

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E**  
**ENGENHARIA DE ALIMENTOS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM**  
**ENGENHARIA QUÍMICA**

**SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE ZnO VIA**  
**PROCESSAMENTO SOLOQUÍMICO**

**MARIVONE GUSATTI**

**FLORIANÓPOLIS**  
**2010**



**MARIVONE GUSATTI**

**SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE ZnO VIA  
PROCESSAMENTO SOLOQUÍMICO**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

**Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen**

**Co-orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella**

**FLORIANÓPOLIS**

**2010**



SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE ZnO VIA  
PROCESSAMENTO SOLOQUÍMICO

Por

**Marivone Gusatti**

Tese de Doutorado julgada e aprovada como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen  
Orientador

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella  
Co-orientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
Coordenador do CPGENQ

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Prof. Dr. Marcos M. da S. Paula

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mara Gabriela Novy Quadri

Prof. Dr. Ariovaldo Bolzan

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elita U. de Carvalho Frajndlich

Florianópolis, 13 de setembro de 2010.



*Ao meu noivo Daniel,  
por seu amor, compreensão,  
apoio e incentivo incondicionais.*

*Aos meus pais, Edilio e Carmelina, e aos meus irmãos, por tudo  
que me ensinaram, pelo apoio e incentivo incondicionais.*



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen pela orientação, amizade, agradável convivência e por todo o apoio na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Humberto Gracher Riella pela co-orientação, amizade, agradável convivência, pela experiência e ensinamentos transmitidos e pela oportunidade em trabalhar num tema tão interessante como este.

Ao Prof. Dr. Carlos Eduardo Maduro de Campos pela dedicação científica, pelos ensinamentos sobre difração de raios X e pela realização das análises de DRX das amostras no laboratório LDRX.

Aos professores Adriano Michael Bernardin, Ariovaldo Bolzan, Mara Gabriela Novy Quadri, Elita Urano de Carvalho Frajndlich e Marcos Marques da Silva Paula pela participação na banca examinadora.

Ao técnico do Laboratório de Materiais, Mateus Hermann, pela realização das análises de espectroscopia Raman e por sua eficiência.

Aos técnicos do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, Luciano e Eduardo, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão.

Aos alunos de iniciação científica, Rodrigo e Gilvan, pela amizade e pelo auxílio na realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais e Corrosão, em especial à Laura, Camila e Raquel, pelo incentivo e pelos momentos compartilhados com muito companheirismo e alegria. Vocês são amigos maravilhosos que souberam tornar mais agradável e ameno o dia-a-dia tão corrido.

À minha grande e sempre amiga Jeane, por trilharmos unidas e cúmplices mais esta jornada e por emprestar um pouquinho do seu talento para tornar este trabalho e meus artigos ainda melhores.

À minha família e amigos, pelo apoio nos momentos mais difíceis e por sempre estarem ao meu lado, mesmo distantes.

À UFSC e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial ao secretário Edevilson Silva, por seu gentil auxílio e eficiência.

Ao Centro Nacional de Pesquisa (CNPq), pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Este trabalho propõe um método simples, baseado no processamento soloquímico convencional, para produção de nanoestruturas de óxido de zinco através da reação entre uma solução precursora (contendo Zn) e uma solução alcalina (NaOH) aquecida. Este método possui baixo custo, possibilita a preparação do ZnO em baixas temperaturas e em curto tempo de reação. Além disso, o método soloquímico proposto possibilita a formação de partículas com tamanho e morfologia controlados, sem a adição de nenhum agente estabilizante. As amostras foram sintetizadas com os precursores cloreto de zinco e nitrato de zinco hexahidratado nas concentrações de 0,3 M, 0,5 M e 0,7 M. Para cada concentração, ambos os precursores foram avaliados nas temperaturas de reação de 50°C, 70°C e 90°C. A caracterização das amostras foi realizada pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão (MET). O tamanho médio de cristalito das amostras produzidas foi calculado com a equação de Scherrer, a partir dos resultados de DRX. O diâmetro e comprimento médios das partículas foram extraídos das micrografias obtidas no MET. Todas as amostras formadas com nitrato de zinco hexahidratado se cristalizaram numa estrutura hexagonal do tipo wurtzita, bem como as amostras sintetizadas em baixas concentrações de cloreto de zinco. Porém, o material formado com 0,7 M de cloreto de zinco apresentou uma mistura das fases do ZnO e do  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  em todas as temperaturas de reação estudadas. Estruturas diferenciadas como nanobastões e nanoprismas foram observadas com a variação da temperatura de reação e da concentração do precursor. O diâmetro médio das nanoestruturas diminuiu com o aumento da concentração de nitrato de zinco hexahidratado, sendo menor na temperatura de 90°C. Já o diâmetro médio das amostras de ZnO sintetizadas com cloreto de zinco diminuiu com o aumento da temperatura de reação e aumenta com o aumento da concentração do precursor. Estes resultados são explicados pelo mecanismo de nucleação e crescimento das partículas do ZnO. Assim, neste trabalho um método soloquímico eficiente foi desenvolvido para obtenção de nanoestruturas de ZnO com diferentes tamanhos de cristalitos (menores que 40 nm), em condições de reação mais amenas do que as empregadas pela maioria das técnicas disponíveis na literatura.

**Palavras-chave:** óxido de zinco, método soloquímico, cristalito, DRX, MET.



## ABSTRACT

This work proposes a simple method, based on a conventional solochemical processing, aiming the production of nanostructures of zinc oxide by the reaction between a precursor solution (containing Zn) and a heated alkaline solution (NaOH). This method is inexpensive, enables the production of ZnO at low temperatures and short reaction time. Moreover, the proposed solochemical method facilitates the formation of particles with controlled size and morphology, without addition of any stabilizing agent. The samples were synthesized using zinc chloride and zinc nitrate hexahydrate precursors at concentrations of 0.3 M, 0.5 M and 0.7 M. For each concentration, both precursors were evaluated at reaction temperatures of 50°C, 70°C and 90°C. The characterization of the samples was performed by the techniques of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). The crystallite size of the produced samples was calculated based on the results of XRD with the Scherrer equation. The diameter and length of the particles were obtained from the TEM micrographs. All samples produced with zinc nitrate hexahydrate and the samples synthesized at low concentrations of zinc chloride crystallized in a wurtzite-type hexagonal structure. However, the material produced with 0.7 M zinc chloride solution yielded a mixture of ZnO and the  $Zn_5(OH_8)Cl_2 \cdot H_2O$  phases at all evaluated reaction temperatures. Differentiated structures like nanorods and nanoprisms were observed by varying the reaction temperature and concentration of the precursor. The average diameter of the nanostructures decreases with increasing concentration of zinc nitrate hexahydrate, being lower in temperature of 90°C. However, the average diameter of ZnO samples synthesized with zinc chloride decreases with increasing reaction temperature and increases with increasing precursor concentration. These results are explained by the nucleation and growth mechanism of ZnO particles. In this work, an efficient solochemical method was developed to obtain ZnO nanostructures with different crystallite sizes (smaller than 40 nm), using milder reaction conditions than those used by most of the techniques available in literature.

**Keywords:** zinc oxide, solochemical method, crystallite, XRD, TEM.



# ÍNDICE

<b>1. FUNDAMENTAÇÃO DO PROJETO DE PESQUISA .....</b>	<b>27</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
2.1 <i>Objetivo geral</i> .....	31
2.2 <i>Objetivos específicos</i> .....	31
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>33</b>
3.1 <i>Nanociência e Nanotecnologia</i> .....	33
3.1.1 <i>Materiais nanocristalinos</i> .....	34
3.2 <i>Materiais semicondutores</i> .....	37
3.2.1 <i>Efeitos que determinam as propriedades dos nanocristais semicondutores</i> .....	38
3.3 <i>Óxido de zinco</i> .....	41
3.3.1 <i>Estrutura cristalina do ZnO</i> .....	41
3.3.2 <i>Propriedades do ZnO</i> .....	45
3.3.3 <i>Aplicações do ZnO nanocristalino</i> .....	46
3.4 <i>Métodos de obtenção de nanomateriais</i> .....	47
3.4.1 <i>Mecanismo de formação dos nanocristais</i> .....	49
3.5 <i>Técnicas de obtenção de ZnO nanocristalino</i> .....	52
3.5.1 <i>Processo sol-gel</i> .....	53
3.5.2 <i>Processo de coprecipitação</i> .....	55
3.5.3 <i>Processamento hidrotérmico e solvotérmico</i> .....	56
3.5.4 <i>Processamento soloquímico</i> .....	57
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>59</b>
4.1 <i>Unidade experimental</i> .....	59
4.2 <i>Reagentes utilizados</i> .....	60
4.3 <i>Síntese dos nanocristais de ZnO</i> .....	61
4.3.1 <i>Procedimento experimental</i> .....	61

4.4	<i>Técnicas de caracterização das amostras</i> .....	64
4.4.1	<i>Difração de Raios X</i> .....	64
4.4.2	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	67
4.4.3	<i>Espectroscopia Raman</i> .....	69
<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>71</b>
5.1	<i>Resultados com o precursor <math>Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math></i> .....	71
5.1.1	<i>Análise estrutural – Difração de raios X</i> .....	71
5.1.2	<i>Tamanho de cristalito - Equação de Scherrer</i> .....	73
5.1.3	<i>Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	76
5.1.4	<i>Análise Raman</i> .....	95
5.2	<i>Resultados com o precursor <math>ZnCl_2</math></i> .....	100
5.2.1	<i>Análise estrutural - Difração de raios X</i> .....	100
5.2.2	<i>Tamanho de cristalito – Equação de Scherrer</i> .....	104
5.2.3	<i>Análise morfológica – Microscopia Eletrônica de Transmissão</i> .....	106
5.2.4	<i>Análise Raman</i> .....	120
5.3	<i>Mecanismo de formação dos nanocristais de <math>ZnO</math></i> .....	124
5.3.1	<i>Efeito da temperatura de reação</i> .....	130
5.3.2	<i>Efeito da concentração do precursor</i> .....	131
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>135</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>139</b>
<b>8.</b>	<b>ANEXO 1 - PUBLICAÇÕES</b> .....	<b>151</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Modelo da estrutura dos materiais nanocristalinos. Os átomos da componente cristalina são representados por círculos pretos e as regiões de contorno por círculos vazios (Gleiter, 2000). ..... 36
- Figura 2. Diagrama ilustrativo da quebra da continuidade dos níveis energéticos de um material com a redução de seu tamanho, sendo que os *clusters* podem ser definidos como aglomerados de átomos (Brus, 1986). ..... 39
- Figura 3. Esquema da relação entre o número total de átomos e o percentual de átomos na superfície do material (Tjong e Chen, 2004). ..... 40
- Figura 4. Estruturas cristalinas do ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco, (c) wurtzita. Os círculos cinza representam átomos de Zn e os pretos representam átomos de O (Özgür *et al.*, 2005). ..... 42
- Figura 5. (a) Estrutura wurtzita do ZnO e a projeção ao longo da direção [0001] (Özgür *et al.*, 2005); (b) modelo de crescimento dos cristais de ZnO (Li *et al.*, 1999); (c) representação da zona de Brillouin da rede hexagonal (Serrano *et al.*, 2007). ..... 43
- Figura 6. Etapas de crescimento dos nanocristais (Buonsanti, 2005). ..... 52
- Figura 7. Micrografias do nano pó de ZnO sintetizado por Vaezi e Sadrnezhad (2007). ..... 58
- Figura 8. Esquema da unidade experimental de obtenção dos nanocristais de ZnO. ..... 60
- Figura 9. Unidade experimental de obtenção dos nanocristais de ZnO. .... 62
- Figura 10. Cor da solução: (a) solução transparente, (b) início do gotejamento e (c) suspensão branca formada com o fim do gotejamento. .... 63
- Figura 11. (a) Precipitado final formado após a reação. Coloração das amostras obtidas com (b)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (c)  $\text{ZnCl}_2$ . 64

- Figura 12. Representação gráfica da Lei de Bragg (Cullity, 1978).65
- Figura 13. Difratogramas das amostras de ZnO produzidas com o precursor  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em: (a) 0,3 M, (b) 0,5 M, (c) 0,7 M. O cartão ICSD n° 57450 também é apresentado para comparação.....72
- Figura 14. Tamanho de cristalito médio em função da (a) temperatura de reação usando 0,7 M (círculos), 0,5 M (quadrados) e 0,3 M (triângulos) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e da (b) concentração em 50°C (triângulos), 70°C (quadrados) e 90°C (círculos). .....76
- Figura 15. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 50°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,3 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....78
- Figura 16. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 70°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,3 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....79
- Figura 17. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 90°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,3 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....80
- Figura 18. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 50°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,5 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....82
- Figura 19. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 70°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,5 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....83
- Figura 20. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 90°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,5 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....85
- Figura 21. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 50°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,7 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....86

- Figura 22. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 70°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,7 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas..... 87
- Figura 23. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 90°C usando  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na concentração de 0,7 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas..... 89
- Figura 24. Razão entre comprimento e diâmetro médios extraídos das imagens de MET das partículas formadas com 0,7 M (triângulos), 0,5 M (círculos abertos) e 0,3 M (círculos fechados) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em função da temperatura de reação..... 91
- Figura 25. Imagens de MET de alta resolução da amostra sintetizada com 0,5 M de nitrato de zinco hexahidratado em (a) 70°C e (b) 90°C..... 92
- Figura 26. Comparação entre tamanho de cristalito e diâmetro médios em função da temperatura de reação para as amostras obtidas usando o precursor na concentração de (a) 0,3 M (b) 0,5 M e (c) 0,7 M..... 94
- Figura 27. Espectros Raman do ZnO bulk e dos nanocristais de ZnO obtidos com 0,3 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em diferentes temperaturas de reação. .... 97
- Figura 28. Espectros Raman do ZnO bulk e dos nanocristais de ZnO obtidos com 0,5 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em diferentes temperaturas de reação. .... 98
- Figura 29. Espectros Raman do ZnO bulk e dos nanocristais de ZnO obtidos com 0,7 M de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em diferentes temperaturas de reação. .... 99
- Figura 30. Difrátogramas de raios X das amostras de ZnO produzidas com precursor  $\text{ZnCl}_2$  em: (a) 0,3 M e (b) 0,5 M. O cartão ICSD n° 57450 também é apresentado para comparação..... 101
- Figura 31. Difrátogramas padrão do (a) ZnO - cartão ICSD n° 57450 e do (b)  $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - cartão ICSD n° 16973. Difrátogramas dos materiais produzidos com 0,7 M de  $\text{ZnCl}_2$  em (c) 50°C, (d) 70°C e (e) 90°C.....103

Figura 32. Tamanho de cristalito médio das amostras de ZnO obtidas em diferentes temperaturas de reação com ZnCl <sub>2</sub> nas concentrações 0,3 M (círculos) e 0,5 M (triângulos).....	105
Figura 33. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 50°C usando ZnCl <sub>2</sub> na concentração de 0,3 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....	107
Figura 34. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 70°C usando ZnCl <sub>2</sub> na concentração de 0,3 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....	108
Figura 35. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 90°C usando ZnCl <sub>2</sub> na concentração de 0,3 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....	109
Figura 36. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 50°C usando ZnCl <sub>2</sub> na concentração de 0,5 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....	111
Figura 37. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 70°C usando ZnCl <sub>2</sub> na concentração de 0,5 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....	112
Figura 38. (a) Imagem de MET da amostra de ZnO obtida em 90°C usando ZnCl <sub>2</sub> na concentração de 0,5 M. Histogramas de (b) diâmetro e (c) comprimento das partículas. ....	113
Figura 39. Imagens de MET do material obtido com 0,7 M de ZnCl <sub>2</sub> nas temperaturas de (a) 50°C e de (b) 70°C.....	115
Figura 40. Razão entre comprimento e diâmetro médios das partículas formadas com 0,3 M (círculos) e 0,5 M (triângulos) de ZnCl <sub>2</sub> . ....	117
Figura 41. (a) Imagem de MET de alta resolução dos nanobastões sintetizados com 0,5 M de ZnCl <sub>2</sub> em 90°C, (b) imagem da extremidade de um nanobastão. ....	118
Figura 42. Comparação entre tamanho de cristalito e diâmetro médios em função da temperatura de reação para as amostras obtidas usando o precursor na concentração de (a) 0,3 M e (b) 0,5 M. ....	119
Figura 43. Espectros Raman do ZnO bulk e dos nanocristais de ZnO obtidos em diferentes temperaturas de reação usando 0,3 M de ZnCl <sub>2</sub> . ....	120

- Figura 44. Espectros Raman do ZnO bulk e dos nanocristais de ZnO obtidos em diferentes temperaturas de reação usando 0,5 M de ZnCl<sub>2</sub>. ..... 122
- Figura 45. Espectros Raman das amostras sintetizadas em diferentes temperaturas de reação com 0,7 M de ZnCl<sub>2</sub>. ... 123
- Figura 46. Imagem de MET da amostra sintetizada com 10 horas de reação usando nitrato de zinco hexahidratado em 90°C. 126
- Figura 47. Crescimento da estrutura wurtzita do ZnO ao longo do (a) plano (0001) e da (b) direção  $[0\bar{1}10]$  (Xu *et al.*, 2005). Diagramas esquemáticos do (c) modelo de crescimento bidimensional (2D) dos nanobastões de ZnO e (d) modelo de crescimento 3D dos nanocristais de ZnO (adaptados de Pradhan e Leung, 2008). ..... 128
- Figura 48. Representação esquemática da formação dos nanocristais de ZnO sintetizados neste trabalho com o aumento da temperatura de reação. .... 129
- Figura 49. Esquema do crescimento na lateral do nanobastão de ZnO com o aumento da concentração de ZnCl<sub>2</sub>. Os íons Cl<sup>-</sup> em alta concentração restringem a direção [0001] do ZnO, redirecionando o crescimento para a direção  $[0\bar{1}10]$  ..... 134



