens importantes como: (a) possibilidade de observar o que existe no volume dos materiais, pois, os elétrons que formam a imagem atravessam toda a amostra; (b) facilidade de identificação dos detalhes da microestrutura através da técnica de difração de raios X [80]. A parte mais importante do equipamento é chamada de coluna, onde o feixe de elétrons é gerado e dirigido para atravessar a amostra. Depois, a imagem é ampliada e observada na tela, permitindo também o registro em câmera fotográfica. Várias lentes associadas permitem o controle da passagem de elétrons pela coluna, cujo vácuo deve atingir 10^{-5} mbar nas posições mais críticas (canhão e amostra). Nos microscópios mais modernos o vácuo é controlado por um sistema pneumático de válvulas. O equipamento ainda possui: (a) um sistema de geração de alta tensão, que atinge a ordem de 100 a 200 kV nos microscópios tradicionais e acima de 1 MV nos chamados microscópios de alta voltagem; (b) sistemas de alimentação e de controle da corrente nas diversas lentes eletromagnéticas; (c) bobinas de alinhamento. Existe também o mecanismo de contraste (espessura de massa; difração e fase), que gera diferenças nas imagens observadas na tela. O poder de resolução é da ordem de 0,2 nm e permite a observação de detalhes da estrutura cristalina dos materiais.

Para estimar o tamanho de partículas, foram obtidas micrografias por microscópio eletrônico de transmissão (HRMET - Philips, modelo CM 200 – IQ, Unesp/Araraquara), equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios X e com aceleração dos elétrons em até 200 KV, possibilitando a caracterização morfológica e cristalográfica das amostras. O uso da técnica de difração de área selecionada (SAED) complementará a caracterização do pó de ZnO.

3.2.7 Isotermas de adsorção (BET)

Adsorção é definida como a adesão de átomos ou moléculas de gás em uma superfície. Esta não deve ser confundida com absorção, na qual um fluido permeia o sólido ou líquido. A quantidade de gás adsorvida depende da área superficial exposta, da temperatura, da pressão do gás, além da força de interação entre o gás e o sólido. Na análise de área superficial pelo método BET, o gás Nitrogênio é o mais utilizado devido à sua elevada interação com muitos sólidos. Como a interação entre fases gasosas e sólidas é relativamente fraca, a superfície é resfriada utilizando N_2 líquido a fim de obter quantidades detectáveis de gás adsorvido.

Quantidades conhecidas de gás N_2 são então liberadas passo a passo dentro da célula reacional. Pressões relativas inferiores à pressão atmosférica são obtidas criando-se condições de vácuo parcial. Após a pressão de saturação, nenhuma adsorção é observada, independente de qualquer aumento na pressão.

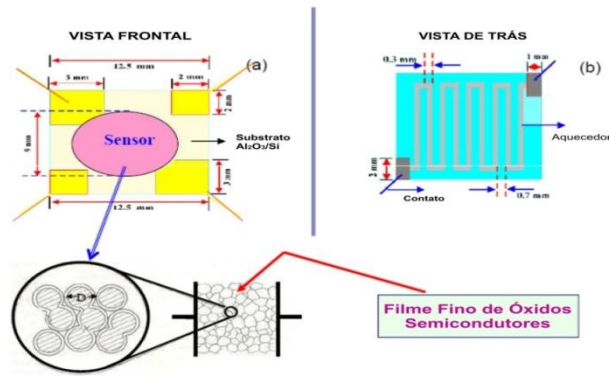
Transdutores de pressão altamente precisos monitoram a mudança de pressão devido ao processo de adsorção, e depois de formadas as camadas de adsorção, a amostra é retirada da atmosfera com nitrogênio e aquecida para causar liberação do gás adsorvido, o qual pode ser então quantificado. Os dados coletados são mostrados na forma de uma isoterma BET, a qual plota a quantidade de gás adsorvido como função da pressão relativa, existindo cinco tipos possíveis de isotermas de adsorção.

Realizou-se quantificação da área de superfície das amostras, obtidas por rota hidrotermal assistida por micro-ondas, pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) [81], em ASAP 2010 (Micromeritics, IQ-Unesp/Araraquara), sob temperatura de 77,35 K em atmosfera de gás nitrogênio (N_2), além de estudo da distribuição do tamanho de partículas.

3.2.8 Medidas elétricas de sensibilidade

Para estudo das medidas elétricas de sensibilidade das nanoestruturas obtidas por rota hidrotermal, os dispositivos, representados de forma esquemática na Figura 9, foram submetidos a tensões de 1V, mantidos em temperatura de operação de 200 °C [82,83], para o gás ozônio (O_3). Para obtenção da linha de base, a amostra foi “soprada” com 500 mL/min de ar sintético durante 10 a 15 min. A concentração de gás foi obtida através da exposição do ar sintético a uma lâmpada UV, devidamente calibrada, a qual permite concentrações entre 0.1 e 2.9 ppm. Estas foram realizadas pelo Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos, IFSC - USP.

Figura 9 – Montagem dos protótipos



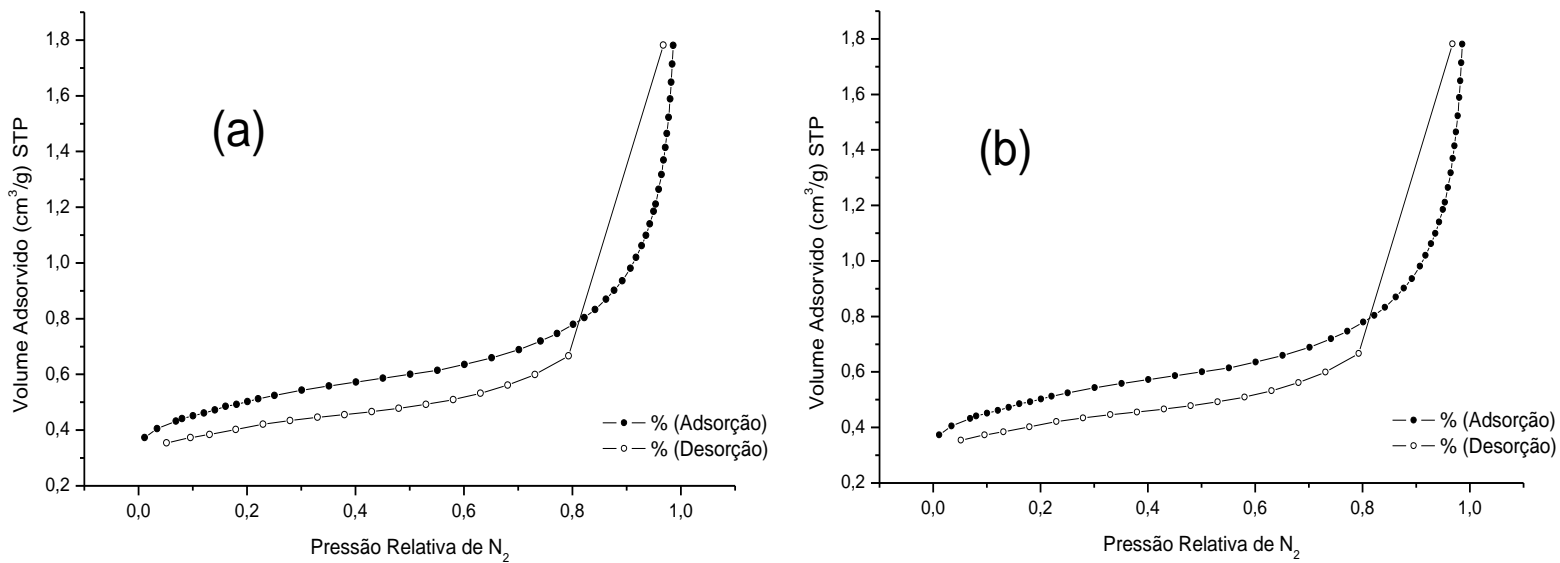
Fonte: (Bibliografia consultada [1])

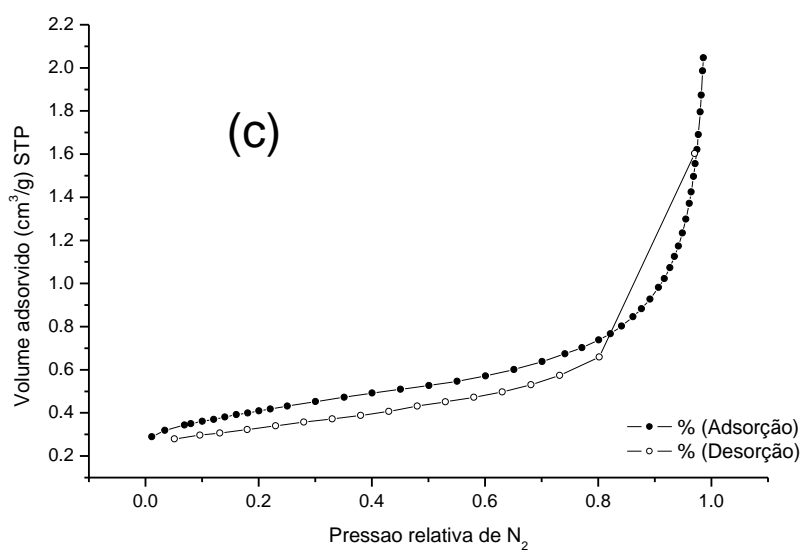
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Isotermas de adsorção (BET)

As áreas de superfície específica das amostras obtidas em (a) 100°C, (b) 120°C e (c) 140°C foram calculadas pelas curvas de adsorção do método BET, com utilização de nitrogênio (N_2), as quais podem ser vistas na Figura 10. As isotermas, obtidas em temperatura de nitrogênio líquido (77,35K) apresentam comportamento de adsorção-dessorção tipo II [84].