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. <i>Band gap</i> de alguns semicondutores do grupo II-VI.....	38
Tabela 2. Lista de reagentes usados na síntese dos nanocristais de ZnO.....	60
Tabela 3. Tamanho de cristalito das amostras produzidas com $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .....	74
Tabela 4. Tamanhos de cristalito médios, diâmetros e comprimentos médios dos nanobastões extraídos das micrografias com os respectivos desvios padrão.....	90
Tabela 5. Posição dos picos Raman dos nanocristais produzidos usando 0,3 M de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , do ZnO bulk e dos relatados por (a) Arguello e Rousseau (1969), (b) Decremps <i>et al.</i> (2002). ....	96
Tabela 6. Posição dos picos Raman dos nanocristais produzidos usando 0,5 M de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , do ZnO bulk e dos relatados por (a) Arguello e Rousseau (1969), (b) Decremps <i>et al.</i> (2002). ....	98
Tabela 7. Posição dos picos Raman dos nanocristais produzidos usando 0,7 M de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , do ZnO bulk e dos relatados por (a) Arguello e Rousseau (1969), (b) Decremps <i>et al.</i> (2002). ....	100
Tabela 8. Tamanho de cristalito das amostras produzidas com $ZnCl_2$ .....	105
Tabela 9. Tamanhos de cristalito médios, diâmetros e comprimentos médios dos nanocristais de ZnO extraídos das micrografias com os respectivos desvios padrão.....	116
Tabela 10. Posição dos picos Raman dos nanocristais produzidos usando 0,3 M de $ZnCl_2$ , do ZnO bulk e dos relatados por (a) Arguello e Rousseau (1969), (b) Decremps <i>et al.</i> (2002).....	121
Tabela 11. Posição dos picos Raman dos nanocristais produzidos usando 0,5 M de $ZnCl_2$ , do ZnO bulk e dos relatados por (a) Arguello e Rousseau (1969), (b) Decremps <i>et al.</i> (2002).....	122



## LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

a, b, c	Parâmetros de rede;
$B_N$	Fator pré-exponencial;
$C_p$	Concentração do precursor;
$C(r)$	Solubilidade da partícula coloidal de raio r em solução;
$C_\infty$	Solubilidade do sólido <i>bulk</i> ;
D	Coefficiente de difusão;
d	Distância interplanar do cristal;
DRX	Difraco de raios X;
$E_g$	Energia de <i>band gap</i> ;
$J_N$	Taxa de nucleação de cristais por unidade de volume;
$K_D$	Termo relacionado com o coeficiente de difusão;
$K_R$	Termo relacionado com a constante da reação na superfície dos sólidos;
L	Tamanho de cristalito;
LED	Diodo emissor de luz;
LO	Modo óptico longitudinal;
M	Concentração molar;
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão;
n	Ordem de difraco;
nm	Nanmetro;
R	Constante dos gases;
r	Raio da partícula;
$r^*$	Raio crítico da partícula;
T	Temperatura;
TO	Modo óptico transversal;
$T_r$	Temperatura de Reação;
u. a.	Unidade arbitrária;
UV	Radiação ultravioleta;
$V_0$	Vacância de oxigênio;
$\lambda$	Comprimento de onda;
$\Gamma, K, M, A$	Coordenadas do espaço recíproco (zona de Brillouin);
$\gamma$	Tensão superficial;
$\Delta\mu$	Diferença de potencial químico entre sólidos e monômeros;
$\Delta G^N$	Energia de ativação para nucleação homogênea;
$\beta$	Largura da linha de difraco a meia altura de sua intensidade máxima.



# 1. FUNDAMENTAÇÃO DO PROJETO DE PESQUISA

O estudo e a síntese de nanomateriais são os temas de pesquisa que mais vem despertando a atenção de pesquisadores em todo o mundo, devido às muitas inovações criadas com a redução do tamanho dos materiais até a escala nanométrica. A abertura destes novos campos de estudo é favorecida pelo desenvolvimento de instrumentos e técnicas sofisticadas que possibilitam examinar as propriedades e a estrutura dos materiais, com uma resolução que se aproxime de átomos individuais. Estas pesquisas envolvendo os nanomateriais e suas aplicações ainda estão em estágio inicial de desenvolvimento técnico. Há muitas questões que precisam ser abordadas e solucionadas para que estes materiais se tornem potencialmente úteis para os setores industriais, tais como a síntese de nanomateriais com elevado grau de pureza e com alto rendimento, a obtenção de nanoestruturas através de técnicas simples, a caracterização das nanoestruturas e de suas propriedades e a fabricação de produtos finais, a partir das nanoestruturas, que preservem as propriedades associadas à escala nanométrica.

O óxido de zinco é um dos materiais mais estudados em nanotecnologia devido às suas propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, ópticas e químicas extraordinárias. Estas propriedades dependem rigorosamente da microestrutura do ZnO e são determinadas principalmente pelo tamanho e morfologia do material. O ZnO exibe uma série de nanoestruturas, com diferentes morfologias, e atende as necessidades de diversas indústrias, incluindo a eletrônica, a de borracha, a de tintas e a de cerâmica. Além disso, é muito procurado pelos setores farmacêutico, cosmético, de embalagem para alimentos e de fabricação de produtos sanitários.

Diversas estratégias de preparação, incluindo rotas físicas e químicas, são utilizadas para sintetizar nanocristais de ZnO. É bem fundamentado que a produção deste material, em escala industrial, através de rotas químicas é uma opção vantajosa, pois são relativamente baratas e proporcionam uma uniformidade superior do produto quando comparado ao obtido pelas rotas físicas. Porém, muitos métodos químicos demandam condições severas de reação, como elevadas temperaturas e pressões. Além disso, a obtenção de nanocristais com tamanho uniforme através desta rota é complicada em função da dificuldade de controlar a velocidade da reação química. A preparação de nanocristais uniformes (distribuição de tamanho estreita) é essencial para correlacionar as propriedades físico-químicas do material com seu

tamanho. Além disso, a maioria das técnicas químicas desenvolvidas necessita de aparatos e reagentes onerosos, tempos de reação longos (várias horas ou até mesmo dias) e tratamentos térmicos posteriores à etapa de secagem, como calcinação em temperaturas elevadas. A calcinação pode degradar as propriedades do ZnO e reduzir a confiabilidade e a vida útil de materiais e/ou dispositivos fabricados a partir dele. Algumas destas técnicas também requerem agentes estabilizantes (surfactantes e polímeros) para produzir nanocristais de ZnO com tamanho e morfologia controlados. A remoção destes agentes estabilizantes do produto final é muito complicada, o que provavelmente reduz a qualidade do material formado. Porém, um método pertencente às rotas químicas, denominado soloquímico, vem chamando a atenção por sua simplicidade, rapidez e baixo custo na obtenção de nanocristais de ZnO com elevada qualidade. Além disso, este método utiliza condições de reação mais amenas do que as empregadas pela maioria dos métodos químicos desenvolvidos.

Apesar das vantagens do processamento soloquímico, pouquíssima atenção vem sendo dada à síntese de óxidos nanocristalinos por esta rota. Além disso, há pouca informação sobre esta técnica e somente o trabalho de Vaezi e Sadrnezhad (2007) envolvendo a produção de ZnO nanocristalino por este processamento foi publicado na literatura, além daqueles de autoria do nosso grupo de trabalho (Gusatti *et al.*, 2009; Gusatti *et al.*, 2010). Nenhum estudo prévio sobre a influência das condições experimentais nas características dos nanocristais de ZnO sintetizados por este processamento foi realizado. Além disso, nenhum mecanismo de formação dos nanocristais de ZnO sintetizados soloquimicamente foi proposto até o momento.

Neste trabalho é proposto um método simples para obtenção de nanocristais de ZnO, baseado no processamento soloquímico convencional. Este método é mais simples do que o processamento soloquímico convencional, requer uma quantidade menor de etapas para formar os sólidos nanocristalinos, as temperaturas de reação usadas são mais baixas e a obtenção dos nanocristais de ZnO é realizada com novos reagentes. A técnica proposta neste trabalho utiliza os precursores nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e cloreto de zinco ( $\text{ZnCl}_2$ ) e consiste basicamente na adição gradual da solução preparada com o precursor em outra solução de NaOH aquecida. Conseqüentemente, uma reação de decomposição dos reagentes é iniciada, causando a imediata formação dos nanocristais de ZnO. Amostras diferenciadas são obtidas com a solução alcalina aquecida em diferentes temperaturas (50°C, 70°C e 90°C), com diferentes

concentrações dos precursores (0,3 M, 0,5 M e 0,7 M) e com o tipo de precursor usado.

As técnicas de difração de raios X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão são empregadas para caracterizar as amostras produzidas neste trabalho. Através destas técnicas e da equação de Scherrer, os efeitos que as condições experimentais (tipo de precursor, concentração do precursor e temperatura de reação) ocasionam nas características estruturais dos nanocristais de ZnO são analisados. A partir destes efeitos, um mecanismo de formação para os nanocristais de ZnO sintetizados soloquimicamente será proposto.

Vantagens como baixo custo dos precursores e dos aparatos utilizados, simplicidade e eficiência, tornam esta estratégia de síntese viável para a obtenção de nanocristais de ZnO em escala industrial. Portanto, em paralelo ao desenvolvimento deste trabalho de doutorado, uma unidade industrial para produção de nanocristais de ZnO foi montada pela Uniex Indústria Química LTDA, localizada na cidade de Roseira em São Paulo.

Os assuntos abordados nesta tese de doutorado são apresentados em oito capítulos. O capítulo 2 apresenta os objetivos deste trabalho de doutorado. O capítulo 3 aborda os conceitos básicos que definem a Nanociência, a Nanotecnologia e os materiais nanocristalinos. A estrutura dos materiais nanocristalinos e as possíveis alterações de suas propriedades, decorrentes de efeitos de confinamento quântico e efeitos de superfície, são discutidas. Em seguida, a estrutura cristalina, as propriedades e algumas aplicações do ZnO são apresentadas. Neste capítulo também são descritos alguns dos métodos químicos empregados na síntese de nanoestruturas de ZnO, incluindo o processamento soloquímico.

No capítulo 4 é apresentada a estratégia de síntese baseada no processamento soloquímico convencional proposta neste trabalho, com detalhes do procedimento experimental utilizado na obtenção dos nanocristais de ZnO. Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais empregadas na caracterização dos nanocristais e as informações que podem ser retiradas de cada uma delas.

O capítulo 5 apresenta os resultados da caracterização dos nanocristais de ZnO produzidos com: *i*) precursor nitrato de zinco hexahidratado e *ii*) precursor cloreto de zinco. Finalizando, o capítulo 6 traz as conclusões obtidas com este trabalho de doutorado, o capítulo 7 contém as referências bibliográficas utilizadas e o capítulo 8 cita as publicações referentes a esta tese de doutorado.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo geral o desenvolvimento de uma técnica soloquímica simples, econômica e rápida para a obtenção de nanocristais de óxido de zinco em temperaturas moderadas.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Analisar a estratégia de síntese proposta com diferentes precursores;
- Propor um método para produção de nanocristais de ZnO que não necessite de tratamentos térmicos subsequentes para melhorar a estabilidade de seus parâmetros estruturais;
- Avaliar a estrutura cristalina dos nanocristais obtidos com os diferentes precursores por meio da técnica de DRX;
- Utilizar uma metodologia simples para calcular o tamanho de cristalito médio do material sintetizado, a partir dos resultados de DRX;
- Examinar a morfologia e estimar o tamanho das partículas do ZnO através de MET;
- Confirmar a estrutura cristalina do material formado usando espectroscopia Raman;
- Propor um mecanismo de formação dos nanocristais de ZnO sintetizados;
- Analisar o efeito da temperatura de reação no tamanho e na morfologia das partículas do ZnO produzido;
- Estudar o efeito da concentração do precursor nas características do produto final.



### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Os avanços tecnológicos atuais têm permitido o desenvolvimento aprofundado de duas áreas da ciência que são multidisciplinares e abrangem suas atividades cruzando tecnologia da informação, física do estado sólido, química, biologia e engenharias. Estas áreas são a Nanociência e a Nanotecnologia, as quais possibilitam a descoberta constante de novos materiais com propriedades capazes de atender requisitos específicos em diversas aplicações tecnológicas.

Este capítulo fornece os conceitos básicos de Nanociência, Nanotecnologia e dos materiais nanoestruturados. Detalhes da estrutura atômica dos materiais nanocristalinos, que difere daquela de materiais cristalinos convencionais, são apresentados neste tópico. Aqui, também, são abordadas as principais informações do material ZnO que é sintetizado neste trabalho. O ZnO é um material multifuncional interessante por suas aplicações promissoras, algumas das quais são apresentadas neste capítulo. Estas aplicações promovem a busca constante por diferentes rotas sintéticas com habilidade de produzir ZnO nanocristalino com elevada qualidade. Algumas destas rotas são abordadas neste tópico, com destaque para alguns dos métodos de síntese química empregados na produção de ZnO com tamanho nanométrico.

#### **3.1 Nanociência e Nanotecnologia**

As pesquisas envolvendo os materiais na escala nanométrica (conhecidos como nanomateriais) e a síntese destes materiais através da manipulação controlada da sua microestrutura são campos interdisciplinares emergentes (Gleiter, 2000). Os nanomateriais vêm passando por um rápido desenvolvimento devido as suas potenciais aplicações em uma ampla variedade de áreas tecnológicas, tais como eletrônica, catálise, cerâmica, armazenamento de dados magnéticos e componentes estruturais (Tjong e Chen, 2004). Para satisfazer as demandas tecnológicas nestas áreas, o tamanho do material deve ser reduzido à escala nanométrica. Nano é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão e, portanto, um nanômetro corresponde a  $10^{-9}$  metros.

O estudo, obtenção, caracterização e processamento dos nanomateriais fazem parte de duas novas áreas da ciência que são a Nanociência e a Nanotecnologia. De acordo com Melo e Pimenta

(2004), o termo nanociência se refere ao estudo de materiais e dispositivos que tenham, ao menos, uma de suas dimensões físicas menor, ou da ordem de algumas dezenas de nanômetros. A Nanotecnologia emprega os resultados da Nanociência (Murriello *et al.*, 2006), e tem a habilidade de manipular a matéria para criar estruturas com uma organização molecular diferenciada (Pina *et al.*, 2006). Segundo Pina *et al.* (2006), pela reduzida escala em que atua esta tecnologia, é possível sintetizar a matéria de forma mais adequada à utilização desejada. Segundo Vogt (2002), o ano de referência para o nascimento destas ciências é o de 1959, ano em que o físico Richard Feynman proferiu, na Reunião Anual da American Physical Society, a palestra "*There's plenty of room at the bottom*" ("Há mais espaços lá embaixo"). Feynman já na década de 50, anunciava a importância do manuseio dos materiais em nível atômico e apresentou nesta conferência várias possibilidades de descobertas científicas e tecnológicas derivadas da exploração do universo nanoscópico. Esta palestra é considerada o marco da nanociência e da nanotecnologia como uma atividade científica (Munford, 2002).

Galambeck e Rippel (2004) destacam que a nanotecnologia é um conjunto de conceitos, conhecimentos e de ferramentas experimentais que permite um novo nível de domínio da matéria nas condições ambientes. Com isso, são criadas novas estruturas organizadas a partir da escala molecular, dotadas de propriedades microscópicas e macroscópicas. Com a modificação do arranjo de átomos e moléculas é possível obter, por exemplo, um produto final mais resistente, de baixo custo e mais leve. Entretanto, esta nova área requer a capacidade de exploração e de aplicação dos fenômenos físicos novos que aparecem na escala nanométrica (Melo e Pimenta, 2004). Alguns destes fenômenos são citados a seguir, bem como as principais características que diferenciam os nanomateriais de materiais com dimensões macroscópicas (conhecidos como *bulk*). Adicionalmente, a definição e os detalhes da estrutura dos materiais nanocristalinos são apresentados.

### **3.1.1 Materiais nanocristalinos**

Em materiais cristalinos os átomos apresentam distâncias e ângulos das suas ligações bem definidos. Desse modo, a posição relativa entre os átomos se repete de forma ordenada ao longo do cristal e, portanto, possuem configuração atômica com ordem de longo alcance. Estes materiais são divididos em submicrométricos e nanocristalinos. Os materiais submicrométricos são constituídos por cristalitos com tamanho

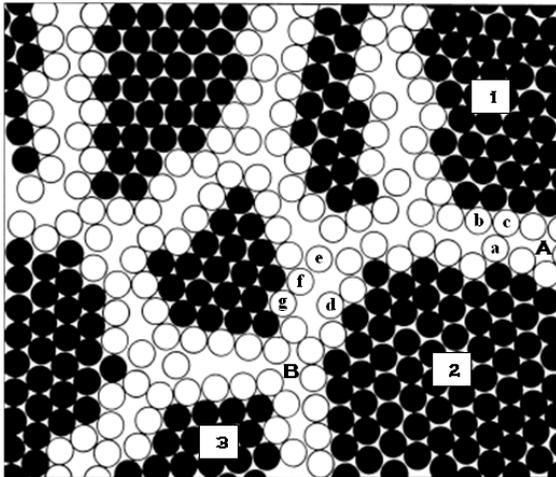
entre 100 e 300 nm. Já os materiais constituídos de cristalitos, com tamanho menor que 100 nm, são chamados de materiais nanoestruturados ou nanocristalinos (Gleiter, 2000). O cristalito é definido como um domínio coerente de difração e representa, geralmente, a fração de uma partícula, podendo, porém, atingir o tamanho de uma partícula. A limitação destes domínios coerentes é devido à presença de imperfeições superficiais de natureza estrutural decorrente de uma variação no empilhamento dos planos atômicos. Os materiais nanoestruturados podem ser policristalinos, constituídos por vários cristalitos, ou monocristalinos, com apenas um cristalito por partícula (Riella *et al.*, 1990; Nussbaum, 1973; Ifeacho, 2008).

A busca pela obtenção dos materiais nanocristalinos aumentou expressivamente nos últimos anos em função das interessantes propriedades que estes materiais exibem com a redução do tamanho até a escala nanométrica (Nan *et al.*, 1999). Estas novas propriedades surgem porque muitas delas dependem da microestrutura do sólido, isto é, da composição química, do arranjo dos átomos (estrutura atômica) e do tamanho do sólido em uma, duas ou três dimensões (Gleiter, 2000).

Com relação à estrutura, os materiais nanoestruturados possuem duas componentes principais, sendo uma cristalina e outra interfacial. A componente cristalina possui dimensões da ordem de nanômetros e preserva a estrutura do material *bulk*. A componente interfacial é composta por centros de defeitos (contornos de grão, lacunas, deformações, falhas de empilhamento), com uma variedade ampla de espaços interatômicos. A estrutura interfacial desempenha um papel importante na determinação e alteração de uma grande variedade das propriedades dos materiais nanocristalinos quando comparados aos materiais cristalinos convencionais (Gleiter, 2000).

A figura 1 mostra um esquema da estrutura dos materiais nanocristalinos, a qual é constituída por átomos com arranjo cristalino (círculos pretos) e por regiões de contorno (círculos vazios) rodeadas por redes cristalinas com arranjos diferentes (exemplo: regiões 1, 2 e 3). Os átomos da região de contorno A têm arranjo diferente dos átomos da região de contorno B. Adicionalmente, os espaços interatômicos entre os átomos da região de contorno A (espaço a-b, a-c) diferem daquele dos átomos da região de contorno B (espaço d-f, d-g). Portanto, os materiais nanoestruturados são *microestruturalmente heterogêneos*, consistindo de cristalitos e de contornos de grão (Gleiter, 2000). Esta estrutura heterogênea, na escala nanométrica, é essencial para muitas propriedades apresentadas pelos nanomateriais.

A estrutura atômica nos contornos de grão de materiais nanocristalinos é diferente daquela de materiais cristalinos convencionais com grãos da ordem de micrômetros. Além disso, nos materiais convencionais a região do volume ocupada pela estrutura cristalina é muito maior do que a região ocupada pelos contornos de grãos (Tjong e Chen, 2004).



**Figura 1.** Modelo da estrutura dos materiais nanocristalinos. Os átomos da componente cristalina são representados por círculos pretos e as regiões de contorno por círculos vazios (Gleiter, 2000).

Os materiais nanoestruturados também diferem dos seus respectivos materiais *bulk* por apresentarem elevada área de superfície específica, resultando em uma grande razão entre superfície e volume. Por conta disso, os materiais nanocristalinos possuem grandes frações de átomos em suas superfícies (Tjong e Chen, 2004). Esta característica associada com o tamanho nanométrico, com a estrutura atômica e com efeitos de forma fazem com que as nanoestruturas apresentem novas propriedades, inclusive distintas daquelas apresentadas por seus respectivos materiais em escala maior (Gleiter, 2000). Alguns exemplos são resistência mecânica aumentada, maior difusividade, aumento do calor específico, maior resistividade elétrica e reatividade superior em relação às apresentadas pelo *bulk* (Tjong e Chen, 2004).

Normalmente, as modificações mais sensíveis nas propriedades dos materiais aparecem quando o tamanho das partículas está abaixo de 10 nm. Estes nanomateriais apresentam grandes frações volumétricas de

contornos de grãos quando comparado ao *bulk*, o que corresponde a aproximadamente 49% do material (Tjong e Chen, 2004).

### 3.2 Materiais semicondutores

Os semicondutores pertencem a uma das classes de materiais com grande importância tecnológica devido às interessantes propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas que possuem. Nestes materiais, a estrutura da banda eletrônica contém informações sobre uma série de parâmetros indispensáveis ao entendimento de suas propriedades físicas e para a fabricação e aplicação de dispositivos produzidos a partir deles.

Eletronicamente, os semicondutores são caracterizados por apresentarem a banda de condução (de menor energia) vazia no zero absoluto e uma banda de valência (de maior energia) preenchida por elétrons. Na banda de valência, os elétrons de um material cristalino encontram-se sob efeito atrativo dos núcleos ao seu redor, com pouca mobilidade na rede cristalina. Entretanto, quando promovidos para a banda de condução, estes elétrons possuem uma maior mobilidade. Em um material cristalino ideal (sem defeitos na rede cristalina) estas bandas são separadas entre si, do ponto de vista energético, por uma região onde nenhum elétron de valência do material pode transitar. Esta separação é chamada de banda proibida ou mais comumente “*band gap*” ( $E_g$ ), sendo um dos parâmetros mais importantes da física dos semicondutores (Sze, 1981). O *band gap* refere-se ao valor mínimo de energia que se deve fornecer para que um elétron situado na banda de valência seja promovido para a banda de condução. A tabela 1 apresenta os valores de  $E_g$  de alguns materiais semicondutores. O espaço (chamado de buraco) deixado na banda de valência pelo elétron promovido à banda de condução também participa do processo, comportando-se como uma carga oposta a do elétron (Bedja e Kamat, 1995; Callister, 2007).

A distinção entre um isolante, um semicondutor e um condutor geralmente se faz por meio da largura do *band gap*. No caso de materiais isolantes, há grande dificuldade de se promover elétrons da banda de valência para a de condução, devido à grande separação entre estas duas bandas. Para um condutor há a sobreposição das bandas, inexistindo uma banda proibida de energia, e os elétrons podem migrar facilmente da banda de valência para a banda de condução (Callister, 2007; Sze, 1981).

Com o aumento da energia térmica os elétrons vencem a energia de *gap* e, como consequência, a condutividade elétrica do semicondutor aumenta, possibilitando seu emprego em dispositivos que trabalham em temperaturas relativamente altas. Em condições de interação com a radiação eletromagnética, por exemplo, a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução torna-se facilitada, gerando um buraco. Este buraco é atraído através da força de Coulomb e pode ficar ligado eletricamente ao elétron que o gerou. O resultado da ligação de um elétron na banda de condução com o seu respectivo buraco próximo a banda de valência é chamado de *éxciton* (Callister, 2007; Lee, 2004; Yu e Cardona, 2005).

**Tabela 1.** *Band gap* de alguns semicondutores do grupo II-VI

<i>Semicondutor</i>	<i>Band gap (eV)</i>
CdTe	1,45 <sup>i</sup>
CdSe	1,71 <sup>i</sup>
CDs	2,5 <sup>i</sup>
ZnS	3,68 <sup>i</sup>
ZnSe	2,82 <sup>i</sup>
<b>ZnO</b>	3,37 <sup>ii</sup>

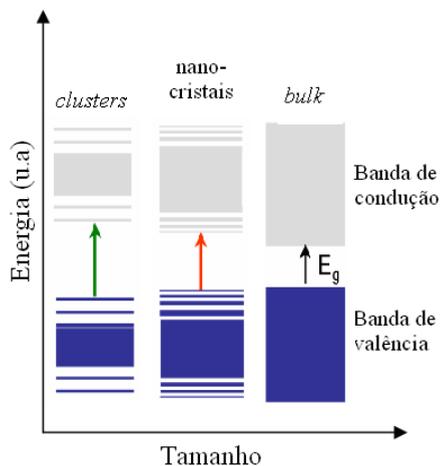
Citado em <sup>i</sup> Palmer (1999) e <sup>ii</sup> Steiner (2004).

### 3.2.1 Efeitos que determinam as propriedades dos nanocristais semicondutores

As propriedades físicas e químicas de um material são determinadas por dois efeitos principais. O primeiro deles é o movimento permitido aos seus elétrons, que é determinado pelo espaço em que os elétrons estão confinados. O movimento de elétrons não confinados não é quantizado, ou seja, não há quebra na continuidade dos níveis nas bandas de estados permitidos e, portanto, podem absorver qualquer quantidade de energia e usá-la simplesmente para se moverem mais rapidamente. Uma vez ligado em um átomo, em uma molécula ou em um material, o seu movimento torna-se confinado e, portanto, quantizado. Os movimentos permitidos em orbitais atômicos ou moleculares possuem energias bem definidas, que são separadas umas das outras. Quanto maior o confinamento, maior a separação de energia entre as energias dos diferentes movimentos permitidos (El-Sayed, 2004).

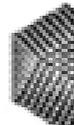
Em um semicondutor *bulk*, a excitação envolve a formação de um elétron e um buraco (portadores de carga), que estão separados por distâncias que abrangem um número de moléculas ou íons que constituem o material. Esta distância é conhecida como o raio de Bohr e está na escala de comprimento nanométrica. A formação dos portadores de carga e a alta constante dielétrica do material fazem com que sua energia de ligação seja relativamente pequena. A quantidade mínima de energia necessária para a formação de portadores de carga é conhecida como a energia de *band gap* do semicondutor, como mencionado anteriormente (El-Sayed, 2004).

A redução do tamanho físico do material semicondutor, de modo a torná-lo comparável ou menor do que o raio de Bohr, reduz o espaço no qual os portadores de carga podem se movimentar e, portanto, seus movimentos ficam altamente confinados e há quebra na continuidade dos níveis nas bandas de valência e de condução. As consequências da modificação da estrutura eletrônica nas propriedades dos nanocristais são conhecidas como efeitos de confinamento quântico. A figura 2 ilustra a quebra na continuidade dos níveis de energia de um material com a redução de seu tamanho. Quando o tamanho das partículas do semicondutor se torna menor que seu raio de Bohr, sua energia de *band gap* aumenta (El-Sayed, 2004; Alivisatos, 1996).



**Figura 2.** Diagrama ilustrativo da quebra da continuidade dos níveis energéticos de um material com a redução de seu tamanho, sendo que os *clusters* podem ser definidos como aglomerados de átomos (Brus, 1986).

O segundo efeito principal responsável pelas propriedades dos nanocristais é o número de átomos na sua superfície, que passa a fazer parte de uma fração significativa do material e a participar efetivamente na determinação das suas propriedades. Quanto menor o tamanho do material maior a quantidade de átomos na superfície dos mesmos, como mostra a figura 3 (Dutta *et al.*, 2004; Tjong e Chen, 2004; Gleiter, 2000). Os átomos da superfície produzem uma contribuição distinta para a energia livre, e as grandes mudanças nas propriedades termodinâmicas dos nanocristais (redução da temperatura de fusão, por exemplo) podem estar ligadas a este fato. Nos materiais semicondutores convencionais, as propriedades físicas e químicas são determinadas principalmente por átomos que compõem o núcleo do cristal, sendo que os átomos da superfície não representam grande importância na determinação das mesmas (Menezes, 2006).

Clusters:						
Nº total de átomos:	13	55	147	309	561	1415
Átomos na superfície (%):	92	76	63	52	45	35

**Figura 3.** Esquema da relação entre o número total de átomos e o percentual de átomos na superfície do material (Tjong e Chen, 2004).

Devido à dependência das propriedades das nanopartículas semicondutoras ao seu tamanho e ao fato de que a razão superfície-volume aumenta grandemente na escala nanométrica, novas propriedades são esperadas, as quais podem ser distintas daquelas apresentadas pelo material semiconductor macroscópico. Além destes dois efeitos principais, a composição das fases constituintes dos materiais nanoestruturados, com ausência de impurezas, é de crucial importância para o bom desempenho dos materiais fabricados a partir deles. Outro aspecto importante é a natureza das interfaces criadas entre as fases constituintes dos materiais nanocristalinos e as interações entre as interfaces. Adicionalmente, a morfologia das partículas também influencia as propriedades exibidas pelo nanocristal (Siegel, 1992).

Grande alteração das propriedades ópticas, como absorção (relacionada à cor das nanopartículas) e fotoluminescência, foram observadas com a redução do tamanho do cristal. Aumentando o confinamento, os elétrons emitem fótons que podem ter energias em quase todas as regiões do espectro visível, inclusive no infravermelho. Portanto, propriedades físicas e químicas (como oxidação-redução) dos nanocristais semicondutores são afetadas pelas características estruturais das partículas (El-Sayed, 2004; Alivisatos, 1996). O potencial de utilização destas novas propriedades em novas aplicações tecnológicas tem sido discutido em muitas áreas, tais como na nanoeletrônica, no campo fotovoltaico e na optoeletrônica (El-Sayed, 2004).

### 3.3 Óxido de zinco

Atualmente a produção de nanomateriais com tamanho controlado e sem a alteração da composição química é evidenciada em muitos sólidos inorgânicos pertencentes à classe dos materiais semicondutores. Dentre eles se destacam os nanocristais de ZnO, que apresentam propriedades desejadas em diversas aplicações tecnológicas e desempenho superior aos demais semicondutores (Alivisatos, 1996).

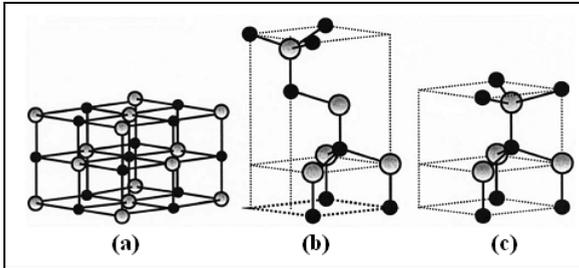
O ZnO não é um material descoberto recentemente. As pesquisas envolvendo este semicondutor iniciaram há várias décadas e em termos de sua caracterização, informações datam de 1935 (Özgür *et al.*, 2005). Porém, o estudo deste material vem sendo estimulado novamente nos últimos anos em função das suas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas fundamentalmente atrativas para muitas aplicações promissoras. As principais informações e aplicações do ZnO são apresentadas a seguir.

#### 3.3.1 Estrutura cristalina do ZnO

O óxido de zinco é um semicondutor do grupo II-VI da tabela periódica e pode ser encontrado naturalmente no mineral zincita (Costa, 2007). Possui coloração branca ou levemente amarelada e sua densidade é de 5,6 g/cm<sup>3</sup> (Barros, 2006). Este semicondutor se decompõe, na pressão atmosférica, em temperaturas superiores a 2070 K (Steiner, 2004).

As estruturas cristalinas dos cristais de ZnO podem ser do tipo wurtzita, sal de rocha ou blenda de zinco (Fig. 4). Porém, em condições ambientes, a fase termodinamicamente estável é a wurtzita (Özgür *et al.*,

2005). Esta estrutura possui uma célula unitária hexagonal, com dois parâmetros de rede  $a = b = 0,3250$  nm e  $c = 0,5207$  nm, e pertence ao grupo espacial  $C_6v^4$  ou  $P6_3mc$  (Liu *et al.*, 2001). Uma representação esquemática desta estrutura é mostrada na figura 5(a).

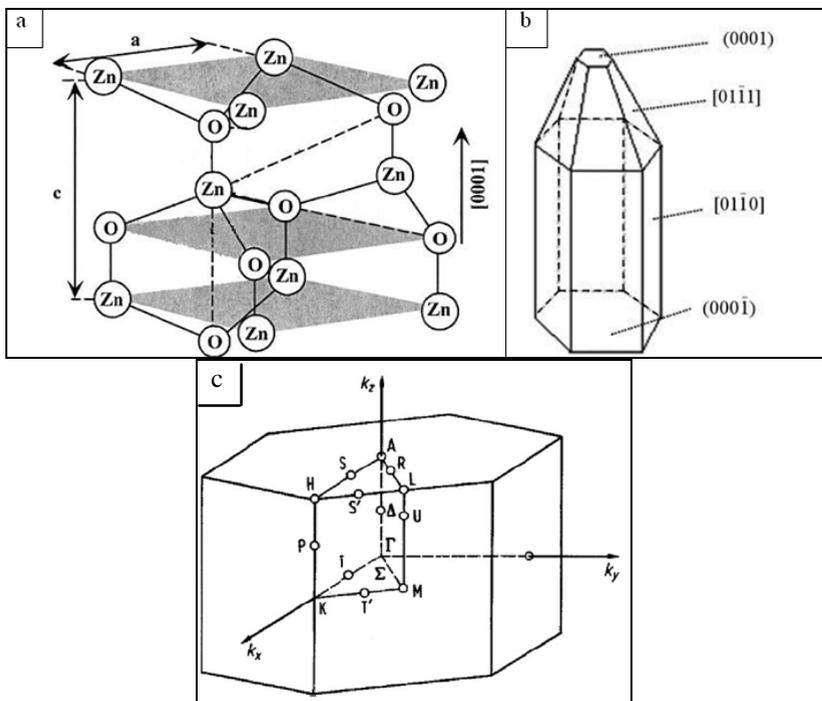


**Figura 4.** Estruturas cristalinas do ZnO: (a) sal de rocha, (b) blenda de zinco, (c) wurtzita. Os círculos cinza representam átomos de Zn e os pretos representam átomos de O (Özgür *et al.*, 2005).

A estrutura wurtzita consiste de um arranjo tetraédrico de  $ZnO_4$ , com camadas ocupadas por átomos de zinco (Zn) que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio (O) (Özgür *et al.*, 2005). Esta estrutura pode ser descrita esquematicamente como um número de planos alternados de íons O e Zn empilhados ao longo do eixo  $c$  (Dulub *et al.*, 2002).

A coordenação tetraédrica entre os átomos de oxigênio e zinco é típica da ligação covalente  $sp^3$ , mas também apresenta um caráter parcialmente iônico. Assim, o ZnO possui ligação química mista (Arias, 2007). Nesta estrutura, o ZnO possui um *band gap* de energia direta de 3,37 eV (Steiner, 2004).

A estrutura mostrada na figura 5(a), é composta por duas subredes hexagonais compactas, separadas ao longo do eixo  $c$  (em uma estrutura wurtzita ideal) por uma quantidade  $u = 0,375$  em coordenadas fracionárias (Özgür *et al.*, 2005). O parâmetro  $u$  é definido como o comprimento da ligação química paralela ao eixo  $c$ . Em cada subrede estão inclusos quatro átomos por célula unitária e cada átomo de oxigênio está isolado por 4 átomos de zinco e vice-versa. A estrutura wurtzita pode se afastar do arranjo ideal pela mudança da razão  $c/a$  (Özgür *et al.*, 2005).



**Figura 5.** (a) Estrutura wurtzita do ZnO e a projeção ao longo da direção [0001] (Özgül *et al.*, 2005); (b) modelo de crescimento dos cristais de ZnO (Li *et al.*, 1999); (c) representação da zona de Brillouin da rede hexagonal (Serrano *et al.*, 2007).

Em uma célula unitária o Zn ocupa as posições (0, 0, 0.3825) e (0.6667, 0.3333, 0.8825) e o oxigênio as posições (0, 0, 0) e (0.6667, 0.3333, 0.5). Na direção paralela ao eixo  $c$ , a distância entre o zinco e o oxigênio é de 0,1992 nm e nas outras três direções do arranjo tetraédrico a distância é de 0,1973 nm (Steiner, 2004).