Figura 10 – Isotermas de adsorção das amostras obtidas por rota HAM.





Em seguida, obtiveram-se os valores da área de superfície das partículas sintetizadas via rota HAM em 100°C, 120°C e 140°C, além da distribuição do tamanho de partículas e do seu valor médio (D), os quais podem ser observados na tabela e figura abaixo.

Pode-se observar que as amostras, obtidas por rota hidrotermal-microondas sob temperaturas de 100°C, 120°C e 140°C, apresentam áreas de superfície extremamente elevadas, se comparadas à literatura [85], da ordem de aproximadamente 100 m²/g. Nota-se que a amostra obtida em temperatura de 120°C apresenta o maior valor de área de superfície, estando de acordo com os resultados que podem ser observados na Figura 16, a qual demonstra a completa formação da fase *wurtzita*, característica do composto ZnO, nesta temperatura.

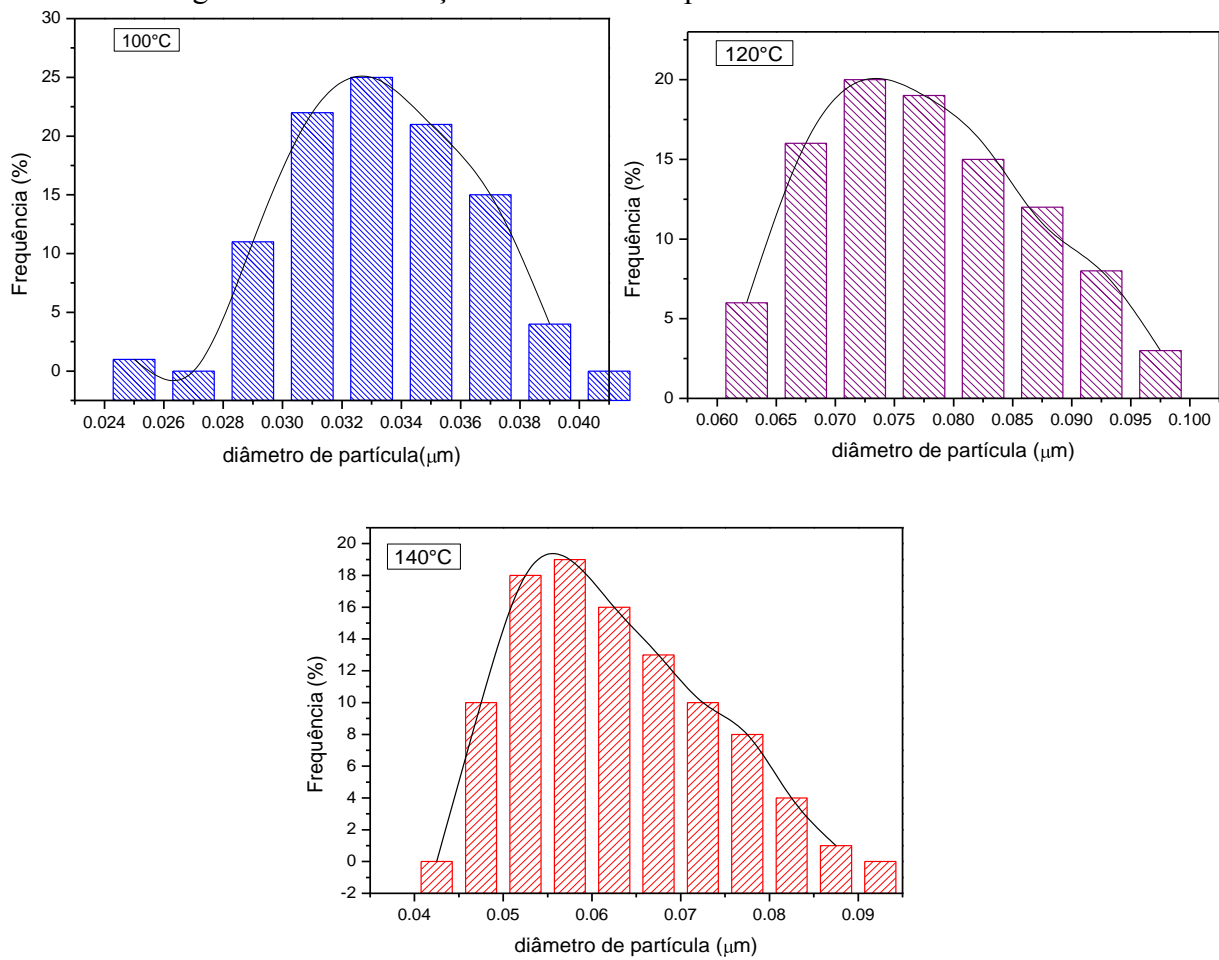
Com relação ao tamanho das nano-colunas, pode-se constatar pela Figura 11 que todos os sistemas obtidos apresentam estruturas com dimensões nanométricas (27 nm, 55 nm e 24 nm), e que estas apresentam ainda distribuição aproximadamente normal, ou gaussiana, do tamanho de partículas.

Tabela 1 – Áreas de superfície específica, obtidas por método BET.

Sistemas / Medidas	S_{BET} (m ² /g)	D (μm)
100°C	102,4500	0,027
120°C	121,2908	0,055
140°C	89,4088	0,024

Fonte:(Autor)

Figura 11 – Distribuição do tamanho de partículas das amostras de ZnO.



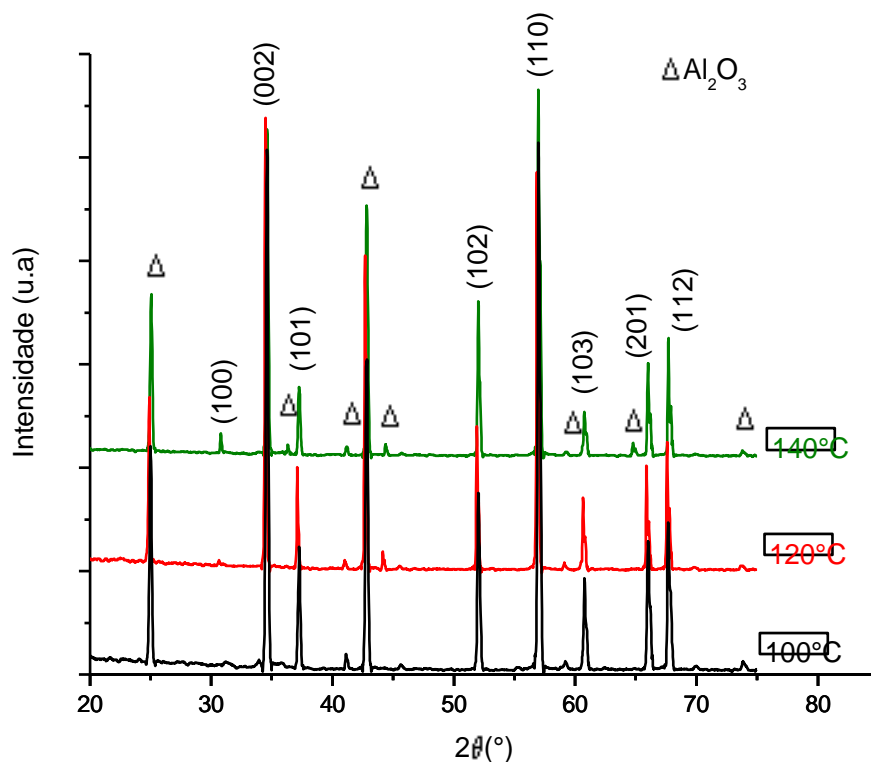
Fonte:(Autor)

4.2 Difração de Raios-X (DRX)

Pode-se observar os difratogramas obtidos para as nanoestruturas (1D), sintetizadas em 100°C, 120°C e 140°C, na Figura 12.

Todos os picos de difração, característicos da fase hexagonal do ZnO, foram indexados, dentre os quais, o pico (002) apresenta-se extremamente intenso, para a amostra obtida em 120°C, indicando que as nano-colunas cresceram preferencialmente ao longo do eixo c. Observam-se picos bem estreitos, de reduzida largura à meia altura (FWHM), fornecendo indícios da formação de uma única fase de elevada policristalinidade [86]. Observam-se também picos de difração característicos da fase *Corundum*, do óxido de alumínio (Al_2O_3), devido ao processo de preparação e empacotamento das amostras, em pó, para obtenção de seus difratogramas [87,88].

Figura 12 – Difratogramas de raios-x das amostras obtidas por rota (HAM) em diferentes temperaturas.



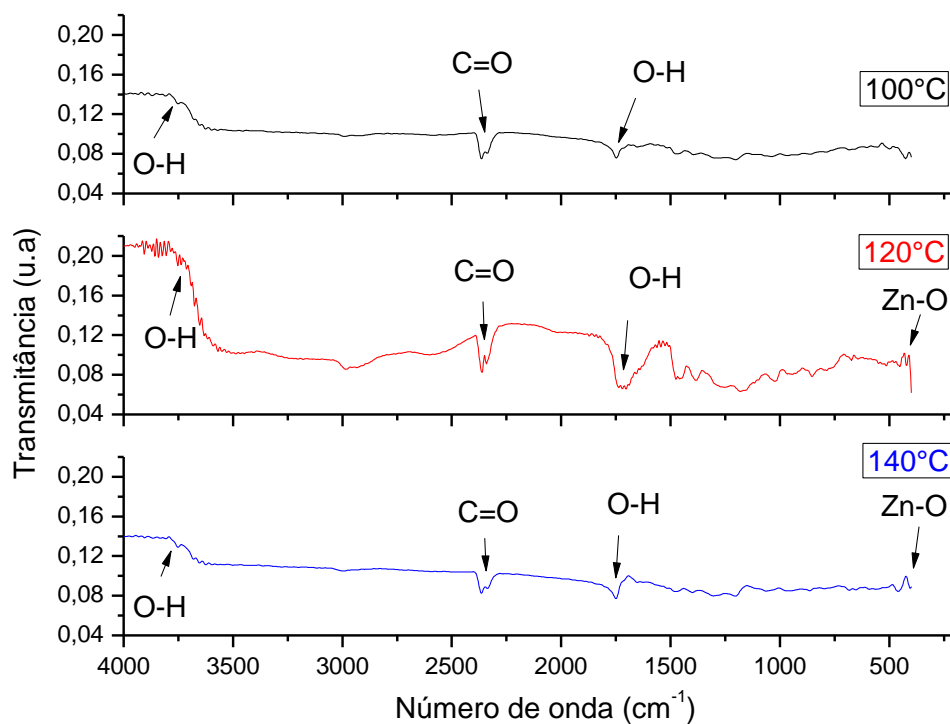
Fonte: (Autor)

4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Bandas fortes e intensas de Infravermelho podem ser observadas no espectro da Figura 13, em torno de 3750, 2360, 1750, 1200 e abaixo de 500 cm^{-1} . As bandas em torno de 3750 cm^{-1} e 1750 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos vibracionais de estiramento e deflexão de grupos hidroxila (OH), oriundos de partículas de água adsorvidas na superfície dos cristalitos [89,90]. A banda observada em torno de 2360 cm^{-1} pode ser atribuída à adsorção de dióxido de carbono (CO_2) no processo de preparação da amostra em atmosfera ambiente [91,92].

O sinal observado em torno de 450 cm^{-1} é característico do modo de estiramento δ (Zn-O-Zn). Especificamente, as bandas absorptivas em 500-400 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de estiramento e deflexão, sendo característicos dos grupos ZnO_4 , tetraédricos, nos compostos [93].

Figura 13 – Espectroscopia FT-IR das nanoestruturas 1D obtidas em diferentes temperaturas.



Fonte: (Autor)

4.4 Espectroscopia Raman

As amostras apresentaram praticamente o mesmo comportamento, demonstrando bandas em torno de 460, 1050 e 1500 cm^{-1} . A banda de maior intensidade, centrada em 462 cm^{-1} corresponde ao modo E_2 do fônon da estrutura *wurtzita*, fornecendo indícios da natureza cristalina, obtida para o material desejado [94,95].

De acordo com a teoria de grupos, o ZnO cristalino possui seis (6) conjuntos de modos ópticos dos fônons no ponto Γ da zona de Brillouin, classificados, de acordo com a equação 10, como :

$$\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (10)$$

Os modos de simetria A_1 e E_1 , polares, e E_2 são ativos para a técnica de espectroscopia Raman, sendo os modos A_1 e E_1 ativos também ao Infravermelho. As forças interatômicas à curta distância causam anisotropia, fazendo com que os modos A_1 e E_1 tenham frequências distintas. O modo não polar E_2 é frequentemente dividido em modos de alta e baixa frequência [96-98].

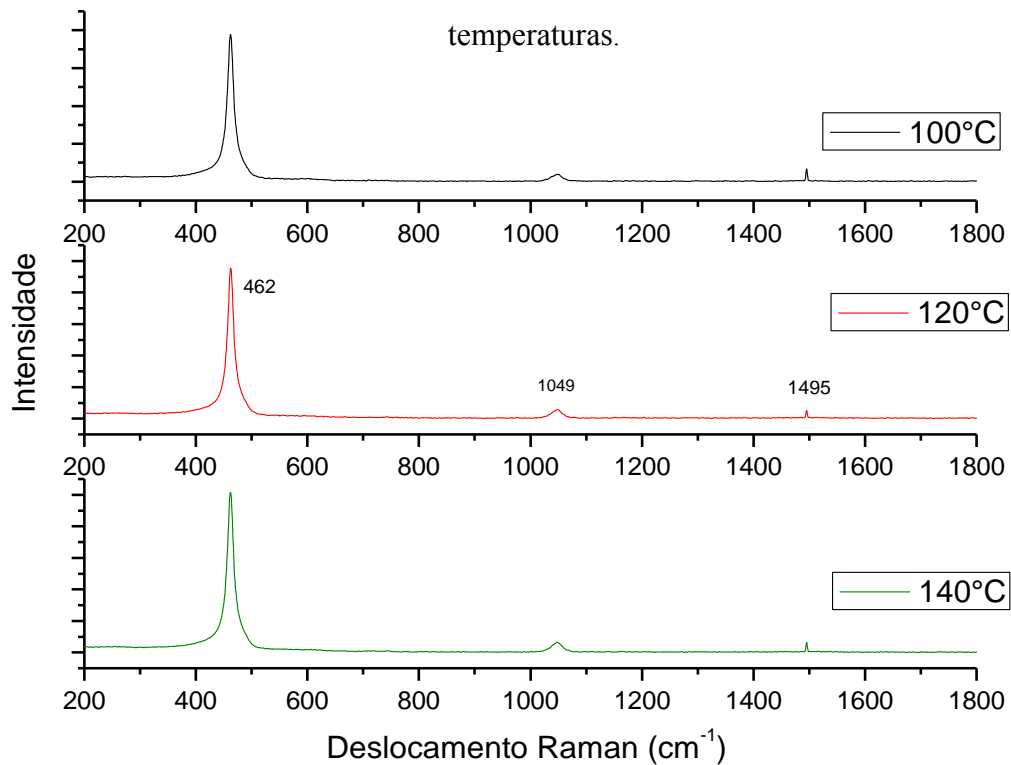
Os espectros apresentam bandas em torno de 460 cm^{-1} , característicos do espalhamento do modo E_{2H} , dominante da estrutura *wurtzita*, atribuído às vibrações do oxigênio. A presença deste modo indica elevada cristalinidade do material.

Bandas características dos modos A_1 e E_1 , em torno de 500 - 600 cm^{-1} dão indícios da formação de defeitos estruturais (vacâncias de oxigênio e Zn intersticiais) e a ausência destes, aliados à elevada intensidade do modo E_{2H} indicam um grau de cristalinidade extremamente elevado, caracterizado pelo comportamento periódico dos átomos contidos na estrutura [99].

Valores de pH, da solução precursora, alcalinos resultam em taxas de crescimento menores e mais uniformes, reduzindo a probabilidade de formação de defeitos e concentração de impurezas nas amostras obtidas [87].

Portanto, a presença do modo E_{2H} de alta intensidade e a ausência da banda E_1 indicam que as nanoestruturas de ZnO apresentam estrutura cristalina extremamente ordenada, hexagonal do tipo *wurtzita*.