Não há centro de inversão na estrutura cristalina wurtzita e, conseqüentemente, há uma assimetria inerente ao eixo  $c$ , o que permite o crescimento do cristal ao longo da direção [0001] (Steiner, 2004), como mostra a figura 5(a). O crescimento nesta direção pode originar uma partícula com o formato de bastão com ponta semelhante à de lápis, como mostra a figura 5(b). Esta estrutura cristalina exibe um plano basal polar (000 $\bar{1}$ ) constituído por espécies aniônicas (O), um plano polar

(0001) no topo do tetraedro constituído por espécies catiônicas (Zn) e faces apolares paralelas ao eixo  $c$  (Fig. 5(b)) (Dirote, 2004). Assim, na estrutura wurtzita do ZnO o plano basal  $(000\bar{1})$  difere do plano (0001), o que produz diferenças notáveis nas propriedades entre estes planos. Em função da constituição dos planos (0001) e  $(000\bar{1})$ , o cristal apresenta polaridade cristalográfica, exibindo diversas propriedades diferentes, tais como polarização espontânea, piezeletricidade, geração de defeitos e plasticidade (Steiner, 2004).

O plano (0001) tem maior energia e, conseqüentemente, a direção [0001] associada a este plano apresenta a velocidade de crescimento mais rápida, enquanto que a direção associada ao plano  $(000\bar{1})$  possui a velocidade de crescimento mais lenta. O crescimento também pode ocorrer em muitas outras direções secundárias existentes na estrutura cristalina do ZnO. A seguinte relação entre as velocidades de crescimento do cristal nas diferentes direções foi observada:  $[0001] > [01\bar{1}1] > [01\bar{1}0] > [000\bar{1}]$ . Esta característica possibilita que o ZnO apresente um grande número de estruturas com morfologias diferenciadas (Li *et al.*, 1999).

O ZnO possui forte tendência a formar um composto não estequiométrico caracterizado por exibir metal em excesso ou deficiência em oxigênio. Quando a estequiometria apresenta metal em excesso, o Zn se incorpora na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais ( $Zn_i$ ) e a deficiência de oxigênio é traduzida em vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ). As vacâncias de oxigênio favorecem a redução do  $Zn^{2+}$  para  $Zn^+$  ou  $Zn^0$  para manter a neutralidade elétrica do material, fazendo com que o Zn reduzido migre para uma posição intersticial deixando no lugar sua vacância. Com a ionização destes defeitos, os elétrons são doados para a banda de condução, tornando o material um semiconductor intrínseco do tipo  $n$  (Özgür *et al.*, 2005).

No espaço recíproco, a representação da zona de Brillouin da estrutura da rede hexagonal do ZnO é aquela apresentada na figura 5(c). Esta figura mostra as principais direções de alta simetria da rede hexagonal, sendo o centro da zona definido como o ponto  $\Gamma$ . As direções típicas de alta simetria são  $\Gamma$ -K-M,  $\Gamma$ -M e  $\Gamma$ -A. Além destas, direções especiais são apresentadas, as quais correspondem às bordas da zona de Brillouin. As dispersões dos fônons (vibrações da rede cristalina) em toda a zona de Brillouin são medidas principalmente por espalhamento inelástico de nêutrons (Serrano *et al.*, 2007).

O ZnO wurtzita tem oito conjuntos de modos de fônons ópticos no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin que pertencem à representação irreduzível  $\Gamma=A_1+2B_1+E_1+2E_2$ . Ambos os modos  $A_1$  e  $E_1$  são polares e divididos em fônons ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) com diferentes frequências, devido ao campo elétrico macroscópico associado com os fônons LO. As forças de interação atômica de curto alcance causam anisotropia e por isso os modos  $A_1$  e  $E_1$  têm diferentes frequências. Os modos  $A_1$ ,  $E_2$  (apolar) e  $E_1$  apresentam atividade Raman. Para as vibrações de rede com simetria  $A_1$  e  $E_1$ , os átomos se movem paralelamente e perpendicularmente à direção  $c$ , respectivamente. O modo  $A_1(\text{LO})$  pode estar correlacionado a vacâncias de oxigênio. Os modos  $E_1(\text{TO})$  e  $A_1(\text{TO})$  refletem a força das ligações de rede polares. O modo  $E_2$  é constituído por dois modos de fônons de baixa ( $E_{2(b)}$ ) e alta ( $E_{2(h)}$ ) frequência. O  $E_{2(b)}$  é associado com a vibração da subrede do Zn, enquanto que  $E_{2(h)}$  envolve somente os átomos de oxigênio. Em geral, a assinatura do ZnO em espectros Raman é o modo  $E_{2(h)}$ . Os modos  $B_1$  são inativos no espectro Raman e por isso são conhecidos como modos silenciosos. Modos adicionais (segunda ordem) podem ser observados nos espectros Raman e são considerados como possíveis modos de vibração devido a processos de multifônons (Özgür *et al.*, 2005; Arguello e Rousseau, 1969; Calleja e Cardona, 1977; Alim *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2006; Decremps *et al.*, 2002).

### 3.3.2 Propriedades do ZnO

Comparado com os materiais *bulk*, os materiais de pequena dimensionalidade, com grande área superficial e possíveis efeitos de confinamento quântico, exibem propriedades eletrônicas, ópticas, químicas e térmicas exclusivamente novas na escala nanométrica (Du *et al.*, 2005). Estas propriedades têm papel crucial em muitas das aplicações do óxido de zinco e dependem rigorosamente do tamanho, morfologia, orientação, densidade cristalina, atividade e área superficial das partículas (Hu e Chen, 2008).

O ZnO exibe uma ampla família de nanoestruturas com diferentes morfologias, tais como nanofios, nanofitas, nanoanéis, nanotubos, nanohélices, nanobastões, nanomolas, nanodiscos, nanoprismas e nanoflores (Singh *et al.*, 2007; Özgür *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2004). Por meio destas diferentes *nano-morfologias*, que dependem das condições da síntese empregada, diversas propriedades podem ser apresentadas por este metal óxido, possibilitando sua aplicação em diversas áreas tecnológicas (Vaezi, 2008).

A estrutura de muitos nanomateriais pode ser distinta da estrutura cristalina característica do material *bulk* (Tjong e Chen, 2004). Porém, o ZnO nanoestruturado tem as mesmas constantes de rede e estrutura cristalina do ZnO *bulk*, o que foi confirmado por DRX e MET. Assim, muitas das propriedades do ZnO *bulk* são preservadas. A ligação Zn-O é mista como no ZnO *bulk* (Steiner, 2004).

Os cristais de óxido de zinco pertencem à classe dos óxidos condutores transparentes, sendo altamente transparentes à luz visível (Dias e Paes-Jr, 2006). O ZnO possui alta estabilidade mecânica e térmica na temperatura ambiente (Wang e Gao, 2003) e é muito mais resistente aos danos de radiação do que outros materiais semicondutores (Reynolds *et al.*, 2001). Esta resistência torna o ZnO um candidato ideal, entre os óxidos condutores transparentes, para aplicação em *displays* de emissão de campo (Steiner, 2004).

O ZnO é um excelente semicondutor por oferecer boas propriedades fotoelétricas e piezelétricas, grande energia de ligação do *éxciton* (60 meV), alta estabilidade química e baixa constante dielétrica (Maensiri, 2006). A propriedade piezelétrica é proveniente da falta de inversão de simetria do ZnO e o torna um material tecnologicamente importante para aplicações que demandam grande acoplamento eletromecânico (Özgür *et al.*, 2005). Em função de sua grande energia de ligação do *éxciton*, o ZnO é considerado um material com grande perspectiva de utilização na fabricação de estruturas LED (diodo emissor de luz) na região UV (Özgür *et al.*, 2005).

Em função de seu grande *band gap* de energia, o ZnO está atraindo muita atenção em uma variedade de aplicações eletrônicas e optoeletrônicas (Steiner, 2004). As vantagens associadas com um *band gap* alto inclui elevada tensão de ruptura, capacidade para sustentar grandes campos elétricos, redução na geração de ruído e temperatura de operação elevada (Özgür *et al.*, 2005). A seguir, algumas aplicações do ZnO serão apresentadas, além das já citadas neste item.

### 3.3.3 Aplicações do ZnO nanocristalino

O ZnO é um dos materiais mais importantes de uso industrial e apresenta interesse crescente em muitas aplicações por possuir uma série de propriedades físico-químicas importantes (Zhong e Matijevic', 1996). Tradicionalmente, o óxido de zinco foi usado nas indústrias de adesivos e de borracha. Nas décadas passadas, a indústria química abriu novos mercados para este material, como na produção de catalisadores, cerâmicas avançadas, pigmentos, absorvedor de picos de energia,

varistores e material antibiótico. O ZnO é um semicondutor intrínseco do tipo *n* devido ao excesso de zinco na sua estequiometria, sensor de gás devido a vacâncias de oxigênio e substrato condutor transparente para células solares a tintas (Zhong e Matijevic', 1996; Maeda *et al.*, 2005; Cai *et al.*, 2008; Hamedani e Farzaneh, 2006; Dulub *et al.*, 2002).

O óxido de zinco também é conhecido como emissor de luz verde, possuindo um alto *gap* direto na temperatura ambiente, o que o torna um material lucrativo e apropriado para dispositivos optoeletrônicos na região entre o azul e o ultravioleta, e para dispositivos piezoelétricos. Na temperatura ambiente, apresenta alta energia do *éxciton*, que é maior do que a encontrada em outros semicondutores com *gap* elevado, assegurando uma emissão excitônica eficiente (Özgür *et al.*, 2005).

Outra aplicação importante do ZnO é sua utilização como material cosmético (Singh *et al.*, 2007). Partículas de óxido de zinco com tamanho nanométrico são empregadas há muitos anos na indústria cosmética, por serem amplamente utilizadas como agentes atenuantes (que absorve e/ou dispersa) da radiação ultravioleta (UV). A maior parte dos agentes atenuantes de raios UV é formulada incorporando o metal óxido nanoestruturado em meios líquidos ou em meios poliméricos, tais como protetores solares e cosméticos para cuidados da pele (Al-Hilli e Willander, 2006).

O absorvedor inorgânico ZnO têm muitas características desejáveis, tais como uma longa história de uso tópico, amplo espectro de absorção e elevada foto-estabilidade. Devido a estas características o óxido de zinco é extensamente reconhecido por suas propriedades medicinais (baixo potencial de irritabilidade e adstringência) e por suas propriedades bloqueadoras de raios UV, em protetores solares (Al-Hilli e Willander, 2006).

De acordo com Al-Hilli e Willander (2006), é importante obter um mínimo de dispersão e um máximo de absorção na região UV, o que é conseguido com a redução do tamanho de partícula do ZnO. Através de simulação numérica, estes autores calcularam que o raio ótimo da partícula do óxido de zinco hexagonal que bloqueia a radiação UV está entre 40 e 80 nm.

### **3.4 Métodos de obtenção de nanomateriais**

São intensas as pesquisas em busca de rotas de síntese para produção de nanomateriais com diferentes morfologias e tamanhos.

Uma característica essencial, desejada por muitos métodos de preparação, é a habilidade de produzir nanocristais com uma distribuição de tamanho estreita (Yin e Alivisatos, 2005). A produção de materiais com tal característica exige condições bastante restritas, como baixas concentrações de reagentes, sendo necessário o desenvolvimento de métodos que possam gerar grandes quantidades destes materiais (Zhong e Matijevic', 1996).

O tamanho reduzido dos nanomateriais impede que técnicas de produção de materiais do tipo *bulk* sejam empregadas. Em nanotecnologia há dois grandes métodos de síntese: o primeiro deles é o método físico, também conhecido como “de cima para baixo” (do inglês *top-down*) e o segundo é o método químico, também conhecido como “de baixo para cima” (do inglês *bottom-up*). Estes métodos incluem rotas de processamento no estado vapor, líquido e sólido, e métodos combinados, como o método sólido-líquido-vapor (Tjong e Chen, 2004).

De acordo com Couto (2006), no método *top-down* as nanoestruturas são preparadas a partir de cristais de maior tamanho. O material é manipulado em escala macro e, através de processos físicos, as partículas são quebradas até um tamanho nanométrico. Neste procedimento é possível fabricar um objeto nanométrico pela eliminação do excesso de material existente em uma amostra maior do material.

No método físico, a técnica mais empregada é a litografia de cristais, que corresponde a uma série de etapas de corrosão química seletiva e extremamente precisa para a preparação final do material nanométrico, a partir de um bloco macroscópico (Melo e Pimenta, 2004). A litografia é uma técnica que possibilita a obtenção de morfologias controladas, porém é onerosa e não apresenta boa resolução na produção de nanomateriais em grande escala (Lee, 2004).

Outra técnica utilizada no método *top-down* é a moagem de cristais do tipo *bulk* para a obtenção de materiais nanométricos. Entretanto, a moagem não permite o controle da morfologia, do tamanho e da distribuição de tamanho dos nanocristais produzidos (Lee, 2004).

Os processos *bottom-up* são rotas de obtenção de nanoestruturas construídas e organizadas a partir de átomos e moléculas, o que possibilita a produção de estruturas com maior controle de forma e de tamanho (Zarbin, 1997). Este método, comparado ao método físico, é mais simples, eficaz, possibilita um maior controle sobre o processo e promove a síntese direta de materiais nanoestruturados (Melo e Pimenta, 2004).

O método *bottom-up* é baseado em reações químicas e cada uma das espécies atômicas que formarão o material desejado é introduzida no sistema reacional sob a forma de precursor molecular ou atômico. Estes precursores reagem e/ou se decompõem em temperaturas adequadas, liberando as espécies ativas (chamadas de monômeros), que iniciam a nucleação e o crescimento dos nanocristais. Os nanocristais obtidos utilizando precursores permanecem dispersos na solução, comportando-se de maneira similar a uma solução homogênea (Couto, 2006).

As técnicas baseadas em solução são intensamente exploradas por pesquisadores e a escolha por estas técnicas se deve as seguintes vantagens (Zhang *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2006; Hu e Chen, 2008; Buonsanti, 2005):

1. Dispensam o uso de suportes ou substratos para obtenção das nanoestruturas, que são necessários, por exemplo, em processos de eletrodeposição.
2. Flexibilizam a obtenção de nanoestruturas com propriedades distintas a partir da variação de parâmetros como: pH do meio e concentração dos precursores.
3. Produzem nanoestruturas em larga escala com custo inferior às demais técnicas.
4. Possibilitam a preparação de nanoestruturas com morfologia uniforme.
5. Não exigem altas temperaturas de reação e altas pressões.

Algumas estratégias devem ser utilizadas para evitar o crescimento descontrolado das partículas e produzir nanopartículas não-aglomeradas, como a precipitação controlada do material de interesse, a partir de soluções contendo os precursores adequados. Em alguns casos, o próprio solvente atua como agente estabilizante das nanopartículas, prevenindo sua agregação excessiva (Zarbin, 1997).

### **3.4.1 Mecanismo de formação dos nanocristais**

Vários são os mecanismos e teorias sobre o processo de formação dos nanocristais sugeridos na literatura. No entanto, o conhecimento dos fatores que contribuem efetivamente para a formação destes materiais ainda não foi completamente entendido devido à complexidade e a dificuldade em isolar cada um dos processos envolvidos durante a síntese e estudá-los separadamente.

É conhecido que a formação dos nanocristais em solução envolve duas etapas fundamentais: a nucleação de um grão (núcleo) inicial e o crescimento deste grão. A etapa da nucleação ocorre quando a solução atinge a supersaturação, o que desencadeia a formação de núcleos (pequenos aglomerados) que tendem a crescer, consumindo os monômeros residuais. Normalmente, o evento da nucleação não reduz a supersaturação dos monômeros e assim, a formação contínua de novos núcleos acompanha o crescimento daqueles formados inicialmente, contribuindo para a geração de uma ampla distribuição de tamanho dos nanocristais (Tjong e Chen, 2004).

A teoria clássica da nucleação dá a seguinte expressão para a taxa de nucleação de cristais por unidade de volume ( $J_N$ ),

$$J_N = B_N \exp\left(-\frac{\Delta G^N}{RT}\right) \quad (1)$$

$$\Delta G^N = \frac{16\pi\gamma^3\Omega^2}{3|\Delta\mu|^2} \quad (2)$$

onde  $\Delta G^N$  é a energia de ativação para nucleação homogênea,  $\gamma$  é a tensão superficial,  $\Omega$  é o volume molar do sólido,  $\Delta\mu$  ( $<0$ ) é a diferença de potencial químico entre sólidos e monômeros,  $T$  é a temperatura,  $R$  é a constante dos gases e  $B_N$  é o fator pré-exponencial dependente de vários parâmetros tais como da dessolvatação de espécies (Shevchenko *et al.*, 2003).

Normalmente, a energia de ativação para o processo de nucleação  $\Delta G^N$  é muito superior do que aquela para o crescimento da partícula. Isto significa que a taxa de nucleação é muito mais sensível às mudanças de temperatura do que a taxa de crescimento (Shevchenko *et al.*, 2003).

O crescimento de um nanocristal pode ser descrito através de diversas etapas, como mostra a figura 6. No período imediatamente após a nucleação, a taxa de crescimento dos nanocristais é determinada pela velocidade de reação das espécies monoméricas na superfície da partícula (crescimento limitado pela reação). De acordo com a equação 3, a velocidade de crescimento de uma partícula de raio  $r$  é proporcional à diferença entre a concentração dos monômeros na solução *bulk* ( $C_b$ ) e a concentração de monômeros em equilíbrio ( $C_e$ ) com a partícula:

$$dr/dt = D\Omega(C_b - C_e) \quad (3)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão (Buonsanti, 2005).

A estabilidade dos nanocristais de dimensão  $r$  em solução é descrita pela equação de Gibbs-Thompson, dada por (Eq. 4),

$$C(r) = C_{\infty}(1 + 2\Omega\gamma / rRT) \quad (4)$$

onde  $r$  é o raio da partícula,  $C_{\infty}$  e  $C(r)$  são a solubilidade do sólido *bulk* e da partícula de raio  $r$  em solução, respectivamente (Buonsanti, 2005).