Figura 14 – Espectroscopia Raman das nanoestruturas 1D obtidas em diferentes temperaturas.



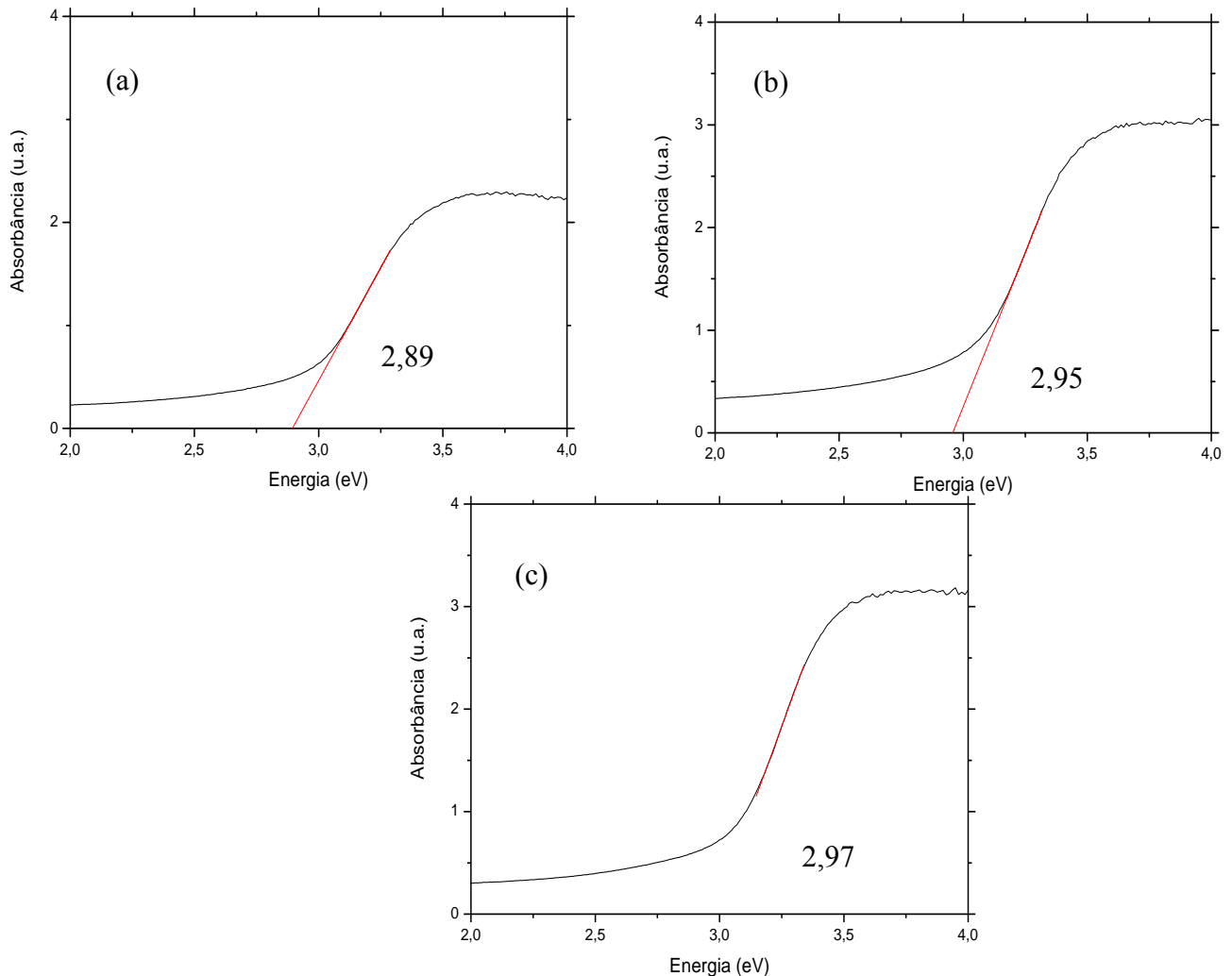
Fonte: (Autor)

4.5 Espectroscopia UV-Vis

Podem-se observar os espectros de absorvância, em modo de reflectância difusa, modificados, para determinação direta do band gap, das amostras obtidas via rota HAM, em 100°C, 120°C e 140°C, na Figura 15. Em geral, variações na energia do gap podem ser explicadas por diversos efeitos, tais como o efeito Moss-Burstein [100], efeitos quânticos devido às dimensões em escala nanométrica [101,102], efeitos de deformação [103], etc.

Peng *et al* [104] demonstrou que efeitos de deformação, tais como compressões na rede, são responsáveis pelo alargamento do band gap. Desta forma, pode-se inferir que tal efeito, possivelmente, explica os valores crescentes de energia (E_g), das amostras sintetizadas em 100, 120 e 140°C, devido à diminuição da densidade de defeitos, ocasionando alteração no tamanho de cristalito [105].

Figura 15 – Espectroscopia UV-Vis das nanoestruturas 1D obtidas em (a) 100°C, (b) 120°C e (c) 140°C.



Fonte: (Autor)

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (FEG-MEV)

A Figura 16 ilustra as micrografias de MEV do pó de ZnO, obtido após rota HAM, em temperaturas de 100°C, 120°C e 140°C, sob taxa de aquecimento de 10°C/min, durante 8min. É possível observar, na Figura 16 (a), que a 100°C, o sistema encontra-se em processo de nucleação, caracterizado pela ausência de estruturas com morfologia característica do ZnO. Observa-se uma distribuição homogênea dos pontos de nucleação das nanoestruturas, reforçando a eficácia do método HAM. Em seguida, observa-se micrografia das nanoestruturas já formadas, após processo de crescimento, em 120°C. Nesta, pode-se perceber a presença de estruturas com morfologia do tipo colunar, com base de geometria hexagonal, característicos da fase *wurtzita*, do ZnO. Pode-se notar que a dispersão das nano-colunas é

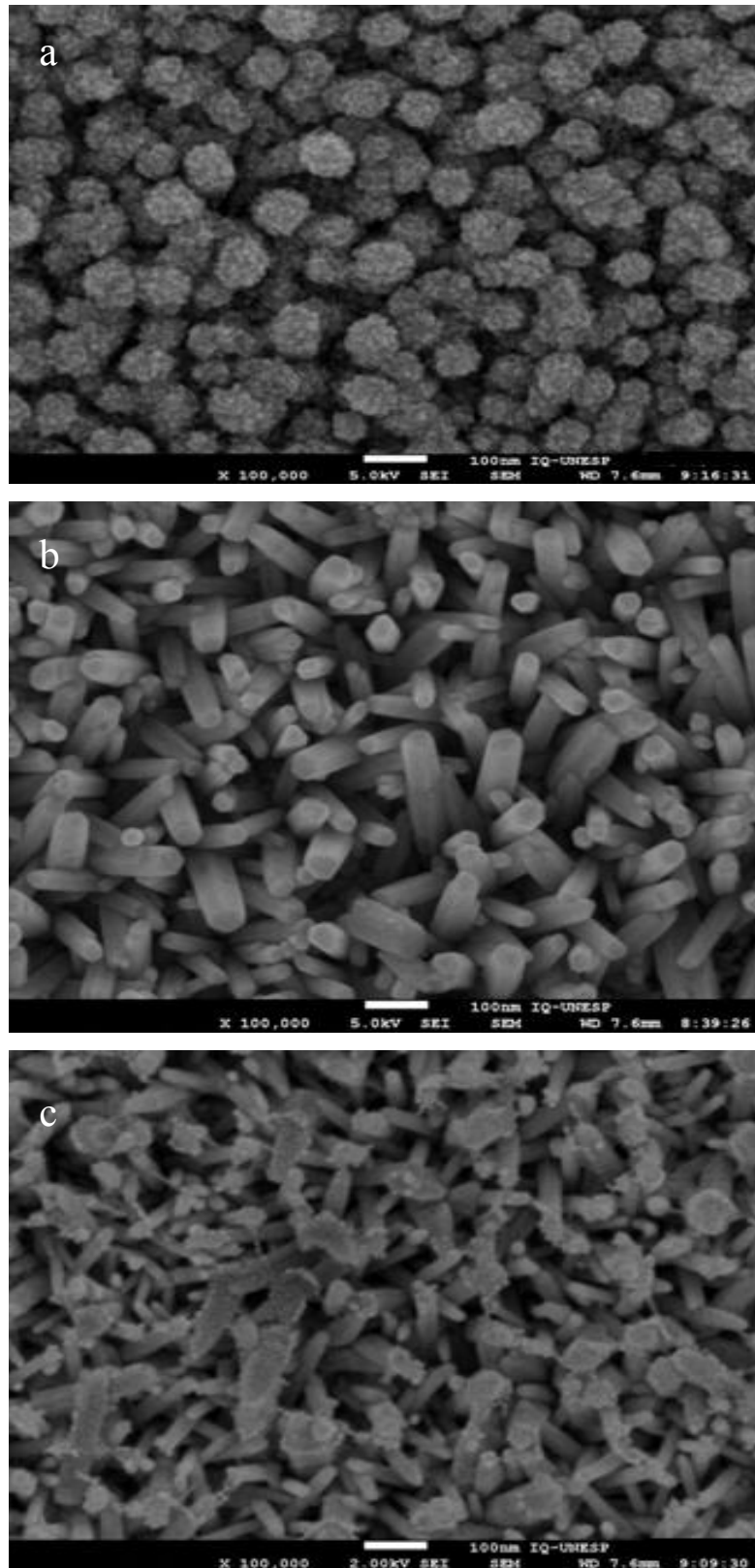
bem homogênea, apresentando estruturas em escala nanométrica, com comprimento em torno de 100 nm e diâmetro de aproximadamente 50 nm, crescendo em direções aleatórias.