Expressando a concentração dos monômeros em função das dimensões dos cristais é encontrado que

$$dr / dt = K_R(1 / r^* - 1 / r) \quad (5)$$

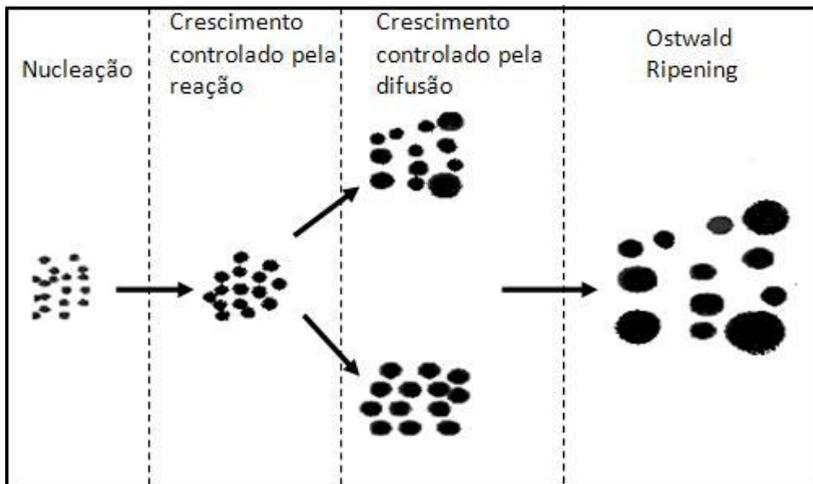
onde  $K_R$  inclui vários termos relacionados com a constante da reação na superfície e  $r^*$  é o raio crítico definido como o tamanho das partículas em equilíbrio com a solução (na síntese,  $r^*$  é uma variável dinâmica, pois depende da concentração do monômero na solução em um determinado momento). Partículas com raio  $r < r^*$  tendem a se dissolver, fornecendo monômeros para aquelas com  $r > r^*$ , que continuarão a crescer (Buonsanti, 2005).

Para tempos de reação relativamente mais longos, a redução dos monômeros da solução em contato com a superfície do cristal gera um gradiente de concentração linear e o sistema entra em um regime de crescimento controlado pela difusão, no qual a velocidade de crescimento dos cristais é dada pela equação 6:

$$dr / dt = K_D(1 / r + 1 / \delta)(1 / r^* - 1 / r) \quad (6)$$

onde  $K_D$  inclui vários termos como o coeficiente de difusão e  $\delta$  é a espessura da camada de difusão em torno da partícula (Buonsanti, 2005).

Neste regime controlado pela difusão, se a concentração do monômero é alta o suficiente para manter o raio crítico abaixo do raio médio dos nanocristais, as partículas menores do que a média crescerão muito mais rapidamente do que as maiores, o que leva a condição desejável de distribuição de tamanho estreita. No entanto, se a concentração do monômero diminuir (e  $r^*$  aumentar), as partículas maiores do que a média crescerão mais rapidamente do que as partículas menores, resultando em um alargamento da distribuição de tamanho dos nanocristais (Buonsanti, 2005).



**Figura 6.** Etapas de crescimento dos nanocristais (Buonsanti, 2005).

Os períodos de reação muito longos geralmente vêm acompanhados com o processo de envelhecimento de Ostwald (conhecido por *Ostwald Ripening*) que causa a dissolução progressiva de todos os nanocristais com  $r < r^*$  (Buonsanti, 2005). Nanocristais semicondutores geralmente crescem através deste mecanismo, onde o nanocristal pode consumir ou liberar espécies moleculares, sendo que as partículas menores se dissolvem e se transformam em monômeros, enquanto que as partículas maiores consomem os monômeros e crescem (Shevchenko *et al.*, 2003).

Partículas que crescem através do mecanismo de envelhecimento de Ostwald apresentam geralmente formas regulares, podendo ser esférica ou alongada (Lee, 2004). Neste tipo de crescimento, a distribuição de tamanho é estreita, pois o tamanho médio dos nanocristais aumenta ao longo do tempo com a redução do número dos nanocristais de tamanho menor (Murray *et al.*, 2000; Cushing *et al.*, 2004).

### 3.5 Técnicas de obtenção de ZnO nanocristalino

As técnicas de obtenção de nanocristais de ZnO são baseadas principalmente em técnicas *bottom-up* (Steiner, 2004). Diversas técnicas químicas, tais como sol-gel (Moghaddam e Saeidian, 2007), hidrotérmica (Chen *et al.*, 2007), coprecipitação (Chen *et al.*, 2000) e

soloquímica (Vaezi e Sadrnezhaad, 2007), são empregadas para produzir ZnO nanocristalino. Estas técnicas são descritas abaixo.

### 3.5.1 Processo sol-gel

O processo sol-gel é uma técnica extremamente versátil para a preparação de óxidos inorgânicos por meio de reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares. Estas reações ocorrem em solução e o termo sol-gel é utilizado para descrever a síntese de materiais por métodos de via úmida (Filho, 1998).

Um sol é uma suspensão coloidal de partículas sólidas em uma fase líquida. Um gel consiste de um sistema formado por uma estrutura rígida tridimensional de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza o solvente formando um estado intermediário entre um sólido e um líquido (Caiut, 2006).

Soluções de sais metálicos e compostos orgânicos como alcóxidos de silício, titânio e zircônio são usados como precursores para a preparação de diversos tipos de materiais pelo processo sol-gel. A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água é a principal propriedade química destes compostos, que são de interesse direto no processo sol-gel (Castro, 2005).

De um modo geral, o processo sol-gel utiliza um sistema de três componentes: um precursor (alcóxido), um solvente (água) e um catalisador ácido ou básico. Alcóxidos orgânicos e água são em geral imiscíveis, de modo que um co-solvente comum, tal como álcool, é normalmente utilizado como meio homogeneizante para a promoção da hidrólise no processo convencional. Ultra-som é um método alternativo para promover a hidrólise de alcóxidos sem a necessidade de utilizar solventes alcoólicos (Maceti, 2003).

O processo sol-gel é caracterizado pelas seguintes etapas:

- i) Formação das soluções estáveis (sol), constituídas de partículas coloidais, após reações de hidrólise do precursor (Cushing *et al.*, 2004).
- ii) Geleificação: resultante da formação do óxido (gel). A evolução das reações de hidrólise e a condensação de cadeias poliméricas ou agregação de partículas conduz ao crescimento de *clusters* que eventualmente colidem uns com os outros e se ligam até formar um grande *cluster*, chamado de gel (Maceti, 2003).

- iii) Envelhecimento do gel: no momento em que o gel é formado muitos *clusters* estão presentes na fase sol, aprisionados nos espaços internos, mas não ligados ao grande *cluster*. Com o envelhecimento, eles progressivamente ligam-se à rede e o gel fica mais consistente. O ponto de gel é aquele no qual a última ligação entre dois grandes *clusters* ocorre para formar o *cluster* gigante, resultando em um grande aumento na viscosidade da solução. O processo de envelhecimento dos géis pode ultrapassar sete dias e, durante este período, pode ocorrer o processo de envelhecimento de Ostwald (Maceti, 2003).
- iv) Secagem do gel: é o estágio mais crítico do processo sol-gel porque altera as propriedades estruturais do gel. Os métodos usuais para secagem de géis são: secagem por evaporação térmica do solvente líquido (com formação de um xerogel), secagem supercrítica (com geração de um aerogel) e secagem por sublimação do solvente (com formação de um criogel) (Castro, 2005).
- v) Desidratação: é a etapa normalmente realizada através de calcinação do monólito em temperaturas elevadas (próximas a 800°C).
- vi) Densificação e decomposição dos géis em altas temperaturas ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ): nesta etapa os poros da rede do gel são fechados e espécies orgânicas remanescentes são volatilizadas. Este passo é normalmente usado na preparação de materiais cerâmicos densos ou vidros.

Como descrito, os materiais produzidos pela rota sol-gel requerem tratamentos térmicos para melhorar sua estabilidade e a reprodutibilidade de suas propriedades. Entretanto, estes tratamentos térmicos podem causar modificações estruturais no material, como aumento do tamanho de grão (Rataboul *et al.*, 2002).

Na literatura muitos trabalhos foram publicados envolvendo a obtenção de nanoestruturas de ZnO através do processo sol-gel. Usando este método, Pillai *et al.* (2004) produziram nanopartículas de ZnO esféricas com diâmetro médio de 20 nm após a etapa de calcinação. Em 2006, Kaur e colaboradores sintetizaram nanoestruturas de ZnO, com diferentes morfologias, também utilizando esta técnica. As nanoestruturas apresentaram estrutura cristalina hexagonal wurtzita com diâmetro entre 100 e 250 nm.

O processo sol-gel é particularmente atrativo porque as reações químicas podem ser realizadas a nível molecular e proporciona um maior controle na preparação de nanomateriais. No entanto, as principais desvantagens associadas a este processo são os altos custos de alguns precursores, longos tempos de processamento e, algumas vezes, as características das nanoestruturas são de difícil reprodutibilidade (Pedroza, 2007). Além disso, o processamento é trabalhoso e requer várias etapas para formar os sólidos nanocristalinos (Tjong e Chen, 2004).

### 3.5.2 Processo de coprecipitação

O termo coprecipitação se refere às reações de precipitação que ocorrem em sistemas complexos, onde múltiplas espécies devem ser precipitadas simultaneamente. Quando o produto contém apenas um ou dois elementos, as reações de precipitação são relativamente mais simples (Cushing *et al.*, 2004).

No início da precipitação, numerosos cristalitos pequenos se formam (nucleação), mas tendem a se agregar rapidamente (crescimento) para formar partículas maiores e mais estáveis termodinamicamente. Processos secundários, como envelhecimento de Ostwald, podem ocorrer e afetar de maneira drástica o tamanho, a morfologia e as propriedades dos produtos (Cushing *et al.*, 2004).

Na precipitação, o método mais comum para a síntese de nanopartículas é através de reações químicas (redução química, fotorredução, oxidação e hidrólise). A precipitação também pode ser induzida pela modificação de parâmetros relacionados com a solubilidade, como concentração e temperatura da síntese (Cushing *et al.*, 2004). A velocidade de adição do reagente e a velocidade de agitação podem influenciar o processo de mistura e, portanto, são relevantes para a determinação do tamanho, da morfologia e da distribuição de tamanho do produto final.

Muitos trabalhos foram publicados envolvendo a obtenção de nanoestruturas de ZnO usando o processo de coprecipitação. Através de precipitação Zhong e Matijevic' (1996) produziram partículas de ZnO com diferentes morfologias na temperatura de 90°C e sob diferentes condições de tempo de reação, agitação e velocidade de adição dos reagentes. Os materiais obtidos, mesmo com estas variações, apresentaram estruturas cristalinas idênticas. A velocidade de adição do reagente influenciou a morfologia e o tamanho das partículas obtidas.

Hong *et al.* (2006) produziram nanopartículas de ZnO por precipitação, após o processo de calcinação. Porém, a etapa de calcinação afetou a integridade da estrutura cristalina do ZnO formado.

### 3.5.3 Processamento hidrotérmico e solvotérmico

Entre os vários métodos para a fabricação de nanoestruturas de ZnO, os métodos hidrotérmico e solvotérmico são de particular interesse. Em autoclave, por exemplo, os solventes podem ser levados a temperaturas muito acima de seus pontos de ebulição, pelo aumento da pressão resultante do aquecimento. A realização de uma reação química em tais condições é conhecida como processamento hidrotérmico (Cushing *et al.*, 2004). O processamento é chamado solvotérmico quando não se utiliza a água como solvente e apresenta as mesmas vantagens que o hidrotérmico (Cai *et al.*, 2008).

O método hidrotérmico prepara pós de óxido metálico com qualidade e cristalinidade elevadas. Este método apresenta baixo custo, é ambientalmente amigável e possibilita o controle de tamanho, morfologia e distribuição de tamanho das partículas (Tam *et al.*, 2006; Li *et al.*, 1999; Chen *et al.*, 2000). Ao contrário dos métodos de coprecipitação e sol-gel, os produtos das reações solvotérmicas não requerem tratamentos térmicos posteriores (Cushing *et al.*, 2004).

Segundo Chen *et al.* (2000), a síntese hidrotérmica de pós de ZnO apresenta quatro vantagens: (i) a reação é efetuada sob condições moderadas; (ii) pós com tamanho nanométrico podem ser obtidos; (iii) as formas das partículas podem ser alteradas através do ajuste das condições da reação, como tempo e temperatura; (iv) os pós podem apresentar propriedades diferentes daqueles obtidos em altas temperaturas.

Na literatura, a obtenção de ZnO através do método hidrotérmico e solvotérmico já foi relatada diversas vezes. Em 2005, Maeda e colaboradores produziram monocristais de óxido de zinco pelo método hidrotérmico usando autoclave. Os cristais produzidos na faixa de temperatura de 300 a 400°C e em altas pressões (80 - 100 MPa) apresentaram elevada pureza e cristalinidade. Cai *et al.*, (2008) produziram nano pós de ZnO pelo método solvotérmico usando autoclave na temperatura de 180°C. O tamanho do pó de ZnO sintetizado foi de aproximadamente 35 nm.

### 3.5.4 Processamento soloquímico

O processamento soloquímico é um método novo para a produção de óxido de zinco nanocristalino. A síntese dos nanocristais é realizada em um reator contendo uma solução aquosa aquecida em uma temperatura adequada. Nesta solução é gradualmente adicionada uma solução fria (normalmente à temperatura ambiente) contendo um complexo de zinco (precursor). Com a adição gradual desta solução precursora no reator, uma reação de decomposição do complexo imediatamente é iniciada, desencadeando a nucleação dos nanocristais de ZnO (Vaezi e Sadrnezhaad, 2007).

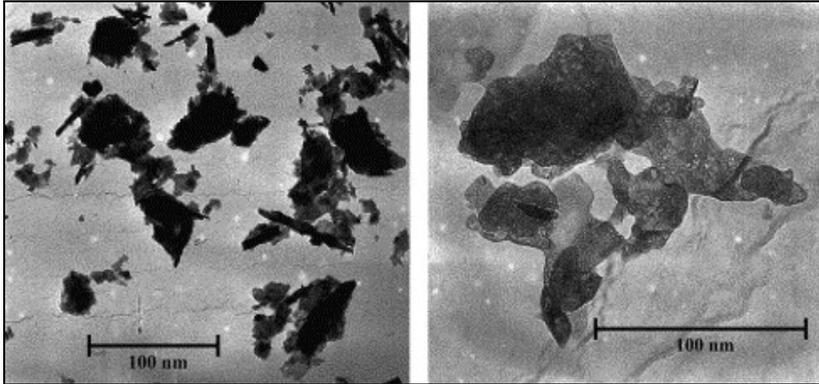
Soluções de sais inorgânicos podem ser usadas como precursores para a preparação de ZnO por este processo. Comparado com outras técnicas, este método apresenta como vantagens a produção de nanoestruturas em um curto tempo de reação e em temperaturas relativamente baixas (Gusatti *et al.*, 2010).

Este método também pode ser utilizado para a produção de outros óxidos tais como  $Mn_2O_3$  e NiO. A tecnologia soloquímica ainda pode ser utilizada eficientemente na produção de nanocompósitos óxidos, com tamanho e morfologia uniformes (Vaezi e Sadrnezhaad, 2007).

De acordo com Vaezi (2008), na literatura está disponível um volume grande de trabalhos sobre a síntese de óxidos, porém pouquíssima atenção vem sendo dada a síntese soloquímica destes materiais. Além das publicações do nosso grupo de trabalho (Gusatti *et al.*, 2009; Gusatti *et al.*, 2010), apenas o trabalho de Vaezi e Sadrnezhaad (2007) envolvendo a produção de nanoestruturas de ZnO pela técnica soloquímica está disponível na literatura.

Vaezi e Sadrnezhaad (2007) formaram uma solução contendo o complexo de zinco com os seguintes reagentes: cloreto de zinco, hidróxido de amônio e um aditivo apropriado não especificado. O pó de  $ZnCl_2$ , previamente seco e moído, foi adicionado a uma solução aquosa de  $NH_4OH$  para produzir o complexo de zinco. O  $NH_4OH$  concentrado foi gradualmente adicionado em um recipiente até a formação de um precipitado branco de hidróxido de zinco. A solução transparente formada foi diluída em água deionizada e misturada com uma segunda solução contendo um aditivo a  $100^\circ C$  para produzir um nano pó de ZnO. O material foi lavado com etanol e seco a  $60^\circ C$  em estufa por várias horas. O pó produzido apresentou tamanho de partícula médio de 45,3 nm. Já a morfologia apresentada pelas partículas foi do tipo alongada, como mostra a figura 7.

Devido à simplicidade, versatilidade e baixo custo, o método soloquímico é um processo extremamente viável para a produção industrial de nanocristais de ZnO. Esta rota tem a vantagem de obter pós com elevada cristalinidade e pureza, sem a necessidade de tratamentos térmicos adicionais para melhorar a estabilidade e a reprodutibilidade de seus parâmetros estruturais (Vaezi e Sadrnezhad, 2007; Gusatti *et al.*, 2010).



**Figura 7.** Micrografias do nano pó de ZnO sintetizado por Vaezi e Sadrnezhad (2007).

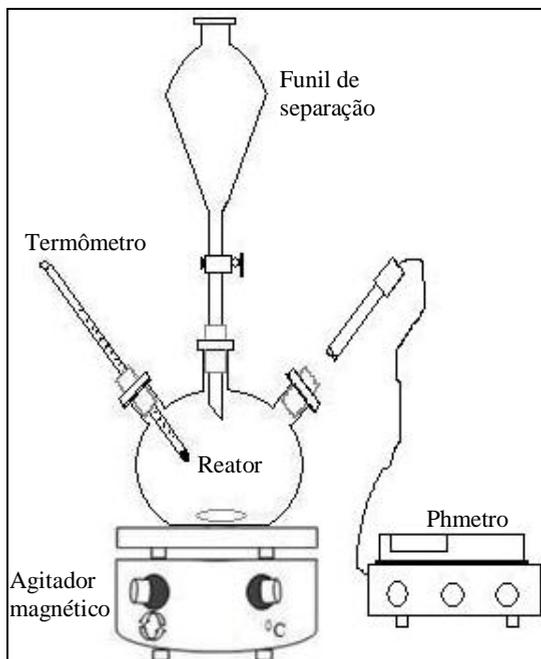
## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, o procedimento experimental para a obtenção de nanocristais de ZnO é apresentado. A estratégia de síntese proposta, empregando o processamento soloquímico convencional, é estudada com os precursores  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnCl}_2$ . São utilizadas concentrações e temperaturas de reação diferentes para analisar a influência destas variáveis nas características dos nanocristais de ZnO sintetizados. As temperaturas de reação empregadas (50°C, 70°C e 90°C) são menores do que a usada na obtenção de nanocristais de ZnO pelo processamento soloquímico proposto na literatura. Adicionalmente, uma breve descrição das técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia Raman é realizada neste capítulo.