É possível observar a ausência de imperfeições superficiais, indicando boa cristalinidade do material, sem presença de impurezas.

Na Figura 16 (c), observa-se certa degradação das nanoestruturas, em função da temperatura elevada de 140°C, atingida durante a síntese. A morfologia colunar com sua geometria hexagonal, característica da fase *wurtzita*, é perdida, apresentando superfícies com aspecto extremamente rugoso. Certas estruturas parecem ter coalescido, devido à alta temperatura e pressão atingidas no interior da célula reacional, tornando-as impróprias para aplicações em dispositivos sensores.

Desta forma, pode-se inferir que o processo HAM tem como principal vantagem no uso da radiação micro-ondas, a redução significativa do tempo e da temperatura de síntese, aliadas à homogeneidade morfológica e estrutural do material, obtida pela inversão no perfil de aquecimento da amostra, responsável por seu aquecimento homogêneo [57].

Figura 16 – Micrografias de MEV das amostras obtidas em (a) 100°C; (b) 120°C; (c) 140°C.



Fonte: (Autor)

4.7 Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-MET)

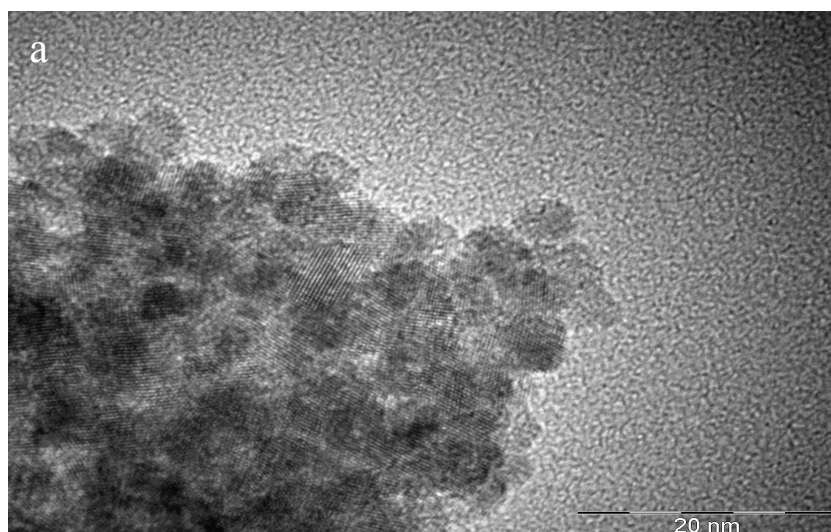
Observam-se na Figura 17, as micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas em diferentes temperaturas de síntese, possibilitando realização de estudos mais detalhados das nanoestruturas obtidas, tal como a quantificação do espaçamento entre planos adjacentes. É possível notar que a amostra obtida a 100°C apresenta uma quantidade menor de nanoestruturas desenvolvidas, já que neste ponto, o sistema ainda encontra-se em processo de nucleação da fase desejada.

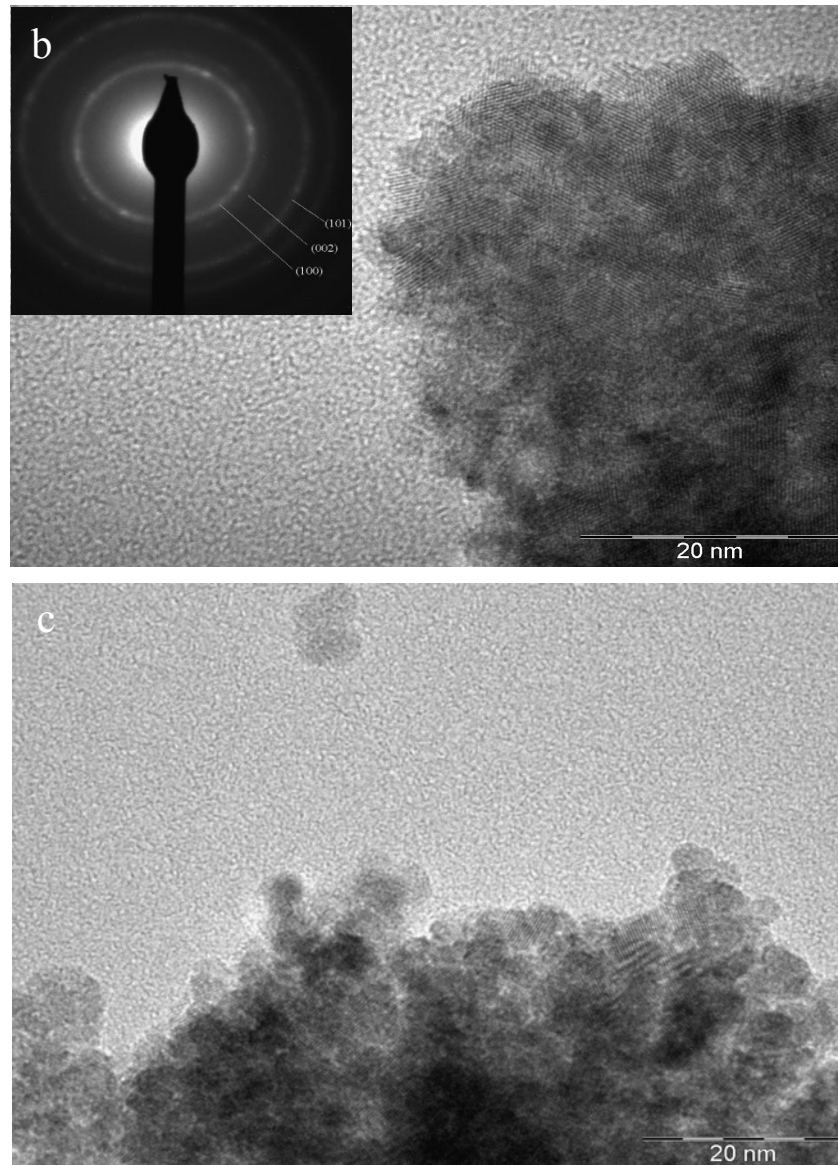
Em seguida, na Figura 17 (b), nota-se um maior contraste entre a região com a presença das nanoestruturas em relação ao fundo da imagem, indicando uma formação mais volumosa de nano-colunas, devido ao processo característico de crescimento das colunas.

Para a temperatura de 140°C, observa-se uma densidade ainda maior de nano-colunas, obtida pelo constante dinamismo entre os processos de nucleação e crescimento, governado por parâmetros reacionais, tal como a temperatura de síntese. Entretanto, como observado nas micrografias FEG-SEM, estas nanoestruturas apresentam-se degradadas, com imperfeições superficiais, reduzindo sua área superficial e conseqüentemente sua propriedade sensora.

Pode-se constatar que, independentemente da temperatura de síntese utilizada, as amostras apresentam comportamento policristalino, representado pelo padrão de difração de área selecionada (SAED) da Figura 17 (b). Este está de acordo com os resultados de DRX e ainda pode auxiliar na determinação do espaçamento interplanar adjacente.

Figura 17 – Microscopia eletrônica de transmissão das amostras obtidas em (a) 100°C; (b) 120°C; (c) 140°C. Padrão de difração de área selecionada (SAED) observado na Figura 17 (b)





Fonte:(Autor)

4.8 Medidas elétricas de sensibilidade

A Figura 18 ilustra as medidas elétricas de sensibilidade do pó de ZnO, obtido via rota HAM, em (a) 100°C, (b) 120°C e (c) 140°C, para o gás ozônio (O_3), o qual é amplamente empregado em diversas aplicações tecnológicas, tais como no tratamento de água potável bem como na medicina.