### 4.1 Unidade experimental

Dentre as técnicas conhecidas para a produção de ZnO nanoestruturado, a escolhida neste trabalho é a soloquímica. Esta técnica é simples, atrativa e possibilita a preparação de materiais nanocristalinos com elevada qualidade, em um período de reação curto e em temperaturas mais baixas do que as utilizadas por outras técnicas (Gusatti *et al.*, 2010). Além disso, possibilita que a produção dos nanocristais seja realizada em larga escala (Vaezi e Sadrnezhaad, 2007). A estratégia de síntese proposta emprega algumas das etapas do processamento soloquímico convencional e a obtenção de nanocristais de ZnO é realizada a partir de novos reagentes e de novas condições experimentais.

A unidade experimental utilizada neste trabalho é composta basicamente por um reator encamisado (balão de destilação com três saídas), um agitador magnético com controle de temperatura e agitação, um funil de separação, bomba de vácuo para filtração, termômetro, pHmetro, funil de büchner, kitassato, barra magnética, rolas de silicone, almofariz de ágata e estufa para secagem do material. Assim, a unidade experimental de obtenção dos nanocristais de ZnO requerida pelo método de síntese proposto é constituída por aparatos simples e relativamente baratos. A figura 8 mostra esquematicamente a unidade principal usada para a síntese dos nanocristais de ZnO.



**Figura 8.** Esquema da unidade experimental de obtenção dos nanocristais de ZnO.

## 4.2 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados na síntese dos nanocristais de ZnO neste trabalho foram adquiridos no mercado nacional e estão listados na tabela 2. A produção das amostras de ZnO foi realizada a partir de uma solução alcalina (NaOH) aquecida e outra solução contendo o complexo de zinco ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{ZnCl}_2$ ) que foi denominada de solução precursora. Todos os reagentes são de grau analítico e foram usados sem purificação adicional.

**Tabela 2.** Lista de reagentes usados na síntese dos nanocristais de ZnO.

Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Cloreto de zinco	$\text{ZnCl}_2$	NUCLEAR	96
Nitrato de zinco hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	CAAL	96
Hidróxido de sódio	NaOH	VETEC	99

### 4.3 Síntese dos nanocristais de ZnO

Este trabalho busca a obtenção de nanocristais de ZnO em temperaturas mais baixas do que aquelas empregadas por outras técnicas, inclusive, daquela usada por Vaezi e Sadrnezhad (2007) no processamento soloquímico convencional. Deste modo, as temperaturas de reação escolhidas foram 50°C, 70°C e 90°C.

A síntese dos nanocristais de ZnO empregando a técnica soloquímica foi realizada com os precursores  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnCl}_2$  em diferentes concentrações (0,3 M, 0,5 M e 0,7 M). O procedimento experimental para a obtenção dos nanocristais de ZnO é idêntico para os dois precursores, modificando apenas a concentração do precursor e a temperatura da solução alcalina (ou temperatura de reação) usadas em cada experimento.

#### 4.3.1 Procedimento experimental

Neste trabalho, a solução alcalina foi preparada pela dissolução do NaOH em água deionizada, na temperatura ambiente. A concentração desta solução foi fixada em 1,0 M. Esta solução foi colocada no reator (balão de destilação com três saídas) encamisado e aquecida até a temperatura de reação desejada (50°C, 70°C ou 90°C), sob agitação constante. O aquecimento foi realizado em um agitador magnético com controle de temperatura e de agitação.

A solução precursora na concentração desejada (0,3 M, 0,5 M ou 0,7 M) foi preparada pela dissolução do precursor ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{ZnCl}_2$ ) em água deionizada, na temperatura ambiente. Esta solução foi colocada em um funil de separação, onde fica armazenada até ser transferida ao reator.

Um aparelho medidor de pH, um termômetro e um funil de separação foram acoplados nos orifícios do reator usado para a síntese (Fig. 9). O termômetro e o funil de separação foram fixados no reator com rolhas de silicone e permanecem acoplados ao reator durante todo o período da síntese. O último orifício foi vedado com rolha e é usado para medição do pH do meio reacional. O uso deste reator permite o acompanhamento constante da temperatura, o que garante que a síntese ocorra nas condições desejadas. O acompanhamento da temperatura é fundamental e indica o momento ideal para início da adição do precursor dentro do reator. Outra vantagem do uso desta unidade experimental é a minimização de perdas por evaporação da solução durante a síntese, principalmente em temperaturas mais elevadas.



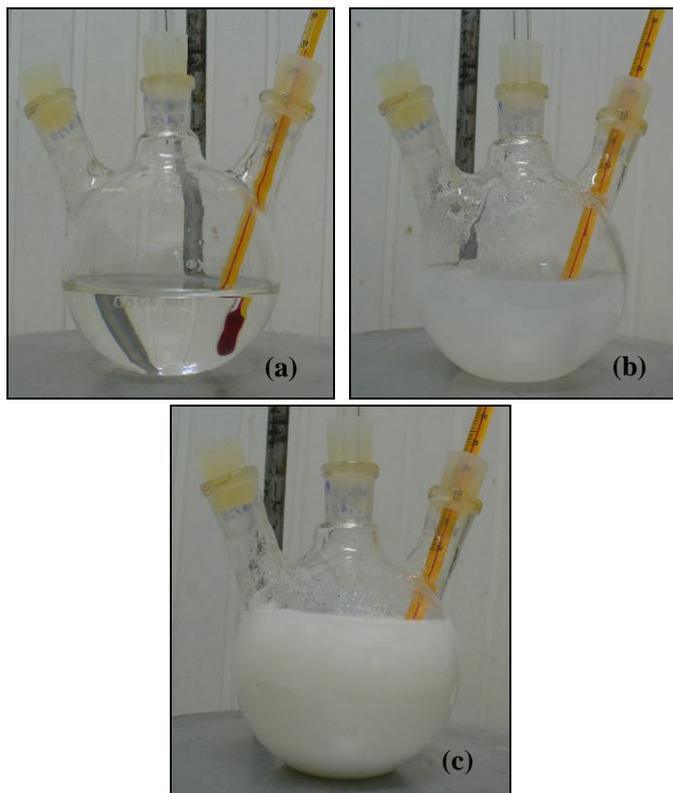
**Figura 9.** Unidade experimental de obtenção dos nanocristais de ZnO.

Quando a solução alcalina atinge a temperatura desejada, a solução precursora (na temperatura ambiente) é adicionada lentamente (gotejada) no reator durante 1 hora (tempo arbitrário), sob agitação vigorosa. Nesta etapa, aproximadamente 1,65 mL da solução precursora são adicionados por minuto no reator. Com o início do gotejamento, é notada uma queda da temperatura da mistura reacional, que é mais acentuada nas sínteses efetuadas em temperaturas mais elevadas, devido à diferença de temperatura entre as soluções alcalina e precursora. Após um período aproximado de 15 minutos, a temperatura do meio reacional retorna ao valor escolhido e, ao estabilizar, não sofre modificações com a adição continuada da solução precursora dentro do reator.

O gotejamento da solução precursora causa a imediata mudança de cor da solução de mistura, que passa de transparente para branca. Esta mudança na coloração da mistura reacional é um indicativo da formação dos nanocristais de ZnO (Fig. 10).

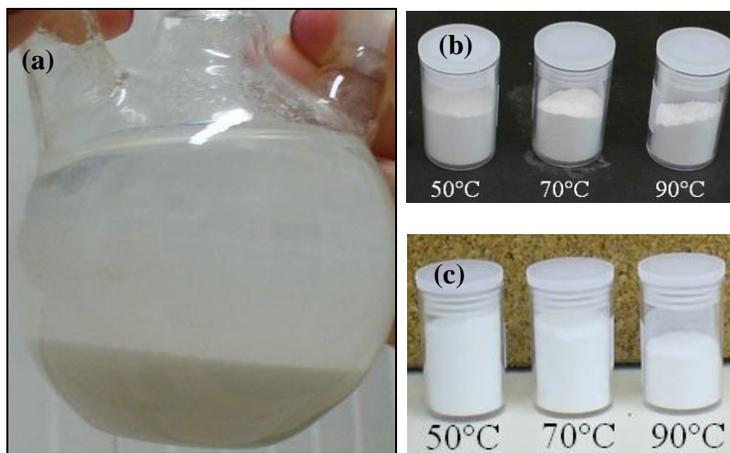
A suspensão formada com o término do gotejamento da solução precursora foi mantida no reator por 2 horas (tempo arbitrário), sob agitação magnética constante e vigorosa, na temperatura de reação escolhida. O valor do pH das suspensões ficou em torno de 12, 7,0 e 6,5 em todas as temperaturas de reação avaliadas com o precursor nitrato de zinco hexahidratado nas concentrações de 0,3 M, 0,5 M e 0,7 M, respectivamente. Já para as suspensões obtidas com 0,3 M, 0,5 M e 0,7

M de  $\text{ZnCl}_2$ , o pH medido em todas as temperaturas de reação foi de aproximadamente 14, 10 e 7, respectivamente.



**Figura 10.** Cor da solução: (a) solução transparente, (b) início do gotejamento e (c) suspensão branca formada com o fim do gotejamento.

Após 2 horas de reação, o precipitado branco depositado no fundo do reator (Fig. 11(a)) foi separado da solução de mistura por filtração a vácuo. O material foi lavado com 250 mL de água deionizada e, em seguida, colocado em estufa à vácuo para secagem. A temperatura de secagem foi de  $65^\circ\text{C}$  e o material permaneceu na estufa por cerca de 5 horas. Depois de secas, as amostras foram desagregadas em almofariz de ágata. As figuras 11(b) e 11(c) mostram algumas das amostras finais obtidas com os precursores  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnCl}_2$ , respectivamente. É interessante observar a coloração branca das amostras, que é típica do material  $\text{ZnO}$  (Barros *et al.*, 2006).



**Figura 11.** (a) Precipitado final formado após a reação. Coloração das amostras obtidas com (b)  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e (c)  $\text{ZnCl}_2$ .

#### 4.4 Técnicas de caracterização das amostras

Este tópico descreve as técnicas experimentais usadas na caracterização das amostras produzidas neste trabalho. A estrutura cristalina das amostras em pó secas é determinada por DRX. A confirmação da estrutura cristalina das amostras é efetuada através de espectroscopia Raman. O cálculo do tamanho de cristalito médio é realizado pela equação de Scherrer, a partir dos resultados de DRX. Um microscópio eletrônico de transmissão é usado para determinar a morfologia e estimar o tamanho das partículas produzidas. A seguir, uma breve descrição das técnicas utilizadas na caracterização das amostras será apresentada.

##### 4.4.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma excelente técnica para extrair dados de materiais cristalinos, além de ser muito útil no estudo de materiais amorfos. Características como rapidez e a não destruição das amostras tornam a difração de raios X uma técnica versátil na caracterização de materiais. Esta é uma técnica de caracterização simples, que fornece informações sobre a estrutura cristalina dos sólidos, tais como parâmetros de rede, tamanho e orientação dos cristais (Padilha e Filho, 2004).

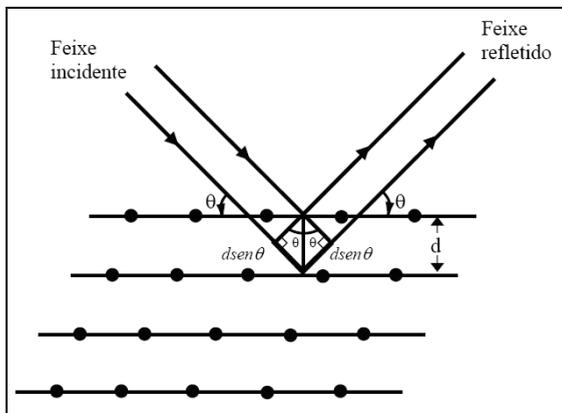
A difração de raios X é um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética e a matéria ordenada. No material cristalino, a seqüência ordenada e periódica de átomos pode ser observada como um conjunto de planos denominados planos cristalográficos.

Para que a difração de raios X aconteça, o comprimento de onda do feixe incidente deve ser da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material a ser analisado. Quando os raios X incidem no material eles são desviados em todas as direções pela estrutura cristalina. Em algumas direções, as ondas espalhadas sofrem interferências destrutivas, resultando em mínimos de intensidade e em outras as ondas espalhadas sofrem interferências construtivas, resultando em máximos de intensidade (Cullity, 1978; Padilha e Filho, 2004).

A lei de Bragg estabelece que dois feixes de raios X, paralelos entre si, incidindo sobre dois planos paralelos separados por uma distância  $d$  e percorrendo uma distância  $2d\text{sen}\theta$ , propiciam interferência construtiva quando a diferença do caminho percorrido for um número inteiro do comprimento de onda da radiação  $\lambda$  (Fig. 12). O ângulo de incidência do feixe  $\theta$  é convencionalmente medido em relação ao plano de reflexão. A lei de Bragg pode ser representada matematicamente pela equação 7:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (7)$$

onde  $n$  é a ordem de difração,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X,  $d$  é a distância interplanar do cristal em estudo e  $\theta$  é o ângulo de difração (Cullity, 1978).



**Figura 12.** Representação gráfica da Lei de Bragg (Cullity, 1978).

Assim, submetendo uma amostra cristalina a raios X de um determinado comprimento de onda e traçando um diagrama (difratograma) com a intensidade da radiação difratada em função do ângulo de incidência, obtém-se, através dos máximos de difração, um conjunto de distâncias entre planos cristalinos, que é característico da substância cristalina que lhe deu origem. Por comparação destes valores com os de tabelas contendo dados conhecidos (padrões) é possível identificar as fases cristalinas presentes na amostra. Além disso, o tamanho de cristalito (domínio coerente de difração -  $L$ ) pode ser calculado a partir da largura a meia altura dos picos de difração pela equação de Scherrer, dada por (Eq. 8):

$$L = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (8)$$

onde  $\beta$  é a largura da linha de difração medida a meia altura de sua intensidade máxima (radianos),  $\lambda$  é comprimento de onda da radiação incidente,  $L$  é o tamanho do cristalito,  $k$  é uma constante que depende da forma dos cristalitos com valores próximos a um e  $\theta$  é o ângulo de Bragg (radianos) (Cullity, 1978). Investigar a orientação preferencial dos cristalitos em materiais sólidos policristalinos é muito importante, uma vez que ela determina algumas propriedades específicas dos materiais (Cullity, 1978).

O tamanho dos cristalitos descreve a escala de comprimento acima da qual os átomos dentro de uma partícula estão ordenados (Ifeacho, 2008). Uma partícula, mesmo parecendo um cristal perfeito, pode ser composta por vários cristalitos (Araujo e Santos-Filho, 2008; Ferreira, 2006). O tamanho de partícula engloba tanto o tamanho do cristalito quanto as camadas amorfas (Ifeacho, 2008).

A microdeformação nos cristais contribui para o alargamento dos picos de difração. Porém, a dificuldade em separar corretamente sua contribuição dos outros fatores causadores de alargamento, como o tamanho de cristalito e a largura de linha (resolução) instrumental, faz com que a microdeformação seja negligenciada em grande parte dos estudos envolvendo a determinação do tamanho de cristalito por difração de raios X, inclusive pela fórmula de Scherrer (Arias, 2007).

Neste trabalho, o emprego da técnica de DRX tem como finalidade principal a determinação da estrutura cristalina das amostras obtidas com  $ZnCl_2$  e  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , nas diferentes condições experimentais empregadas. As medidas de DRX foram realizadas com o difratômetro PanAnalytical X'pert PRO Multi-Purpose usando como

radiação incidente Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ), na faixa de 27 até 70 graus. O equipamento opera com um potencial de 40 kV e 30 mA de corrente elétrica. A variação  $2\theta$  é empregada com um passo de 0,05 graus e passo de tempo de 1 segundo.

A estrutura das amostras é determinada por comparação entre os difratogramas experimentais e os dados cristalográficos catalogados em *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD, 2007) para o ZnO. Os dados de DRX são usados também para verificar a presença de impurezas nos materiais produzidos e para calcular o tamanho de cristalito médio das amostras pela equação de Scherrer.

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X (LDRX) do Departamento de Física da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), com a colaboração do Professor Dr. Carlos E. M. Campos, que disponibilizou o difratômetro de raios X, possibilitando a caracterização das amostras sintetizadas neste trabalho.

#### **4.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Com o surgimento dos materiais nanométricos, novas técnicas de caracterização foram projetadas e implementadas, tais como a microscopia eletrônica de transmissão. O microscópio eletrônico de transmissão é um dos principais instrumentos de pesquisa na área de caracterização de materiais, devido ao seu grande poder de resolução que pode atingir a faixa de resolução atômica (Herbst *et al.*, 2004; Morais, 2002).

Nesta técnica, um feixe de elétrons acelerado por alta tensão atravessa e interage com a amostra. As diversas interações feixe-amostra são caracterizadas por choques elásticos e inelásticos que constituem a essência do mecanismo de contraste para formação da imagem. Em eventos de espalhamento elástico, os elétrons não perdem energia ao interagir com os núcleos atômicos dos elementos que constituem a amostra. Já em fenômenos de espalhamento inelástico, o choque de elétrons do feixe com os elétrons da amostra resulta em perda de energia do feixe para a amostra. Os elétrons que atravessam a amostra formam a imagem microscópica. As amostras usadas devem ser parcialmente transparentes ao feixe de elétrons, sendo que sua espessura está limitada pela energia do feixe utilizado (Rezende, 2007).

O microscópio eletrônico de transmissão convencional consiste de uma fonte de elétrons, um sistema de iluminação, um sistema formador da imagem, um sistema para visualização e registro da

imagem, um sistema de vácuo e um sistema de alimentação de corrente e de alta voltagem. O feixe de elétrons é emitido de um canhão eletrônico por emissão termiônica em um filamento (que pode ser de tungstênio ou hexaboreto de lantânio) ou por emissão de campo, e acelerado num tubo de alta tensão. O sistema de iluminação, localizado no topo da coluna do microscópio, é composto pelo canhão de elétrons e por um conjunto de lentes condensadoras. Este sistema é responsável pelo controle da intensidade e das dimensões da área iluminada pelo feixe de elétrons na amostra e do ângulo de convergência do feixe sobre a mesma. O sistema formador de imagem é composto por lentes condensadoras (que fazem parte do sistema de iluminação), lente objetiva e lentes intermediárias ou projetoras. A lente objetiva, a mais complexa do equipamento, é responsável pela formação da imagem intermediária, determinando a sua resolução, o contraste e os detalhes microestruturais. Esta imagem formada pela lente objetiva é ampliada pelas lentes ou conjuntos de lentes intermediárias ou projetoras. A interação do feixe com a amostra, a partir dos vários mecanismos de contraste, irá formar a imagem de microscopia eletrônica de transmissão, que pode ser observada na tela fluorescente localizada no final da coluna do microscópio (Goldstein, 1992; Morais, 2002). Os microscópios eletrônicos de transmissão convencionais atuam em faixas de tensão entre 50 e 200 kV, os de tensão intermediária entre 200 e 600 kV e existem ainda os de alta tensão, que podem chegar até 2000 kV (Rezende, 2007).

Uma amostra para ser analisada no MET deve ser capaz de suportar o alto vácuo no interior da coluna, não ser danificada pelo feixe de elétrons e sua estrutura não deve ser alterada durante a preparação. Neste trabalho, soluções foram formadas com a diluição de uma pequena quantidade de cada amostra em álcool isopropílico com auxílio de ultra-som. As amostras para análise no MET foram preparadas depositando uma gota destas soluções em grades de cobre revestidas com uma película de carbono, adquiridas comercialmente. As grades preparadas foram colocadas em estufa para completa evaporação do solvente e posterior análise no microscópio eletrônico de transmissão.

Para todas as amostras, o diâmetro e o comprimento das partículas foram medidos com base nas imagens de MET, com a ajuda do programa *Image J Launcher* (Broken Symmetry Software). A partir destas medidas, histogramas de distribuição de tamanhos foram construídos no programa *Origin*. Para gerar os histogramas, a contagem percentual dos tamanhos encontrados foi obtida da seguinte maneira: [(Número de partículas com determinada faixa de tamanho / Número

total de partículas medidas) \* 100]. Em todas as imagens, somente as partículas que foram observadas na sua totalidade tiveram seus comprimentos medidos e participaram dos cálculos de comprimento de partícula médio, independentemente da orientação das mesmas. Todos os diâmetros identificados nas imagens foram medidos para estimativa do diâmetro médio das partículas, independentemente da inteireza do seu comprimento. Por razões de aglomeração e ausência de inteireza das partículas nas imagens obtidas por MET, não foi possível medir a mesma quantidade de partículas para os cálculos de diâmetro e comprimento médios para todas as amostras sintetizadas.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão das amostras formadas neste trabalho foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. O microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 1011, utilizado neste trabalho, opera numa tensão de aceleração de 100 kV e fornece imagens de baixa resolução. As imagens de alta resolução foram obtidas no MET JEM 2100, operando numa tensão de aceleração de 200 kV.

#### 4.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional de alta resolução que fornece rapidamente informações químicas e estruturais da maioria dos materiais, permitindo sua identificação. Esta técnica é muito utilizada por não danificar a amostra. A espectroscopia Raman traz informações sobre a simetria dos fônons do centro da zona de Brillouin de materiais cristalinos e também possibilita estimar a densidade de estados vibracionais do material através do espalhamento multifônons (Bauer e Richter, 1996).

A espectroscopia Raman está baseada no fato de que quando uma radiação eletromagnética interage com um meio material existe a possibilidade de que haja dois tipos de espalhamento: espalhamento Rayleigh - elástico, onde a maior parte da luz espalhada pode ter a mesma frequência que a luz incidente, e o espalhamento Raman - inelástico, onde a radiação espalhada possui energia menor (*stokes*) ou maior (*anti stokes*) que a incidente.

Do ponto de vista energético, o processo de espalhamento Raman pode ser descrito como a transição de uma molécula do estado fundamental para um estado vibracional excitado, acompanhada por uma absorção simultânea de um fóton incidente e emissão de um fóton espalhado. A luz Raman espalhada pode ser coletada por um

espectrômetro, onde sua intensidade é mostrada em função da mudança de frequência (deslocamento Raman). Visto que cada amostra possui seu próprio conjunto vibracional molecular, o espectro Raman de uma amostra em particular consistirá de uma série de picos, cada qual deslocado pela frequência vibracional característica de cada molécula, identificando-a. O deslocamento Raman é frequentemente medido em  $\text{cm}^{-1}$ , uma unidade que relaciona a mudança de frequência da luz espalhada em relação à frequência da luz incidente (Souza *et al.*, 2003).

O deslocamento e a forma do pico Raman podem apresentar modificações quando o tamanho do material está na escala nanométrica. Quanto menor o nanocristal, maior é o deslocamento e mais largos são os espectros Raman. Além do deslocamento no pico Raman, devido ao efeito de confinamento de fônons, há a possibilidade de deslocamentos devido à tensão (stress) na superfície dos nanocristais. Esta tensão aumenta quando a largura de linha dos espectros aumenta, ou seja, quanto menor o nanocristal maior será a influência da tensão em sua superfície (Wei *et al.*, 2007; Anastassakis *et al.*, 1970, Yang *et al.*, 1994).

As amostras sintetizadas neste trabalho foram analisadas por espectroscopia Raman para auxiliar na caracterização estrutural das mesmas. Os espectros Raman foram obtidos usando um instrumento Renishaw Invia micro-Raman equipado com laser de  $\text{Ar}^+$  com um comprimento de excitação de  $\lambda = 514,5$  nm. As amostras foram analisadas utilizando um microscópio óptico Leica com aumento de 30x. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no Laboratório de Materiais (LABMAT) do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC.

## 6. CONCLUSÃO

Este trabalho de doutorado propôs um método soloquímico modificado para a produção de nanocristais de ZnO. Além disso, contribuiu com um maior conhecimento deste processamento e do mecanismo de formação dos nanocristais sintetizados soloquimicamente.

Os nanocristais de ZnO foram produzidos com êxito pelo método proposto com 0,3 M, 0,5 M e 0,7 M de nitrato de zinco hexahidratado em temperaturas de reação moderadas. As sínteses realizadas com ZnCl<sub>2</sub> também foram satisfatórias na obtenção de nanoestruturas de ZnO, com exceção das amostras preparadas usando alta concentração deste precursor.

A mudança de cor da solução de mistura indicou a formação dos nanocristais de ZnO imediatamente após o início da adição gradual da solução precursora no reator contendo a solução alcalina aquecida. Os resultados de difração de raios X mostraram que somente a estrutura cristalina hexagonal wurtzita típica do ZnO foi obtida nas amostras produzidas com 0,3 M (ambos os precursores), 0,5 M (ambos os precursores) e 0,7 M (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) nas temperaturas de 50°C, 70°C e 90°C, indicando a eficiência do método soloquímico proposto nestas condições experimentais. O aumento da concentração do precursor ZnCl<sub>2</sub> para 0,7 M formou, além de óxido de zinco, os cristais de Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

A partir dos resultados de difração de raios X, o tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer. O diâmetro e comprimento médios das partículas de ZnO formadas foram extraídos das imagens de MET. Os resultados de tamanho de cristalito foram maiores do que os diâmetros estimados a partir das micrografias, para ambos os precursores usados.

Tanto o tamanho de cristalito médio quanto o diâmetro médio das partículas obtidas com o precursor Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (em todas as concentrações) foram maiores na temperatura de 70°C. As amostras obtidas com este precursor apresentaram a tendência de redução do tamanho de cristalito e do diâmetro médios com o aumento da concentração de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

As amostras sintetizadas com 0,3 M e 0,5 M de ZnCl<sub>2</sub> possuem tamanho de cristalito e diâmetro médios maiores em 50°C. Estas amostras apresentaram a tendência de redução do tamanho de cristalito e

diâmetro médios com o aumento da temperatura de reação e de aumento com o aumento da concentração do precursor.

A redução do diâmetro médio das partículas com o aumento da temperatura de reação (para o caso das amostras obtidas com  $\text{ZnCl}_2$ ) e com o aumento da concentração do precursor (para o caso das amostras obtidas com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) pode ser explicada em função da etapa de nucleação dos nanocristais. Quanto maior a temperatura de reação ou a concentração de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mais rápida é a taxa de nucleação, resultando em nanocristais com tamanho final pequeno. Quanto menor a temperatura de reação ou a concentração do  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mais lenta é a taxa de nucleação e, conseqüentemente, os nanocristais formados possuem tamanho final grande.

A caracterização por microscopia eletrônica de transmissão mostrou que as partículas sintetizadas com ambos os precursores em  $50^\circ\text{C}$  e  $70^\circ\text{C}$  possuem predominantemente a morfologia do tipo bastão. Em  $90^\circ\text{C}$  (ambos os precursores), o comprimento médio das partículas sintetizadas com 2 horas de reação se aproxima do seu diâmetro médio e, por isso, nanobastões e nanoprismas tridimensionais foram observados nas imagens de MET. Diâmetro e comprimento médios próximos também foram encontrados nas partículas obtidas com 0,5 M de cloreto de zinco em  $70^\circ\text{C}$ , sendo a temperatura de reação mais baixa a formar nanobastões tridimensionais neste trabalho. As imagens de MET de alta resolução dos nanobastões obtidos com ambos os precursores mostraram que o ZnO sintetizado é monocristalino.

O modelo de crescimento proposto para explicar o efeito da concentração nas nanoestruturas formadas com  $\text{ZnCl}_2$ , crescidas preferencialmente na direção  $[0\bar{1}10]$ , foi baseada em estudos publicados na literatura e envolveu a limitação do plano (0001) da estrutura wurtzita do ZnO pelos íons  $\text{Cl}^-$ . A rápida cinética de hidroxilação, causada pela alta concentração de  $\text{ZnCl}_2$ , é outro possível fator determinante da mudança na direção de crescimento do nanocristal de ZnO. Este modelo de crescimento foi confirmado pela formação das nanoestruturas de ZnO crescidas preferencialmente na direção  $[0001]$  quando o precursor usado não possui Cl em sua composição, como é o caso do  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , mesmo em altas concentrações. Estes resultados indicaram que o tipo de precursor empregado na síntese influencia a direção de crescimento dos nanocristais de ZnO.

As micrografias das amostras sintetizadas com 0,7 M de  $\text{ZnCl}_2$  também mostraram a morfologia do tipo bastão para a fase ZnO formada em  $70^\circ\text{C}$ . Isto demonstra que, apesar de modificar a

composição do material sintetizado, a alta concentração do precursor não alterou a morfologia das partículas do ZnO produzidas.

Os espectros Raman das amostras foram bem explicados pelos modos ópticos do ZnO disponíveis na literatura, confirmando que os nanocristais de ZnO sintetizados neste trabalho possuem a estrutura hexagonal wurtzita. O aumento da largura de linha e a redução da intensidade das linhas Raman com o aumento da temperatura de reação mostraram uma forte correlação com a redução do tamanho de cristalito.

No presente trabalho foi demonstrado que nanobastões de ZnO bidimensionais, além de nanobastões e nanoprismas 3D, foram obtidos com sucesso em temperaturas de reação relativamente baixas pelo processamento soloquímico. O método desenvolvido é simples, possibilita a obtenção de nanoestruturas de ZnO (com exceção das sínteses realizadas com 0,7 M de  $\text{ZnCl}_2$ ) em poucas horas de processamento e com aparatos experimentais simples e de baixo custo. Além disso, o método oferece controle das propriedades estruturais dos nanocristais de ZnO através da escolha apropriada da temperatura da reação e da concentração do precursor. Estas duas variáveis possibilitam que nanocristais de ZnO diferenciados sejam preparados para atender as diversas aplicações tecnológicas deste material.



## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahsanulhaq, Q., Kim, S.H., Kim, J.H., Hahn, Y.B., Structural properties and growth mechanism of flower-like ZnO structures obtained by simple solution method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 3483-3489, 2008.

Al-Hilli, S.M., Willander, M., Optical properties of zinc oxide nanoparticles embedded in dielectric medium for UV region: Numerical simulation. **J. Nanoparticle Res.**, v. 8, p. 79-97, 2006.

Alim, K.A., Fonoberov, V.A., Shamsa, M., Balandin, A. A., Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. **J. Appl. Phys.**, v. 97, p. 124313.1-5, 2005.

Alivisatos, A.P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **J. Phys. Chem.**, v. 100, n. 31, p. 13226-13239, 1996.

Anastassakis, E., Pinczuk, A., Burstein, E., Pollak, F.H., Cardona, M., Effect of static uniaxial stress on the Raman spectrum of silicon. **Solid State Commun.**, v. 8, p. 133-138, 1970.

Araujo, T.S., Santos-Filho, J.B., **Hidroxiapatita pura e dopada com Cr<sup>3+</sup>**, 1ª edição, Aracaju, 2008.

Arguello, C.A., Rousseau, D.L., Porto, S.P.S., First-Order Raman effect in wurtzite-type crystals. **Phys. Rev.**, v. 181, p. 1351-1363, 1969.

Arias, S.E.G., Nanoestruturas de ZnO altamente luminescentes: síntese e caracterização. **Dissertação de Mestrado**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

Barros, T.S., Barros, B.S., Costa, A.C.F.M. , Gama, L., Preparação de ZnO via reação de combustão utilizando diferentes condições de aquecimento. **17º CBECIMat**, Foz do Iguaçu, PR, 2006.

Bauer, G.; Richter, W. **Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers**, Springer, Berlim, p. 429, 1996.

Bedja, I., Kamat, P.V.; Capped semiconductors colloids - synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO<sub>2</sub>-capped SnO<sub>2</sub> nanocrystallites. **J. Phys.Chem.**, v. 99, p. 9182-9188, 1995.

Buonsanti, R., Eterostrutture nanocristalline a base di ossido di titanio e ossido di ferro. **Tese de Doutorado**, Universita' Degli Studi di Bari, Itália, 2005.

Brus, L., Electronic wave function in semiconductor clusters: experiment and theory. **J. Phys. Chem.**, v. 90, p. 2555-2560, 1986.

Cai, K.F., He, X.R., Zhang, L.C., Fabrication, properties and sintering of ZnO nanopowder. **Materials Letters**, v. 62, p. 1223-1225, 2008.

Caiut, R.C.K., Preparação pelo processo sol-gel de pós redispersáveis, filmes finos densos e materiais mesoporosos de óxido de titânio. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, SP, 2006.

Calleja, J.M., Cardona, M., Resonant Raman scattering in ZnO. **Phys. Rev. B**, v.16, p. 3753-3761, 1977.

Callister, W.D., **Material science and engineering: an introduction**, 7ª edição, Ed. New York: J. Wiley, p. 871, 2007.

Castro, W.C., Transformações estruturais em xerogéis de sílica tratados termicamente. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2005.

Chatterjee, A.P., Mitra, P., Mukhopadhyay, A.K., Chemically deposited zinc oxide thin film gas sensor. **J. Mater. Sci.**, v. 34, p. 4225-4231, 1999.

Chen, D., Jiao, X., Cheng, G., Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with different morphologies. **Solid State Communications**, v. 113, p. 363-366, 2000.

Chen, Y., Yu, R., Shi, Q., Qin, J., Zheng, F., Hydrothermal synthesis of hexagonal ZnO clusters. **Materials Letters**, v. 61, p. 4438-4441, 2007.

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**, v.2.3, p. 14-19, 2007.

Couto, G.G., Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2006.

Cullity, B. D., **Elements of X-Ray Diffraction**, 2ª edição, Ed. Reading: Addison-Wesley, p. 555, 1978.

Cushing, B.L., Kolesnichenko, V.L., O'Connor, C.J., Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chem. Rev.**, v.104, p. 3893-3946, 2004.

Decremps, F., Pellicer-Porres, J., Saitta, A.M., Chervin, J.C., Polian, A., High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 092101.1-4, 2002.

Dias, C.A.C.M., Paes-Jr, H.R., Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. **Revista Matéria**, v. 11, n.º. 3, p. 267-272, 2006.

Dirote, E.V., **Focus on nanotechnology research**. Ed. Nova Science Publisher, p. 221, 2004.

Du, J., Liu, Z., Huang, Y., Gao, Y., Han, B., Li, W., Yang, G., Control of ZnO morphologies via surfactants assisted route in the subcritical water. **Journal of Crystal Growth**, v. 280, p. 126-134, 2005.

Duan, J-X., Wang, H., Huang, X-T., Synthesis and characterization of ZnO ellipsoid-like nanostructures. **Chin. J. Chem. Phys.**, v. 20, n. 6, p. 613-618, 2007.

Dulub, O., Boatner, L.A., Diebold, U., STM study of the geometric and electronic structure of ZnO (0001)-Zn, (000 $\bar{1}$ )-O, (10 $\bar{1}$ 0), and (1120) surfaces. **Surface Science**, v. 519, p. 201-217, 2002.

Dutta, J., Warad, H., Suhane, A., Boontongkong, Y., Thanachayanont, C., Colloidal synthesis of semiconductor nanoparticles. **MSAT III Conference**, Bangkok, p. 16-18, 2004.

El-Sayed, M. A., Small is different: shape-, size-, and composition-dependent properties of some colloidal semiconductor nanocrystals. **Acc. Chem. Res.**, v. 37, p. 326-333, 2004.

Ferreira, L.F., Efeito das inclusões nanométricas de zircônia na obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia. **Dissertação de Mestrado**, Universidade São Francisco, Itatiba, SP, 2006.