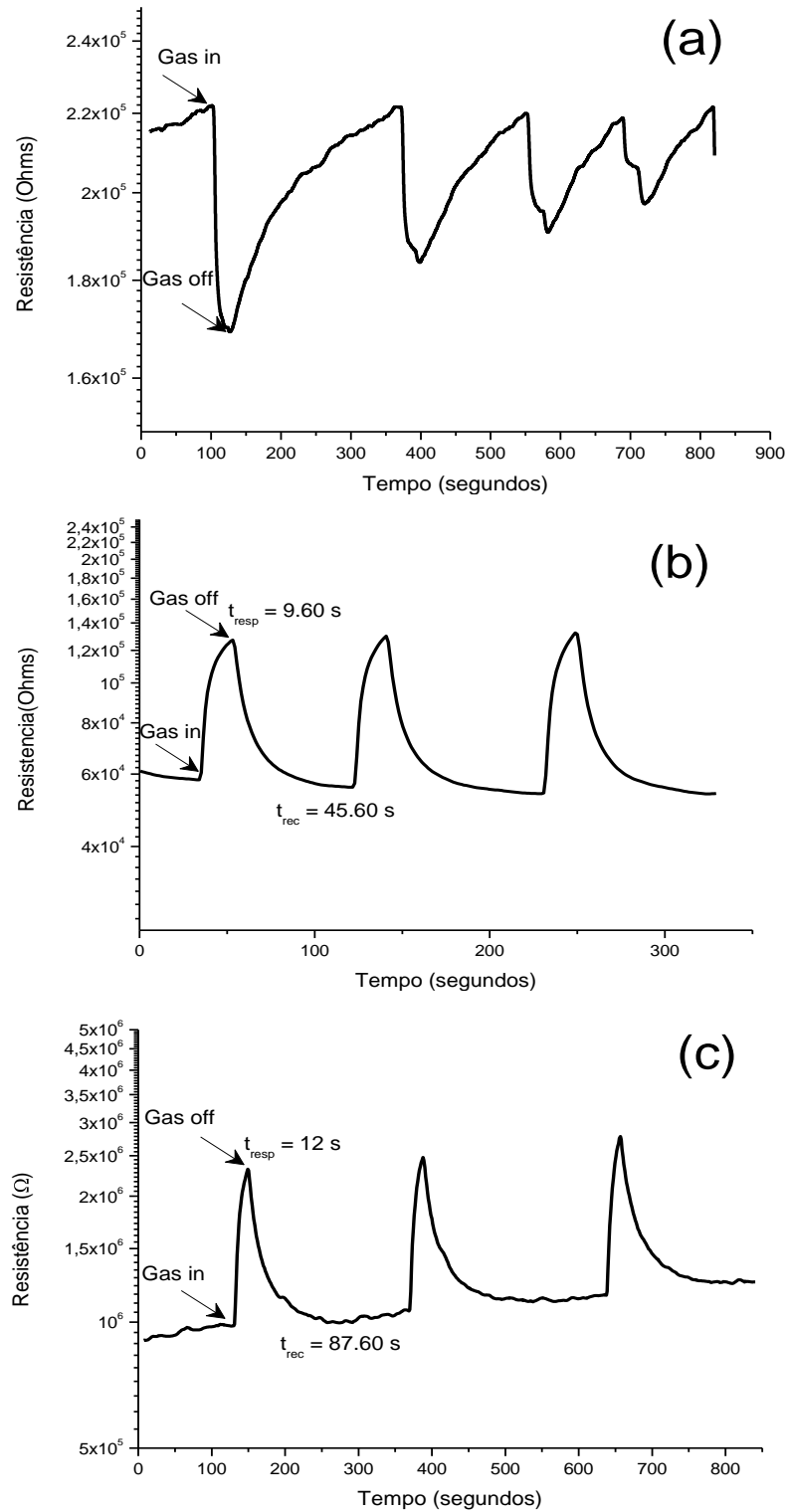
As amostras apresentaram boas propriedades sensoras, mesmo em temperatura de operação relativamente baixa (200°C) [82,83], com atmosfera de ozônio (O_3) em concentração de 0.1 ppm, durante 15 segundos. A amostra obtida a 100°C apresentou comportamento típico de semicondutor *tipo p*, sofrendo uma queda na resistência com a introdução do gás ozônio, de caráter oxidante. Observa-se que a cada ciclo, a

sensibilidade do material é reduzida, fornecendo indicativos de um material sensor com baixa reprodutibilidade, tornando-o insatisfatório para aplicações tecnológicas. Além disso, é possível notar que o sistema apresenta um tempo de recuperação (t_{rec}) relativamente elevado, fazendo com que a resistência (R_0) seja recuperada de forma lenta.

A Figura 18 (b) ilustra a resposta obtida para o sistema sintetizado em temperatura de 120 °C. Pode-se notar que esta amostra exibiu a maior sensibilidade ao gás ozônio ($m = 2,4$), mesmo por um curto tempo de exposição (15 s), com tempo de resposta de 9,60 s e tempo de recuperação de 45,60 s. Em adição, esta amostra apresenta comportamento típico de semicondutor tipo n . Na presença de gases oxidantes, elétrons da banda de condução (BC) do semicondutor são aprisionados, dando origem a centros de dispersão carregados negativamente (íons O^- , O^{2-}), responsáveis por causar um aumento na resistência do material. Ao cortar o fluxo de gás analito (O_3), os centros de dispersão entram em contato com o gás oxigênio (O_2) da atmosfera ambiente, liberando os elétrons aprisionados, de volta à banda de condução do semicondutor gerando, portanto, a queda na resistência [30].

O sistema obtido em temperatura de 140°C apresentou resposta sensora relativamente boa ao gás ozônio, mesmo por um curto tempo de exposição (15 s), apresentando comportamento típico de semicondutor tipo- n , com sensibilidade (m) = 2.2. Observa-se que sua linha base não fora conservada, indicando fenômenos de adsorção/dessorção responsáveis por reduzir a reprodutibilidade do sistema em questão, dando indícios de mecanismos de degradação. Nota-se que os tempos de resposta e recuperação foram superiores (12 e 86,70 s, respectivamente), se comparados ao material obtido em 120 °C, indicando sua qualidade inferior como sensor, em função da diminuição na área de superfície em paralelo à perda do caráter cristalino hexagonal das nano-colunas, observado na Figura 16.

Figura 18 – Medidas elétricas de sensibilidade ao gás ozônio do pó de ZnO obtido em (a) 100°C, (b) 120°C e (c) 140°C.



Fonte:(Autor)

5. CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível sintetizar nanoestruturas de ZnO pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas utilizando acetato de zinco como material precursor. O método de síntese foi efetivo, na obtenção das nanoestruturas com grande área de superfície essenciais para o principal intuito deste trabalho, relacionado ao desempenho dos dispositivos sensores de gases.

Por análises de difração de raios-x (DRX), foi possível verificar que os materiais obtidos estão livres de impurezas e que possuem estrutura hexagonal do tipo *wurtzita*.

Neste trabalho, observou-se que ocorreu um aumento na resistência para o gás ozônio (O₃), evidenciando o caráter semicondutor *tipo-n* do óxido de zinco (ZnO).

Já as micrografias de FEG-MEV para as nanoestruturas obtidas por rota HAM demonstram um crescimento uniforme e homogêneo, e que em temperatura de 120°C, estas apresentam morfologia colunar com base hexagonal, característica do composto ZnO. Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão com a difração de elétrons por área selecionada (SAED) confirmam o caráter policristalino do material obtido.

De um modo geral, as amostras sintetizadas pelo método HAM apresentaram boa resposta sensora para o gás O₃, de caráter oxidantes, mesmo sob baixas concentrações de gás e por tempo de exposição reduzido, indicando a eficiência desta rotas de síntese na obtenção de materiais nanoestruturados multifuncionais.