Filho, C.A., Síntese de materiais via sol-gel. Casos: titanato de alumínio e alumina ativada. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 1998.

Galembeck, F., Rippel, M.M., Nanocompósitos poliméricos e nanofármacos: fatos, oportunidades e estratégias. **Parcerias Estratégicas**, Brasília, DF, n° 18, p. 41-60, 2004.

Gleiter, H., Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Acta Mater.**, v. 48, p. 1-29, 2000.

Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Romig Jr., A.D., Lyman, C.E., Fiori, C., Lifshin, E., **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. 2<sup>a</sup> ed., Plenum Press: New York, p. 820, 1992.

Gusatti, M., Rosário, J. A., Barroso, G. S., Campos, C. E. M., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Synthesis of ZnO nanostructures in low reaction temperature. **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, p. 1017-1021, 2009.

Gusatti, M., Rosário, J. A., Campos, C. E. M., Kuhnen, N. C., Carvalho, E. U., Riella, H. G., Bernardin, A. M., Production and characterization of ZnO nanocrystals obtained by solochemical processing at different temperatures. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 10, n° 7, p. 4348-4351, 2010.

Hamedani, N.F., Farzaneh, F., Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (wurtzite) structure in water using microwave irradiation. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, v. 17, n° 3, p. 231-234, 2006.

Herbst, M.H., Macêdo, M.F., Rocco, A.M., Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área Multidisciplinar. **Quím. Nova**, v. 27, n° 6, p. 986-992, 2004.

Hong, R., Pan, T., Qian, J., Li, H., Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 119, p. 71-81, 2006.

Hu, Y., Chen, H.J., Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process, **J. Nanopart. Res.**, v. 10, p. 401-407, 2008.

Ifeacho, P. **Semi-conducting metal oxide nanoparticles from a low-pressure premixed H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flame: Synthesis and characterization**. Ed. Cuvillier Verlag Gottingen, 2008.

**Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)**, Gmelin-Institut für Anorganische Chemie and Fachinformationszentrum, FIZ, Karlsruhe, 2007.

Kaur, R., Singh, A.V., Sehrawat, K., Mehra, N.C., Mehra, R.M., Sol-gel derived yttrium doped ZnO nanostructures. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 2565-2568, 2006.

Lee, E.J.H., Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) a partir de suspensões coloidais. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2004.

Li, W-J., Shi, E-W., Zhong, W-Z., Yin, Z-W., Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 203, p. 186-196, 1999.

Liu, R., Vertegel, A.A., Bohannan, E.W., Sorenson, T.A., Switzer, J.A., Epitaxial Electrodeposition of Zinc Oxide Nanopillars on Single-Crystal Gold. **Chem. Mater.**, v. 13, p. 508-512, 2001.

Lv, S., Wang, C., Zhou, T., Jing, S., Wu, Y., Zhao, C., In situ synthesis of ZnO nanostructures on a zinc substrate assisted with mixed cationic/anionic surfactants. **J. Alloys Compd.**, v. 477, p. 364-369, 2009.

Maceti, H. Propriedades estruturais de géis obtidos a partir de sonohidrólise de TEOS e troca de fase líquida por acetona. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, SP, 2003.

Maeda, K., Sato, M., Niikura, I., Fukuda, T., Growth of 2 inch ZnO bulk single crystal by the hydrothermal method. **Semicond. Sci. Technol.**, v. 20, p. S49-S54, 2005.

Maensiri, S., Laokul, P., Promarak, V., Synthesis and optical properties of nanocrystalline ZnO powders by a simple method using zinc acetate dihydrate and poly (vinyl pyrrolidone). **Journal of Crystal Growth**, v. 289, p. 102-106, 2006.

Melo, C.P., Pimenta, M., Nanociências e nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, nº 18, p. 9-21, 2004.

Menezes, F.D., Síntese e caracterização de nanocristais luminescentes baseados em semicondutores II-VI para fins de aplicação como biomarcadores. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2006.

Moghaddam, F.M., Saeidian, H., Controlled microwave-assisted synthesis of ZnO nanopowder and its catalytic activity for *O*-acylation of alcohol and phenol. **Mater. Sci. and Eng. B**, v. 139, p. 265-269, 2007.

Moraes, R.F., Caracterização por MET do aço SAE5115 microligado ao nióbio para cementação em altas temperaturas. **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RG, 2002.

Munford, M.L., Eletrodeposição de Nanoestruturas metálicas em Silício monocristalino. **Tese de Doutorado**, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.

Murray, C.B., Kagan, C.R., Bawendi, M.G., Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. **Annu. Rev. Mater. Sci.**, v. 30, p. 545-610, 2000.

Murriello, S., Contier, D., Knobel, M., Desafios de uma exposição sobre nanociência e nanotecnologia. **Journal of Science Communication**, v. 5, n° 4, p. 1-11, 2006.

Nan, C-W., Tschope, A., Holten, S., Kliem, H., Birringer, R., Grain size-dependent electrical properties of nanocrystalline ZnO. **J. Appl. Phys.**, v. 85, n° 11, p. 7735-7740, 1999.

Nussbaum, A., **Comportamento eletrônico e magnético dos materiais**. Ed. Edgard Blucher LTDA, SP, 1973.

Özgür, Ü., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J., Morkoç, H., A comprehensive review of ZnO materials and devices. **J. Appl. Phys.**, v. 98, p. 1-103, 2005.

Padilha, F., Filho, F.A., **Técnicas de análise microestrutural**. Ed. Hemus, Brasil, 2004.

Palmer, D.W., **The semiconductors-information web-site**, 1999. Disponível em: <http://www.semiconductors.co.uk>.

Pauporte, T., Cortes, R., Froment, M., Beaumont, B., Lincot, D., Electrocrystallization of Epitaxial Zinc Oxide onto Gallium Nitride. **Chem. Mater.**, v. 14, p. 4702- 4708, 2002.

Pedroza, R.C., Espectroscopia Raman em nanocompósitos de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$  preparados pelo método sol-gel. **Dissertação de Mestrado**, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2007.

Peulon, S., Lincot, D., Mechanistic Study of Cathodic Electrodeposition of Zinc Oxide and Zinc Hydroxychloride Films from Oxygenated Aqueous Zinc Chloride Solutions. **J. Electrochem. Soc.**, v. 145, n° 3, p. 864-874, 1998.

Pillai, S.C., Kelly, J.M., McCormack, D.E., Ramesh, R., Self-assembled arrays of ZnO nanoparticles and their application as varistor materials. **J. Mater. Chem.**, v. 14 , p. 1572-1578, 2004.

Pina, K.V., Pinto, L.R., Moratori, R.B., Souza, C.G., Barbastefano, R.G., Nanotecnologia e nanobiotecnologia: estado da arte, perspectivas de inovação e investimentos. **Revista Gestão Industrial**, v. 2, n° 2, p. 111-121, 2006.

Pradhan, D., Leung, K.T. Controlled growth of two-dimensional and one-dimensional ZnO nanostructures on indium tin oxide coated glass by direct electrodeposition. **Langmuir**, v. 24, p. 9707-9716, 2008.

Rakhshani, A.E., Boron-doped ZnO films grown by successive chemical solution deposition. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v.41, p.1-6, 2008.

Rataboul, F., Nayral, C., Casanove, M-J., Maisonnat, A., Chaudret, B., Synthesis and characterization of monodisperse zinc and zinc oxide nanoparticles from the organometallic precursor  $[Zn(C_6H_{11})_2]$ . **J. of Organometallic Chemistry**, v. 643-644, p. 307-312, 2002.

Reynolds, D.C., Look, D.C., Jogai, B., Fine structure on the green band in ZnO. **Journal of Applied Physics**. v. 89, n° 11, p. 6189-6191, 2001.

Rezende, C.A., Auto-organização de nanopartículas utilizando padrões formados por transição de molhabilidade. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2007.

Riella, H.G., Martinez, L.G., Guimarães, L., Morimoto, N.I., Tensões residuais e cristalitos: definição e métodos de medidas. In: **CBECIMAT**, Águas de Lindóia, p. 732-742, 1990.

Serrano, J., Manjón, J., Romero, A. H., Ivanov, A., Lauck, R., Cardona, M., Krisch, M., The phonon dispersion of wurtzite-ZnO revisited. **Phys. Stat. Sol. (B)**, v. 244, n° 5, p. 1478-1482, 2007.

Shevchenko, E.V., Talapin, D.V., Schnablegger, H., Kornowski, A., Festin, O., Svedlindh, P., Haase, M., Weller, H., Study of nucleation and growth in the organometallic synthesis of magnetic alloy nanocrystals: the role of nucleation rate in size control of  $CoPt_3$  nanocrystals. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, p. 9090-9101, 2003.

Siegel, R.W., **Nanostructured Materials**. Materials Science Division, Argonne National Laboratory, 1992.

Singh, S., Thiagarajan, P., Kant, K.M., Anita, D., Thirupathiah, S., Rama, N., Tiwari, B., Kottaisamy, M., Rao, M.S.R., Structure, microstructure and physical properties of ZnO based materials in various forms: bulk, thin film and nano. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 40, p. 6312-6327, 2007.

Steiner, T., **Semiconductor Nanostructures for Optoelectronic Applications**. Ed. Artech House, USA, p. 434, 2004.

Souza, F. B., Pacheco, M. T. T., Verde, A. B. V., Silveira Jr., L., Marcos, R. L., Lopes-Martins, R. A. B., Avaliação do ácido láctico intramuscular através da espectroscopia Raman: novas perspectivas em medicina do esporte. **Rev. Bras. Med. Esporte**, v. 9, nº 6, p. 388-395, 2003.

Sze, S.M. **Physics of semiconductor devices**. Ed. New York: Wiley, 2ª edição, p. 868, 1981.

Tam, K.H., Cheung, C.K., Leung, Y.H., Djuriscic, A.B., Ling, C.C., Beling, C.D., Fung, S., Kwok, W.M., Chan, W.K., Phillips, D.L., Ding, L., Ge, W.K., Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 20865-20871, 2006.

Tjong, S.C., Chen, H., Nanocrystalline materials and coatings. **Mater. Sci. and Eng R-Reports**, v. 45, p. 1-88, 2004.

Tzolov, M., Tzenov, N., Dimova-Malinovska, D., Pizzuto, C., Vitali, G., Zollo, G., Ivanov, I., Vibrational properties and structure of undoped and Al-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 379, p. 28-36, 2000.

Vaezi, M. R., Two-step solochemical synthesis of ZnO/TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 205, p. 332-337, 2008.

Vaezi, M.R., Sadrnezhaad, S.K., Nanopowder synthesis of zinc oxide via solochemical processing. **Materials and Design**, v. 28, p. 515-519, 2007.

Vogt, C., **Admirável Nano - Mundo – Novo**. SBPC/LABJOR, 2002. Disponível em:  
<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano01.htm>

Wang, J., Gao, L., Wet chemical synthesis of ultralong and straight single-crystalline ZnO nanowires and their excellent UV emission properties. **J. Mater. Chem.**, v. 13, p. 2551-2554, 2003.

Wei, W., Xu, G., Wang, J., Wang, T., Raman spectra of intrinsic and doped hydrogenated nanocrystalline silicon films. **Vacuum**, v. 81, p. 656-662, 2007.

Wu, L., Wu, Y., Lu, Y., Self-assembly of small ZnO nanoparticles toward flake-like single crystals. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 128-133, 2006.

Wu, L.Y.L., Tok, A.I.Y., Boey, F.Y.C., Zeng, X.T., Zhang, X.H., Chemical Synthesis of ZnO Nanocrystals. **Transactions on Nanotechnology**, v. 6, n° 5, p. 497-503, 2007.

Xu, L.; Guo, Y.; Liao, Q.; Zhang, J.; Xu, D., Morphological control of ZnO nanostructures by electrodeposition. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 13519-22, 2005.

Yahia, S.B., Znaidi, L., Kanaev, A., Petitet, J.P., Raman study of oriented ZnO thin films deposited by sol-gel method. **Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.**, v. 71, p. 1234-1238, 2008.

Yang, M., Huang, D., Hao, P., Zhang, F., Hou, X., Wang, X., Study of the Raman peak shift and the linewidth of light-emitting porous silicon. **J. Appl. Phys.**, v. 75, p. 651-653, 1994.

Yin, Y., Alivisatos A.P., Colloidal nanocrystal synthesis and the organic-inorganic interface. **Nature**, v. 437, p. 664-670, 2005.

Yoshida, T., Tochimoto, M., Schlettwein, D., Woehrl, D., Sugiura, T., Minoura, H., Self-Assembly of zinc oxide thin films modified with tetrasulfonated metallophthalocyanines by one-step electrodeposition. **Chem. Mater.**, v. 11, p. 2657-2667, 1999.

Yu, P. Y., Cardona, M., **Fundamentals of semiconductors - Physics and Materials properties**. Ed. Springer, 3ª edição, Nova York, 1995.

Zarbin, A.J.G., Novos nanocompósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos. **Tese de Doutorado**, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 1997.

Zhang, D.-F., Sun, L.-D., Yan, C.-H., Optical properties of ZnO nanoplatelets and rectangular cross-sectioned nanowires. **Chemical Physics Letters**, v. 422. p. 46-50, 2006.

Zhang, D.-F., Sun, L.-D., Yin, J.-L., Yan, C.-H., Wang, R.-M., Attachment-driven morphology evolution of rectangular ZnO nanowires. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 8786-8790, 2005.

Zhang, H., Yang, D., Ji, Y., Ma, X., Xu, J., Que, D., Low temperature synthesis of flowerlike ZnO nanostructures by cetyltrimethylammonium bromide-assisted hydrothermal process. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, n<sup>o</sup> 13, p. 3955- 3958, 2004.

Zhang, R., Yin, P.-G., Wang, N., Guo, L., Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. **Solid State Sciences**, v. 11, p. 865-869, 2009.

Zeng, Y., Zhang, T., Fu, W., Yu, Q., Wang, G., Zhang, Y., Sui, Y., Wang, L., Shao, C., Liu, Y., Yang, H., Zou, G., Fabrication and optical properties of large-scale nutlike ZnO microcrystals via a low-temperature hydrothermal route. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 8016-8022, 2009.

Zhong, Q., Matijevic', E., Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double-jet precipitation. **J. Mater. Chem.**, v. 3, p. 443-447, 1996.



## 8. ANEXO 1 - PUBLICAÇÕES

### Publicações Referentes à Tese

#### *(i) Lista de artigos completos publicados em periódicos*

1. Gusatti, M., Rosário, J. A., Campos, C. E. M., Kuhnen, N. C., Carvalho, E. U., Riella, H. G., Bernardin, A. M., Production and characterization of ZnO nanocrystals obtained by solochemical processing at different temperatures. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, v. 10, n° 7, p. 4348-4351, 2010.
2. Gusatti, M., Rosário, J. A., Barroso, G. S., Campos, C. E. M., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Synthesis of ZnO nanostructures in low reaction temperature. **Chemical Engineering Transactions**, v. 17, p. 1017-1021, 2009.

#### *(ii) Lista de trabalhos completos publicados em anais de congressos*

1. Gusatti, M., Campos, C. E. M., Barroso, G. S., Speckhahn, R., Souza, D. A. R., Rosário, J. A., Silva, L. A., Lima, R. B., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Formação de nanoestruturas de ZnO através de uma simples reação química. **Anais do 54° Congresso Brasileiro De Cerâmica**, Foz do Iguaçu, PR, 2010.
2. Gusatti, M., Barroso, G. S., Campos, C. E. M., Souza, D. A. R., Rosário, J. A., Lima, R. B., Silva, L. A., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Efeito de diferentes precursores nos parâmetros estruturais de nanocristais de ZnO obtidos através de um simples método químico. **Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Campos do Jordão, SP, 2010.
3. Gusatti, M., Durazzo, M., Campos, C. E. M., Speckhahn, R., Silva, L. A., Rosário, J. A., Lima, R. B., Kuhnen, N. C., Carvalho, E. U., Riella, H. G., Processing of ZnO nanocrystals by solochemical technique. **Proceedings of Seventh International Latin American Conference on Powder Technology**, Atibaia, SP, 2009.

4. Gusatti, M., Rosário, J. A., Campos, C. E. M., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Estudo e obtenção de óxido de zinco nanoestruturado através do método soloquímico. **Anais de XVI Jornadas de Jovens Pesquisadores**, Montevideú, Uruguai, 2008.

5. Gusatti, M., Rosário, J. A., Lima, J. C., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Síntese de óxido de zinco nanoestruturado através da reação entre  $ZnCl_2$  e NaOH. **Anais do 5º Congresso Luso-Americano de Engenharia**, Maputo, Moçambique, 2008.

6. Gusatti, M., Rosário, J. A., Lima, J. C., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Síntese de nanoestruturas de óxido de zinco através do processamento soloquímico. **Anais do 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, Florianópolis, SC, 2008.

### *(iii) Lista de resumos publicados*

1. Gusatti, M., Rosário, J. A., Sousa, D. A. R., Campos, C. E. M., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Obtenção de ZnO nanoestruturado em baixa temperatura de aquecimento. **Anais do XXIX Congresso Brasileiro de Aplicação de Vácuo na Indústria e na Ciência**, Joinville, SC, 2008.

2. Gusatti, M., Rosário, J. A., Mundstock, K. B ; Frajndlich, E. U. C., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Study of nanostructured materials synthesis: zinc oxide. **Proceedings of VI Meeting Brazilian Materials Research Society**, Natal, RN, 2007.

### *(iv) Artigos submetidos a periódicos*

1. Gusatti, M., Campos, C. E. M., Rosário, J. A., Souza, D. A. R., Kuhnen, N. C., Riella, H. G., Rapid preparation of ZnO nanorods via low-temperatures solochemical method. **J. Nanosci. Nanotechnol.**, setembro de 2010.

2. Gusatti, M., Barroso, G. S., Campos, C. E. M., Souza, D. A. R., Rosário, J. A., Lima, R. B., Silva, L. A., Riella, H. G., Kuhnen, N. C., Effect of different precursors in the chemical synthesis of ZnO nanocrystals. **Materials Research**, agosto de 2010.