REFERÊNCIAS

- [1] ALVES, Oswaldo Luis. **Cartilha sobre nanotecnologia**. Disponível em: <<http://www.abdi.com.br/Estudo/Cartilha%20nanotecnologia.pdf>>. Acessado em: 12 jun. 2014.
- [2] CAO, G.; WANG, Y. **Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications**, 1ª ed., Imperial College Press, 2004.
- [3] MATTOSO, L. H. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**, 1ª ed., Artliber, Editora, 2008.
- [4] SAJANLAL, P. R. et al. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions, **Nano Reviews** 2, p. 5883 , 2011.
- [5] VAYSSIERES, L. et al. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO. **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, p. 3350-3352, 2001.
- [6] PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANH, Z. L. Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, v. 291, p. 1947-1949, 2001.
- [7] HUANG, M. H. et al. Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport. **Advanced Materials**, v. 13, p. 113-116, 2001.
- [8] YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; WANG, N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. **Applied Physics Letter**, v.81, p. 757-759, 2002.
- [9] GOVENDER, K. et al. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, p. 2575–2591, 2004.
- [10] XU, S. et al. Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments. **ACS Nano**, v. 3, p. 1803–1812, 2009.
- [11] ZHU, B. L. et al. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles, **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v.14, p. 521, 2003.
- [12] SEIYAMA, T. et al. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films, **Anal. Chem.** v. 28, p. 290, 1956.
- [13] KAUR, J.; KUMAR, R.; BHATNAGAR, M. C. Effect of indium-doped SnO₂ nanoparticles on NO₂ gas sensing properties, **Sens. Actuators B**, 126 [2], 478, 2007.
- [14] CHACKO, S.; Bushiri, M. J.; Vaidyan, V. K. Photoluminescence studies of spray pyrolytically grown nanostructured tin oxide semiconductor thin films on glass substrates, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 39, 4540, 2006.

- [15] DELIANG, C.; LIAN G. Novel synthesis of well-dispersed crystalline SnO₂ nanoparticles by water-in-oil microemulsion-assisted hydrothermal process, **J. Colloid Interface Sci.** 279 [1], 137, 2004.
- [16] ARNOLD, M.S. et al. Field-effect transistors based on single semiconducting oxide nanobelts, **Journal of Physical Chemistry B**, 107 [3], 659, 2003.
- [17] COMINI, E. et al. Stable and high sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts, **Appl. Phys. Lett.**, 81 [10], 1869, 2002.
- [18] GUDIENSEN, M.S. et al. Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics, **Nature**, 415 [7], 617, 2002.
- [19] SHUKLA, S. et al. Inverse-catalyst-effect observed for nanocrystalline-doped tin oxide sensor at lower operating temperatures, **Sens. Actuators B**, 104 [2], 223, 2005.
- [20] WURZINGER, O.; REINHARDT, G. CO-sensing properties of doped SnO₂ sensors in H₂-rich gases, **Sens. Actuators B**, 103 [1-2], 104, 2004.
- [21] COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G.; GUIDI, V. Ti-W-O sputtered thin film as n- or p-type gas sensors, **Sens. Actuators B**, 70 [1-3], 108, 2000.
- [22] DOLBEC, R. et al. Microstructure and physical properties of nanostructured tin oxide thin films grown by means of pulsed laser deposition, **Thin Solid Films**, 419 [1-2], 230, 2002.
- [23] KHAKANI, M. A. et al. Pulsed laser deposition of nanostructured tin oxide films for gas sensing applications, **Sens. Actuators B**, 77 [1-2], 383, 2001.
- [24] DOLBEC, R. et al. Influence of the nanostructural characteristics on the gas sensing properties of pulsed laser deposited tin oxide thin films, **Sens. Actuators B** [1-3], 93, 566 2003
- [25] SALEHI, A., Selectivity enhancement of indium-doped SnO₂ gas sensors, **Thin Solid Films**, 416 [1-2], 260, 2002.
- [26] RUE, G. H.; LEE, D. S.; LEE, D. D. Effects of substrates on properties of tin oxide gas sensors, **Japan. J. Appl. Phys.**, 43 [6A], 3493, 2004.
- [27] JIAO, Z. et al. The NO₂ sensing ITO thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis, **Sensors**, 3 [8], 285, 2003.
- [28] CARICATO, A. P.; LUCHES, A.; RELLA, R. Nanoparticle thin films for gas sensors prepared by matrix assisted pulsed laser evaporation, **Sensors**, 9 [4], 2682, 2009.
- [29] STARKE, T. K. H.; COLES, G. S. V. Laser-ablated nanocrystalline SnO₂ material for low-level CO detection, **Sens. Actuators B**, 88, 227, 2003.

- [30] SCANLON, D. O. et al. Surface sensitivity in Li-doping of MgO: A density functional theory study with correction for on-site coulomb interactions, **Journal of Physical Chemistry C**, 111, 7971-7979, 2007
- [31] YANG, P.D.; LIEBER, C.M. Nanorod-superconductor composites: A pathway to materials with high critical current densities, **Science**, 273, 1836, 1996.
- [32] ZHANG, Y.J. et al. A simple method to synthesize nanowires, **Chem. Mater.**, 14, 3564 2002.
- [33] GIVARGIZOV, E.I. Fundamental aspects of VLS growth, **J. Cryst. Growth**, 31, 20, 1975.
- [34] ZHANG, H. Lithium-assisted self-assembly of aluminum carbide nanowires and nanoribbons, **Nano Letters**, 2 [2], 105, 2002.
- [35] DAI, Z.R.; PAN, Z.W.; WANG, Z.L. Gallium oxide nanoribbon and nanosheets, **J. Phys. Chem. B**, 106 [5], 902, 2002.
- [36] YANG, P.D.; LIEBER, C.M. Nanostructured high-temperature superconductors: creation of strong-pinning columnar defects in nanorod/superconductor composites, **J. Mater. Res.**, 12 [11], 2981, 1997.
- [37] LEITE, E.R. et al. Synthesis of SnO₂ nanoribbons by a carbothermal reduction process, **J. Nanosci. Nanotech**, 2 [2], 1, 2002.
- [38] ORLANDI, M.O. et al. Tin-doped indium oxide nanobelts grown by carbothermal reduction method, **Appl. Phys. A**, 80 [1], 23, 2005.
- [39] SHI, W. S. et al. A general synthetic route to III-V compound semiconductor nanowires, **Adv. Mater.**, 13 [8], 591, 2001.
- [40] WANG, S.; YANG, S. Growth of crystalline Cu₂S nanowire arrays on copper surface: effect of copper surface structure, reagent gas composition, and reaction temperature, **Chem. Mater.**, 13 [12], 4794, 2001.
- [41] STERN, E. et al. Label-free biomarker detection from whole blood, **Nature Nanotechnology**, 5, 138, 2010.
- [42] VASCONCELOS, Y. Nanotubos na vida real: Novas aplicações para os nanodispositivos de carbono são geradas em Ribeirão Preto, **Revista FAPESP**, n. 169, 74-75, 2010.
- [43] TAK, Y.; YONG, K. Controlled growth of well-aligned ZnO nanorod array using a novel solution method. **Journal Physics Chemistry.B**, v.109, p. 19263–19269, 2005.
- [44] XU, X. et al. One-step hydrothermal synthesis of comb-like ZnO nanostructures, **Cryst. Growth Des.** 12, 4829, 2012.

- [45] MAHPEYKAR, S.M.; KOOHSORKHI, J.; GHAFOORI-FARD, H. Ultra-fast microwave-assisted hydrothermal synthesis of long vertically aligned ZnO nanowires for dye-sensitized solar cell application, **Nanotechnology**, 23, 165602, 2012.
- [46] TAN, S. T. et al. ZnO nanocubes with (1 0 1) basal plane photocatalyst prepared via a low-frequency ultrasonic assisted hydrolysis process, **Ultrasonics Sonochemistry**, 21, 754-760, 2014.
- [47] KAJBAFVALA, A. et al. Effects of morphology on photocatalytic performance of zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods, **Superlattices Microstruct.**, 51, 512, 2012.
- [48] ZHOU, Y. Facile synthesis of ZnO micro-nanostructures with controllable morphology and their applications in dye-sensitized solar cells, **Appl. Surf. Sci.**, 261, 759, 2012.
- [49] YI, J.; LEE, J.M.; Park, W.I. Vertically aligned ZnO nanorods and graphene hybrid architectures for high-sensitive flexible gas sensors, **Sens. Actuators B: Chem.**, 115, 264, 2011.
- [50] OZGUR, U. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices, **Journal of App. Phys.** 98, 041301, 2005.
- [51] SEGURA, A. et al. Optical properties and electronic structure of rock-salt ZnO under pressure, **Applied Physics Letters**, 83, 2, 2003.
- [52] BATES, C. H.; WHITE, W. B.; ROY, R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide, **Science**, v.137, n.3534, p.993, 1962.
- [53] MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. **Chemical Society Reviews**, v.20, p.1-47, 1991.
- [54] AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching—a review. **Hydrometallurgy**, v.73, p.189-203, 2004.
- [55] STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy; Part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. **Journal Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v.31, p.87-100, 1996.
- [56] AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching—a review. **Hydrometallurgy**, v.73, p.189-203, 2004.
- [57] HUANG, J.; XIA, C.; CAO, L.; ZENG, X. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science and Engineering: B**, Pittsburgh, v.150, p.187-193, maio, 2008.
- [58] STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy; Part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. **Journal Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v.31, p.87-100, 1996.

- [59] STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy; Part II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field. **Journal Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v.31, p.101-113, 1996.
- [60] TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C.; YNGVESSON, K. S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. **Chem. Phys. Chem**, v.7, p.296-319, 2006.
- [64] HUANG, J. et al. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology, **Materials Science and Engineering B**, 150, 187, 2008.
- [62] LI, W.J. et al. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, **J. Cryst. Growth**, 203, 186, 1999.
- [63] YAMABI, S.; IMAI, H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, **Journal of Materials Chemistry**, 12, 3773, 2002.
- [64] DEMIANETS, L. N. et al. Mechanism of growth of ZnO single crystals from hydrothermal alkali solutions. **Crystallography Reports** v. 47, p. 86-S98, 2002.
- [65] LIU, B.; ZENG, H. C. Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures. **Langmuir**, 20, 4196–4204, 2004.
- [66] VISWANATHA, R.; AMENITSCH, H.; SARMA, D. D. Growth kinetics of ZnO nanocrystals: A few surprises. **Journal of American Chemical Society**, 129, 4470–4475, 2007.
- [67] SILVA, R. A. **Síntese de nanoestruturas de ZnO por Redução Carbotérmica e Hidrotérmal assistido por micro-ondas: Caracterização como sensor**. 2012. 79f. Dissertação – Instituto de Química de Araraquara, Unesp, Araraquara, 2012.
- [68] GU, F. et al. Improvement of gas-sensing property by defect engineering in microwave-assisted synthesized 3D ZnO nanostructures sensors, **Sensors and Actuators B**, 204, 342–350, 2014.
- [69] IVANOV, V. K. et al. Hydrothermal and microwave-assisted synthesis of nanocrystalline ZnO photocatalysts, **Superlattices and Microstructures**, 42, 421–424, 2007.
- [70] YUA, H. Synthesis and characterization of ZnO microstructures via microwave-assisted hydrothermal synthesis process, **Optik**, 125, 1461–1464, 2014.
- [71] OUTZOURHIT, A. Characterization of hydrothermally prepared $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, **Journal of Alloys and Compounds**, 340, 214, 2002.
- [72] KOMARMENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders, **Materials Research Bulletin**, 27, 1393, 1992.

- [73] KOMARMENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H, Microwave-hydrothermal processing of layered anion exchangers, **Journal of Materials Research**, 11, 1866, 1996.
- [74] FEKETE, M. et al. Highly active screen-printed electrocatalysts for water oxidation based on b-manganese oxide, **Energy Environ. Sci.**, 6, 2222, 2013.
- [75] ISMAIL, B.; ABAAB, M.; REZIG, B. Structural and electrical properties of ZnO films prepared by screen printing technique, **Thin Solid Films**, 383, 92, 2001.
- [76] DEUS, R. C. M. et al. Influence of mineralizer agents on the growth of crystalline CeO₂ nanospheres by the microwave-hydrothermal method, **Journal of Alloys and Compounds**, 550, 245-251, 2013.
- [77] SINGH, O. M. et al. Effect of pH on the morphology and gas sensing properties of ZnO nanostructures, **Sensors and Actuators B**, 166-167, 438-443, 2012.
- [78] LIANG, S. et al. Synthesis of morphology-controlled ZnO microstructures via a microwave-assisted hydrothermal method and their gas-sensing properties, **Ultrasonics Sonochemistry**, 21, 1335-1342, 2014.
- [79] SORNALATHA, D. J.; MURUGAKOOTHAN, P. Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method, **Materials Letters** 124 (2014) 219–222
- [80] KESTENBACH, H.; BOTTA, F. W. J. **Microscopia eletrônica de transmissão e varredura**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994.
- [81] BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society** 60, 309-19, 1938
- [82] SAN, X. et al. Catalyst-free growth of one-dimensional ZnO nanostructures on SiO₂ substrate and in situ investigation of their H₂ sensing properties, **Journal of Alloys and Compounds**, 622, 73–78, 2015.
- [83] HAMEDANI, N. F. et al. Microwave assisted fast synthesis of various ZnO morphologies for selective detection of CO, CH₄ and ethanol, **Sensors and Actuators B**, 156, 737–742, 2011.
- [84] SHINDE, V. V. et al. Surfactant free microwave assisted synthesis of ZnO microspheres: Study of their antibacterial activity, **Applied Surface Science**, 307, 495–502, 2014.
- [85] PUDUKUDY, M.; YAAKOB, Z. Facile solid state synthesis of ZnO hexagonal nanogranules with excellent photocatalytic activity, **Applied Surface Science**, 292, 520–530, 2014.
- [86] KOTHARI, A.; CHAUDHURI, T. K. One-step deposition of ZnO morphologies from single aqueous chemical bath prepared from reverse osmosis processed water, **Materials Letters**, 137, 366–368, 2014.

- [87] BARBHUIYA, S.; MUKHERJEE, S.; NIKRAZ, H. Effects of nano- Al_2O_3 on early-age microstructural properties of cement paste, **Construction and Building Materials**, 52, 189–193, 2014.
- [88] HOSSEINI, S. Y.; NIKOU, M. R. Investigation of different precipitating agents effects on performance of g- Al_2O_3 nanocatalysts for methanol dehydration to dimethyl ether, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 20, 4421–4428, 2014.
- [89] JI, X. B.; LU, W. C.; MA, H. P. Photoluminescent hierarchical ZnO micro-flower and its surface wettability, **Cryst. Res. Technol.** 47, 10, 1121–1126, 2012.
- [90] KHAYYAT, S. A.; AKHTAR, M. S.; UMAR, A. ZnO nanocapsules for photocatalytic degradation of thionine, **Materials Letters**, 81, 239-241, 2012.
- [91] SONG, L. et al. Controllable Synthesis of Hexagonal, Bullet-Like ZnO Microstructures and Nanorod Arrays and Their Photocatalytic Property, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 51, 4922–4926, 2012
- [92] UMAR, A. et al. Highly-sensitive cholesterol biosensor based on well-crystallized flower-shaped ZnO nanostructures, **Talanta**, 78, 284-289, 2009.
- [93] ROCHA, L. S. R. et al. Photoluminescence emission at room temperature in zinc oxide nano-columns, **Materials Research Bulletin**, 50, 12-17, 2014.
- [94] XINGFU, Z. et al. Microspheric organization of multilayered ZnO nanosheets with hierarchically porous structures, **J. Phys. Chem. C**, 112, 11722–11728, 2008.
- [95] ULLAH, R.; DUTTA, J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles, **J. Hazard. Mater.**, 156, 194–200, 2008.
- [96] CHAND, P.; GAUR, A.; KUMAR, A. Structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized at different pH values, **Journal of Alloys and Compounds**, 539, 174–178, 2012.
- [97] CUSCO, R. et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, **Physical Review B: Condensed Matter**, 75, 165202, 2007.
- [98] LIN, K.F. et al. Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots, **Applied Physics Letters**, 88, 263117, 2006.
- [99] ZEFERINO, R. S.; FLORES, M. B.; PAL, U. Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles, **Journal of Applied Physics**, 109, 014308, 2011.
- [100] ALI, A.I.; AMMAR, A.H., MOEZ, A.A., Influence of substrate temperature on structural, optical properties and dielectric results of nano-ZnO thin films prepared by radio frequency technique, **Superlattices Microstruct.** 65, 285–298, 2014.

- [101] DEBANATH, M.K.; KARMAKAR, S., Study of blue shift of optical band gap in zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by low temperature wet chemical method, **Mater. Lett.** 111 (2013) 116–119.
- [102] MAROTTI, R.E.; GIORGIO, P.; MACHADO, G.; DALCHHIELE, E.A., Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited ZnO grown at different temperatures, **Solar Energy Mater. Solar Cells** 90, 2356–2361, 2006.
- [103] ZHANG, X.; Ma, S.; YANG, F.; ZHAO, Q.; Li, F.; LIU, J., The evolution behavior of microstructures and optical properties of ZnO films using a Ti buffer layer, **Ceram. Int.** 39, 7993–7999, 2013.
- [104] PENG, L.P.; FANG, L.; WU, W.D.; WANG, X.M.; WANG, Y.Y., The structure and optical properties of ZnO films on various LiNbO₃ substrates, **Vacuums**, 86, 1147–1149, 2012.
- [105] WONCHAI, P.; TITIPUN, T.; SOMCHAI, T. Effect of microwave power on energy gap of ZnO nanoparticles synthesized by microwaving through aqueous solutions, **Superlattices and Microstructures** 78, 71–78, 2015.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

[1] SIMÕES, A. Z. **Desenvolvimento de sensores de gases de óxidos semicondutores não estequiométricos visando otimizar a patente com registro INPI 20120101794**

[2] SOUZA, A. E. **Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados**. 2011, 154f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2011.